

УДК 678.7.066.029.46

КОМПОЗИЦИОННЫЕ АРМИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ МАТРИЦ

В.В. ДМИТРОЧЕНКО, Л.В. АХМАДИЕВА

(Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством)

Рассмотрены композиционные армированные материалы на основе совмещенных олигомерных матриц. Представлены данные испытаний образцов по показателям служебных характеристик: абразивного износа, водостойкости, химической стойкости, прочности на изгиб, прочности на сжатие и ударной вязкости.

Эффективным методом повышения показателей эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе сшивающихся олигомеров является введение в состав полимерных матриц волокнистых наполнителей [1 -5]. Исследовано влияние коротких стеклянных и углеродистых волокон на характеристики композиционных защитных материалов.

Для определения влияния стекловолокна на прочностные характеристики композиционных материалов в олигомерную матрицу, содержащую (масс. ч.) эпоксидную смолу ЭД-20 - 1,00; полиэтиленполиамин (ГТЭПА) - 0,3; фенольную смолу (ФС) - 0,16; поливинилбутираль (ПВБ) - 2, вводили стекловолокно в количестве 0,1...0,5 масс. ч.

На рис. 1 отражено влияние концентрации стекловолокна в композиции на показатель прочности при сжатии.

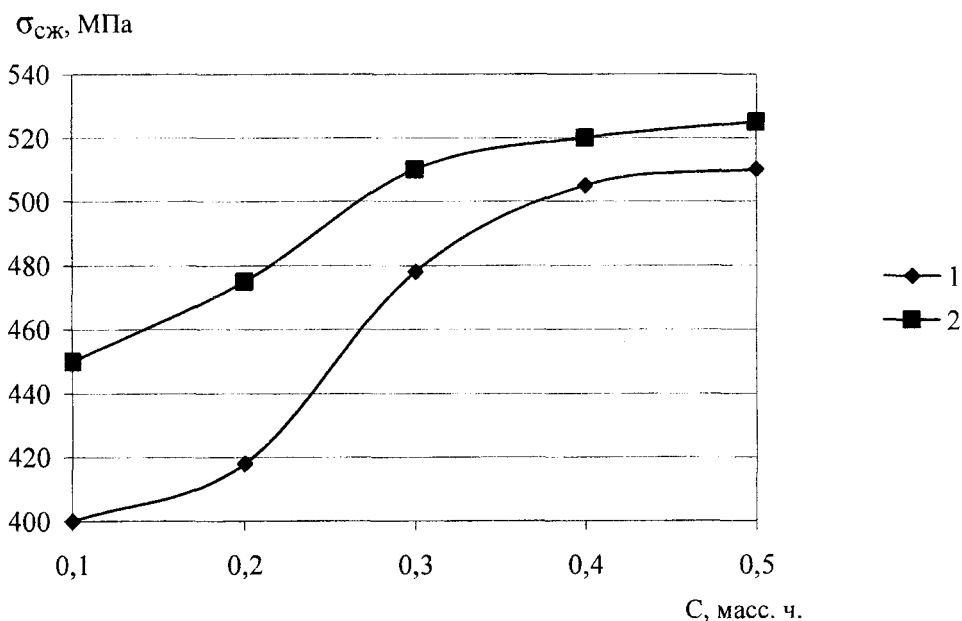


Рис. 1. Зависимость показателя прочности при сжатии от содержания стекловолокна:

1 - композиция после выдержки в 10 %-ном растворе КС1;

2 - исходная композиция со стекловолокном

С увеличением содержания стекловолокна прочность при сжатии существенно увеличивается. Это обусловлено главным образом высокой прочностью стекловолокна. Фрагменты волокна имеют малый диаметр 5...7 мкм и треугольное сечение, что и обуславливает высокие прочностные характеристики.

При отверждении композита в его объеме образуются дефектные зоны, что может быть связано с недостаточным смачиванием смолой поверхности стекловолокна. Молекулы воды проникают в дефектные зоны, вызывая тем самым уменьшение показателя прочности при сжатии.

На рис. 2 приведена зависимость показателя прочности при сжатии от содержания в композиции стекловолокна и отсева гранитного щебня (70 масс. ч.).

