

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Глотова Ю. К., Бугаков И. И., Демидова И. И.,
Иржак В. И., Розенберг Б. А.

На примере эпоксидной смолы с введенными в нее деформированными макропвключениями различной формы оптическим методом изучали влияние состояния наполнителя на напряжения в матрице. Показано, что напряжения, действующие непосредственно в ходе формирования композиционного материала, влияют на структуру матрицы.

Ранее [1, 2] нами было обнаружено, что остаточные напряжения и деформации, которые развиваются по тем или иным причинам в процессе создания композиционного материала, приводят к формированию полимерной матрицы со структурой и свойствами, отличными от таковых для блочного полимера.

В настоящей работе поставлена задача прямого моделирования напряженно-деформированного состояния наполнителя путем заранее заданной предварительной его деформации при температурах, близких к T_c , и замораживания этих деформаций при охлаждении. Вторая задача заключалась в выяснении развивающихся в процессе синтеза воздействий деформаций наполнителя на структуру образующейся полимерной матрицы.

Удобная модель для направленного изучения этого вопроса — система с макропвключениями, в которых задается определенная деформация. В качестве включения выбран полимер того же химического состава, что и отверждающаяся матрица, что исключает разницу в коэффициентах термического расширения и тем самым термические напряжения в системе.

Деформирование матрицы композита достигается путем высвобождения запасенной в макропвключениях деформации в результате протекания процесса релаксации объема включения при температурах отверждения композита.

Полимер получали отверждением смолы ЭД-20 метафенилендиамином в режиме 5 ч при 80° и 5 ч при 150° с последующим отжигом в течение 5 ч при 160° и медленным охлаждением.

Включения круглой, квадратной и треугольной формы получали, выпиливая их на фрезерном станке из образца блочного полимера.

Включение деформировали сжимающей нагрузкой при 80° до различных начальных деформаций ε_0 . Охлаждение деформированных образцов проводили под нагрузкой.

Композит получали, внося деформированное включение в жидкую смесь ЭД-20 с метафенилендиамином при 90° с последующей вакуумной дегазацией системы в течение 20 мин. После этого композит отверждали по тому же режиму, что и блочный полимер.

Величину напряжений в матрице определяли поляризационно-оптическим методом на поляриметре КСП-7 с использованием источника монохроматического света с длиной волны 546,1 нм.

Параметры двупреломления измеряли методом Сенармона [3]. Напряжения оценивали по данным полярископии согласно закону Вертгейма применительно к случаю жесткого включения (C_∞ для высокоэластического состояния 2000 нм/см). Структурные напряжения оценивали по остаточному преломлению в полосках, выпиленных из матрицы образца от контура включения к краю образца. Клины и полоски тщательно отжигали при температуре, большей T_c , для снятия всех усадочных и механических напряжений.

Толщина включений и композитов составляла соответственно 0,3 и 0,4 см.

