

На правах рукописи

Солодилов В.И.

Солодилов Виталий Игоревич

**Армированные пластики на основе
эпоксиполисульфоновых связующих, полученные
методом намотки**

(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2005

Работа выполнена в Лаборатории армированных пластиков
Института химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской Академии Наук

Научный руководитель – доктор физико-математических наук
Горбаткина Юлия Аркадиевна

Официальные оппоненты – доктор химических наук
Прут Эдуард Вениаминович

доктор технических наук
Румянцев Алексей Федорович

Ведущая организация – ОАО «ЦНИИ СпецМаш»,
г. Хотьково Московской области

Защита диссертации состоится « 14 » июня 2005г. в 11 часов
на заседании диссертационного совета Д 002. 012. 01 при Институте
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН по адресу: 119991 Москва, ул.
Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ им. Н.Н. Семенова
РАН

Автореферат разослан « 12 » июня 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002. 012. 01
кандидат химических наук

Ладыгина Т.А.



Актуальность работы.

Полимерные композиционные материалы, в частности полимеры, армированные волокнами, широко применяются в различных отраслях машиностроения. Благодаря рекордным удельным упруго-прочностным характеристикам эти материалы используются для создания конструкций высокого весового совершенства.

Один из недостатков армированных пластиков – их низкая трещиностойкость, которая обусловлена хрупкостью наиболее широко применяемых эпоксидных матриц. Для устранения этого недостатка используют теплостойкие термопластичные полимеры: полисульфоны, полисульфиды, полиариленкетоны. Такое модифицирование применяется сравнительно недавно и считается альтернативой модифицированию каучуками. Основное его достоинство состоит в повышении вязкости разрушения и ударостойкости реактопласта практически без уменьшения температуры стеклования и модуля упругости. Наиболее эффективно в качестве модификаторов проявили себя полисульфоны.

При добавлении термопласта в реактопласт вязкость полученного связующего многократно возрастает. Это значительно осложняет использование «смесевых» связующих при изготовлении волокнистых композитов, особенно при намотке, когда трудно создать большие градиенты давления для улучшения пропитки волокнистого наполнителя. Использование для снижения вязкости летучих растворителей крайне нежелательно. В настоящее время использование «смесевых» связующих для изготовления композиционных материалов методом намотки систематически не исследовано, а данные о физико-механических свойствах армированных пластиков, полученных на основе смесей эпоксидная смола + термопласт, практически отсутствуют как в зарубежной, так и в отечественной литературе. В связи с этим изучение особенностей получения и физико-механических характеристик волокнистых композитов на основе смесей термопласт – реактопласт весьма актуально.

Цель работы.

Цель данной работы – изучение физико-механических свойств эпоксиполисульфоновых однонаправленных стекло- и углепластиков, полученных по безрастворной намоточной технологии.

При этом предполагалось:

1. Разработать технологию намотки армированных пластиков на основе высоковязких связующих:

- Сформировать требования к процессу пропитки волокнистого материала высоковязким связующим.
- Создать пропиточно-натяжной тракт, обеспечивающий качественную пропитку и малую повреждаемость волокон.
- Выбрать оптимальные температурно-временные режимы намотки.

2. Исследовать физико-механические свойства эпоксиполисульфоновых армированных пластиков при разных видах напряженного состояния в условиях квазистатических и динамических нагрузок.
3. Разработать метод определения межслоевой вязкости разрушения на образцах в виде сегмента кольца.
4. Изучить вязкость разрушения армированных пластиков на основе матриц эпоксидная смола – полисульфон.

Научная новизна.

В диссертации разработана технология намотки армированных пластиков на основе высоковязких связующих (эпоксидная смола – полисульфон). Проведено комплексное исследование механических свойств намоточных стекло- и углепластиков на основе эпоксидных матриц, содержащих до 20% полисульфона. Впервые исследована прочность армированных пластиков при сдвиге в широком диапазоне скоростей нагружения. Это позволило определить константы уравнения Журкова U_0 и γ , которые могут быть полезны для анализа механизмов разрушения композитов и расчета долговечности. Разработан метод измерения межслоевой вязкости разрушения армированных пластиков на образцах в виде сегментов кольца. Проведено сравнение свойств стекло- и углепластиков, полученных на основе эпоксиполисульфоновых связующих со свойствами композитов на основе эпоксидных матриц, модифицированных активным разбавителем ДЭГ-1 (диглицидиловым эфиром диэтиленгликолем) или эпоксиуретановым олигомером ПЭФ-3а, и показано преимущество модифицирования эпоксидных матриц полисульфоном.

Практическая ценность работы.

Результаты, представленные в диссертации, демонстрируют преимущество модифицирования эпоксидных смол полисульфоном по сравнению другими способами модифицирования (каучуками, активными разбавителями и др.). При введении полисульфона в эпоксидную матрицу удастся существенно повысить трещино- и ударостойкость армированных пластиков. Максимальный эффект достигается при добавлении 20% полисульфона.

Предложена технология безрастворной намотки армированных пластиков на основе высоковязких связующих эпоксидная смола – полисульфон. Эта технология совмещает в себе признаки намотки композитов на основе реактопластичных связующих и производства препрегов на основе термопластов. Применяя разработанную технологическую схему можно получить качественные намоточные композиты с низким содержанием пор.

Полученные результаты были использованы при выполнении научно-прикладных работ Угамак-АН (1992-2003), Узон (2002-2005), федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники», раздел «Новые материалы и химические продукты», тема «Исследование и разработка технологии получения неметаллических конструкционных материалов для экстремальных тепловых и механических воздействий», госконтракты 401-

7(00)-П на 2000-2001 г.г., 41.002.1.1.2414 на 2002-2003г.г., а также при выполнении совместных работ с ФГУП «ВИАМ» и ОАО ЦНИИСМ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на конференциях:

International Conference on Mechanics of Composite Materials, 9-13 June 2002, Riga, Latvia; Межотраслевая научно-практическая конференция «Проблемы создания новых материалов для авиакосмической отрасли в XXI веке», 25 июня 2002 г., Москва; научный семинар «Актуальные проблемы реологии», 30 июня- 5 июля 2003г., Барнаул; XXX Гагаринские чтения Москва, 5-8 апреля 2004 г.; SAMPE student seminar at 25-th International jubilee SAMPE-conference, Paris (27-th march to April 2-nd); International Conference on Mechanics of Composite Materials, 16-20 May 2004, Riga, Latvia; 17-я научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллов», Обнинск 2004; конференция отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН, г.Звенигород, 28 февраля – 3 марта, 2005 г.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано четыре статьи и восемь тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 49 рисунков и 14 таблиц. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 144 наименований и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных. На основании анализа результатов, опубликованных в отечественных и зарубежных изданиях, сделаны выводы о необходимости комплексных исследований влияния термопластичных добавок на физико-механические свойства волокнистых композиционных материалов.

Во второй главе приведены сведения об исследуемых материалах, способах изготовления образцов и о методах проведения экспериментов.

Использовались эпоксидиановая смола ЭД-22 и смеси ЭД-22 и ароматического полисульфона ПСК-1 с молекулярной массой 35000. Количество ПСК-1 в смесях составляло 5, 10, 15 и 20 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-22. Отвердителями служили триэтаноламинотитанат (ТЭАТ) и диаминодифенилсульфон (ДАДФС); их содержание, соответственно, составляло 10% и 30% от массы ЭД-22.

