

СТАНОВЛЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ СИСТЕМ ЭПОКСИАНГИДРИДНАЯ МАТРИЦА – ВОЛОКНО

© 2023 г. М. А. Вяткина¹, *, Ю. А. Горбаткина¹, Т. В. Петрова¹, В. И. Солодилов¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: maria26396@gmail.com

Поступила в редакцию 05.03.2023;
после доработки 10.04.2023;
принята в печать 20.04.2023

Изучено становление сдвиговой адгезионной прочности систем эпоксидангидридная матрица – волокно при разных режимах отверждения. Показано, что становление прочности происходит в несколько этапов. Также исследовано изменение степени отверждения и температуры стеклования матрицы в процессе отверждения.

Ключевые слова: эпоксидная смола, отверждение, степень отверждения, температура стеклования, адгезионная прочность системы “полимер–волокно”.

DOI: 10.31857/S0207401X23110110, **EDN:** OGXJXM

ВВЕДЕНИЕ

От армированных волокнами пластиков конструкционного назначения в настоящее время требуются не только высокие прочность и жесткость (модуль упругости), но и высокая вязкость разрушения, стойкость к удару и вибрационным нагрузкам, а также высокая теплостойкость. Эпоксидные смолы, которые часто служат связующим для таких композитов, высокой ударной вязкостью (трещиностойкостью) не обладают. Для получения материалов с желаемыми характеристиками эпоксиды модифицируют [1]. В них вводят активные разбавители [2–5], мелкодисперсные наполнители с частицами различной формы и размеров (включая наноразмерные) [4, 6–9], жесткоцепные термопласты [4, 10–15] и смеси термопластов [16, 17]. Как правило, термопластичные полимеры не вступают в реакцию с эпоксидными олигомерами, и матрицы после отверждения остаются гетерогенными.

В последнее время эпоксидные смолы пытаются также модифицировать олигомерами, которые могут встраиваться в образующуюся сетку [18, 19]. При этом смесевое связующее после отверждения формирует гомогенную матрицу. Один из возможных вариантов модифицирования эпоксидных связующих олигомерами – введение в них реакционноспособных олигоимидов [20]. Они представляют собой олигоимиды с концевыми ангидридными группами. Подобные эпоксидолигоимидные связующие отверждают ангидридами. (Заметим, что от структуры образующейся матрицы во многом зависит характер разрушения и свойства получающихся композиционных материалов.)

Модифицирование изменяет, вообще говоря, все свойства связующего – и объемные, и поверхностные. При этом может изменяться граница раздела связующее–волокно. Так как адгезионная прочность соединений “эпоксидная смола–волокно”, как правило, выше, чем адгезионная прочность соединений “модификатор–волокно”, то весьма важным становится ответ на следующий вопрос: как модификатор влияет на прочность сцепления связующего с волокном? С ним связано решение о возможности использования эпоксидолигоимидных композиций в качестве матриц волокнистых композитов конструкционного назначения, поскольку хорошо известно, что ослабление межфазной границы ведет к ухудшению физико-механических характеристик армированного пластика.

Формирование структуры матрицы и структуры приповерхностных слоев, граничащих с волокном, происходит в процессе отверждения [21]. Поэтому для создания композитов с требуемыми и регулируемыми свойствами надо знать, как изменяются свойства модифицируемой эпоксидангидридной матрицы и свойства границы раздела в процессе отверждения.

В литературе данных о кинетике установления прочности границы раздела эпоксидангидридных связующих найти не удалось. Ранее [22–24] была изучена кинетика установления межфазной прочности в соединениях эпоксидаминных связующих с волокнами. При этом использовались только аминные отвердители – триэтаноламинотитанат и диаминодифенилсульфон. Было показано, что ха-

