

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ПРАЙМЕР 204 С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА МИКРОМАСШТАБНОМ УРОВНЕ

## MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY PRIMER 204 WITH SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES AT MICROSCALE LEVEL

Е.О. Смирнова<sup>1</sup>, С.В. Смирнов<sup>2</sup>, И.А. Веретенникова<sup>3</sup>,  
В.М. Фомин, А.В. Болеста

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения  
Российской академии наук,  
г. Екатеринбург,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

[evgeniya@imach.uran.ru](mailto:evgeniya@imach.uran.ru), [svs@imach.uran.ru](mailto:svs@imach.uran.ru), [irincha@imach.uran.ru](mailto:irincha@imach.uran.ru)

### Abstract

*Mechanical properties of epoxy primer 204 with silicon dioxide nanoparticles at microscale level have been studied. The analysis of experimental data revealed that the epoxy primer 204 with silicon dioxide nanoparticles showed viscous properties at microlevel. Loading, loading time, hold time and displacement influenced on mechanical properties of material.*

Перспективным направлением повышения эксплуатационных, энергетических характеристик, долговечности и надежности электрических машин является увеличение эффективности электроизоляционных материалов (ЭИМ). В свою очередь, разработка рецептов и технологий получения новых ЭИМ требует экспериментальных и теоретических исследований физико-химических, диэлектрических, электрофизических и прочностных свойств широкого круга полимерных материалов и композитов на их основе.

Современной тенденцией кардинального улучшения эксплуатационных характеристик ЭИМ является использование добавок-модификаторов различной природы в композиции, состоящие из олигомерной основы (чаще всего, многотоннажно производимых эпоксидных смол) и отвердителя, вызывающего полимеризацию основы. В научной литературе просматриваются два основных направления: первое – использование добавок наноразмерных частиц, равномерно диспергированных в объеме матрицы или закрепленных на поверхности ЭИМ; второе – совмещение функций отвердителя и модификатора, данное направление менее разработано, хотя потенциально является более эффективным. Есть основания считать, что перспективным является использование в качестве модификаторов эпоксидной основы олигоимидов, допированных наночастицами [1], что позволит улучшить комплекс необходимых свойств эпоксидно-полимерной матрицы (диэлектрические, термомеханические характеристики, прочность, устойчивость к тепловому старению, теплопроводность).

Теоретические исследования механизмов модификации прочностных и упругих свойств полимерных материалов при добавлении наноразмерного порошка необходимо проводить с учетом взаимодействия матрицы и наночастиц на микроуровне, то есть методом молекулярной

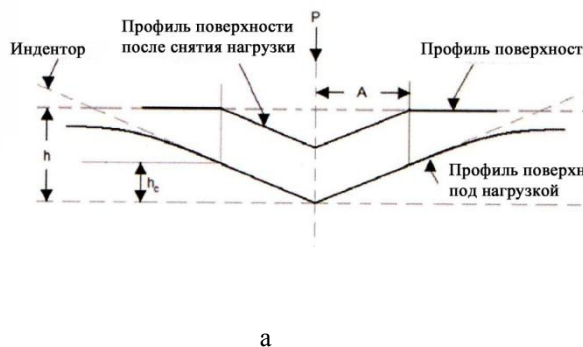
динамики. Следует, однако, отметить, что метод молекулярной динамики, являясь мощным инструментом решения задач на наномасштабном уровне, теряет свои преимущества уже при рассмотрении закономерностей поведения структурно-неоднородных материалов на микро- и макромасштабных уровнях. Как следует из сложившихся тенденций, эффективными на этих уровнях являются исследования с использованием методов механики сплошных сред, позволяющих описывать как поведение микрообъемов, так и элементов конструкций. Использование аппарата механики сплошных сред требует наличия определенной эмпирической информации в том виде, в котором она может быть использована при выполнении расчетов. Для полимеров – это характеристики упругих, вязких и пластических свойств и их температурно-временные зависимости. В зависимости от того, на каком масштабном уровне решается задача (макро-, мезо-, микроуровне), на соответствующем уровне должны быть определены характеристики этих свойств. Целью работы являлось исследование на микромасштабном уровне механических свойств эпоксидной смолы с наночастицами диоксида кремния.

