

ПРОДЛЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПРИМЕНЯЮТСЯ В ШИРОКОМ СПЕКТРЕ ВЫСОКОТРЕБОВАТЕЛЬНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ОТЛИЧАЮТСЯ ОСОБЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ И МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПО СРАВНЕНИЮ С КОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ ДРУГИХ СВЯЗУЮЩИХ СИСТЕМ. ДЛИТЕЛЬНЫЕ И ЦИКЛИЧЕСКИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ ТЕМ НЕ МЕНЕЕ СПОСОБНЫ ВЫЗВАТЬ ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОТРЕЩИН И, КАК СЛЕДСТВИЕ, РАННЕЕ РАЗРУШЕНИЕ МАТЕРИАЛА. В ДАННОЙ ПРЕЗЕНТАЦИИ БУДУТ ОПИСАНЫ ТРИ РАЗЛИЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, КОТОРЫЕ МОГУТ ПОМОЧЬ ПРЕДОТВРАТИТЬ ПРЕЖДЕВРЕМЕННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПУТЕМ АДСОРБЦИИ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕЩИНЫ ДВУХФАЗНЫМИ СИСТЕМАМИ.

Composite-Expo - 2012
5th International Specialized Exhibition
on composite materials and technologies
Moscow, Russia

Эпоксиды в композитах

Разрушение

Механические свойства и теория трещины

Как повысить прочность?

- Изменить условия
- Изменить молекулярную сеть
- Изменить нагрузки

Упрочняющие технологии Dow Ероху

- Каучук-смола – модификация
- Соплимер – модификация
- Каучук ядро в оболочке - модификация



Свойства:

- Отличная адгезия ко многим, в т.ч. сложным субстратам
- Низкая усадка при отверждении
- Прекрасная химическая стойкость
- Отличные механические свойства
- Хорошая термостойкость
- ...



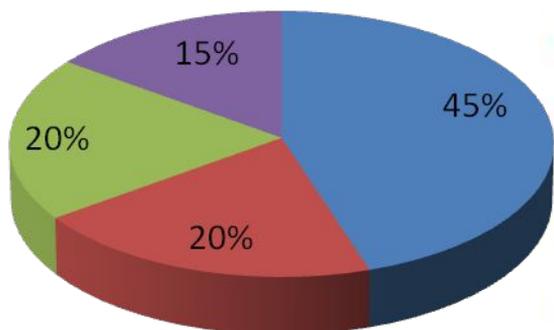
Часто используются при производстве легковесных комозитных изделий, которые могут заменить металл.

Например трубы, детали машин, емкости, лопасти...



Основные причины разрушения композитов

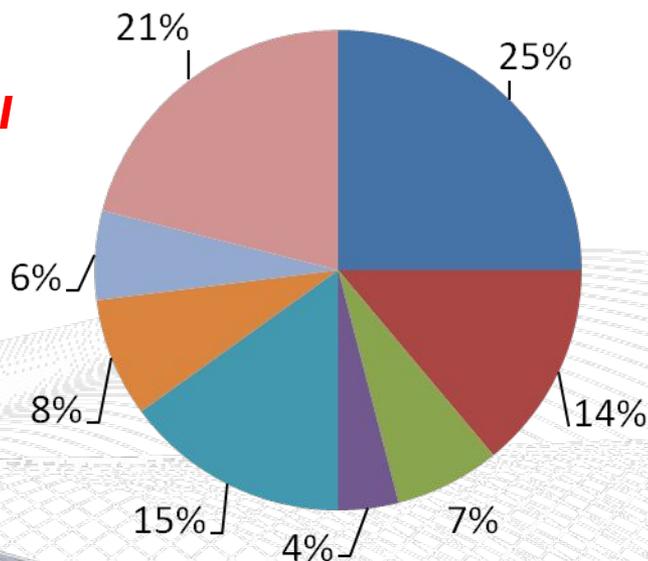
Человеческий фактор



- Неправильный выбор материала и изначально слабые свойства материала
- Неправильная форма
- Неправильная обработка
- Неправильная эксплуатация



Физ.-хим. причины



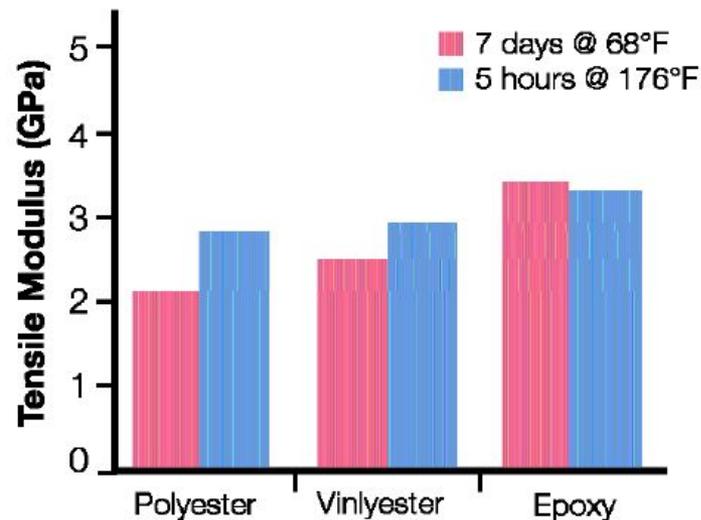
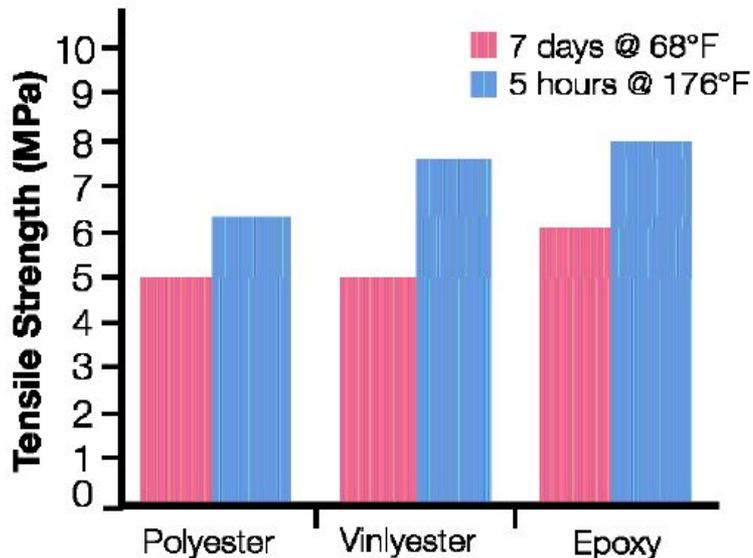
- Трещины от внешнего воздействия
- Разлом вследствие точечного дефекта
- Химическое воздействие
- Термическая деградация
- Динамическая усталость
- Деформация/расслабление
- УФ воздействие
- Другие

Data ex. Smithers Rapra

<http://www.rapra.net/consultancy/product-design-and-manufacture-plastic-design-and-material-selection.asp>

Механические свойства

Предел прочности на разрыв и Жесткость



Эпоксидное связующее, отвержденное при комнатной температуре - на 20-30% прочнее полиэфирного. Для пост-отвержденных материалов разница еще больше. Лодки на полиэфирных связующих обычно не пост-отверждают, в отличие от эпоксидных. Полиэфирные лодки «пост-отверждаются» в ходе эксплуатации.

Следствия:

- Изначально удвоенная прочность постотвержденных эпоксидных лодок по сравнению с изначальной прочностью полиэфирных
- Внешний вид:
 - Усадка эпоксидной композиции – около 2% сразу
 - Усадка полиэфирного до 7% за длительный период - эффект отпечатка

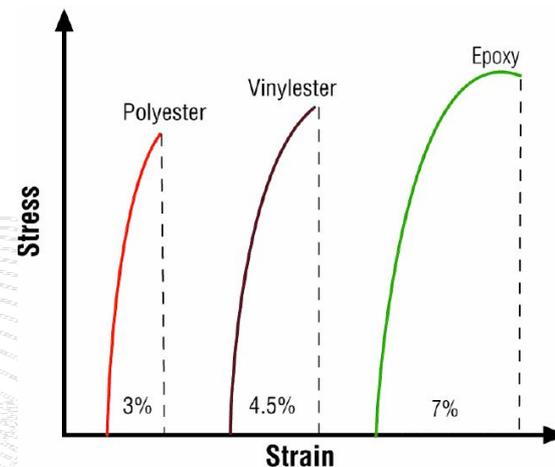
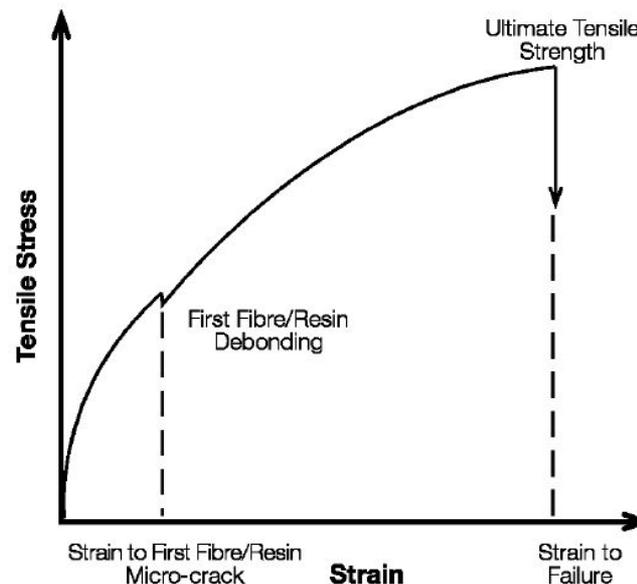
Микро-трещины / Устойчивость к усталости

Максимальная прочность – не самый важный критерий. Обычно изделие весьма редко испытывает такие нагрузки. Микротрещины образуются и при более умеренных нагрузках.

