

## Оценка времени отверждения полимерных композиционных составов по деформационным свойствам

А.С. Кононенко А.С., профессор, д-р техн.наук, доцент  
(ФГОУ ВПО «Московский государственный технический университет  
им. Н.Э. Баумана», Москва,  
тел.: 8 (926) 147-17-50, E-mail: as-kononenko@yandex.ru)

К.Г. Дмитраков, аспирант  
(ФГБОУ ВПО «Российский государственный аграрный университет  
– МСХА им. К.А. Тимирязева», Москва,  
тел.: 8 (985) 704-71-43, E-mail: kosdmi@yandex.ru)

**Аннотация.** *Сделан обзор полимерных составов холодного отверждения, применяемых при ремонте сердцевин радиаторов системы охлаждения ДВС. Представлены результаты исследований деформационных свойств составов холодного отверждения (влияние времени отверждения, толщины слоя полимера и температуры на изменение общей, остаточной и высокоэластической деформаций, определяющих упругие свойства полимеров).*

**Ключевые слова:** *холодная сварка, состав холодного отверждения, наноматериалы, нанотехнологии, герметичность.*

Полимерные композиционные материалы получили широкое применение в различных областях промышленности: в автомобилестроении, авиации, судостроении, космонавтике, строительстве, сельском хозяйстве, бытовой технике, медицине. Следует отметить, что композиты обладают рядом преимуществ, а именно - высокой герметизирующей способностью, адгезионной прочностью, малой усадкой, стойкостью к химическим и физико-механическим воздействиям в широком спектре, а также стойкостью к старению и вибрационным нагрузкам [1].

Благодаря своим качествам, полимерные материалы не только служат сырьем для производства, но и материалом для ремонтно-восстановительных работ. Полимеры, как правило, нейтральны к основному материалу, не оказывают физических и химических воздействий, сохраняя его первоначальную структуру.

Так, решая вопрос восстановления герметичности сердцевин радиаторов ДВС, - наиболее распространенного дефекта, возникающего по причине усталостного или аварийного разрушения, мы в первую очередь обращаем внимание на технологию восстановления, которая должна обладать рядом конкурентных преимуществ от всех ранее известных. Остановимся на одном из перспективных, на наш взгляд, направлений – это восстановление полимерными композициями.

Полимеры обладают не только вышеперечисленными преимуществами, но и позволяют в значительной степени сократить расходы в денежном и временном эквиваленте всего технологического процесса из-за простоты своего использования, что немаловажно.

Механические характеристики полимерных композиционных материалов в значительной степени зависят от свойств наполнителя, но решающее влияние оказывают свойства полимерного связующего. Полимерное связующее создает однородную структуру материала, способствует распределению усилия между наполнителем, предотвращает образование и развитие трещин. Механические свойства полимера, такие

как жесткость, прочность, пластичность, ударная вязкость, зависят от свойства связующего. В комплексе правильно подобранные компоненты (наполнитель и связующие) определяют физико-механические и химические свойства полимера в целом [2].

В настоящее время связующим веществом для получения полимерных композиционных материалов широко используются эпоксидные смолы ЭД-16 и ЭД-20 содержащие соответственно 16-18% и 19-22% эпоксидных групп. Неотвержденные эпоксидные смолы в чистом виде имеют цвет от желтого до светло-коричневого и консистенцию от вязко-текучего до твердого стеклообразного состояния [1].

Отверждение эпоксидных смол обеспечивается за счет химического взаимодействия с внедренными отвердителями. Наиболее распространенными типами отвердителей являются: ангидриды, фенолы, соединения каталитического типа, первичные и вторичные амины, диамины, полиамины и их смеси. При подборе отвердителя учитывают как свойства самого отвердителя (продолжительность отверждения, вязкость, жизнеспособность, тепловыделение, усадка при отверждении, токсичность), так и ожидаемые свойства получаемого полимера (деформационно-прочностные и адгезионные свойства, теплостойкость, химическая стойкость и ряд других свойств). Выбор отвердителя зависит от назначения полимерного материала, восстанавливаемой поверхности и условий эксплуатации [3,4].

Эпоксидные полимеры являются хрупкими матрицами, поэтому они требуют дополнительного модифицирования. В качестве модификаторов могут использоваться полиамиды, эластомеры, полиметилметакрилат, полиэтилентерефталат, сополиэфиры и ряд других материалов. При выборе модификатора важно учитывать совместимость с многокомпонентной структурой материала. Для получения максимального модифицирующего эффекта необходимо сильное адгезионное взаимодействие между матрицей и внедряемыми компонентами, за счет межфазных химических связей, т.е. функциональные группы модификатора должны обладать способностью вступать в реакцию с одним из компонентов отверждающейся системы [1].

