

# Analiza fizykochemiczna samorozgrzania kompozytów epoksydowo-szklanych utwardzanych nowolakiem

Andrzej KATUNIN – Instytut Podstaw Konstrukcji Maszyn, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska; Katarzyna KRUKIEWICZ – Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 12, 1326-1331

## Wstęp

Kompozyty polimerowe znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach nauki i przemysłu. Postępy w łączeniu materiałów i w procesach technologicznych stworzyły możliwości stosowania ich w zaawansowanych konstrukcjach inżynierskich, takich jak turbiny, łopatkę śmigieł helikopterów i siłowni wiatrowych, elementy silników turboodrzutowych, karoserie samochodów. Takie zastosowania wymagają dokładnego poznania właściwości i zachowania kompozytów polimerowych już na etapie rozwoju koncepcji i procesu projektowania. Zachowanie tych materiałów powinno być dokładnie zbadane w różnych warunkach otoczenia i obciążenia. Procesy degradacji polimerów i kompozytów polimerowych są bardzo czułe na warunki otoczenia (np. zmiany temperatury, wilgotności), które mogą powodować nieodwracalne zmiany strukturalne, a często znacznie intensyfikować proces degradacji.

Według makroskopowej termomechanicznej definicji, efekt samorozgrzania występuje wtedy, gdy element wykonany z materiału zawierającego polimer jest poddany intensywnym cyklicznym obciążeniom i, ze względu na lepkosprężystą naturę większości polimerów stosowanych w budowie maszyn, amplitudy naprężeń i odkształceń wynikowych są niewspółfazowe, co powoduje występowanie histerezy. Podczas tego procesu duża część energii mechanicznej jest rozpraszana w postaci ciepła. Uwzględniając fakt, że badane materiały charakteryzują się małymi wartościami współczynnika przewodności cieplnej, generowane ciepło kumuluje się w strukturze i temperatura samorozgrzania wzrasta. Z punktu widzenia eksploatacji elementów polimerowych, istnieją pewne charakterystyczne temperatury (np. krytyczna temperatura samorozgrzania [1], temperatura zeszklenia), których wzrost powoduje inicjację uszkodzeń struktury, co wymaga usunięcia tych elementów z eksploatacji lub ich zamiany.

Występowanie efektu samorozgrzania w materiałach o osnowie polimerowej może być też zdefiniowane z punktu widzenia molekularnej interakcji termokinetycznej. Na podstawie tej definicji, wzrost temperatury jest spowodowany tarciami pomiędzy pojedynczymi cząstkami i łańcuchami polimerowymi. Opór wynikający z tarcia może być zinterpretowany jako tłumienie wiskotyczne w skali makro. Wzrost temperatury wzmagą ruch cząstek (w świetle ruchów Browna) i obniża wartości właściwości mechanicznych w wyniku degradacji połączeń strukturalnych pomiędzy cząstkami i łańcuchami polimerowymi.

Zainteresowanie efektem samorozgrzania, występującym w polimerach i kompozytach polimerowych, wzrosło w ostatnim dziesięcioleciu. Badacze testowali różne polimery w różnych warunkach obciążenia i otoczenia. Autorzy pracy [2] przedstawili badania teoretyczne i eksperymentalne przeprowadzone na próbkach z poliakrylonitrylu-butadienu-styrenu w próbie rozciągania podczas występowania efektu samorozgrzania. Wyniki badań analizy termomechanicznej polimerów i kompozytów polimerowych zostały przedstawione także w [3]. Efekt samorozgrzania ma znaczący

wpływ na zmęczenie polimerów i kompozytów polimerowych obciążanych cyklicznie. W przypadku, gdy temperatura samorozgrzania nie osiąga stanu ustalonego przy relatywnie małych wartościach, efekt ten dominuje w procesie zmęczenia, co znacznie intensyfikuje degradację strukturalną tych materiałów. Wyniki badań przedstawione w [4 ÷ 6] potwierdzają decydującą rolę efektu samorozgrzania w procesach zmęczenia.

Wcześniejsze badania w zakresie opisu efektu samorozgrzania obejmowały rozwój modeli teoretycznych i badania eksperymentalne [7, 8] z uwzględnieniem różnych warunków obciążenia. Dla udowodnienia nieodwracalności procesu degradacji mechanicznej kompozytów polimerowych przeprowadzono badania eksperymentalne. Na potrzeby poprawnego opisu wyników eksperymentalnych przedstawiono reakcje chemiczne zachodzące podczas występowania efektu samorozgrzania i zmęczenia cieplnego. Podejście łącznej analizy zjawisk w skali mikro-makro pozwala na lepsze zrozumienie i przedstawienie pełnego opisu wymienionych procesów.