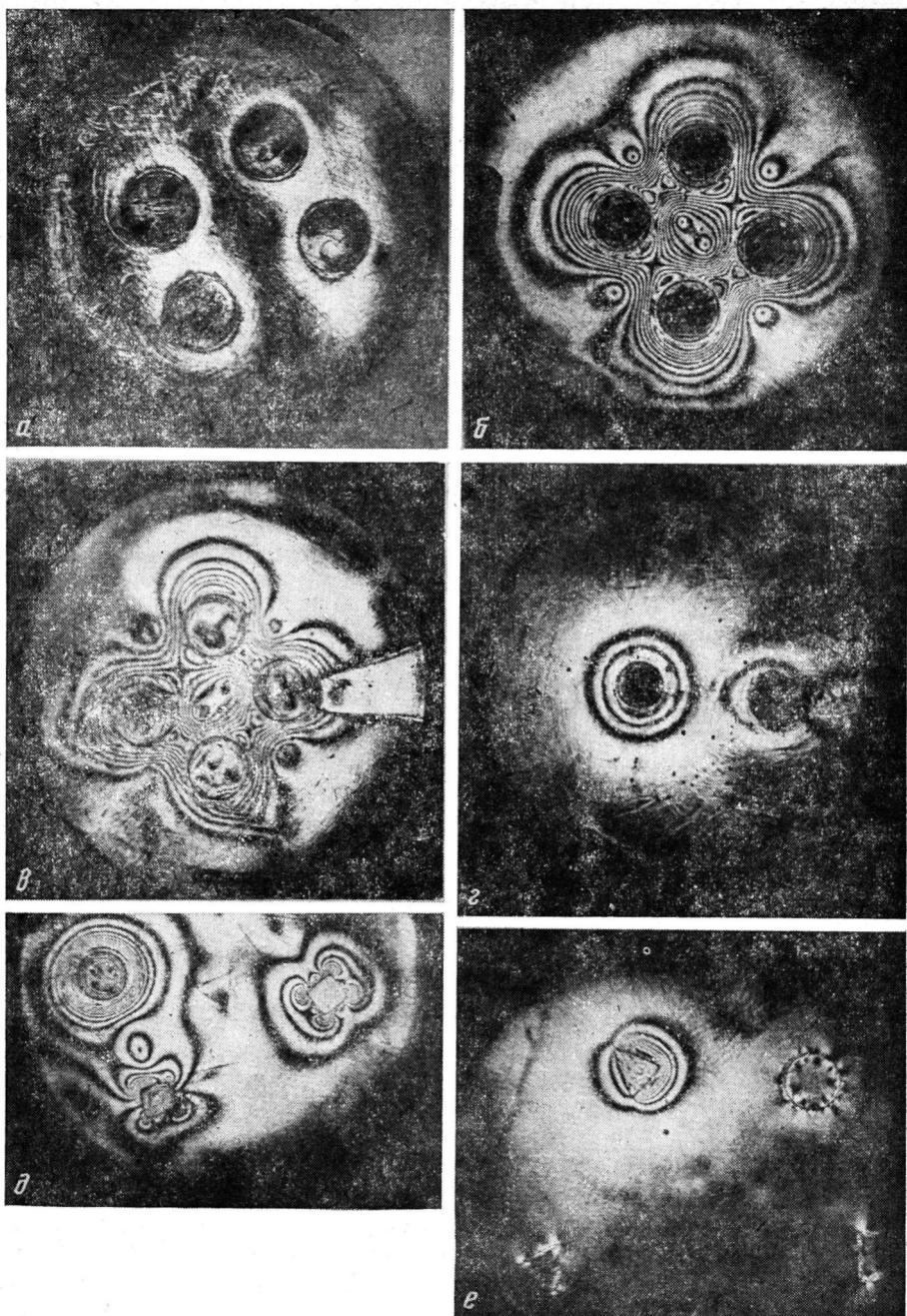


Рис. 1. Микрофотоснимки образцов композитов: *а* – образец с недеформированными круглыми включениями (два включения графитированы, два имеют свободную поверхность); *б* – образец с деформированными круглыми включениями (включения имеют графитовое покрытие на плоских поверхностях, $\varepsilon_b=14\%$, $\varepsilon_0=5,96\%$, $n=10$); *в* – образец с деформированными круглыми включениями ($\varepsilon_b=12\%$, $\varepsilon_0=4,8\%$, $n=8$; полоска матрицы отожжена при 215° в течение 4 ч); *г* – образец с деформированными круглыми включениями (из модели вышилены клин и включение; вся модель и клин отжигались); *д* – образец с деформированными круглым, двумя квадратными и недеформированным треугольным включениями (для круга $\varepsilon_b=14\%$, для квадратов $\varepsilon_b=9,25$ и 3%); *е* – образец с сильно деформированным треугольным и недеформированным круглым включениями (круглое включение имеет графитовое покрытие в плоскости матрицы)

На рис. 1 представлены образцы композитов с деформированными и недеформированными включениями различной формы, расположенные на разном расстоянии друг от друга. Фотографии сделаны в поляризованном свете, так что видна сложная интерференционная картина полос, вызванная полем напряжений. В реальном композиционном материале при высокой степени наполнения наблюдали именно такую ситуацию. Однако чтобы понять роль наполнителя, ограничимся рассмотрением незаимодействующих включений, т. е. клиньев от внешней границы включения до контура образца (рис. 1, в и г).