Для изготовления композитов были выбраны стеклянное волокно PBMH 10-420-80 и углеродное волокно Sigrafil C type (SGL Carbon Group).

Армированные пластики получали мокрой намоткой по безрастворной технологии (без использования растворителя). Волокна наматывали на цилиндрические оправки. Подробно технологические схемы и параметры намотки, подобранные для разных типов немодифицированных и модифицированных связующих, описаны в главе 3.

Отверждение композитов проводили по ступенчатому режиму: 1 ч - 100°C, 2 ч - 120°C, 6 ч - 160°C для матриц, отверждаемых ТЭАТом; 1 ч - 100°C, 2 ч - 120°C, 5 ч - 180°C для матриц, отверждаемых ДАДФСом.

Полученные намоткой кольца разрезали на сегменты. Размеры образцов испытываемых на сдвиг – 5×6×40 мм, испытываемых на изгиб – 1,2×6×40 мм. При определении межслоевой вязкости разрушения длина образцов равнялась 110-115 мм при ширине 10 мм, толщина – 2 мм; радиус кривизны каждого сегмента 75 мм. Первоначальная длина трещины ~10 мм. Она задавалась на стадии намотки при помощи тefлоновой пленки, помещаемой в серединных слоях образца.

При исследовании влияния типа матрицы на свойства композитов использованы виды испытаний в наибольшей степени чувствительные к изменению свойств матрицы или границы раздела: изгиб, сдвиг и расслоение двухконсольной балки.

Прочность при сдвиге определялась по методу короткой балки при квазистатических (0,8, 11 и 80 мм/мин) и ударных ($2,4 \times 10^5$ и $3,24 \times 10^5$ мм/мин) скоростях нагружения. В квазистатических опытах использовали разрывную машину WPM (типа Instron); при низкоскоростном ударе – установку, смонтированную на базе пружинного копра КСП-2. Оба измерительных комплекса обеспечивали компьютеризированное считывание и обработку результатов; в обоих использовали одну и ту же измерительную аппаратуру. В процессе испытания регистрировали диаграммы нагружения, т.е. зависимости нагрузка– время, что позволило получить данные о кинетике изменения прочности при различных скоростях нагружения.

Определение прочности и модуля упругости при трехточечном изгибе происходило на том же самом оборудовании, что и при сдвиге при скорости нагружения 11 мм/мин.

При испытании на трещиностойкость скорость нагружения составляла 55 мм/мин. В ходе нагружения снималась зависимость силы F от перемещения зажимов D . Число циклов «нагружение- разгрузка» равнялось 5 или 6. Величины углов изгиба консолей α_1 и α_2 определялись путем построения касательных к концам консолей на полученных изображениях образцов. Подробные сведения о методе и расчете межслоевой вязкости разрушения изложены в главе 4.

Вязкость немодифицированных и модифицированных связующих с отвердителями и без них определялась на ротационном вискозиметре типа «Реотест-2» при температурах 70, 100 и 120°C. Из полученных данных оценивалась жизнеспособность связующих (момент резкого нарастания вязкости).

Третья глава посвящена реологическим исследованиям эпоксиполисульфоновых матриц и разработке намоточного тракта для изготовления армированных пластиков на основе высоковязких гибридных связующих.

В предварительных экспериментах использовался тракт, разработанный ранее в ИХФ РАН (рис. 1).

Жгут подается с бобины (1), расположенной на шпулёрнике (2), через направляющее кольцо (3). Затем на него наносят связующее с помощью пропиточного ролика (4), который частично погружен в связующее, находящееся в обогреваемой ванночке (5). Окончательная пропитка жгута и его натяжение осуществляется на барабанах (6). Тормозное устройство (7) позволяет регулировать натяжение волокон. Формирование намотанной структуры завершается с помощью раскладчика (8), расположенного в непосредственной близости от оправки (9). Пропиточный ролик (4), ванночка со связующим (5) и натяжные барабаны (6) обогреваются горячей водой заданной температуры, поддерживаемой термостатом. В процессе намотки производится обогрев оправки с помощью фена (10). Все элементы пропиточно-натяжного тракта крепятся на вертикальной пластине, которая установлена на суппорте токарного станка, что позволяет регулировать скорость и шаг намотки.

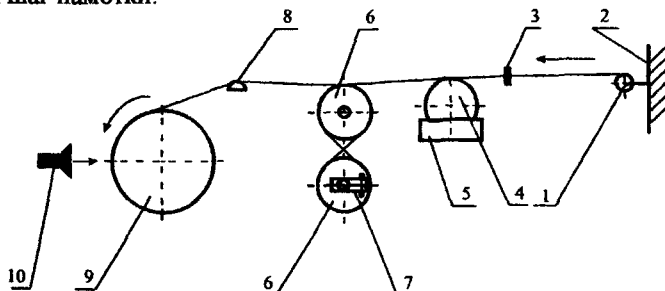


Рис. 1. *Схема пропиточно-натяжного тракта для намотки лабораторных образцов армированных пластиков на низковязких связующих.
(Описание в тексте).*

Описанная схема намотки позволяла получить качественные угле- и стеклопластики с небольшим количеством пор и содержанием волокна от 55 до 60% только при небольших (до 10%) концентрациях полисульфона (табл. 1, 2). Предельная температура намотки для данной технологической схемы $\sim 90^{\circ}\text{C}$

Анализ факторов, препятствующих получению композитов с большим содержанием термопластичного модификатора, показал, что основной недостаток – слишком длительные переходы от одной операции к другой, во время которых жгут от момента нанесения на него связующего до момента подхода к вальцам успевает остыть. Кроме этого, пропиточные барабаны имеют слишком большой диаметр (150 мм), что не позволяет создать значительное нормальное давление, внедряющее связующее в межволоконное пространство. При этом за основную задачу бала принята локализация зоны нанесения связующего и пропитки, а также повышение температуры

связующего для снижения его вязкости.

На рис. 2 показана новая технологическая схема намотки композитов по безрастворной технологии, совмещающая в себе признаки методов намотки на основе реактопластичного связующего и получения препрегов на основе термопластов.

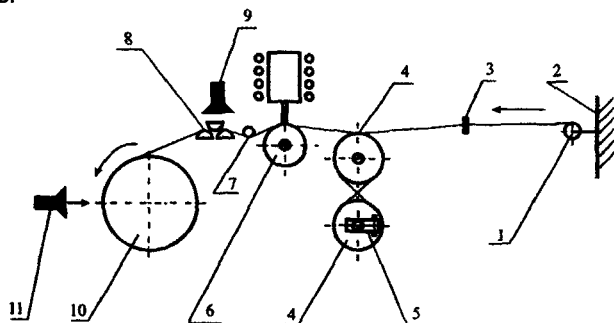


Рис. 2. Схема пропиточно-натяжного тракта для намотки лабораторных образцов армированных пластиков на высоковязких связующих.

(Описание в тексте).