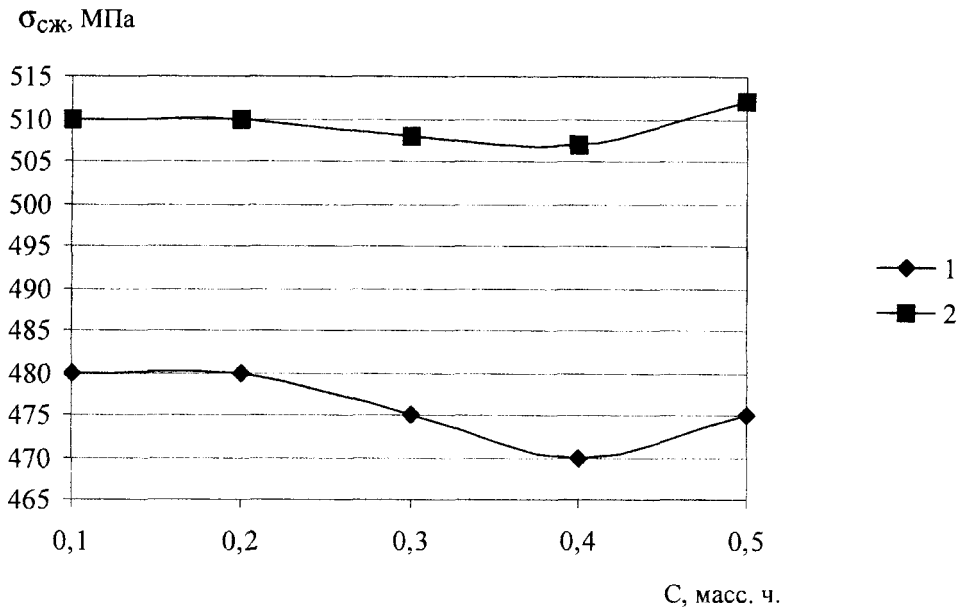


Рис. 2. Зависимость показателя прочности при сжатии от содержания стекловолокна:
 1 - композиция с гранитом после выдержки в 10 %-ном растворе КС1;
 2 - исходная композиция с гранитом (70 масс. %)

Как видно из рисунка 2, с увеличением содержания стекловолокна прочность при сжатии композиции практически не изменяется. Это, по-видимому, объясняется тем, что основную нагрузку принимают на себя частицы гранитного щебня.

Гранитный щебень изначально имеет более высокие прочностные характеристики, чем стекловолокно. Раствор КС1 не оказывает значительного влияния на прочность композиции при сжатии. Следовательно, можно говорить о достаточной химической стойкости композиции.

Необходимо отметить значительное снижение прочности при сжатии образцов, содержащих стекловолокно, по сравнению с образцами, приведенными в таблице. Данное явление объясняется введением в композит дополнительного количества материала, не взаимодействующего с полимерной матрицей (стекловолокно), который обуславливает увеличение дефектности.

Показатели прочности при изгибе композитов после экспозиции в коррозионной среде

Содержание наполнителя, масс. ч.	Прочность при изгибе, МПа			
	мука диабазовая	талък	отсев гранитного щебня	электрокорунд
60	72	60	125	92
70	80	65	155	90
80	86	58	155	75

На рис. 3 отражена зависимость влияния и показателя прочности при изгибе от концентрации стекловолокна в композиции.

