

**Исследование физико-механических характеристик модифицированных
эпоксидных матриц и армированных пластиков
с использованием современных вычислительных комплексов для расчетов**
**Study of the physical and mechanical characteristics of modified epoxy matrices
and reinforced plastics using modern computer systems for calculations**

Д.А. ТРОФИМОВ¹, С.И. ШАЛГУНОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹

D.A. TROFIMOV¹, S.I. SHALGUNOV², I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова),
Москва, Россия

² АО «НПО Стеклопластик», Московская обл., Андреевка Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

² JSC NPO Stekloplastic, Andreevka, Moscow region, Russia

d.trofimov@npostek.ru

Впервые выполнены расчеты армированного полимерного композиционного материала (АрПКМ) на основе ткани Т-25 (ВМП) и разработанных модифицированных эпоксидных матриц с активным разбавителем (АР) разной природы, строения и характеристик (лапроксида и лапролат), комплекса физико-механических характеристик с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ и вычислительных инженеринговых комплексов (CAE).

Расчетами и экспериментами показано, что все исследованные модифицированные эпоксидные матрицы можно использовать при проектировании изделий из АрПКМ, однако предпочтение следует отдать матрицам с лапроксидами марок Э-181 и ДЭГ-1, которые полностью удовлетворяют прочностным требованиям при конструировании изделий, подвергающихся силовым воздействиям при эксплуатации.

Ключевые слова: модуль упругости, физико-механические характеристики, активный разбавитель, инженеринговый вычислительный комплекс (CAE), армирующий полимерный композиционный материал, 3-D модель

For the first time, calculations of a reinforced polymer composite material (ArPCM) based on T-25 fabric (VMP) and developed modified epoxy matrices with an active diluents (AR) of different nature, structure and characteristics (laproxides and laprolate), a complex of physical and mechanical characteristics were performed using a generalized 3D models of the elementary structural cell of the anisotropic material ArPCM and computational engineering systems (CAE).

Calculations and experiments have shown that all the studied modified epoxy matrices can be used in the design of products from ArPCM, however, preference should be given to matrices with E-181 and DEG-1 grade Laproxides, which fully meet the strength requirements for designing products subjected to forces during operation.

Keywords: Modulus of elasticity, physical and mechanical characteristics, active diluent, engineering computer system (CAE), reinforcing polymer composite material, 3-D model

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-39-41

Армированные полимерные композиционные материалы (АрПКМ) применяют для создания высокопрочных конструкций и изделий, работающих в сложно-напряженном состоянии [1–2].

Физико-механические свойства АрПКМ определяются в основном армирующим элементом структуры (непрерывное волокно, нити, ровинг, ткань и т.д.), а полимерная матрица фиксирует форму армирующего каркаса и изделия, придает материалу монолитность и передает внешние нагрузки на волокно [3].

Развитие современных средств 3D-проектирования и систем инженеринговых расчетов позволяет моделировать достаточно сложные структуры АрПКМ, проводить исследования и расчеты комплекса технологических и физико-механических свойств по разрабатываемым моделям.

В работе [4] нами была предложена адекватная обобщенная 3D-модель и параметры элементарной структурной ячейки и рассчитаны с помощью современных компьютерных вычислительно-инженеринговых программ физико-механические характеристики по всем осям координат (x, y, z) для АрПКМ на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-20.

Модификация эпоксидного олигомера путем введения активных разбавителей (АР) разной природы – лапроксидов и лапролатов – позволили получить составы наиболее эффективных моди-

фицированных эпоксидных связующих для АрПКМ на основе систем (ЭД-20 + 0,15 об.д. АР) с улучшенным комплексом технологических характеристик [5–7].

В настоящей статье приведены данные о влиянии активных разбавителей (АР) на комплекс физико-механических и технологических характеристик эпоксидного полимера на основе олигомера марки ЭД-20, а также расчета механических свойств АрПКМ с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки и современных вычислительных комплексов (CAE).