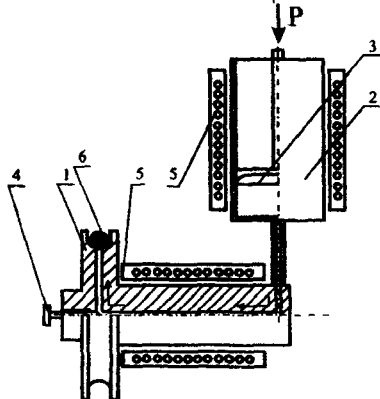


Рис. 3. Угловая головка экструдера для нанесения связующих на жгут: 1 – ролик, 2 – цилиндр со связующим, 3 – плунжер, 4 – нагреватели, 5 – регулировочный винт, 6 – жгут.

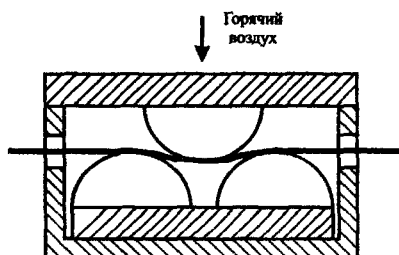


Рис. 4. Система перегибных протывающих роликов.

За основу был взят уже имеющийся тракт. Жгут, расположенный на бобине (1), находящейся на пушпунке (2) проходя через направляющее кольцо (3), подавался на натяжные барабаны (4). Нанесение связующего осуществлялось на устройстве (6), представляющем собой капиллярный вискозиметр (рис. 3).

Устройство для нанесения связующего состоит из угловой головки (1), соединенной с цилиндром (2), в котором находится, разогретое до температуры намотки связующее. Подача связующего в угловую головку осуществлялось равномерным движением плунжера (3) с заданной скоростью. Дозирование

смесей ЭД-22—полисульфон производилось с помощью регулировочного винта (4), частично перекрывающего канал капилляра. Угловая головка и материальный цилиндр обогревались с помощью электрических нагревателей (5). Далее жгут, с нанесенным на него связующим, подавался через перегибной ролик (7) на пропиточное устройство (8), совмещенное со штоком раскладчика. Пропиточное устройство (рис. 4) состояло из трех неподвижных роликов, расположенных на разных уровнях. На роликах происходило окончательное пропитывание жгута, его профилирование и снятие излишков связующего.

Разработанная технологическая схема позволила получить композиты с небольшим количеством пор (см. табл. 1, 2).

Таблица 1.

Плотность и состав стеклопластиков на основе эпоксидных матриц, модифицированных полисульфоном.

Отвердитель	Показатели	С, %(мас.)				
		0	5	10	15	20
ТЭАТ	V _{ВОЛ} , %(об.)	63	57	53	59	59
	V _{ПОР} , %(об.)	2	2	3	5	3
	ρ , г/см ³	2	1,95	1,88	1,94	1,96
ДАДФС	V _{ВОЛ} , %(об.)	52	48	46	-	59
	V _{ПОР} , %(об.)	2	3	5	-	5
	ρ , г/см ³	1,83	1,75	1,83	-	1,92

Таблица 2.

Плотность и состав углеродистых композитов на основе эпоксидных матриц, модифицированных полисульфоном.

Отвердитель	Показатели	С, %(мас.)				
		0	5	10	15	20
ТЭАТ	V _{ВОЛ} , %(об.)	60	60	58	51	45
	V _{ПОР} , %(об.)	1	1	2	5	1
	ρ , г/см ³	1,6	1,6	1,56	1,45	1,47
ДАДФС	V _{ВОЛ} , %(об.)	55	52	48	-	40
	V _{ПОР} , %(об.)	1	1	2	-	2
	ρ , г/см ³	1,58	1,57	1,55	-	1,45

Исследование вязкости связующих показало:

1. Введение полисульфона ведет к увеличению вязкости (см рис. 5), причем, чем ниже температура, тем больше разница в величинах вязкости для немодифицированных и модифицированных связующих.
2. При введении отвердителей вязкость в начальный момент времени практически не изменяется: присутствие ТЭАТа не приводит к повышению η , а ДАДФС увеличивает ее всего на 5–10% при С=10–20% (мас.).
3. На жизнеспособность связующих существенно влияют не только температура и количество модификатора, но и тип отвердителя. Композиции, отверждаемые ДАДФСом, обладают более высокой жизнеспособностью по сравнению со связующими, содержащими ТЭАТ. Увеличение температуры приводит к увеличению скорости отверждения

связующих (рис. 6). При этом, чем выше содержание полисульфона, тем быстрее наступает момент резкого увеличения вязкости.

Полученные данные позволили выбрать технологические параметры необходимые для осуществления намотки композиционных материалов. В качестве изменяемых параметров были выбраны (рис. 2): температура связующего в цилиндре; температура на угловой головке; температура в пропиточном устройстве; температура оправки; усилие натяжения нити; скорость движения жгута.

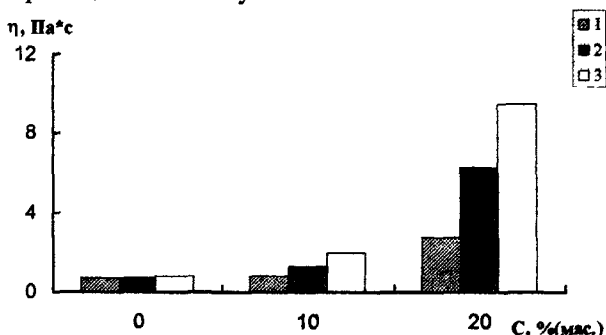


Рис. 5. Зависимость вязкости эпоксидианового олигомера ЭД-22 от количества введенного в него полисульфона при разных температурах: 1 – 120 °С, 2 – 100 °С, 3 – 70 °С.

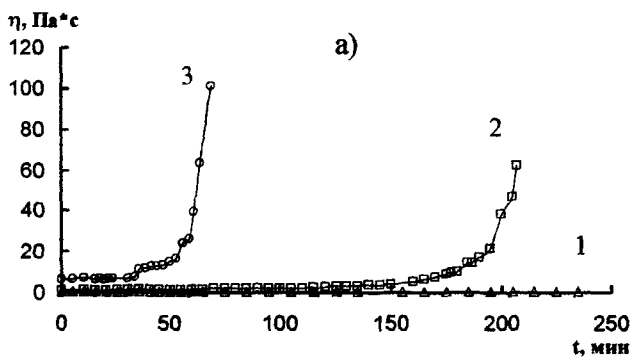
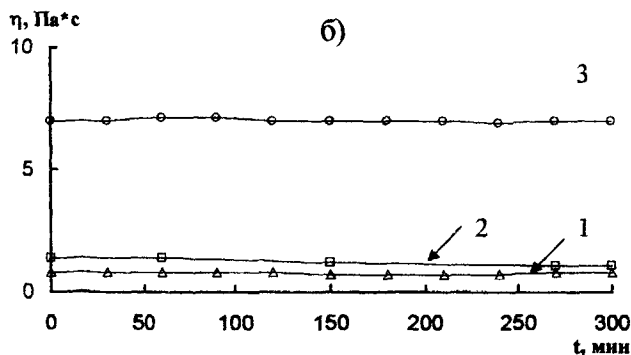


Рис. 6. Влияние времени и температуры на вязкость эпоксидного связующего без модификатора (1) и содержащего 10% (2) и 20% (3) полисульфона при температуре 100 °С. Отвердители. а – ТЭАТ, б – ДАДФС.



