

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ
С ВЫСОКИМИ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Пенза 2016

УДК 691.175:678(035.3)

ББК 35.71

П50

Рецензенты: кандидат технических наук, генеральный директор «ПензСтройПолимер»
П.А. Зубарев
кандидат технических наук, доцент
С.А. Болтышев (ПГУАС)

П50 Полимерные композиты с высокими упруго-прочностными характеристиками: моногр. / С.В. Курин, Л.Н. Шафигуллин, А.В. Лахно, А.А. Бобрышев. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 124 с. ISBN 978-5-9282-1405-0

В монографии представлены исследования полимерных композиционных материалов с заданными упруго-прочностными свойствами для изделий машиностроения.

Рассмотрен новый подход к моделированию конструкционных полимерных материалов, состоящих из твердых дисперсных частиц наполнителя и полимерной матрицы, основанный на использовании синергетики, занимающейся изучением различных самоорганизующихся упорядоченных временных и пространственных структур в сложных неравновесных системах различной природы.

Показан подход в изучении структуры и упругих свойств полимерных композитов, основанный на установлении значения универсального критического индекса, служащего интегральным показателем состояния структуры и отвечающего за упругие показатели дисперсно-наполненных полимерных материалов.

На основании экспериментальных исследований и разработанных прогностических моделей получены оптимальные составы полимерных материалов для изделий машиностроения.

Монография предназначена для широкого круга специалистов, занимающихся изучением и разработкой полимерных композитных материалов.

ISBN 978-5-9282-1405-0

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2016

© Курин С.В., Шафигуллин Л.Н.,
Лахно А.В., Бобрышев А.А., 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография посвящена исследованию физико-механических и технологических свойств полимерных композитов. Прогресс в машиностроении неразрывно связан с разработкой и широким использованием полимерных композитных материалов. Широкий спектр областей применения композитов обуславливает необходимость совершенствования традиционных и разработки новых композитных материалов, в частности материалов для футеровки дробильно-сортировочного оборудования, защитных покрытий с комплексом требуемых свойств. Новые материалы, появляющиеся вследствие стремления к совершенствованию существующих изделий машиностроения, открывают широкие возможности для реализации перспективных конструктивных решений, технологических процессов и разработки эффективных методов прогнозирования. От степени точности прогнозирования параметров композиционных материалов (КМ), используемых в различных условиях эксплуатации, зависят надежность, долговечность и другие свойства получаемых из них изделий. В этой связи, разработка новых прогностических моделей, основанных на современных теориях кластерообразования, перколяции, бифуркации, структурно-фазовых переходов, позволяющих с высокой степенью точности прогнозировать свойства вновь создаваемых КМ, является актуальной и перспективной.

Эффективные модули, жесткость несомненно являются наиболее важными характеристиками в практике материаловедения. Действительно, математическое описание этих показателей – это основа расчета напряжений, которое в конечном итоге обосновывает применение инженерных материалов в конструкциях. Поэтому целью работы является разработка научно-обоснованных принципов и моделей прогнозирования динамического модуля упругости полимерных композиционных материалов для изделий машиностроения.

Монография предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся изучением и разработкой полимерных композитных материалов для различных сфер применения, аспирантов и студентов вузов строительных и машиностроительных специальностей.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянный технический прогресс в машиностроении, строительстве и других областях создает предпосылки к необходимости создания высокоэффективных конструкционных полимерных материалов с заданными физико-механическими характеристиками.

Новые материалы, появляющиеся вследствие стремления к совершенствованию существующих изделий машиностроения, открывают широкие возможности для реализации перспективных конструктивных решений, технологических процессов и разработки эффективных методов прогнозирования. От степени точности прогнозирования параметров композиционных материалов (КМ), используемых в различных условиях нагружения, зависят надежность, долговечность и другие эксплуатационные свойства получаемых из них изделий. В этой связи, разработка новых моделей прогнозирования, основанных на современных теориях кластерообразования, перколяции, бифуркации, структурно-фазовых переходах является своевременной и перспективной.

В настоящее время прогресс в машиностроении неразрывно связан с разработкой и широким внедрением конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) в производство.

ПКМ обладают комплексом физико-механических свойств, выгодно отличающихся от традиционных конструкционных материалов (металлов, сплавов, бетона, дерева) и в совокупности открывают широкие возможности для совершенствования существующих материалов и изделий машиностроения.

Полимерные композиты широко используются для изготовления конструкционных материалов и изделий, обладающих высокими деформационно-прочностными свойствами. В этой связи, возникла необходимость в создании качественно новых материалов для изделий машиностроения и методов прогнозирования их свойств. Поэтому реальной представляется возможность проектирования эффективных материалов на основе адекватных моделей, позволяющих с высокой степенью точности прогнозировать свойства вновь создаваемых КМ.

Отправными положениями для выполнения теоретических и экспериментальных исследований послужили работы отечественных ученых Ю.С. Липатова, И. Пригожина, В.И. Шкловского, А.Л. Эфроса, В.Е. Гуля, В.И. Соломатова, Ф.Ф. Ленга, А.Н. Бобрышева, В.Н. Козомазова, В.Д. Черкасова, Ю.А. Соколовой, Д.Е. Жарина, С.А. Васина, В.А. Рогова, Н.И. Макридина, а также зарубежных ученых Д. Мандельброта, Дж. Эшелби, С. Ковина, Р. Кристенсена, З. Хашина, Дж. Менсона, Л. Сперлинга и др.

Общепризнанным является представление о полимерных композитах, как о многокомпонентных и многофазных гетерогенных системах [1–5].

При этом в ПКМ могут одновременно формироваться взаимоисключающие неаддитивные свойства (например, одновременно высокие упругие и демпфирующие показатели), не присущие составляющим компонентам (наполнителям, матричным связующим, пластифицирующим и модифицирующим добавкам) полимерных композитов в отдельности. Данная особенность эффективно используется при создании конструкционных композитов с высокими упругими свойствами, применяемых в машиностроении.

Главным структурным признаком полимерных композиционных материалов является их способность образовывать специфические структуры из наполнителя (дисперсных частиц) и матрицы. К таким структурам могут быть отнесены самопроизвольно организующиеся кластерные и решеточные структуры ПКМ, образующиеся при изготовлении в результате процессов совмещения и гомогенизации матричного материала и наполнителя. Кластер в переводе с английского «cluster» означает «гроздь» [3, 6 –12]. Внутри кластера сохраняется индивидуальность отдельных составляющих его частиц. Сформированная кластерная структура ПКМ представляется как система образований с принципиально новыми свойствами, не присущими отдельным составляющим его частиц.

В связи с изучением структуры ПКМ возникает новый термин – фрактальный кластер [8–12], который представляет ассоциацию связанных между собой частиц, имеющих фрактальное строение. Необходимо отметить, что фракталы (fractal – дробь) являются самоподобными множествами, имеющими дробную размерность и обладающими рекуррентностью (самоповторяемостью на различных структурных уровнях, характеризующуюся автомодельным отношением). Проявление фрактальности в неупорядоченных системах, которым в полной мере соответствуют полимерные композитные материалы, происходит в виде самоорганизации наполненной структуры ПКМ.

В работе автором рассматривается новый подход к моделированию конструкционных полимерных материалов, состоящих из твердых дисперсных частиц наполнителя и полимерной матрицы, основанный на использовании синергетики, занимающейся изучением различных самоорганизующихся упорядоченных временных и пространственных структур в сложных неравновесных системах различной природы.

