

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АДГЕЗИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В рамках статистического подхода по управлению качеством полимерных композиционных материалов, рекомендуемых для использования в качестве защитных антикоррозионных систем (стали, бетона) и конструкционных материалов в промышленном и гражданском строительстве, представляло интерес провести исследование физико-механических (прочность при статическом изгибе, сжатии, ударная вязкость) и адгезионных свойств разработанных фурано-эпоксидных композитов.

В статистическом анализе использовалась репрезентативная выборка анализируемых параметров, позволяющая с достаточной степенью точности и достоверности прогнозировать поведение изделий и конструкций из разработанных композитов в процессе их эксплуатации.

В качестве полимерной матрицы использовали фурано-эпоксидный реакционноспособный олигомер ФАЭД-50(20), структурированный полиэтиленполиамином (ПЭПА). Дисперсным наполнителем служил кварцевый песок фракции менее 630 мкм, поверхность которого обработана хлоридом алюминия (КПА), являющегося катализатором структурирования катионного типа фурановой компоненты фурано-эпоксидного олигомера (моно- и дифурфурилиденацетонов).

Проведены стандартные испытания образцов фурано-эпоксидных композитов на прочность при статическом изгибе σ_u (МПа) по ГОСТ 4848 (1350 образцов), сжатии σ_c (МПа) по ГОСТ 4651 (248–259 образцов – в зависимости от скорости нагружения), ударную вязкость a (кДж/м²) по ГОСТ 4647 (488 образцов) и на адгезионную прочность при равномерном отрыве стальных образцов σ_a (МПа) по ГОСТ 14760 (167 образцов).

Размеры стандартных образцов: при испытании на изгиб и ударную вязкость – параллелепипед с размерами граней 15 x 10 x 2,1...3,7 мм; на сжатие – цилиндр диаметром и высотой 10 мм; при испытании на адгезионную прочность при равномерном отрыве – толщина адгезива 0,1–0,8 мм, площадь склейки – 490 мм².

Состав исследованных композитов (масс. %): при испытании на прочность при изгибе, сжатии и ударной вязкости – ФАЭД-50(20)-52; ПЭПА-13; КПА-35; при испытании на адгезионную прочность – ФАЭД-70(20) – 71; ПЭПА – 14; КПА-15.

Режим термообработки: выдержка при комнатных условиях – 24 ч; 60 °С – 2 ч; 80 °С – 4 ч. Перед испытанием термообработанные образцы выдерживались при комнатных условиях не менее суток. Образцы композитов с видимыми дефектами (трещины, сколы, раковины и др.) отбраковывались.

Статистическая обработка полученных экспериментальных физико-механических и адгезионных данных осуществлялась с использованием пакета прикладных программ **MathCAD**.

Исходя из практики статистической обработки экспериментальных данных минимальное оптимальное число R и длину интервалов h определяли с учетом количества образцов (числа параллельных опытов) N и размаха вариационного ряда R_N из соотношений [1]:

$$R = 3,21 \cdot \lg N + 3, \quad h = \frac{R_N}{R}.$$

Для более достоверного выявления вариационных колебаний прочности количество интервалов было увеличено $R_{эксн}$, а длина интервала $h_{эксн}$ при этом уменьшилась (табл. 1).

Таблица 1 – Оптимальное и экспериментальное число и длина интервала

Наименование параметра	N	R_N	R	$h_{мин}$	$R_{эксн}$	$h_{эксн}$
Прочность при изгибе σ_u , МПа	1350	25–100	13	5,8	30	2,5
Прочность при сжатии σ_c , МПа	248–259	40–165	11	11,1	21	5,0
Ударная вязкость a , кДж/м ²	488	0,75–15,25	12	1,2	58	0,25
Адгезионная прочность σ_a , МПа	167	10–50	10	4,0	16	2,5

Примечание: количество образцов при испытании на сжатие зависит от скорости нагружения, мм/мин.

Под уровнем прочности принято понимать более или менее четко выделенное значение прочности, около которого группируются образцы материала, содержащие дефекты [2]. В первом приближении можно отождествить оптимальную длину интервала h с дискретным уровнем прочности анализируемых композитов, так как значение величины $h_{экл}$ составляет от размаха вариационного ряда R_N – 3,33 % (изгиб); 4,17 % (сжатие); 1,72 %, (ударная вязкость); 6,25 % (адгезионная прочность).