Как видно из рис. 1, а, в случае с недеформированными включениями матрица полимера обладает очень слабым двупреломлением, напряжение в ней незначительно (таблица). Для деформированных включений в поляризованном свете появляется сложная система интерференционных

Напряжения в композитах на границе матрица – круглое включение в зависимости от величины деформации включения и активности его поверхности

Образец (по рис. 1)	Состояние поверхности включения	ε_B , %	ε_0 , %	n	$(\sigma_r - \sigma_\theta)$, МПа	
					до отжига	после отжига
а	Графитированная	0	0	1	0,03	0
а	Свободная	0	0	1	0,04	0
б	Графитированная	14	6,08	9	0,61	0,10
в	Свободная	12	4,8	8	–	0,06
г	Графитированная	8	3,04	4	0,28	0,06
д	Свободная	14	5,96	10	0,61	0,11
е	Дискретно графитированная	0	0	1	–	–

полос (рис. 1, б—е), причем число полос составляет 3–10 порядков в зависимости от величины исходной деформации включения.

Как видно из данных, приведенных в таблице, наибольшее количество полос n в матрице для исходных деформаций ε_B 8 и 14% составляет 4 и 10, что соответствует разности радиального и окружного напряжения $\sigma_r - \sigma_\theta = 0,28$ и $0,61$ МПа.

Исследование происхождения напряжений было проведено обычным путем поэтапной распиловки модели с последующим отжигом клиньев. При распиловке образца картина напряжений сохраняется. Это свидетельствует о том, что в системе нет термических напряжений и, следовательно, вся концентрация полос связана с тем механическим напряжением, которое создается в результате релаксации объема деформированных включений. Известно, что механические напряжения снимаются при отжиге клиньев. Однако в исследуемых моделях с деформированными включениями и после отжига в клиньях сохраняется остаточная анизотропия. Значения остаточных деформаций ε_0 приведены в таблице.

На рис. 2 приведена типичная термооптическая кривая отжига клина, выпиленного из внешнего сегмента образца с деформированными включениями с величиной исходной ε_B и остаточной ε_0 деформации 12 и 4,8% соответственно. Измерения проводили в точке, отстоящей на расстоянии 0,1–0,2 мм от границы включения. Как видно, остаточное двупреломление не исчезает при отжиге и соответствует напряжению 0,05 МПа.

Для сравнения на рис. 2 приведена термооптическая кривая для образца из блочного полимера в виде диска, сжатого вдоль диаметра сосредоточенными силами 0,05 МПа. Двупреломление измеряли в центре диска. Переход от стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит в этом случае между 140 и 160°.

В случае пограничной с деформированными включениями матрицы переход значительно размыт, начало стеклования сдвинуто до 120°, вместе с тем после отжига остается существенное напряжение, величина которого тем больше, чем выше исходная деформация включений.

Это остаточное напряжение не может быть связано с усадочными напряжениями, возникающими вследствие химического превращения, поскольку последние полностью отжигаются. Это остаточное двупреломление может быть объяснено только тем, что в присутствии деформированных включений формируется полимер с модифицированной структурой. Мерой модификации структуры может служить эффективное значение соответствующего напряжения σ_c . В случае использования недеформированных включений σ_c практически равна 0, исходная интерференционная картина весьма слаба. С ростом исходной деформации включений σ_c увеличивается, т. е. непосредственной причиной возникновения структурных изменений является деформация включений.

