

Композиционные материалы

УДК 539.4

Исследование свойств полимерных композиционных материалов на основе гетерогенной матрицы

А.Н. Муранов, Г.В. Малышева, д-р техн. наук, В.А. Нелюб, И.А. Буянов, И.В. Чуднов, А.С. Бородулин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

E-mail: malyin@mail.ru

Представлены результаты микроструктурного анализа полимерного материала на основе эпоксидного олигомера, отвержденного диаминодифенилсульфоном и термопластичных полимеров, таких как полисульфон и полиариленэфиркетон. Сделан расчет ресурса работы деталей, изготовленных из данного материала при их многоцикловом нагружении.

Ключевые слова: электронный микроскоп, межфазная граница, полимерный композиционный материал.

Связующее (матрица) в полимерном композиционном материале (ПКМ) выполняет следующие основные функции: обеспечивает монолитность материала и способствует равномерному распределению нагрузок между армирующими элементами, что приводит к торможению роста трещин, а также передачу и распределение напряжений. Именно матрица определяет тепло-, влаго-, огне- и химстойкость ПКМ. Идеальное связующее должно обладать большим модулем упругости, относительно небольшим удлинением и высокой адгезионной прочностью.

Одним из основных требований к связующему является соответствие величины его относительного удлинения в отвержденном состоянии аналогичным деформационным

характеристикам наполнителя. Удлинение полимерного связующего должно быть несколько выше, чем у волокна.

При использовании углеродных и стеклянных волокон большого диаметра (15–20 мкм) величина относительного удлинения, как правило, не превышает 1,5–2%. Тонкие волокна (диаметр которых менее 10 мкм) имеют существенно большие значения относительного удлинения, величина которых составляет 3–5%. Таким образом, величины относительного удлинения связующего должны находиться в пределах 1,5–5%.

Наибольшее распространение при производстве конструкционных изделий из ПКМ получили эпоксидные связующие. ПКМ на их основе в 15 раз прочнее, чем на крем-

нийорганических, в несколько раз прочнее, чем на основе фенолоформальдегидных. Эпоксидные связующие лишь незначительно уступают эпоксифенольным в теплостойкости.

Основным преимуществом эпоксидных связующих является высокая адгезионная прочность, хорошая технологичность, малое набухание и др. Однако эпоксидные полимеры являются достаточно хрупкими, величины их относительного удлинения, как правило, не превышают 1% и поэтому необходим поиск эффективных путей их модификации, с целью повышения деформационных свойств.

Традиционные пластификаторы, такие, например, как каучуки, позволяют только несколько повысить характеристики ударной вязкости и трещиностойкости, однако при их введении имеет место снижение модуля упругости и температуры стеклования.

Одним из методов существенного увеличения деформационных характеристик эпоксидных связующих, не приводящих к ухудшению их эксплуатационных характеристик, является использование термопластов, которые вводят в эпоксидный олигомер на стадии его приготовления, чаще всего до введения в систему отверждающего агента. Наиболее широкое распространение в качестве таких термопластов получили полиэфиркетоны, полиэфиримиды [1, 2] и полисульфоны [3]. Свойства данных термопластов приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, полисульфон обладает лучшими технологическими свойствами, однако он имеет более низ-

кий модуль упругости и более узкий интервал рабочих температур.

Целью данной работы являлось исследование структуры гетерогенной матрицы и прогноз ресурса изделий на основе данного полимера при длительном воздействии знакопеременных нагрузок.

В настоящей работе использована эпоксидная смола на основе диглицилового эфира и отвердитель — диаминодифенилсульфон. В качестве термопластичного полимера был выбран полисульфон ПСК-1 и также использовался полиэфиркетон.

