

УДК 541.64:620.170.4

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ
В СИСТЕМАХ ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗЫВАЮЩЕЕ – ВОЛОКНО*Горбаткина Ю. А., Яковенко Е. И., Шуль Г. С.,
Иванова-Мужчиева В. Г., Щукина Л. А.*

Исследована температурная зависимость адгезионной прочности τ_0 эпоксидианового и эпоксиленольного связующих к стеклянным и углеродным волокнам. Оказалось, что в интервале температур $-196\text{--}+160^\circ$ зависимость прочности сцепления от температуры T описывается кривой с максимумом, причем природа волокна мало сказывается на характере кривых τ_0-T . При температурах, близких к области стеклования полимеров, адгезионная прочность меняется симметрично с когезионной прочностью. Полученные данные позволяют считать, что адгезионное разрушение, как и разрушение гомогенного полимера, происходит по термофлуктуационному механизму.

Для выяснения природы когезионной прочности были проведены обширные исследования ее температурно-временной зависимости [1]. Изучение этой зависимости необходимо также и для понимания природы адгезионной прочности. Кроме того, количественная оценка величины адгезионной прочности при различных температурах важна для технологов, занятых изготовлением армированных материалов и kleевых соединений.

Ранее [2] изучалась температурная зависимость адгезионной прочности τ_0 различных связующих к стеклянным волокнам. В чем же заключается общность наблюдавшихся закономерностей? Как влияет на характер температурной зависимости природа волокнистого субстрата?

В данной работе исследовано влияние температуры испытания и циклического изменения температуры от 20 до -196° на прочность сцепления эпоксидных связующих с углеродными и стеклянными волокнами. У углеродных волокон не только другая природа, но и другая топография поверхности по сравнению со стеклянными [3]. Насколько нам известно, влияние температуры на прочность сцепления полимеров с этими волокнами до сих пор не рассматривалось.

В качестве объектов исследования были взяты углеродные волокна типа «Модор-2» диаметром $d=9 \mu\text{m}$ и прочностью $\sigma=280 \text{ кГ/мм}^2$ и бесщелочные стеклянные волокна диаметром $d=9\text{--}13 \mu\text{m}$ и прочностью $150\text{--}200 \text{ кГ/мм}^2$. Методика изготовления и испытания образцов, а также методика обработки результатов при определении адгезионной прочности в системе полимер – волокно описаны в работах [4–7]. Склейки эпоксидианового связующего (ЭДТ-10) с волокнами отверждали по ступенчатому режиму: $90^\circ - 1 \text{ час}, 110^\circ - 1 \text{ час}, 160^\circ - 3 \text{ час}$, а склейки эпоксиленольного связующего (5-211Б) при 150° в течение 4 час. Скорость нагревания образцов от комнатной температуры до температуры отверждения, как и скорость охлаждения от температуры отверждения до комнатной, составляла $\sim 1 \text{ град/мин}$.

Измерения адгезионной прочности проводились в интервале температур $-196\text{--}+160^\circ$. При температурах $-60\text{--}+160^\circ$ в качестве разрывной машины использовали многогнездовой адгезиометр типа МАВ-2ТС [6]; при температурах ниже -60° – одногнездовой адгезиометр [8], причем значение адгезионной прочности τ_0 , соответствующее температуре -196° , получали при испытании образцов непосредственно в жидком азоте. Для определения каждого значения τ_0 испытывали 80–100 образцов. Точность определения во всех случаях составляла 5–8%. Исследовали также влияние на адгезионную прочность, измеренную при комнатной температуре, многократного

охлаждения склеек. Образцы в каждом цикле выдерживали по 10 мин в жидким азотом и при комнатной температуре. Максимальное число циклов равнялось 100.

Характер разрушения контролировали под микроскопом. Разрушение может происходить адгезионно (по границе раздела волокно – связующее), по одному из компонентов склейки (когезионно) или смешанно. В первом случае при рассматривании склейки под микроскопом в месте, где было волокно, в смоле видно круглое отверстие с ровными краями, а кончик волокна, выдернутого из отверженной смолы, чистый и гладкий. При смешанном разрушении в месте склеивания видно отверстие с неровными, разорванными краями, а на кончике волокна – остатки смолы. Похожая картина наблюдается под микроскопом, если происходит когезионное разрушение по смоле.