Изучая оказываемое воздействие модификатора на полимерный состав, были выполнены экспериментальные исследования по определению деформационных свойств составов, характеризующих герметизирующую способность материала. Оценка оказываемого воздействия производилась путем сравнения экспериментальных значений исходного и модифицированного составов.

Для выполнения исследований были выбраны базовые двухкомпонентные полимерные материалы на эпоксидной основе: «Алмаз пресс» (ТУ 2252-002-539142214-2010, Россия) (далее – Алмаз) и Rohipol (Аргентина). Выбранные составы получили широкое распространение на российском рынке и обладают достаточно высокими эксплуатационными показателями. По заявлению заводов-изготовителей они стойки к рабочим жидкостям, вибрационным нагрузкам, старению и коррозии.

В качестве модификаторов были выбраны наночастицы бемита и фуллереновой сажи.

Бемит производства ГНУ ГОСНИТИ представляет собой порошок ультрадисперсной кристаллической гидроокиси окиси алюминия  $\gamma\text{-AlO(OH)}$ , состоящего из волокон нанометровых размеров. Диаметр единичного волокна составляет около 10 нм, длина – 50-100 нм. К основным преимуществам бемита можно отнести высокую степень дисперсности, стабильность, однородность гранулометрического состава, чистоту

(содержание основного вещества – 99,99%) и химическую активность основного компонента – все это обеспечивает значительную удельную поверхность сорбции. Фуллереновая сажа обладает высокой прочностью, химической стабильностью, что позволяет ее эффективно применять при модифицировании полимерных композиций [5].

Оптимальные пропорции смешивания полимерных составов с наноматериалами были определены экспериментальным путем: 100:1 (бемит) и 1000:1 (фуллереновая сажа).

Смешивание исходного состава и наномодификатора производили вручную с последующим воздействием ультразвукового поля при частоте 22 кГц в течение 60 с. Ультразвуковое воздействие обеспечивает равномерное перемешивание в объеме слоя исходного состава, приводит к разрушению частиц агломератов и эффективному уплотнению материала на ранних стадиях прессования, снижая межчастичное и пристенное трение.

Деформационные свойства составов холодного отверждения определяли на модернизированном твердомере типа ТП, воздействием на них цилиндрического индентора диаметром 10 мм, путем создания давления, равного 10 МПа. На образцы в виде цилиндрических стальных дисков диаметром 30 и высотой 5 мм наносили покрытия данных составов толщиной 200, 500, 1000 и 1500 мкм. Время выдержки нанесенных покрытий при температуре 20 С изменялось от 1 до 36 часов. Время нагружения (60 с) измеряли секундомером, толщину покрытия определяли с помощью индикаторной головки МИГ-1М с ценой деления 0,001 мм.

Общую деформацию определяли по уравнению:

$$\Delta_0 = h_0 - h_1, \dots \dots \dots (1)$$

где  $h_0$  и  $h_1$  – толщина покрытия до и после нагружения.

Остаточная или необратимая деформация, мм

$$\Delta_1 = h_0 - h_2, \dots \dots \dots (2)$$

где  $h_2$  – толщина покрытия после снятия нагрузки.

Высокоэластическая (обратимая деформация), мм

$$\Delta_2 = h_2 - h_1, \dots \dots \dots (3)$$

Исследования показали, что при увеличении времени полимеризации общая и остаточная деформации снижаются, высокоэластическая увеличивается (рис. 1). Общая, остаточная и высокоэластическая деформации композита Алмаз после 4 ч стабилизации при температуре +20 °С и толщине исследуемого слоя в 200 мкм соответственно составили 186, 177 и 9 мкм. После 12 ч стабилизации его общая, остаточная и высокоэластическая соответственно составляли 64, 49 и 15 мкм. При дальнейшем увеличении времени стабилизации заметных изменений деформационных свойств не наблюдалось, поэтому было принято считать 12-часовой интервал временем полной стабилизации полимерной матрицы.