Предложена новая структурно-механическая модель дисперсно-наполненных полимерных композитов. Рассмотрен подход в изучении структуры и упругих свойств ПКМ, основанный на установлении значения универсального критического индекса, служащего интегральным показателем состояния структуры и отвечающего за упругие показатели дисперсно-наполненных полимерных материалов. Универсальность критического индекса имеет важное значение при анализе различных сложных композитных систем. Она определяется макромасштабным подобием различных

структур с одинаковой пространственной размерностью, т. е. если для различных систем с одной пространственной размерностью численное значение критического индекса совпадает, то наблюдается подобие свойств макромасштабной структуры этой системы и наоборот.

Предложены новые прогнозные модели упругих показателей вновь разрабатываемых полимерных материалов для изделий машиностроения. В работе содержатся сведения, необходимые для внедрения полимерных материалов в производство, свойства ПКМ излагаются в комплексе с вопросами конструирования на этапе изготовления с учетом эксплуатационных требований.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДЕФОРМАТИВНОСТИ КОМПОЗИТОВ И ОБЗОР КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ УПРУГИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В МАШИНОСТРОЕНИИ

1.1. Гетерогенные среды

Современная промышленность использует различные по свойствам материалы, придавая им в изделиях разнообразную форму. Тем не менее, простой материал редко обладает сочетанием свойств, в точности соответствующим требованиям конкретного применения. Практика показала, что, комбинируя материалы, можно добиться благоприятного сочетания свойств. Объяснение эмпирических результатов и случайных открытий – одна из важнейших задач прикладной науки. Более актуальным ее предназначением является создание новых материалов на основе фундаментальных исследований гетерогенных сред. В конечном счете, точная наука о свойствах гетерогенных сред может дать ключ к оптимальному использованию конструкционных материалов [13, 14].

Эффективные модули, жесткость и прочность несомненно являются наиболее важными характеристиками. Действительно, математическое описание этих показателей – это основа расчета напряжений, которое в конечном итоге обосновывает применение инженерных материалов в конструкциях. В данном аспекте предполагается линейно-упругое поведение материала. Это допущение представляет собой основу современных методов инженерного проектирования.

1.2. Эквивалентная гомогенность

Если технические материалы рассматривать с позиции масштаба атомов и молекул, то задача об описании их свойств становится неразрешимой. Для преодоления этой трудности вводится гипотеза континуума. Данная гипотеза включает в себя процедуру статистического определения, посредством которой действительное состояние и структура материала идеализируются таким образом, что материал считается континуумом. Эта гипотеза основана на существовании некоторых мер, связанных со свойствами, определяющими деформируемость среды.

Если принимается модель континуума, становится уместной модель гомогенности. При этом считается, что присущие однородной среде характерные свойства одинаковы во всех точках среды.

Неоднородность можно рассматривать или как идеализацию непрерывного изменения свойств от точки к точке, или как скачкообразное изменение свойств при прохождении через границу раздела. Остановимся лишь на втором случае, когда в гетерогенной среде различные фазы остаются отчетливо выраженными. Тип гетерогенности с дискретными фазами практически более важен, чем встречающаяся неоднородность, связанная с непрерывным изменением свойств.

С целью дальнейшего изложения проблемы необходимо отметить о масштабе неоднородности.

Предполагается существование характерного размера неоднородности для гетерогенной среды. Очевидно, что имеется масштаб длины в пределах которого свойства можно осреднить некоторым осмысленным образом. Масштаб длины осреднения δ должен быть значительно больше характерного размера неоднородности. Благоприятен случай, когда существует масштаб длины осреднения δ , который мал по сравнению с характерным размером тела. При этом условии материал можно идеализировать как эффективно однородный, и задача о нагружении тела может быть решена с использованием средних свойств, ассоциированных с масштабом длины δ .

Предполагается, что масштаб осреднения свойств существует и имеет физический смысл, т.е. масштаб неоднородности по порядку величины меньше характеристического размера в интересующей нас задаче. Это означает, что существует промежуточный размер, осреднение свойств в пределах которого обоснованно. Такое условие называется условием эффективной или эквивалентной однородности.

Принятие гипотезы об эквивалентной однородности позволяет поставить задачу о свойствах гетерогенной среды. Основная проблема заключается в том, чтобы использовать процедуру осреднения для предсказания эффективных свойств идеализированной однородной среды через свойства фаз и некоторые их геометрические характеристики. Полученные в результате осреднения эффективные свойства являются теми свойствами, которые можно использовать в расчетах нагруженного тела из композита. Соотношения между эффективными свойствами и свойствами фаз в совокупности с расчетом конкретных конструкций лежат в основе оптимизации конструкций [15,16].

1.3. Анализ упругих свойств композитов: модель Эшелби

Весьма важным в анализе упругих свойств композитов является их прогностическая оценка с использованием адекватных моделей. Одна из таких моделей, имеющая исключительно важное значение для анализа гетерогенных сред, разработана Эшелби [17]. Им предложен метод вычисления энергии деформирования тела, содержащего включения. Для вычис-

ления энергии деформирования Эшелби преобразует интегрирование по объему в интегрирование по поверхности частного вида.

Рассмотрим однородное тело с заданными на поверхности граничными условиями в напряжениях. Пусть внутри тела находятся включения с иными свойствами, чем матричное окружение. С использованием полиэдров Вороного выделим единичное включение с матричным окружением (рис.1.1).

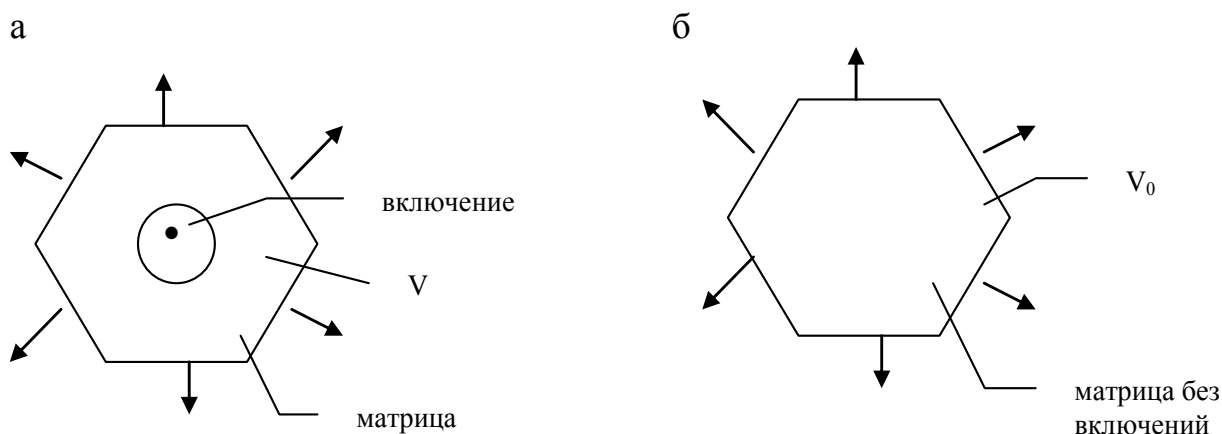


Рис. 1.1. Схема к задаче о включениях ($V=V_0$)

Энергия упругого деформирования гетерогенного тела находится в виде:

$$U = 0,5 \int_V \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \partial V, \quad (1.1)$$

где σ_{ij} и ε_{ij} – тензоры линейных напряжений и деформации для гетерогенного тела; V – представительский объем.

Энергия деформирования гомогенного матричного объема без включения имеет вид:

$$U_0 = 0,5 \int_V \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0 \partial V, \quad (1.2)$$

где σ_{ij}^0 и ε_{ij}^0 – тензоры линейных напряжений и деформаций для гомогенного тела. Совместная запись (1.1) и (1.2) принимает вид:

$$U = U_0 + 0,5 \int_V (\sigma_{ij} \varepsilon_{ij} - \sigma_{ij}^0 \varepsilon_{ij}^0) \partial V, \quad (1.3)$$

Применяя к выражению (1.3) теорему Остроградского-Гаусса, получим:

$$U = U_0 + 0,5 \int_S (\sigma_i u_i - \sigma_i^0 u_i^0) \partial S, \quad (1.4)$$

где S – поверхность тела.