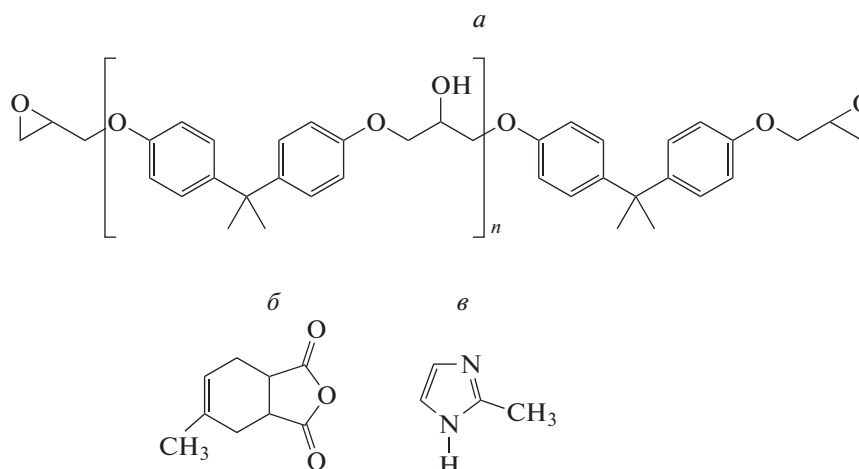


Рис. 1. Структурные формулы эпоксидной смолы ЭД-20 (а), и-МТГФА (б) и 2-МИ (в).

рактически изменения адгезионной прочности в процессе отверждения в соединениях волокон с эпоксидными смолами, эпоксирезорциновыми, эпоксидными смолами — один и тот же, а также, что становление межфазной прочности проходит через несколько стадий.

В данной работе исследовано становление адгезионной прочности на границе раздела “армирующее волокно—эпоксидный олигомер” при отверждении системы ангидридами. Исследовано также, как при этом изменяются степень отверждения матрицы и ее температура стеклования.

Как упоминалось выше, ни для модифицированной, ни для немодифицированной эпоксидной смолы, отверждаемой ангидридами, влияние условий отверждения на прочность их сцепления с волокнистыми наполнителями не изучалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы использована смесь эпоксидной смолы марки ЭД-20 (CHS-Ероху-520, Чехия), изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (и-МТГФА, ХИМЕКС Лимитед, Россия) и 2-метилимидазола (2-МИ, ХИМЕКС Лимитед, Россия); см. рис. 1. Подложкой послужило стальное волокно ОВС-9 (табл. 1) диаметром $d = 150$ мкм, которое разрушается при нагрузке ~ 50 Н.

Связующее готовили следующим образом: в эпоксидную смолу (100 мас. ч.) при комнатной температуре добавляли отвердитель и-МТГФА (90 мас. ч.), тщательно перемешивали до получе-

ния однородной композиции, затем добавляли ускоритель 2-МИ (0.2 мас. ч.) и снова перемешивали для равномерного распределения последнего. После этого связующее использовали для приготовления адгезионных соединений. Образцы представляли собой модель элементарной ячейки композита — волокно, погруженное в слой полимера (рис. 2). Их готовили в алюминиевых чашечках. Методика изготовления адгезионных образцов подробно описана в работах [4, 22]. Формы с образцами отверждали в термошкафу по заранее выбранным режимам.

Для изучения выбраны три самых распространенных промышленных режима отверждения: режим № 1 — изотермический, режимы № 2 и № 3 — неизотермические (рис. 3). Режим № 1 — двухступенчатый: образцы ставили в термошкаф при комнатной температуре и термообработывали в течение 2 ч при 90°C и 12 ч при 120°C (от комнатной температуры до 90°C их нагревали со скоростью 2 град/мин, а от 90 до 120°C — со скоростью 1 град/мин). Второй режим термообработки — изотермический. Образцы ставили в нагретый до 140°C термошкаф и отверждали в течение 4 ч. При использовании третьего режима формы с образцами ставили в холодный термошкаф (18°C), нагревали со скоростью ~ 2 град/мин до 140°C и отверждали также в течение 4 ч. После термообработки образцы вынимали из термошкафа, давали им остыть до комнатной температуры (18°C) и проводили испытания.