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 1087–84, ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», Россия) с молекулярной массой 410 г/моль, эпоксидным числом 21,5, вязкостью 12–25 Па·с при 25°C и плотностью 1166 кг/м³ при содержании ассоциатов до ~20% об. [2]; отвердитель аминного типа – триэтилентетрамин (ТЭТА, фирма Dow Chemical, США) и активные разбавители (фирма «МАКРОМЕР», Россия) разной природы, строения, функциональности и вязкости разных марок: Лапроксид ДЭГ-1 (Л-ДЭГ-1), Лапроксид Э-181 (Л-Э-181), Лапроксид 703 (Л-703), и Лапролат 301 (ЛТ-301).

Количество аминного отвердителя в системах (ЭО + АР) + ТЭТА рассчитывали, исходя из правила равенства эпоксидных и аминных групп, обеспечивающего наибольшую степень конверсии.

Таблица 1. Характеристика активных разбавителей.

Марка	Структурная формула активных разбавителей	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Число функциональных групп, ед.	Содержание эпоксидных групп, масс. %	Вязкость при 20°C, мПа·с
Лапроксид ДЭГ-1 (ТУ 2225-053-10488057-2010)		218	1,02	2	не менее 24,0	не более 70
Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010)		222	1,25	2	25,0–30,0	не более 80
Лапроксид 703 (ТУ 2226-029-10488057-98)		434	1,09	3	13,6–16,5	90–160
Лапролат 301 (ТУ 2226-303-10488057-94)		230	1,04	3	2,5	не более 30

В качестве армирующего наполнителя для получения АрПКМ была выбрана конструкционная стеклоткань марки Т-25 (ВМП) полотняного (кордового) переплетения (ГОСТ 19170-2001, производитель АО «НПО Стеклопластик», Россия).

В таблице 1 приведены структурные формулы и основные характеристики активных разбавителей – лапроксидов и лапролата для эпоксидных олигомеров.

На первом этапе работы изучали влияние природы активных разбавителей на физико-механические характеристики эпоксидного полимера на основе ЭД-20.

Образцы для испытаний были изготовлены и испытаны согласно ГОСТ 11262-80. Режим отверждения образцов составлял 24 часа при комнатной температуре, 4 часа при 60°C и 2 часа при 80°C.

Испытания образцов на растяжение проводили на разрывной машине марки MTS Insight Electromechanical – 100 kN Standard Length (США).

В таблице 2 приведены значения модуля упругости при растяжении для эпоксидной полимерной матрицы на основе ЭД-20 + 15 об.д. АР + ТЭТА.

Таблица 2 Значения модуля упругости при растяжении для модифицированной эпоксидной полимерной матрицы на основе олигомера ЭД-20.

Характеристика	ЭД-20 + ТЭТА	Активный разбавитель марки			
		Л-ДЭГ-1	Л-Э-181	Л-703	ЛТ-301
Модуль упругости, МПа	3200	2700	3200	2600	2800

В результате проведенных исследований установлено, что структура и функциональность лапроксидов и лапролата оказывают заметное влияние на физико-механические характеристики полимерных матриц.

Наибольшее значение модуля упругости (3200 МПа) имеет эпоксидная матрица, отвержденная аминным отвердителем с четырьмя функциональными группами (ТЭТА).

Введение АР с двумя и тремя функциональными эпоксидными группами приводит к снижению модуля упругости при растяжении эпоксидной матрицы с 3200 до 2600–2700 МПа (на ~15–18%) для Л-703 и Л-ДЭГ-1 соответственно. Увеличение числа функциональных групп с двух до трёх в лапроксидах не приводит к росту модуля упругости, что связано с увеличением объема молекулы Л-703, уменьшением содержания эпоксидных групп и разрушением структуры отвержденной системы ($\rho = 1,09$ г/см³).

Появление в структуре Лапроксида Л-Э-181 помимо двух эпоксидных групп атома хлора приводит к повышению плотности до ~1,25 г/см³ и значения модуля упругости (в сравнении с другими лапроксидами) до ~3200 МПа.

