

УДК 541.64:543.422.25

ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ЯКР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ОТВЕРЖДЕННЫХ ЭПОКСИДАХ¹

© 1998 г. К. В. Ермолаев, В. П. Тарасов, Л. Н. Ерофеев,
Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 02.02.98 г.
Принята в печать 20.04.98 г.

Описан импульсный метод ЯКР для измерения внутренних напряжений в отверженных эпоксидах (компаундах). Изучены условия использования частиц закиси меди в качестве индикатора давлений. Приведены результаты ЯКР измерений внутренних напряжений на примере компаундов, полученных на основе эпоксидных олигомеров ЭХД, ЭД-20 и отвердителя полиэтиленполиамина.

ВВЕДЕНИЕ

Измерение остаточных и внутренних напряжений в твердом теле имеет большое значение для изучения износстойкости и прочностных свойств конструкционных полимерных материалов. Существуют различные методы измерений: оптический метод фотоупругости [1], акустическая тензометрия [2], диэлектрический метод [3], метод РСА [4]. Но эти методики эффективны в основном для однородных и прозрачных материалов. Метод ЯКР для измерения усадочных напряжений был впервые использован в работе [5], но практического применения не нашел.

Разработка новых импульсных методов ЯКР [6] позволила эффективно использовать его для измерения внутренних напряжений в компаундах и композитах.

Композиционные материалы на основе эпоксидных смол широко распространены в практике для изготовления конструкционных материалов и изделий. Композиционные материалы формируются и отверждаются при температурах более высоких (100–200°C), чем температура их эксплуатации, что неизбежно приводит к возникнове-

нию внутренних напряжений, которые впоследствии влияют на прочностные свойства материала. Именно поэтому цель настоящей работы – разработка импульсного метода ЯКР для изучения термоупругих свойств этого класса полимерных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования термоупругих свойств полимерных композиционных материалов была разработана специальная приставка ЯКР к многоимпульсному спектрометру ЯМР для исследования твердых тел, ранее разработанному в Институте проблем химической физики РАН [7]. Приставка обеспечивает работу ЯМР-спектрометра в частотном диапазоне 22–30 МГц и для проведения ЯКР-экспериментов на ядрах ⁶³Cu.

Основные технические характеристики прибора: мощность в импульсе 3 кВт, чувствительность приемника 2 мкВ в полосе 20 кГц, время восстановления 3 мкс, частота регистрации точек сигнала 1 МГц, рабочая длительность импульса 5 мкс.

Принцип измерений

В исследуемый объект вносили кристаллическое вещество (индикатор давлений), содержащее квадрупольные ядра с хорошо регистрируемым

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33267а) и Международного научно-технического центра (проект 358-96).

сигналом ЯКР. При возникновении в объеме внутренних напряжений матрица, окружающая введенное кристаллическое вещество, оказывает на него давление, что приводит к сдвигу резонансной частоты ЯКР-сигнала от этого вещества. Если давление однородное, т.е. одинаковое на все частицы, сдвиг резонансной линии происходит без ее уширения [8]. Частотный сдвиг центра тяжести линии ЯКР соответствует среднему давлению, которое испытывают частицы индикатора давлений в исследуемом образце (однородная составляющая давления).

Уширение линии ЯКР показывает, насколько локальные значения давления отличаются от ее среднего значения (неоднородная составляющая давления).

Выбор индикатора давлений

Вещество, используемое в качестве индикатора давлений, является фактически наполнителем для эпоксидов и должно соответствовать следующим требованиям.

Иметь хорошо регистрируемый ЯКР-сигнал даже тогда, когда объем индикатора давлений составляет несколько процентов от объема отверженного эпоксида.

Должна быть значительная (желательно линейная) зависимость частоты ЯКР сигнала индикатора давлений от приложенного давления.

Вещество индикатора давлений не должно химически взаимодействовать с матрицей эпоксида.

Коэффициент теплового расширения индикатора давлений должен соответствовать коэффициенту линейного теплового расширения наиболее распространенных наполнителей в композитах на основе эпоксидных смол.