Следует иметь в виду, что истинная величина деформации включения может отличаться от начальной, полученной непосредственно при его деформировании. Это связано с тем, что при синтезе композиционного материала включение выдерживается при 90–100° вместе с реакционной

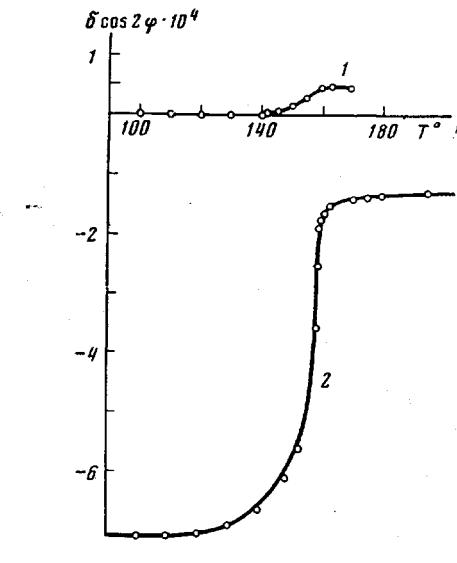


Рис. 2

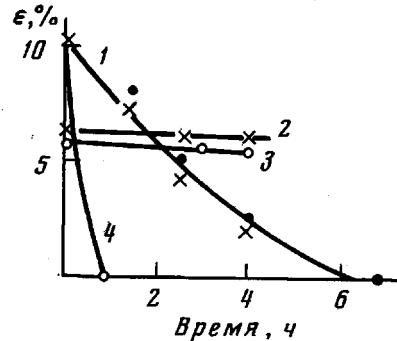


Рис. 3

Рис. 2. Термооптические кривые в центре блочного диска (1) из эпоксисмолы, сжатого по диаметру постоянными силами 0,5 кг (диаметр диска 3,5, толщина диска 0,7 см), и в клине (2) от деформированного включения к контуру образца. $\epsilon_b=12\%$. Остаточное двупреломление, равное $1,3 \cdot 10^{-4}$, сохраняется после отжига при 215° в течение 4 ч, напряжение 0,06 МПа

Рис. 3. Кинетика релаксации объема деформированного цилиндра (размеры 3×7,5 мм), изолированного при 90 (1) и 150° (4) и в составе композита при 80 (2) и 150° (3)

смесью. На рис. 3 приведены кривые релаксации деформированного образца, свободного и включенного в матрицу. Включение релаксирует гораздо медленнее вследствие протекания процесса отверждения, роста модуля упругости матрицы, так что в композите деформированные включения сохраняют остаточную деформацию.

Наличие напряжений в матрице около недеформированных включений, хотя их величина и мала, может быть связано с химическим или адсорбционным взаимодействием материала матрицы с поверхностью включения. Хотя химическая природа компонентов и идентична, но на ранних стадиях реакции разница в природе отверженной и неотверженной систем существенна. Если дезактивировать поверхность включения путем покрытия ее графитом, свечение около недеформированных включений исчезает полностью. Частичное покрытие поверхности приводит к появлению картины неравномерного двупреломления (рис. 1, e). В случае же использования деформированных включений независимо от характера поверхности появляется практически одна и та же интерференционная

картина. Из данных таблицы видно, что при использовании включения, деформированного на 14%, величина $(\sigma_r - \sigma_\theta)$ составляет 0,11 и 0,10 МПа для неграфитированной и графитированной поверхности соответственно. Разница, как видим, несущественна. Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что измеряемые на границе матрица — включения напряжения связаны именно с предварительно запасенной деформацией включений.

Приведенные выше данные по величинам напряжений относятся к точкам в области контакта матрицы и включения. По мере удаления от границы включения напряженное состояние изменяется, как это видно из рис. 4, причем характерный масштаб изменения соизмерим с размером включения. Расстояния, на которых величины структурного напряжения σ_c существенны, составляют величины порядка нескольких миллиметров.

Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что σ_c всегда монотонно убывающая функция от расстояния, в то время как радиальное на-