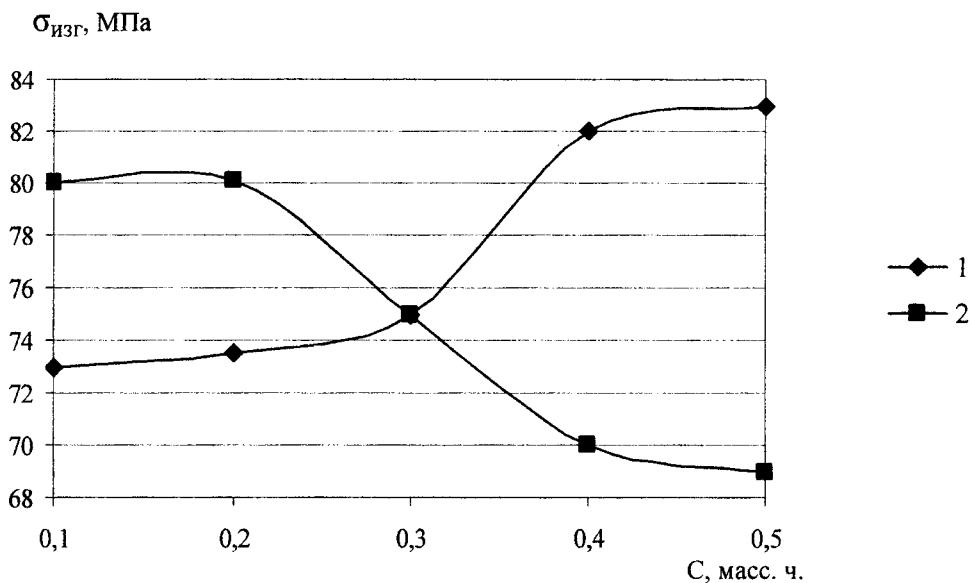


Рис. 3. Зависимость показателя прочности при изгибе от содержания стекловолокна:
1 - композиция со стекловолокном и гранитным щебнем;
2 - композиция со стекловолокном

Как следует из приведенных данных, прочность при изгибе композиции со стекловолокном значительно не изменяется; в то же время в композиции, содержащей дополнительно гранитный щебень, прочность при изгибе увеличивается. Это обусловлено малой удельной поверхностью частиц гранитного щебня. Частицы гранитного щебня являются центрами, препятствующими возникновению разрушающего напряжения.

На рисунке 4 отражено влияние концентрации стекловолокна в композиции на ударную вязкость.

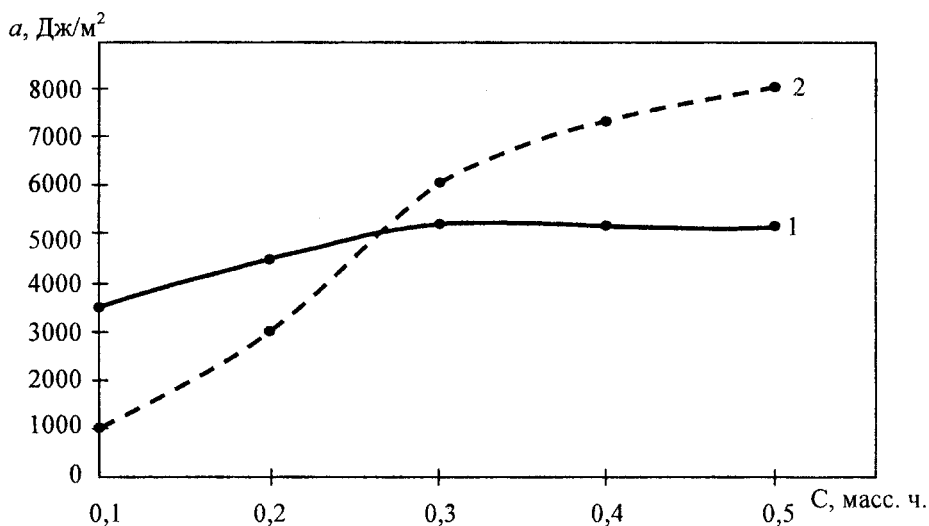


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости от содержания в композициях стекловолокна:
1 - композиция со стекловолокном и гранитным щебнем;
2 - композиция со стекловолокном

Наблюдается резкое увеличение ударной вязкости при введении в состав композиции стекловолокна. Это объясняется тем, что при малых концентрациях стекловолокна частицы его окружены достаточно толстым слоем матрицы. Смола является более хрупким материалом по сравнению со стекловолокном, следовательно, происходит более быстрое разрушение. Наблюдаемое резкое увеличение прочности объясняется тем, что слой матрицы, окружающий частицу наполнителя, стал меньше, а вклад стекловолокна в прочность стал более существенным.

При испытании образцов, содержащих одновременно стекловолокно и гранит, наблюдается снижение ударной вязкости, в отличие от образцов без гранита. Возможно, это объясняется тем, что частицы гранита из-за недостаточной совместимости с матрицей становятся концентраторами внутренних напряжений, которые обуславливают разрушение материала.

На рисунке 5 отражено влияние концентрации стекловолокна на абразивный износ композиционного материала.

При увеличении содержания стекловолокна в композиции обеспечивается снижение абразивного износа по всей области концентраций, это, возможно, связано со специфической структурой стекловолокна. Выкрашиваясь из композиции, частицы стекловолокна становятся своеобразной смазкой между контртелом и образцом, что снижает коэффициент трения, а следовательно, и абразивный износ.

Композиция со стекловолокном и гранитом имеет повышенный абразивный износ, что обусловлено формой частиц гранита, которые, соприкасаясь с контртелом, способствуют значительному выкрашиванию материала образца.

