

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 9

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩЕГО И НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПРОЧНОСТЬ МАТЕРИАЛА

Ю. М. Малинский, Б. Ю. Трифель, В. А. Кагрин

В проведенном ранее [1] исследовании модельных образцов стеклопластиков, в которых связующим являлись различные полиэфиры, а наполнителем — одиночные стержни из бесщелочного стекла диаметром 0,1—1,0 мм, было обнаружено, что при нагружении образца в пограничном слое стекло — полимер возникают перенапряжения, снижающие прочностные характеристики системы. Целью данной работы является выяснение влияния различия удлинений связующего и наполнителя, химической природы полимера и его усадки при отверждении на величину перенапряжения в пограничном слое.

Исследование подвергали модельные образцы, аналогичные описанным в [1]; также применяли киносъемку в поляризованном свете.

В качестве связующего были использованы модифицированные и немодифицированные полиэпоксиды и полиэфиролакрилат МДФ-2 (на основе диметакрилат-бисдизиленгликольфталата). Полимер МДФ-2 был выбран, так как он близок по своей химической природе (а следовательно, и по прочности адгезионной связи со стеклом) и величине разрывного удлинения к ненасыщенным полиэфирам, но отличается от них значительно меньшей усадкой (полиэфиры — 7% [3], МДФ-2 ~0,5%).

Полиэпоксид К-156 по величине разрывного удлинения близок к полиэфирам, подобно МДФ-2 имеет незначительную усадку (0,5—1%) [3], но отличается от них большей адгезией к стеклу. Немодифицированный полиэпоксид ЭД-5 и модифицированный К-153 отличаются низкими значениями разрывного удлинения. Введение в ЭД-5 возрастающих количеств тиокола приводит к увеличению величины разрывного удлинения полимера. Благодаря примененному холодному способу отверждения полимер ЭД-5 близок по своим механическим характеристикам (диаграмма растяжения, модуль) к полиэфирам.

Нами был разработан режим отверждения МДФ-2, обеспечивающий получение однородных образцов. Полимер, нагретый до 60—70°, смешивали с 1,5 вес.% перекристаллизованной перекиси бензоила (или 2% технического продукта) и после полного растворения перекиси заливали в металлические формы, также нагретые до 60—70°. Затем формы выдерживали при 70—80° до желатинизации полимера и после суточной выдержки при комнатной температуре нагревали при 90—100° в течение 5—6 час.

Полимер К-156 отверждали по следующей методике. В нагретый до 60—70° полимер при тщательном перемешивании вливали 15 вес.% полиэтиленполиамина, имеющего ту же температуру. Смесь заливали в формы, также нагретые до 60—70°, оставляли на сутки при комнатной температуре, а затем нагревали при 120° в течение 3—4 час.

Полимеры ЭД-5 (с тиоколом и без него) отверждали по такому же режиму, но вводили лишь 10% полиэтиленполиамина (из расчета на полиэпоксид).

В табл. 1 приведены результаты испытания образцов, армированных стеклянным стержнем, расположенным вдоль оси образца, или двумя стержнями, расположенными (в различных плоскостях) под углом 10° к оси. Для сравнения приведены данные о прочности образцов на полимере ПН-1.

