

УДК 541.64:539.3

ПРОЧНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПРИ СДВИГЕ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СКОРОСТЕЙ НАГРУЖЕНИЯ¹

© 2004 г. Ю. А. Горбаткина, В. И. Солодилов, В. А. Сушенков

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 15.09.2003 г.
Принята в печать 03.02.2004 г.

В диапазоне шести десятичных порядков скоростей нагружения измерена прочность односторонних стеклопластиков при сдвиге. Связующими служили эпоксидированная смола ЭД-20, модифицированная активным разбавителем эпоксидированным диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (ДЭГ-1). Установлено, что значения прочности линейно растут с ростом логарифма скорости нагружения. Тем самым показано, что представления о кинетической природе прочности (термофлуктуационном механизме процесса разрушения) твердых тел применимы для описания прочности волокнистых композитов не только при растяжении, но и при сдвиге. Добавление в связующее ДЭГ-1 изменяет чувствительность материала к скорости приложения внешней нагрузки и его долговечность.

ВВЕДЕНИЕ

Пластики, армированные волокнами, эксплуатируются при самых различных режимах нагружения: статических, квазистатических, ударных, циклических и т.п. Соответственно для создания композитов, обладающих требуемым комплексом эксплуатационных свойств, а также для прогнозирования изменения этих свойств в реальных условиях нужно знать закономерности их изменения в условиях, близких к рабочим. Несмотря на то, что разрушение композитов часто происходит от действия сдвиговых напряжений, в их поведении при этом виде напряженного состояния остается много неясного. В частности, нет ответа на вопрос о том, как влияет скорость приложения внешней нагрузки на прочность композитов при сдвиге.

В настоящей работе данный вопрос исследован для односторонних эпоксидных стеклопластиков. При этом предполагалось исследовать зависимость сдвиговой прочности стеклопластиков от скорости нагружения и определить, подчиняются ли полученные данные закономерностям,

установленным при испытании на растяжение; выяснить, как влияет на характер закономерностей состав связующего; оценить, может ли кинетическая концепция прочности [1–5] служить научной основой для прогнозирования сдвиговой прочности (и долговечности) односторонних эпоксидных стеклопластиков в реальных условиях их эксплуатации.

Изучение прочности эпоксидных стеклопластиков при сдвиге при различных скоростях нагружения начато в работах [6, 7]. Показано, что с увеличением скорости нагружения прочность растет. Однако измерения были проведены только при двух скоростях, отличающихся на два порядка. Соответственно нельзя говорить об аналитическом описании наблюдаемых изменений.

Данную работу отличает от предыдущих [6, 7] использование модернизированного оборудования, благодаря чему прочность исследована при пяти скоростях в диапазоне шести десятичных порядков. Это позволило приступить к решению перечисленных выше задач и уточнить некоторые, наблюдавшиеся ранее [6, 7] факты. Часть полученных результатов опубликована в сборнике [8].

