

УДК 541.64:542.954

УСАДОЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ (Обзор)

© 1994 г. В. Н. Коротков, Ю. А. Чеканов, Б. А. Розенберг

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 23.09.93 г.

Рассмотрено образование усадочных дефектов при изотермическом отверждении сетчатых полимеров. Отверждение проводится в условиях адгезионного взаимодействия полимерной матрицы с жестким армирующим компонентом системы. Жесткий компонент образует в системе замкнутую структуру, что приводит к всестороннему растяжению матрицы и моделирует условия ее отверждения в высоконаполненных композитах. Показана зависимость процесса дефектообразования от температуры и времени проведения отверждения. Обсуждается связь характера образующегося дефекта и параметров, влияющих на сопротивление матрицы усадочному растрескиванию, с релаксационными переходами.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование полимерных композиционных материалов (ПКМ) всегда сопровождается возникновением внутренних напряжений. Это обусловлено изменением удельного объема компонентов формируемой системы, которое имеет место как при изменении температуры системы, так и в изотермических условиях. В последнем случае изменение удельного объема может возникать из-за протекания химической реакции отверждения реакционноспособного олигомера, фазовых превращений или релаксации предварительно деформированного наполнителя [1].

Температурные напряжения, развивающиеся в формируемом изделии из композита, как на микро-, так и на макроуровне, обычно значительно выше, чем напряжения, возникающие в изотермических условиях [2 - 15]. Часто они столь велики, что могут превысить разрушающее напряжение и привести к возникновению макроскопических дефектов-трещин. В этих случаях не удается получить монолитное изделие. Изучению термических внутренних напряжений и разработке методов борьбы с трещинообразованием композитов в процессе охлаждения сформированных изделий посвящено большое количество исследований [16 - 26].

Важную роль в успешной борьбе с трещинообразованием композитов играют не только режим охлаждения, но и режим изотермического отверждения композита. В работах [27 - 31] установлена возможность образования дефектов-микротрещин, сравнимых по размеру с толщиной слоя матрицы, во всех температурных условиях формирования композита. Эти работы показали, что нельзя недооценивать роль изотермических напряжений, вызываемых химической усадкой.

Необходимо глубже понять роль химической усадки в формировании свойств композита и, в частности, установить ее роль в образовании дефектов, провести классификацию дефектов, установить количественные характеристики, определяющие склонность композита к образованию дефектов, выяснить связь этих характеристик с химической структурой образующейся полимерной матрицы и температурными условиями образования композита.

Настоящая работа посвящена краткому обзору и анализу результатов исследований в этой области, которые начались при активном участии Н.С. Ениколопова [32 - 39].

ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО В ПКМ

В ряде работ посвященных исследованию остаточных напряжений в ПКМ явно или неявно звучит мысль о несущественном влиянии напряжений, возникающих на стадии отверждения, как температурных, так и вызванных химической усадкой, на конечные свойства ПКМ. Если подразумевать, что влияние внутренних напряжений на конечные свойства материала осуществляется только через остаточные напряжения, то в силу невысоких упругих характеристик полимера, который на стадии отверждения, как правило, находится в основном в высокоэластическом состоянии, значительного вклада временных напряжений, развивающихся при изотермическом отверждении, в остаточные напряжения ожидать сложно. Однако, как показывают проведенные исследования, вполне возможен альтернативный механизм влияния временных напряжений на конечные свойства ПКМ. Этот механизм реализу-

ется через микроскопические необратимые дефекты, возникающие в процессе отверждения, и имеющие характерный размер, сравнимый с толщиной прослойки связующего.

Причиной возникновения напряжений при изотермическом отверждении ПКМ является усадка, характерные значения которой для различных полимеров редко превышают 10%, а для наиболее распространенных эпоксидных связующих составляют около 5% [40]. В силу хорошей адгезии, которая обычно обеспечивается между компонентами композиционного материала, связующее прикреплено по своей поверхности к армирующему наполнителю. Поэтому усадка приводит к возникновению напряженного состояния. Величина напряжений определяется, кроме величины усадки, вязкоупругими свойствами отверждающегося полимера и эффективной жесткостью той конструкции, которую образует наполнитель. Эта жесткость естественно зависит от упругих свойств наполнителя и структуры ПКМ.

Анализ механических явлений, происходящих в процессе отверждения ПКМ, осложняется тем, что связующее, даже при изотермическом отверждении, не только меняет свои физико-механические свойства, но также переходит из одного релаксационного состояния в другое. В общем случае могут иметь место два перехода: гелеобразование и стеклование. Оба этих перехода первоначально важны с точки зрения влияния на релаксационное состояние связующего, которое может быть как вязкотекучим, так и вязкоупругим. Причем в последнем случае механические свойства связующего существенно различаются в высокомодульном, вынужденно-эластичном или хрупком состояниях. Даже при изотермическом отверждении в зависимости от температуры T_{cure} и длительности проведения процесса могут иметь место различные последовательности релаксационных переходов, что удобно изображать с помощью TTT-диаграммы [41, 42]. В области низких температур $T_{\text{cure}} < T_g^{\text{gel}}$ (T_g^{gel} – температура стеклования в гель-точке) сначала имеет место стеклование, а затем, при условии достаточной длительности проведения отверждения, происходит гелеобразование. В области более высоких температур $T_{\text{cure}} > T_g^{\text{gel}}$, сначала имеет место гелеобразование, а затем при условии $T_g^{\text{gel}} > T_{\text{cure}}$ (T_g^{gel} – температура стеклования полностью отверженного полимера) наблюдается стеклование. Естественно, что в зависимости от того, на каком этапе синтеза и в каком релаксационном состоянии находится связующее, его механическое взаимодействие с наполнителем и последствия этого взаимодействия могут быть существенно различны.