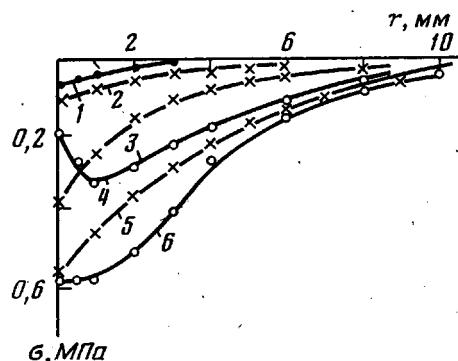


Рис. 4

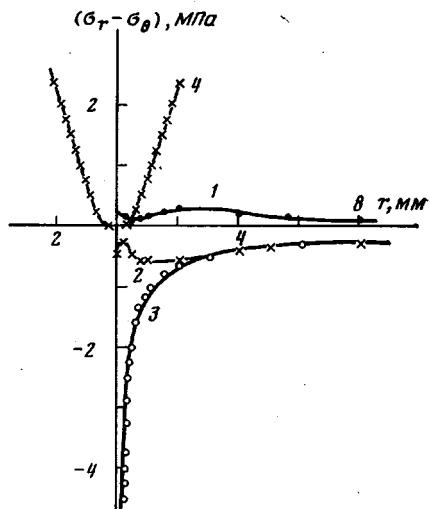


Рис. 5

Рис. 4. Эпюры оптических напряжений в матрице на расстоянии 0,2 мм от деформированных включений с $\epsilon_0 = 8$ (1), 12 (2, 3, 5) или 14% (4, 6). 1, 2 — σ_c , 3, 4 — σ_r , 5, 6 — $(\sigma_r - \sigma_\theta)$

Рис. 5. Эпюры $(\sigma_r - \sigma_\theta)$ разности напряжений от отжига в матрице в поперечном (1), продольном (2) и диагональном (3) направлениях от деформированного квадратного включения и в самом включении (4) по диагонали

напряжение σ_c может меняться немонотонно. Можно предположить, что сброс напряжения вблизи границы с включением является следствием возникновения модифицированной структуры матрицы композита.

Исследование влияния формы включения (круглой, треугольной, квадратной) на характер картины двупреломления в матрице показал, что в случае с недеформированными включениями форма оказывается несущественной (рис. 1, д и е). Подобно круглым, недеформированные включения другой формы создают только усадочные отжигаемые напряжения.

Вместе с тем интерференционная картина, вызванная квадратным деформированным включением, неосесимметрична. На рис. 5 приведена эпюра напряжений в матрице вокруг такого включения. Напряжения в самом включении имеют симметричный характер, достигают на границах включения достаточно большой величины. Отметим, что остаточная деформация этого квадратного деформированного включения составляет 3,23% (исходная 9,25%) и полностью отжигается при распиловке и отжиге включения. Напряжения в матрице в продольном (в напряжении сжатия исходного образца) и поперечном направлениях меняются немо-

нотонно. Величины максимальных напряжений и сам ход кривых аналогичны соответствующим явлениям в случае круглых включений. Однако в случае квадратного включения наблюдается значительное увеличение интерференционных полос в матрице в диагональном направлении от включения.

Угол деформированного включения воздействует на матрицу аналогично сосредоточенной силе, напряжение в самой вершине велико и достигает 5 МПа.

Таким образом, полученные результаты дают возможность подтвердить сделанный ранее вывод об изменении структуры полимерной матрицы под влиянием деформационных процессов, развивающихся непосредственно в ходе формирования композиционного материала. При этом важно подчеркнуть, что причины, вызывающие протекание деформационных процессов, могут быть самые разные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глотова Ю. К., Иржак В. И., Закиров И. И., Пономарева Т. И., Штейнберг В. Г., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 221.
2. Иржак В. И., Столин А. М., Кузуб Л. И., Майзелия В. В., Розенберг Б. А., Мержанов А. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 4, с. 876.
3. Дюрелли А., Райли У. Введение в фотомеханику (поляризационно-оптический метод). М.: Мир, 1970.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.IV.1982

Научно-исследовательский институт
механики и математики при Ленинградском
государственном университете им. А. А. Жданова

INFLUENCE OF DEFORMATION ON THE STRUCTURE OF MATRIX OF COMPOSITIONAL MATERIAL

*Glotova Yu. K., Bugakov I. I., Demidova I. I.,
Irzhak V. I., Rozenberg B. A.,*

Summary

For epoxide resin with introduced strained macroincorporations of various shape the influence of the state of the filler on the stress in the matrix has been studied. The stresses acting immediately during formation of compositional material are shown to affect the structure of the matrix.