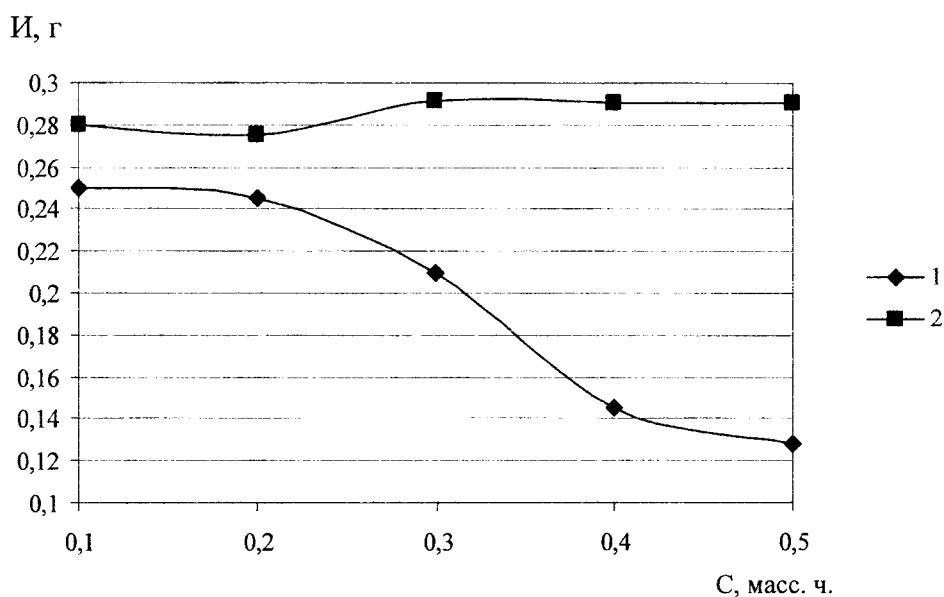


Рис. 5. Зависимость стойкости композитов к абразивному изнашиванию:
1 - композиция со стекловолокном;
2 - композиция со стекловолокном и гранитным щебнем

На рисунке 6 представлены данные по влиянию концентрации стекловолокна в композиции на показатель водопоглощения, определяющий химическую стойкость материала.

Фрагменты стекловолокна имеют на своей поверхности парафиновый замасливатель, который ухудшает взаимодействие эпоксидной матрицы с волокном. Молекулы воды легко проникают в структуру образца, преимущественно на границу раздела, тем самым увеличивая его водопоглощение.

Разработаны составы композитов на основе отвержденной эпоксидной смолы, содержащих в качестве усиливающего составляющего углеродное волокно марки «Урал». Данные по испытанию образцов по показателям служебных характеристик - абразивного износа, водостойкости, химической стойкости, прочности на изгиб, прочности на сжатие и ударной вязкости - представлены на рис. 7-11.

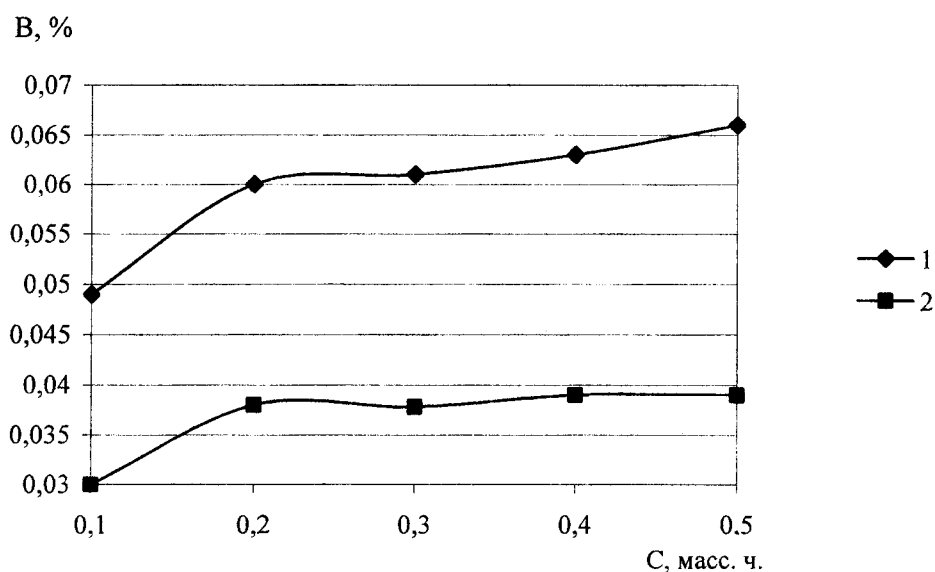


Рис. 6. Зависимость водопоглощения композиционных материалов:
 1 - композиция со стекловолокном и гранитным щебнем;
 2 - композиция со стекловолокном

На рис. 7 приведена зависимость ударной вязкости композиции от содержания в ней углеволокна.