Наглядное представление о связи между химической усадкой, адгезией и релаксационными переходами дает следующий эксперимент. На рис. 1

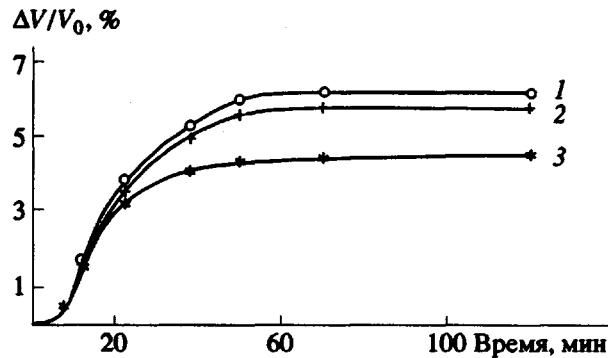


Рис. 1. Дилатометрические кривые усадки полимера, полученного из системы диглицидиловый эфир резорцина + диаминопиридин. Отверждение проведено в полиэтиленовом мешочке, вложенному в стеклянную трубку (1), в стеклянной трубке, обработанной антиадгезивом (2), в необработанной стеклянной трубке (3). $\Delta V = V_0 - V$, где V_0 , V – исходный и текущий объемы реакционной смеси соответственно.

показана кинетика объемной усадки эпоксиаминной композиции [43] в стеклянной пробирке при различной степени адгезионного взаимодействия отверждающейся системы со стенками сосуда. Усадка свободно отверждающейся системы определяется химическими превращениями и в высокоэластическом состоянии пропорциональна конверсии (кривая 1). До перехода через гель-точку она совпадает с усадкой, наблюдаемой при наличии адгезионного взаимодействия со стенками сосуда (кривые 2, 3). При отсутствии адгезии пропорциональность усадки и конверсии сохраняется на протяжении всей реакции. После перехода через гель-точку скорость наблюдаемой усадки тем меньше, чем сильнее адгезионное взаимодействие. Соответственно уменьшается и предельная величина усадки. Разница между химической усадкой в отсутствие адгезии и усадкой, происходящей при условии адгезионного взаимодействия с жесткой оболочкой, т.е. величина нереализованной усадки, является причиной возникновения внутренних напряжений в системе. Естественно, что величина нереализованной усадки зависит от геометрии и жесткости ограничивающей оболочки, в данном случае пробирки. Если оболочку можно считать абсолютно жесткой, то максимальная величина нереализованной усадки будет реализовываться при минимальной доле свободной поверхности полимера.

Пока связующее находится в вязкотекучем состоянии, возникающие в нем напряжения, как правило, чрезвычайно малы. Это, однако, не значит, что возникновение дефектов невозможно. Пары жидкости или газовые включения всегда в той или иной степени содержатся в связующем в процессе формирования. Как за счет изменения растворимости по ходу реакции [44], так и за счет

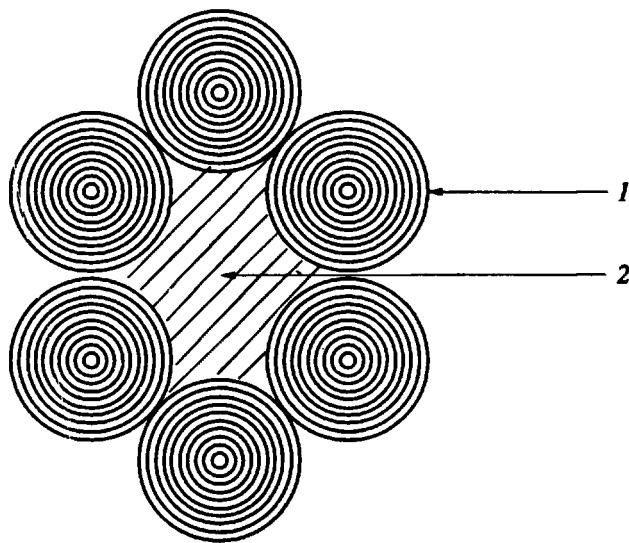


Рис. 2. Схема жесткой оболочки образуемой армирующим материалом (1) вокруг полимерной матрицы (2) в композите.

вызванного усадкой падения давления [36], в связующем в силу его низкой прочности в вязкотекучем состоянии могут образовываться дефекты, представляющие собой газовые пузырьки.

При переходе в твердоподобное состояние при гелеобразовании или за счет стеклования напряжения возрастают, однако с образованием сетчатой структуры прочность полимера также существенно увеличивается. Как известно, в высокоэластическом состоянии полимер способен претерпевать чрезвычайно большие деформации при одноосном и двухосном растяжении. Такие деформации во много раз превосходят величину химической усадки, так что ожидать образования усадочных дефектов при реализации этих видов напряженного состояния не приходится. Данными по величине предельной деформации при всестороннем растяжении в процессе отверждения авторы не располагают. Однако известно, что развитие высокоэластических деформаций при всестороннем растяжении чрезвычайно затруднено [45, 46]; материал в высокоэластическом состоянии обычно рассматривают, как несжимаемый. Следовательно, можно предполагать, что величина предельной деформации при всестороннем растяжении существенно меньше, чем при одноосном и двухосном растяжении.