Учитывая высокую вязкость связующего и стремление получить качественный малодефектный композит с низким содержанием пор и высоким содержанием волокна, усилие натяжение нити было выбрано максимальным для данных типов волокнистых материалов, скорость движения жгута – минимальной.

Температурные параметры пропитки подбирались таким образом, чтобы обеспечить необходимую вязкость и жизнеспособность связующих. Показано, что оптимальная температура намотки 100°C. При этом жизнеспособность связующих, отверждаемых ТЭАТом, составляет, в зависимости от концентрации модификатора, не менее 60 минут, а для связующих, содержащих ДАДФС – более 5 часов. В этом отношении, использование ДАДФСа представляется более технологичным.

В четвертой главе представлены результаты исследования физико-механических свойств армированных пластиков при разных видах нагружения (сдвиг, изгиб и расслоение двухконсольной балки).

Из диаграмм нагружения стеклопластиков следует, что при квазистатических воздействиях введение полисульфона практически не оказывает влияния на прочность композитов при сдвиге (рис. 7а).

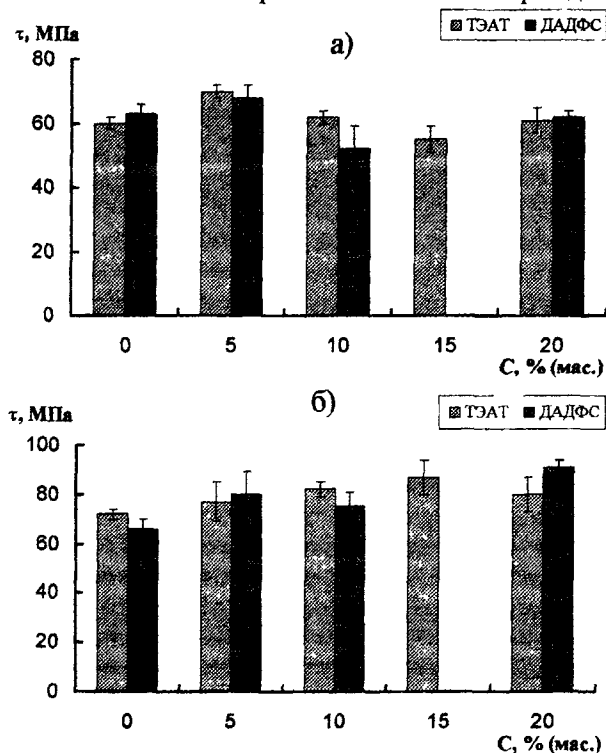


Рис. 7. Зависимость прочности при сдвиге τ однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксиполисульфоновых матриц от количества введенного в матрицу полисульфона (% мас.). Тип отвердителя указан на графиках. Скорость нагружения: а – 11 мм/мин, б – 4 м/с.

При динамическом нагружении (рис. 7б) прочность τ композитов на основе матриц, отвержденных ТЭАТом, возрастает с увеличением концентрации модификатора. Максимальный прирост прочности при 20%-м содержании полисульфона в матрице составляет 10% при скорости 4 м/с и 24% — при 5,4 м/с. Значение τ для стеклопластиков на основе матриц, отвержденных ДАДФСом, при концентрации полисульфона 20 % возрастает примерно на 35% при обеих динамических скоростях нагружения. Возможно, увеличение прочности в этих случаях связано с улучшением диссипативных свойств модифицированных матриц.

Влияние скорости нагружения на прочность исследуемых стеклопластиков представлено на рис. 8. Видно, что в диапазоне шести десятичных порядков у каждого из стеклопластиков значения сдвиговой прочности, полученные при “быстром” и “медленном” приложении нагрузки, хорошо ложатся на одну прямую, т.е. для каждого из них

$$\tau_p = B_1 + B_2 \lg(\dot{\tau}). \quad (1)$$

Для разных типов материалов коэффициенты B_1 и B_2 — константы. Коэффициент $B_2 = d\tau_p / d\lg(\dot{\tau})$ характеризует изменение прочности при изменении скорости нагружения на порядок, т.е. отклик материала на скорость приложения внешней силы, его “чувствительность” к скорости внешнего воздействия.

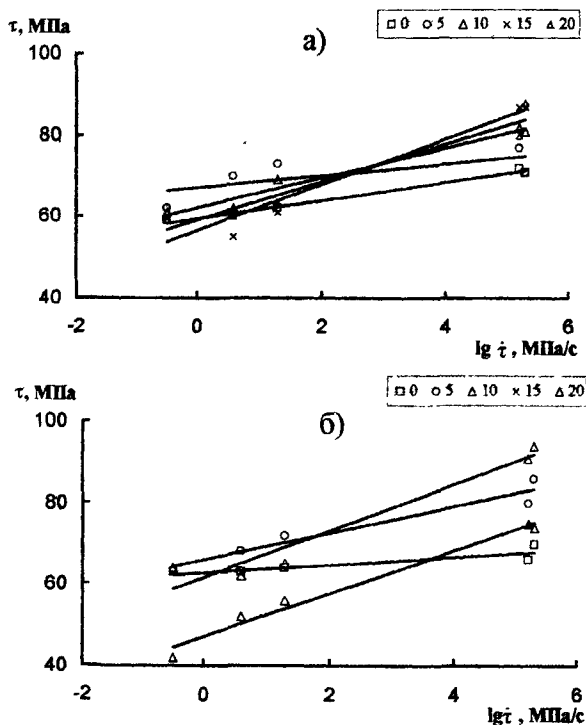


Рис. 8. Зависимость прочности при сдвиге τ однонаправленных эпоксиполисульфоновых стеклопластиков от логарифма скорости нагружения $\dot{\tau}$.

Отвердители:
а — ТЭАТ, б — ДАДФС.
Содержание ПСК-1 в матрице указано на графиках (в % (мас.)).

Эта чувствительность (см. табл. 3) при использовании немодифицированной смолы, отвержденной ТЭАТом, равна 2,3 МПа, отвержденной ДАДФСом — ≈ 1 МПа. Для стеклопластиков на основе предельно модифицированных матриц значение B_2 возрастает до 5,6 МПа для обоих типов отвердителей. Еще отчетливее наблюдаемая тенденция видна, если чувствительность к скорости нагружения выражена в относительных единицах $B = B_2/B_1$. При большом содержании полисульфона (20%) относительное изменение прочности стеклопластика при изменении скорости нагружения на порядок может достигать 10%.

Таблица 3.

Коэффициенты уравнения Журкова для стеклопластиков на основе эпоксидных матриц, модифицированных полисульфоном.

