

УДК 541.64:539.2

НЕОДНОРОДНОСТЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В СТЕКЛОПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ ПРЕПРЕГОВ

© 1996 г. Ю. Н. Смирнов*, Г. М. Магомедов**, Т. Е. Шацкая**, В. Н. Натрусов**

* Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

** Акционерное общество "Научно-производственное объединение Стеклопластик"
141551 Московская обл., п. Андреевка

Поступила в редакцию 18.11.95 г.

С помощью дилатометрии и динамическим механическим методом (изгибные резонансные колебания) в процессе отверждения исследована молекулярная подвижность сегментального типа в полимерных матрицах стеклопластиков на основе традиционных смесевых препрегов и новых бинарных препрегов с раздельным нанесением компонентов. Анализ релаксационных спектров полимерной матрицы позволяет сделать вывод, что в случае бинарных препрегов полное превращение функциональных групп исходного связующего не достигается. По-видимому при этом реализуется объемная мозаичная структура матрицы, в которой достигается равномерное чередование микрообъемов с густой сшивкой (большой внутренней жесткостью) и микрообъемов с редкой сшивкой (высокой молекулярной подвижностью). Показано, что такая мозаичная структура матрицы обеспечивает оптимальное сочетание упругих и релаксационных свойств в стеклопластике.

Одним из наиболее эффективных технологических приемов повышения жизнеспособности предварительно пропитанных полуфабрикатов – препрегов является метод раздельного нанесения компонентов [1, 2]. Характерной особенностью данного приема является осуществление смешения компонентов непосредственно в процессе формирования изделий. Смешение компонентов достигается в результате их совместной фильтрации сквозь слой армирующего материала под действием механического поля, течения вдоль слоев армирующего материала и вследствие их взаимодиффузии на фоне развивающейся химической реакции [3]. Интенсивность указанных процессов зависит от структуры и природы армирующего материала, от химической структуры компонентов связующего, технологических факторов процесса формирования и ряда других условий. В свою очередь полнота смешения исходных компонентов связующего будет определять степень завершенности процесса химического структурирования, степень микронеоднородности термореактивной матрицы в композите и тем самым уровень его эксплуатационных свойств. Информация о структурной организации полимерной матрицы в композите и, следовательно, о полноте смешения компонентов связующего, может быть получена на основании анализа крупномасштабной молекулярной подвижности сегментального типа (α -процесс).

В настоящем сообщении сопоставлены результаты термомеханических исследований крупномасштабной подвижности в стеклопластиках

(СТП) на основе препрегов с раздельным нанесением компонентов – препрегов РНК (образцы СТП-2) и препрегов традиционного смесевого типа (образцы СТП-1). В качестве компонентов связующего в обоих случаях использовали эпоксидную смолу ЭД-16 и анилиноформальдегидную смолу полиамиин "Т", в качестве армирующего материала стеклоткань УТС-76. Прессование осуществляли при температуре 160°C и давлении 75×10^3 кг/м², время прессования варьировали от 10 до 240 мин.

Термомеханические исследования СТП проводили в статистическом режиме с помощью термомеханического анализатора фирмы "Mettler" (Швейцария) в дилатометрическом варианте (при нагрузке, близкой к нулю) и в динамическом режиме по методу изгибных резонансных колебаний в интервале частот 10–100 Гц на язычковом маятнике, аналогичном описанному ранее [4].

Анализ дилатометрических данных показывает, что независимо от типа СТП для нативных образцов¹ характерно наличие спада на кривой расширения, величина которого убывает по мере роста времени прессования. Аналогичные спады наблюдались для неотожженных образцов собственно эпоксидных связующих [5, 6] и объяснялись релаксацией избыточного свободного объема и внутренних напряжений в процессе размораживания молекулярной подвижности сегментального типа.

¹ Образцы, вынутые из горячего пресса и охлажденные в асбестовом одеяле под нагрузкой 1×10^{-4} кг/м².

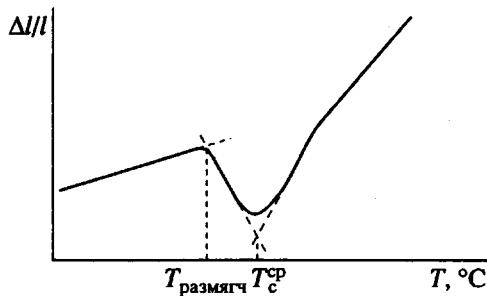


Рис. 1. Типичная дилатометрическая кривая расширения стеклопластика.

