

УДК 678.067.5

СТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ К ДЕЙСТВИЮ ВОДЫ И ДРУГИХ АТМОСФЕРНЫХ ФАКТОРОВ

Л. С. КОРЕЦКАЯ¹, Т. И. АЛЕКСАНДРОВА², Н.А. ПАШИНСКАЯ³⁺

¹ УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации», пр. Октября, 50, 246029, Гомель, Беларусь.

² УО «Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого», пр. Октября, 48, 246746, Гомель, Беларусь.

³ ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Беларусь.

Рассмотрены механизмы взаимодействия воды с матрицей и армирующими элементами композиционных материалов на основе эпоксидных связующих. Установлены закономерности изменения водопоглощения, структуры, прочностных свойств и стойкости к растрескиванию стеклопластиков при действии комплекса атмосферных факторов. Проанализирован характер разрушения различных типов стеклопластиков при растяжении.

Введение

Армированные эпоксидные пластики, представляющие собой сочетание непрерывной полимерной матрицы (со сравнительно малыми значениями модуля упругости и прочности) с прочными высокомолекулярными волокнами, находят широкое применение во многих отраслях техники [1]. При эксплуатации изделия из армированных пластиков во многих случаях подвергаются действию воды или ее паров. При этом их физико-механические и другие характеристики часто необратимо ухудшаются [2]. Основной причиной этого является ослабление адгезии на границе раздела эпоксидная матрица–стекловолокно [3–4]. Кроме того, сорбция воды отвержденным связующим приводит к изменению его линейных размеров, что отражается на распределении внутренних напряжений в композите [5].

Постановка задачи

Цель работы – изучение и анализ процессов взаимодействия воды с матрицей и армирующими элементами композиционных материалов на основе эпоксидных связующих, а также установление закономерностей изменения водопоглощения, структуры, прочностных свойств и стойкости к растрескиванию стеклопластиков при воздействии агрессивных атмосферных факторов (УФ излучение, перепады температур, вода).

Объекты и методика проведенных исследований

Исследованы образцы стеклопластиков холодного и горячего прессования на основе эпоксидных связующих марок ЭД-13 (ТУ 6-05-1663-74), ЭД-20 (ГОСТ 10587–76) и наполнителей: стекловолокно, стеклоткань сатинового переплетения структуры. В качестве отвердителей смол использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА), триэтаноламинтитанат (ТЭАТ) в количестве 10 мас. %. Ускорителем отверждения являлся УП-606/2 в количестве 0,8 мас. %. В качестве пластификатора использовали дибутилфталат (5 мас. %). Прочность при растяжении образцов стеклопластиков испытывали на разрывной машине типа Р-20. Структуру стеклопластиков исследовали методом оптической микроскопии с помощью микроскопов МИН-8 и Полам-Р-311. Испытания образцов стеклопластиков при воздействии климатических факторов проводили в естественных условиях Беларуси (г. Гомель), а также в лабораторных условиях в климатических камерах по методике [6] при воздействии УФ излучения, отрицательных и положительных температурах, влаги.

Результаты исследований и их обсуждение

Характер повреждений стеклопластиков под действием влаги определяется, с одной стороны, химией поверхности, а с другой – механикой разрушения. Все силикатные стекла представляют

+ Автор, с которым следует вести переписку

собой смесь оксидов металлов, дисперсно распределенных в матрице двуокиси кремния в виде микро неоднородностей размером 15–200 Å [7]. Их объем составляет до 50% общего объема стекла. Значительная доля несиликатных компонентов приходится на оксиды щелочных или щелочно-земельных металлов. Эти оксиды гидрофильны и поэтому адсорбция воды на поверхности стекла определяется, в первую очередь, гидратацией таких оксидных микро неоднородностей. При погружении в воду или экспозиции во влажной атмосфере на поверхности стекла образуется пленка воды в виде полимолекулярного слоя, обладающая щелочными свойствами.

В результате диффузии воды к гидрофильным примесям, содержащимся на поверхности раздела матрица-стекловолокно, в матрице возникает осмотическое давление, приводящее к образованию трещин в ней, расслоению стеклопластика и разрушению стекловолокна. Низкая прочность композитов во влажном состоянии может быть также связана с пористостью, образовавшейся в результате попадания воздуха в материал при его изготовлении. Неоднородность распределения связующего и армирующего материала, их недостаточная связь между собой увеличивает пористость при работе под давлением, что приводит к потере герметичности.