Отвердитель	Показатели	С, %(мас.)				
		0	5	10	15	20
ТЭАТ	B_1 , МПа	59	67	62	57	59
	B_2 , МПа	2,3	1,5	3,7	5,6	5,6
	B	0,04	0,02	0,06	0,1	0,1
	γ , см ³ /моль	2445	3839	1521	1001	1001
	U_0 , кДж/моль	218	330	169	132	134
ДАДФС	B_1 , МПа	63	66	47	-	62
	B_2 , МПа	1	3,3	5,3	-	5,7
	B	0,02	0,05	0,11	-	0,09
	γ , см ³ /моль	5859	1690	1061	-	981
	U_0 , кДж/моль	440	185	125	-	136

Прямые, приведенные на рис. 8, позволяют также говорить о том, что при сдвиге разрушение эпоксидных стеклопластиков происходит по термофлуктуационному механизму. Действительно, зависимость прочности от скорости нагружения представляет собой проявление зависимости долговечности от величины напряжения. Рассчитать долговечность (время жизни t^* под нагрузкой при постоянном напряжении), если известна прочность при других режимах нагружения, можно пользуясь уравнением Журкова и критерием Бейли.

Формула Журкова служит математическим выражением кинетической концепции прочности. Знание параметров γ и U_0 открывает возможности для прогнозирования долговечности материала. Параметры γ и U_0 легко рассчитать, зная коэффициенты B_1 и B_2 .

При изменении состава матрицы коэффициент γ меняется: с увеличением содержания ПСК-1 γ уменьшается (см. табл. 3). Такое падение γ представляется достаточно правдоподобным: γ показывает степень перенапряжения связей, которая при пластификации связующего может уменьшаться. Уменьшаются при этом и значения нулевой энергии активации U_0 .

Прочности исследованных композитов при изгибе и их модули упругости практически не зависят от количества вводимого полисульфона и от типа отвердителя (рис. 9, 10). Колебания значений σ_{II} и E_{II} связаны с качеством полученных образцов и соизмеримы с разбросом данных.

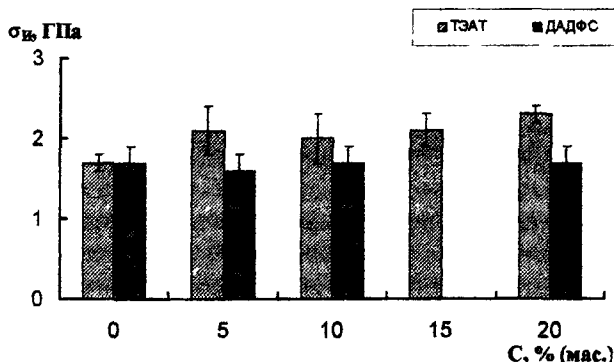


Рис. 9. Зависимость прочности стеклопластиков при изгибе $\sigma_{из}$ от состава матрицы.

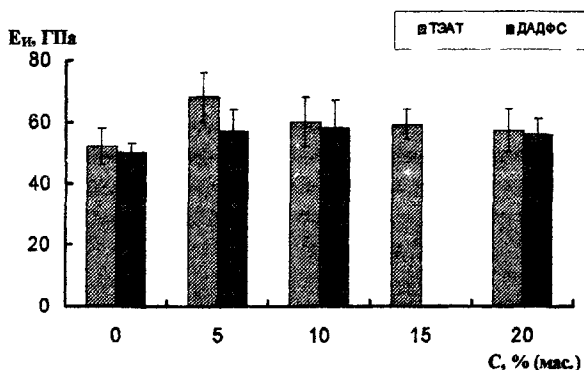


Рис. 10. Модули упругости при изгибе $E_{из}$ однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксидиановой смолы ЭД-22 в зависимости от количества введенного в нее полисульфона ПСК-1.

Такое поведение композитов, на основе матриц, содержащих термопластичные добавки, вполне закономерно, т.к. основной вклад в прочность вносит армирующее волокно, а собственно матрица не приводит к снижению модуля упругости и прочности при изгибе.

Как изменяются механические характеристики углепластиков при введении в матрицу полисульфона проиллюстрировано на рис. 11-14. При квазистатических скоростях нагружения введение полисульфона на сдвиговую прочность углепластиков не влияет (рис. 11а). При динамических скоростях нагружения (рис. 11б) заметно повышение прочности, которое достигает 20% для углепластиков на основе матрицы, содержащей 20% ПСФ и отвержденной ТЭАТом, и 30% для матрицы состава ЭД-22+ 20% ПСФ+ ДАДФС. Такое увеличение сдвиговой прочности, как и у стеклопластиков, можно связать с увеличением интенсивности диссипативных процессов в модифицированных матрицах.

На рис. 12 представлены прочности углепластиков в полулогарифмических координатах. Как и для стеклопластиков, эта зависимость оказалась близка к линейной. Были определены коэффициенты уравнения (1), величины энергий активации U_0 и активационного объема γ .

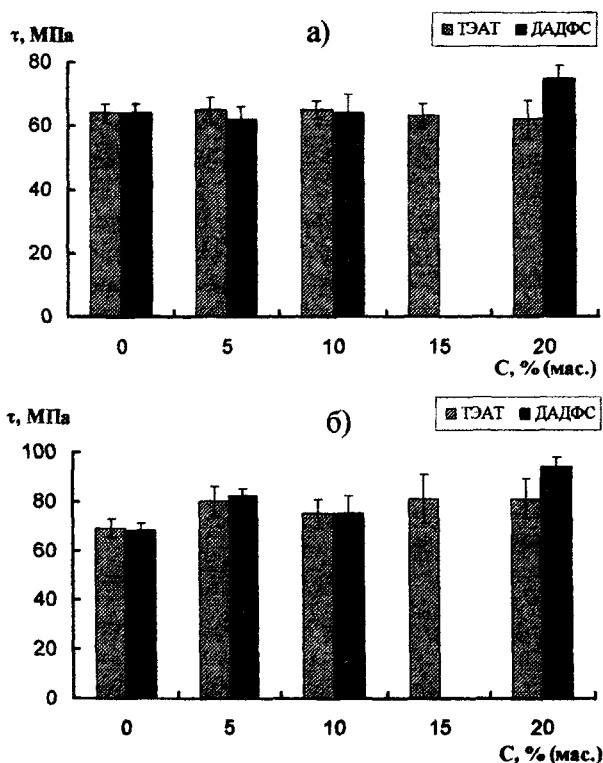


Рис. 11. Влияние состава матрицы на значения прочности углепластиков при сдвиге. Тип отвердителя указан на графиках. Скорость нагружения: а – 11 мм/мин, б – 4 м/с.