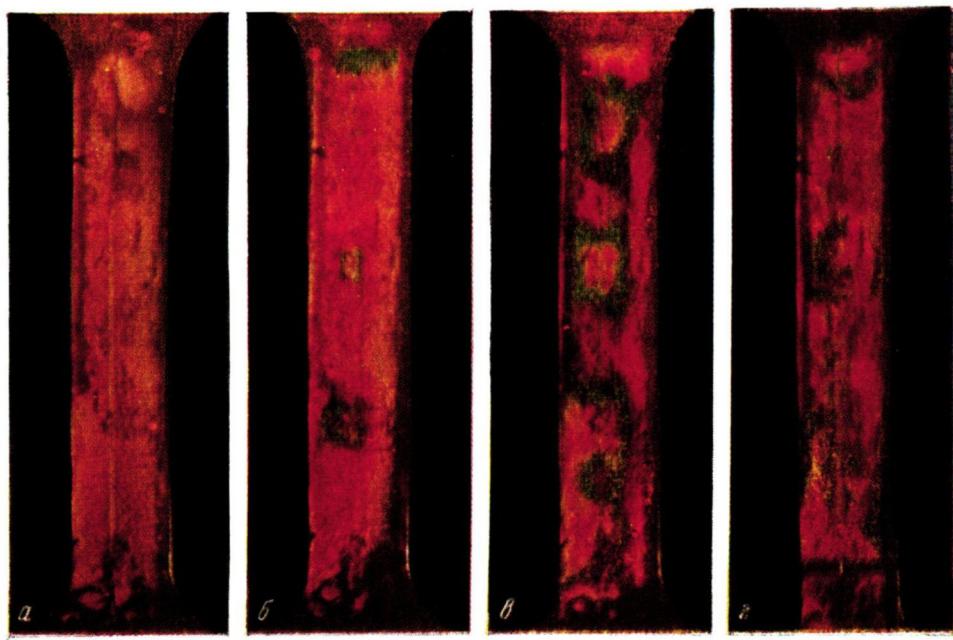


Рис. 1. Кинограмма развития перенапряжений в образце, изготовленном на связующем МДФ-2, с армирующим элементом, проходящим через весь образец:
α — развитие перенапряжений вдоль армирующего элемента; β — разрывы стеклянного стержня и концентрация перенапряжений вблизи них; γ — дальнейшее развитие перенапряжения вблизи места нарушения целостности армировки; δ — разрыв образца

Таблица 1

Зависимость предела прочности при растяжении модельных образцов стеклопластика от типа связующего и диаметра армирующего элемента

Диаметр армирующих элементов, мм	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²						
	ЭД-5	К-153	ЭД-5+15% тиокола	ЭД-5+25% тиокола	К-156	МДФ-2	ПН-1
0,1—0,2	317 (3) 254 (4)	251 (3) 201 (3)	324 (3) 307 (3)	170 (3) 260 (3)	253 (8) 215 (3)	200 (5) 172 (6)	155 (17)
0,2—0,3	232 (6) 200 (6)	308 (4) 253 (3)	—	—	—	—	108 (5)
0,3—0,4	252 (2) 253 (2)	—	197 (3) 281 (3)	—	211 (6) 171 (5)	148 (9) 158 (4)	—
0,4—0,5	— 251 (3) 257 (3)	—	—	—	—	—	114 (17)
0,5—0,6	118 (4) 141 (4)	—	—	—	—	133 (2) —	147 (3)
0,6—0,7	—	—	—	—	—	98 (6) —	139 (5)
Без армировки	309 (20)	351 (15)	432 (6)	412 (6)	547 (7)	298 (11)	488 (10)
Разрывное удлинение связующего, %	1,8(20)	2,3 (7)	3,0 (6)	3,8 (6)	3,9 (7)	4,8 (8)	4,4 (10)

П р и м е ч а н и е: Числа в скобках — количество испытанных образцов; в числителе — прочность образцов с армирующим элементом, расположенным вдоль оси образца; в знаменателе — прочность образцов с армирующими элементами, расположенными под углом 10° к оси образца.

Таблица 2

Зависимость предела прочности при растяжении (σ) модельных образцов стеклопластика от типа связующего и содержания армирующего наполнителя

Диаметр армирующих элементов, мм	ПН-1		МДФ-2		ЭД-5+25% тиокола	
	содержание наполнителя, об. %	σ , кГ/см ²	содержание наполнителя, об. %	σ , кГ/см ²	содержание наполнителя, об. %	σ , кГ/см ²
Без армировки	—	422 (10)*	—	298 (11)	—	412 (6)
0,1—0,2 **	3,2	262 (3)	2,7	384 (3)	2,3	496 (3)
0,3—0,4 ***	19,5	366 (3)	15,0	437 (3)	—	—

* Числа в скобках — количество испытанных образцов. ** 100 армирующих элементов в образце. *** 50 армирующих элементов в образце.

С целью выяснения роли усадки сравним влияние армировки на прочность образцов на МДФ-2 и ПН-1. Как видно из табл. 1, армировка единичными стержнями снижает прочность образцов на ПН-1 в 2,5—4 раза (с 488 до 108—155 кГ/см²), а образцов на МДФ-2 — в 1,5—2 раза (с 300 до 98—200 кГ/см²).

Как было показано в [1], снижение прочности модельных образцов в результате их армировки обусловлено перенапряжением, возникающим вблизи конца (или места разрушения) армирующего элемента. По-видимому, уменьшение усадки полимера приводит к снижению этого перенапряжения и благодаря этому — к повышению прочности армированного образца. Этот вывод находится в кажущемся противоречии с данными о некотором повышении прочности полиэфирных стеклопластиков при увеличении усадки связующего до известного предела [2]. Дело в том, что литературные данные относятся к материалам с высокой степенью

наполнения (примерно 80%). В таких материалах роль и величина перенапряжений значительно меньше, чем в материалах с низкой степенью наполнения; усадка, играя роль некоторой дополнительной, «усиливающей» связи между стеклом и полимером, способствует более равномерному распределению напряжений на армирующие элементы.

