

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ПРОЧНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С МИНЕРАЛЬНЫМИ И ДРЕВЕСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

С.В.Семенова, В.Н.Выровой, О.В.Дорофеева (ОГАСА, Олесса, Украина)

ВВЕДЕНИЕ

Комплекс свойств материалов определяется их структурой, формирование которой зависит как от исходного состава, так и от технологических условий получения материалов и их переработки в потребительский продукт. В силу того, что свойства определены для неструктурированной среды, установить причинную связь между структурой и свойствами достаточно трудно. Успехи механики разрушения позволили принять в качестве базовой модели среду, в которой определенным образом распределены трещины. Одной из характеристик, определяющей условия развития трещин в таких средах, является коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} (вязкость разрушения, трещиностойкость) [1]. Так как в механике разрушения априорно принято, что в любом материале присутствуют дефекты в виде трещин, то представляет интерес причины и механизмы образования трещин в материалах с целью возможного управления количеством и видом исходных (начальных, зародышевых, технологических) трещин.

При рассмотрении механизмов структурообразования наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) последние можно представить как высококонцентрированные грубодисперсные системы, частицами дисперсной фазы которых являются частицы наполнителя, а дисперсионной средой — полимерное вяжущее. Движущей силой формирования структурных систем является общее стремление к снижению избыточной поверхностной энергии за счет объединения частиц дисперсной фазы в структурные агрегаты. Одновременно происходит формирование модифицированного слоя полимера на поверхностях раздела и организация дискретных структур в объеме матричного материала. Кроме того, реакции полимеризации протекают с уменьшением объема твердеющего материала и изменением его реологических характеристик. Это ведет к возникновению и развитию внутренних деформаций и напряжений, что изменяет условия формирования структуры твердеющих материалов.

Формирование дискретных структур частиц дисперсной фазы и полимерного вяжущего, а также спонтанное изменение локального и общего напряженного состояния, ставят задачу изучения влияния наполнителей на процессы структурообразования ПКМ и структурную переорганизацию сложносоставленных материалов и, в итоге, на их трещиностойкость и физико-механические характеристики.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИИ

В опытах применялась эпоксидная смола ЭД-16 с отвердителем ПЭПА. В качестве наполнителя использовались молотые до удельной поверхности 200, 400, 600 м²/кг кварцевый и керамзитовый пески, а также древесная мука, полученная из различных пород дерева (береза и ель), проэкстрагированная и необработанная.

Трещиностойкость определяли по изменению коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} по известным зависимостям [1]. Так как методика определения K_{Ic} предполагает создание искусственной трещины методами ее заложения при формовании образца или путем распила уже затвердевшего образца, то в опытах использовались параллельно оба метода. Это обусловлено тем, что формирование интегрального остаточного деформативно-напряженного состояния, как показали предварительные исследования [2], зависит от геометрических параметров образца. Формирование качественно отличных полей деформаций и напряжений в образцах с различными способами инициирования трещин должно вызывать изменение их трещиностойкости K_{Ic} , условий твердения и прочностных показателей.

Опыты проводились по плану "смесь-технология-свойства" [3]. В качестве независимых переменных приняты количество наполнителя ($C = 10\%, 20\%, 30\%$), вид H (кварцевый и керамзитовый пески, молотые до удельной поверхности $U_1 = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$, $U_2 = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $U_3 = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$). Проверка полученных моделей и их графическая интерпретация проводились в системе COMPEX [3].

Контролировали - прочность при сжатии $R_{ж}$ и прочность на растяжение при изгибе $R_{и}$ образцов с трещиной, заложеной при формовании, и образцов с трещиной, полученной методом распила готовых образцов; изменение объема и температуры твердеющих систем $\Delta V, \Delta T$; плотность затвердевших композиций ρ ; модуль упругости E ; коэффициенты интенсивности напряжений в зависимости от способа инициирования трещины K_{Ic}^3 и K_{Ic}^p ; коэффициент технологического влияния K_t , который количественно определяется как отношение $K_t = K_{Ic}^3 / K_{Ic}^p$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИИ

Как показали исследования, объемные изменения твердеющих полимерных композиций зависят от качественного и количественного составов наполнителей, рис.1.