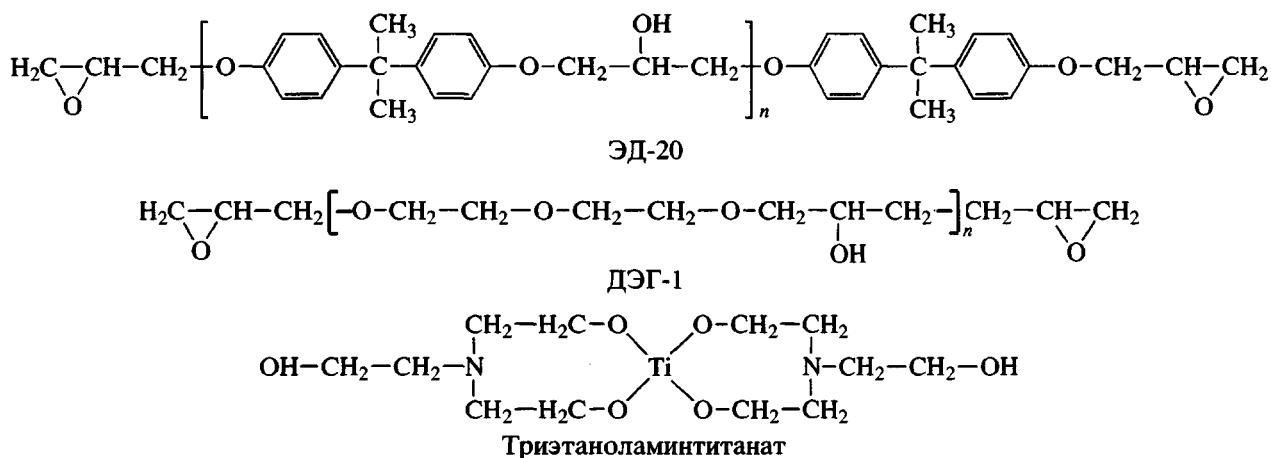
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32991).

E-mail: viva@chph.ras.ru (Горбаткина Юлия Аркадьевна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Матрицами служили смеси эпоксидированного олигомера ЭД-20 (аналог DGEBA) с активным

разбавителем эпоксидированным диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (ДЭГ-1), отверженные триэтаноламиниттанатом:



Содержание ДЭГ-1 в смесях составляло 10, 20, 30 и 50 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20; содержание отвердителя во всех случаях было равно 10 мас. % от суммарной массы ЭД-20 и ДЭГ-1.

Для определения прочности стеклопластиков при сдвиге использовали изготовленные намоткой кольца с внутренним диаметром 150, шириной 6 и толщиной 5.5–6 мм. Кольца наматывали на установку, выполненной на базе токарного станка и подробно описанной в работах [9, 10]. Отверждение проводили в термошкафу по ступенчатому режиму: 1 ч – 100°C, 2 ч – 120°C, 6 ч – 160°C. Охлаждение до комнатной температуры происходило в термошкафу со скоростью ~1 град/мин. Качество полученных стеклопластиков оценивали по их структурным характеристикам: объемному содержанию компонентов и пористости. Содержание волокон составляло 60–65 об. %. Пористость оказалась незначительной (не более 1–2 об. %) и примерно одинаковой для всех композитов.

Из изготовленных колец вырезали сегменты, которые испытывали на сдвиг по методу короткой балки при трехточечной схеме нагружения [11]. Отношение длины образцов *L* к их толщине *h* составляло ~6. При этом образцы разрушались под действием напряжений сдвига, т.е. в опытах измерялась межслойная сдвиговая прочность *τ*. Испытания проводили при квазистатическом и

ударном нагружении. В квазистатических опытах использовали разрывную машину WPM (типа "Instron"). Нагружение образцов при низкоскоростном ударе осуществляли на установке, смонтированной на базе пружинного копра КСП-2 [12, 13]. Оба измерительных комплекса обеспечивали компьютеризированное считывание и обработку результатов; в обоих использовали одну и ту же измерительную аппаратуру. В процессе испытания регистрировали диаграммы нагрузления, т.е. зависимости нагрузка *F*–время *t*, что позволило получить данные о кинетике изменения прочности при различных скоростях нагружения.

Скорость нагружения регулировали скоростью перемещения зажимов испытательной установки. При квазистатическом нагружении они составляли 0.8, 8 и 96 мм/мин; при динамическом – 2.4 × 10⁵ и 3.24 × 10⁵ мм/мин. Все измерения проводили при комнатной температуре. Значение прочности стеклопластиков при сдвиге *τ_p* во всех случаях рассчитывали по формуле [14]

$$\tau_p = \frac{3F_p}{4bh}, \quad (1)$$

где *F_p* – максимальное значение силы, соответствующее началу разрушения образца (высота первого пика на рис. 1); *b* и *h* – ширина и толщина образца соответственно.