Потеря адгезии между волокнами и связующим вызывает продление трещины вглубь связующего.

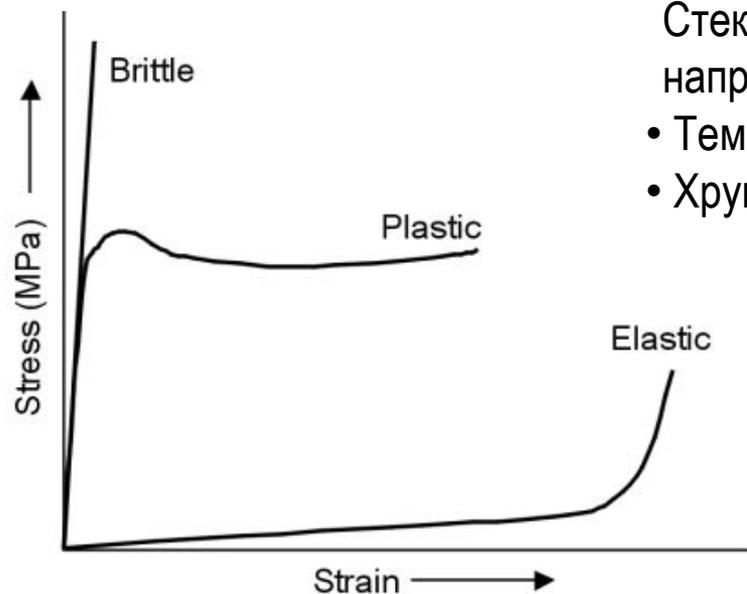
Нагрузка, которую композитное изделие может выдержать до возникновения трещины, будет зависеть от адгезии волокно-связующее и **прочности связующего**

Повышение способность противостоять циклическим нагрузкам (стойкость к усталости) есть ГЛАВНОЕ преимущество эпоксидных систем по сравнению с полиэфирными и другими. Именно поэтому в высокотребовательных применениях предпочтение всегда отдается эпоксидам



Типичные кривые «нагрузка – растяжение» для систем на разных связующих
(Пост-отверждение – 5 часов при 80 °C)

Хрупкие материалы



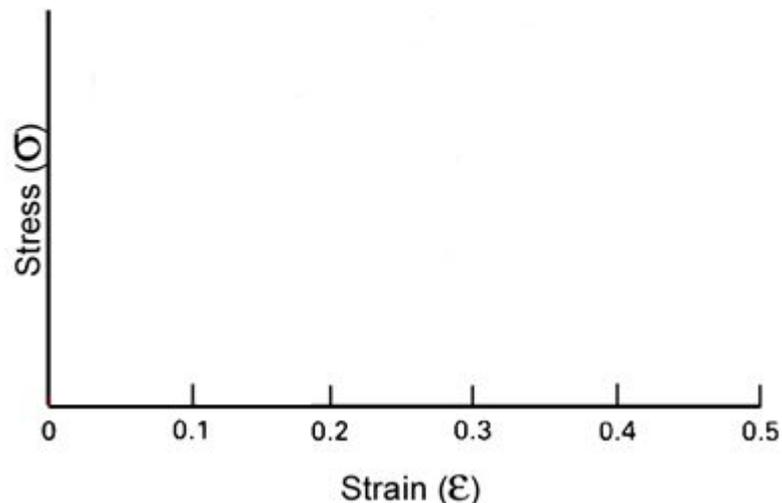
Стекловидные реактопласты,

например, эпоксидные с высокой степенью сшивки

- Температура стеклования намного выше рабочих т-р.
- Хрупкие, полное разрушение при повреждении

Эластомерные реактопласты

- Температура стеклования ниже рабочих температур
- Не деформируются – прочность за счет растяжения молекул



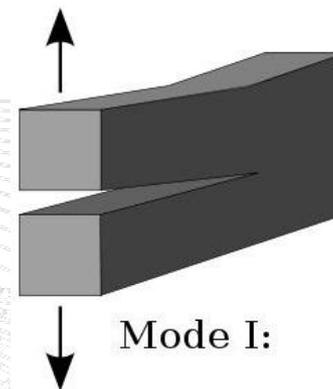
Вязкость разрушения

В науке о материалах вязкость разрушения это свойство, которое описывает способность материала, имеющего трещину, сопротивляться разрушению. Это свойство является одним из самых важных для практически всех конструкционных применений.

Вязкость разрушения определяется фактором интенсивности нагрузки, при которой тонкая трещина начинает расти.

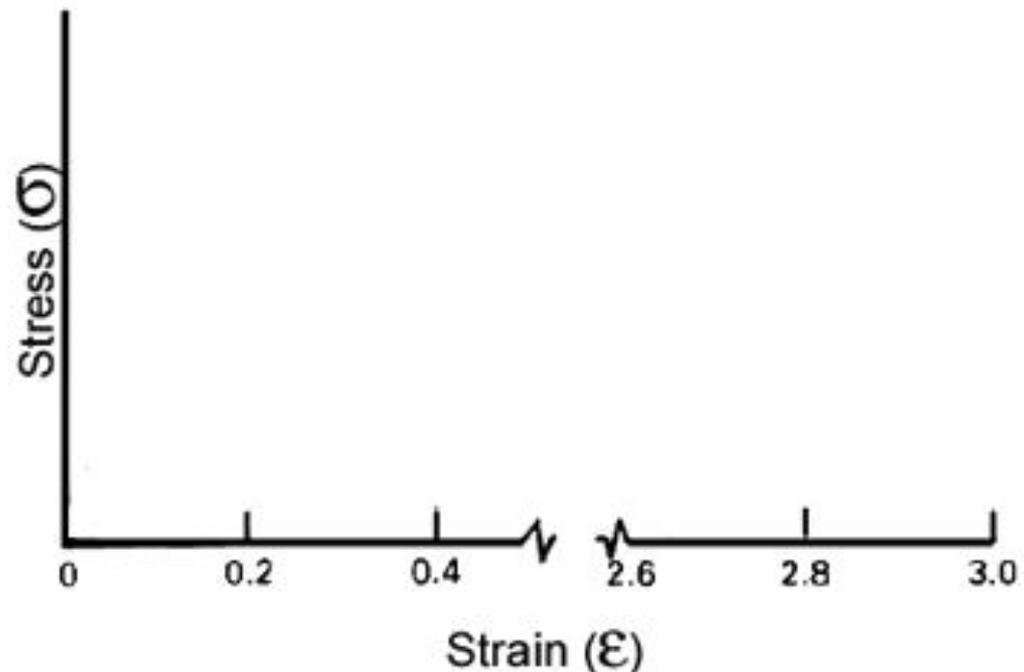
Вязкость разрушения – это количественное выражение устойчивости к хрупкому разрушению. При **большой вязкости разрушения материал скорее будет разрушаться по пластичному пути**. А при низкой вязкости разрушения – по хрупкому пути.

$$K_{Ic} \text{ dimension } Pa \sqrt{m}$$



Растяжимость - это свойство твердого материала деформироваться под воздействием растяжения, при этом материал может быть пластично деформирован без разрушения

Ударная прочность это баланс прочности и растяжимости и является способностью материала поглощать механическую (кинетическую) энергию вплоть до разрушения. Это область под кривой «воздействие/растяжение»



Как улучшить растяжимость в реактопластах?

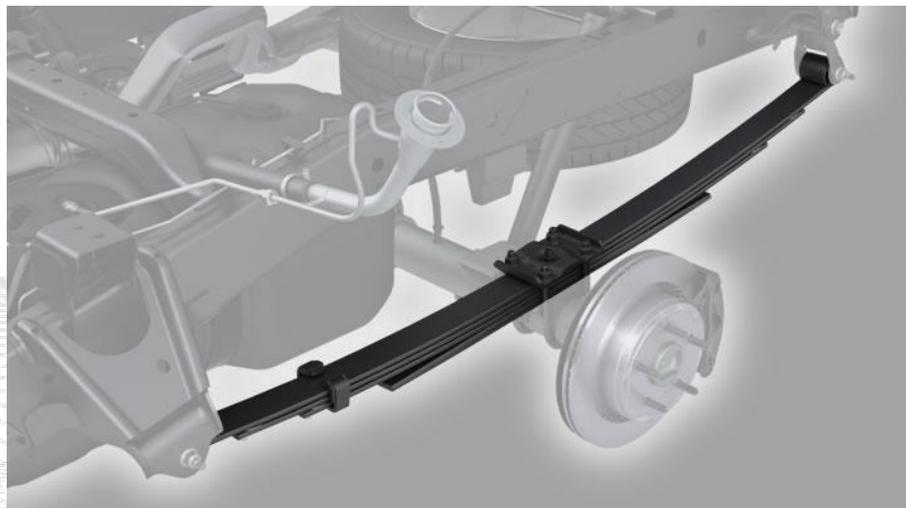
Изменить условия

- Температура (рабочая T по отношению к T_g)
- Скорость деформации (как быстро прикладывается нагрузка)