Введение Лапролата ЛТ-301 несколько снижает модуль упругости эпоксидной матрицы с 3200 до 2800 МПа (на ~10%).

Анализ полученных результатов показал, что введение АР снижает модуль упругости эпоксидной матрицы в среднем на ~10–18%.

Наиболее эффективным АР для эпоксидной матрицы является лапроксид марки Э-181, причем в этом случае модуль упругости практически равен исходному значению для ЭД-20.

Комплекс физико-механических характеристик АрПКМ в основном определяется армирующим наполнителем, а доля вклада полимерной матрицы незначительна.

Для исследования влияния модифицированных эпоксидных матриц на физико-механические характеристики АрПКМ были изготовлены образцы на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП) методом прессования и проведены испытания вдоль по основе и утку на разрывной машине марки MTS Insight Electromechanical – 100 kN Standard Length (США) согласно ГОСТ 25.601-80.

Полученные результаты показали, что, например, модуль упругости при растяжении АрПКМ практически не изменяется при использовании эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 + 0,15 об.д. АР (лапроксида и лапролата) по сравнению с исходной матрицей ЭД-20 + ТЭТА и составляет: вдоль основы – 42,1 ГПа, вдоль утка – 13,3 ГПа.

Такой характер влияния свойств полимера на модуль упругости композитов хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [8].

Несомненно представляло интерес провести расчеты комплекса физико-механических характеристик АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП) и модифицированной эпоксидной матрицы (лапроксида и лапролата) с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки и современных вычислительных комплексов [4] и сравнить полученные результаты с экспериментальными.

На рис. 1 приведена обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП), разработанная в работе [4].

Расчет физико-механических характеристик выполняли [4] с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ и вычислительных инженерных комплексов (САЕ) в рамках классического закона Гука.

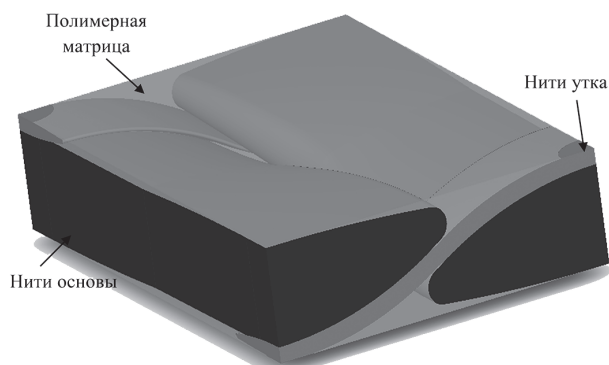


Рис. 1. Обобщенная 3D-модель элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ на основе стеклоткани марки Т-25 (ВМП).

С использованием вычислительных инженеринговых комплексов (САЕ) можно проводить расчеты и виртуальное исследование любых анизотропных материалов и конструкций, рассчитывать практически все физико-механические характеристики АрПКМ и изделий в различных направлениях, однако для этого необходимо иметь параметры и адекватную 3D-модель элементарной структурной ячейки для используемой конструкционной ткани.

Виртуальное нагружение 3D-модели элементарной структурной ячейки АрПКМ в режиме одноосного растяжения по всем трем осям координат (x , y , z) позволило рассчитать значения модуля упругости при растяжении E_x , E_y , E_z во всех направлениях приложения нагрузки (таблица 3).

Таблица 3. Расчетные значения модуля упругости при растяжении АрПКМ вдоль основы E_x , вдоль утка E_z и перпендикулярно основе и утку E_y .

Полимерная матрица и АР	Модуль упругости, ГПа		
	E_x (вдоль основы)	E_z (вдоль утка)	E_y (перпендикулярно основе и утку)
ЭД-20+ТЭТА	46,95	13,25	10,25
Л-ДЭГ-1	46,82	12,83	10,25
Л-Э-181	46,95	13,25	10,25
Л-703	46,80	12,77	10,25
ЛТ-301	46,83	12,86	10,25

Из данных таблицы 3 следует, что с помощью обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки можно с достаточной точностью оценить влияние на физико-механические характеристики АрПКМ введения в состав эпоксидной матрицы АР (лапроксида и лапролат).