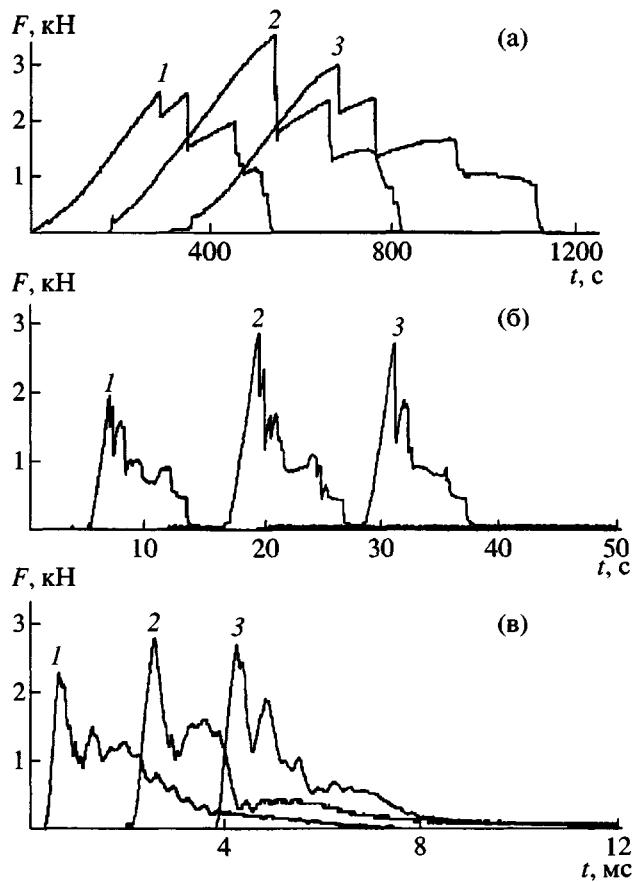


Рис. 1. Диаграммы нагружения эпоксидных стеклопластиков. Скорости перемещения зажима 0.8 (а), 96 (б) и 3.24×10^5 мм/мин (в). Содержание ДЭГ-1 в эпоксидной матрице (мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20): 1 – 10, 2 – 30, 3 – 50.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные диаграммы нагружения, полученные на образцах с разным количеством модификатора при различных скоростях. Видно, что для всех исследованных стеклопластиков общий характер диаграмм и при квазистатическом (рис. 1а, 1б), и при динамическом (рис. 1в) нагружении практически одинаков. Разрушение образцов сопровождается множественным растрескиванием. Это выражается в появлении на диаграммах нескольких пиков, высота которых уменьшается по мере развития процесса разрушения. Таким образом, введение ДЭГ-1 не изменяет характер зависимостей $F-t$.

Более детальный анализ диаграмм, представленных на рис. 1, показывает, что характер кривых $F-t$ с начала нагружения до появления первой трещины зависит от скорости внешнего воздейст-

вия. При высоких скоростях нагружения (рис. 1б) зависимости $F-t$ линейны на всем рассматриваемом участке. Линейность сохраняется и при введении пластификатора в связующее. Таким образом, исследуемые стеклопластики при низкоскоростном ударе деформируются упруго. При медленном нагружении (рис. 1а) хорошо заметен нелинейный участок вблизи нуля. Его существование объясняется выбором люфтов в измерительной схеме и с деформированием материала (с его откликом на скорость приложения нагрузки) не связано.

При медленном (квазистатическом) нагружении на диаграммах присутствует также небольшой нелинейный участок, предшествующий первой трещине. Отклонение от линейности увеличивается с уменьшением скорости нагружения и с ростом количества введенного пластификатора. Соответственно при этом несколько увеличивается протяженность нелинейного участка по времени. Если время нагружения до момента появления первой трещины принять за 100%, то время нагружения на нелинейном участке составляет (при самой малой скорости) не более 2% для композитов на основе немодифицированного эпоксидного связующего и не превышает 8–12% у композитов, в матрицу которых введено 30–50% активного разбавителя ДЭГ-1. Так как протяженность нелинейных участков мала, можно принять, что скорость роста напряжения на образце $\dot{\tau}$ в течение опыта сохраняется постоянной. Ее во всех случаях определяли по наклону линейного участка диаграмм: $\dot{\tau} = 3\dot{F}/4bh$.