Таблица 1. Химический состав волокна ОВС-9

C	Si	Mn	Fe	Cr	Ni	S	P
0.67–0.75	0.17–0.37	0.50–0.80	основа	не более			
0.67–0.75	0.17–0.37	0.50–0.80	основа	0.25	0.25	0.035	0.03

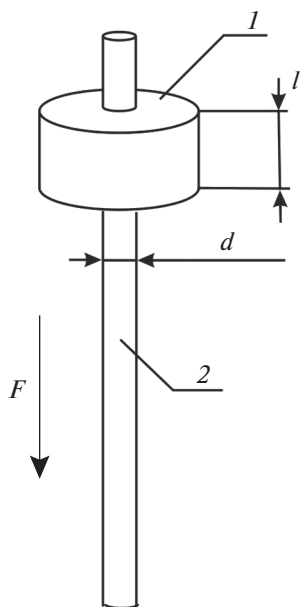


Рис. 2. Схематическое изображение образца для испытаний методом “pull-out”: 1 – слой полимерной матрицы, 2 – волокно; l – толщина слоя смолы, d – диаметр волокна, F – сила, необходимая для выдергивания волокна.

Сдвиговую адгезионную прочность, τ , определяли методом “pull-out” на установке, разработанной в ФИЦ ХФ РАН, при скорости нагружения 1 Н/с. При испытаниях для каждого образца определяли силу F , необходимую для сдвига волокна относительно слоя смолы, а также толщину образца, $l_{\text{изм}}$. Значение $l_{\text{изм}}$ определяли с помощью микрометра с конусными вставками. По полученным данным рассчитывали значения τ_i – сдвиговой адгезионной прочности:

$$\tau_i = \frac{F_i}{S_i} = \frac{F_i}{\pi d l_i},$$

где $l_i = l_{\text{изм}} - l_{\text{ф}}$, S_i – площадь адгезионного соединения i -того образца, d – диаметр волокна, l_i – длина склейки (длина адгезионного соединения), $l_{\text{ф}}$ – толщина фольги.

Значения F и τ усредняли по площади в 0.1 мм^2 и строили зависимости $F-S$ и $\tau-S$. Погрешность получаемых результатов – 8–10%. Подробнее методика обработки результатов описана в работах [4, 22].

После разрушения адгезионного соединения от оставшейся в алюминиевой чашечке смолы откалывали маленькие (в несколько миллиграммов) кусочки, которые служили образцами для исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кинетики образования структуры матрицы. Измерения методом ДСК проводили на приборе DSC 204F1 Phoenix производства компании NETZCH (Germany) в

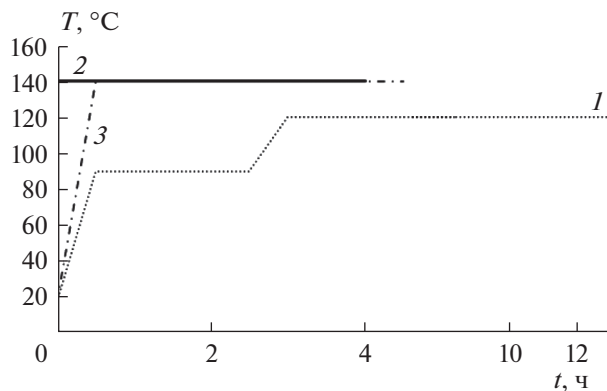


Рис. 3. Режимы отверждения образцов: 1 – режим № 1, 2 – режим № 2, 3 – режим № 3.

температурном интервале 25–250°C со скоростью 10 К/мин в среде аргона. В температурной программе задавали режим с двумя нагревами для каждого образца. По кривой ДСК для 1-го нагрева определяли теплоту реакции отверждения образцов, по кривой для 2-го нагрева – температуру стеклования T_g .