Данные табл. 2 позволяют распространить вывод об отрицательной роли усадки в полиэфирных образцах с одиночными армирующими элементами и на полиэфирные стеклопластики со степенью наполнения до 20%.

Табл. 2 показывает также, что при использовании связующих с малой усадкой (при достаточно высокой адгезии) применение даже сравнительно малых количеств грубого наполнителя дает материал, по прочности превышающий исходный полимер.

Распределение напряжений вблизи места разрушения армирующего элемента в образцах на МДФ-2 (рис. 1) в общем аналогично распределению в образцах на полиэфирах [4, 4], однако между ними есть существенное различие. В подавляющем большинстве случаев при разрушении образцов на МДФ-2, в отличие от образцов на полиэфирах,

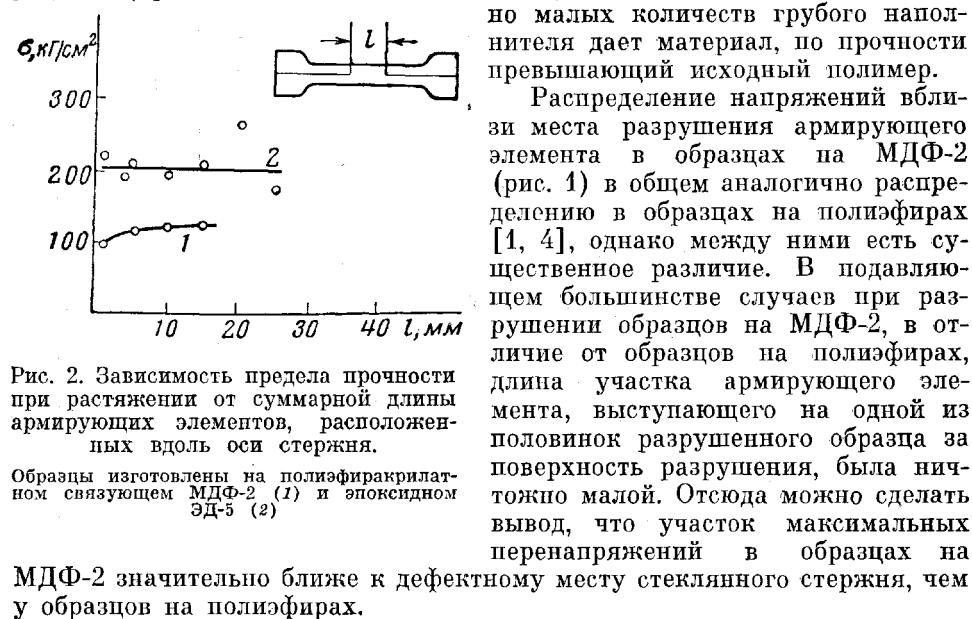


Рис. 2. Зависимость предела прочности при растяжении от суммарной длины армирующих элементов, расположенных вдоль оси стержня.

Образцы изготовлены на полиэфиракрилатном связующем МДФ-2 (1) и эпоксидном ЭД-5 (2).

МДФ-2 значительно ближе к дефектному месту стеклянного стержня, чем у образцов на полиэфирах.

Для установления влияния прочности адгезионной связи сравним данные табл. 1, относящиеся к образцам на К-156, с данными по образцам на МДФ-2 и ПН-1. Армировка снижает прочность образцов на К-156 в 2—3 раза (с 547 до 171—253 кГ/см²). Следовательно, по снижению прочности в результате концентрации напряжений полимер К-156, обладающий высокой адгезией к стеклу и незначительной усадкой, занимает промежуточное положение между ПН-1, характеризующейся большой усадкой и сравнительно слабой адгезией (снижение прочности в 2,5—4 раза), и МДФ-2, имеющей малую усадку, а также сравнительно слабую адгезию (снижение прочности в 1,5—2 раза). Отсюда можно сделать вывод, что факторы, повышающие прочность связи полимера со стеклом,— адгезия и усадка — повышают роль концентрации напряжений.

Зависимость значения перенапряжения от разницы в величинах разрывного удлинения полимера и наполнителя можно проследить, сравнивая между собой данные, относящиеся к образцам на ЭД-5, ЭД-5 + 15% тиокола и ЭД-5 + 25% тиокола (табл. 1). Это сравнение показывает, что с увеличением разрывного удлинения связующего (при одном и том же наполнителе) возрастает влияние перенапряжения, снижающего прочность модельных образцов; перенапряжения, возникающие после разрыва армирующего элемента, обусловливают преждевременное разрушение полимера при удлинениях, существенно меньших удлинения неармированного образца.