Как влияет модификация матрицы активным разбавителем ДЭГ-1 на сдвиговую прочность исследуемых стеклопластиков, видно из таблицы: с повышением концентрации до 20–30% прочность стеклопластиков при сдвиге растет, затем намечается тенденция к ее падению. При переходе к ударному нагружению влияние активного разбавителя становится более заметным: увеличение значений τ относительно прочности стеклопластиков с немодифицированной матрицей достигает 15–20% при квазистатическом нагружении и 35–40% – при ударном.

На рис. 2 полученные данные представлены в полулогарифмических координатах. Видно, что в диапазоне шести десятичных порядков у каждого из исследованных стеклопластиков значения

Влияние количества введенного в матрицу активного разбавителя ДЭГ-1 на прочность τ однонаправленных эпоксидных стеклопластиков при сдвиге при различных скоростях нагружения

Скорость перемещения зажимов, мм/мин	Количество ДЭГ-1, мас. %									
	0		10		20		30		50	
	τ	$\frac{\tau}{\tau_0}$	τ	$\frac{\tau}{\tau_0}$	τ	$\frac{\tau}{\tau_0}$	τ	$\frac{\tau}{\tau_0}$	τ	$\frac{\tau}{\tau_0}$
8×10^{-1}	59	100	59	100	61	103	69	117	55	93
8	60	100	59	98	67	112	69	115	63	105
9.6×10	62	100	64	103	70	113	75	121	70	113
2.4×10^5	72	100	79	110	98	136	93	129	98	136
3.24×10^5	71	100	82	116	100	141	92	130	94	132

Примечание. τ_0 – значение прочности стеклопластика на основе немодифицированной эпоксидной матрицы при данной скорости нагружения.

сдвиговой прочности, полученные при “быстрым” и “медленном” приложении нагрузки, хорошо ложатся на одну прямую, т.е.

$$\tau_p = B_1 + B_2 \lg(\dot{\tau}) \quad (2)$$

Для каждого из материалов коэффициенты B_1 и B_2 – константы. Коэффициент $B_2 = d\tau_p/d\lg(\dot{\tau})$ характеризует изменение прочности при изменении скорости нагружения на порядок, т.е. отклика материала на скорость приложения внешней силы, его “чувствительность” к скорости внешнего воздействия.

Из рис. 3 видно, что эта чувствительность при введении в эпоксидный олигомер активного разбавителя возрастает: при использовании немодифицированной смолы $B_2 = 2.3$ МПа, а для стеклопластиков на основе модифицированных матриц значение B_2 составляет 4–7 МПа. Еще отчетливее наблюдаемая тенденция видна на рис. 4. Здесь

чувствительность к скорости нагружения выражена в относительных единицах $B = B_2/B_1$. В соответствии с формулой (2) значение $B_1 = \tau$ при $\lg \dot{\tau} = 0$, т.е. при $\dot{\tau} = 1$ МПа/с. Данные, приведенные на рис. 4, показывают, что при большом содержании активного разбавителя изменение прочности стеклопластика при изменении скорости нагружения на порядок может достигать 10–15%.