По мере увеличения количества минеральных наполнителей уменьшаются объемные изменения для различных по природе наполнителей. Дисперсность наполнителей определяет суммарную внутреннюю поверхность раздела с матричным материалом. При этом существует суммарная по-

верхность раздела, при которой ΔV максимальные, рис.1.

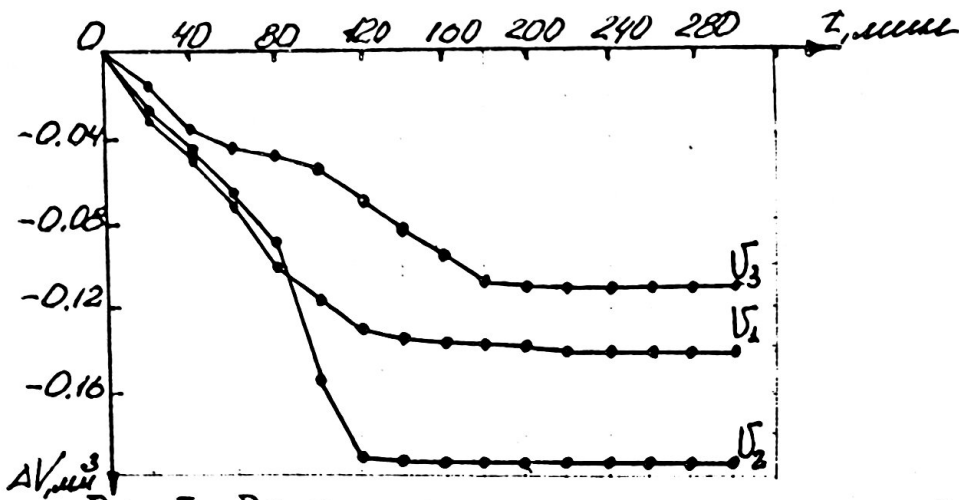


Рис.1. Влияние дисперсности наполнителей на изменение объема твердеющих композиций $C=10\%$, $U_1=200\text{м}^3/\text{кг}$, $U_2=400\text{м}^3/\text{кг}$, $U_3=600\text{м}^3/\text{кг}$.

На рис.2 приведены зависимости влияния наполнителей на прочность при сжатии $R_{сж}$ и модуль упругости E наполненных ПКМ.

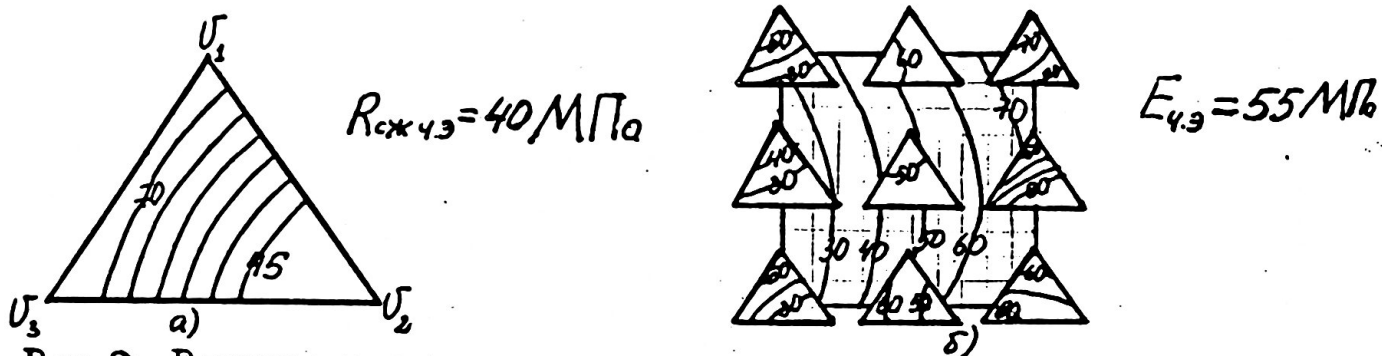


Рис.2. Влияние вида, количества, дисперсности минеральных наполнителей на прочность при сжатии $R_{сж}$ (а) и модуль упругости E (б) полимерных композиций.