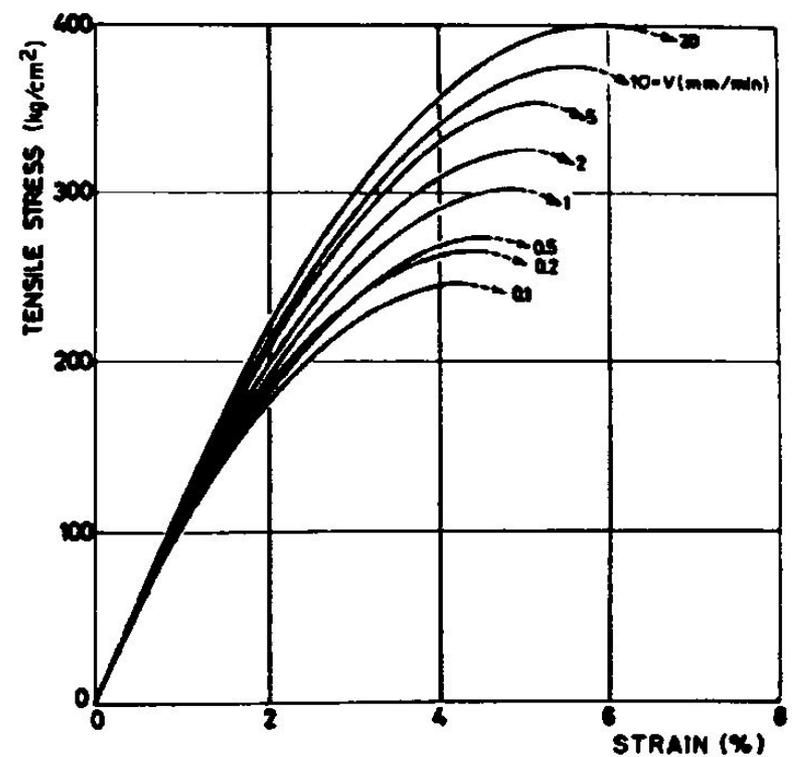
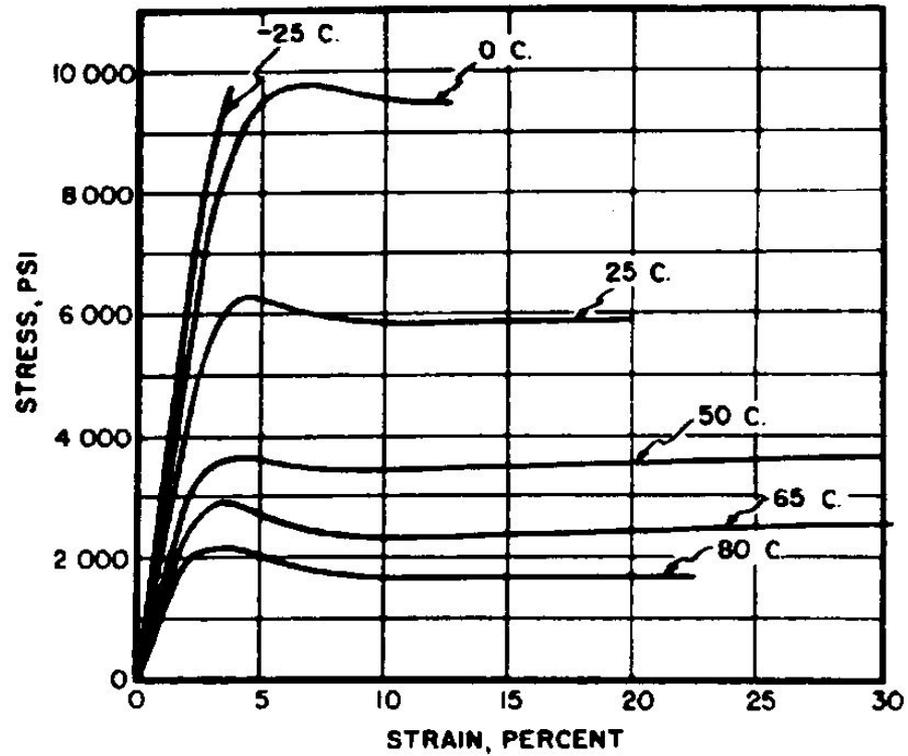
Изменить молекулярную «сеть»

- Плотность сшивки полимера

Изменение типа воздействия



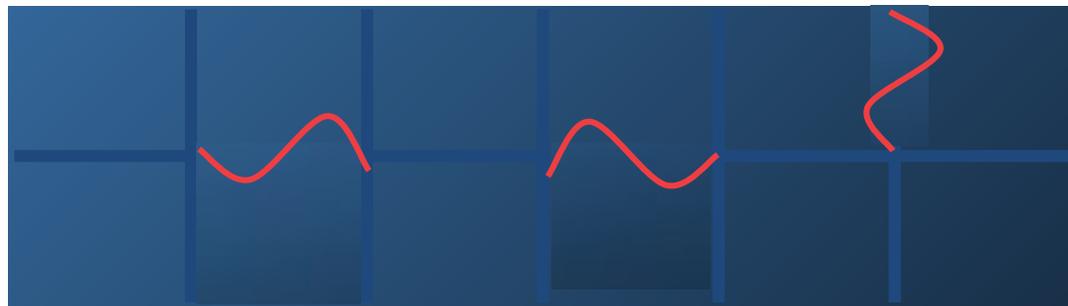
Изменение температуры и скорости деформации



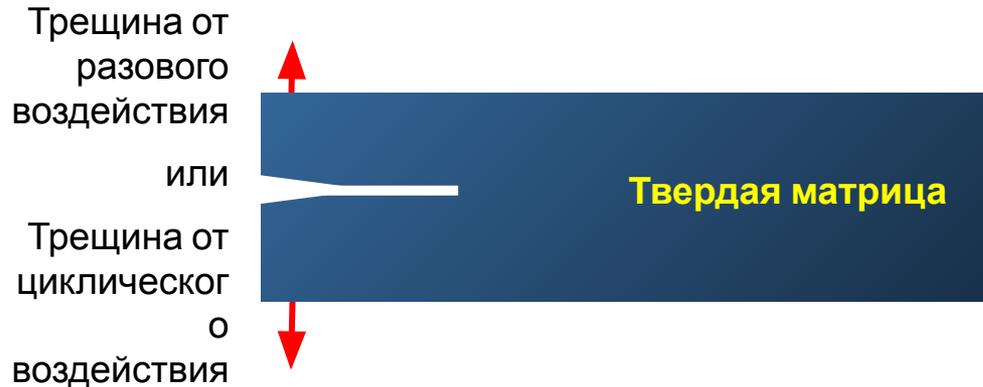
Изменение молекулярной сети полимера

Уменьшение плотности сшивки

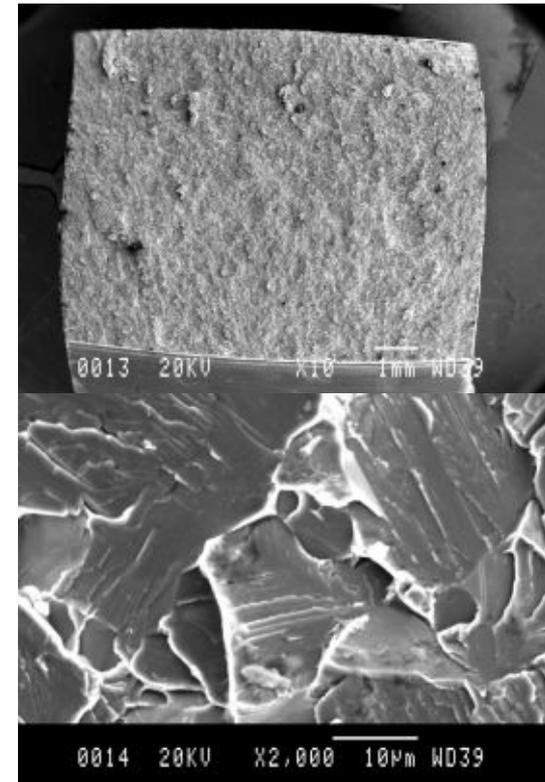
- Пластификаторы
 - Фталаты
 - Пальмовое масло
 - Углеводородные смолы
- Специальные материалы
 - Гибкие эпоксидные смолы (например XZ 92466.00 / D.E.R.™ 3913)
 - Изоцианат блочный предполимер
 - Уретановые смолы с акрилатной функциональной группой
- (Реактивные-) Разбавители
 - Моно-функциональные алифатические (например Polypox® R-24 / D.E.R. 721)
 - Моно-функциональные ароматические (например Polypox R-6 / D.E.R. 723)
 - Би-функциональные (например D.E.R. 732P)
 - Мульти (3/4) - функциональные (например Polypox R-20 / D.E.R. 742)



Изменение типа воздействия



Хрупкое разрушение отличается особой поверхностью излома – она обычно относительно гладкая. Трещина прогрессирует сквозь материал, происходит раскол. На рисунке справа поверхность раскола стали после разрушения хрупкого типа