### Материал и методика исследования

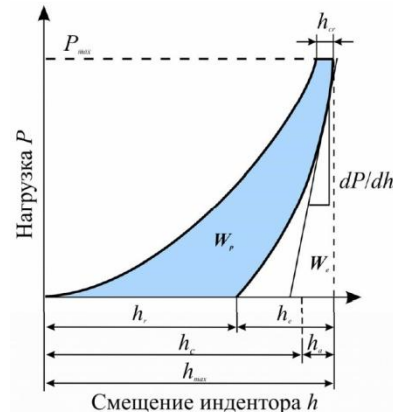
В работе исследовали образец из эпоксидной смолы Праймер 204 с добавкой наночастиц диоксида кремния А300 (добавка 2 г). Образцы были изготовлены в Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича. Все эксперименты проводили с использованием наномеханического комплекса NanoTribointendor TI 950.

Модуль упругости и твердость определяли по методике Оливера – Фарра [2]. Данная методика состоит в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины погружения индентора и площади контакта от приложенной силы, и расчете

твердости и модуля упругости по указанным данным. На рисунке 1 приведена диаграмма нагружения (а) и схематическое представление поперечного сечения (б) для анализа параметров с применением метода Оливера-Фарра, для которого определение основных характеристик выглядит следующим образом.



а



б

Рис. 1 – Диаграмма нагружения по методу Оливера-Фарра (а) и схематическое представление поперечного сечения (б)

Приведенный модуль  $E_r$  соотносится с модулем упругости Юнга  $E$  следующим образом:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{sample}} + \frac{1 - \nu^2}{E_{indenter}}$$

Для стандартного алмазного индентора модуль Юнга  $E_{indenter} = 1140$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\nu_{indenter} = 0,07$ . Для большинства материалов коэффициент Пуассона  $\nu_{sample}$  варьируется между 0 и 0,5.

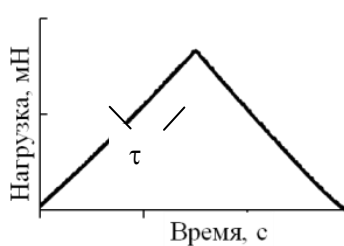
Твердость определяется

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

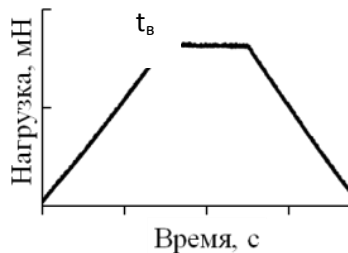
где  $P_{max}$  – максимальная прикладываемая нагрузка,  $A$  – контактная площадь.

#### Эксперимент, результаты и их обсуждение

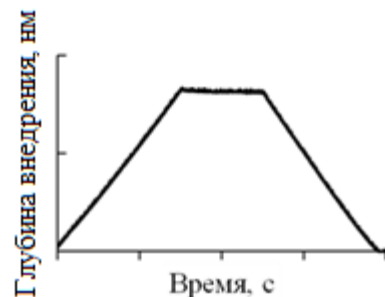
В первой серии экспериментов исследовали влияние времени нагружения и величины нагрузки на характеристики, получаемые при индентировании. Общий вид диаграммы нагружения в зависимости от времени приведен на рисунке 2, а,  $\tau$  – время нагрузки и разгрузки (в работе приняли, что они равны).



а



б



в

Рис. 2 - Вид диаграммы нагружения

В экспериментах варьировали время нагружения (5, 10, 20, 30 и 40 с) и величину нагрузки (2, 4, 6, 8 и 10 мН). Из графиков нагружения видно, что кривые нагружения при разных нагрузках совпадают, что свидетельствует о стабильности процесса нагружения и однородности материала.