Из данных материалов первоначально готовилась смесь эпоксидного олигомера и полисульфона, в которую вводили отвердитель, и далее изготавливались образцы для испытаний на изгиб $\sigma_{изг}$ (ГОСТ 9626—90), растяжение ε (ГОСТ 11262—80) и ударную вязкость (ГОСТ 14235—69). Также определяли величину адгезионной прочности (ГОСТ 14769—69). Отверждение проводили при температуре 180 °С в течение 3 ч. Значения деформационно-прочностных свойств полимера в зависимости от количества введенного в него термопласта приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, введение термопласта в эпоксидную матрицу приводит к увеличению прочности при изгибе и к увеличению ударной вязкости практически в 1,5 раза. Также имеет место увеличение величины относительного удлинения практически на порядок, что свидетельствует о существенном положительном влиянии термопласта на деформационные характеристики системы. Однако величина адгезионной прочности с увеличением ко-

1. Физико-механические свойства термопластов

| Показатель | Полисульфон (ПСК-1) | Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) | Полиэфиримид (ПЭИ) |
|---|---------------------|--------------------------|--------------------|
| Температурный диапазон эксплуатации, °С | −100 ... +175 | −40 ... +230 | −40 ... +170 |
| Модуль упругости, МПа | 2600 | 3000 | 3200 |
| Коэффициент термического расширения, $\times 10^{-5}$ 1/К | 5,5 | 5 | 5 |
| Водопоглощение, % | 0,2 | 0,1 | 0,7 |
| Растворимость в ЭД-20 | Полная | Частичная | Частичная |

2. Зависимость деформационно-прочностных характеристик от содержания в эпоксидном олигомере полисульфона

| № | Содержание ПСК-1, % | τ , МПа | ε , % | $\sigma_{\text{изд}}$ МПа | A , кДж/м ² |
|---|---------------------|--------------|-------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 0 | 24 | 0,2 | 25 | 4,8 |
| 2 | 5 | 24 | 1,2 | 32 | 10,4 |
| 3 | 10 | 25 | 1,5 | 42 | 19,5 |
| 4 | 20 | 26 | 1,9 | 49 | 28,2 |
| 5 | 30 | 22 | 2,2 | 54 | 37,4 |

личества термопластичного полимера, наоборот, несколько уменьшается, что связано, вероятно, с увеличением вязкости системы и, как следствие, с увеличением толщины слоя связующего несколько выше оптимального. Однако такое незначительное уменьшение адгезионной прочности не является существенным и не приведет к ухудшению эксплуатационных характеристик ПКМ на основе данной полимерной матрицы.

Исследование структуры проводилось на электронном микроскопе Phenom, который позволяет получать изображение с разрешением до 50 нм. Для используемых образцов ПКМ такой большой точности получить не удалось и качественное изображение получали при существенно меньшей точности, при шкале линейки до 10 мкм. При большем увеличении возникали технические погрешности, которые приводили к тому, что изображение становилось размытым.

Первоначально исследовали поверхность образцов (рисунок, а), содержащих 30 мас. ч. полиэфиркетона и 70 мас. ч. эпоксидного олигомера (композиция состава 5, табл. 2). Далее изучалась торцевая поверхность этих же образцов, после их испытания на изгиб (рисунок, б, в).

Анализ полученных структур позволяет сделать вывод о том, что имеет место достаточно неравномерное перемешивание полимерных смесей (эпоксидная матрица показана белым цветом на рисунке, б, в) по всему объему полимера. По всей вероятности, это связано с погрешностями технологии приготовления полимерной смеси и требуется

ее дальнейшее совершенствование, что позволит еще больше увеличить деформационно-прочностные характеристики ПКМ. Тем не менее, даже при такой несовершенной структуре имеет место существенное увеличение деформационных характеристик полимерного связующего и данный материал может быть рекомендован в качестве матрицы при изготовлении различных трехслойных панелей интерьеров самолетов, таких как бытовые блоки, элементы отделки фюзеляжа, различные конструкций изделий для размещения багажа пассажиров, которые в процессе эксплуатации подвержены ударным нагрузкам.

Ресурс ПКК, изготовленного из исследуемых материалов, определяли методами теории надежности [4]. Под средним ресурсом безотказной работы T_{cp} понимают математическое ожидание времени его работы до отказа.