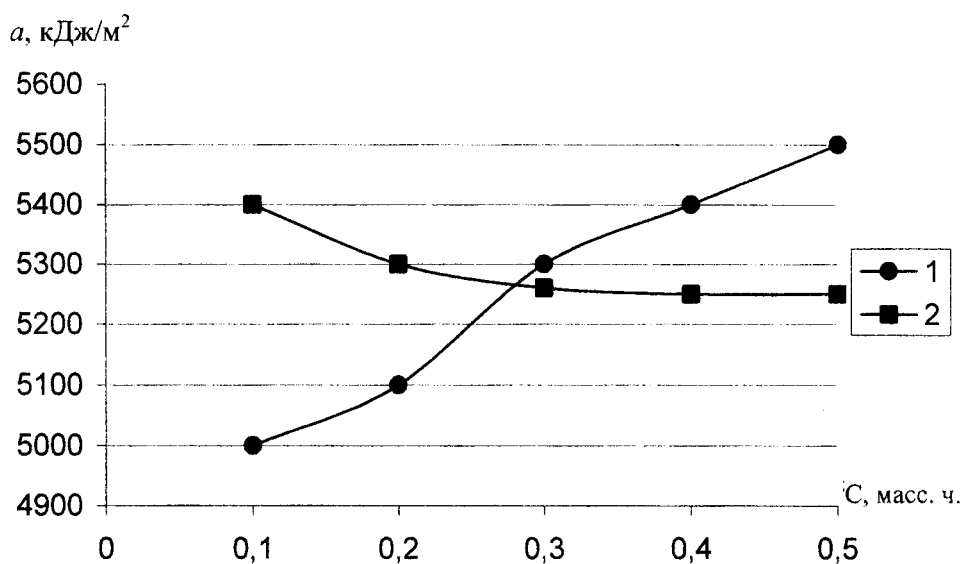


Рис. 7. Зависимость ударной вязкости композиции от содержания углеволокна:
 1 - композиция с углеволокном; 2 - композиция с углеволокном и гранитным щебнем

Как следует из рис. 7, ударная вязкость образцов композита, содержащих углеволокно, увеличивается с ростом содержания углеволокна, что согласуется с представлениями о принципах увеличения ударной прочности за счет введения волокнистых наполнителей. Для образцов, содержащих комплекс-

ный наполнитель (углеволокно + гранитный щебень), при содержании углеволокна от 0,1 до 0,3 масс. ч. наблюдается снижение показателя ударной вязкости. Возможно, этот факт объясняется недостаточным содержанием углеволокна для обеспечения оптимального значения ударной прочности. При увеличении содержания углеволокна от 0,3 до 0,5 масс. ч. наблюдается выравнивание зависимости, и далее показатель ударной вязкости практически не изменяется. При этом выделяется широкая область рабочих концентраций наполнителя, в которой имеет место оптимальное значение исследуемого показателя. Введение комплексного наполнителя (углеволокно + гранитный щебень) позволило существенно повысить ударную вязкость композиции даже при малых концентрациях углеволокна, что объясняется его высокими физико-механическими характеристиками.

На рис. 8 показана зависимость абразивного износа от концентрации углеволокна в композиции.