Наиболее перспективным веществом для использования в качестве индикатора давлений выбрана закись меди Cu_2O (резонансное ядро ^{63}Cu). ЯКР-спектр этого вещества состоит из одиночной линии на частоте около 26 МГц при комнатной температуре с естественной шириной линии 11 кГц. Закись меди химически инертна к полимерной матрице и стабильна при температурах до 1200°C. Коэффициент теплового расширения

Cu_2O составляет $6 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что соответствует коэффициенту линейного теплового расширения наиболее распространенных наполнителей в композитах на основе эпоксидных смол (графит, стекловолокно). Зависимость резонансной частоты ЯКР-сигнала от давления линейная, постоянна в широком интервале температур и равна $(dv/dp)_T = 3.1 \text{ кГц/кг мм}^2$.

В эксперименте измеряли давление, которое испытывает частица индикатора давления (поликристаллы Cu_2O размером порядка 1 мкм) со стороны матрицы компаунда (на основе эпоксидной смолы ЭХД) в результате термического сжатия образца (интервал температур $-20\dots+100^\circ\text{C}$).

Известно [8], что эффект изменения резонансной частоты, обусловленный изменением температуры, существенно превышает эффект зависимости частоты от давления. Поэтому в термостатируемом датчике при одной и той же температуре регистрируется сигнал ЯКР как от исследуемого образца, так и от эталона (тот же порошок Cu_2O , но не внедренный в эпоксид). После этого определяется сдвиг по частоте и уширение линии ЯКР в образце эпоксида по сравнению с линией ЯКР эталона. Функция формы линии сигнала ЯКР от исследуемого образца [9]

$$F(\omega) = G(\omega)H(\omega), \quad (1)$$

где $G(\omega)$ – функция естественной формы линии Cu_2O , $H(\omega)$ – функция уширения линии ЯКР, обусловленного внешними факторами (в нашем случае внешним давлением).

Второй момент функции $H(\omega)$ [10]

$$M_2(H(\omega)) = \int \omega^2 H(\omega) d\omega \quad (2)$$

определяет среднеквадратичное значение внутреннего давления в образце.

Функции $G(\omega)$ и $H(\omega)$ хорошо описываются гауссовой функцией, ширина линий $F(\omega)$ и $G(\omega)$ мало отличается, поэтому для вычисления уширения линии ЯКР можно использовать формулу

$$M_2(H(\omega)) = M_2(F(\omega)) - M_2(G(\omega)) \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты температурной зависимости частотного сдвига линии ЯКР-сигнала индикатора давлений, введенного в эпоксидную смолу ЭХД (однородное давление), для образцов с различной концентрацией индикатора давлений приведены на рис. 1. Как видно, при концентрации наполнителя ниже 20 об.% однородное давление в наполненной системе практически не зависит от концентрации индикатора давлений.

Неоднородная часть внутреннего давления растет независимо от концентрации частиц индикатора давлений (рис. 1б) и может быть обусловлена следующими причинами.

Очень малый размер частиц приводит к возникновению развитой поверхности на границе частица–компаунд, которая может существенно влиять на протекание реакции полимеризации при отверждении образца.

Частицы имеют несферическую форму, в результате чего различие значений компонентов тензора напряжения способствует появлению неоднородного напряжения внутри отдельной частицы.

Локальные нарушения стехиометрического соотношения между смолой и отвердителем приводят к локальной неоднородности упругих свойств матрицы компаунда и, как следствие, к локальной неоднородности внутренних напряжений в образце.

Частицы индикатора давлений при внесении в компаунд захватывают с собой воздух. Объем воздуха, вносимый частицей, существенно меньше объема самой частицы. Поэтому концентрация примеси (частицы + пузырьки воздуха) в матрице существенно не меняется при концентрации индикатора давлений меньше 20 об.%.