Для возникновения состояния, близкого к всестороннему растяжению, необходимо, чтобы связующее было заключено в жесткую, практические недеформируемую оболочку, как, например, при трехмерном армировании, и чтобы доля свободной поверхности была минимальной. При армировании в одном или двух направлениях при небольших степенях наполнения химическая усадка связующего будет приводить к макроско-

лической усадке композита в трансверсальном направлении, не вызывая значительных усадочных напряжений. При увеличении степени наполнения ПКМ возникают качественно новые условия механического взаимодействия между компонентами. Армирующий наполнитель (тканевый, волокнистый, дисперсный) при наполнении, близком к предельному, образует на микроуровне жесткую оболочку, внутри которой заключено связующее (рис. 2). Учитывая, что упругость наполнителя превосходит упругость отверждающегося связующего не менее, чем на 2 - 3 порядка, такую оболочку можно рассматривать, как абсолютно жесткую. За счет хорошей адгезии, как правило имеющей место в ПКМ, отверждение связующего после перехода в вязкоупругое состояние протекает внутри такой оболочки в трехмерностесненных условиях. Такое ограничивающее действие наполнителя, по-видимому, может усугубляться малой толщиной полимерной прослойки. Характерная толщина связующего в типичных ПКМ составляет от нескольких микрон до десятков микрон. Это еще более ограничивает возможность релаксационных процессов и развитие высокоэластической деформации.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОСТЕСНЕННЫХ УСЛОВИЙ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Для исследования условий, приводящих к возникновению всестороннего растяжения и образованию усадочных дефектов, использовали следующие модели, изображенные схематически на рис. 3. В "модели длинной трубы" состояние всестороннего растяжения возникает на некотором удалении от нижней и верхней свободной поверхности. В "модели короткой трубы", в которой свободные поверхности связующего образуются за счет воздушных промежутков, специально создаваемых в процессе заполнения трубы, область всестороннего растяжения весьма невелика. При размере вдоль оси образца отверждаемой системы в несколько диаметров начинается существенное отклонение напряженного состояния от состояния всестороннего растяжения и заметное уменьшение уровня напряжений. Оценки показывают, что в первом приближении достаточно толстые трубы можно рассматривать как абсолютно жесткие.

Чтобы количественно описать образование усадочных дефектов, в рассмотрение были введены следующие два параметра. Параметр l – среднее расстояние между когезионными дефектами в модели длинной трубы, когда количество дефектов довольно велико и влиянием свободных концов в первом приближении можно пренебречь. Для нахождения этого параметра использовали ряд образцов, отверждаемых одновременно. В них измеряли количество когезионных

дефектов, образовавшихся при изотермическом отверждении, и затем вычисляли среднее расстояние между дефектами. Для модели короткой трубы был введен параметр L_{\min} , равный минимальной длине образца, в котором возник усадочный дефект. Другими словами, L_{\min} – это максимальное расстояние между свободными поверхностями, при котором никогда (при любом времени ожидания) не возникают усадочные дефекты. Это расстояние определяли, проводя одновременное отверждение серии образцов различной длины. Для исключения влияния диаметра используемых трубок результаты выражали в виде безразмерных параметров $\bar{L}_{\min} = L_{\min}/d$, $\bar{l} = l/d$, где d – внутренний диаметр трубы.

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ УСАДОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ $T > T_{g\infty}$

Релаксационные переходы, имеющие место при отверждении, существенно усложняют исследуемый процесс. Поэтому для начала имеет смысл рассмотреть наиболее характерный и простой случай, когда система отверждается выше температуры стеклования полностью отверженного полимера $T_{g\infty}$. В данном случае стеклование в процессе отверждения не происходит, и гелеобразование является единственным переходом, претерпеваемым системой. Ответ на вопрос о возможности образования необратимых дефектов в процессе изотермического отверждения проще всего получить на модели длинной трубы, где усадочные напряжения вдали от свободной поверхности достигают максимально возможного значения.

Визуальные наблюдения проводили на стеклянных трубках через окно в термокамере. На рис. 4 изображена последовательность отмеченных событий. Через некоторое время после начала отверждения становятся заметны небольшие газовые пузырьки, величина которых обычно возрастает при приближении к гель-точке. Вскоре после гелеобразования внутри полимеризующейся системы, но на расстоянии не ближе нескольких диаметров от концов трубы, начинают возникать когезионные дефекты. Их первоначальная ориентация и расположение являются случайными. По мере развития реакции наряду с возникновением новых дефектов происходит рост уже возникших. При этом, поскольку каждый дефект приводит к появлению свободной поверхности, вокруг него образуется зона пониженного уровня усадочных напряжений. Как следствие, через некоторое время образование новых дефектов затрудняется и происходит лишь рост уже возникших дефектов.

Следует подчеркнуть, что при хорошей адгезии первоначально образуются лишь когезионные дефекты (рис. 5). Когда когезионный дефект

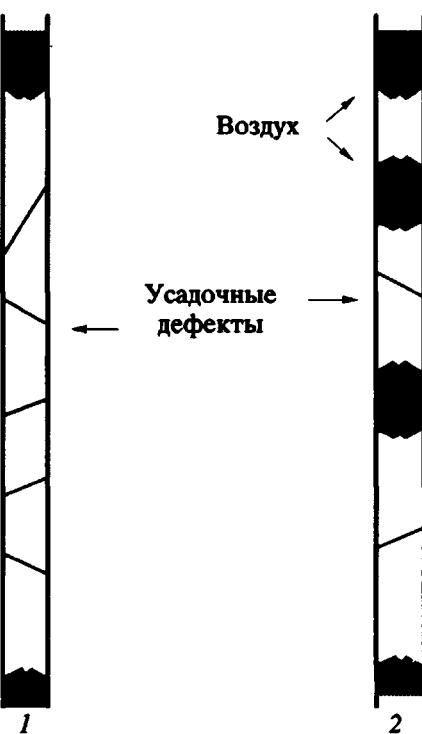


Рис. 3. Схема экспериментальных моделей: 1 – модель длинной трубы, 2 – модель короткой трубы.