На поверхности тела

$$\sigma_i = \sigma_i^0, \quad (1.5)$$

ввиду того, что граничные условия в обоих случаях (рис.1.1, а) и (рис. 1.1,б), одинаковы, в соответствии с постановкой задачи. Из формул (1.4) и (1.5) имеем

$$U = U_0 + 0,5 \int_S (\sigma_i^0 (u_i - u_i^0)) \partial S. \quad (1.6)$$

Окончательно решение задачи с граничными условиями в напряжениях для гетерогенного тела принимает вид:

$$U = U_0 + 0,5 \int_S (\sigma_i^0 u_i - \sigma_i u_i^0) \partial S. \quad (1.7)$$

Соответствующее решение задачи с заданными перемещениями на наружной границе дается выражением:

$$U = U_0 + 0,5 \int_S (\sigma_i u_i^0 - \sigma_i^0 u_i) \partial S. \quad (1.8)$$

Зависимости (1.7) и (1.8) носят название формулы Эшелби и имеют простой вид. По формулам Эшелби энергия деформирования вычисляется в результате простого интегрирования по поверхности. Это значительно упрощает исследования механического поведения гетерогенных композитных материалов.

1.4. Анализ упругих свойств композитов: модель тела с малой долей включений

Определим решение для эффективного модуля упругой среды с упругими сферическими включениями. Используя формулу (1.8) Эшелби, запишем ее в сферической системе координат:

$$U = U_0 + 0,5 \int_S (-\sigma_{rr}^0 u_r - \sigma_{r\theta}^0 u_\theta - \sigma_{r\varphi}^0 u_\varphi + \sigma_{rr} u_r^0 + \sigma_{r\theta} u_\theta^0 + \sigma_{r\varphi} u_\varphi^0) \partial S, \quad (1.9)$$

где $u_r^0 = Br \sin^2 \theta \cos 2\varphi$; $u_\theta^0 = Br \sin \theta \cos \theta \cos 2\varphi$; $u_\varphi^0 = -Br \sin \theta \sin 2\varphi$;

$$\sigma_{rr}^0 = 2E_m B \sin^2 \theta \cos 2\varphi;$$

$$\sigma_{r\theta}^0 = 2E_m B \sin \theta \cos \theta \cos 2\varphi; \quad \sigma_{r\varphi}^0 = 2E_m B \sin \theta \sin 2\varphi;$$

B – постоянная.

Энергия деформирования, запасаемая в однородной сфере радиусом b , из матрицы находится из выражения:

$$U_0 = \frac{4}{3} \pi b^3 E_m B^2. \quad (1.10)$$

Энергия, запасаемая в сфере из эквивалентной однородной среды, представляется выражением:

$$U_c = \frac{4}{3} \pi b^3 E B^2. \quad (1.11)$$

Подставляя выражения (1.10) и (1.11) в формулу (1.9), имеем:

$$E = E_m + \frac{3}{4\pi b^3 B^2} \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (-\sigma_{rr}^0 u_r - \sigma_{r\theta}^0 u_\theta - \sigma_{r\varphi}^0 u_\varphi + \sigma_{rr}^0 u_r^0 + \sigma_{r\theta}^0 u_\theta^0 + \sigma_{r\varphi}^0 u_\varphi^0) a^2 \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (1.12)$$

где a – радиус сферического включения.

После интегрирования формулы (1.12) прделываются лишь алгебраические преобразования. Использование условия малости объемной доли сферических включений $\nu = \left(\frac{a}{b}\right)^3 \ll 1$ приводит к выражению:

$$\frac{E}{E_m} = 1 - \frac{15(1 - \mu_m)[1 - (E/E_m)]\nu}{7 - 5\mu_m + 2(4 - 5\mu_m)(E/E_m)}, \quad (1.13)$$

где μ_m – коэффициент Пуассона матрицы.

Представляет интерес решение (1.13), для частного случая, когда включения абсолютно жесткие, а матрица несжимаема $\mu_m = 0,5$. С учетом этого формула (1.13) принимает вид:

$$\frac{E}{E_m} = 1 + \left(\frac{5}{2}\right)\nu, \quad (1.14)$$

По существу выражение (1.14) является известной формулой Эйнштейна [18].

1.5. Анализ упругих свойств композитов: нелинейные оценки упругого деформирования тел с жесткими включениями

Уравнение (1.14) удовлетворительно описывает изменение E в зависимости от ν лишь в области малого содержания включений $0,2 \geq \nu > 0$. С дальнейшим ростом ν опытные данные переходят в область нелинейного измерения функции $E=f(\nu)$, а линейная зависимость (1.14) становится неприемлемой для прогнозирования E .

Анализ строгих теоретических моделей показал, что модуль упругости композита должен находиться в пределах между максимальной и минимальной границами [19]:

$$\frac{E_m E_f}{E_m \nu + E_f (1 - \nu)} \leq E_c \leq (1 - \nu) E_m + \nu E_f. \quad (1.15)$$

Более усложненная форма равенства, чем уравнение Эйнштейна, выражается соотношением Гута – Смолвуда [20]:

$$E_c = E_m (1 + 2,5\nu + 14,1\nu^2), \quad (1.16)$$

которое имеет явно нелинейный вид.

Не вдаваясь в подробный теоретический анализ, следует привести наиболее известные прогностические зависимости $E_c = f(\nu)$.

Уравнение Эйлера-Ван-Дийка [19]

$$E_c = E_m \left\{ 1 + \frac{1,25\nu}{1 - \frac{\nu}{0,74}} \right\}^2; \quad (1.17)$$

– уравнение Кернера

$$E_c = E_m \frac{E_f A_k + B_k}{E_m A_k + B_k}, \quad (1.18)$$

где $A_k = \frac{\nu}{[(7 - 5\mu_m)E_m + (8 - 10\mu_m)E_f]}$; $B_k = \frac{(1 - \nu)}{[15(1 - \mu_m)]}$; $\mu_m \approx 0,5$;

– уравнение Муни

$$E_c = E_m \exp \frac{2,5\nu}{1 - \frac{\nu}{0,74}}; \quad (1.19)$$

– уравнение Сяо-Халпина

$$E_c = E_m \frac{1 + A_k B_k \nu}{1 - B_k \nu}; \quad (1.20)$$

– уравнение Нильсена

$$E_c = E_m \frac{1 + 2,5B_k \nu}{1 - B_k \psi \nu}, \quad (1.21)$$

где $\psi = \frac{1 + (1 - \eta)}{\eta^2} \nu$, $\eta = 0,74$ – величина плотнейшей упаковки монодисперсных сферических включений;

– уравнение Исаи [21]:

$$E_c = E_m \left\{ \frac{\nu}{\frac{n}{(n-1)} - \nu^{1/3}} + 1 \right\}, \quad (1.22)$$

где $n = \frac{E_f}{E_m}$.

1.6. Полимерные композиционные материалы, используемые в машиностроении

В настоящее время в машиностроении широко используются полимерные композиты на основе эпоксидно-диановых и других смол, таких как ЭД-20 и ЭД-16, которые содержат одну или несколько групп, где наряду с нормальной связью между углеродными атомами присутствует связь через кислородный мостик.