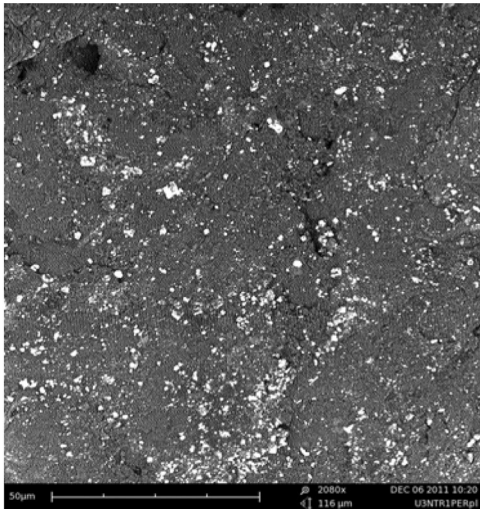
$$T_{cp} = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) dt, \quad (1)$$

где $P(t)$ — вероятность безотказной работы в течение времени t .

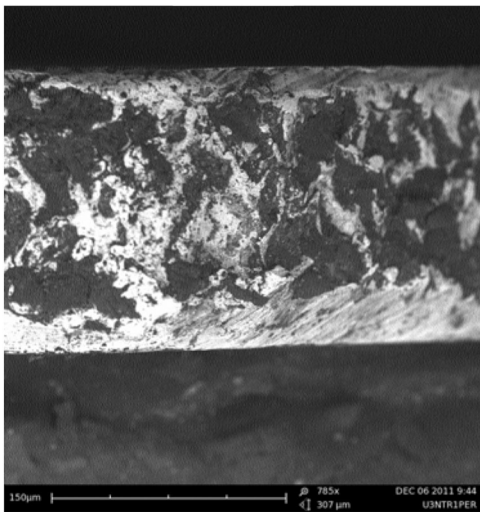
Для количественной оценки ресурса требуется определить скорость изменения (деградации) γ какой либо одной характеристики ПКМ, которая в данном случае принимается за значение выходного параметра X .

$$\gamma = \frac{dX}{dt}. \quad (2)$$

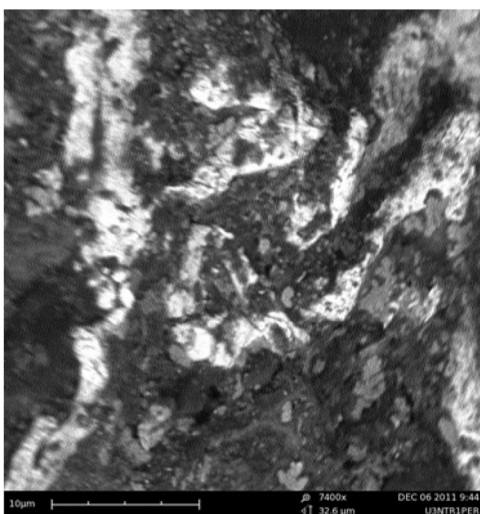
Реальные изделия характеризуются не одним, а множеством его деформационно-проч-



а)



б)



в)

Структура поверхности (а) и поперечного сечения образца эпоксидного полимера (светлый фон) с термопластом (темный фон) (б, в) при различном увеличении

ностных характеристик, и в этом случае суммарная скорость старения (деградации) будет определяться как

$$X = f(\gamma_1, \gamma_2 \dots \gamma_n) \quad (3)$$

и вероятность безотказной работы такого изделия соответственно может быть представлена зависимостью

$$P(t) = \prod_{i=1}^n P_i(t), \quad (4)$$

где $P_i(t)$ — вероятность безотказной работы i -го выходного параметра в течение времени t .

Среднее значение ресурса $T_{\text{ср}}$, при условии, что экспериментально найдена скорость деградации, имеет вид

$$T_{\text{ср}} = \frac{X_0 - \tau_p \sigma - X_{\text{пр}}}{\gamma}, \quad (5)$$

где X_0 — исходное значение выходного параметра; $X_{\text{пр}}$ — предельно допустимое значение этого же выходного параметра (как правило, принимается равным 50% от X_0); σ — дисперсия исходного значения данного выходного параметра (определяется экспериментально или же задается через коэффициент вариации); τ_p — квантиль, значения которого изменяются в зависимости от заданной вероятности [5].