Из табл. 4 видно, что углепластики на основе немодифицированной матрицы менее чувствительные к изменению скоростей внешних нагрузок, чем стеклопластики. Однако при добавлении в матрицу полисульфона углепластики выходят по значению коэффициента B_2 на уровень стеклопластиков. При 20% полисульфона прочность углепластика при изменении скорости нагружения на порядок может изменяться на 6-7%

С увеличением содержания ПСК-1 γ уменьшается. Значения γ рассчитанные для углепластиков в полтора – два раза выше, чем у стеклопластиков. Это вполне закономерно, если учитывать, что углепластики более жесткие, чем стеклопластики. Величины U_0 для углепластиков на основе эпоксидных матриц, содержащих 20% ПСК-1, снижаются примерно в два раза

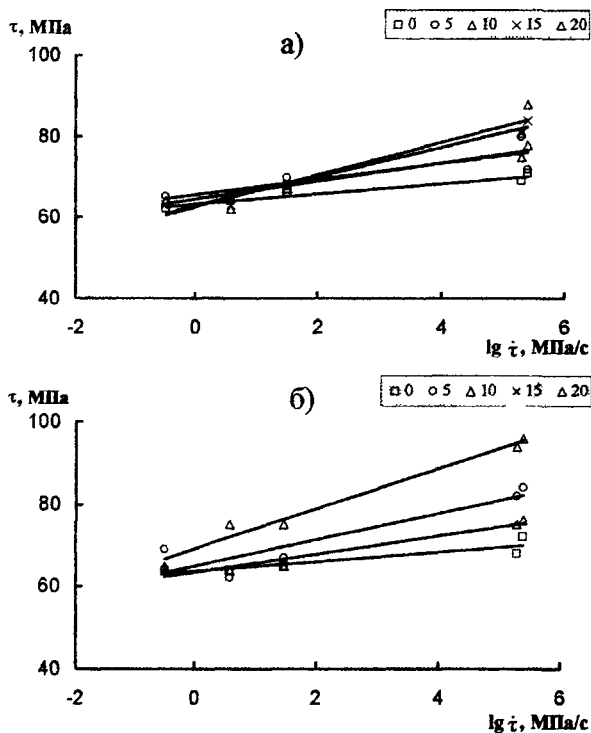


Рис. 12. Зависимость прочности при сдвиге τ однонаправленных эпоксиполисульфоновых углепластиков от логарифма скорости нагружения $\dot{\tau}$.

Отвердители:
а – ТЭАТ, б – ДАДФС.
Содержание ПСК-1 в матрице указано на графиках (в %(мас.)).

Таблица 4.

Коэффициенты уравнения Журкова для углепластиков на основе эпоксидных матриц, модифицированных полисульфоном.

Отвердитель	Показатели	С, %(мас.)				
		0	5	10	15	20
ТЭАТ	B_1 , МПа	63	66	65	63	63
	B_2 , МПа	1,3	2	2,2	3,6	4
	B	0,02	0,03	0,04	0,06	0,06
	γ , см ³ /моль	4311	2864	2506	1547	1397
	U_0 , кДж/моль	344	261	235	171	162
ДАДФС	B_1 , МПа	64	65	63	-	69
	B_2 , МПа	1,1	3,2	2,2	-	4,9
	B	0,02	0,05	0,04	-	0,07
	γ , см ³ /моль	4928	1742	2550	-	1151
	U_0 , кДж/моль	386	187	235	-	154

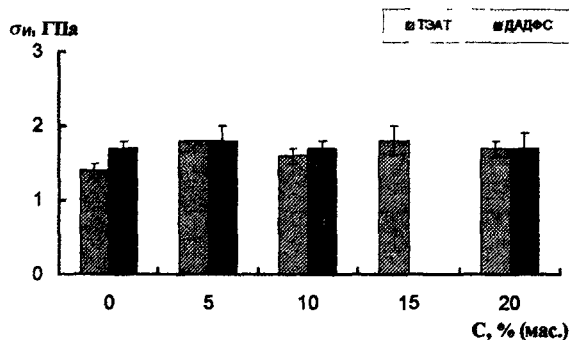


Рис. 13. Прочность углепластика на основе эпоксиполисульфоновых матриц при изгибе в зависимости от содержания модификатора и типа отвердителя.

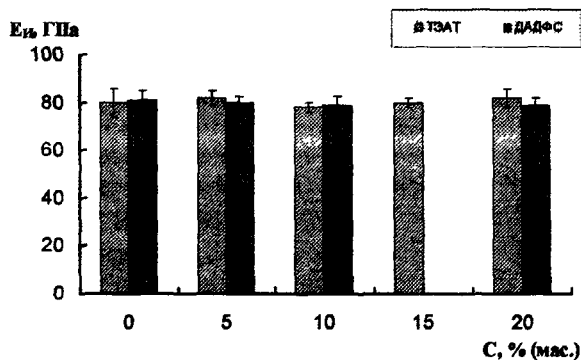


Рис. 14. Зависимость модуля упругости углепластиков при изгибе от содержания полисульфона в эпоксидной матрице и типа отвердителя.

Прочности исследованных углепластиков при изгибе и их модули упругости (рис. 13, 14), как и у стеклопластиков, практически не зависят от количества вводимого полисульфона и от типа отвердителя.

Для определения вязкости разрушения разработан метод, который позволяет испытывать образцы в форме сегментов колец. Предложена теория метода. Показано, что определение энергии G_{IC} сводится к так называемому «методу углов» и, что рассчитать межслоевую вязкость можно по формуле:

$$G_{IC} = \frac{F_c}{w} (\sin \alpha_1 - \sin \alpha_2), \quad (2)$$

где F_c – сила, при которой начинается движение трещины, α_1 и α_2 – критические углы изгиба первой и второй консолей, w – ширина образца.

Уравнение (2) позволяет определить удельную вязкость разрушения, если измерены углы изгиба консолей и критическая сила F_c , при которой «страгивается» трещина. Эта формула применима как при слабом, так и при сильном изгибе консолей. Толщина консолей может быть разной, а образцы в исходном состоянии могут иметь форму дуги или быть плоскими. «Метод углов» дает возможность испытывать образцы любой толщины. Необходимые образцы просты в изготовлении. Использование сегментов колец открывает возможности для измерения механических характеристик композитов (силовых и энергетических) на образцах одинаковой геометрии и обеспечивает одинаковые температурно-временные условия получения всех образцов для

этих комплексных испытаний. Развитый подход проверен при испытании сегментов колец стекло- и углепластика на основе эпоксидной смолы ЭДТ-10. Дополнительно вязкость разрушения определялась также из диаграмм нагружения сила F – перемещение D . Сравнение значений G_{IR} , вычисленных по предложенному методу и исходя из определения площади под диаграммами $F - D$, дало возможность оценить правильность расчета.

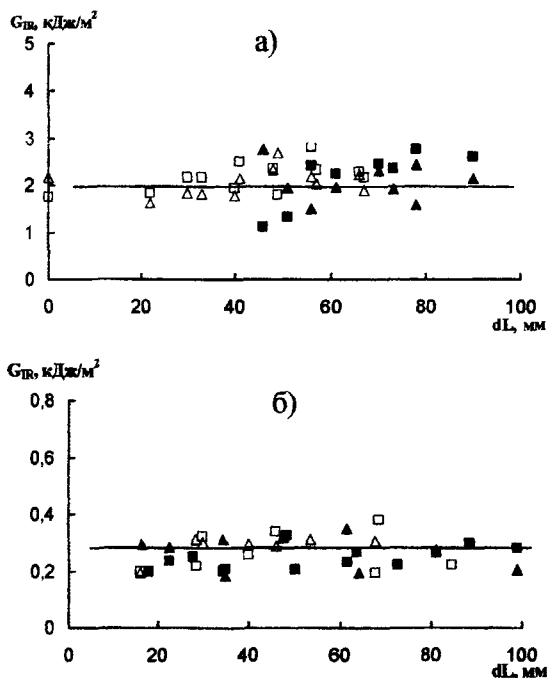


Рис. 15. Зависимость удельной энергии расслоения G_{IR} , рассчитанной разными методами, от длины трещины dL для образцов стекло- (а) и углепластиков (б) разной толщины. Толщина образцов стеклопластика 2 (Δ , $\square$) и 4,5 мм ($\blacktriangle$, $\blacksquare$); углепластиков – 1 (Δ , $\square$) и 4,5 мм ($\blacktriangle$, $\blacksquare$). Значения G_{IR} рассчитаны: Δ , $\blacktriangle$ – по «методу углов»; $\square$, $\blacksquare$ – по площади под кривой $F-D$.