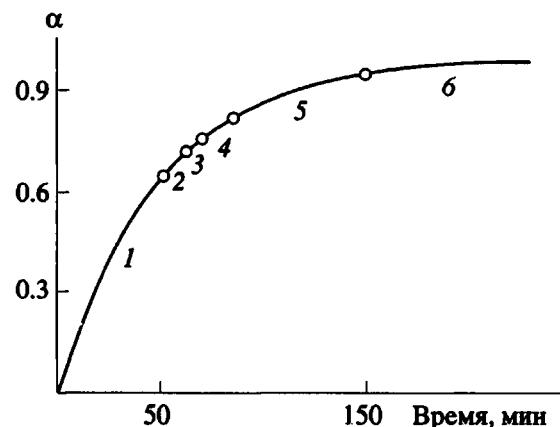


Рис. 4. Схематическая кинетическая кривая отверждения эпоксидной смолы и шесть наблюдавшихся стадий: 1 – без видимых изменений, 2 – образование пузырей, 3 – гель-точка, 4 – образование когезионных дефектов, 5 – образование адгезионных отслоений, 6 – без видимых изменений. α – конверсия.

возрастает настолько, что достигает поверхности трубы, он далее поворачивает вдоль поверхности трубы и начинает развиваться как адгезионное отслоение (рис. 6). Через некоторое время, когда адгезионные и когезионные дефекты охватывают всю длину трубы за исключением небольших областей вблизи свободных концов,

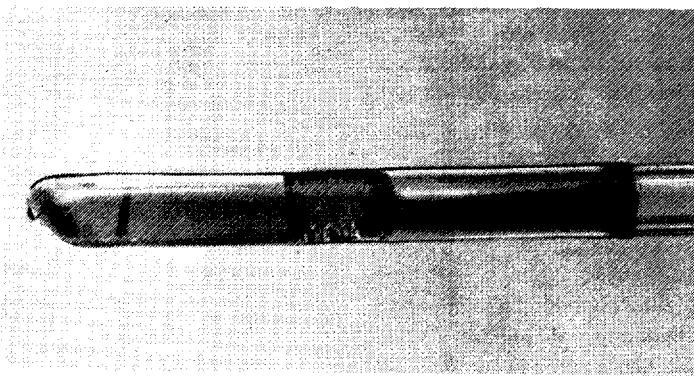


Рис. 5. Когезионный дефект, возникший при отверждении в высокотемпературном диапазоне.

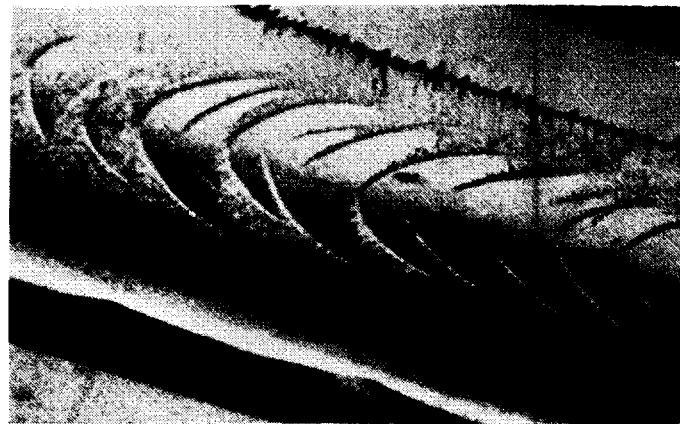


Рис. 6. Полимерная пленка, остающаяся на поверхности трубы в результате адгезионного отслоения.

видимое развитие процесса разрушения заканчивается.

Во всех исследованных нами эпоксидных системах величина адгезионного взаимодействия было такова, что первоначально всегда возникали когезионные дефекты. Если же на внутреннюю поверхность трубы специально наносили слой антиадгезива, то сразу после гель-точки происходило образование и развитие адгезионных дефектов. Когезионные дефекты в этом случае не образуются в силу резкого снижения уровня усадочных напряжений по всему объему исследуемого образца, обусловленного образованием свободных поверхностей. В дальнейшем этот случай не обсуждается.

Таким образом, процесс возникновения и дальнейшего развития усадочных когезионных и адгезионных дефектов происходит в рассмотренном диапазоне температур в течение некоторого промежутка времени после точки гелеобразования. Образование когезионных и адгезионных дефектов изменяет первоначально однородное поле напряжений всестороннего растяжения и препятствует зарождению новых дефектов. Поэтому

остается неясным, сколь долго могли бы образовываться новые дефекты, если бы ранее возникшие дефекты не препятствовали этому процессу, и в каком диапазоне конверсий материал наиболее подвержен дефектообразованию. Иными словами, неясно как меняется со временем соотношение между усадочными напряжениями и прочностью формирующегося полимера.

Выяснению этого вопроса помогают наблюдения за ходом дефектообразования на модели короткой трубы. Визуально наблюдали одновременно за несколькими трубками, содержащими промежутки с отверждаемой композицией различной длины \bar{L} . Естественно, что чем короче промежуток, тем меньше уровень напряжений (вследствие влияния свободной поверхности) и тем более затруднено образование дефектов. На рис. 7 изображена усредненная зависимость \bar{L} от относительного времени i возникновения дефекта, $i = \bar{i} / t_{gel}$. Оказалось, что с уменьшением длины промежутка возрастает время появления когезионного дефекта. Асимптотическое значение

параметра \bar{L} соответствует введенному ранее параметру усадочной трещиностойкости \bar{L}_{\min} .