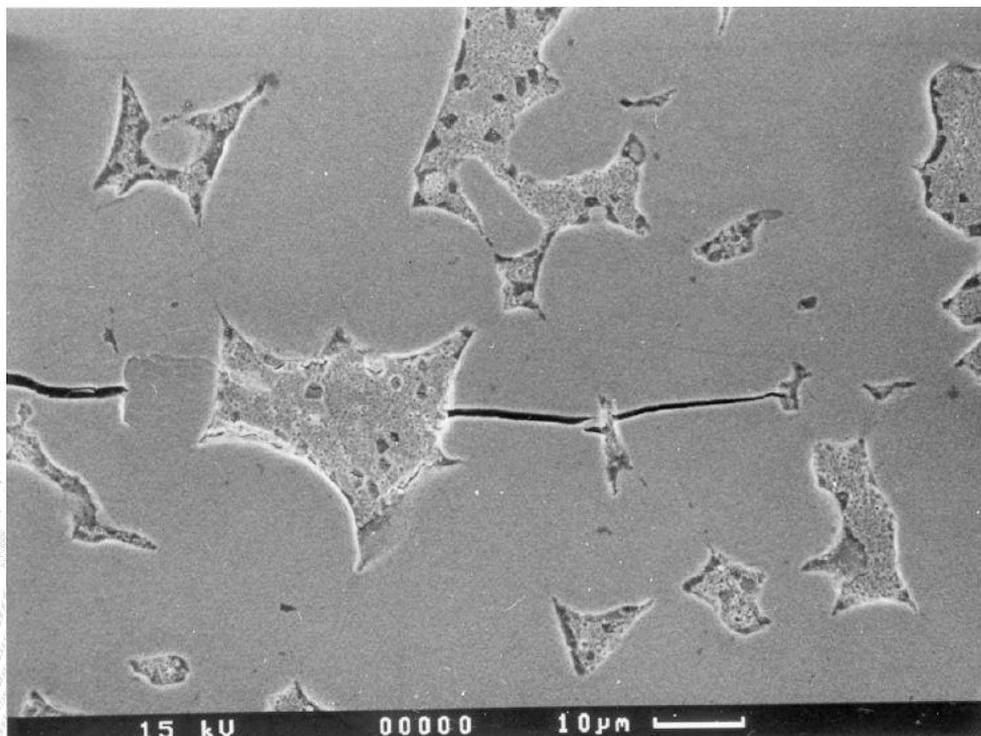


Растяжимость стали зависит от легирующих добавок.
Чем больше углерода, тем менее растяжимая (более твердая, хрупкая) будет сталь

Упрочнение (повышение растяжимости)

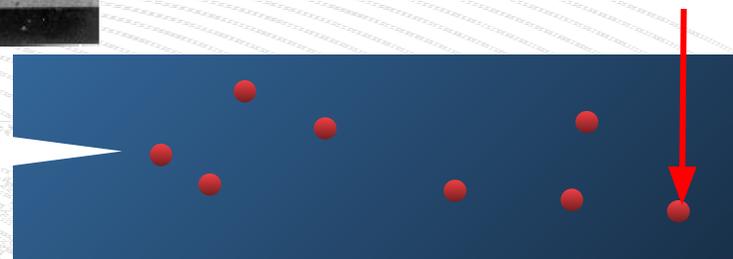
хрупкого Хрома (твердость по Виккерсу 1060 МПа)

за счет включений меди (твердость по Виккерсу 369 МПа)



Трещина, распространяясь слева направо, должна деформировать частицу меди, и зародиться снова. Энергия проникновения трещины распределяется по крупнице меди по всем направлениям и должна заново сконцентрироваться, чтобы продолжить растрескивание

добавьте упрочняющий агент



Упрочнение за счет системы двух фаз

Трещина от
разового
воздействия

или

Трещина от
циклического
воздействия



Упрочнение за счет системы двух фаз, изменяемые параметры:

- Свойства добавки
- Концентрация
- Прочность на сдвиг на поверхности раздела фаз
- Размер частиц
- Полидисперсность

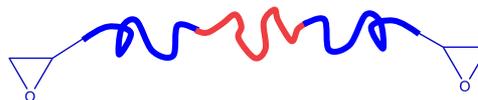
ударопрочная эпоксидная смола

Технология аддукта CTBN – LER

Carboxyl-Terminated Butadiene acrylo-Nitril copolymer - Liquid Epoxy Resin



CTBN каучук

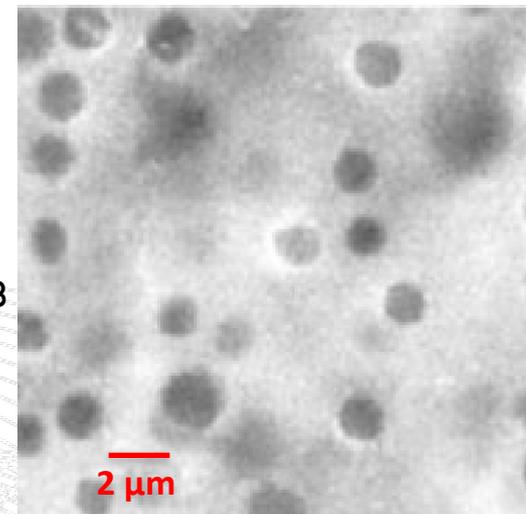


CTBN-LER каучук



Реактивно индуцированный «процесс» разделения фаз

Эпоксидные группы обуславливают разделение фаз и образование доменов

FORTEGRA 201 по сравнению с просто CTBNХимическая модификация в Fortegra приводит к разделению фаз
Образуются меньшие, более обнородные домены***Наблюдается более равномерное
усиление прочности***