Пластификация (набухание) и замерзание воды в порах приводят к возникновению механических напряжений, являющихся одной из основных причин трещинообразования. Особое внимание следует обратить на замерзание воды в порах и на поверхности изделия. Чем больше переходов температуры через нулевую отметку (0 °С), тем выше агрессивность климата в данной зоне.

Микроскопические исследования структуры отвержденной эпоксидной смолы показали наличие различных дефектов внутри образца, в частности, микрополостей и пузырьков воздуха. Существование таких воздушных полостей (рис. 1) обуславливает возникновение внутренних напряжений, хорошо видных вокруг этих пузырьков при двойном лучепреломлении линейно поляризованного света, появление трещин (рис. 2) и тем самым способствует проникновению влаги в материал. Следует отметить, что образование микрополостей происходит в процессе пропитки прядей волокна или ткани связующим и не зависит от метода изготовления образцов композита.

Результаты исследований водопоглощения образцов стеклопластика и полиэтилена, представленные на рис. 3, показали более существенное увеличение водопоглощения стеклопластика в сравнении, например, с полиэтиленом. Выдержка в воде значительно снижает механические свойства стеклопластика. Так, например, за 5 лет экспозиции стеклопластика в воде снижение предела прочности составляет: при растяжении – 13%; при изгибе – 17% (рис. 4). При этом модуль упругости уменьшается на 6–10%.

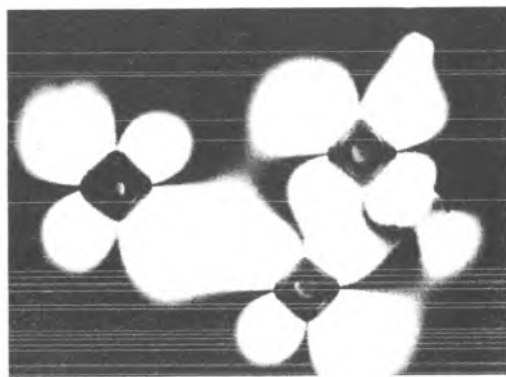


Рис. 1. Характер распределения внутренних напряжений в области дефекта ($\times 200$) [6]

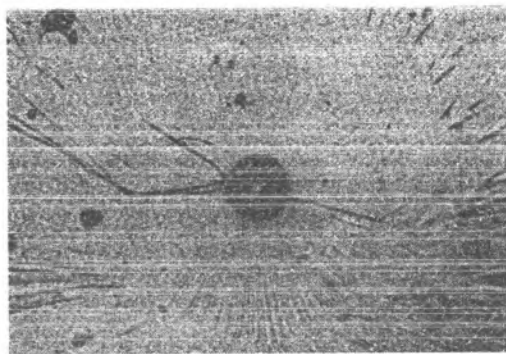


Рис. 2. Начальная стадия разрушения стеклопластика, вызванного пузырьком воздуха, и область распространения трещин ($\times 158$) [8]

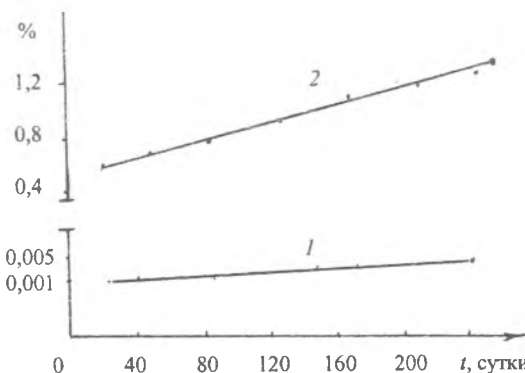


Рис. 3. Зависимость водопоглощения от времени выдержки в воде при 20 °С: 1 – ПЭ; 2 – эпоксидный стеклопластик [8]