Для придания эпоксидным олигомерам ценных физико-механических свойств в них создают пространственно-сшитую структуру, путем отверждения. Введение специальных отвердителей обеспечивает образование в определенных условиях поперечных химических связей. В результате отверждения эпоксидные смолы легко переходят в термореактивное состояние. Эпоксидные смолы обладают рядом уникальных сочетаний свойств: возможностью получения их в жидком и твердом состоянии; отсутствием летучих веществ при отверждении; способностью отверждаться в широком температурном интервале в слоях любой толщины; малой усадкой; высокими значениями адгезионной и когезионной прочности; химической стойкостью к действию агрессивных сред; атмосферостойкостью; высокими физико-механическими показателями; хорошей окрашиваемостью и совместимостью с другими полимерами.

Отверждение эпоксидного олигомера происходит по реакционно-способным группам: эпоксидным и гидроксильным, входящим в состав эпоксидного олигомера. Этим объясняется сходный характер процессов отверждения эпоксидных олигомеров независимо от их структуры. Отверждение можно производить различными классами органических, неорганических и элементоорганических соединений (полиамины, полиангидриды, полиамиды и т.д.). Отверждение идёт по механизму поликонденсации или ионной полимеризации в присутствии инициаторов [22–35].

Выбирая тип отвердителя, можно в широких пределах изменять физико-механические и химические свойства получаемых композитов: от резиноподобных до жестких, высокопрочных и высокомодульных, сохраняю-

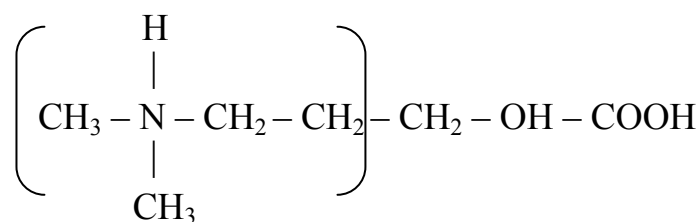
щих свои прочностные показатели в условиях длительного воздействия температур до 200°C и выше.

Для изготовления клеев, покрытий, связующих для стеклопластиков, пропиточных и заливочных компаундов используют низкомолекулярные эпоксидные смолы ($M_{cp}=350-600$). Отверждение смол происходит при комнатной и умеренной температурах (60-100 °C).

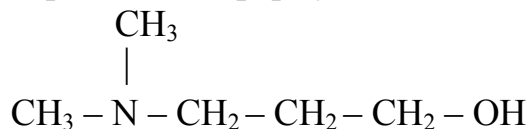
Смолы средней молекулярной массы ($M_{cp}=600-1400$) отверждают в горячем режиме ангидридами дикарбоновых кислот, ароматическими аминами, фенолформальдегидными смолами. Основное применение в машиностроении они нашли в качестве эмалей, лаков, шпаклевок, клеев. Твердые смолы высокомолекулярной массы в основном используют как основу порошковых красок, пресс-порошков, лакокрасочных материалов [22–35].

На свойства эпоксидных композитов в значительной степени влияет не только вид, но и количество вводимого отвердителя. Количество отвердителя регулируется в зависимости от эпоксидного числа смолы (содержания эпоксидных групп) с учетом поправочного коэффициента. Величина коэффициента в свою очередь зависит от количества активных атомов водорода в отвердителе, вступающих в реакцию с эпоксидной группой. Также от природы отвердителя зависит плотность пространственной сетки в эпоксидных композициях, что в свою очередь существенно влияет на величину внутренних напряжений.

Отверждение эпоксидных смол носит экзотермический характер, т.е. протекает с выделением тепла. Это может привести к преждевременному отверждению и образованию пор или растрескиванию. Однако, использование такого отвердителя как 3-ДМАП, представляющего собой осмоленную часть 3-диметиламинопропанола-1 со структурной формулой



и 3 – диметиламинопропанола с формулой



обеспечивает формирование плотной и бездефектной структуры композита за счет сравнительно медленного отверждения в течение 24 часов и более [36].

Для отверждения диановых эпоксидных смол с молекулярным весом от 370 до 1000 широко применяют полиамины. Наиболее часто используются алифатические амины: диэтилентриамин (ДЭТА); триэтилентетраамин (ТЭТА); диэтиламинопропиламин (ДЭАПА); полиэтиленполиамин (ПЭПА) – техническая

смесь аминов, состоящая из смеси 25 соединений, в состав которой входят и выше перечисленные ДЭТА и ТЭТА.

Амины взаимодействуют с концевыми эпоксидными группами в результате миграции подвижного атома водорода аминогруппы. При этом происходит раскрытие α – оксидного цикла. Большинство из ароматических и алифатических отвердителей аминного типа содержит реакционно-способные группы на обоих концах молекул, что способствует образованию сшивок между молекулами эпоксида. Скорость реакции взаимодействия гидроксильных групп аминов с эпоксидными группами эпоксидных соединений невелика. Однако гидроксильные группы, присутствующие в системе, оказывают заметное влияние на скорость реакции эпоксидных групп с аминогруппами. Для ускорения отверждения в реакционную смесь вводят ускорители, содержащие гидроксильные группы – воду, фенолы, спирты, кислоты, при этом образуются водородные связи с кислородными атомами эпоксидных групп, что облегчает раскрытие эпоксидных циклов. Введение протоноакцепторных соединений, содержащих группы $-\text{COOR}$, $=\text{C}$, $-\text{O}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_3$, R , $-\text{SO}_2\text{NR}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, способствует замедлению отверждения полиаминами. Соотношение между эпоксидной смолой и полиамином должно быть стехиометрическим, но практически берется небольшой избыток отвердителя, величина которого зависит от летучести полиамина.

Ароматические полиамины (m – фенилендиамин, диаминодифенилметан, диаминодифенилсульфон) в качестве отвердителей применяются реже за счет более низкой реакционной способностью по сравнению с алифатическими полиаминами. Отверждение таких систем протекает медленно и требует нагрева до 150°C [22–35].

В лакокрасочной промышленности в качестве отвердителя эпоксидных смол широко применяются дициандиамин (ДЦДА) и полиаминомиды.

В качестве отвердителей эпоксидных композиций (клеев и защитных покрытий) нашли применение третичные амины, являющиеся представителями наиболее реакционноспособных оснований Льюиса.

Для отверждения эпоксидных олигомеров часто используют ангидриды дикарбоновых кислот, которые взаимодействуют с гидроксильными группами макромолекул, образуя сложноэфирную связь. В результате этого появляется свободная карбоксильная группа, содержащая подвижный атом водорода, способный реагировать с эпоксидной группой, образуя новую гидроксильную группу. Частое использование ангидридов в качестве отвердителей обусловлено тем, что в результате реакции со спиртовыми группами смолы не происходит выделение воды и образования побочных продуктов.

Также в качестве отвердителей можно использовать дикарбоновые кислоты, олигоэфиры с концевыми карбоксильными группами. Присутствие

в молекулах эпоксидной смолы гидроксильной группы позволяет использовать в качестве отвердителей ди- и полиизоцианаты [22– 35], которые бывают неблокированные (2,4-толуилendiизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат), частично блокированные (монофенилуретан (МФУ), дигликольуретан (ДГУ), монобутилуретан) и полностью блокированные изоцианаты (продукт ФЭУ, дибутилуретан, дифенилметанизоцианат).

В результате взаимодействия гидроксильных групп смолы с изоцианатными группами образуются уретановые связи. В случае повышенных температур (180-200 °С) могут образовываться пространственные структуры [37, 38]. Эпоксидная группа также способна взаимодействовать с изоцианатами с образованием пятичленных циклов оксазолидонов – 2. Не исключена возможность взаимодействия амидогруппы с эпоксидной группой смолы. В результате отверждения эпоксидной смолы изоцианатами образуется полимер с большей частотой пространственной сетки, не содержащей сводных функциональных групп. В случае применения аминных отвердителей гидроксильные группы не участвуют в химическом взаимодействии, отверждение осуществляется в результате взаимодействия эпоксидных групп с первичными и вторичными аминами.