Экспериментальные значения твердости  $H$ , модуля  $E_r$  и контактной глубине  $h_c$  приведены на рисунке 3. Видно, что с увеличением времени

нагружения растет глубина вдавливания, что характерно для такого явления как ползучесть. С увеличением времени нагружения твердость уменьшается, что связано с увеличением времени нагружения. Причем следует отметить, что при малых нагрузках до 8000 мкН наблюдается разброс значений  $H$  и  $E_r$ . При нагрузках свыше 8000 мкН происходит стабилизация определяемых свойств и с увеличением времени нагружения твердость и модуль линейно уменьшаются (рис. 3).

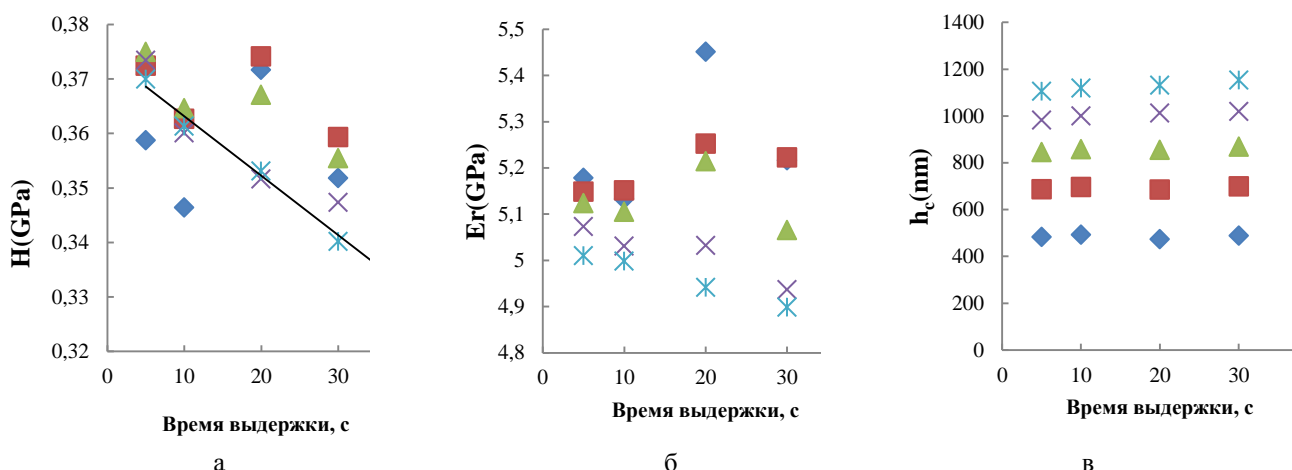


Рис. 3 – Влияние величины нагрузки  $P$  и времени выдержки на изменение параметров: а – твердости  $H$ ; б – модуля  $E_r$ ; в – контактной глубины  $h_c$

◆  $P = 2$  мН    ■  $P = 4$  мН    ▲  $P = 6$  мН    ✕  $P = 8$  мН    ✕  $P = 10$  мН

Следующая серия испытаний была проведена при постоянной нагрузке 10 мН в режиме ползучести, вид диаграммы нагружения представлен на рис. 2, б, варьировалось время

выдержки  $t_g$  от 0 до 800 с. Общий вид кривых индентирования показывает (рисунок 4, а), что процесс нагружения стабилен, не наблюдается резких скачков, кривые нагружения совпадают.