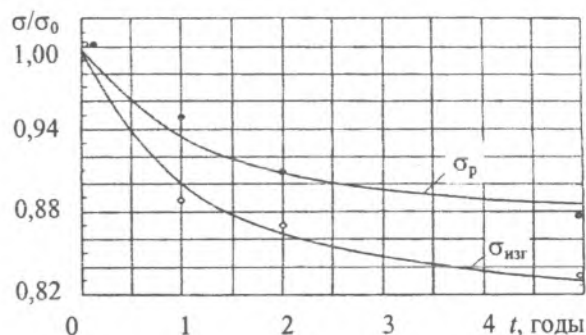


Рис. 4. Изменение относительной прочности при растяжении (σ_p) и относительной прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) стеклопластика от времени экспозиции в воде

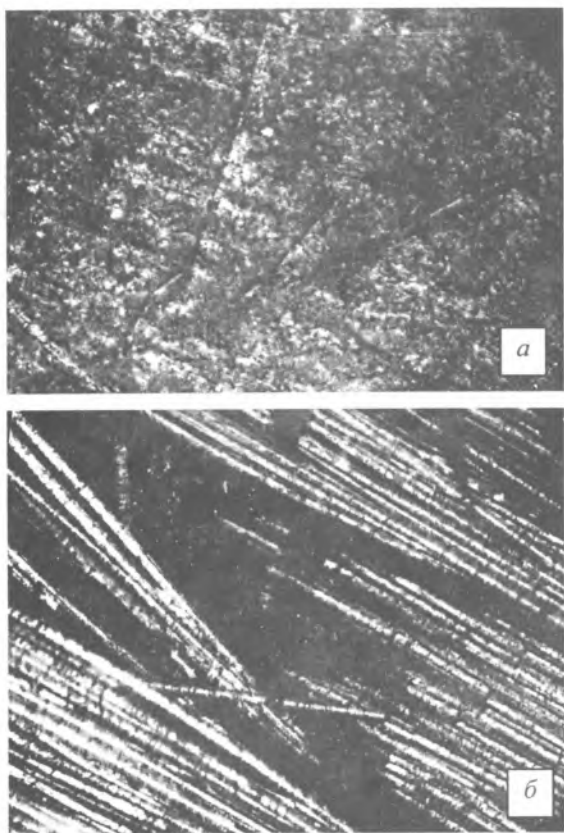


Рис. 5. Топография поверхности стеклопластиков ($\times 300$): а – исходный; б – после 700 ч УФ облучения в лабораторных условиях

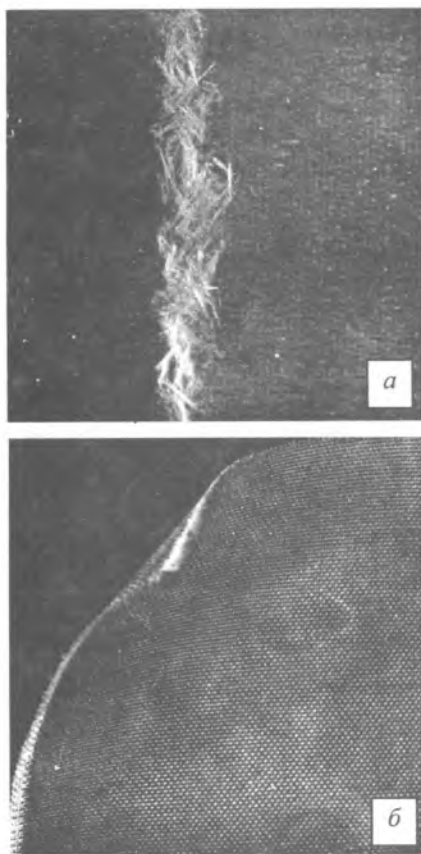


Рис. 6. Внешний вид образцов стеклопластика после 2,5 лет испытаний в естественных атмосферных условиях Беларуси (г. Гомель)

Ухудшение механических свойств и процессы диффузии воды способствуют ослаблению адгезионной связи между стекловолокном и полимерным связующим, в результате чего происходит обнажение волокон (рис. 5, б), верхний тканевый слой легко отслаивается от изделия, обнажая следующий слой. На поперечном срезе изделия (рис. 7) можно видеть разрушение верхнего слоя стеклопластика, отслаивание связующего, образование трещин.