Трещиностойкость ПКМ зависит, как от способа образования трещин, так и от качественного и количественного составов наполнителей, рис.3.

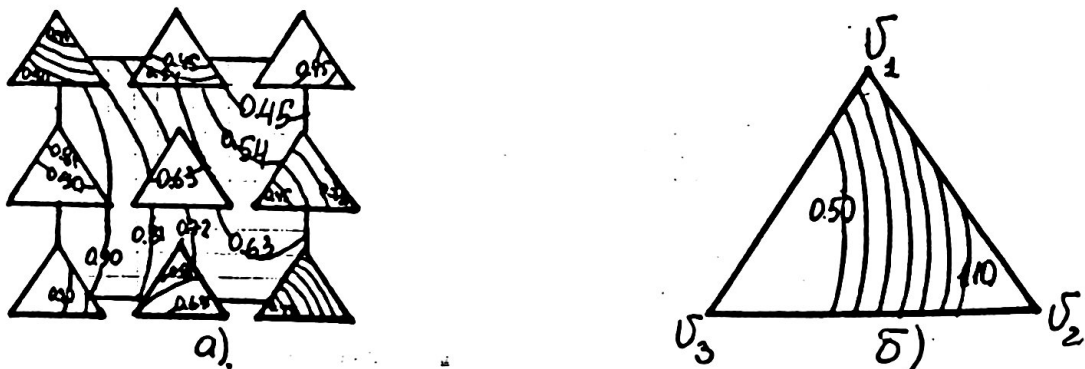


Рис.3. Влияние способа инициирования трещин, вида, количества, дисперсности наполнителей на трещиностойкость ПКМ :
 а - трещина заложена при формовании;
 б - трещина получена методом распила готовых образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИИ

При введении наполнителей в полимерное вяжущее образуется по поверхности раздела фаз полимер-наполнитель. Известно [4], что вблизи границы раздела образуется граничный слой, свойства которого отличаются от свойств ненаполненного полимера. Молекулярное взаимодействие полимера с наполнителем приводит к ограничению сегментальной подвижности полимерных цепей вблизи границы раздела фаз, следствием чего является изменение локальной плотности упаковки макромолекул граничного слоя. Плотность полимера в граничных слоях является функцией следующих переменных - энергии когезии полимера, свободной поверхностной энергии наполнителя и гибкости полимерной цепи. При изменении вида, количества, дисперсности наполнителей изменяется площадь поверхности раздела, а также структура и свойства граничного слоя, что вызывает изменение объемных деформаций твердеющих ПКМ (рис. I). Так, меняя площадь межфазной границы за счет изменения $S_{уд}$ наполнителя (кварцевый песок, $C=10\%$), объем твердеющей системы уменьшаем в два раза: $\Delta V = 0.11\%$ при $S_{уд}=600\text{м}^2/\text{кг}$; $\Delta V = 0.20\%$ при $S_{уд}=400\text{м}^2/\text{кг}$ (рис. I).