Различие экспериментальных и расчетных данных по модулю упругости АрПКМ на разных эпоксидных матрицах составляет, как по основе, так и по утку, не более ~10%, что подтверждает адекватность 3D-модели элементарной структурной ячейки и возможность применения современных вычислительных инженеринговых комплексов (САЕ).

Выполненные расчеты показали, что структура армирующей ткани Т-25 (ВМП) определяет комплекс физико-механических свойств. Так, значение модуля упругости АрПКМ по основе ($E_x \sim 46$ ГПа) в ~3,5 раза превышает значение по утку ($E_z \sim 13$ ГПа), а перпендикулярно основе и утку – в ~4,6 раза ($E_y \sim 10,25$ ГПа).

Следует отметить, что расчетные значения модуля упругости АрПКМ практически не изменяются при модификации эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 лапроксидами и лапролатом различного строения, функциональности и содержания эпоксидных групп. Это подтверждает, что доля вклада полимерной матрицы в физико-механические характеристики АрПКМ невелика, и в основном они зависят от структуры, свойств ткани и ее содержания.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что модификация эпоксидной матрицы на основе ЭД-20 лапроксидами (ДЭГ-1, Э-181, 703) и Лапролатом 301 различной природы и функциональности (до ~15 об.%) существенно улучшает комплекс технологических свойств связующих и практически не влияет на значения модуля упругости композита.

Впервые выполнены расчеты АрПКМ на основе ткани Т-25 (ВМП) и разработанных модифицированных эпоксидных матриц комплекса физико-механических характеристик с использованием обобщенной 3D-модели элементарной структурной ячейки анизотропного материала АрПКМ и вычислительных инженеринговых комплексов (САЕ).

Расчетами и экспериментами показано, что все исследованные модифицированные эпоксидные матрицы можно использовать при проектировании изделий из АрПКМ, однако предпочтение следует отдать матрицам с лапроксидами марок Э-181 и ДЭГ-1, которые полностью удовлетворяют прочностным требованиям при конструировании изделий, подвергающихся силовым воздействиям при эксплуатации.

Литература

1. Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н., Шалгунов С.И. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков – МИР, 2002.
2. Тарнопольский Ю.М., Жигун И.Г., Поляков В.А. Пространственно-армированные композиционные материалы: Справочник – М.: Машиностроение, 1987. – 224 с.
3. Дебердеев Т.Р., Гарипов Р.М., Сычева М.В., Улитин Н.В., Фомин А.А., Иржак В.И. Описание топологической структуры модифицированных циклокарбонатом эпоксидных систем. Вестник Казанского технологического университета. 2008. №5. С. 112–118.
4. Шалгунов С.И., Трофимов Д.А., Соколов В.И., Симонов-Емельянов И.Д. Модель, анализ 3D-структуры и метод расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов. – Конструкции из композиционных материалов – 2022. – №3. – С.10–14.
5. Бресская А.Д., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И., Соколов В.И. Физико-химические свойства эпоксидных олигомеров с лапроксидами для создания низковязких связующих. – Тонкие химические технологии, 2020, том 15, №3, С. 47–57.
- Нагорная Я.А., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д., Соколов В.И./ Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Лапроксидами и Лапролатом. – Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №7. С. 21–27.
6. Трофимов Д.А., Бресская А.Д., Шалгунов С.И., Симонов-Емельянов И.Д. Кинетика нарастания и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с активными разбавителями – Пластические массы – 2022. – №3–4. – С.34–37.
7. Авиационные материалы. Справочник. Т.7. Полимерные композиционные материалы. Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ФГУП «ВИАМ», 2010. 210 с.