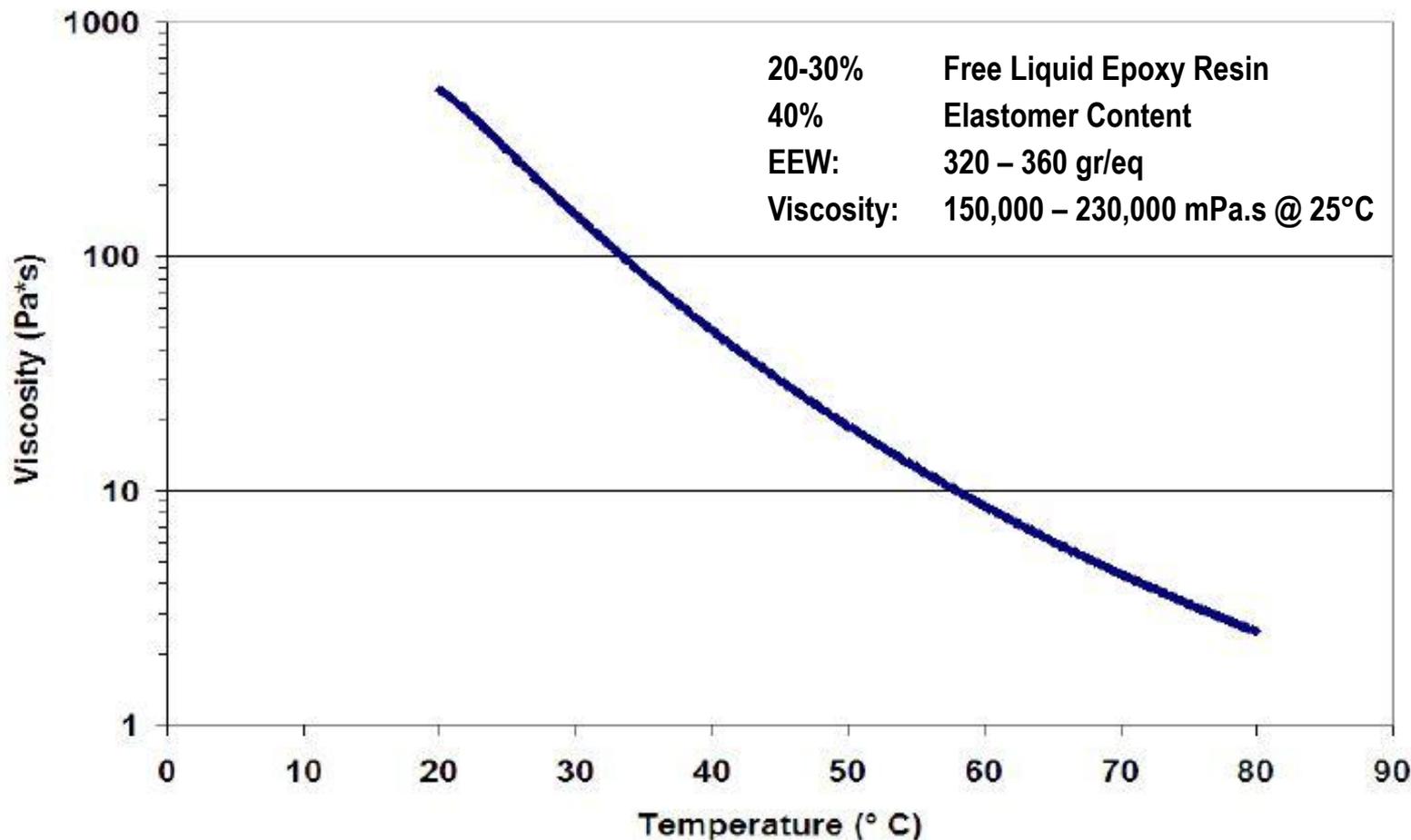
Performance Division



FORTEGRA™ 201

ударопрочная эпоксидная смола

Viscosity Curve of FORTEGRA™ 201



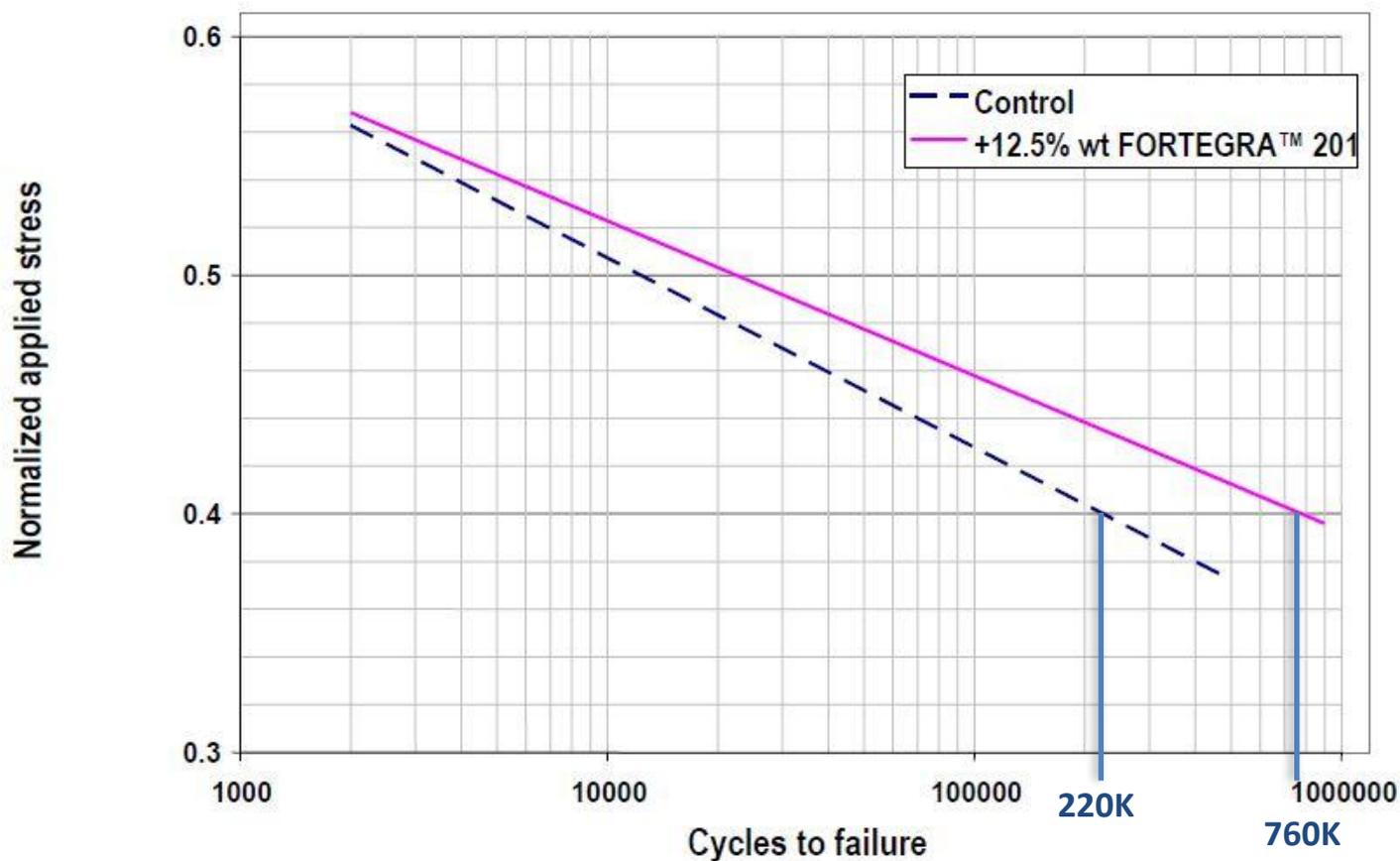
ударопрочная эпоксидная смола

Прозрачная заливка: 7 ч. при 70°C	Контроль	Образец
Формулированная эпоксидная смола	76.3	63.4
Формулированный аминный отвердитель	23.7	24.1
FORTEGRA 201 ударопрочная смола	0	12.5
Вязкость эпоксидного компонента	1400	2800
Температура стеклования [°C]	93	91
Ударная вязкость K_{Ic} [Pa √ m] ASTM D-5045	0.75-0.85	2.8-3.2
(7 часов при 70°C)		
Температура стеклования [°C]	86	85
Энергия разрушения G_{Ic} [J/m ²] ASTM D-5528	820-1060	1970-2350
Усталость материала	См. график	
Модуль сдвига (GPa) Линейка , ± 45° laminate	7.8	8.1

FORTEGRA™ 201

ударопрочная эпоксидная смола

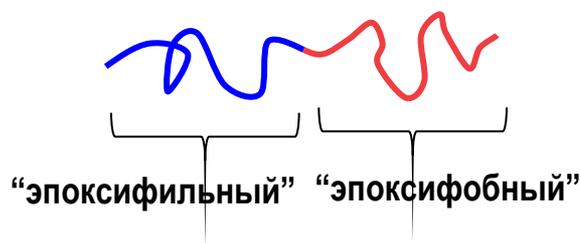
Fatigue Resistance of the Composite Epoxy System with and without Toughened Epoxy Resin



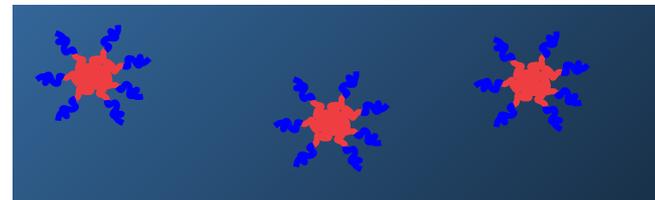
FORTEGRA™ 100

Модификатор прочности

Технология блок-сополимера

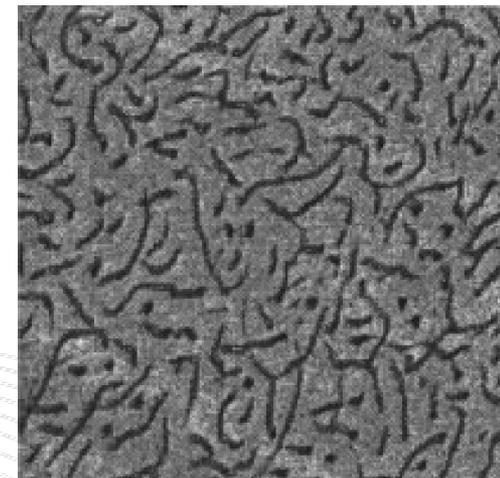


Добавление в
эпоксидную
рецептуру и
отверждение



Самоорганизующийся процесс

- Зависит от
 - Рецептуры: тип отвердителя, количество наполнителя и т.п.
 - Условия отверждения: температура, время и т.д.



FORTEGRA™ 100

Модификатор прочности

100% прочностная добавка

EEW: отсутствует

Вязкость: 3,000 – 4,000 mPa.s при 25°C

Прозрачная заливка (2 часа при 90°C + 4 часа при 150°C)	Контроль	Образец
Эпоксидная смола D.E.R.™ 330	43.1	49.3
Ангидридный отвердитель	45.9	44.7
FORTEGRA 100 модификатор прочности	0	5
Вязкость эпоксидного компонента	9000	8000
Температура стеклования [°C]	142	140
Ударная вязкость K_{Ic} [Pa \sqrt{m}] ASTM D-5045	0.61-0.77	1.57