По нашим представлениям, существенный рост напряжений вдали от свободных поверхностей (в модели длинной трубы) начинается после гель-точки и определяется величиной модуля всестороннего растяжения K и химической усадкой ε_c . Релаксирующющей составляющей модуля при медленном отверждении можно пренебречь и учитывать только равновесную составляющую, зависящую от степени отверждения α , $K_{eq} = K_{eq}(\alpha)$. В высокоэластическом состоянии величину объемной усадки в свободном состоянии можно считать пропорциональной конверсии $\varepsilon_c = \varepsilon_c'' \alpha$, где ε_c'' – предельная объемная усадка при $\alpha = 1$. Таким образом, рост напряжений всестороннего растяжения $\sigma = \sigma_{ii}/3$, определяется соотношением

$$d\sigma(\alpha) = K_{eq}(\alpha)\varepsilon_c'' d\alpha. \quad (1)$$

Зависимость $K_{eq} = K_{eq}(\alpha)$ нам, к сожалению, неизвестна. Можно только утверждать, что возрастание модуля всестороннего растяжения происходит не так быстро, как увеличение модуля сдвига. Даже при стекловании модуль всестороннего растяжения изменяется достаточно слабо [27] в отличие от модуля сдвига, изменяющегося в диапазоне двух порядков. Поэтому в качестве оценки можно считать, что

$$\sigma(\alpha) \approx (\alpha - \alpha_{gel}). \quad (2)$$

Данные о том, как возрастает прочность связующего в процессе отверждения, отсутствуют. Из анализа рис. 7 следует, однако, что после гель-точки разница между постоянно возрастающим, как минимум линейно (2), уровнем усадочных напряжений и прочностью непрерывно увеличивается по ходу реакции, приводя к возникновению новых дефектов во все более коротких трубках.

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ УСАДОЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ $T < T_g''$

Рассмотренные выше закономерности дефектообразования относились к случаю, когда стеклование в процессе отверждения не происходило. Естественно ожидать существенного влияния стеклования на процесс дефектообразования. Анализ результатов, полученных при различных температурах отверждения, облегчается при использовании TTT -диаграммы [41, 42]. На рис. 8 изображена часть диаграммы, на которой отмечены обнаруженные диапазоны с качественно различными механизмами процесса дефектообразования и типами образующихся усадочных дефектов. Характерная для TTT -диаграммы точка пересечения временных зависимостей гелеобразования и стеклования при изотермическом отверждении – температура стеклования в гель-

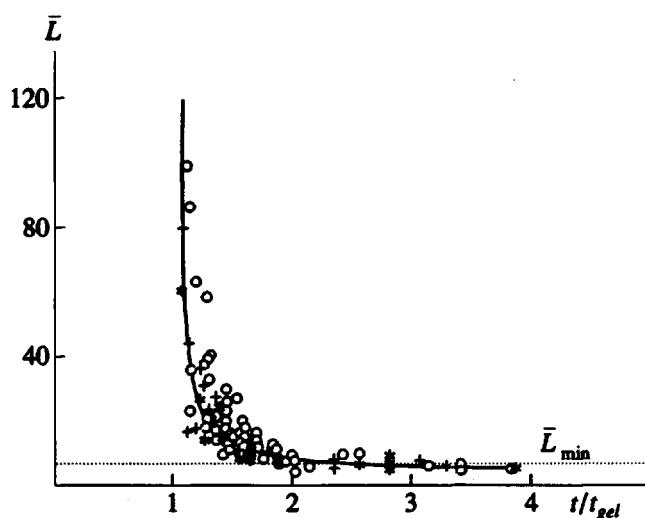


Рис. 7. Обобщенная кривая образования когезионных дефектов в коротких трубках. t_{gel} – время гелеобразования.

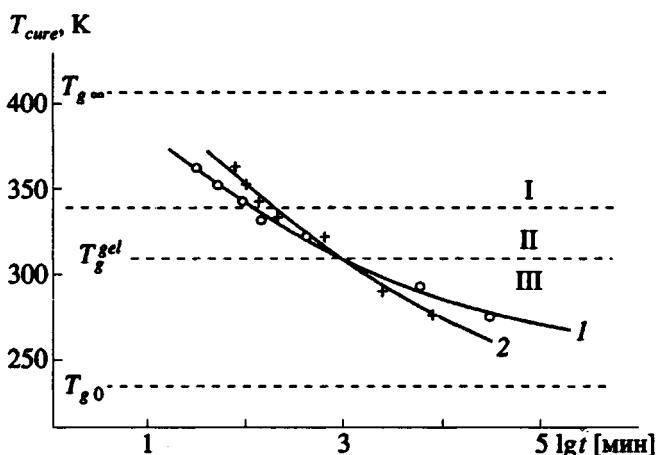


Рис. 8. Часть TTT -диаграммы для изотермического отверждения и температурные диапазоны возникновения различных типов когезионных дефектов. Вещество: метафенилендиамин + диглицидиловый эфир резорцина.

точке T_g^{gel} , является наиболее важным параметром, определяющим положение температурных диапазонов с существенно различными механизмами процесса образования усадочных дефектов.

Высокотемпературный диапазон I расположен на несколько десятков градусов выше T_g^{gel} . В указанном диапазоне в процессе отверждения сначала происходит гелеобразование, переводящее отверждаемую систему из вязкотекучего в высокоэластическое состояние. Этот переход является причиной резкого возрастания уровня напряжений в модели длинной трубы и возник-

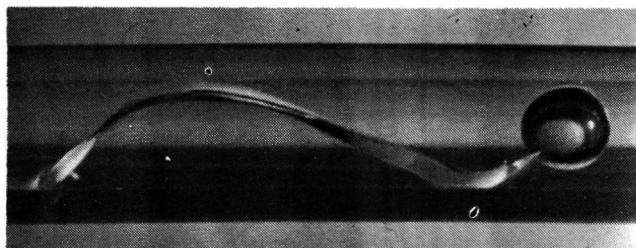


Рис. 9. Зигзагообразный когезионный дефект, возникший при отверждении в низкотемпературном диапазоне.

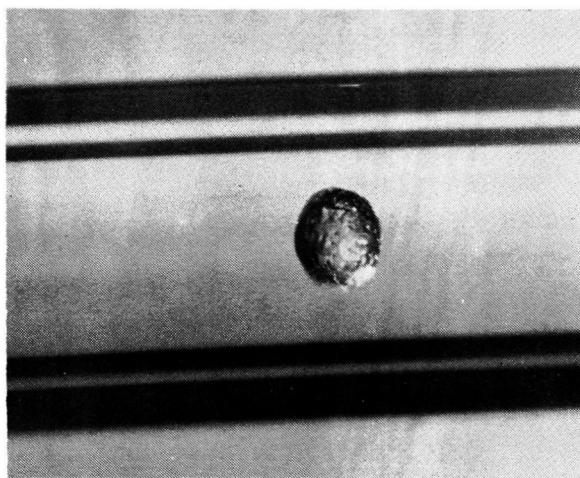


Рис. 10. Когезионный дефект, возникший при отверждении в промежуточном температурном диапазоне.