Влияние наполнителя на объемные изменения должно привести к структурным изменениям, а, следовательно отразиться на физико-механических характеристиках ПКМ. Значения прочности при сжатии образцов зависят от вида, количества, дисперсности наполнителя (рис. 2а). При наполнении кварцевым песком ($C=30\%$), варьируя дисперсностью, можно изменять прочность при сжатии от 45 МПа до 70 МПа. Из результатов исследований видно, что наибольшее влияние на прочность при сжатии оказывает дисперсность наполнителя. Максимальные значения прочности наблюдаются при $S_{уд}=400\text{м}^2/\text{кг}$. При этой же дисперсности происходит и максимальное уменьшение объема. Увеличение дисперсности приводит к увеличению общей плотности упаковки межфазных слоев, что повышает прочность при сжатии. Однако увеличение дисперсности сверх оптимальной нежелательно, так как частицы наполнителя самопроизвольно агрегируются, вследствие чего уменьшается общая поверхность раздела фаз. Малые зазоры между частицами препятствуют затеканию смолы внутрь агрегата. В результате происходит закапсулирование агрегатов частиц наполнителя в полимерной матрице, что приводит к понижению механических свойств ПКМ.

При применении керамзитового наполнителя значения прочности при сжатии, как функции от дисперсности, изменяются по иному. Это связано с более высокоразвитой и активной поверхностью частиц керамзитового наполнителя по сравнению с кварцевыми частицами.

Из рис.2 видно, что модуль упругости не связан с прочностью при сжатии прямопропорциональной зависимостью и в равной степени зависит как от дисперсности, так и от количества наполнителя (рис.2б). При фиксированном значении прочности $R_{сж} = 55 \text{ МПа}$ при наполнении 30% кварцевого песка, подбирая оптимальные значения дисперсности, можно изменять модуль упругости от 60 МПа до 80 МПа.

Трещиностойкость образцов из ПКМ определяется условиями развития трещин в гетерогенных средах, гетерогенность которых зависит от вида, количества и дисперсности наполнителей. Максимальная трещиностойкость (наполнитель-кварцевый песок, $C=30\%$) достигается при $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$, то есть при уменьшении дисперсности увеличивается трещиностойкость для данного наполнителя (рис.3а). При количестве керамзитового наполнителя $C=10\%$ максимальная трещиностойкость наблюдается при наибольших значениях дисперсности (рис.3а).

Качественная картина распределения деформаций и напряжений, которую изучали методом фотоупругости [2], зависит от геометрических параметров образцов. В наших исследованиях геометрические параметры зависели от различных способов инициирования трещины KIc^3 - трещина заложена при формовании образцов; KIc^p - трещина получена методом распила затвердевших образцов. При применении 10% керамзитового наполнителя $KIc^3_{max} = 0.90 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{3/2}$, $S_{уд} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$; $KIc^p_{max} = 1.10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{3/2}$, $S_{уд} = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис.3). При применении 30% кварцевого песка $KIc^3_{max} = 0.90 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{3/2}$, $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$; $KIc^p_{max} = 1.10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{3/2}$, $S_{уд} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис.3). Таким образом, количественные значения трещиностойкости, а, следовательно, и распределение деформаций и напряжений, зависят от вида, количества и дисперсности наполнителя. Отличия в структурообразовании в зависимости от способа инициирования трещины, применения наполнителей различного вида, количества и дисперсности определяются коэффициентом технологического влияния.

ВЫВОДЫ

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод об активном участии наполнителей в процессах структурообразования полимерных композиционных материалов. Принципиальные отличия в формировании структуры, первопричиной которых являются объемные изменения, приводят к различиям в значениях основных физико-механических характеристик, а также трещиностойкости ПКМ. На объемные изменения твердеющих ПКМ, а, следовательно, и на основные физико-механические свойства и трещиностойкость, большое влияние оказывает вид, количество и дисперсность наполнителя, а также геометрические параметры образца. Изменяя лишь технологические факторы, можно получать ПКМ с заданными

оптимальными значениями основных физико-механических свойств и трещиностойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Партон В.З. Механика разрушения. От теории к практике.-М: Наука, 1990.
2. Соломатов В.И., Вывовой В.Н., Доробеев В.С., Сиренко А.В. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости.-Киев: Будивельник, 1991.
3. Современные методы оптимизации композиционных материалов/ Вознесенский В.А., Вывовой В.Н., Керш В.Я., Ляшенко Т.В. и др. - Киев: Будивельник, 1983.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах.-Киев: Наукова думка, 1980.