При использовании изоцианатов для отверждения эпоксидных смол формируется более густая пространственная сетка между структурными элементами, чем при использовании отвердителей аминного характера. Однако в отвержденных изоцианатами эпоксидных композициях возникают внутренние напряжения в 2-5 раз больше, чем в композициях отвержденных аминами.

В процессе высокотемпературной сушки происходит распад уретановой связи между изоцианатом и блокирующим агентом. Освободившиеся изоцианатные группы реагируют с гидроксильными группами эпоксидной смолы, в результате чего образуется нерастворимый полимер, а выделившиеся фенол или спирт улетучиваются. В качестве блокирующих агентов применяются вторичные ароматические амины, лактамы, амиды, триазолы, оксины, тиолы, спирты и т.д.

Материалы на основе эпоксидных смол применяются в тех случаях, когда требуется обеспечение сочетания химической устойчивости, атмосферостойкости и высоких физико-механических эксплуатационных характеристик.

Также в машиностроении широко распространены полимерные композиты на основе полиэфирных смол. В основном при изготовлении изделий из полиэфирных смол используют конструкционную ортофталевую смолу средней реакционной способности с превосходными рабочими характеристиками 540-М 888.

Полиэфиры – это полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы функциональные группы простых (простые полиэфиры) или слож-

ных (сложные полиэфиры) эфиров. Полиэфиры бывают двух типов: насыщенные и ненасыщенные.

Простые полиэфиры, $\text{HO} - [-\text{R} - \text{O} -]_n - \text{H}$ (R – углеводородный радикал различного строения, содержащий не менее двух атомов углерода), получают полимеризацией циклических окисей (окиси пропилена, окиси этилена) или поликонденсацией гликолей. Сложные полиэфиры линейной структуры, $\text{H} - [-\text{OAO} - \text{CO} - \text{A}' - \text{CO} -]_n - \text{OH}$, (A – углеводородный радикал, A' – остаток органической или неорганической кислоты (полиэтилентерефталат, нуклеиновые кислоты)), получают поликонденсацией либо гликолей с двухосновными кислотами или их ангидридами, либо оксикислот. При использовании многоатомных спиртов (глицерина, пентаэритрита, полиолов) получают разветвленные (алкидные смолы) или сшитые полиэфиры.

Свойства полиэфиров очень разнообразны и зависят от химического состава, структуры, молекулярной массы и наличия функциональных групп (–ОН и –СООН). Простые полиэфиры эластичнее сложных. Полиэфиры могут вступать в химическую реакцию по концевым функциональным группам с увеличением молекулярной массы; ненасыщенные полиэфиры способны «сшиваться» с образованием трёхмерных структур. Сложные полиэфиры гидролизуются под действием кислот и щелочей, простые полиэфиры значительно устойчивее к гидролизу.

Применение полиэфиров определяется их свойствами. Ненасыщенные полиэфиры невысокой молекулярной массы (олигоэфиры) применяют в качестве компонентов клеев, лакокрасочных материалов, для пропитки и т.п. Полиэфиры высокой молекулярной массы используют в производстве пластмасс (поликарбонаты), плёнок и полиэфирных волокон.

Распространенными полимерными связующими, используемыми в машиностроении, являются ненасыщенные полиэфирные смолы: полиэфирмалеинаты и полиэфиракрилаты.

Полиэфирмалеинаты получают в результате взаимодействия ненасыщенных дикарбоновых кислот (малеиновой) и многоатомных спиртов (этиленгликоля). В ходе реакции получают аморфные стекловидные полиэфиры, которые растворяются в растворителе и способны участвовать в процессе полимеризации. С этой целью применяют мономер стирол.

Полиэфиракрилаты получают в результате реакции глицерина, фталевого ангидрида и метакриловой кислоты в среде инертного растворителя при температуре 140 °С и интенсивном перемешивании. Свойства полиэфиракрилатов и полиэфирмалеинатов примерно одинаковы.

Отверждение 50-70 % растворов полиэфиров проводят в присутствии 0,5-3 % инициаторов радикальной полимеризации при 80-160 °С; при использовании пероксидных инициаторов в сочетании с 0,05-8 % ускорителей (диметил- или диэтиланилин, тиомочевина, аскорбиновая кислота, соединения Sn, Mn, Co или V) реакция протекает при комнатной температу-

ре. Отверждение проводят также фотохимически в присутствии 0,1-3 % фотоинициаторов или под действием излучения (рентгеновское и γ -излучение, быстрые электроны).

Отверждение полиэфирных смол протекает под действием окислительно-восстановительных систем. Реакция инициируется перекисными соединениями. Распад перекисей в смоле, дающей начало радикальной полимеризации, происходит под действием нагрева, ультрафиолетовых лучей, облучения, а при обычной температуре реакция ускоряется добавкой сильных восстановителей: третичных аминов, нафтенатов кобальта и марганца и других веществ.

В связи с вращением C-N_2 и эфирных групп в полимерной цепи полиэфирной смолы, вызывающем рассеяние энергии, она обладает большой сегментальной подвижностью.

Физико-механические свойства полиэфирных смол зависят от степени их отверждения, т.е. от количества сшитого полимера. Увеличение содержания неотвержденного полимера способствует повышению коэффициента потерь, приводит к снижению модуля упругости, прочностных свойств, придает нестабильность физико-механическим свойствам полимерного связующего.

Отвержденные полиэфирные смолы устойчивы к воздействию воды, солевых растворов, минеральных кислот, растительных и животных масел, жиров, условно стойки против действия разбавленных щелочей и бензола, неустойчивы против концентрированных кислот, сильных щелочей, окислителей и многих растворителей. Обладают хорошей адгезией к различным поверхностям и высокими диэлектрическими показателями.

Для улучшения деформационно-прочностных свойств композитов полимеры подвергают модификации.

На рис.1.2 представлена схема модификации сетчатых полимеров, на основе эпоксидных и полиэфирных связующих [39]. В соответствии с данной классификацией модификацию термореактивных полимеров, получаемых на основе реакционноспособных мономеров и олигомеров, можно разделить на три группы: химические, физико-химические и физические. На практике обычно применяют комбинированные способы модификации.

Практической направленностью модификации полимеров для получения конструкционных материалов и изделий является усиление деформационно-прочностных показателей (модуля упругости, ударной вязкости) [40].