новения вдали от свободных поверхностей состояния, близкого к всестороннему растяжению. Процесс образования и внешний вид дефектов соответствует описанному выше для диапазона $T > T_{g^\infty}$ (рис. 5). С началом стеклования, которое имеет место если температура отверждения $T_{cure} < T_{g^\infty}$, процесс дефектообразования резко прекращается. Понятно, что при стекловании, с одной стороны, постепенно замедляется скорость протекания реакции, а с другой – увеличивается прочность отверждающейся системы. Однако первый процесс является довольно плавным, так что основная причина прекращения образования новых дефектов связана с увеличением прочности, которое происходит более резко.

В низкотемпературной области при $T_{cure} < T_g^{gel}$ причиной, приводящей к переходу системы из вязкотекучего в вязкоупругое состояние, является процесс стеклования, который в этом диапазоне происходит до перехода через гель-точку. После этого перехода уровень усадочных напря-

жений в системе резко возрастает и начинается процесс образования дефектов. Он облегчается тем, что полимер находится на начальной стадии отверждения и не существует единой сетки химических связей. Внешний вид образующихся когезионных дефектов может быть различным и определяется, по-видимому, степенью химических превращений в момент дефектообразования. Наиболее характерным для этого диапазона является зигзагообразный усадочный когезионный дефект с гладкой поверхностью (рис. 9). На этой фотографии заметен также небольшой дефект в виде поры, возникший до стеклования. Зигзагообразный дефект обычно захватывает большую часть модели длинной трубы. Дефекты других типов [31], наблюдавшиеся в низкотемпературном диапазоне, по внешнему виду ближе к дефектам, образующимся в промежуточном и высокотемпературном диапазонах; они образуются при больших конверсиях, чем зигзагообразные дефекты. Разница во внешнем виде дефектов в низкотемпературном диапазоне вызвана, на наш взгляд, сильным изменением механических свойств связующего по ходу отверждения, происходящего после перехода системы в стеклообразное состояние. В частности, это изменение может быть связано с переходом через гель-точку.

В промежуточном температурном диапазоне процессы гелеобразования и стеклования взаимно перекрываются. Это обусловлено тем, что процесс стеклования происходит не в точке, а в некоторой области конверсий. Следует заметить, что ее ширина зависит от ММР, которое является наиболее широким как раз вблизи гель-точки. Поэтому и ширина области стеклования вблизи гель-точки Δ максимальна и составляет несколько десятков градусов. Эта ширина и определяет протяженность промежуточного температурного диапазона, который занимает область $T_g^{gel} < T_cure < T_g^{gel} + \Delta$. Переход системы в вязкоупругое состояние происходит при переходе через гель-точку как и в высокотемпературном диапазоне. Начиная с этого момента возрастают напряжения и возникают усадочные дефекты. Однако начинаящийся процесс стеклования препятствует развитию дефектов. В результате в промежуточном диапазоне усадочные когезионные дефекты являются слаборазвитыми и их количество весьма невелико. Адгезионные отслоения не образуются в связи с тем, что не происходит пересечения когезионного дефекта с поверхностью трубы. Характерный для этого диапазона когезионный усадочный дефект представлен на рис. 10. Поверхность разрушения является неровной в отличие от поверхности пор, возникающих в вязкотекучем состоянии.

Таким образом, влияние стеклования на процесс дефектообразования является нетривиаль-

ным и может играть двоякую роль. С одной стороны, стеклование может приводить к переходу из вязкотекучего в вязкоупругое состояние и являться причиной возрастания усадочных напряжений и появления дефектов, что и происходит в низкотемпературной области. С другой стороны, стеклование ведет к увеличению прочности отверждающейся системы и затрудняет образование усадочных дефектов, что наблюдается в высокотемпературном и особенно в промежуточном диапазонах температур.

ХАРАКТЕРИСТИКА УСАДОЧНОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРА В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ДИАПАЗОНАХ

Для количественного описания процесса образования дефектов использовали параметры со- противления усадочному трещинообразованию \bar{L} и \bar{L}_{\min} . На рис. 11 нанесены значения параметра \bar{L}_{\min} , характеризующего стойкость связующего к образованию когезионных усадочных дефектов, для ряда исследованных эпоксидных смол при различных температурах. Исходя из внешнего вида наблюдаемых дефектов, можно выделить три отдельные области, для обозначения каждой из которых используется определенная цифра. Второй параметр в обозначениях рис. 11 соответствует определенному типу исследованной эпоксидной системы. В связи с обсуждавшимся выше существованием для каждого полимера трех температурных диапазонов следует ожидать различий в значениях \bar{L}_{\min} прежде всего в соответствии с температурными границами диапазонов. Поскольку эти границы индивидуальны для каждого полимера и определяются в первую очередь положением T_g^{gel} , температурная зависимость для каждого полимера была пронормирована путем введения безразмерной температуры $\bar{T} = T/T_g^{gel}$. Несмотря на очевидный разброс значений, вызванный методическими сложностями определения \bar{L}_{\min} , и вполне возможную зависимость этого параметра от химической структуры отверждаемой системы, первостепенное влияние температурного диапазона отверждения вполне различимо. Наибольшее значение \bar{L}_{\min} имеет в промежуточном температурном диапазоне. Это свидетельствует о том, что именно здесь полимер наименее подвержен образованию усадочных дефектов. Следует также напомнить, что именно в этом диапазоне усадочные когезионные дефекты являются наименее развитыми и по внешнему виду весьма близки к сферическим порам. Такие дефекты очевидно гораздо менее опасны, чем трещины, образующиеся в высокотемпературном и