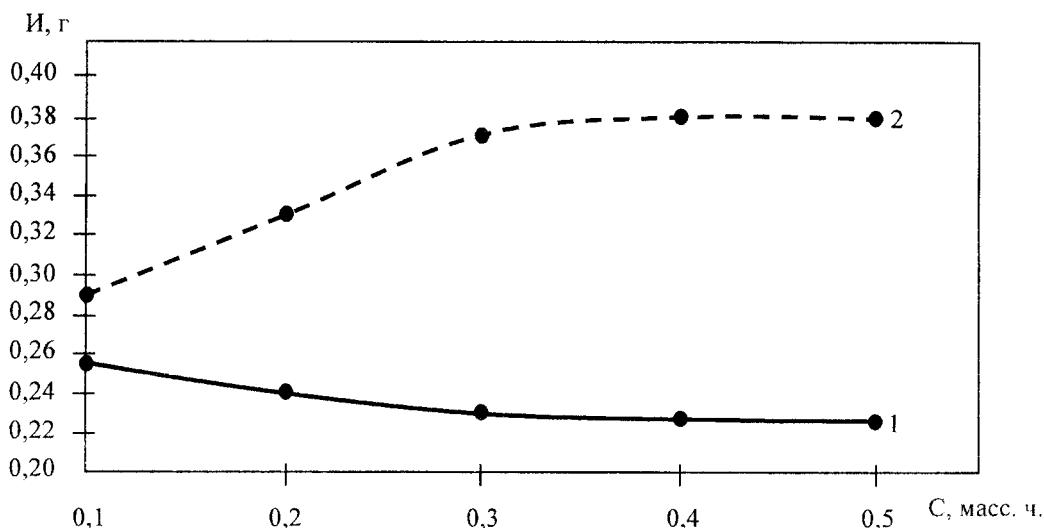


Рис. 8. Зависимость величины абразивного износа от концентрации углеволокна в композиции:
1 - композиция с углеволокном; 2 - композиция с углеволокном и гранитным щебнем

Установлено, что при увеличении концентрации углеволокна в композиции обеспечивается снижение величин абразивного износа по всей исследованной области концентраций. Данная зависимость может объясняться химической структурой углеволокна. Выкрашиваясь из композиции, фрагменты углеволокна выполняют роль смазки между контртелом и образцом, что снижает коэффициент трения и, следовательно, уменьшает абразивный износ композита.

Совместное содержание углеволокна и гранита резко увеличивает абразивный износ композиции. По-видимому, это связано с тем, что в отличие от углеволокна, частицы гранита обладают значительной твердостью и при взаимодействии с контртелом, из-за плохого сцепления частиц гранита с полимерной матрицей, они удаляются из зоны фрикционного взаимодействия. Возможно, для снижения выкрашивания при приготовлении композиции необходимо использовать более тонкую фракцию гранитного щебня (менее 5...10 мкм) или использовать специальные аппараты.

На рис. 9 приведена зависимость показателя прочности на изгиб от концентрации в композиции углеволокна.

Для композиции, содержащей углеволокно, кривая зависимости прочности на изгиб от концентрации углеволокна в композиции носит экстремальный характер. В области концентрации углеволокна 0,1...0,4 масс. ч. происходит снижение прочности на изгиб. Вероятной причиной такой зависимости исследуемого параметра является то, что углеволокна недостаточно, и частицы его окружены толстым слоем матричного полимера. При дальнейшем увеличении содержания углеволокна в композите (более 0,4 масс. ч.) наблюдается резкое увеличение прочности на изгиб. Это объясняется тем, что слой матрицы, окружающей частицу наполнителя, стал меньше, а вклад углеволокна в прочностные показатели отвержденного композита стал более существенным.

При испытании образцов, содержащих комплексный наполнитель (углеволокно + гранитный щебень), наблюдалось снижение прочности на изгиб, по сравнению с образцами, содержащими только углеволокно. Возможно, это объясняется тем, что гранитный щебень из-за недостаточной совместимости с матрицей является концентратором внутренних напряжений, что и способствует разрушению образцов.