Зависимость вязкости разрушения для исследуемых композитов от длины трещины L показана на рис. 15. Видно, что при достаточно большой длине трещины ($L > 40$ мм) G_{IR} практически не зависит от L . Для стеклопластиков значения удельной вязкости разрушения достаточно велики (~ 2 кДж/м²); для углепластиков получены характерные значения $G_{IR} \approx 0,28$ кДж/м². Обычно высокие значения G_{IR} для стеклопластиков наблюдаются при расслоении с образованием и разрушением тяжей.

Рис. 16 иллюстрирует зависимость удельной вязкости разрушения композитов от толщины образца. Значения G_{IR} для тонких образцов стеклопластиков ($\delta < 2$ мм) оказываются несколько ниже, чем для толстых ($\delta \geq 2-4$ мм). Это вероятно связано с интенсивностью образования и развития тяжей. Энергия расслоения G_{IR} для углепластиков практически не зависит от толщины образцов.

Таким образом, значения G_{IR} , получаемые при измерении удельной вязкости разрушения стекло- и углепластиков на сегментах колец, толщина которых не менее двух миллиметров, при достаточно больших длинах трещин ($L > 30$ мм), не зависят от длины трещины и от толщины образцов.

Следовательно, для исследованных эпоксидных композитов величину G_{IR} , измеренную на образцах указанной геометрии ($L > 30$ мм, $\delta \geq 2$ мм), можно рассматривать как константу материала, которая определяется только природой компонентов композита и условиями его изготовления.

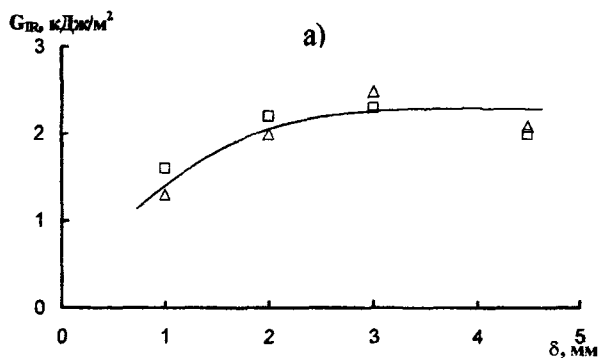
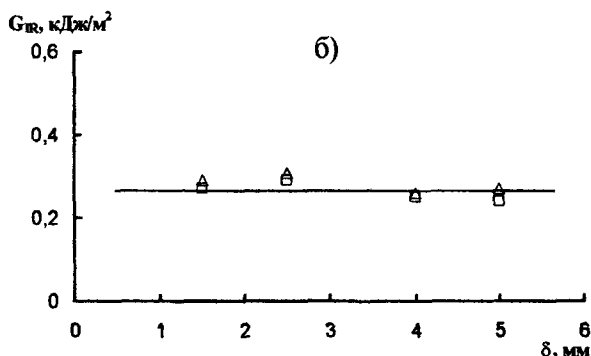


Рис. 16. Зависимость удельной энергии расслоения стекло- (а) и углепластика (б), рассчитанной разными методами, от толщины образца. Значения G_{IR} рассчитаны:

Δ – по «методу углов»;
□ – по площади под кривой $F-D$.



Как влияют добавки полисульфона на вязкость разрушения армированных пластиков показано на рис. 17. Видно, что для стеклопластиков характерен плавный рост трещиностойкости при увеличении содержания полисульфона. При этом для стеклопластиков, полученных на основе матриц, отвержденных ТЭАТом, рост значений G_{IR} происходит быстрее, чем для стеклопластиков, матрица которых отверждена ДАДФСом. Максимального значения трещиностойкость достигает при 20% полисульфона. При такой концентрации рост величин G_{IR} составляет почти 90% для композита, отвержденного ТЭАТом, и 65% для стеклопластика на основе матрицы, содержащей ДАДФС.

Похожие зависимости межслоевой вязкости разрушения от количества полисульфона характерны и для исследованных углепластиков (рис. 18). Так, для углепластика на основе матриц, отвержденных ТЭАТом, до 15%-го содержания полисульфона наблюдается лишь слабая тенденция к росту энергии расслоения. Значительное увеличение трещиностойкости для исследованных углепластиков наблюдается при концентрации полисульфона 20%. При этом значение удельной энергии расслоения увеличивается в два раза. Для

углепластика, матрица которого отверждена ДАДФСом, характерен плавный рост G_{IR} даже при низком содержании полисульфона. Максимального значения ($0,53 \text{ кДж/м}^2$) межслоевая энергия разрушения достигает при 15-20%-м содержании полисульфона. Это на 75% больше, чем у углепластиков с немодифицированной матрицей. Рост значений G_{IR} при достаточно больших содержаниях полисульфона в матрице наглядно демонстрирует преимущества этих высоковязких связующих и актуальность создания технологии, позволяющей их применение.

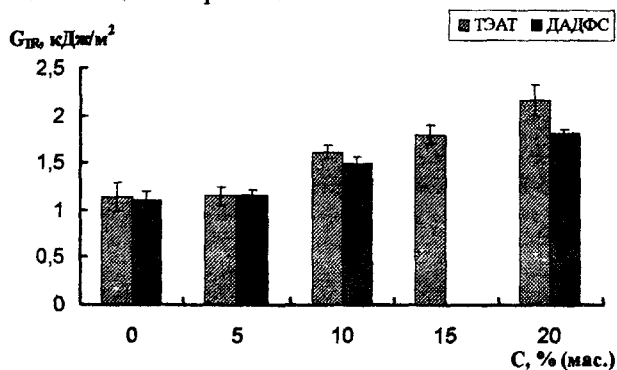


Рис. 17. Зависимость удельной вязкости разрушения G_{IR} стеклопластиков на основе модифицированной эпоксидиановой матрицы от количества введенного в матрицу полисульфона.

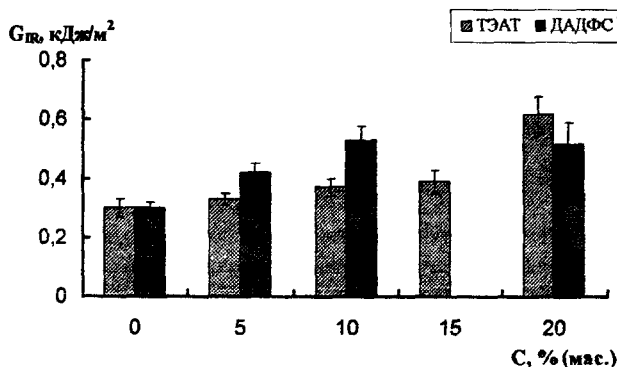


Рис. 18. Зависимость энергии межслоевой вязкости разрушения G_{IR} углепластиков на основе модифицированной эпоксидиановой матрицы от концентрации введенного в нее полисульфона.