## Wprowadzenie teoretyczne

Zjawisko samorozgrzania w materiałach o osnowie polimerowej może być modelowane jako sprzężone zagadnienie termolepkosprężystości, które można rozpatrywać na podstawie zasady superpozycji Boltzmanna, z uwzględnieniem zależności właściwości i funkcji materiałowych od temperatury i prędkości grzania:

$$\sigma(t) = \varepsilon(t)E_0(\theta, \beta) - \int_0^t \varepsilon(\tau)R(t-\tau, \theta, \beta)d\tau, \quad (1)$$

gdzie:  $\sigma(t)$  – naprężenie zależne od czasu;  $E_0(\theta, \beta)$  – natychmiastowy moduł sprężystości zależny od temperatury i prędkości grzania;  $\varepsilon(\tau)$  – funkcja odkształceń zależna od czasu relaksacji, a  $R(t-\tau, \theta, \beta)$  – jądro relaksacji zależne od temperatury i prędkości grzania. Właściwości materiałowe mogą być przedstawione w postaci zespolonej, co pozwala na pominięcie jądra relaksacji w (1). Matematycznie mogą one być wyznaczone z równania konstytutywnego termolepkosprężystości, stosując transformację Laplace'a do prawa Hooke'a. Moduł zespolony może być przedstawiony jako suma dwóch składowych:

$$E^*(f, \theta, \beta) = E'(f, \theta, \beta) + iE''(f, \theta, \beta), \quad i = \sqrt{-1}, \quad (2)$$

gdzie: składowa rzeczywista  $E'(f, \theta, \beta)$  opisuje zachowanie sprężyste, a składowa urojona  $E''(f, \theta, \beta)$  opisuje zachowanie lepkie materiału. Obie składowe zależą od częstotliwości i temperatury.

Rozwiązanie mechanicznej części zagadnienia sprowadza się do rozwiązania zagadnienia brzegowego z odpowiednimi warunkami brzegowo-początkowymi dla rozpatrywanego modelu. Na podstawie otrzymanej funkcji odkształceń może być wyznaczona dysypowana energia mechaniczna  $Q$  z równania:

$$Q = 3\pi f \varepsilon_{\max}^2 w^2 E''(f, \theta, \beta), \quad (3)$$

gdzie:  $f$  – częstotliwość obciążenia;  $\varepsilon_{\max}$  – odkształcenie maksymalne;  $w$  – funkcja ugięcia.

Problem przewodnictwa cieplnego powinien być następnie rozwiązany dla wyznaczenia rozkładu temperatury w strukturze i jej zmiany. Zagadnienie z odpowiednimi cieplnymi warunkami brzegowymi III rodzaju jest formułowane na podstawie równania przewodnictwa cieplnego, gdzie jest podstawiana funkcja energii dyssypowanej (3) jako funkcja źródła:

$$\lambda \nabla^2 \theta(X, t) = c\rho \frac{\partial \theta(X, t)}{\partial t} + Q(X), \quad (4)$$

gdzie:  $\lambda$  – współczynnik przewodności cieplnej;  $c$  – ciepło właściwe;  $\rho$  – gęstość;  $X$  – zbiór współrzędnych kartezjańskich. Rozwiązując równanie (4) można otrzymać rozkład temperatury samorozgrzania i jego zmienność w czasie (szczegóły przedstawiono w [7]). Jedynym nieznanym parametrem jest moduł sztywności stratnej w (3), który można wyznaczyć eksperymentalnie.

W celu wyznaczenia  $E''(f, \theta, \beta)$  można wykorzystać dynamiczną analizę termomechaniczną jako metodę najbardziej dokładną. Skany temperaturowe modułu stratnego w funkcji temperatury można otrzymać wykorzystując DMA. Wielkość  $E''(f, \theta, \beta)$  jest wyznaczana z krzywej wiodącej, która jest konstruowana następująco: na podstawie skanów temperaturowych otrzymanych w eksperymencie DMA wyznacza się temperaturę zeszklenia  $\theta_g$  dla różnych częstotliwości wymuszenia (jako wartość szczytowa temperatury w danym skanie) dla skonstruowania wykresu Arrheniusa. Na podstawie zmodyfikowanego prawa Arrheniusa zaproponowanego w [9] wyznaczana jest energia aktywacji  $E_a$ , a następnie współczynniki przesunięcia poziomego  $a_\theta(\beta)$ :