FORTEGRA™ 100

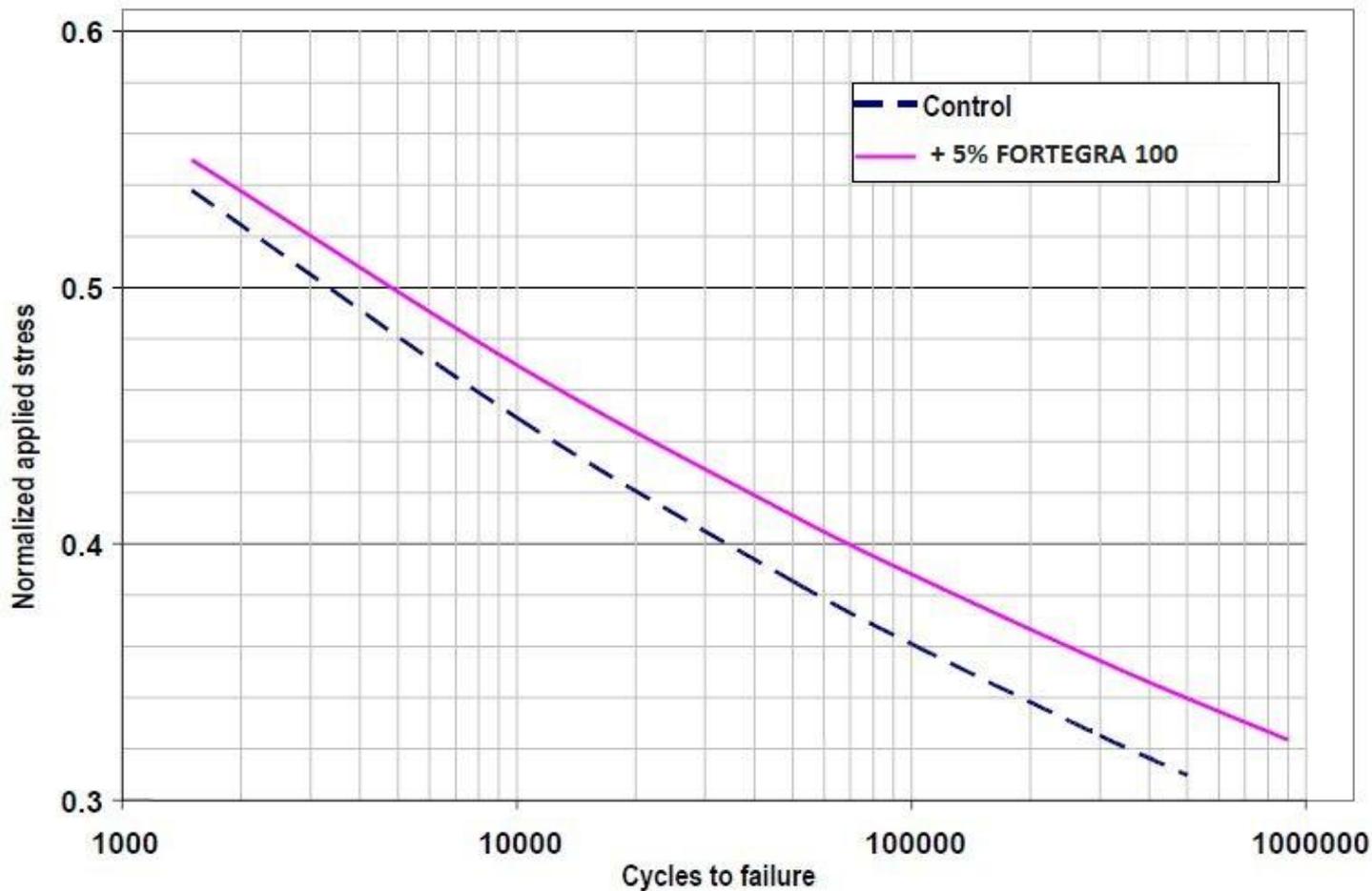
Модификатор прочности

6-слойный стеклопластик (24 часа при 90°C)	Контроль	Образец
Формулированная смола	76.3	73.1
Аминный отвердитель	23.7	21.9
FORTEGRA 100 модификатор прочности	0	5
Вязкость эпоксидного компонента	1400	1600
Температура стеклования[°C]	86	84
Энергия разрушения G_{Ic} [J/m ²] ASTM D-5528		
Усталость материала	См. график	
Модуль сдвига(GPa) Линейка, ± 45° laminate	7.8	7.4

FORTEGRA™ 100

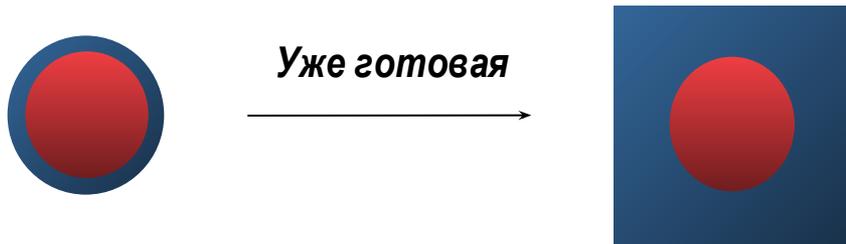
Модификатор прочности

Fatigue Resistance of the Composite Epoxy System with and without Toughened Epoxy Resin



ударопрочная эпоксидная смола

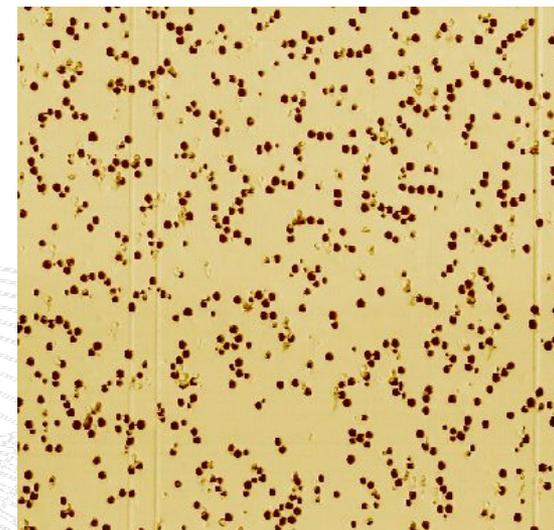
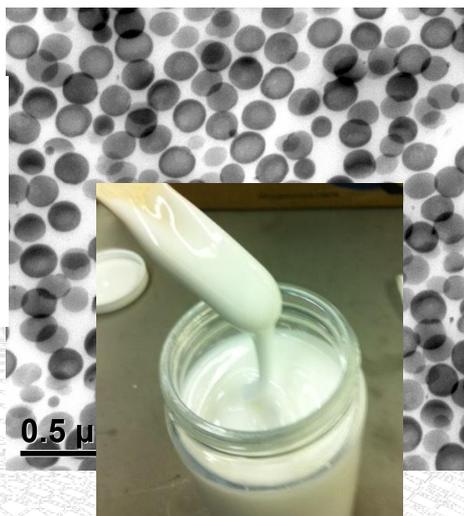
Технология ядро-оболочка



Вторая фаза – диспергированные частицы – уже готовы



Уникальная
технология
диспергирования
Dow





Performance Division

FORTEGRA™ 301



ударопрочная эпоксидная смола

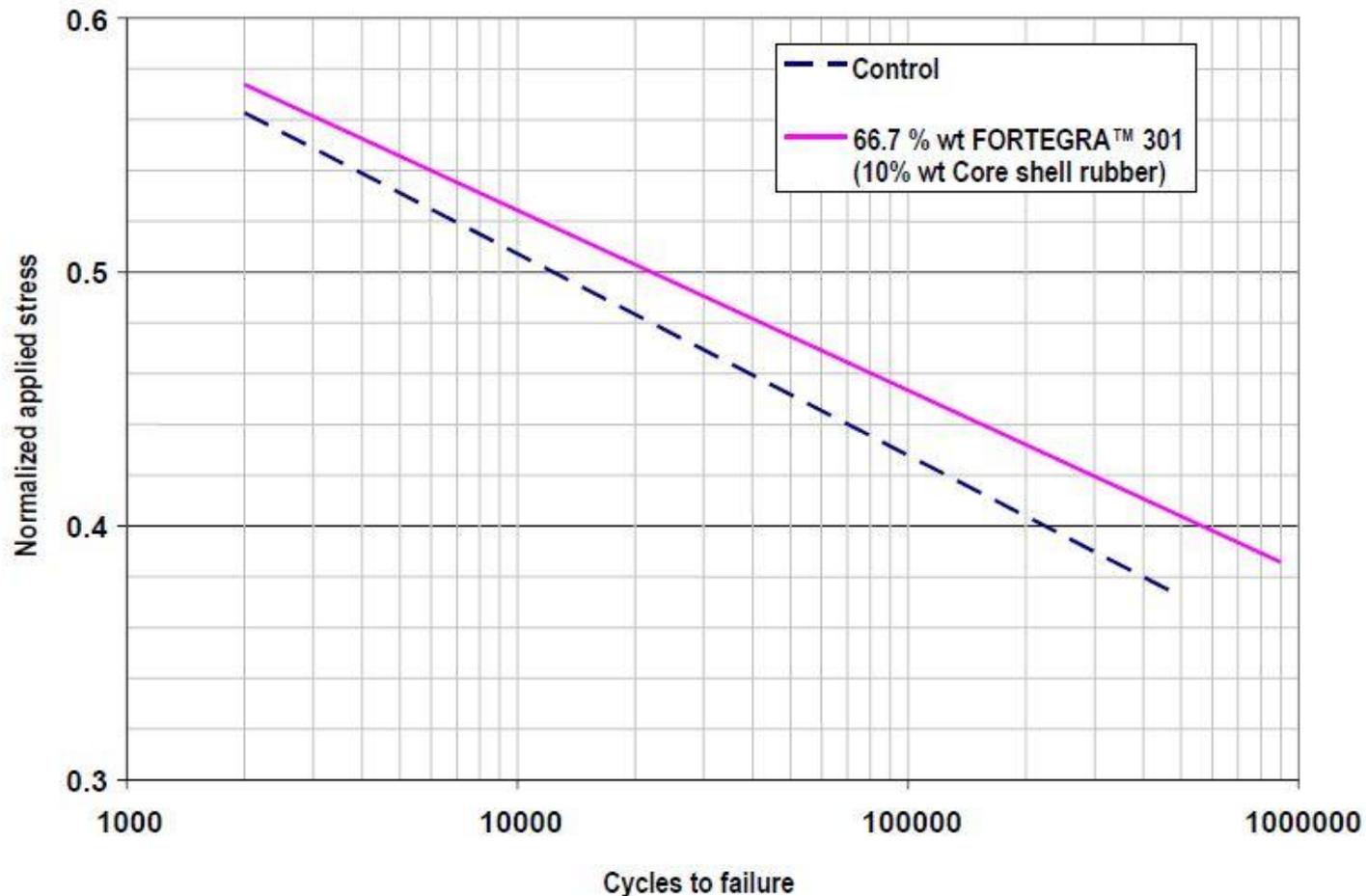
85% Свободная жидкая эпоксидная смола
 15% Каучук ядро в оболочке Core Shell Rubber (CSR)
 EEW: 206 – 216 gr/eq
 Вязкость: 68,000 – 72,000 mPa.s @ 25°C
 3,000 – 4,000 mPa.s @ 50°C

Прозрачная заливка (7 часов при 70°C)	Контроль	Образец
Формулированная эпоксидная смола	76.3	39.2
Аминный отвердитель	23.7	22.5
FORTEGRA 301 ударопрочная эпоксидная смола	0	33.3
Вязкость эпоксидного компонента	1400	2200
Температура стеклования [°C]	93	82
Ударная вязкость K_{Ic} [Pa √ m] ASTM D-5045	0.75-0.85	3.4-3.7
8 слойный стеклопластик (7 часов при 70°C)	Контроль	Образец
Температура стеклования [°C]	86	80
Энергия разрушения G_{Ic} [J/m ²] ASTM D-5528	820-1060	1360-1620
Усталость материала	См. график	
Модуль сдвига (GPa) Линейка, ± 45° laminate™	7.8	7.3