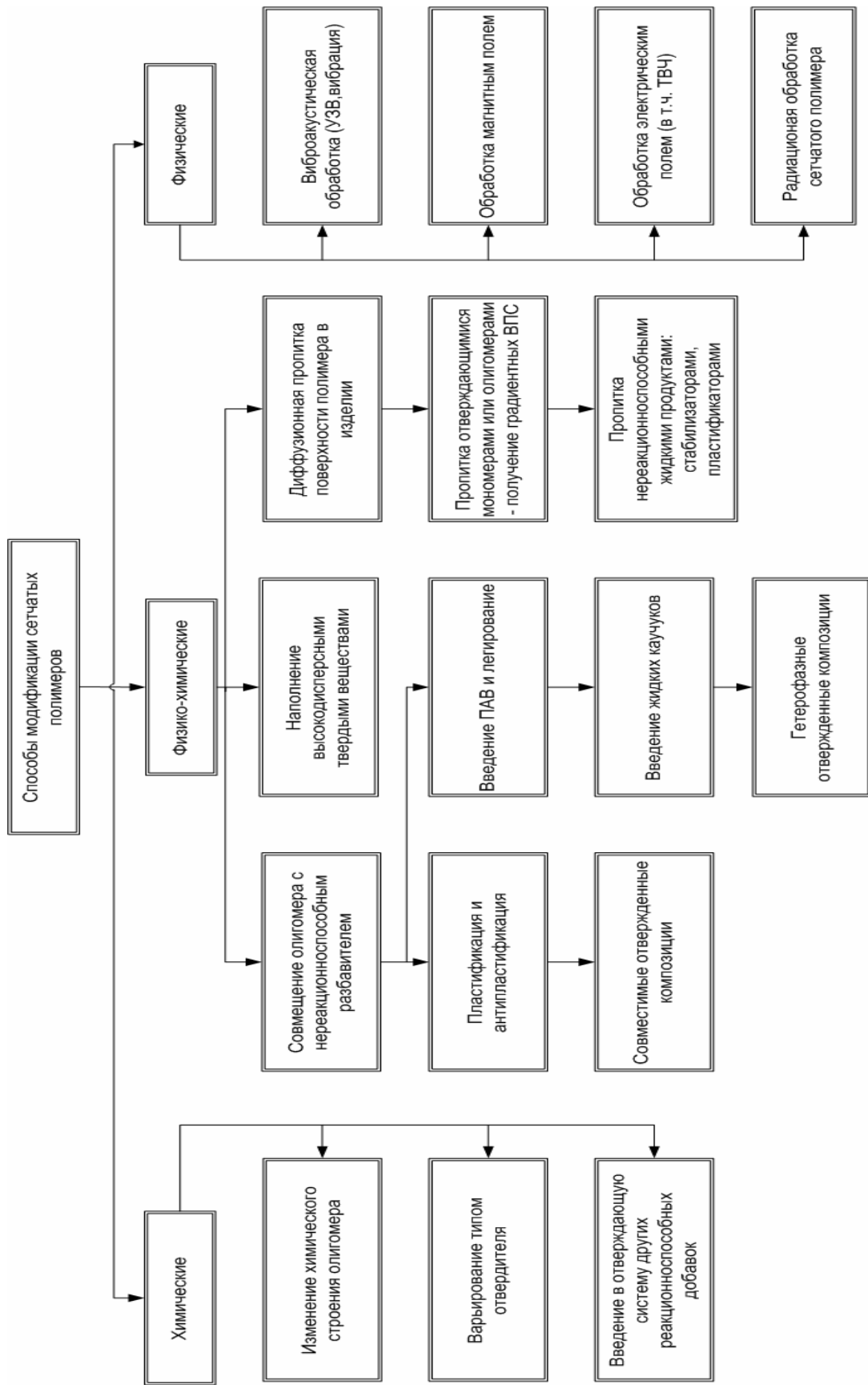


Рис.1.2. Схема способов модификации сетчатых полимеров

Основным и эффективным способом изменения деформационно-прочностных свойств эпоксидных и полиэфирных матричных композиций является химическая модификация. С точки зрения структурной организации, химическую модификацию полимеров определяют как систему методов направленного регулирования их структуры на различных уровнях, вследствие введения специальных добавок и изменения химического строения компонентов реакционной смеси.

Для получения эпоксидных полимерных КМ с высокими деформационно-прочностными свойствами в качестве модифицирующих добавок используют фурановые и полиэфирные смолы, полиизоцианаты, каучуки. В качестве модификатора (пластификатора) наиболее часто применяют продукт поликонденсации метакриловой кислоты, фталевого ангидрида и триэтиленгликоля (МГФ-9), а также дибутиловый эфир фталевой кислоты (дибутилфталат). Особенность их действия заключается в снижении внутренних остаточных напряжений, возникающих в эпоксидном композите в процессе полимеризации в связи с неравномерностью температур на различных участках массива композита и сохраняющихся после полного отверждения [40].

Широкое распространение в производстве машиностроительных изделий и покрытий нашли эпоксиполиуретановые композиции, обладающие высокими деформационно-прочностными показателями. Для производства полиуретанов широкое распространение получил способ ступенчатой полимеризации ди- или полиизоцианатов с соединениями, содержащими две и более гидроксильных групп (сложными или простыми полиэфирами).

Изменяя состав исходных компонентов, получают эластичные, полужесткие и жесткие пенополиуретаны [41–43]. Однако в машиностроительном производстве в основном используют жесткие полиуретаны:

- на основе простых полиэфиров (ППУ-305А, ППУ-306, ППУ-306Т, ППУ-307, ППУ-403Б и т.д.);
- сложных полиэфиров (ППУ-3, ППУ-3С, ППУ-9, ППУ-13, ППУ-14 и т.д.).

Введение в полимерные КМ различных наполнителей приводит к изменению физико-механических свойств исходной полимерной матрицы. Классификация наполнителей по форме, размеру и влиянию на физико-механические свойства эпоксидных, полиэфирных и эпоксиполиуретановых композитов представлена на рис. 1.3 [44].

В соответствии с предложенной классификацией выделены следующие группы наполнителей:

- дисперсные – древесная мука, крахмал, зола, доломит, маршалит, аэросил, гидроксид алюминия, алюминиевая пудра, гипс, диоксид титана, каолин, кварцевая мука, сажа, слюда, тальк, шпат, полые керамические,

стеклянные и полимерные микросферы, твердые порошкообразные полимеры;

- волокнистые – непрерывные стеклянные, графитовые, борные, базальтовые, арамидные волокна и на их основе маты, ровинги, холсты, ткани, а также воллостонит, молотые и рубленые стеклянные волокна, нитевидные монокристаллы, короткие органические волокна;

- объемные – древесные опилки, керамзит, отходы растительного происхождения, вспененные полимерные гранулы.



Рис.1.3. Схема классификации наполнителей по форме, размеру и влиянию на физико-механические свойства наполненных композиционных материалов

Вид и качество дисперсного наполнителя, форма и размеры его частиц влияют на деформационные характеристики полимерных композитов [45, 46]. По форме частицы наполнители бывают: волокнистые, чешуйчатые, пластинчатые, округлые и монокристаллические. По свойствам минералов их делят на слабоактивные и на наполнители, имеющие свободные валентности для связи с полимером. Наиболее эффективными наполнителями для получения конструкционных композитов являются маршалит, диабаз, гранитный порошок.

Полимерные композиционные материалы используют для защиты конструкций от вредных влияний среды, в качестве футеровки для обеспечения защиты поверхностей от возможных механических или физических повреждений, для изготовления износостойких покрытий, а также для

снижения шума и вибрации в горно-металлургической, обрабатывающей и машиностроительной промышленности. Благодаря уникальному комплексу эксплуатационных свойств ПКМ нашли широкое применение в машиностроении при производстве защитных покрытий, стеклопластиков, фасонных изделий, футеровочных плит для защиты металлических конструкций от воздействия агрессивных сред и ударных нагрузок, а также для восстановления и усиления конструкций и омоноличивания сборных элементов.

Защита технологического оборудования, эксплуатируемого в опасной производственной среде, является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем мирового хозяйства.

Метод футеровки применяется для защиты оборудования от динамических нагрузок. Футеровочные плиты из ПКМ, применяемые в машиностроении, в процессе своей эксплуатации испытывают различные внешние нагрузки (статические, динамические, ударные), снижающие их физико-механические свойства и приводящие к преждевременному выходу из строя готовых изделий [47].

Футеровочные плиты из полиэтилена устойчивы к воздействию кислот, щелочей и растворов солей, неустойчивы в окисленных средах. Нерастворимы при комнатной температуре в растворителях, однако при повышении температуры до 70-80 °С растворимы во многих углеводородах. Под действием кислорода при повышенных температурах и под действием света полиэтилен стареет, становясь хрупким и теряя эластичность. Плиты из полиэтилена технологичны: возможна механическая обработка и сварка.