Степень отверждения связующего рассчитывали по ГОСТ Р 57687-2017:

$$\alpha = \left(1 - \frac{H_s}{H_T} \right) \cdot 100\%,$$

где α – степень отверждения, %; H_s – общая теплота реакции частично отвержденного связующего, Дж/г; H_T – общая теплота реакции полностью отвержденного связующего, Дж/г. Погрешность измерения теплоты превращения составляет 3%, погрешность определения T_g – $\pm 3^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при изучении становления сдвиговой адгезионной прочности в процессе отверждения соединений эпоксиангидридных связующих с волокнами, представлены на рис. 4. Как уже упоминалось, исследовано изотермическое и неізотермическое отверждение. Из кривых, приведенных на рис. 4, следует, что адгезионная прочность не устанавливается мгновенно. На зависимостях “прочность–время отверждения” четко видны этапы становления прочности: 1 – индукционный период, 2 – рост прочности, 3 – область максимума, 4 – снижение значений прочности, 5 – “плато” (неизменные значения).

Рассмотрим все этапы становления. Наиболее наглядно (из исследованных нами) это можно сделать на примере неізотермического режима № 1. Первый этап процесса отверждения – индукционный период. На этом этапе связующее находится в жидком (вязкотекучем) состоянии; сила, необходимая для выдергивания волокна из

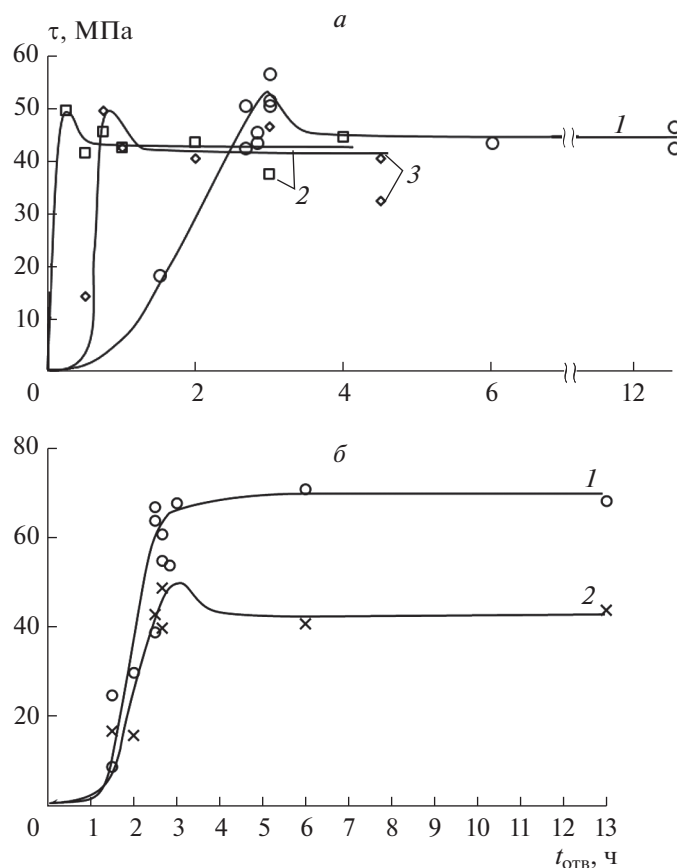


Рис. 4. Изменение сдвиговой адгезионной прочности τ в системе (ЭД-20 + и-МТГФА + 2-МИ) – стальное волокно с увеличением времени отверждения $t_{отв}$: а – при разных режимах отверждения $S = 0.55 \text{ мм}^2$; б – при отверждении по режиму № 1: 1 – $S = 0.25 \text{ мм}^2$, 2 – $S = 0.65 \text{ мм}^2$.

слоя смолы, и адгезионная прочность близки к нулю (рис. 5, кривые 1). Разрушение происходит когезионно – по смоле; длину адгезионного контакта измерить довольно сложно.

На втором этапе наблюдается рост адгезионной прочности. На этом этапе интенсивно образуется трехмерная сетка, формируются свойства связующего. В конце второго этапа связующее проходит гель-точку и становится твердым веществом. Наряду с формированием структуры связующего идет образование связей на границе раздела. Значения τ увеличиваются, и по мере их роста изменяется вид кривых $F-S$ и $\tau-S$.