На рис. 1 приведены дискретные спектры прочности фурано-эпоксидного композита при различных видах нагружения.

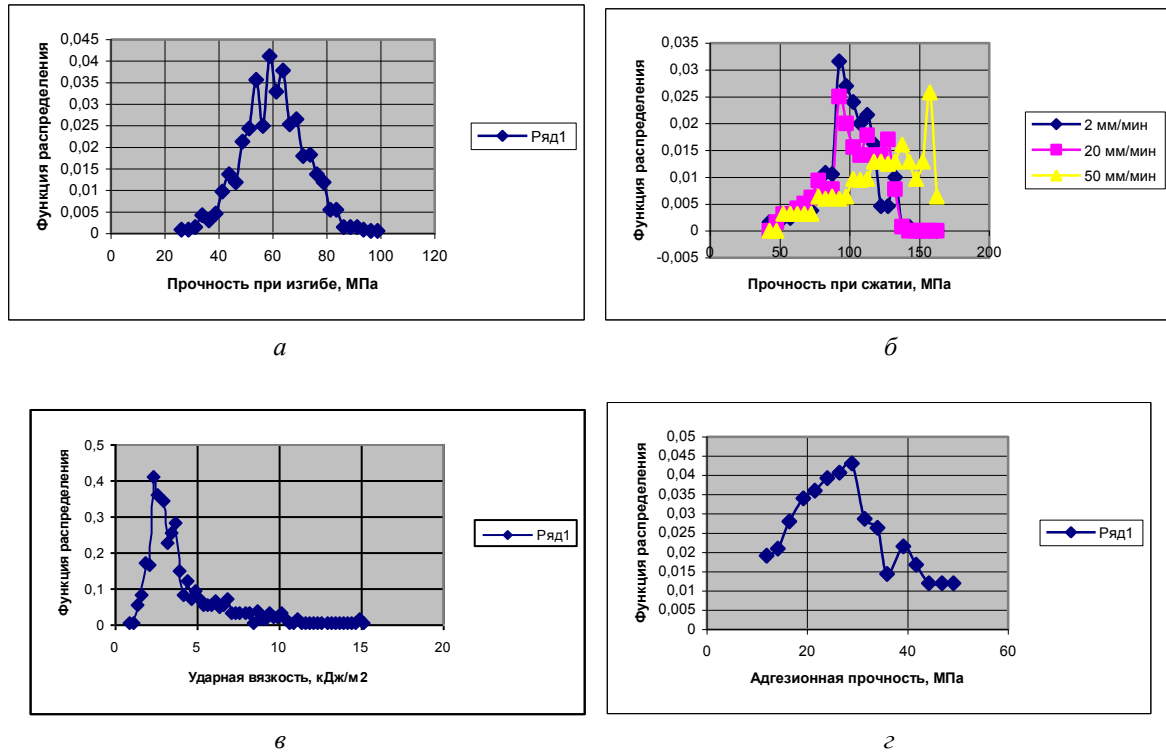


Рисунок 1 – Кривые распределения прочности образцов фурано-эпоксидного материала при различных видах нагружения: *а* – при статическом изгибе; *б* – при сжатии; *в* – при ударном воздействии; *г* – при равномерном отрыве клеевого соединения системы «сталь-адгезив-сталь»

Кривые спектров прочности полимодальны имеют ряд отчетливо выраженных дискретных уровней прочности: при изгибе – 7, сжатии – 2–3 (в зависимости от скорости нагружения), ударе – 6, адгезионной прочности – 2.

Относительно низкая прочность композита после термической обработке в воде (рис. 2) объясняется появлением в нем различного рода дефектов в виде макро- и микротрещин. При этом многие присутствующие дефекты (микро- и субмикротрещины) на дифференциальных кривых распределения прочности не проявляются, так как маскируются более опасными дефектами типа макротрещин.

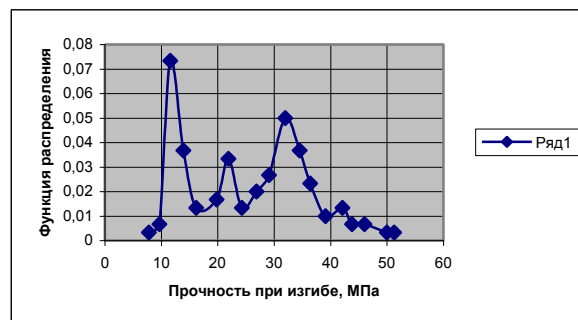


Рисунок 2 – Кривая распределения прочности при изгибе образцов фурано-эпоксидного композита после термообработки в воде при температуре 100 °С.