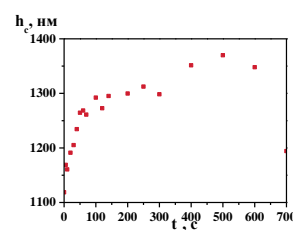
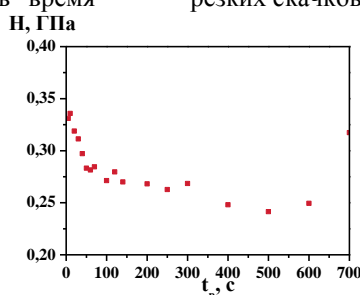
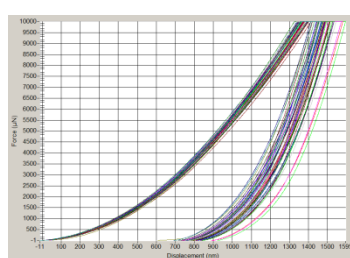


Рис. 4 – Результаты испытаний на ползучесть при постоянной нагрузке 10 мН с разным временем выдержки: а – общий вид диаграмм индентирования; б – твердость  $H$ ; в – контактная глубина  $h_c$

Для данных испытаний характерно изменение твердости и контактной глубины (рис. 4, б, в). Первоначально в интервал  $0 \leq t_g \leq 100$  с значения твердости резко понижается с увеличением времени выдержки, затем в интервале  $100 \leq t_g \leq 300$  с наблюдаются стабильные значения, изменяющиеся в пределах 5%. При увеличении времени выдержки более 300 с, происходят внутренние изменения в материале, связанные с перестройкой молекулярной структуры, которые влекут за собой нестабильность поведения материала, появление резких скачков и периодическое увеличение (уменьшение) значений твердости и контактной глубины.

Следующая серия испытаний была проведена при фиксированном перемещении индентора  $h_{инд}$  в режиме релаксации напряжений. Общий вид диаграммы нагружения приведен на рисунке 2, в. В качестве варьируемых параметров были выбраны: перемещение  $h_{инд}$  (800 нм, 1000 нм, 1200 нм и 1400 нм) и время выдержки  $t_g$  (от 0 до 1000 с). Если к образцу приложить деформацию, обеспечив ее постоянство во времени, то во

времени происходит снижение контактных напряжений. Явления уменьшения напряжений при неизменной начальной деформации называется релаксацией, она сопровождается переходом части упругих деформаций в пластические деформации. На рисунке 5 приведены зависимости контактной нагрузки от времени выдержки для случая  $h_{инд} = 1000$  нм. На рис. 5 видно, что первоначально нагрузка растет до максимального значения при достижения заданного перемещения индентора. Затем, при фиксации заданного перемещения нагрузка начинает уменьшаться, происходит релаксация напряжений. При увеличении времени выдержки  $t_g$  больше 250 с, происходит постепенное увеличение нагрузки на индентор, вплоть до превышения максимального усилия прикладываемого в момент фиксации заданного перемещения. Данный феномен, так же как и при ползучести, объясняется перестроением структуры в полимере.

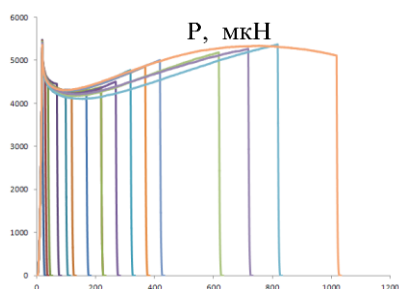
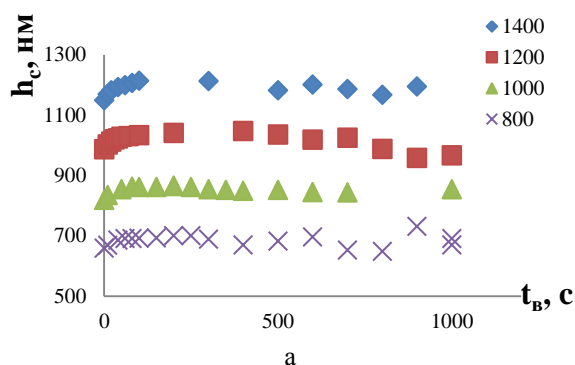


Рис. 5 – Диаграммы нагружения при фиксированном  $h_{ind}=1000$  нм

Данные особенности отражаются на механических характеристиках полимера. При приложении  $h_{ind} = const$  величина  $h_c$  изменяется (рисунок 6, а) обратно пропорционально нагрузке: при  $t_e \leq 100$  с увеличением времени выдержки контактная глубина увеличивается, что связано с



переходом упругих деформаций в пластические. В интервале времени выдержки  $100 \leq t_e \leq 250$  с изменения в значениях  $h_c$  находятся в пределах 5 %. При достижении  $t > 250$  с наблюдается разброс в значениях  $h_c$  и твердости (рис. 6, б).