На рис. 1 приведена характерная кривая расширения образца СТП. Для анализа результатов дилатометрических исследований СТП, сформированных при разных условиях, на кривой расширения выделены две характерные температуры: температура начала спада кривой – температура размягчения $T_{\text{размягч}}$ и температура минимума спада, обозначенная как средняя температура стеклования $T_c^{\text{ср}}$. Очевидно, что релаксация избыточного свободного объема и внутренних напряжений в ходе α -процесса в полимерной матрице нативного СТП должна определяться размораживанием молекулярной подвижности. При этом начало размягчения быть связано с размораживанием наиболее мелких структурно-кинетических единиц сегментального движения, обусловленных несовершенством (дефектностью) сетчатой структуры полимерной матрицы. Развитое сегментальное движение в момент достижения $T_c^{\text{ср}}$ определяется участием основных структурно-кинетических единиц, характерных для совершенной сетчатой структуры. Поэтому разность $T_c^{\text{ср}} - T_{\text{размягч}}$ должна характеризовать ширину α -перехода и соответственно степень неоднородной сетчатой структуры матрицы в СТП различной природы.

На рис. 2 приведены зависимости значений $T_{\text{размягч}}$ и $T_c^{\text{ср}}$ от времени прессования для образцов СТП-1 (кривые 1 и 1') и для образцов СТП-2 (кривые 2 и 2'). Как видно, в случае СТП-1 величины $T_{\text{размягч}}$ и $T_c^{\text{ср}}$ быстро достигают максимальных значений и в дальнейшем практически не меняются, причем разность $T_c^{\text{ср}} - T_{\text{размягч}}$ невелика. В случае образцов СТП-2 процесс достижения максимальных значений $T_{\text{размягч}}$ и $T_c^{\text{ср}}$ значительно сильнее растянут во времени, причем разность $T_c^{\text{ср}} - T_{\text{размягч}}$, высокая в начале формования, за-



Рис. 2. Зависимость средней температуры стеклования $T_c^{\text{ср}}$ (1, 2) и температуры размягчения $T_{\text{размягч}}$ (1', 2') от времени прессования для образцов СТП-1 (1, 1') и СТП-2 (2, 2').

метно снижается к концу процесса. Отметим, что оптимальное время прессования определялось по достижению максимальной прочности СТП на изгиб и межслоевой сдвиг.

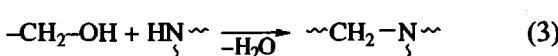
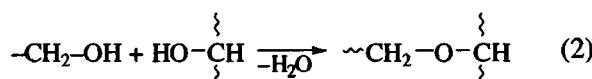
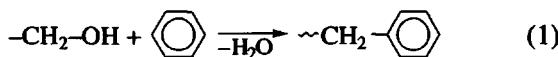
Приведенные результаты свидетельствуют о более высокой неоднородности сетчатой структуры матрицы в СТП на основе препрегов РНК. Это означает, что при формировании композитов на основе препрегов РНК полное смешение компонентов по объему прослойки связующего не достигается, и процесс формирования структуры полимерной матрицы носит локальный, очаговый характер. В микрообъемах, где произошло полное смешение компонентов, а также в зонах непосредственного соприкосновения компонентов связующего, формируется структура, близкая по параметрам к смесевой или стехиометрической структуре. На это указывает близость значений $T_c^{\text{ср}}$ для СТП обоих типов. В микрообластях, где смешение компонентов неполное, процесс химического структурирования остается незавершенным и реализуется топологически несовершенная нестехиометрическая структура матрицы. Локальная температура стеклования этих микрообластей должна отличаться от предельной температуры стеклования матрицы данного типа.

Дилатометрические кривые отражают интегральную картину, причем микрообласти нестехиометрической сетчатой структуры определяют величину температуры размягчения или начала спада (рис. 1), а микрообласти с более совершенной стехиометрической структурой определяют величину $T_c^{\text{ср}}$.

Более детальную картину формирования структуры полимерной матрицы в СТП различной природы позволяют установить результаты исследований СТП методом изгибных резонансных колебаний, который обладает более высокой чувствительностью и разрешающей способностью, чем дилатометрический метод.