Футеровочные плиты из полипропилена более прочны, чем полиэтилен, обладают стойкостью к кислотам, органическим растворителям, минеральным маслам. Не устойчивы в олеуме, хлорсульфированной кислоте, дымящейся азотной кислоте, бромной воде. Плиты из полипропилена технологичны: возможна механическая обработка и сварка.

Футеровочные плиты из поливинилхлорида (винипласта) стойкие в минеральных кислотах (за исключением азотной кислоты и олеума), щелочах, растворах солей и органических растворителях. Недостатками поливинилхлорида являются низкий предел рабочей температуры, малая ударная вязкость, большой коэффициент линейного термического расширения, постепенная деформация под нагрузкой. Винипластовые плиты легко свариваются.

Футеровочные плиты из фторопласта обладают высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, окислителям, растворителям и не стойки к расплавам щелочных металлов и фтору. Важным свойством фторопластовых плит является их термостойкость, которая позволяет им не изменять свои свойства в интервале температур от -190 °С до +260 °С. Недостатками фторопласта является низкая адгезия к металлическим и неметаллическим конструкциям, трудносвариваемость.

Футеровочные плиты из стеклопластиков, получаемые на основе связующих органических смол, стекловолоконистых наполнителей и других добавок. Характеризуются хорошей химической стойкостью в кислотах, щелочах, электролитах, маслах, жидких топливах, газообразных средах и т.д.

Стеклопластики имеют высокие физико-механические свойства (предел прочности при одноосном сжатии, твердость, динамический модуль упругости, коэффициент внутреннего трения, ударную вязкость), а также обладают хорошей адгезией к металлам, бетону и дереву.

Резиновые футеровки обладают большим сроком службы, малым весом, высокой плотностью прилегания, простотой установки и демонтажа без применения специальных газо-резательных работ, минимальной опасностью травматизма при проведении монтажных и демонтажных работ, эффективно поглощают шум (до 50 %) и вибрацию. Недостатками резиновых материалов являются: невысокая бензо- и маслостойкость, относительно низкая тепло- и морозостойкость, склонность к старению под воздействием тепла, кислорода воздуха и света. Кроме того, являясь продуктом вулканизации (химического взаимодействия каучука с серой), резина содержит свободную серу, а последняя с течением времени выделяется и вызывает коррозию металлов, контактирующих с резиной.

Полиуретаны используют в качестве футеровок и защитных антикоррозионных покрытий для стальных металлоконструкций, бетонных сооружений, морской техники, портовых сооружений, в автомобилестроении, горнорудной, нефтегазодобывающей промышленности работающих в неблагоприятных атмосферных и агрессивных средах (морской и пресной воде; в водных растворах солей, кислот и щелочей; в сырой нефти, бензине и масле).

Полиуретановая футеровка устойчива к ультрафиолетовому излучению, имеет высокое сопротивление раздиру и усталостную прочность, достаточную прочность при растяжении и удлинении при разрыве, сопротивление истиранию, высокую упругость при относительно высоких показателях твердости. Недостатками полиуретановой футеровки являются: низкие диэлектрические свойства и значительная зависимость физико-механических и технологических свойств от температуры при нагреве выше 80 °С, а также высокие требования к качеству заточки режущего инструмента и его невысокая стойкость.

В связи с развитием современного машиностроительного производства, увеличением номенклатуры производимых материалов и изделий появилась необходимость в получении высокотехнологичных футеровочных плит из ПКМ.

В этой связи, для получения футеровочных плит, удовлетворяющих заданным требованиям, используют материалы на основе модифицирован-

ных эпоксидных (ТУ 6-05-958-78) и полиэфирных (ТУ 6-11-96-84) связующих с различными дисперсными и волокнистыми наполнителями.

В настоящее время полимерные лакокрасочные покрытия широко используются для защиты металлов от коррозии, для электроизоляции, как антифрикционные и антиадгезионные материалы, и для получения защитно-декоративных покрытий.

Лакокрасочные покрытия, образуются в результате пленкообразования (высыхания, отверждения) лакокрасочных материалов, нанесенных на поверхность (подложку). Основным назначением покрытий является защита материалов от разрушения и декоративная отделка поверхностей.

По эксплуатационным свойствам различают лакокрасочные покрытия атмосферо-, водо-, масло- и бензостойкие, химически стойкие, термостойкие, электроизоляционные, консервационные, а также специального назначения (противообрастающие, светоотражающие, светящиеся, термоиндикаторные, огнезащитные, противошумные (звукоизолирующие), ударостойкие). По внешнему виду (степень глянца, волнистость поверхности, наличие дефектов) лакокрасочные покрытия принято подразделять на 7 классов. Для получения лакокрасочных покрытий применяют разнообразные лакокрасочные материалы (ЛКМ), различающиеся по составу и химической природе пленкообразователя. Производят ЛКМ на основе термопластичных пленкообразователей (битумные и эфирцеллюлозные лаки), на основе термореактивных пленкообразователей (полиэфирные и полиуретановые лаки), на основе масел (олифы, масляные лаки и краски, алкидные лаки).

Большинство лакокрасочных покрытий получают нанесением ЛКМ в несколько слоев. Толщина однослойных лакокрасочных покрытий колеблется в пределах 3-30 мкм (для тиксотропных ЛКМ – до 200 мкм), многослойных – до 300 мкм.

Жидкие ЛКМ наносят: а) ручным способом (кистью, шпателем, валиком); б) валковым способом (системы валиков); в) окунанием в ванну, заполненную ЛКМ; г) струйным обливом (наливом); д) распылением (пневматическим, гидравлическим (безвоздушным), аэрозольным).

Порошковые ЛКМ наносят: а) насыпанием (насеиванием); б) напылением; в) нанесением в псевдооживленном слое (вихревом, вибрационном).

Порошковые краски все больше заменяют традиционные, содержащие растворители лакокрасочные материалы. Основным фактором внедрения порошковых красок в электротехнической промышленности и радиоэлектронике является повышение надежности и долговечности работы машин и механизмов, снижение их стоимости и увеличение производительности труда при изготовлении. К порошковым покрытиям предъявляются специфические требования – хорошие электроизоляционные свойства, повы-

шенная термостойкость, низкое водопоглощение, устойчивость к перепадам температур.

Порошковые лаки и краски используются при защите аккумуляторов, изоляции проводов, корпусов электродвигателей, защитно-декоративной отделки изделий народного потребления.

Наиболее важными физико-механическими характеристиками лакокрасочных покрытий является: адгезионная прочность к подложке, твердость, прочность при изгибе и ударе, влагонепроницаемость, атмосферостойкость, химстойкость, комплекс декоративных свойств (прозрачность, укрывистость, интенсивность и чистота цвета, степень блеска), комплекс защитных свойств (ГОСТ 9.410 – 88) [48–51].

В машиностроении широко используются полимерные покрытия на основе термопластичных и термореактивных связующих.

Полиэстер (Polyester, полиэфирная смола) – полимерное покрытие металлических конструкций и изделий. Стоек к атмосферным воздействиям, однако по технологическим причинам толщина покрытия не может превышать 25-30 мкм, поэтому стойкость к механическим воздействиям не высока. Для увеличения механической устойчивости применяют посыпку кварцевым песком, что повышает себестоимость и снижает безопасность его транспортировки.

Polyester matt – покрытие с матовой поверхностью и хорошей формруемостью для наружного применения, ARS polyester – с «сатиновой» поверхностью, разработанное специально для электротехнической и электронной промышленности, а также структурный Polyester – низкоструктурное и хорошо выдерживающее износ покрытие для внутреннего применения.