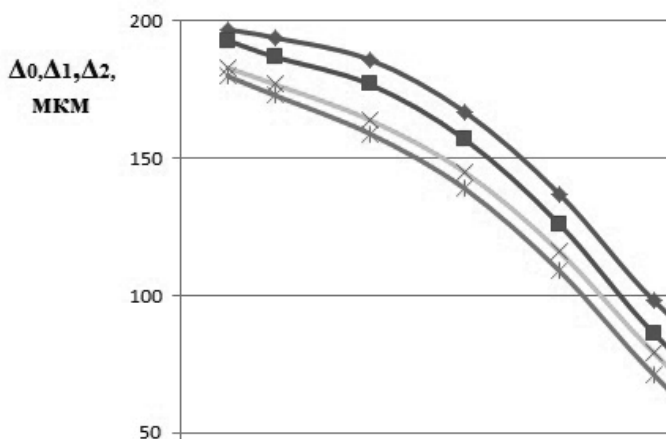


Рис. 1. Зависимости общей (D0), остаточной (D1) и высокоэластической (D2) деформаций составов с толщиной слоя 200 мкм от времени полимеризации ( $\tau$ ): 1,2,3 и 4,5,6 - (D0), (D1), (D2) соответственно для составов Алмаз и Poxipol.

Значения общей, остаточной и высокоэластической деформации для полимера Poxipol после 4 ч стабилизации при температуре + 20 °С и толщине исследуемого слоя в 200 мкм соответственно составили 164, 159 и 5 мкм. Время полной стабилизации оказалось аналогичным, как и у предыдущего состава - 12 ч, значения для вышеуказанных деформационных свойств соответственно равны 49, 40 и 9 мкм.

Проведенные исследования показали, что характер стабилизации деформационных свойств напрямую зависит от толщины исследуемого полимерного слоя. Аналогичные исследования были проведены при толщине слоя в 500, 1000 и 1500 мкм. Так, при толщине слоя 1500 мкм (рис. 2) полная полимеризация наступила через 14 ч. При этом значения общей, остаточной и высокоэластической деформации для состава Алмаз составили 227, 162 и 65 мкм, а для Poxipol – 213, 161 и 52 мкм соответственно.

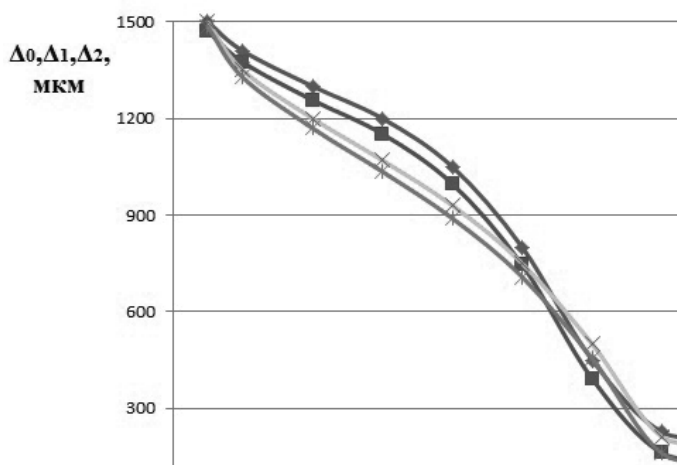


Рис. 2. Зависимости общей (D0), остаточной (D1) и высокоэластической (D2) деформаций составов с толщиной слоя 1500 мкм от времени полимеризации ( $\tau$ ): 1,2,3 и 4,5,6 - (D0), (D1), (D2) соответственно для составов Алмаз и Poxipol.

Анализ результатов экспериментов дает основание полагать, что с увеличением толщины наносимого полимерного слоя происходит увеличение времени полной стабилизации и смещение точки начала активной полимеризации во временном интервале, приобретая слабовыраженный характер. Следует отметить, что время полимеризации состава Алмаз превышает этот показатель у Rохіrol. Это говорит о том, что состав Rохіrol можно раньше подвергать механическим воздействиям после нанесения на восстанавливаемую поверхность.

После серии выполненных исследований базовых составов произвели сравнительные эксперименты для наномодифицированных составов. Исследования при толщине полимерного слоя 200 мкм и температуре +20 °С показали, что общая деформация составов Алмаз и Rохіrol, наномодифицированных частицами бемита, оказалась ниже, по сравнению с базовыми составами, соответственно на 7 и 8,8%, остаточная деформация - на 10,5 и 14,7%, высокоэластическая деформация показала увеличение на 5 и 11% соответственно.