Линейное изменение прочности с изменением логарифма скорости внешнего воздействия – явление весьма общее. При квазистатическом нагружении этой зависимости подчиняется не только прочность стеклянных волокон самого различного (10–200 мкм) диаметра и прочность стеклопластиков на основе различных полимеров (эпоксидных, полиэфирных, бутваро-фенольных) при растяжении и сжатии, а также и прочность адгезионных соединений полимеров с волокнами и прочность плоских kleевых соедине-

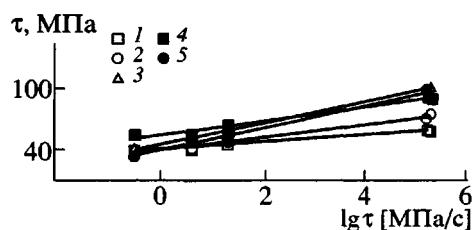


Рис. 2. Зависимость прочности эпоксидных стеклопластиков при сдвиге от скорости нагружения. Содержание активного разбавителя в матрице 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 50 мас. % (5).

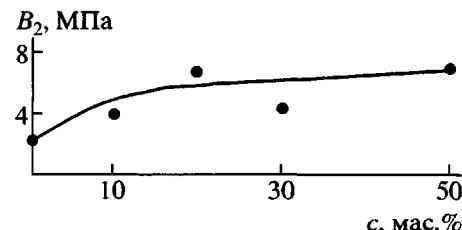


Рис. 3. Зависимость коэффициента B_2 в уравнении (2), рассчитанного для исследованных стеклопластиков, от содержания с активного разбавителя ДЭГ-1 в эпоксидной матрице.

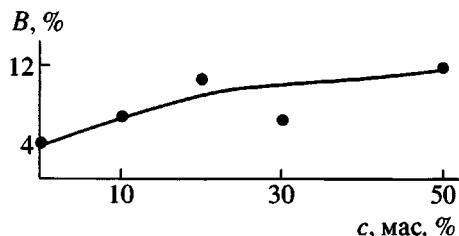


Рис. 4. Изменение чувствительности к скорости нагружения B стеклопластиков при модификации эпоксидной матрицы ДЭГ-1.

ний [15, 16]. Результаты, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что и при сдвиге прочность эпоксидных стеклопластиков также линейно растет с увеличением $\lg \dot{\tau}$ и что (по крайней мере для однородных материалов) изменение прочности при растяжении и сдвиге описывается одинаковыми закономерностями.

Прямые, приведенные на рис. 2, позволяют также говорить о том, что и при сдвиге разрушение эпоксидных стеклопластиков происходит по термофлуктуационному механизму. Действительно, зависимость прочности от скорости нагружения представляет собой проявление зависимости долговечности от величины напряжения. Вопрос о том, как рассчитать долговечность (время жизни t^* под нагрузкой при постоянном напряжении), если известна прочность при других режимах нагружения, рассмотрен в работах [1, 2, 4]. В них показано, что, если предположить необратимость процесса разрушения и считать, что разрушение, возникающее под действием напряжения в каждый данный момент, не зависит от разрушения, уже имеющегося в материале, а зависит только от величины действующего в данный момент напряжения σ , то процесс наложения "частичных" разрушений можно описать, пользуясь критерием Бейли [17]. Для непрерывного монотонного нагружения это условие записывается в виде

$$\int_0^{t_{\max}} \frac{dt}{t^*(\sigma)} = 1 \quad (3)$$

Здесь dt – время действия напряжения $\sigma(t)$, $t^*(\sigma)$ – соответствующая этому напряжению долговечность, t_{\max} – время до разрыва.

Пусть скорость нагружения $\dot{\sigma}$ постоянна, а связь долговечности $t^*(\sigma)$ и напряжения описывается формулой Журкова [1, 4]

$$t^* = A e^{-\alpha \sigma} = t_0^* \exp[(U_0 - \gamma \sigma)/kT], \quad (4)$$

где t^* – долговечность, σ – постоянно действующее напряжение, A и α – константы, зависящие от свойств материала и температуры:

$$\alpha = \gamma/kT, \quad A = t_0^* \exp(U_0/kT), \quad (5)$$

T – абсолютная температура, U_0 – кажущаяся энергия активации процесса разрушения, γ – структурно-чувствительный коэффициент, связанный с концентрацией напряжений, $t^* = 10^{-12} - 10^{-13}$ с для всех твердых тел. Тогда интегрирование (3) при постоянной температуре дает [1] известное соотношение

$$\sigma_p = A_1 + A_2 \lg \dot{\sigma} \quad (6)$$

(при этом предполагается, что произведение $\alpha \dot{\sigma} A \gg 1$).