Значения среднего напряжения при индентировании (понимается как отношение приложенной нагрузки к проекции площади контакта) для данной серии экспериментов приведены на рисунке 7. Для интервала выдержки от 0 до 250 с полученные экспериментальные зависимости могут быть описаны экспоненциальной зависимостью. При рассмотрении  $t_e$  больше 250 с необходимо учитывать физико - химические процессы происходящие в полимере под нагрузкой.

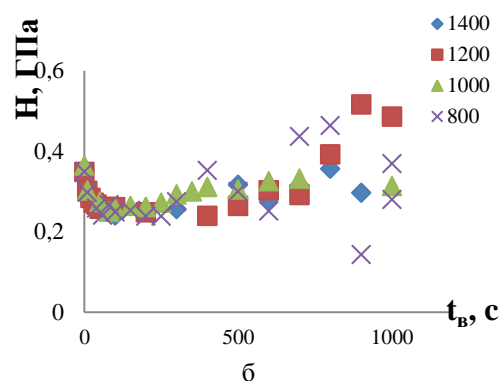


Рис. 6 – Изменение значений контактной глубины  $h_c$  (а) и твердости  $H$  (б) при испытаниях на релаксацию напряжений

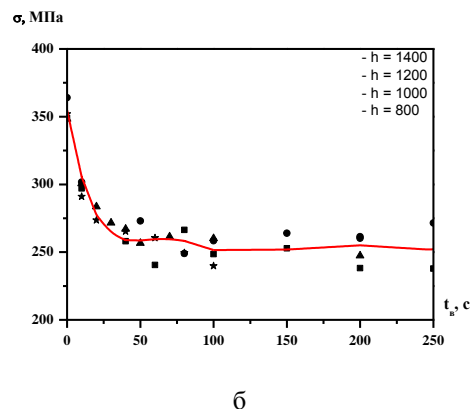
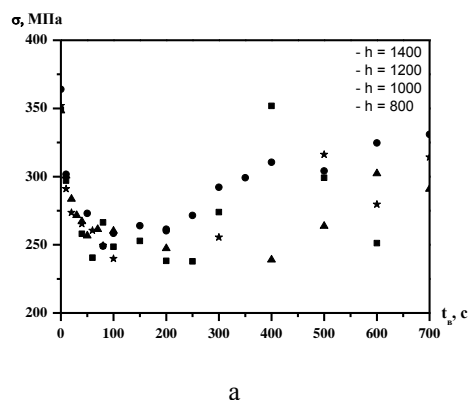


Рисунок 7 – Изменение среднего напряжения при испытаниях на релаксацию напряжений: а –  $t_e = 0 - 700$  с; б –  $t_e = 0 - 250$  с

#### Заключение

Обработка экспериментальных данных позволила установить, что исследуемый материал проявляет вязкостные свойства на микроуровне, которые проявляются в наличие явлений ползучести и релаксации. Нагрузка, время нагружения, время выдержки и прикладываемое перемещение оказывают влияние на поведение материала. Определен диапазон времени выдержки от 0 до 250 с, в котором механические свойства материала могут быть описаны убывающей экспоненциальной зависимостью.

Исследования выполнены в соответствии с планом работ по проекту № 12-С-1-1033

совместных исследований УрО РАН и СО РАН, поддержаны проектом молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 13-1-НП-129.

#### Список литературы

1. Y. Zhang etc. J. Mater. Chem., 21 (2011), 14563-14568
2. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hard-ness and elastic modulus using load-displacement sensing indentation experiments // Mater.Res. – 1992. – V. 7. – № 6. – P. 1564–1583