Третья причина устраняется тщательным перемешиванием смолы и отвердителя до внесения индикатора давлений. В связи с независимостью резонансной частоты ЯКР-сигнала от давления давление на частицу со стороны матрицы не должно зависеть от размера частиц. Для проверки этого утверждения был проведен эксперимент по измерению однородного давления при изменении температуры в смоле ЭХД с индикатором давлений, содержащим частицы разного размера.

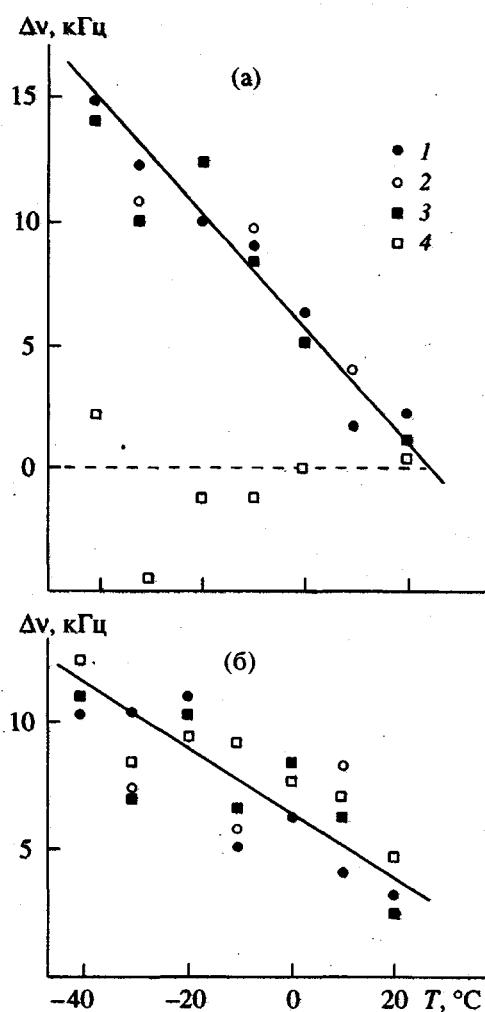


Рис. 1. Температурная зависимость частотного сдвига линии ЯКР поликристаллического Cu_2O , введенного в эпоксидную смолу ЭХД. а – однородное давление, б – неоднородное. Концентрация индикатора давлений 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 60 об.% (4).

Частицы разделяли по времени осаждения в воде с последующим измерением размера осажденной фракции под микроскопом. На рис. 2 представлены температурные зависимости однородного давления в образцах с размером частиц 3–6 и 10–15 мкм. Несовпадение кривых рис. 3 указывает на то, что в данном случае реализуется механизм уширения, связанный с влиянием поверхностных эффектов на границе частицы–компаунд. Об этом свидетельствует некоторое различие температур перехода в высокоэластичное состояние, определяемое по исчезновению напряжения в образцах. Неоднородное давление также возрастает при понижении температуры до 3.8 (кривая 1) и до 4.6 кг/мм² (кривая 2).

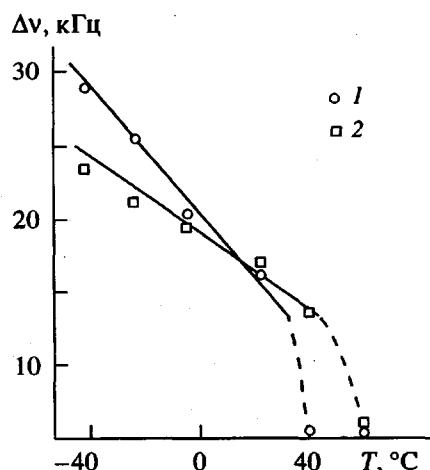


Рис. 2. Температурная зависимость однородного давления в частотных единицах в смоле ЭХД с наполнителем. Размер частиц индикатора давлений 3–6 (1) и 10–15 мкм (2).