Именно на втором этапе зависимости силы, необходимой для разрушения соединения, и адгезионной прочности от площади контакта полимера с волокном приобретают вид, типичный для кривых, описывающих адгезионную прочность соединений “полимер–волокно” ниже температуры стеклования матрицы.

Типичные зависимости $F(S)$ и $\tau(S)$ для разных времен отверждения представлены на рис. 5. Видно, что сила F монотонно и нелинейно увеличивается, а адгезионная прочность τ нелинейно и монотонно падает с увеличением площади кон-

такта; максимальная нелинейность обеих величин наблюдается при малых S .

Рост адгезионной прочности может происходить с разной скоростью. Скорость роста (рис. 4) увеличивается с повышением температуры отверждения (при этом увеличивается угол наклона кривой зависимости $\tau(t_{отв})$). Соответственно, с повышением температуры отверждения уменьшается время достижения максимальной прочности границ раздела. Это хорошо видно из рис. 4.

Максимальные значения межфазной прочности при всех трех режимах близки, а время достижения этих значений различается значительно. Самая большая скорость нагрева (самый большой угол наклона кривой зависимости $\tau(t_{отв})$ на втором этапе) и самое короткое время – 30 мин наблюдаются при использовании изотермического режима №2; весь процесс отверждения происходит при 140°C . Когда межфазная граница формируется при той же температуре (140°C), но используется не изотермический режим №3 (образцы ставят в холодный шкаф и нагревают до 140°C со скоростью 5 град/мин), наклон кривой зависимости $\tau(t_{отв})$ несколько уменьшается, а время достижения максимального значения τ увели-

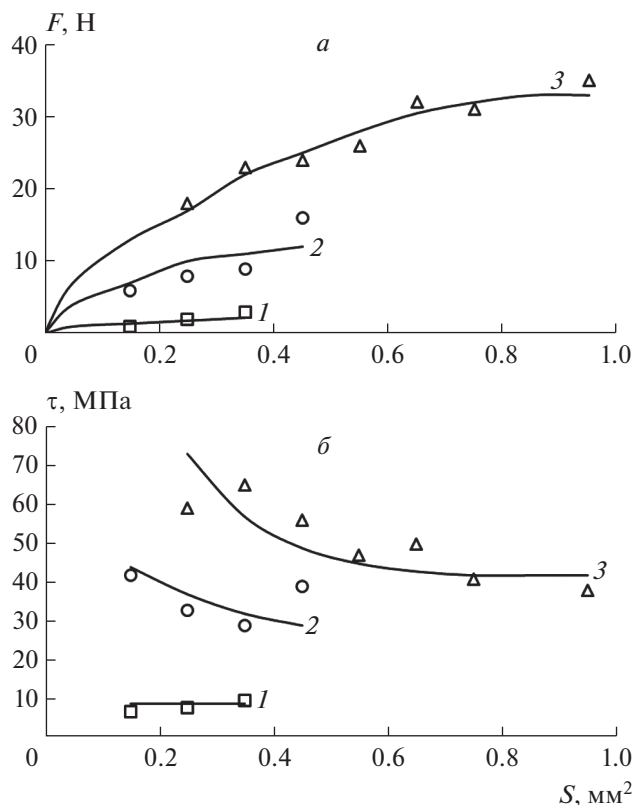


Рис. 5. Вид кривых $F-S$ и $\tau-S$ на разных этапах отверждения системы (ЭД-20 + и-МТГФА + 2-МИ) — стальное волокно при использовании режима отверждения № 1: 1 — $t_{\text{отв}} = 1.5$ ч, 2 — 2.5 ч, 3 — 6 ч.

чивается до 45 мин. Если используется двухступенчатый режим №1, значения τ растут заметно медленнее, а время достижения максимума увеличивается до 2 ч 40 мин.

Данные, приведенные на рис. 4, говорят также о том, что необходимо очень тщательно контролировать время отверждения: лишняя минута в термошкафу может привести к заметным изменениям адгезионной прочности.