FORTEGRA™ 301

ударопрочная эпоксидная смола

Fatigue Resistance of Epoxy Systems with and without Toughened Epoxy Resin



FORTEGRA™

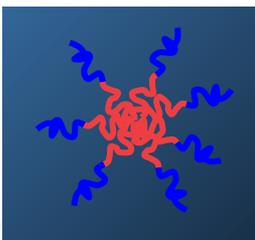
упрочнение эпоксидных составов

FORTEGRA™ 100 series



Самоорганизующийся
Блок сополимер

При
отверждении



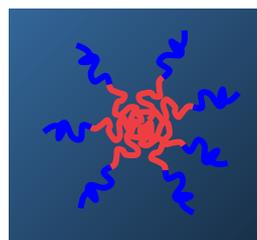
20 – 100 nm

FORTEGRA™ 201



Аддукт CTBN-LER

При
отверждении



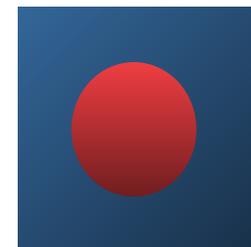
1 – 2 μm

FORTEGRA™ 301



Каучук ядро в оболочке

Уже готовая



300 nm

Вязкость
У контроля 1400

1600

2800

2240

Легче в
использовании

Перечень марок Fortegra

FORTEGRA™ 100 series (блок - сополимер)	FORTEGRA 100	100% BCP	FORTEGRA 100
	FORTEGRA 102	50% BCP in LER	FORTEGRA 383-50
	FORTEGRA 104	12% BCP in SER	FORTEGRA 664-12

FORTEGRA 200 series (аддукт CTBN-LER)	FORTEGRA 201	40% CTBN (в аддукте)	N/A
---	---------------------	----------------------	------------

FORTEGRA 300 series (каучук ядро в оболочке- CSR)	FORTEGRA 301	15% CSR in LER	N/A
--	---------------------	----------------	------------

5 – 10% упрочнителя,

Что это значит?

FORTEGRA 100 □ 5% вес. в рецептуре

FORTEGRA 201 □ 12.5% - 25% вес. в рецептуре

FORTEGRA 301 □ 33% - 66% вес. в рецептуре

Увеличивается надежность и долговечность!!!

Устойчивость к (неожиданным) воздействиям

- Ударная вязкость K_{Ic}

Устойчивость к постоянным циклическим нагрузкам

- Стойкость к усталости



3 семейства упрочняющих добавок

- Основаны на трех разных технологиях
- Разный эффект усиления
- Различная вязкость

Области применения:

Композиты
(Порошковые) Покрытия
Заливки
Напольные покрытия





Performance Division



Контакты



ЗАО "НЕО Кемикал"

Юлия Ташкинова

tashkinova@neochemical.ru

(8313) 32-06-74, 33-68-68, 32-59-63

Дау Юроп, Московское Представительство

Дмитрий Белобородов

dbeloborodov@dow.com



Dow Europe GmbH

Toine Dinnissen

tdinnissen@dow.com



Mechanical Properties Comparison

	Black Steel	Stainless Steel 316	Hastelloy® C	GRP (Mat & Roving)
Density [gr/cm ³]	7.8	7.9	8.9	1.5
Tensile Modulus [GPa]	207	193	180	10-15
Tensile Strength [MPa]	450	590	550	120-250
Heat Conductivity [W/m°C]	46	15	12	0.2
Thermal Expansion Coefficient [mm/mm °C]x10-6	12	16	12	23

	PE	PP	PVC	PVDF	GRP
Density [gr/cm ³]	0.95	0.90	1.4	1.75	1.5
Tensile Modulus [MPa]	80	80-130	300-350	1200	10,000-15,000
Tensile Strength [MPa]	30	30	60	50	120-250
Heat Distortion Temperature [°C]	40	45	75-100	90	100-200

All data are typical data and not to be construed as specifications

Fibre Reinforced Composites

Property	Epoxy	Unsaturated Polyester (UPR) and Epoxy Vinyl Ester Resin (EVER)	Phenolic
Cure mechanism	Polymerization of resin plus hardener	Catalytic copolymerization	Condensation Polymerization (produces water)
Wet impregnation, typical system	Liquid resins plus amine or other hardeners	Styrene-modified resins plus peroxide catalysts	Liquid phenolics plus acid catalysts
Cure temperature (°C)	25-150	25-100	25-170
Typical cure time (min)	60-180	10-60	60-180
Stability of resin (alone)	Excellent	Fair	Poor
Cure-shrinkage of system	Low (2-3%)	High (6-8%)	High
Adhesion to metal	Excellent	Fair	Fair
Physical properties of cured laminate	Excellent	Excellent	Excellent/Bad (best heat resistance, most brittle)

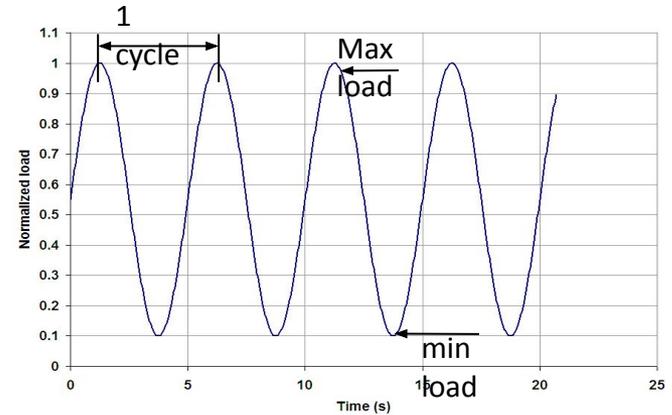


All data are typical data and not to be construed as specifications

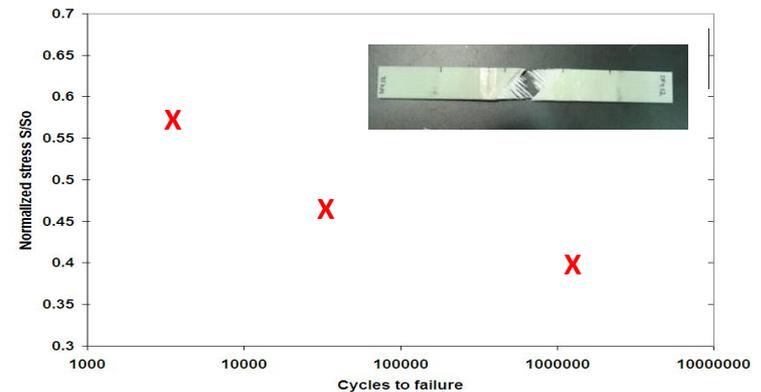
Fatigue Testing

1. Run standard tensile testing and determine the stress at break (S_{BREAK})

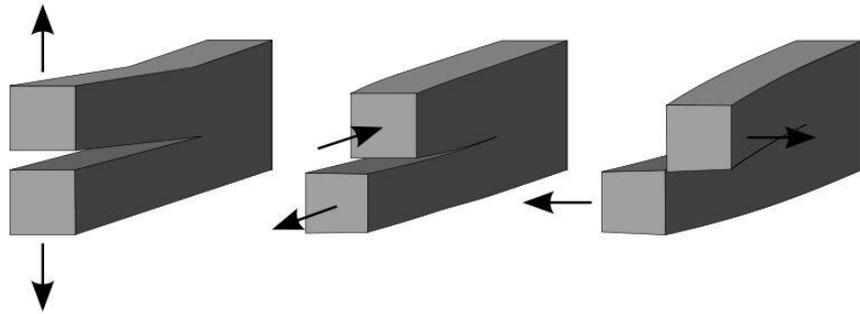
2. Run fatigue test series at a fraction of the maximum stress the specimen could withstand (S)
 - Sinusoidal loading in tension-tension
 - $R = \text{min. load} / \text{max. load} = 0.1/1 = 0.1$
 - Test Frequency = 5 Hz
 - 4" gauge length