$$\log a_\theta(\beta) = \frac{\beta_0 E_a}{R} \log e \left( \frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_r(\beta)} \right) \quad (5)$$

gdzie:  $\beta_0$  – współczynnikiem prędkości grzania;  $R$  – uniwersalna stała gazowa;  $\theta_r(\beta)$  – temperatura referencyjna dla danej prędkości grzania, w rozpatrywanym przypadku  $\theta_r(\beta) = \theta_g(\beta)$ . Ostatecznie, krzywa wiodąca jest konstruowana poprzez transformację skanów temperaturowych do dziedziny częstotliwości, biorąc pod uwagę współczynniki przesunięcia poziomego wyznaczone na podstawie (5).

### Dynamiczne eksperymenty mechaniczne

W celu zbadania mechanizmów rozwoju efektu samorozgrzania i towarzyszącej mu degradacji strukturalnej przeprowadzono badania eksperymentalne. Testowane próbki kompozytowe były wyprodukowane i dostarczone przez Izo-Erg SA. Osnowa kompozytu została wykonana z mieszaniny składającej się z żywicy epoksydowej typu Epidian 6, średnicząsteczkowej żywicy fenolowo-formaldehidowej (utwardzacz) oraz 2-metyloimidazolu (katalizator). Liczba grup epoksydowych odpowiadała liczbie grup fenolowych nowolaku. Zbrojenie kompozytu zostało zaimpregnowane w osnowie w postaci tkaniny szklanej typu E o splocie płóciennym, o masie 200 g/m<sup>2</sup>, z wykorzystaniem prepolimerowego roztworu (o składzie opisanym wyżej) w acetonie i wysuszone w gorącym powietrzu. Kompozyt wykonano w postaci 12-warstwowych płyt o grubości 2,5 mm z wykorzystaniem prasy hydraulicznej. Z płyt zostały wycięte próbki o wymiarach: długość 80 mm i szerokość 10 mm.

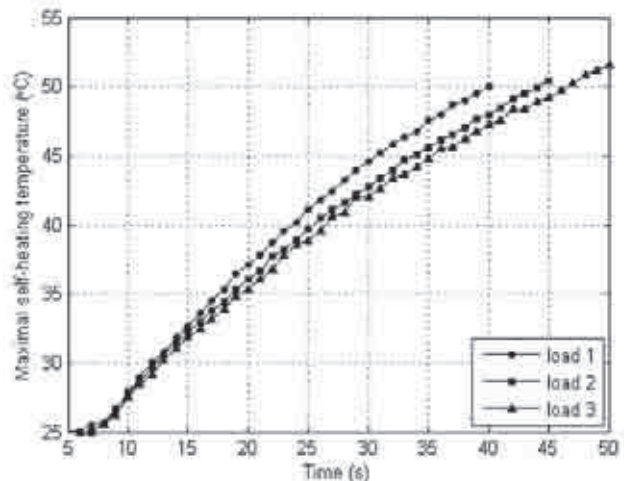
Badania eksperymentalne przeprowadzono na specjalnie zaprojektowanym stanowisku laboratoryjnym, gdzie próbki były mocowane w dwóch uchwytach na końcach, a ich długość robocza wynosiła 50 mm. Jeden z uchwytów był wykonany ze wstawkami

z bakelitu będącymi w bezpośrednim kontakcie z próbką – w celu zapewnienia izolacji cieplnej i ograniczenia przenikania generowanego ciepła. Z przeciwległej strony próbka była poddawana cyklicznym obciążeniom zginającym za pomocą wzbudnika elektrodynamicznego. Podczas eksperymentu dokonywano pomiaru: siły wymuszenia (czujnikiem siły); prędkości przemieszczeń (punktowym wibrometrem laserowym) w obszarze powstawania efektu samorozgrzania; zmiany temperatury na powierzchni próbki były rejestrowane kamerą termowizyjną; wymuszenia kontrolowano akcelerometrem zamontowanym na wzbudniku elektrodynamicznym. Schemat i dokładny opis połączenia urządzeń został przedstawiony w [1].

W celu zbadania nieodwracalności zmian strukturalnych, próbki zostały poddane obciążeniu przy różnych częstotliwościach (20, 25 i 30 Hz) aż do osiągnięcia określonej temperatury samorozgrzania. Następnie usuwano obciążenie i próbki chłodzono w warunkach naturalnej konwekcji. Po ustabilizowaniu się temperatury próbek (tj. po osiągnięciu temperatury otoczenia) były one obciążane ponownie z identycznymi parametrami wymuszenia. Otrzymane krzywe przyrostu temperatury zostały porównane i przeanalizowane.