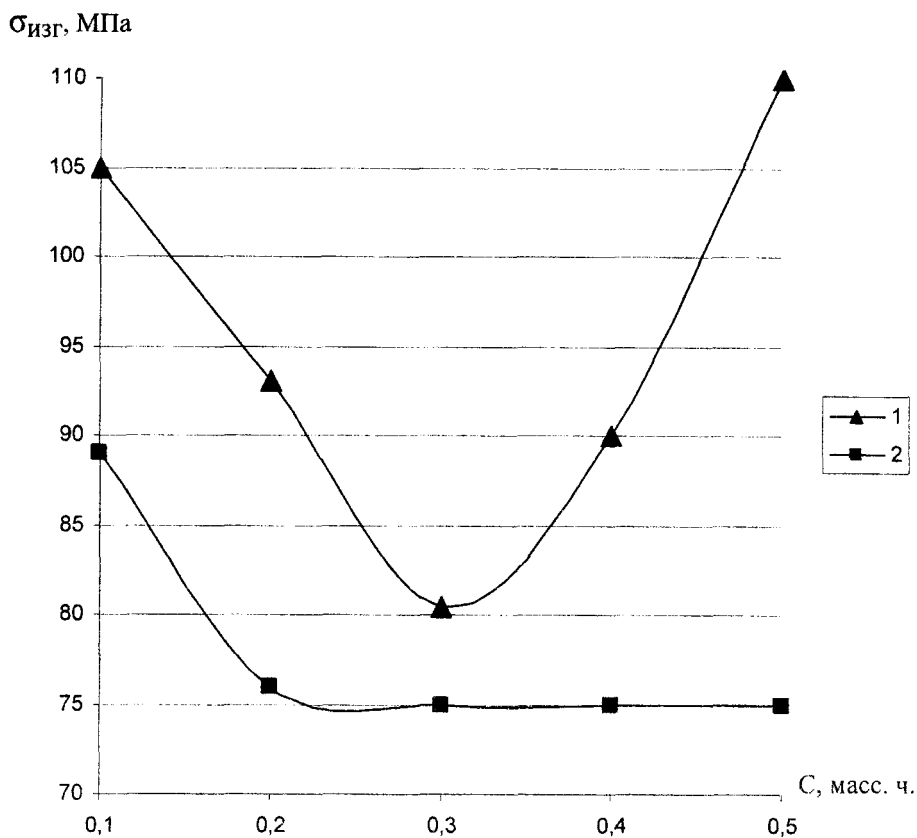


Рис. 9. Зависимость показателя прочности на изгиб от концентрации углеволокна в композиции: 1 - композиция с углеволокном; 2 - композиция с углеволокном и гранитным щебнем

Исследована водостойкость композитов в зависимости от концентрации углеволокна в полимерной матрице (рис. 10).

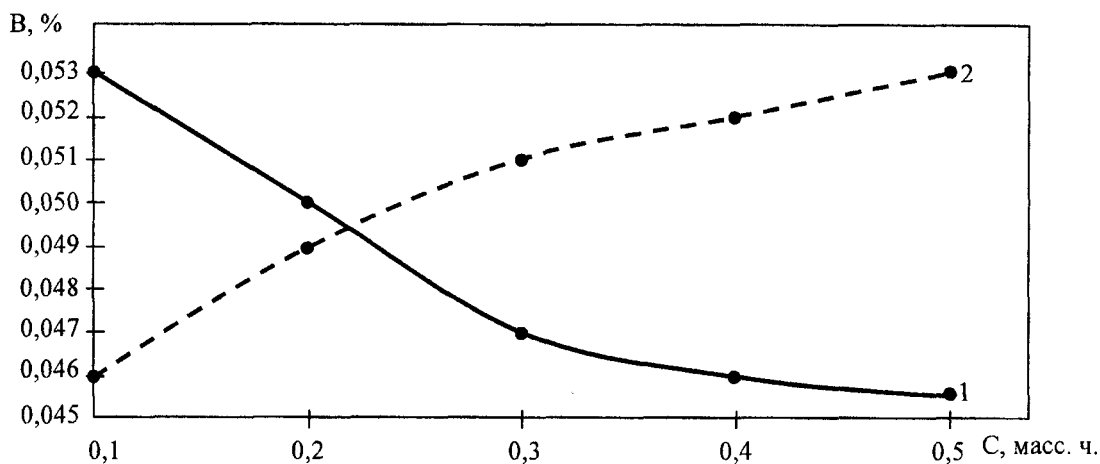


Рис. 10. Зависимость водостойкости композита от концентрации углеволокна в полимерной матрице: 1 - композиция с углеволокном; 2 - композиция с углеволокном и гранитным щебнем

Из данных рис. 10 следует, что при введении углеволокна от 0,1 до 0,5 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы наблюдается монотонное снижение водопоглощения отвержденной композиции. Иной характер имеет зависимость для композиции, содержащей комплексный наполнитель (углеволокно + гранитный щебень). В первом случае снижение водопоглощения объясняется тем, что при введении только углеволокна получаются монолитные и малодефектные образцы, а введение гранитного щебня способствует возникновению внутренних напряжений в образце. Поэтому при отверждении композита появляются дефекты в виде трещин, пор, отвержденные образцы поглощают воду с большой интенсивностью.

По-видимому, для обеспечения однородной структуры таких образцов и снижения внутренних напряжений в них, следует проводить поверхностную обработку частиц гранитного щебня (аппретирование) перед введением его в матрицу.