В одном из экспериментов (рис. 6) прочность границы раздела увеличилась на 15 МПа за лишние пять минут перегрева (нахождения в термошкафу). Такие большие изменения могут сказаться при обработке результатов: увеличивается разброс данных, уменьшается точность измерений. При высоких температурах и коротких временах отверждения контроль температурно-временного регламента должен быть особенно строгим.

Третий и четвертый этапы — области максимума и снижения значений прочности. Перед тем как значения τ достигают максимума, скорость их роста замедляется, а после его достижения адгезионная прочность снижается. Это обусловлено действием остаточных напряжений на границе раздела.

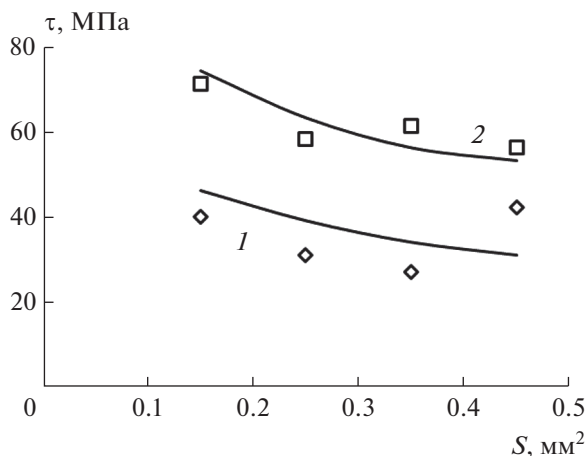


Рис. 6. Зависимость адгезионной прочности τ от площади склейки S системы (ЭД-20 + и-МТГФА + 2-МИ) — стальное волокно при отверждении образцов в течение 2 ч 30 мин (1) и передержанных (в течение 5 мин) образцов (2).

Как известно [4, 22], остаточные напряжения формируются на границе раздела в соединениях “волокно — полимерное связующее” и при дальнейшем охлаждении склеек до температуры испытания. Они возникают в адгезионных соединениях из-за разности тепловых (коэффициент термического расширения) и механических (модуль упругости) характеристик адгезива и подложки. В процессе отверждения их величина изменяется по мере формирования свойств связующего. В рассматриваемом нами случае в конце четвертого этапа эти напряжения достигают своего максимума и больше не изменяются, так как к этому времени окончательно формируется структура матриц и перестают изменяться ее физико-механические свойства. Температурные остаточные напряжения максимальны на концах соединения, проходят через “нуль” в его середине и растут при увеличении длины соединения.

Максимум на кривой $\tau-t_{\text{отв}}$ появляется не всегда, у соединений с малой площадью ($1/d < 4$) он отсутствует. На рис. 4б хорошо видно, что при $S = 0.25 \text{ мм}^2$ ($1/d \sim 2.5$) остаточные напряжения малы, максимальные значения τ практически не меняются до конца процесса отверждения, никакого падения не наблюдается. При увеличении площади контакта до 0.65 мм^2 ($1/d \sim 9.2$) остаточные напряжения увеличились, прочность сцепления матрицы с волокном уменьшилась на 10 МПа, т.е. приблизительно на 10% (по сравнению с максимумом).

После падения значение прочности выходит на “плато” и остается практически постоянным до конца термообработки. При использовании режима № 1 последний этап (выход на “плато”) начинается гораздо позже, чем при использовании режимов № 2 и № 3 (табл. 2). Следует отме-

Таблица 2. Время становления $t_{ст}$, при котором исследуемые величины достигали неизменных значений (выходили на “плато”)

Величины	$t_{ст}$, ч		
	режим №1	режим №2	3
τ	4	0.75	1
α	8	0.75	1
T_g	6	0.75	1

Примечание. Единицы измерения величин: τ – в МПа, α – в %, T_g – в °C.

туть, что при отверждении по режиму № 3, в некоторых случаях после выхода значений τ на “плато” наблюдалось их повторное падение. С чем это связано – пока не ясно.