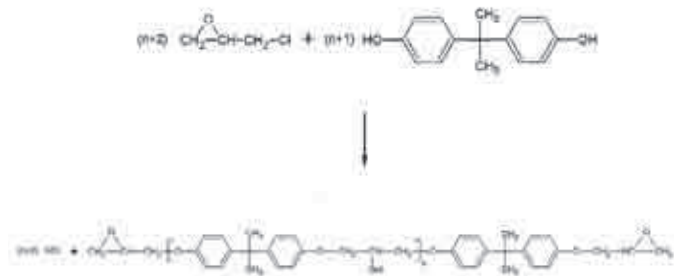
### Ocena wyników eksperymentalnych

Badania zrealizowano w dwóch programach obciążenia: dwukrotnym i trzykrotnym obciążeniu. Wartości temperatury samorozgrzania, przy których usuwano obciążenie, były zmieniane w zakresie od 30°C do 80°C, z krokiem 5°C. Obrazy termowizyjne zbierano dla każdego okresu obciążenia. Przykładowe krzywe zmian maksymalnej temperatury samorozgrzania przedstawiono na Rysunku 1.



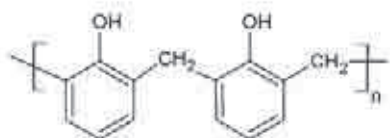
Rys. 1. Przyrost temperatury samorozgrzania podczas potrójnego cyklu obciążenia

Zmiany temperatury samorozgrzania różniły się przy kolejnych cyklach obciążenia, a mogło to być spowodowane procesami sieciowania resztkowego w obszarze występowania efektu samorozgrzania. Tak jak opisali Legrand i Bellenger, podczas procesu polimeryzacji prepolimery epoksydowe tworzą trójwymiarową sieć [10]; schemat syntezy żywicy epoksydowej przedstawiono na Rysunku 2. Reakcja ta jest egzotermiczna, dlatego może powodować wzrost temperatury i prowadzić do lokalnej degradacji cieplnej żywicy, dlatego powstała żywica epoksydowa może charakteryzować się niepełnym stopniem usieciowania. Proces sieciowania jest ściśle związany z właściwościami mechanicznymi laminatu, a w szczególności ze zmianą składowych dynamicznego modułu zespolonego (2). Na intensywność tego procesu wpływa częstotliwość wymuszenia, temperatura osiągnięta przez kompozyt w wyniku samorozgrzania oraz prędkość jej przyrostu. Mechaniczne właściwości dynamiczne kompozytu w procesie sieciowania resztkowego mogą zatem być opisane za pomocą uogólnionej zasady Arrheniusa (5).

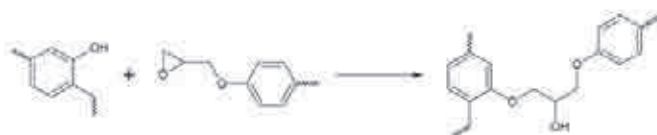


Rys. 2. Schemat syntezy żywicy epoksydowej

Najczęściej stosowanymi utwardzaczami żywic epoksydowych są aminy i ich pochodne. Jednak, zastosowanie polifenoli w roli utwardzaczy skutkuje otrzymaniem żywic twardszych, lepiej usieciowanych [11]. Struktura żywicy fenolowo-formaldehdowej (nowolaku), stosowanej jako utwardzacz, została przedstawiona na Rysunku 3. W sieciowaniu żywic epoksydowych nowolakami wykorzystuje się reakcje zachodzące pomiędzy grupami hydroksylowymi a epoksydowymi; mechanizm sieciowania żywicy epoksydowej żywicą fenolowo-formaldehdową przedstawiono na Rysunku 4. Proces utwardzania żywic nowolakami przeprowadza się zwykle w przedziale temperatur od 120°C do 150°C, w obecności katalizatora, co sprzyja zwiększeniu efektywności reakcji, w porównaniu z procesem sieciowania, w którym wykorzystywane są aminy lub ich pochodne.