Коэффициенты A_1 и A_2 связаны с коэффициентами формулы долговечности α и A выражениями

$$A_2 = \frac{2.3}{\alpha}, \quad A_1 = \frac{2.3}{\alpha} \lg A \alpha \quad (7)$$

Таким образом, при справедливости экспоненциального закона для долговечности t^* зависимость напряжения σ_p от скорости нагружения (при $\dot{\sigma} = \text{const}$) линейна в полулогарифмических координатах. Выражения (4) и (6) первоначально были получены и использованы для простейших типов нагружения – одноосного статического растяжения при постоянной нагрузке и квазистатического растяжения с постоянной скоростью соответственно. Результаты данной работы показывают, что скоростная зависимость прочности τ стеклопластиков при сдвиге также описывается выражением, аналогичным (6).

При анализе диаграмм нагружения $F-t$ исследуемых стеклопластиков было показано, что скорость роста нагрузки на образце и в динамических, и в квазистатических опытах можно считать постоянной. Поэтому выражение (2) можно рассматривать, как подтверждение того, что форму-

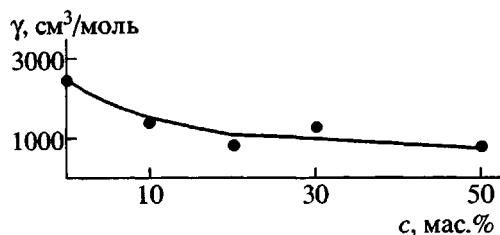


Рис. 5. Зависимость структурно-чувствительного коэффициента γ стеклопластиков от содержания c активного разбавителя ДЭГ-1 в эпоксидной матрице.

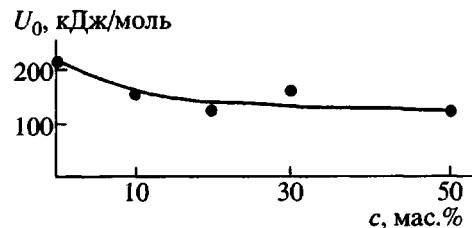


Рис. 6. Зависимость нулевой энергии активации U_0 процесса разрушения эпоксидных стеклопластиков от содержания ДЭГ-1 в матрице.

ла Журкова (4) справедлива и при описании долговечности твердых тел (по крайней мере, однородных эпоксидных стеклопластиков), находящихся под действием сдвиговых напряжений. Данный факт согласуется с представлениями о том, что при разрушении существенна роль активационных процессов.

Формула Журкова служит математическим выражением кинетической концепции прочности. Знание ее параметров (γ и U_0) открывает широкие возможности для прогнозирования свойств материала. При сдвиге параметры γ и U_0 легко рассчитать, зная коэффициенты B_1 и B_2 уравнения (2).

Из уравнений, аналогичных (5) и (7), следует

$$\gamma = \frac{2.3}{B_2} kT, \quad U_0 = 2.3kT \left(\frac{B_1}{B_2} - \lg \frac{2.3}{B_2} - \lg t_0^* \right) \quad (8)$$