Результаты расчета среднего ресурса по уравнению (5) для разных значений заданных доверительных вероятностей приведены в табл. 3. В качестве исходных значений X_0 использованы характеристики, приведенные в табл. 2. Величину дисперсии для каждого из выходных параметров определяли с помощью коэффициента вариации k , значения которого в соответствии с [4] принимали равным $k = 0,08 \cdot X_0$. При проведении расчетов принято (на основании результатов работ [6, 7]), что скорость процессов деградации для ударной вязкости составит $\gamma_1 = 0,0081$ кДж/м²/ч, для величины относительного удлинения $\gamma_2 = 0,00085\%$ /ч и для величины прочности при изгибе $\gamma_3 = 0,0029$ МПа/ч при воздействии знакопеременных нагрузок.

3. Результаты расчета среднего ресурса при различных значениях выходного параметра при ускоренном старении

| Заданная доверительная вероятность | Ресурс при различных значениях предельно допустимого значения выходных параметров, ч | |
|------------------------------------|--|-------------------|
| | $X_{пр} = 0,5X_0$ | $X_{пр} = 0,6X_0$ |
| | Выходной параметр — ударная вязкость | |
| 0,9 | 1808 | 1352 |
| 0,99 | 1662 | 1205 |
| 0,999 | 1480 | 1023 |
| | Выходной параметр — прочность при изгибе | |
| 0,9 | 7382 | 5520 |
| 0,99 | 6789 | 4927 |
| 0,999 | 6048 | 4189 |
| | Выходной параметр — относительное удлинение | |
| 0,9 | 988 | 729 |
| 0,99 | 894 | 635 |
| 0,999 | 776 | 517 |

Известно [4], что скорость процессов деградации существенным образом зависит от конкретных условий, в которых проводится старение. Поэтому значения скоростей процессов деградации, которые определены экспериментально для какого-то одного из эксплуатационных факторов, следует рассматривать, как условные. Эти данные позволяют провести сравнительный анализ влияния на ресурс тех или иных показателей выходных параметров, для того чтобы определить, какой из них является наиболее чувствительным.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Чем выше заданное значение доверительной вероятности и чем больше значение предельно допустимых значений выходного параметра, тем меньше значения получаемого ресурса. Путем регулирования значения величины предельно допустимых значений выходного параметра задается требуемое значение запаса надежности.

2. Результаты расчета существенно зависят от того, какая из механических характе-

ристик ПКМ используется в качестве значений выходных параметров. Наименьшие значения ресурса получены при использовании показателей, характеризующих деформационные свойства, а наибольшие — для прочностных.

3. Для повышения точности рассчитанных значений ресурса требуется точно определять значения дисперсии, поскольку используемый коэффициент вариации позволяет получать лишь их приблизительные величины.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что гибридная полимерная матрица, полученная на основе термопластичного и терморезактивного материалов, обеспечивает повышение деформационных и прочностных характеристик, что в результате приводит к увеличению ресурса изделий из ПКМ.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.518.11.7077 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2013 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Казаков С.И. и др. // Десятая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград: 2009. С. 3—4.
2. Михайлин Ю.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. // Пластические массы. 2002. № 2. С. 14—21.
3. Пат. 2383574 РФ. Клеевая композиция / Левов Н.Н., Ухалин А.С. // Оpubл. 10.03.2010.
4. Проников А.С. Теория надежности машин. Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. 568 с.
5. Венцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Изд-во ВМ литер. 1962. 337 с.
6. Левов Н.Н. // Прогрессивные технологии и перспективы развития: Мат. I Всеросс. научн.-практической конфер. студентов, аспирантов и молодых ученых. Тамбов, 2009. С. 103—106.
7. Левов Н.Н. Восстановление деталей военной техники формированием бимодульного клеевого соединения: Дис. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Р., 2011. 184 с.