Кожному уровню прочности будет соответствовать своя микротрещина длиной $l_i=l_o$ равная, согласно [3]:

$$l_o = \pi^2 \cdot \lambda (\beta_i - 1)^2,$$

где β_i – коэффициент концентрации i -го дефекта; λ – линейные размеры структурного дефекта; для твердых неориентированных полимеров $\lambda = 0,4$ нм [4] – межмолекулярное расстояние в полимере.

Коэффициент концентрации напряжений оценивали по величине предельной (теоретической прочности – прочность образца без микродефектов) σ_n и фактической прочности σ_i

$$\beta_i = \frac{\sigma_n}{\sigma_i}.$$

Теоретическую прочность в первом приближении оценивали, исходя из зависимости [5]:

$$\sigma_n \approx 0,1 \cdot E,$$

где E – модуль упругости Юнга, МПа.

Уровень концентрации напряжений в вершине трещины σ_{mp} (МПа) при квазихрупком разрушении оценивали, исходя из зависимости:

$$\sigma_{mp} = \beta_i \cdot \sigma_i.$$

Трещины условно можно разделить на 3 группы [6]: I – субмикротрещины длиной 10–100 нм, II – микротрещины – 200–1000 нм, III – макротрещины – 1–10 мкм.

Модуль упругости Юнга E исследованных фурано-эпоксидных композитов составил 18900 МПа (испытания на статический изгиб, сжатие и удар) и 9400 МПа (при испытании на адгезионную прочность при равномерном отрыве), теоретическая прочность – соответственно 1890 МПа и 940 МПа. После термовлажностной обработки композита при температуре 100 °С в течение 0,5 ч, модуль упругости Юнга составил 14200 МПа, а теоретическая прочность фурано-эпоксидных материалов – 1420 МПа.

Таблица 2 – Характеристики прочности фурано-эпоксидного композита при испытании на изгиб

Уровень прочности, i	Интенсивность	σ_i , МПа	β_i	l_i , мкм	Группа
1	Слабая	37,5	50,4	9,6	III (макротрещины)
2	Слабая	43,7	43,3	7,0	III (макротрещины)
3	Сильная	54,1	34,9	4,5	III (макротрещины)
4	Сильная	59,2	31,9	3,8	III (макротрещины)
5	Сильная	64,3	29,4	3,1	III (макротрещины)
6	Слабая	68,8	27,5	2,8	III (макротрещины)
7	Слабая	82,5	22,9	1,9	III (макротрещины)

Таблица 3 – Характеристики прочности композита при испытании на адгезионную прочность

Уровень прочности, i	Интенсивность	σ_i , МПа	β_i	l_i , нм	Группа
1	Сильная	28,7	32,7	3,9	III (макротрещины)
2	Средняя	39,2	24,0	2,1	III (макротрещины)

Несмотря на чрезвычайно большое количество субмикротрещин и микротрещин в композите в момент разрушения, реальная прочность материала определяется лишь незначительным количеством дефектов – очаговых зон разрушения, представленных в виде скопления субмикро- и микротрещин – крупных кластеров [1].

В рамках перколяционного подхода представляло интерес проанализировать поведение системы (фурано-эпоксидного композита) в момент разрушения при различных видах испытания (табл. 5)

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблица 4 – Характеристики прочности материала при испытании на изгиб после термовлажностной обработки

Уровень прочности, i	Интенсивность	σ_i , МПа	β_i	l_i , нм	Группа
1	Сильная	11,8	120,3	55,8	III (макротрещины)
2	Сильная	21,5	66,0	16,6	III (макротрещины)
3	Сильная	32,0	44,4	7,3	III (макротрещины)
4	Слабая	39,2	36,2	4,9	III (макротрещины)

В конечных системах, к которым относятся и изделия из полимерных композитов, значение порогов перколяции испытывает колебание (характеризуемое дисперсией) относительно среднего значения тем больше, чем меньше приведенный размер системы и она связана с критической концентрацией трещин в единице объема композита N_m соотношением :

$$N_m = \left[\frac{C}{S(N)} \right]^{vd},$$

где C – константа, равная примерно 0,54 как для плоских ($d = 2$), так и для объемных решеток ($d = 3$); $S(N)$ – относительная дисперсия прочности композита; v – индекс радиуса корреляции ($v = 0,8-0,9$), в данном исследовании принимаем 0,8.