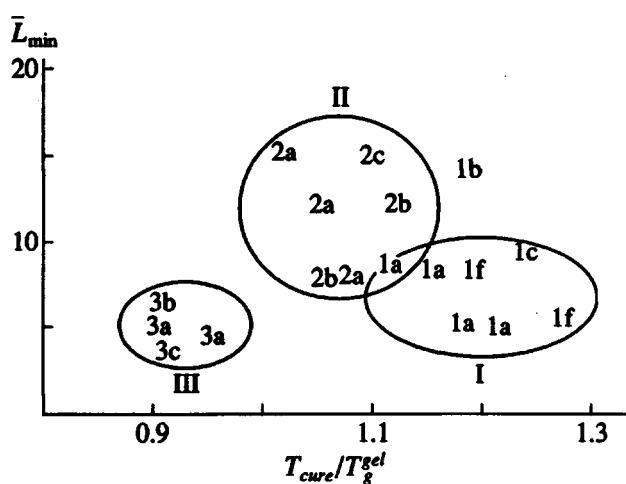


Рис. 11. Зависимость между параметром \bar{L}_{\min} и относительной температурой отверждения. Цифры означают номер температурного диапазона, буквы – эпоксидную смолу. Смола: а – метафенилендиамин + диглицидиловый эфир резорцина, б – метафенилендиамин + DGEBA, с – тетраглицидиловый эфир диаминодифенилдихлорметан (ЭХД) + анилин, ф – ЭХД + изометилтетрагидрофталевый ангидрид.

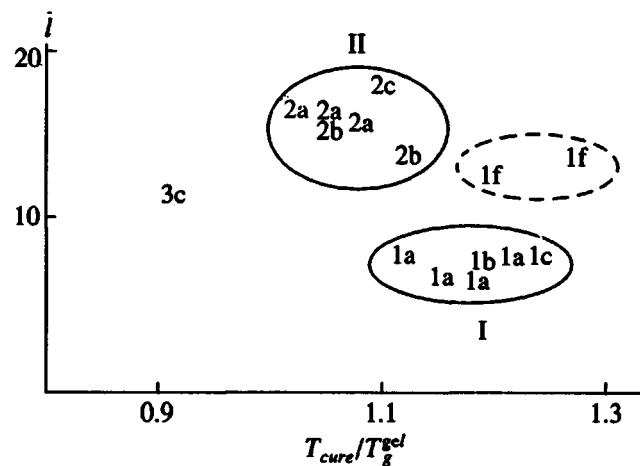


Рис. 12. Зависимость между параметром i и относительной температурой отверждения. Величины параметра i для образцов со значительными адгезионными отслоениями обведены штриховой линией.

высокотемпературных диапазонах. Следует обратить внимание на то, что для исследованного ряда эпоксидных полимеров заметной зависимости параметра \bar{L}_{\min} от химической структуры связующего при данной точности эксперимента не наблюдается.

Зависимость параметра i от температуры отверждения представлена на рис. 12. Хотя с мето-

дической точки зрения этот параметр намного предпочтительнее, его трактовка в отличие от предыдущего не так проста. На значение \bar{l} противоположным образом влияют когезионная и адгезионная трещиностойкость системы в процессе отверждения. Увеличение когезионной трещиностойкости естественно приводит к увеличению среднего расстояния между когезионными дефектами. Увеличение адгезионной трещиностойкости ведет к уменьшению количества адгезионных отслоений и соответственно повышает вероятность появления новых когезионных дефектов. Определение параметра \bar{l} в низкотемпературной области, как правило, невозможно в силу того что обычно одна когезионная зигзагообразная трещина пересекает весь образец (рис. 9). Лишь для одной из смол, для которой дефекты в низкотемпературной области имели другой вид [31], удалось определить значение этого параметра. Разброс значений параметра \bar{l} меньше, чем у \bar{L}_{\min} , и отдельные области разделяются более четко. В высокотемпературном диапазоне заметно существенное влияние температуры на параметр \bar{l} , что связано прежде всего с развитием значительных адгезионных отслоений. На рис. 12 соответствующая область выделена штриховой линией. В промежуточной температурной области рассматриваемый параметр, как и \bar{L}_{\min} , имеет максимальное значение. Влияние химической структуры связующего на параметр \bar{l} , как и в случае \bar{L}_{\min} не заметно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные результаты показывают, что в процессе отверждения полимерных матриц (в ходе формирования композита) после перехода полимера в вязкоупругое состояние как вследствие гелеобразования, так и вследствие стеклования происходит резкое возрастание напряжений всестороннего растяжения, что ведет к образованию усадочных дефектов различного типа. Первостепенное влияние на этот процесс оказывают конверсия и релаксационное состояние отверждающейся системы, от которых зависят тип и количество образующихся дефектов. Когезионные и адгезионные микродефекты, появившиеся на стадии отверждения, по-видимому, могут оказывать заметное влияние на конечные механические свойства композиционного материала и, кроме того, способствовать развитию температурных дефектов на стадии охлаждения.