Rys. 3. Struktura żywicy fenolowo-formaldehdowej (nowolaku)



Rys. 4. Mechanizm sieciowania żywicy epoksydowej żywicą fenolowo-formaldehdową

Jeżeli więc żywica epoksydowa na etapie produkcji nie została wystarczająco usieciowana, tj. temperatura przy której przeprowadzano proces prasowania nie była dostatecznie wysoka, możliwe jest zachodzenie procesu sieciowania resztkowego podczas eksploatacji materiału. Kiedy element zbudowany z kompozytu polimerowego poddawany jest intensywnemu cyklicznemu obciążaniu, jego temperatura wzrasta w wyniku zachodzenia procesu samorozgrzania. Podwyższenie temperatury może sprzyjać powstawaniu dodatkowych wiązań chemicznych, typowych dla procesu sieciowania, zgodnie z reakcją przedstawioną na Rysunku 4. Takie resztkowe sieciowanie może być przyczyną zwiększenia sztywności i dynamicznych właściwości mechanicznych, co powoduje wydłużenie czasu osiągnięcia temperatury 50°C podczas każdego cyklu obciążenia.

Praca naukowa finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków na naukę w latach 2009-2012 w ramach projektu badawczego nr N N504 282137.

## Literatura

1. Katunin A.: *Critical self-heating temperature during fatigue of polymeric composites under cyclic loading*. Composites Theory Pract. 2012, **12**, 72-76.
2. Luo W., Yang T., Li Z., Yuan L.: *Experimental studies of the temperature fluctuations in deformed thermoplastics with defects*. Int. J. Solids Struct. 2000, **37**, 887-897.
3. Liu Z.Y., Beniwal S., Jenkins C.H.M. and Winter R.M.: *The coupled thermal and mechanical influence on a glassy thermoplastic polyamide: Nylon 6,6 under vibro-creep*. Mech. Time-Depend. Mat. 2004, **8**, 235-253.
4. Bellenger V., Tcharkhtchi A., Castaing P.: *Thermal and mechanical fatigue of a PA66/glass fibers composite material*. Int. J. Fatigue 2006, **28**, 1348-1352.
5. Goel A., Chawla K.K., Vaidya U.K., Chawla N., Koopman M.: *Characterization of fatigue behavior of long fiber reinforced thermoplastic (LFT) composites*. Mater. Charact. 2009, **60**, 537-544.
6. Ramkumar A., Kannan K., Gnanamoorthy R.: *Experimental and theoretical investigation of a polymer subjected to cyclic loading conditions*. Int. J. Eng. Sci. 2010, **48**, 101-110.
7. Katunin A.: *Analytical model of the self-heating effect in polymeric laminated rectangular plates during bending harmonic loading*. Eksp. Niezawodn. 2010, **48**, 91-101.
8. Katunin A., Fidali M.: *Self-heating of polymeric laminated composite plates under the resonant vibrations: theoretical and experimental study*. Polym. Compos. 2012, **33**, 138-146.
9. Katunin A., Gnatowski A.: *Influence of heating rate on evolution of dynamic properties of polymeric laminates*. Plast. Rubber Compos. 2012, **31**, 233-239.
10. Legrand M., Bellenger V.: *Estimation of the cross-linking ratio and glass transition temperature during curing of amine-cross-linked epoxides*. Compos. Sci. Technol. 2011, **61**, 1485-1489.
11. Reghunadhan Nair C.P.: *Advances in addition-cure phenolic resins*. Prog. Polym. Sci. 2004, **29**, 401-498. (Rysunki)

Dr inż. Andrzej KATUNIN ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej, Gliwice (2008) i obronił pracę doktorską na tym samym Wydziale, Gliwice (2012) w zakresie specjalności Mechanika kompozytów. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Materiałów Kompozytowych (od 2012) i Europejskiego Towarzystwa Materiałów Kompozytowych (od 2010). Należy do zespołu redakcyjnego International Journal of Composite Materials (Scientific & Academic Publishing).

Zainteresowania naukowe: degradacja kompozytów polimerowych, diagnostyka strukturalna kompozytów polimerowych, modelowanie matematyczne zjawisk fizycznych, teoria i zastosowanie falek, geometria fraktalna.

e-mail: andrzej.katunin@polsl.pl

Mgr inż. Katarzyna KRUKIEWICZ ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach (2011), gdzie obecnie jest doktorantką. Należy do kolegium redakcyjnego miesięcznika CHEMIK, kwartalnika CHEMIKlight. Zainteresowania naukowe: procesy elektropolimeryzacji, biomedyczne zastosowania polimerów przewodzących, fizykochemia powierzchni.

e-mail: katarzyna.krukiewicz@polsl.pl