N_m характеризует определяющий уровень в иерархии кластеров – число (критическую концентрацию перколяционных узлов-трещин) значащих нарушений, т.е. количество дефектов структуры композита, определяющих дисперсию значений прочности в системе.

Зная N_m можно оценить среднее расстояние (в единицах длины) $\langle r \rangle$ между центрами очагов разрушения:

$$\langle r \rangle = \sqrt[3]{N_m}.$$

Таблица 5 – Перколяционные параметры процесса разрушения композитов

Вид испытания	σ_i	n	$S(N)$	N_m при d		$\langle r \rangle$ при d	
				2	3	2	3
Прочность при статическом изгибе, МПа	37,5	14	0,03850	68	566	4,1	8,3
	43,7	45	0,00430	2282	108996	13,2	47,8
	54,1	117	0,00050	71364	19064131	41,5	267,1
	59,2	135	0,00040	101984	32568746	46,7	319,3
	64,3	124	0,00045	84468	24549066	43,9	290,6
	68,8	87	0,00109	20508	2936935	27,4	143,2
	82,5	18	0,02621	126	1423	5,0	11,2
	60,5	1350	0,00051	69157	18186549	41,0	263,0
Адгезионная прочность при равномерном отрыве, МПа	28,7	19	0,02428	143	1710	5,2	12,0
	39,2	9	0,07875	22	102	2,8	4,7
	30,1	167	0,05538	38	236	3,4	6,2

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 5, показал, что несмотря на наличие большого числа суб- и микротрещин в фурано-эпоксидных композитах в момент разрушения прочность материала определяется крупными скоплениями суб- и микротрещин – кластеров, являющихся очаговыми-

ми зонами разрушения. Наблюдается значительная локализация мелких структурных дефектов. При этом следует учитывать тот факт, что для образования небольшого количества крупных кластеров должен соблюдаться концентрационный критерий для суб- и микротрещин (они должны быть в достаточном количестве).

Таким образом, проведенный комплекс статистических исследований адгезионно-прочностных свойств фурано-эпоксидных композиционных материалов позволяет при проектировании изделий и конструкций строительного назначения из разработанных композитов учитывать фактор прочности и эксплуатационной долговечности при температурном, механическом и других видах воздействия, а следовательно, улучшать качество эксплуатируемой системы.

Литература

1. Разрушение тонких полимерных пленок и волокон: Учебн. пособие для вузов / Б. Цой, Э.М. Карташов, В.В. Шевелев, А.А. Валишин – М.: Химия, 1997. – 344 с.
2. Нарзуллаев Б.Н., Каримов С.Н., Цой Б., Шерматов Д. Уровни долговечности полиэтилентерефталата при действии γ -излучения и водной среды // Механика полимеров.– 1978.– № 6.– С. 1060–1064.
3. Карташов Э.М. Современные представления кинетической термофлуктуационной теории прочности полимеров // Итого науки и техники ВИНТИ. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений.– 1991. –Т.27.– 112 с.
4. Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Цой Б. Дискретные уровни прочности и долговечности полиметилметакрилата // Высокомолекулярные соединения.– 1988.– Т.А30, №2.– С. 269–275.
5. Нарисава Н. Прочность полимерных материалов.– М.: Химия: 1987.– 400 с.
6. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов.– Рига; Зинатне, 1978. – 294 с.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

СТАТИСТИЧНИЙ АНАЛІЗ АДГЕЗІЙНО-МІЦНОСТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Проведено статистичний аналіз фізико-механічних та адгезійних властивостей фурано-епоксидних композитів. Встановлено наявність дискретних рівнів міцності для різних типів механічних випробувань. Проведено аналіз розміру та кількості структурних дефектів, що впливають на характер руйнування фурано-епоксидних композитів.

Rassoha A.N., Cherkashina A.N.

STATISTICAL ANALYSIS OF STRENGTH-FURANS-EPOXY CONSTRUCTION COMPOSITES ADHESIVE PROPERTIES

The statistical analysis of physical, mechanical and adhesive properties of furan-epoxy composites is described. The presence of discrete strength levels for different types of mechanical tests is established. The size and number of structural defects that affect the furan-epoxy composites destruction nature are analyzed.