Рассчитанные по формуле (8) значения структурно-чувствительного параметра γ приведены на рис. 5. Видно, что при изменении состава связующего меняется коэффициент γ : с увеличением содержания активного разбавителя γ уменьшается. Для немодифицированной матрицы $\gamma = 2.4 \times 10^3$ см³/моль; для матрицы, содержащей 50% ДЭГ-1, $\gamma = 0.8 \times 10^3$ см³/моль. Такое падение γ представляется достаточно правдоподобным: γ показывает степень перенапряжения связей, которая при пластификации связующего может уменьшаться. Уменьшаются при этом и значения нулевой энергии активации U_0 (рис. 6). Для стеклопластиков на основе связующего с 10% ДЭГ-1 значение $U_0 = 156$ кДж/моль. Оно практически совпадает с величиной $U_0 = 159$ кДж/моль, полученной при изучении скоростной зависимости

прочности стеклошпонов (тонких (0.1–0.2 мм) однородных стеклопластиков) на том же связующем при растяжении [15, 16]. Подобное совпадение позволяет говорить о том, что процесс разрушения при растяжении и сдвиге определяется разрывом одних и тех же связей. С наибольшей вероятностью речь может идти о разрушении связей на границе раздела волокно – матрица. Действительно, при изучении влияния обработки поверхности стеклянных волокон аппретами и антиадгезивами на прочность упомянутого выше материала (матрица которого содержит 10% активного разбавителя ДЭГ-1) было показано [15, 16], что при растяжении “слабым” звеном стеклопластиков действительно оказывается граница раздела и что межфазная прочность лимитирует разрушение композита. Эти данные можно рассматривать как подтверждение высказанных соображений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Регель В.Р., Тамуж В.П. // Механика полимеров. 1977. № 3. С. 458.
- Регель В.Р. // Проблемы современной физики. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1980. С. 407.
- Бокшицкий М.Н. Длительная прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
- Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров/Под ред. Ельяшевича А.М. Л.: Химия, 1990.
- Горбаткина Ю.А., Солодилов В.И., Антонов А.В. // Тез. докл. 21 Симп. по реологии. Осташков, 2002. С. 31.
- Горбаткина Ю.А., Солодилов В.И. // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 106.

8. Горбаткина Ю.А., Солодилов В.И., Сушенков В.А. // Сб. тр. семинара "Актуальные проблемы реологии". Барнаул, 2003. С. 40.
9. Куперман А.М., Пучков Л.В., Зеленский Э.С., Обухов Н.В. // Тр. 1 Науч. конф. по механике и технологии композиционных материалов. София: Наука, 1977. С. 338.
10. Антонов А.В. Дис. ... канд. тех. наук М.: ИХФ РАН, 2003.
11. ASTM D 2344-67.
12. Костров В.И., Рыбин А.А., Старостин Ю.П. // Завод. лаб. 1979. № 11. С. 1057.
13. Антонов А.В., Зеленский Э.С., Куперман А.М., Лебедева О.В., Рыбин А.А. // Механика композит. материалов. 1998. Т. 34. № 1. С. 17.
14. Композиционные материалы / Под ред. Васильева В.В., Тарнопольского Ю.М. М.: Машиностроение, 1990.
15. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия, 1987.
16. Gorbatkina Yu. A. Adhesive Strength of Fiber-Polymer Systems. New York; London: Ellis Horwood, 1992.
17. Baily J. // Glass Ind. 1939. V. 20. № 1. P. 26.

Shear Strength of Epoxy Glass-Fiber-Reinforced Plastics in a Wide Range of Shear Rates

Yu. A. Gorbatkina, V. I. Solodilov, and V. A. Sushenkov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The shear strength of unidirectional glass-fiber reinforced plastics was measured at different shear rates ranging within six decimal orders of magnitude. Compositions based on an epoxy resin ED-20 modified with an active diluent DEG-1 (diglycidyl ether of diethylene glycol) were used as matrices. It was found that the shear strength linearly increases with an increasing logarithm of the shear rate. This allows one to assume that the concepts concerning the kinetic nature of strength (thermofluctuation mechanism of fracture) of solids may be used for the description of the strength of fiber-glass-reinforced composites not only in tension but, also, upon shearing. The addition of DEG-1 to matrices leads to changes in the shear-rate sensitivity and durability of the material.