Результаты измерения адгезионной прочности при различных температурах испытания приведены на рис. 1. Так как измеряемое значение адгезионной прочности τ_0 существенно зависит от геометрии склейки, в частности от диаметра волокна, то для удобства сравнения кривых $\tau_0 - T$ на рис. 1 приведено относительное изменение адгезионной прочности с температурой, т. е. величины τ_0/T_{\max} .

Температурную кривую адгезионной прочности $\tau_0 - T$ условно можно разделить на три участка: I – низкотемпературная область (от -196 до -100 – -150°), где значения τ_0 растут с повышением температуры испытания, II – область почти линейного падения τ_0 между температурой максимума T_{\max} и областью стеклования, III – область резкого падения прочности вблизи температуры стеклования связующего ($T_c \approx 80^\circ$).

Уменьшение адгезионной прочности при $T < T_{\max}$, вероятнее всего, связано с остаточными температурными напряжениями на границе раздела волокна и смолы. Эти напряжения растут по мере охлаждения образцов пропорционально разности коэффициентов линейного теплового расширения волокна и связующего. При нагружении склейки они складываются с тангенциальными напряжениями, создаваемыми приложенной внешней силой. Поэтому во всей области температур ниже T_c связующего значения разрушающих напряжений оказались меньше истинных, действующих в склейке [9]. Если термоупругие напряжения достаточно велики, то при понижении температуры может наблюдаться падение измеряемого значения адгезионной прочности. Именно такой случай мы имеем для исследуемых систем при $T < -100^\circ$.

Чтобы уточнить механизм действия термоупругих остаточных напряжений, наряду с исследованием адгезионной прочности систем волокно – полимер при низких температурах было изучено влияние циклического воздействия отрицательных температур на τ_0 . Такие испытания позволяют выяснить, не ведет ли действие этих напряжений к необратимому увеличению дефектности склеек при их охлаждении до температуры испытания. Результаты испытаний при циклическом охлаждении представлены в табл. 1. Полученные данные сравниваются с контрольной партией образцов, не подвергавшихся циклической термообработке. Видно, что во всех рассмотренных системах происходит незначительное падение адгезионной прочности после однократного и многократного циклических охлаждений до температуры жидкого азота. Потеря адгезионной прочности составляет 9–16 %. Таким образом, если при охлаждении в склейках и возникают новые дефекты, то они в основном обратимы. Аналогичный вывод был сделан при изучении адгезии к стальной проволоке [10].

Как отмечалось, адгезионная прочность резко падает в области стеклования полимера, при этих температурах существенно уменьшается и когезионная прочность смолы σ (рис. 2). Сравнение адгезионной и когезионной прочностей исследуемого полимера ЭДТ-10 показывает, что при температурах выше комнатной обе величины (τ_0 и σ) меняются симбатно. В связи с падением прочности связующего при разрушении образцов в этой области температур появляются склейки, разрушающиеся по смоле. Это хорошо видно на рис. 3, где показано, как меняется с температурой доля образцов с определенным характером разрушения. Из рисунка сле-

дует, что у всех образцов, адгезионная прочность которых измерялась при комнатной температуре и при температурах ниже комнатной, разрывы по смоле отсутствуют. В этой области температур количество образцов, разорвавшихся по волокну n_k , может быть весьма значительным (45–60%). Чем выше температура испытания, тем меньше образцов разрушается по волокну. Это объясняется чрезвычайно слабой температурной зависимостью прочности используемых нами волокон: в интервале -196 – $+200^\circ$ средняя прочность стеклянных волокон составляла (150 ± 6) кГ/мм², а углеродных – (282 ± 11) кГ/мм². Следовательно, и сила F_k , необходимая для разрыва волокна, практически не меняется с температурой. В то же вре-