Полученные результаты согласуются с результатами работ [4, 22], в которых, как уже упомина-

лось, было изучено становление адгезионной прочности при взаимодействии эпоксиаминных связующих с волокнами. Анализ всех имеющихся на сегодня данных показывает, что при использовании отвердителей разного типа (аминных и ангидридных) становление адгезионной прочности проходит через одни и те же стадии (этапы). Продолжительность стадий (этапов) зависит от температуры термообработки: чем выше температура отверждения, тем меньше длительность этапов, тем больше скорость роста значений τ и тем меньше время отверждения.

Одинаковый вид кривых $\tau-t_{отв}$ говорит о том, что закономерности становления адгезионной прочности в соединениях “волокно – эпоксидная матрица” от типа отвердителя не зависят. Хотя закономерности процесса отверждения соединений у эпоксиаминных и эпоксиангидридных связующих одинаковы, значения адгезионной прочности у разных адгезионных пар различны. Это

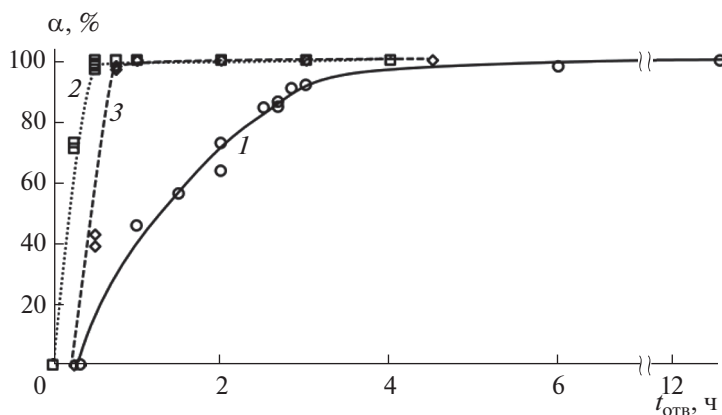


Рис. 7. Влияние времени термообработки $t_{отв}$ на степень отверждения α системы ЭД-20 + МТГФА + 2-МИ: 1 – режим № 1, 2 – режим № 2, 3 – режим № 3.

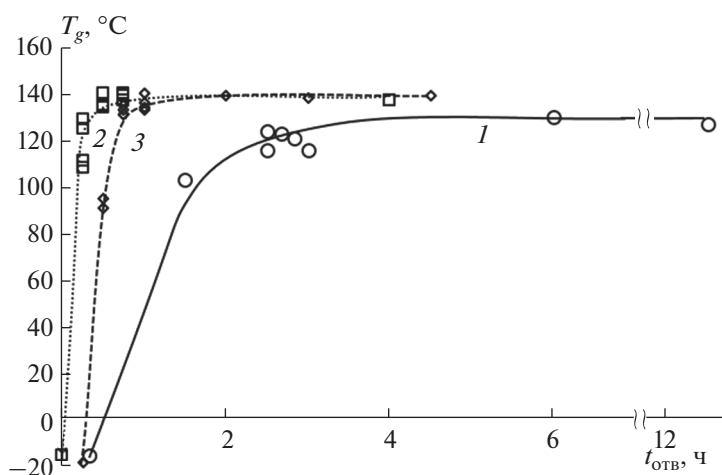


Рис. 8. Влияние времени термообработки $t_{отв}$ на температуру стеклованого перехода системы ЭД-20 + МТГФА + 2-МИ. 1 – режим № 1, 2 – режим № 2, 3 – режим № 3.

естественно, так как значения τ каждой адгезионной пары определяется природой ее компонентов. В рассматриваемых нами парах использовались разные отвердители и смолы.