Совершенно аналогично, если армировать образцы материалом, у которого разрывное удлинение больше, чем у стеклянных стержней, то наблюдается снижение роли перенапряжений. Так, образцы на ПН-1, армирован-

ванные нитью из стекловолокна (удлинение 2,5—3%), имеют прочность 300 кГ/см², а армированные стеклянными стержнями (удлинение 0,5—1%) — 100—150 кГ/см² (табл. 1) *. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы Андреевской [5].

В образцах на МДФ-2 и модифицированной ЭД-5 с армировкой из двух расположенных в параллельных плоскостях стеклянных стержней, проекции которых пересекаются под углом 20°, распределение напряжений и разрушение были аналогичны описанным в [1].

Прочность образцов на ЭД-5, армированных двумя укороченными стеклянными стержнями диаметром 0,3—0,4 мм, расположенными по оси образца (рис. 2), не зависела от расстояния между концами стержней и была ниже прочности образцов со стержнями такого же диаметра, проходящими сквозь весь образец (ср. данные рис. 2 с данными табл. 1). Это различие в прочности следует объяснить тем, что несплошность армирующих элементов в образцах типа, изображенного на рис. 2, обусловливалась возникновение перенапряжений вблизи концов стеклянных стержней, в то время как у образцов со сплошной армировкой, в результате малой разницы между величинами разрывного удлинения связующего и стекла, разрушение всего образца происходило практически одновременно с разрушением армирующего элемента, наступавшим при сравнительно больших значениях среднего напряжения.

Прочность образцов на МДФ-2 типа, изображенного на рис. 2, возрастает по мере увеличения расстояния между концами армирующих элементов (рис. 2) аналогично тому, что наблюдалось при исследовании образцов на полиэфирах [1].

Выводы

1. Продолжено исследование механизма разрушения армированных пластиков с использованием модельных образцов и киносъемки в поляризованном свете.

2. Показано, что с увеличением усадки связующего (при отверждении) или с повышением прочности адгезионной связи полимера с наполнителем возрастает роль перенапряжений на поверхности раздела стекло — полимер. Эти перенапряжения отрицательно влияют на прочность стеклопластика при малых (например, 20%) степенях наполнения.

3. Уменьшение разницы между величинами удлинения наполнителя и полимера снижает роль перенапряжений.

4. Перенапряжения на поверхности раздела имеют место во всех изученных случаях в образцах на таких различных по своим свойствам полимерах, как модифицированные тиоколом и немодифицированные полиэпоксиды ЭД-5, полиэфирмалеинаты (например, ПН-1) и полизэфираクリлат МДФ-2.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Малинский, Б. Ю. Трифель, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 787, 1964.
2. A. L. Smith, W. G. Carson, Plastics Techn., 4, 805, 1958.
3. Б. А. Киселев, Стеклопластики, Госхимиздат, М., 1961.
4. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, А. Л. Рабинович, Б. Ю. Трифель, Докл. АН СССР, 157, № 6, 1964.
5. Н. Б. Гусева, Г. Д. Андреевская, Применение стеклопластиков в машиностроении, Моск. дом науч.-техн. пропаганды, 1963 г., стр. 89.

* В этом случае, помимо удлинений, изменяется и геометрическая структура армировки, что также может оказаться на величине перенапряжений.

**THE EFFECT OF SOME PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE BINDER
AND FILLER ON THE STRENGTH OF THE MATERIAL**

Yu. M. Malinskii, B. Yu. Trifel', V. A. Kargin

S u m m a r y

The effect of the ultimate difference in elongation of the binder and filler and of the chemical nature of the polymer and its shrinkage during hardening on the strength of glass reinforced plastics has been investigated by studying the behavior of modelsamples. It has been shown that with increase in binder shrinkage (during hardening) an increase in the overstresses occurs, arising at the glass-polymer interface near the end (or at the site of breakdown) of the reinforcing element. The shrinkage has a negative effect on the strength of the reinforcer plastic at low (for instance 20%) levels of filling. An explanation has been given of the positive effect of shrinkage on the strength of reinforced plastics for high levels of filling, according to which the shrinkage is the cause of additional «reinforcing» bond between filler and binder, capable of transferring the overstresses of the polymer to the intact reinforcing elements. An increase in strength of the polymer-filler adhesion bond also increases the contribution of the stress concentration. The importance of overstress diminishes with decrease in difference between the ultimate elongation of the binder and filler.