Как видно из рис. 3, в случае образцов СТП-1 при малых временах прессования на температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ в низкотемпературной области наблюдается единственный отчетливый релаксационный пик с максимумом при 135°C . Этот пик при сопоставлении с дилатометрическими данными (с учетом разницы в эффективных частотах методик) может быть приписан основному α -переходу в матрице со стехиометрической структурой. Для образцов СТП-1 с более высокими временами прессования (более 2 ч) появляется второй интенсивный пик с максимумом при 210°C . Можно предположить, что появление высокотемпературного пика при длительных временах прессования связано с протеканием побочных реакций конденсации в структурных фрагментах отвердителя – анилиноформальдегидной смолы олигомерного типа (полиамин "T"). На это указывают результаты исследований кинетики отверждения смесевых композиций методом торсионного маятника (рис. 4). В случае композиции, содержащей полиамин "T", вторичные процессы отверждения при высоких температурах проявляются в виде второй ступени роста эффективного модуля жесткости микропластика (кривые 1–4). В композиции, содержащей чистый индивидуальный диаминодифенилметан (основной продукт конденсации анилина и формальдегида), вторичный рост эффективного модуля жесткости микропластика не наблюдается (рис. 4, кривая 5).

С учетом функциональных групп, входящих в состав отвердителя, эпоксидной смолы и отверженной матрицы, наиболее вероятными реакциями могут быть следующие [7]:



Из рис. 5 видно, что в случае образцов СТП-2 в релаксационном спектре появляются дополнительные низкотемпературные пики с максимумами в областях 50 – 60 и 110 – 125°C , а также высокотемпературные пики с максимумами при 155 – 165 , 205 – 215 и 230 – 240°C . Если низкотемпературные пики можно приписать движению сегментов нестехиометрической и стехиометрической сеток (α' - и α -процессы), то интерпретация дополнительных высокотемпературных максимумов затруднительна. Однако по аналогии с интерпретацией высокотемпературного пика в смесевых образцах можно предположить, что дополнительный пик с максимумом при 155 – 165°C связан с протеканием побочных реакций в микрооблас-

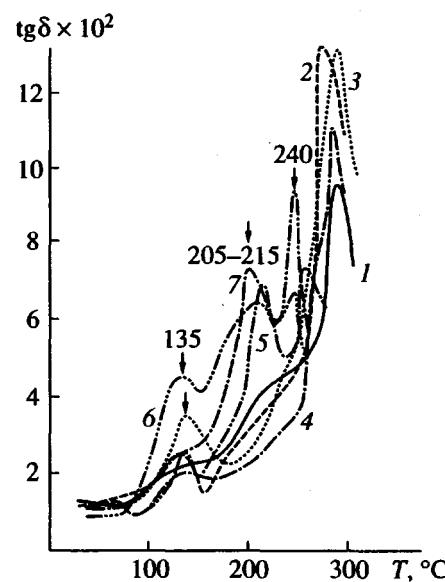


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса механических потерь образцов СТП-1 с временем прессования 10 (1), 20 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5), 120 (6) и 240 мин (7).

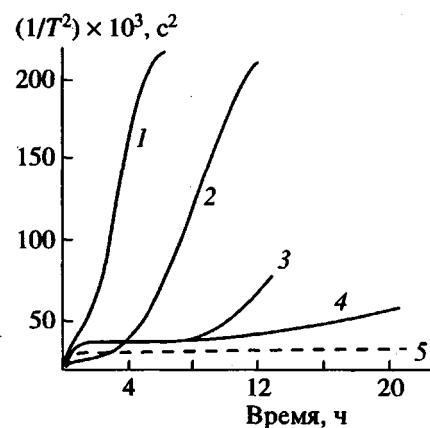


Рис. 4. Зависимость условного модуля жесткости от времени отверждения микропластика при 200 (1), 180 (2), 160 (3, 5), 140°C (4) для системы ЭД-16 + полиамин "T" (1–4) и системы ЭД-16 + диаминодифенилметан (5).

тях с нестехиометрической структурой, а пик с максимумом при 205 – 215°C – с побочными реакциями в микрообластях со стехиометрической структурой. В первом случае наиболее вероятной побочной реакцией может быть взаимодействие непрореагировавших эпоксидных групп со вторичными спиртовыми группами фрагментов $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}\sim$, катализируемое вторичны-

ми и третичными аминогруппами. В пользу этого предположения свидетельствуют известные факты роста температуры стеклования связующего

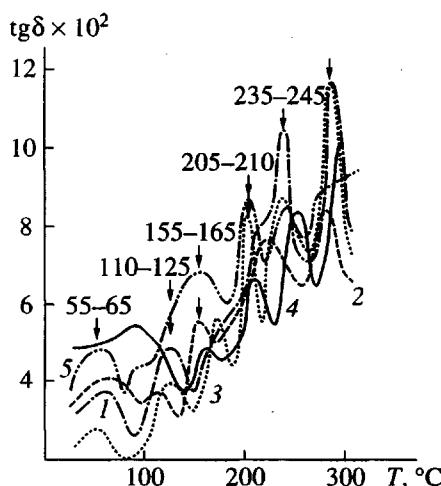


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса механических потерь образцов СТП-1 с временем прессования 20 (1), 45 (2), 60 (3), 120 (4) и 240 мин (5).