Модифицирование составов Алмаз и Rохіrol частицами фуллереновой сажи аналогично показало снижение общей деформации на 8,2 и 9,4%, остаточной - на 12,3 и 15%, при этом высокоэластическая деформация увеличилась на 4,9 и 8,2%.

Наибольшее воздействие на изменение деформационных свойств матрицы исследуемых полимеров оказала фуллереновая сажа. Это вызвано скорее тем, что частицы фуллереновой сажи по сравнению с частицами бемита имеют меньшие размеры и обладают высокой поверхностной энергией. За счет малой величины частиц фуллереновой сажи обеспечивается наиболее полное смешивание с основным составом и образование прочных межмолекулярных связей.

Исследования также показали, что при наномодифицировании происходит увеличение скорости наступления полной полимеризации составов на 17-21% при температуре + 20 °С (рис. 3). Время полимеризации составов Алмаз и Rохіrol, модифицированных частицами бемита, снизилось на 2,3 и 2,0 ч, фуллереновой сажой на 2,5 и 2,2 ч соответственно.

Определение скорости полимеризации составов производилось в различных температурных диапазонах с целью определения величины оказываемого воздействия модификаторов и температурного режима на полимер.

Исследования проводились на образцах толщиной 200 мкм, которые нагревали в сушильно-стерилизационном шкафу ШСС-80п до + 100 °С. Замеры времени полного отверждения производились в разных температурных диапазонах, через каждые + 20°С. При увеличении температуры с + 20 до + 100°С время полимеризации базовых составов в значительной степени сократилось. Так, время полной полимеризации при +20°С составов Алмаз и Rохіrol находилось в диапазоне 12 часов, с увеличением температуры до +100 °С для состава Алмаз оно составило 4 ч, а для Rохіrol – 3,4 ч.

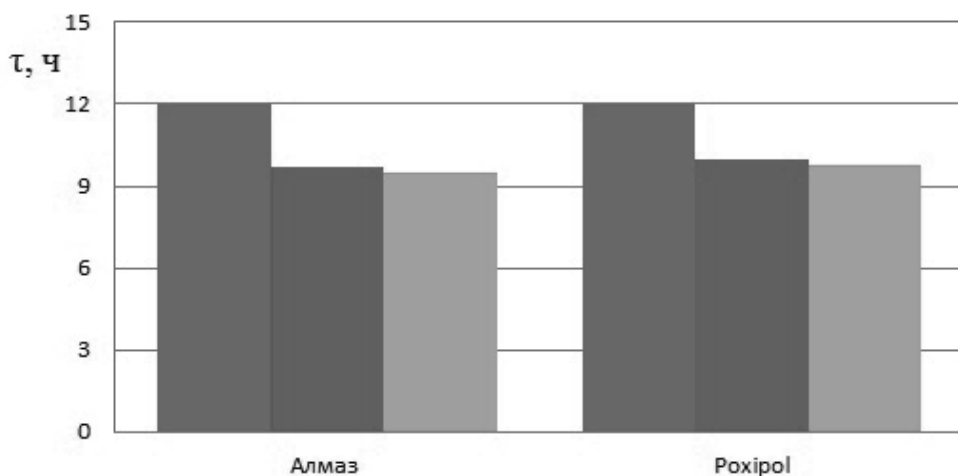


Рис. 3. Влияние нанонаполнителей на время полной полимеризации составов ( $\tau$ ) при температуре 20 °С.

Исследования модифицированных составов Алмаз и Рохірол частицами бемита, при толщине исследуемого слоя 200 мкм и температуре + 100°С, показали, что время полной полимеризации сократилось по сравнению с базовыми составами соответственно на 7,5 и 5%. При аналогичных условиях время полной полимеризации модифицированных составов Алмаз и Рохірол частицами фуллереновой сажи сократилось на 15% и 11,8% соответственно (рис. 4). Анализ результатов исследования показал, что при увеличении температуры нагрева влияние наномодификаторов на время полимеризации базовых составов снижается, что, скорее всего, связано с положительным влиянием повышения температуры на изменение этого параметра.