При введении гранитного щебня водопоглощение увеличивается еще и потому, что поверхность его имеет слабощелочную реакцию и проявляет сродство по отношению к воде, которая также содержит ионы OH^- , что и способствует проникновению воды в композицию.

На рис. 11 приведены результаты испытания образцов композитов на сжатие.

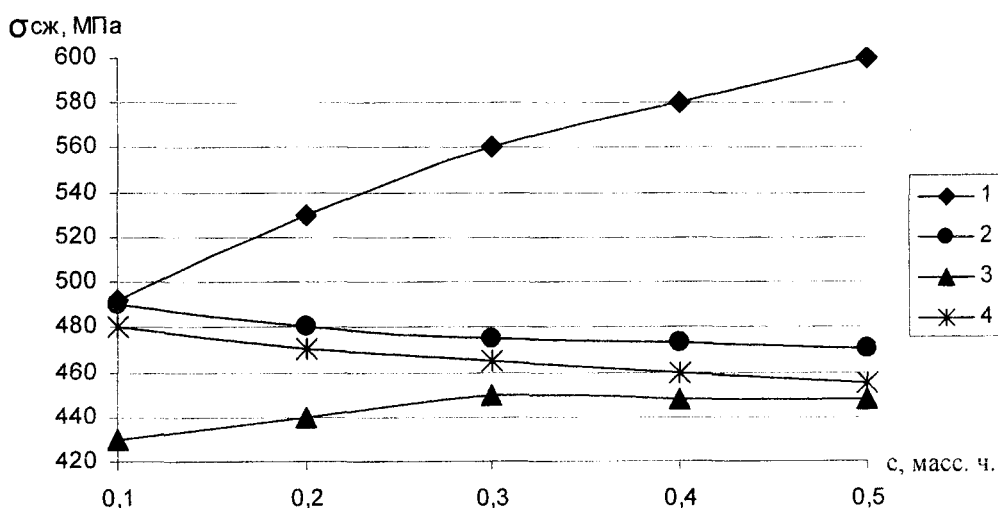


Рис. 11. Зависимость показателя прочности при сжатии образцов композита от концентрации углеволокна в полимерной матрице:

- 1 – композиция с углеволокном; 2 – композиция с углеволокном и гранитным щебнем;
- 3 – композиция с углеволокном в КС1; 4 – композиция с углеволокном и гранитным щебнем в КС1

Из данных, приведенных на рис. 11, следует, что при увеличении концентрации углеволокна в композите, прочность на сжатие образца 1 и образца 3 монотонно увеличивается. Прочность при сжатии образцов с гранитным щебнем несколько ниже, чем образцов, содержащих только углеволокно. Причина этого явления состоит в том, что гранитный щебень является концентратором внутренних напряжений. Выдержка образцов в 10 %-ном растворе КС1 в течение 24 часов снижает показатель прочности при сжатии.

Проведенные исследования свидетельствуют:

- о существенном влиянии структуры граничных слоев в композите из совмещенной матрицы, наполненной различными компонентами, на физико-химические, адгезионные и триботехнические характеристики;
- важнейшим фактором, обеспечивающим прочность граничного слоя «матрица - наполнитель», является термодинамическая совместимость компонентов материала;
- возможными вариантами обеспечения совместимости матрицы и функционального наполнителя являются регулирование кинетики структурирования граничных слоев путем введения отверждающих сис-

тем специального состава и использование в качестве аппретов для наполнителя олигомерных компонентов, отличающихся скоростью формирования сшитой структуры от матричного олигомера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фирсов В.А., Негрובה Л.П., Белая Э.С. Аппреты в эпоксидных композитах. - М: НИИТЭхим, 1990.
2. Коврига В.В., Малёбиш Е.И., Тениглева О.Б. Наполненные формовочные материалы на основе ненасыщенных полиэфиров: В кн. // Химия и технология высокомолекулярных соединений: (итоги науки и техники), 1987. - Т. 22. - С. 44 - 89.
3. Седов Л.Н. Отверждение полиэфирных связующих премиксов и препрегов. - М.: ВДНТД им. Ф.З. Дзержинского, 1975. - С. 39 - 46.
4. Maudru W.F. What you should know about working with polymer resins // *Plastics Technology*. - 1968. - Vol. 14, №7.-P.45-47.
5. Михайлова З.В., Пугачёвская Н.Ф., Коврига В.В. Наполненные композиции на основе ненасыщенных полиэфиров // *Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений*.-М.: ВИНТИ, 1981.-Т. 14.-С. 2-78.