Стеклопластики при силовых воздействиях имеют тенденцию к прогрессирующему и необратимому повреждению. В некоторых случаях нагрузка при возникновении повреждений составляет всего лишь 10% от соответствующего статического предела прочности [9]. В условиях растяжения первый признак поврежденности проявляется в виде отслаивания волокон от матрицы, расслаивания (рис. 8) и затем полного разрушения. К силовым воздействиям внешних факторов следует отнести и действие абразивных частиц, присутствующих как в воздухе, так и в воде. Исследования роли этого фактора свидетельствуют о появлении абразивной эрозии, которая обусловлена ударами механических частиц, взвешенных в воде или в воздухе. Стеклопластики в значительной степени подвержены абразивному износу. При воздействии воздушной струи с абразивом по величине объемного разрушения стеклопластики превосходят углеродистую сталь и капрон в 15–20 раз [10]. Испытания показывают, что износостойкость полимерных материалов определяется их эластичностью: чем меньше модуль упругости и больше коэффициент Пуассона, тем лучше материал сопротивляется ударам абразивных частиц [11].

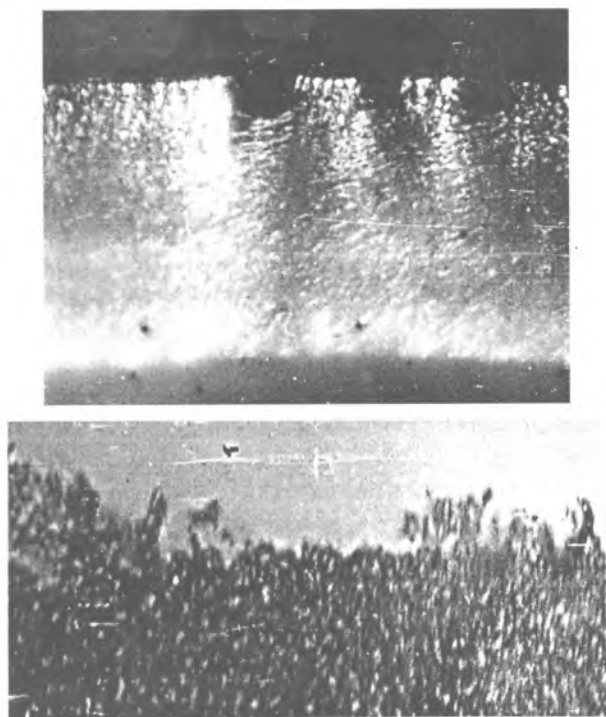


Рис. 7. Микрофотографии поперечного среза стеклопластиков ($\times 300$) после 700 ч УФ облучения в лабораторных условиях

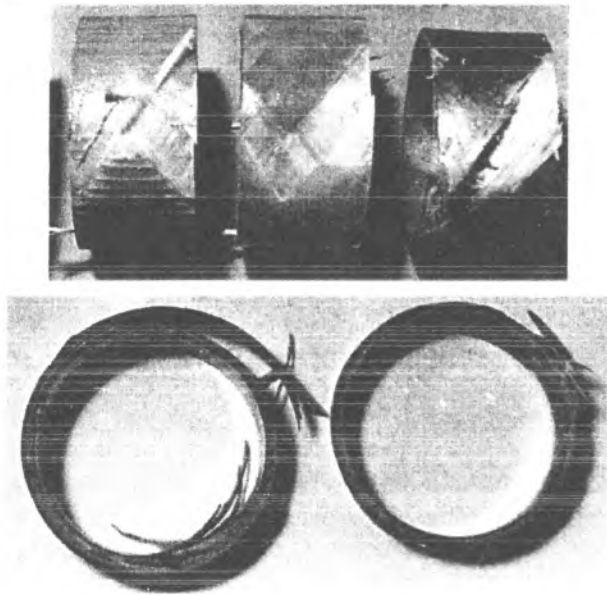


Рис. 8. Характер разрушения различных типов стеклопластика при растяжении

Таблица 1. Кавитационная стойкость полимерных материалов при испытаниях на магнестрикционном стенде в течение 6 ч [11]

Материал	Потери веса, мг	Потери объема, см ³	Коэффициент кавитационной стойкости
Полиэтилен	8,5	0,0091	15,3
Стеклопластик	28	0,014	1,0

Таблица 2. Кавитационная стойкость полимерных материалов при испытаниях на интенсифицированной установке типа Вентури [11]