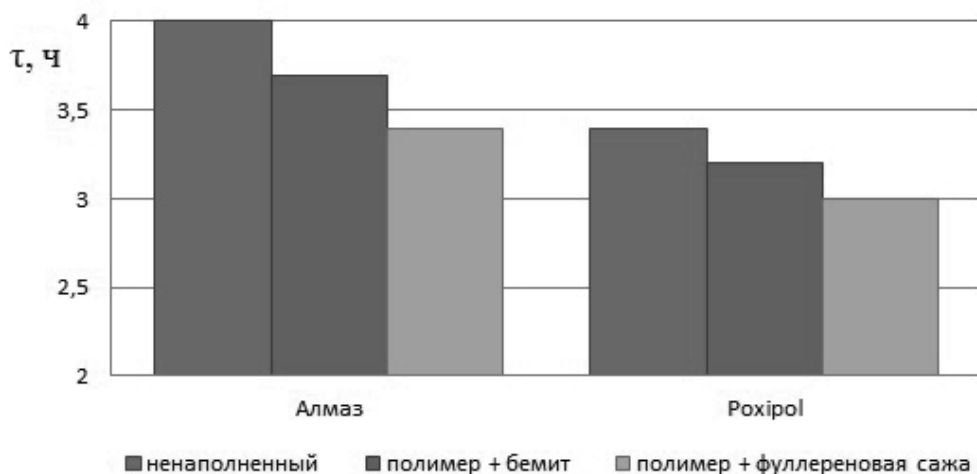


Рис. 4. Влияние нанонаполнителей на время полной полимеризации составов ( $\tau$ ) при температуре 100 °С.

Таким образом, деформационные свойства и время полимеризации полимерных составов во многом зависят от температурного режима, толщины наносимого полимерного слоя на восстанавливаемую поверхность и типа внедряемого в матрицу состава модификатора. За счет наномодифицирования достигается снижение времени полной

полимеризации составов до 21%, а также улучшаются деформационные свойства. Правильно подобранная концентрация и тип наполнителя позволяют качественно улучшить физико-механические свойства состава, а также оказывать влияние на изменение одних свойств, не ухудшая другие. Поэтому составы, используемые при восстановлении герметичности радиаторов, рекомендуется предварительно наномодифицировать для достижения желаемого результата.

### Литература

Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов, М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 69 с.

Ли Р.И. Технологические аспекты повышения эффективности восстановления корпусных деталей автотракторной техники эластомерами [Текст] / Р. И. Ли, Ф. А. Кирсанов // Труды ГОСНИТИ. - М.: Изд-во ГОСНИТИ, 2014. - Т. 114. – С. 100-103.

Кононенко А.С. Восстановление радиаторов / А.С. Кононенко Р.В. Киселев // Сельский механизатор. – ISSN 0131-7393. – 2004. – № 6. – С. 22–23.

Балабанов В.И. Восстановление работоспособности ДВС в процессе эксплуатации [Текст] / В.И. Балабанов // Автомобильная промышленность, 1996, № 8, – с.16–18.

Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. - М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

### Hardening time evaluation of polymer composite structures in deformation properties

Al. Kononenko, professor, PhD (Eng)

(Federal State Educational Establishment of Higher Professional Education «Moscow state technical university named after N.E. Bauman», Moscow, tel. 8 (926) 147-17-50, E-mail: as-kononenko@yandex.ru)

K. Dmitrakov, postgraduate student,

(Federal State Educational Establishment of Higher Professional Education «Russian State Agricultural University- Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev», Moscow, tel. 8 (985) 704-71-43, E-mail: kosdmi@yandex.ru)

*Annotaiton. The article overviews cold-hardening polymer compositions used to repair of radiator cores in the engine cooling system. The author provides the research results of deformation properties of cold-hardening compositions (the influence of hardening time, the thickness of the polymer layer and the temperature on the change in total, residual, and superelastic strain determining the elastic properties of polymers).*

*Keywords: cold welding, cold hardening composition, nanomaterials, nanotechnologies, leaktightness.*

### References

Alent'yev A.Yu., Yablokova M.Yu. Binders for polymer composites, M.: MGU name Lomonosova M.V., 2010. 69 p.

Li R.I. Technological aspects of efficiency increasing in recovering automotive engineering body parts by elastomers [Text] / R.I. Li, F.A. Kirsanov // Trudy GOSNITI. – М.: GOSNITI, 2014. - Т. 114. – Pp. 100-103.

Kononenko A.S. Radiator repairs / A.S. Kononenko, R.V. Kiselev // Agricultural mechanic. – ISSN 0131-7393. – 2004. – № 6. – Pp. 22–23.

Balabanov V.I. Repair of engines in during operation [Text] / V.I. Balabanov // Automotive industry, 1996, № 8,– Pp.16–18.

Gusev A.I. Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology / A.I. Gusev. – M.: Fizmatlit, 2005. – 416 p.