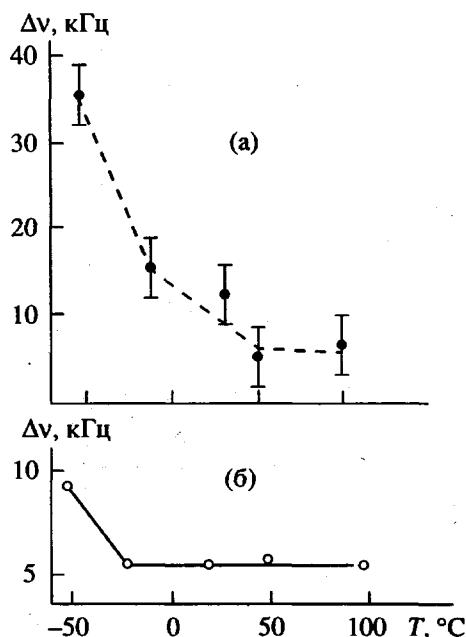


Рис. 3. Температурная зависимость однородного (а) и неоднородного (б) давления в частотных единицах в образцах на основе эпоксидной смолы ЭД-20.

Различие между неоднородным и однородным давлением меньше в случае разделения индикатора давлений по фракциям.

Иной механизм возникновения внутренних напряжений реализуется в системе индикатор давлений-эпоксид, полученный на основе смолы ЭД-20 и отвердителя полиэтиленполиамина при 100°C (рис. 3). При температуре выше 50°C одно-

родное давление не меняется с изменением температуры. Это означает, что матрица пребывает в высокоэластичном состоянии, и ее модуль Юнга слишком мал, чтобы термическое сжатие привело к существенному изменению давления. Постоянное однородное давление связано, по-видимому, с усадкой во время полимеризации.

В интервале температур +50...–20°C давление монотонно возрастает с уменьшением температуры, однако неоднородная часть давления практически не изменяется (рис. 3б). Это означает, что на размерах порядка размера частиц происходит выравнивание внутренних напряжений.

Ниже –20°C матрица становится жесткой, что приводит к резкому уширению резонансной линии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования внутренних термических напряжений, возникающих в композиционных материалах на основе эпоксидных смол (ЭХД, ЭД-20), может быть использован импульсный метод ЯКР с применением в качестве индикатора давления порошкообразной закиси меди Cu_2O с размером частиц не более 15 мкм. Объемная концентрация вносимого индикатора давлений в исследуемом образце должна составлять не более 20%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллакот Р. Диагностика повреждений. М.: Мир, 1989.
2. Бобренко В.М., Авербух И.И., Чигунов А.А. // Дефектоскопия. 1974. № 1. С. 72.
3. Гусь А.А., Гарф М.Э., Малашенко С.В. Неразрушающий контроль материалов и элементов конструкций. Киев: Наукова думка, 1981.
4. Predecki P., Barrett Ch.S. // J. Comp. Mater. 1979. V. 13. P. 61.
5. Gutowsky Y.S., Bernheim R.A., Tarkow H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. P. 143.
6. Hirsh A.K., Karnauch G.E., Provotorov B.N. // J. Mol. Struct. 1982. V. 83. P. 269.
7. Ермолаев К.В., Тарасов В.П., Ерофеев Л.Н. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 112.

8. *Kushida T., Benedek G.B., Blomberg N.* // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 1364.
9. *Azheganov A., Ainbinder N.* // Proc. X Int. Symp. on Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. "Application NQR for Research Elastic Characteristics of Polymer Materials". Japan, 1989. V. 3. P. 37.
10. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М.: Изд-во иностр. лит., 1957.

Pulsed NQR Technique for Measuring Internal Stresses in Cured Epoxides

K. V. Ermolaev, V. P. Tarasov, L. N. Erofeev, E. A. Dzhavadyan, and B. A. Rozenberg

*Institute of Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—A pulsed NQR technique capable of measuring internal stresses in cured epoxides (epoxy compounds) is described. Conditions for using cuprous oxide particles as a pressure indicator were studied. The results of the NQR measurements of internal stresses in compounds based on an epoxy oligomer (EKhD, ED-20) cured with poly(ethylene polyamine) are presented.