Материал	Состояние поверхности			
	через 10 ч	через 20 ч	через 30 ч	через 50 ч
Стеклопластик (эпоксифенольный)	Поверхность разрушена на глубину 0,25 мм	Поверхность разрушена на глубину 0,5 мм	Поверхность разрушена на глубину 0,75 мм	—
Термопласты (фторопласт, ПЭ)	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Поверхность разрушена на глубину 0,05 мм

При рассмотрении поведения материала в воде следует сказать и о кавитации. Кавитация — одна из основных причин эрозионного разрушения стеклопластика. Явление кавитации заключается в образовании в водном потоке разрывов, несплошностей в виде отдельных пузырей, полостей, «мешков», наполненных воздухом, газами, выделившимися из воды, и водяными парами, давление которых снижается до давления насыщенного пара. В месте замыкания кавитационной области частые гидравлические удары вызывают

механическое разрушение материала, его эрозию.

Низкая кавитационная стойкость характерна для всех стеклопластиков.

Заключение

Таким образом, длительное воздействие влаги приводит к существенному изменению структуры и ухудшению физико-механических характеристик (прочности при растяжении, изгибе) образцов стеклопластиков. Показано, что одной из основных причин трещинообразования является возникновение механических напряжений в порах и микрополостях материала. При старении под действием климатических факторов стеклопластики имеют тенденцию к прогрессирующему и необратимому повреждению. При этом наблюдается разрушение верхнего слоя, отслаивание связующего и образование трещин.

Список обозначений

ЭД — эпоксидная диановая смола; УФ — ультрафиолетовое излучение; ПЭ — полиэтилен; σ_p — прочность при растяжении; $\sigma_{изг}$ — прочность при изгибе.

Литература

- Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. — М.: Химия, 1982. — 232 с.
- Махмутов, И. М. Разрушение композитов с учетом воздействия температуры и влаги / И. М. Махмутов, Т. Г. Сорина, Ю. В. Суворова [и др.] // Механика композитных материалов, 1983. — № 2. — С. 245–250.
- Горбаткина, Ю. А. Адгезионная прочность в системах волокно-полимер / Ю. А. Горбаткина. — М.: Химия, 1987. — 192 с.
- Басин, В. Е. Адгезионная прочность / В. Е. Басин. — М.: Химия, 1981. — 208 с.
- Артамонова, Р. В. Внутренние напряжения и диффузия воды в полимерах / Р. В. Артамонова, Л. М. Виноградова, С. Д. Гаранина [и др.] // ВМС. — Сер. А. — Т. 12. — № 2. — С. 336–342.
- Корецкая, Л. С. Атмосферостойкость полимерных материалов / Л. С. Корецкая. — Мн.: Наука і техника, 1993. — 206 с.
- Плюдеман, Э. Поверхности раздела в полимерных композитах / Э. Плюдеман. — М.: 1978. — 393 с.
- Felther, C. E. «On the Mechanical and Fracture Morphology of Epoxy Resin» / C. E. Felther, TAM Report, № 224, University of Illinois. August, 1962.
- Иванов, Н. С. «Естественное старение полиэфирных стеклопластиков в атмосферных условиях» / Н. С. Иванов, В. С. Нювикова, Г. И. Шмелева / Под ред. В. В. Мещерикова, 1974. — Вып. 3. — С. 49–59.
- Малютин, П. В. Лопасты компрессоров из стеклопластиков. — «Стеклопластики и пенопласты в судостроении» / П. В. Малютин, ОНТИ, 1960. — С. 28–35.
- Бахарева, В. Е. Полимеры в судовом машиностроении / В. Е. Бахарева, И. А. Конторовская, Л. В. Петрова — Изд-во «Судостроение», 1975. — 236 с.

Koretskaya L. S., Aleksandrova T. I., and Pashinskaya N. A.

Resistance of epoxy fiberglass plastics to effect of water and other atmospheric factors.

Mechanisms of the interaction of water with the matrix and reinforcing elements of composites based on epoxy resins are discussed. Regularities of changes in the water absorption, structure, strength characteristics and cracking resistance of fiberglass plastics under the combined effect of atmospheric factors are found. The pattern of the failure of fiberglass plastics of different types in tension is analyzed.

Поступила в редакцию 31.01.2007.

© Л. С. Корецкая, Т. И. Александрова, Н. А. Пашинская, 2007.