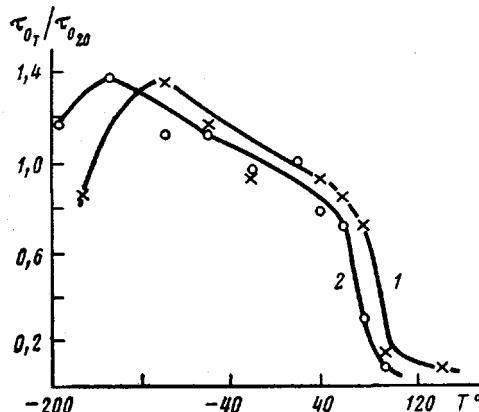


Рис. 1

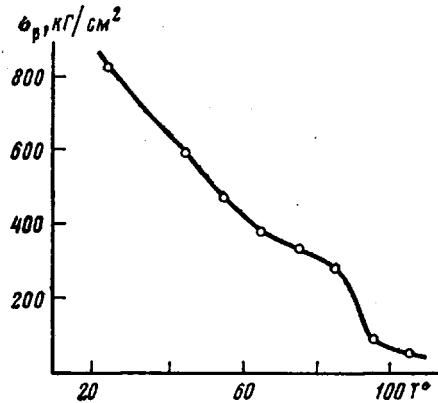


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности от температуры испытания для систем стеклянное волокно – ЭДТ-10 (1) и углеродное волокно – ЭДТ-10 (2); значения τ_0 при 20° приведены в табл. 1

Рис. 2. Зависимость прочности связующего ЭДТ-10 от температуры испытания

мя, как уже отмечалось, адгезионная прочность, а значит и сила F_a , требующаяся для адгезионного разрыва склеек, с повышением температуры уменьшается, т. е. при повышении температуры число склеек, для которых $F_a < F_k$, увеличивается, что и приводит к температурным зависимостям n_a/n и n_k/n , подобным изображенной на рис. 3. Можно отметить, что при адгезии к стеклянным волокнам зависимости проявляются более четко, чем при адгезии к углеродным. Это связано с большей хрупкостью углеродного волокна, а следовательно, с более легкой повреждаемостью его в процессе испытаний.

Возникает естественный вопрос – не связана ли наблюдаемая симбатность изменения адгезионной и когезионной прочностей смолы с разрушением склейки по смоле при повышении температуры, т. е. измеряемая прочность сцепления является прочностью когезионной, а разрушение по границе раздела волокно – связующее только кажущееся, связанное с неточностью методов контроля? Косвенным подтверждением адгезионного характера разрушения может служить различие диаграмм нагружения склеек полимера и его гомогенных образцов. Такие диаграммы для адгезионно разрушающихся склеек системы углеродное волокно – связующее ЭДТ-10 и для самого связующего представлены на рис. 4 и 5. Видно, что при деформации гомогенного полимера нагрузка растет нелинейно. Для склеек полимера с волокнами зависимость $F-t$ линейна вплоть до разрушения. Такой вид зависимости наблюдается также ниже области стеклования и в области перехода.

Линейность диаграмм свидетельствует о том, что склейки разрушаются в области малых деформаций.

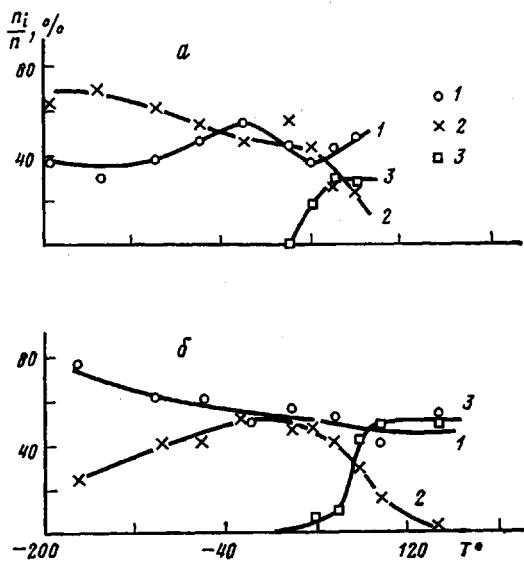


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества образцов с данным характером разрушения от температуры испытания для систем углеродное волокно – ЭДТ-10 (а) и стеклянное волокно – ЭДТ-10 (б): 1 – n_a/n , 2 – n_k/n , 3 – n_{cm}/n