Наибольший интерес представляют в настоящее время следующие направления исследований. Это, во-первых, установление связи между химической структурой отверждаемой системы и особенностями процесса образования усадочных

дефектов. На наш взгляд, в качестве одного из параметров, описывающих влияние структуры, может выступать максимальная величина нереализованной химической усадки. Во-вторых, необходимо исследование закономерностей изменения конечных свойств композиционного материала в зависимости от типа и количества адгезионных и когезионных дефектов, возникающих в различных диапазонах температур и конверсий. По-видимому, эти закономерности должны зависеть также от типа наполнителя и структуры ПКМ. Кроме того, исследованный механизм возникновения усадочных дефектов при всестороннем растяжении может проявляться и в неизотермических режимах. В связи с этим необходимо распространение исследований процесса образования дефектов на весь режим термообработки, включая отверждение в ступенчатом температурном режиме и последующее охлаждение. Это позволит проводить целенаправленный выбор режима отверждения, обеспечивающего контролируемое образование микродефектов и оптимальные конечные свойства ПКМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 45. P. 127.
2. Абубов А.Л., Молодцов Г.А. // Механика полимеров. 1965. № 4. С. 76.
3. Фы В.Ф. // Механика полимеров. 1965. № 6. С. 61.
4. Благонадежин В.Л., Мишенков Г.В., Николаев В.П. // Механика полимеров. 1970. № 6. С. 1116.
5. Варушкин Е.М. // Механика полимеров. 1971. № 6. С. 1041.
6. Cooper G.A., Sillwood J.M. // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 325.
7. Сарабеев В.Ф., Перлин С.М. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 661.
8. Болотин В.В., Воронцов А.Н. // Механика полимеров. 1976. № 5. С. 790.
9. Болотин В.В., Воронцов А.Н., Мурзаханов Р.Х. // Механика композит. материалов. 1980. № 3. С. 500.
10. Cunningham B., Sargent J.P., Ashbee K.H.J. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 620.
11. Shimbo M., Ochi M., Shigeta Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 2265.
12. Коротков В.Н., Турусов Р.А., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1983. № 2. С. 290.
13. Srivastava A.K., White J.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 2155.
14. Коротков В.Н., Турусов Р.А., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1986. № 1. С. 118.
15. Farris R.J., Vratsanos M.S. // Int. J. of Fracture. 1984. V. 39. P. 93.
16. Благонадежин В.Л., Перевозчиков В.Г. // Механика полимеров. 1972. № 1. С. 174.
17. Тарнопольский Ю.М., Портнов Г.Г., Сридзанс Ю.Б. // Механика полимеров. 1972. № 4. С. 640.

18. Работнов Ю.Н., Екельчик В.С. // Механика полимеров. 1975. № 6. С. 1095.
19. Коротков В.Н., Турусов Р.А., Андреевская Г.Д., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1980. № 5. С. 828.
20. Томашевский В.Т., Шалыгин В.Н., Яковлев В.С. // Механика композит. материалов. 1980. № 5. С. 895.
21. Коротков В.Н., Дубовицкий А.Я., Турусов Р.А., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1982. № 6. С. 1051.
22. Дубовицкий А.Я., Коротков В.Н., Турусов Р.А., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1984. № 2. С. 334.
23. Турусов Р.А., Коротков В.Н., Куперман А.М., Суляева З.П., Гаранин В.В., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 1072.
24. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1988. № 5. С. 873.
25. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1989. № 1. С. 87.
26. Korotkov V.N., Chekanov Yu.A., Rozenberg B.A. // Composites Science and Technology. 1993. V. 47. P. 383.
27. Plepy A.R., Farris R.J. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1932.
28. Korotkov V.N., Chekanov Yu.A., Rozenberg B.A. // Polymer Networks: Synthesis, Structure and Properties. Networks 91. Moscow, 1991. P. 32.
29. Korotkov V.N., Chekanov Yu.A., Rozenberg B.A. // J. Mater. Sci. Let. 1991. V. 10. P. 896.
30. Chekanov Yu.A., Korotkov V.N., Rozenberg B.A., Djavadjan Dj.A., Bogdanova L.M., Chernov Yu.P., Kulichikhin S.G. // J. of Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 3869.
31. Chekanov Yu.A., Korotkov V.N., Djavadjan Dj.A., Bogdanova L.M., Rozenberg B.A. // Polymer (in press).
32. Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1978. Т. 23. С. 298.
33. Турусов Р.А., Давтян С.П., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Андреевская Г.Д., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 1. С. 97.
34. Клычников Л.В., Давтян С.П., Турусов Р.А., Худяев С.И., Ениколопян Н.С. // Механика композит. материалов. 1980. № 2. С. 300.
35. Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И., Ениколопян Н.С. // Механика композит. материалов. 1980. № 3. С. 509.
36. Турусов Р.А., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 1. С. 90.
37. Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И., Ениколопян Н.С. // Механика композит. материалов. 1981. № 3. С. 494.
38. Клычников Л.В., Давтян С.П., Беляева Н.А., Худяев С.И., Ениколопян Н.С. // Механика композит. материалов. 1985. № 3. С. 492.
39. Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И., Ениколопян Н.С. // Механика композит. материалов. 1985. № 4. С. 673.
40. Lee H., Nevill K. Handbook of Epoxy Resin: New York: McGraw-Hill, 1982.
41. Enns J.B., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 2567.
42. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. P. 2885.
43. Богданова Л.М., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.
44. Kardos J.L., Dudukovic M.P., Dave R. // Advances in Polymer Science 80. Epoxy Resins and Composites IV / Ed. by Dusek K. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1986. P. 101.
45. Дзене А.В., Ректиньши М.Ф. // Механика композит. материалов. 1986. № 6. С. 1114.
46. Kitagawa M., Yoneyama T. // J. Polym. Sci. Polym. Let. 1988. V. 26. P. 207.

The Flows of Shrinkage Formed in the Course of Curing of Polymer-Based Composites (Review)

V. N. Korotkov, Yu. A. Chekanov, and B. A. Rozenberg

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract – Forming of the shrinkage flaws during isothermal curing of network polymers is considered. The curing was performed under conditions of adhesive interaction of the polymer matrix with the rigid filler present in composite. The rigid component can form a closed structure within composite, which leads to hydrostatic tension of the matrix. This provides a model for the curing of highly filled composites. The dependence of appearance of flaws upon temperature and time of curing is shown. The relation of the nature of flaws formed and of the parameters governing strength of matrix in shrinking cracking to the relaxation transitions of polymer is discussed.