Record the amount of cycles after which the specimen fails



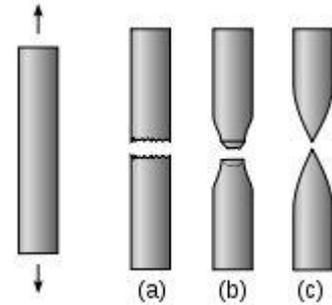
Back-up Fracture-modes



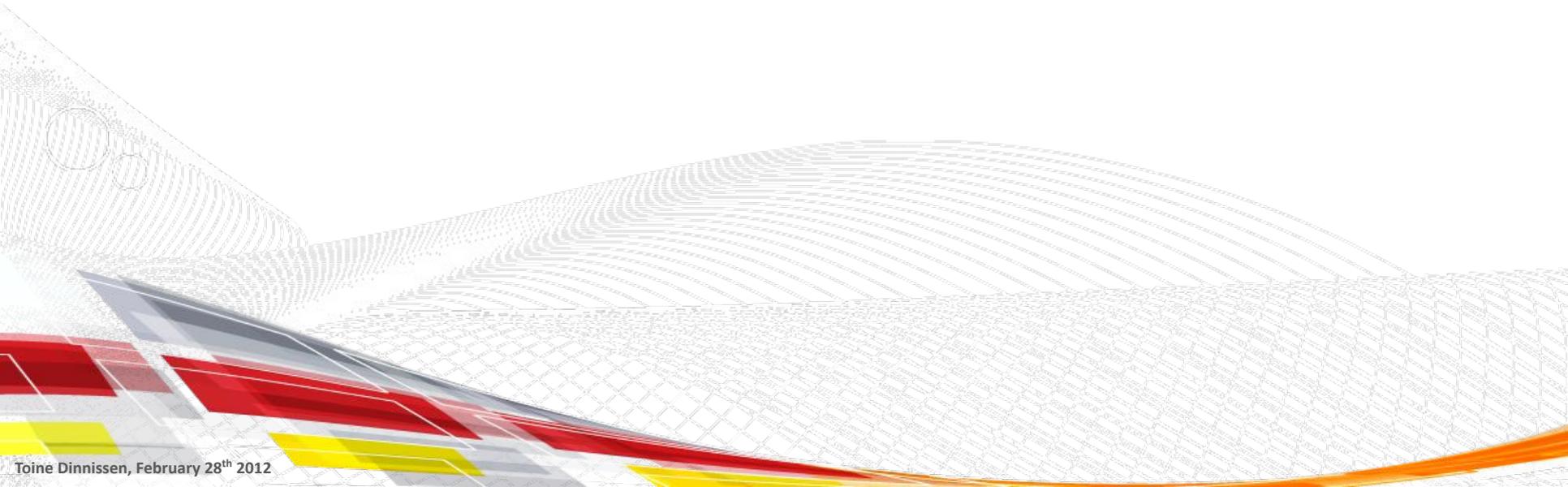
Mode I:
Opening

Mode II:
In-plane shear

Mode III:
Out-of-plane shear

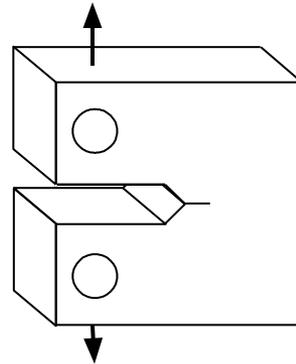


Schematic appearance of round metal bars after tensile testing.
(a) Brittle fracture
(b) Ductile fracture after local necking
(c) Completely ductile fracture

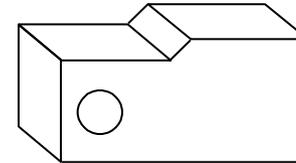


Compact Tension Testing of Epoxies

ASTM Standard D 5045)



fracture
→



(plane strain)

Stress intensity factor

$$K_{1c} = \frac{P_{\max}}{BW^{1/2}} f(a/W)$$

P_{\max} = load at failure

B = sample thickness

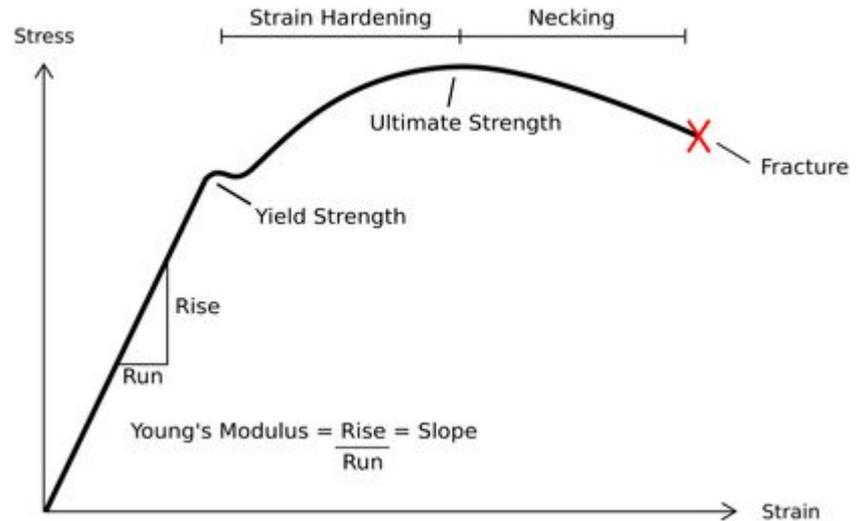
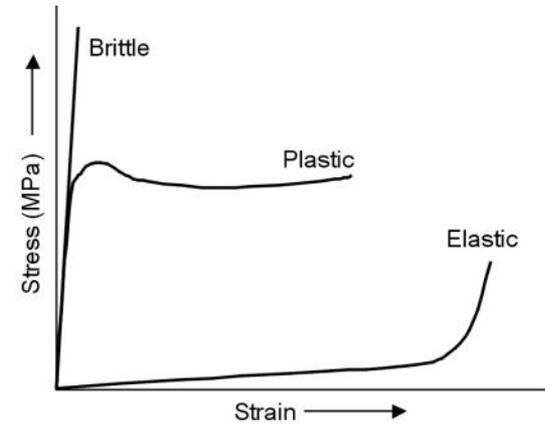
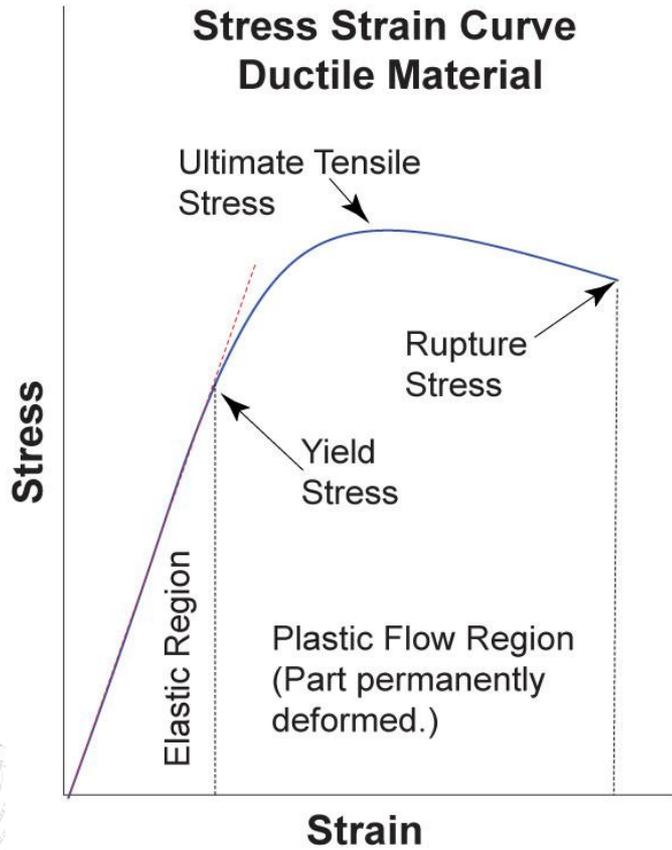
W = length

a = crack length

$f(a/w)$ is geometry dependent

Strain energy release rate

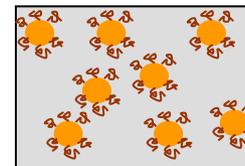
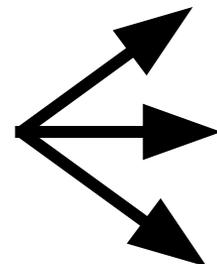
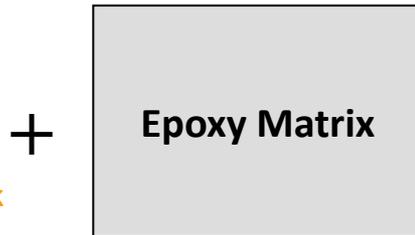
$$G_{1c} = \frac{K_{1c}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad \text{proportional to fracture toughness (J/m}^2\text{)}$$



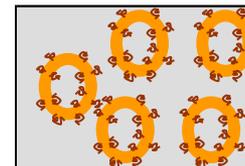
Amphiphilic block co-polymer self-assembly



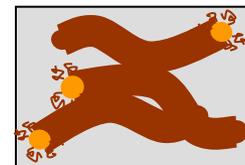
Amphiphilic block copolymer toughening phase



Spherical micelle

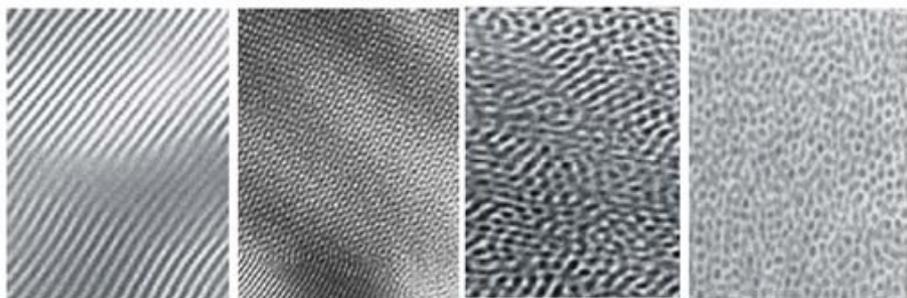


Vesicle



Wormlike micelle

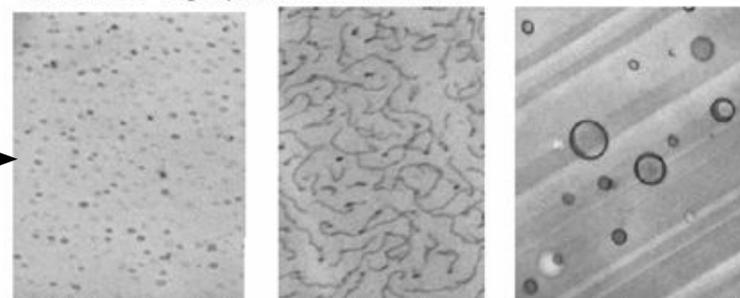
High Block Copolymer Concentration



lamellae gyroid hexagonally packed cylinders spheres 100 nm



Low Block Copolymer Concentration



spherical micelles 100 nm wormlike micelles 100 nm vesicles 200 nm