Рис. 4. Диаграммы нагружения эпоксидное связующее ЭДТ-10 – углеродное волокно при -60° (1), -20° (2), 20 (3) и 60° (4)

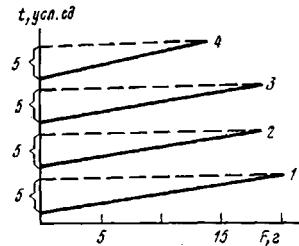


Рис. 4

Различие предельных деформаций при разрушении связующего и его склеек косвенно свидетельствует либо об адгезионном (непосредственно по границе раздела) разрушении склеек, либо об их разрушении по таким поверхностным слоям, в которых свойства полимера существенно отличны от его свойств в объеме. Если бы разрыв происходил по полимеру, можно было бы ожидать сходства диаграмм для склеек, разрушившихся адгезионно, и для образцов связующего.

Таблица 1

Влияние циклического охлаждения до температуры -196° на адгезионную прочность в системах эпоксидное связующее – волокна различной природы

Система	Число циклов	n_a	n_k	$\tau_0, \text{ кГ/см}^2$	Относительное сохранение адгезионной прочности
Углеродное волокно – ЭДТ-10	Контрольный опыт	45	54	560	1,00
	1	42	58	540	0,96
	10	42	57	550	0,98
	50	35	24	490	0,88
	100	48	51	490	0,88
Стеклянное волокно – ЭДТ-10	Контрольный опыт	270	285	370	1,00
	1	60	55	380	1,03
	10	56	31	310	0,84
Углеродное волокно – 5-211Б	Контрольный опыт	38	62	550	1,00
	1	49	51	480	0,87
	100	44	43	500	0,91
Стеклянное волокно – 5-211Б	Контрольный опыт	38	56	560	1,00
	10	45	63	530	0,94
	100	42	61	480	0,86

Симметричность изменения τ_0 и σ при взаимодействии полимера ЭДТ-10 с различными субстратами (углеродными и стеклянными волокнами) позволяет предположить, что температурная зависимость адгезии обусловлена в значительной мере изменением свойств самого связующего.

Зависимости, подобные представленным на рис. 1, мы наблюдали при исследовании адгезионной прочности эпоксифенольного связующего

5-211Б (табл. 2). И в этом случае с повышением температуры испытания прочность адгезионной связи связующего как с углеродным, так и со стеклянным волокном уменьшается. Связующее 5-211Б более теплостойкое, чем ЭДТ-10: его область стеклования лежит при 120–150°. В интервале температур 20–100° его адгезионная прочность сохраняет более высокие значения и уменьшается медленнее, чем адгезионная прочность

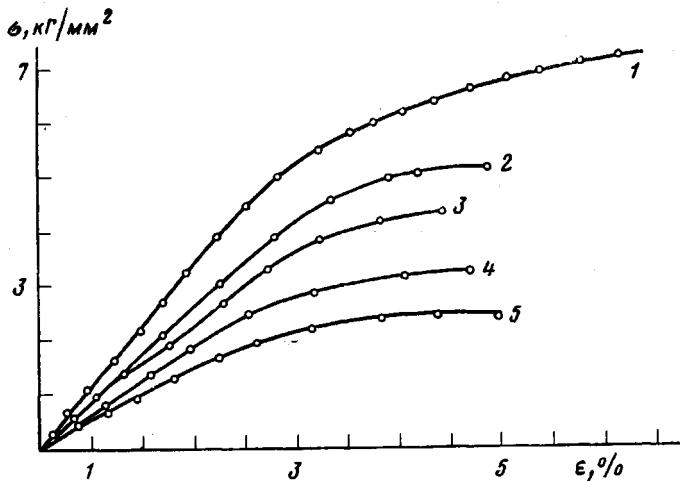


Рис. 5. Диаграммы растяжения связующего ЭДТ-10 при 25 (1), 45 (2), 55 (3), 75 (4) и 85° (5)

эпоксидиановой композиции ЭДТ-10. Так, около 100° смола 5-211Б сохраняет 82% прочности сцепления с углеродным волокном, в то время как смола ЭДТ-10 – только 15%. Заметим, что если для связующего ЭДТ-10 количество склеек, разорвавшихся по смоле, при адгезии к стеклянным и углеродным волокнам при 80–100° достигает 30% от общего числа ис-