Рост трещиностойкости связан в первую очередь с фазовым расслоением эпоксидной смолы, содержащей полисульфон. При нагружении композита, растущая микротрещина, встречая в матрице пластичную фазу полисульфона, затормаживается, и для ее дальнейшего продвижения требуется больше энергии, что, в конечном итоге, увеличивает общие затраты энергии, необходимые для полного разрушения материала.

Следует отметить, что введение малых (до 5%) количеств полисульфона в матрицу не оказывает влияние на параметр трещиностойкости. Это может быть связано с тем, что столь малое содержание полисульфона не достаточно для развития пластических деформаций в матрице.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология безрастворной намотки композитов на основе смесей эпоксидной смолы и полисульфона. Возможности используемой технологической схемы позволили получить качественные образцы стекло- и углепластиков с 2-4 % (об.) пор на основе матриц, содержащих до 20 % (мас.) полисульфона.
2. Введение полисульфона ведет к увеличению вязкости связующих. Чем ниже температура, тем больше разница в величинах вязкости для немодифицированных и модифицированных связующих. Тип отвердителя, наряду с температурой и количеством модификатора, существенно влияют на жизнеспособность связующих. Жизнеспособность композиций, отверждаемых ДАДФСом, выше, чем у связующих, содержащих ТЭАТ. Полученные данные позволили выбрать технологические параметры, необходимые для осуществления намотки композиционных материалов при использовании высоковязких связующих.
3. Показано, что у стекло- и углепластиков, матрицы которых отверждены ТЭАТом, прочность при сдвиге при всех квазистатических скоростях нагружения практически не меняется с увеличением содержания полисульфона. При низкоскоростном ударном нагружении этих материалов τ возрастает на 20-25% при $C=20\%$ (мас.). Вероятно, такое увеличение прочности связано с ростом интенсивности диссипативных процессов в матрице. Прочность и модуль упругости стеклопластиков при изгибе практически не меняются при введении в состав матрицы полисульфона и не зависят от типа отвердителя.
4. Установлено, что значения прочности при сдвиге для исследованных композитов линейно растут с ростом логарифма скорости нагружения. Тем самым показано, что представления о кинетической природе прочности (термофлуктуационном механизме процесса разрушения) твердых тел применимы для описания прочности волокнистых композитов не только при растяжении, но и при сдвиге. Из полученных линейных зависимостей прочности при сдвиге от логарифма скорости нагружения рассчитаны коэффициенты уравнения Журкова. Они могут быть полезны для анализа механизмов разрушения композиционных материалов и расчета их долговечности при действии тангенциальных напряжений.
5. Разработан метод, позволяющий определить межслоевую вязкость разрушения G_{IR} композитов на образцах в форме сегментов колец. Предложена теория метода. Показано, что определение энергии G_{IR} сводится к так называемому «методу углов». Метод дает возможность испытывать образцы любой толщины. Необходимые образцы просты в изготовлении. Использование сегментов колец открывает возможности для измерения механических характеристик композитов (силовых и энергетических) на образцах одинаковой геометрии и обеспечивает одинаковые температурно-временные условия получения всех образцов для этих комплексных испытаний.

6. Модифицирование эпоксидных связующих полисульфоном приводит к росту межслоевой вязкости разрушения G_{IR} композитов. Повышение трещиностойкости для исследованных композитов начинается с 10 % (масс.) полисульфона для стеклопластиков и с 15% (масс.) – для углепластиков и практически не зависит от типа отвердителя. Рост значений G_{IR} может быть двухкратным для исследованных стекло- и углепластиков

Основные результаты диссертации изложены в работах:

- 1 VI Solodilov, Yu A Gorbatkina, A M Kuperman Influence of active diluent on properties of epoxy resin and unidirectional carbon-fiber-reinforced plastic / Book of abstracts of the International Conference on Mechanics of Composite Materials, 9-13 June 2002, Riga, Latvia, p. 191
- 2 Солодилов В И, Баженов С Л, Горбаткина Ю А, Куперман А М Определение энергии межслоевого разрушения на сегментах колец / Сб докладов межотраслевой научно-практической конференции «Проблемы создания новых материалов для авиакосмической отрасли в XXI веке», 25 июня 2002 г
- 3 В И Солодилов, С Л Баженов, Ю А Горбаткина, А М Куперман Определение энергии межслоевого разрушения стеклопластика на образцах в виде сегментов кольца // Механика композитных материалов – 2003 - т 38 - № 5 – с 615 - 626
- 4 Ю А Горбаткина, В И Солодилов Влияние скорости нагружения и концентрации активного разбавителя на прочность эпоксидных композитов и модельных адгезионных соединений // Инженерно-физический журнал – 2003 – том 76, №3, с. 106-111
- 5 Горбаткина Ю А, Солодилов В.И, Сушенков В.А. Поведение эпоксидных стеклопластиков при широком варьировании скорости сдвига // сб трудов научного семинара «Актуальные проблемы реологии», 30 июня- 5 июля 2003г., Барнаул, с 46-48.
- 6 Ю А Горбаткина, В И Солодилов, В А Сушенков Прочность эпоксидных стеклопластиков при сдвиге в широком диапазоне скоростей нагружения// Высокомолекулярные соединения Серия А 2004 - т 46,- №6 – с 1-7
- 7 В И Солодилов, Ю А Горбаткина Свойства стеклопластиков на основе эпоксидной матрицы модифицированной полисульфоном // XXX Гагаринские чтения Тезисы докладов международной молодежной научной конференции. Москва, 7-8 апреля 2004 г, с 102.
- 8 VI Solodilov, Yu A Gorbatkina, and M V Shustov Mechanical properties of unidirectional composites based on epoxy—polysulfone blends // SAMPE student seminar at 25-th International jubilee SAMPE- conference Paris (27-th march to April 2-nd)
- 9 Yu A. Gorbatkina, T. V Brantseva, and V. I Solodilov Nature of the synergetic effect in adhesion of polymer blends to solids // Book of abstracts of the International Conference on Mechanics of Composite Materials, 16-20 May 2004, Riga, Latvia, p 64
- 10 Ю А Горбаткина, В И. Солодилов, МВ Шустов Механические свойства однонаправленных композитов на основе эпоксидных матриц, модифицированных полисульфоном // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллов Сборник тезисов докладов 17-й научно-технической конференции, ч 2, стр 40-42, Обнинск, 2004 г
- 11 Горбаткина, В И Солодилов, А.М. Куперман, Д.В Павловский, М.В. Шустов Прочность эпоксиполисульфоновых стеклопластиков при сдвиге в широком диапазоне скоростей нагружения // Инженерно-физический журнал – 2005г – т 78 – № 5
- 12 В И Солодилов, Ю.А Горбаткина, Павловский Д.В., Куперман А М Свойства намоточных углепластиков на основе эпокси-полисульфоновых матриц // Сб тезисов науч конф отдела полимеров и комп материалов ИХФ РАН, г Звенигород, 28 февраля – 3 марта, 2005 г., стр 40.

Принято к исполнению 04/05/2005
Исполнено 05/05/2005

Заказ № 832
Тираж. 100 экз

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

Р - 9381

РНБ Русский фонд

2006-4
5346