На рис. 7 и 8 показано, как изменяются в процессе отверждения степень отверждения α и температура стеклования T_g связующего. Видно, что зависимости $\alpha(t_{\text{отв}})$ и $T_g(t_{\text{отв}})$ описываются кривыми с насыщением. Как и в случае с адгезионной прочностью, значения α и T_g становятся максимальными и неизменными задолго до конца термообработки. Их рост происходит достаточно быстро — за 30 и 45 мин при отверждении по режимам № 2 и № 3 соответственно. При использовании режима № 1 рост происходит медленнее примерно в 6 раз (табл. 2). Повышение температуры отверждения на 20°C (120°C в режиме № 1 и 140°C в режимах № 2 и № 3) ведет к возрастанию T_g на 10°C. Также режим № 1 позволяет увидеть, что поле достижения 90%-ного отверждения рост α и T_g значительно замедляется. Скорее всего, это обусловлено стерическим фактором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование становления сдвиговой адгезионной прочности систем эпоксиангидриная матрица — волокно при изотермическом и неизотермическом отверждении показало, что:

— установление прочности границы раздела происходит не мгновенно, а в процессе отверждения, проходя через несколько стадий (этапов): индукционный период, рост прочности, область максимума, снижение и “плато”;

— закономерности становления адгезионной прочности τ эпоксидных систем с ангидридными и аминными отвердителями одинаковы; значения τ различны. Одинаковый характер закономерностей определяется одинаковым типом физико-механических процессов, происходящих при отверждении соединений связующих с волокнами (образование трехмерной сетки, процессы стеклования, релаксации). Разные значения τ определяются разной природой компонентов взаимодействующих пар.

— использование разных температурных режимов отверждения влияет на скорость становления адгезионной прочности, а также на скорость роста α и T_g — чем выше температура термообработки, тем быстрее растут эти величины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Крылов И.К. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 67.
2. Petrova T.V., Solodilov V.I., Kabantseva V.E. et al. // Proc. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng. V. 683. IOP Publishing, 2019. № 1. P. 012070.
3. Zhang Y., Chu L., Dai Z. et al. // Prog. Org. Coat. 2022. V. 171. P. 107060.
4. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. Топус-Пресс, 2018.
5. Krawczuk A., Domińczuk J. // Adv. Sci. Technol. Res. J. 2018. V. 12. № 1. P. 19.
6. Prakash V.R.A., Rajadurai A. // Composites Part A. 2019. V. 122. P. 875.
7. Ghiyasi S., Sari M.G., Shabanian M. et al. // Progr. Org. Coat. 2018. V. 120. P. 100.
8. Huskić M., Bolka S., Vesel A. et al. // Eur. Polym. J. 2018. V. 101. P. 211.
9. Рудакова Н.А., Костромина Н.В. // Успехи в хим. и хим. технол. 2020. Т. 34. № 7. С. 108.
10. Куперман А.М., Сергеев А.Ю., Турусов Р.А. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 79.
11. Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E. et al. // Polymers. 2020. V. 13. № 1. P. 35.
12. Tret'yakov I.V., Vyatkina M.A., Cherevinsky A.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2021. V. 85. № 8. P. 876.
13. Sun Z., Xu L., Chen Z. et al. // Polymers. 2019. V. 11. № 3. P. 461.
14. Ma H., Aravand M.A., Falzon B.G. // Polym. J. 2019. V. 179. P. 121640.
15. Симбирцева Г.В., Пивень Н.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 60.
16. Ma H., Aravand M.A., Falzon B.G. // Compos. Sci. Technol. 2020. V. 201. P. 108523.
17. Surendran A., Pionteck J., Vogel R. et al. // Polym. Testing. 2018. V. 70. P. 18.
18. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Wang N. // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 10. С. 11.
19. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Wang N. // Там же. 2020. № 3. С. 16.
20. Vyatkina M.A., Gorbalkina Yu.A., Gorbunova I.Yu. et al. // Mech. Compos. Mater. 2023. V. 58. № 6. P. 857.
21. Муранов А.Н., Александров И.А., Капитанов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40 № 1. С. 73.
22. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах волокно—полимер // М.: Химия, 1987.
23. Abali B.E., Zecchini M., Daisse G. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 4. P. 3853.
24. Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1160.