Таблица 2

Влияние температуры испытания на адгезионную прочность связующего 5-211Б со стеклянным и углеродным волокном

Система	T°	τ_0 , кГ/см²	Относительное сохранение адгезионной прочности
Углеродное волокно – 5-211Б	-196	640	1,16
	20	550	1,00
	60	510	0,93
	100	450	0,82
Стеклянное волокно – 5-211Б	-196	660	1,18
	20	560	1,00
	60	500	0,89

П р и м е ч а н и е. Площадь склейки $S = 3,5 \cdot 10^{-3}$ (для углеродного) и $5 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2$ (для стеклянного волокна).

пытанных образцов, то для смолы 5-211Б разрывы по смоле отсутствуют до 100°. Это опять-таки связано с большей теплостойкостью эпоксифенольного компаунда.

Эти факты можно рассматривать как дополнительный довод в пользу того, что характер температурных изменений адгезии определяется изменением свойств полимера с температурой. Отсюда следует, в частности, что проблема сохранения высокой прочности сцепления полимеров с на-

полнителями неразрывно связана с проблемой создания теплостойких связующих.

Говоря об изменении адгезионной прочности в области между T_{\max} и температурной областью стеклования связующего, можно сопоставить уменьшение прочности сцепления с аналогичным изменением когезионной прочности полимеров в стеклообразном состоянии, которое, как известно, связано с увеличением интенсивности теплового движения, с увеличением тепловых флуктуаций. Таким образом, следует ожидать, что разрушение связей по границе раздела также происходит по термофлуктуационному механизму. Такой механизм разрушения адгезионных соединений предполагается в целом ряде работ (см., например, работы [11, 12]).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 X 1979

Литература

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
2. В. Г. Иванова-Мумжиева, Кандидатская диссертация, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1975.
3. Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, С. С. Епифанова, Механика полимеров, 1974, 4, 37.
4. Г. В. Ширяева, Г. Д. Андреевская, Пласт. массы, 1962, № 4, 43.
5. Ю. А. Горбаткина, Г. В. Ширяева, Г. Д. Андреевская, Ж. физ. химии, 37, 237, 1963.
6. С. И. Хархардин, В. В. Лаврентьев, Г. К. Абрамов, Ю. А. Горбаткина, Пласт. массы, 1966, № 10, 67.
7. Ю. А. Горбаткина, Т. Н. Хаванович, Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков, «Наука», 1967, стр. 64.
8. Ю. А. Горбаткина, А. М. Куперман, Тр. Всесоюзного семинара по контролю клеевых соединений в строительных конструкциях, ЦНИС, 1979, вып. 2.
9. Ю. А. Горбаткина, Всесоюзный семинар по физике прочности композиционных материалов, Ленинградский ин-т ядерной физики им. Б. П. Константинова, 1978, стр. 66.
10. Ю. А. Горбаткина, Н. К. Шайдурова, Сб. Армированные пластики-79, ЧССР, ч. 1, 1979.
11. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, А. Абдуманонов, Л. Г. Орлов, Всесоюзный семинар по физике прочности композиционных материалов, Ленинградский ин-т ядерной физики им. Б. П. Константинова, 1978, стр. 107.
12. В. Р. Регель, А. М. Лексовский, О. Ф. Киреенко, Механика полимеров, 1977, 544.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ADHESIONAL STRENGTH IN SYSTEMS: EPOXIDE BINDING/FIBER

Gorbatkina Yu. A., Yakovenko Ye. I., Shul' G. S.,
Ivanova-Mumzhieva V. G., Shchukina L. A.

Summary

The temperature dependence of the adhesional strength (τ_0) of epoxydiane and epoxypheophenol bindings to glass and carbon fibers has been studied. In the temperature range — 196–160° the dependence of τ_0 on T is described by the curve with maximum, and the nature of a fiber insignificantly affects the character of these curves. Near the glass transition temperature the adhesional and cohesional strengthes are changed by the same way. The data obtained permit to propose the thermofluctuational mechanism of adhesional fracture as well as a fracture of a homogeneous polymer.