при отверждении нестехиометрических составов при повышенных температурах [8]. Во втором случае побочные реакции аналогичны реакциям (1)–(3), характерным для препрогоў смесевого типа, так как температурное положение максимумов идентично (~210°C). Однако следует отметить, что в образцах СТП-2 высокотемпературный пик с максимумом при ~210°C проявляется отчетливо уже на ранних стадиях формования. С позиций сказанного выше это должно означать, что при формировании препрогоў РНК вторичные побочные реакции, как макромолекулярные превращения полимерной матрицы, протекают более интенсивно вследствие более высокой молекулярной подвижности нестехиометрических участков матрицы.

Интерпретация еще более высокотемпературного пика с максимумом в области 235–245°C затруднительна, так как он может быть обусловлен процессами химических превращений матрицы, в том числе и ее термоокислительной деструкцией, протекающими в ходе измерений.

Таким образом, сопоставление результатов термомеханического анализа образцов стеклопластиков на основе препрогоў различного типа свидетельствуют о том, что в случае препрогоў РНК реализуется более микронеоднородная структура полимерной матрицы, связанная с вариацией степени смешения компонентов в объеме образцов. Результаты исследований позволяют предположить, что структура матрицы в этих образцах является мозаичной, т.е. локальные

участки (микрообъемы) с высокой степенью сшивания (высокой внутренней жесткостью и соответственно температурой стеклования) чередуются с менее сплошными участками (в которых внутренняя жесткость и локальная температура стеклования ниже). Важным практическим следствием реализации микронеоднородной структуры полимерной матрицы в СТП на основе препрогоў РНК является сочетание высоких значений упругих и диссипативных свойств этих композитов [2].

Отметим, что значения динамического модуля упругости E' в стеклообразном состоянии с ростом времени прессования падают для образцов СТП-1 и проходят через максимум для образцов СТП-2, причем максимальные значения E' для СТП-2 больше, чем максимальные значения E' для образцов СТП-1.

Отметим также, что совокупная величина площади релаксационных пиков в спектре образцов СТП-2 больше, чем в случае образцов СТП-1, что однозначно свидетельствует о более высоких диссипативных свойствах СТП на основе препрогоў РНК. Эти результаты хорошо согласуются с большей работой разрушения образцов СТП-2, величина которой оценивалась как площадь под кривой в координатах нагрузка–деформация при изгибе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е., Лапицкий В.А., Натрусов В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 41.
- Натрусов В.И., Лапицкий В.А., Шацкая Т.Е., Смирнов Ю.Н., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1987. № 2. С. 315.
- Наконечный В.П., Редькина Н.К., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1512.
- Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. С. 60.
- Ладыгина И.Р., Горбаткина Ю.А., Енифанова С.С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1349.
- Смирнов Ю.Н., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 128.
- Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.; Л.: Химия, 1964. С. 412.
- Кнуняц М.И., Прут Э.В., Жорина Л.А., Зеленецкий А.Н. // Механика композит. материалов. 1984. № 1. С. 156.

Structural Inhomogeneity of Polymer Matrix in Glass-Reinforced Plastic Materials Based on Binary Prepregs

Yu. N. Smirnov*, G. M. Magomedov**, T. E. Shatskaya**, and V. N. Natrusov**

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

** Stekloplastik Research and Production Association,
Andreevka, Moscow oblast, 141551 Russia

Abstract—Molecular segmental mobility in polymer matrices of fiber-glass materials, based on traditional mixed prepgs and new binary prepgs with separate application of the components was studied by dilatometry and dynamic mechanical method (bending resonance vibrations) in the course of curing. Examination of the relaxation spectra of polymer matrix shows that no complete conversion of functional groups of the initial binding agent is achieved in the case of prepgs. This fact is explained by the possible development of a three-dimensional mosaic structure with a regular alternation of microvolumes with a high cross-linking density (high inner rigidity) and microvolumes with a low cross-linking density (high molecular mobility). This mosaic structure is shown to provide an optimal combination of elastic and relaxation properties in the fiber glass plastic materials.