Пластизоль – семейство коллоидных растворов полимеров на основе поливинилхлорида. Благодаря высокой пластичности покрытия толщина полимерного покрытия стального листа может достигать 200 мкм, что увеличивает устойчивость покрытия к механическим повреждениям. Имеет низкую температурную стойкость и низкая стойкость к УФ-излучениям, что ограничивает его применение в условиях повышенной температуры и влажности.

Пурал (Pural) – полимерное покрытие на полиуретановой основе, модифицированной полиамидом. Материал имеет хорошую химическую устойчивость, выдерживает солнечное излучение, высокие температуры и большие суточные температурные перепады. Толщина покрытия составляет до 50 мкм.

PVF2 (Полидифторионад) – композитный фторполимер, состоящий из поливинилфторида (80 %) и акрила (20 %). Покрытие стабильно по отношению к механическим повреждениям и агрессивным средам, морозостойко и термостойко. Очень устойчиво к УФ-излучению, не выцветает. Ос-

новные технические характеристики полимерных покрытий представлены в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

Технические характеристики полимерных покрытий

Показатель	Акрил	Полиэс-тер	Модифиро-ванный полиэстер	Пластизоль	Пурал	PVF ₂
Толщина покрытия, мкм	25	25	35	175-200	50	25-27
Поверхность	Гладкая	Гладкая	Матовая	Тиснение	Гладкая	Гладкая
Максимальная температура эксплуатации, °С	+120	+120	+120	+60	+120	+120
Максимальная температура обработки, °С	-10	-10	-10	+10	-15	-10
Сохранность внешнего вида	*	**	****	***	****	*****
Мин.радиус изгиба	4xt	3xt	3xt	0xt	1xt	1xt
Коррозионная стойкость						
- соляной тест, ч.	500	500	500	1000	1000	1000
- водяной тест, не менее, ч.	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Устойчивость к ультрафиолетовому излучению	**	****	****	***	****	*****
Устойчивость к механическим повреждениям	*	***	***	*****	****	****

2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Применяемые материалы

Эпоксидные композиты. Для исследования упругих свойств эпоксидных композитов подготовлены серии образцов, последовательность изготовления которых заключалась в следующем: при постоянном перемешивании в эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) вводили необходимое количество наполнителя. После 10–15 минут перемешивания полимерной смеси добавляли полиэтиленполиамин (ПЭПА) ТУ 2413-357-00203447-99. Приготовленную смесь укладывали в формы и в течение 24 часов отверждали при комнатной температуре, выдерживали в нормальных условиях 28 суток и подвергали испытаниями. Состав эпоксидных композитов представлен в табл. 2.1.

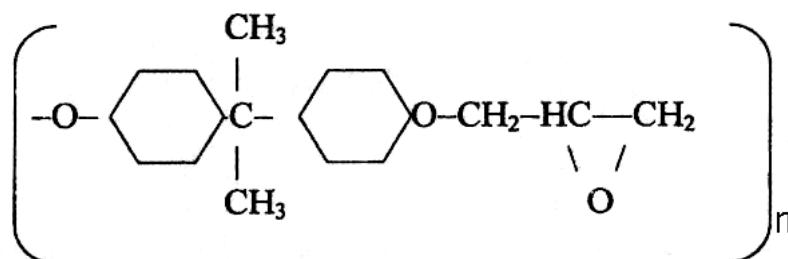
Т а б л и ц а 2.1

Состав эпоксидных композитов

№ состава	Эпоксидная смола	Концентрация ПЭПА, масс. ч. на 100 масс. ч. смолы
1	ЭД-20	6
2	ЭД-20	8
3	ЭД-20	10
4	ЭД-20	12
5	ЭД-20	14
6	ЭД-20	16
7	ЭД-20	18
8	ЭД-20	20

Эпоксидная смола представляет собой вязкую жидкость плотностью 1150–1210 кг/м³ от светло-желтого до коричневого цвета, хорошо растворимую в ацетоне, толуоле, бензоле, этилацетате и других органических растворителях (табл.2.2) [52–55].

Эпоксидная смола является олигомером линейного строения:

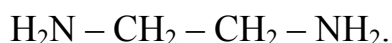


Т а б л и ц а 2.2

Основные характеристики эпоксидной смолы ЭД-20

Показатели	Нормы
Цвет по железокобальтовой шкале, не более	12
Содержание эпоксидных групп, %	19,9-22
Динамическая вязкость при 25 °С, (Па·с) · 10 ⁻¹	120-250
Содержание (%) общего хлора не более	0,9
Содержание летучих веществ не более	0,9
Время желатинизации, часов не мене	4
Плотность, кг/м ³	1166
Молекулярная масса	390-430

Наиболее распространенный отвердитель эпоксидных смол –полиэтиленполиамин (ПЭПА). ПЭПА представляет собой смесь этилендиамина, диэтилентриамина, триэтилентетраамина и других, более сложных соединений. Преобладает в ПЭПА этилендиамин общей формулы [52–55]:



Основные характеристики полиэтиленполиамина приведены в табл. 2.3.

Т а б л и ц а 2.3

Основные характеристики полиэтиленполиамина

Показатели	Нормы
Массовая доля общего азота, %	31,5
Наличие хлор-иона	отсутствует
Массовая доля минеральных примесей, %	0,03
Массовая доля фракции, отгоняемой при остаточном давлении 1,3 кПа в пределах от 75 °С до 200 °С, %	31,7
Массовая доля кубового остатка, кипящего свыше 200 °С, %	67
Массовая доля третичных аминогрупп, %	8,4
Массовая доля воды, %	1,6
Массовая доля азота, третируемого кислотой, %	20,9
Отверждающая способность, мин	69

Полиэфирные композиты. Для исследования упругих свойств полиэфирных композитов подготовлены серии образцов, процесс изготовления которых аналогичен процессу изготовления эпоксидных. Состав образцов и основные характеристики компонентов полиэфирных композитов приведены в табл. 2.4-2.6.

Т а б л и ц а 2.4

Состав полиэфирных композитов

№ состава	Концентрация полиэфирной смолы (540-М 888), мас.ч.	Концентрация пероксида №1
1	100	1
2	100	2
3	100	3
4	100	4
5	100	5
6	100	6

Ортофталевая полиэфирная смола 540-М 888 представляет собой вязкую жидкость плотностью 1110-1130 кг/м³ от светло – желтого до темно – коричневого цвета, средней реакционной способности, содержащей специальные добавки, значительно снижающие показателя испарения стирола. Смола 540-М 888 является тиксотропной и содержит ускоритель, который обеспечивает относительно долгий период желатинизации и быстрый процесс отверждения в сочетании с относительно низкой экзотермической температурой.

Т а б л и ц а 2.5

Основные характеристики полиэфирной смолы 540-М 888

Показатели	Нормы
Динамическая вязкость при 25 °С, (Па·с)·11 ⁻¹	180-200
Кислотное число, мгКОН/г	17
Температура вспышки, °С	34
Содержание стирола (% веса)	43
Время желатинизации, часов не менее	0,75
Плотность, кг/м ³	1110

В качестве отвердителя использовали пероксид №1, который представляет собой раствор перекиси метилэтилкетона в диметилфталате, обладающий средней реакционной способностью [56–58].

Т а б л и ц а 2.6

Основные характеристики пероксида №1

Показатели	Нормы
Содержание перекиси, %	45
Содержание активного кислорода, %	9,1
Массовая доля воды, %	2
Температура вспышки, °С	70
Удельный вес при 23 °С	1,15-1,17
Цвет	Бесцветный
Вязкость при 23 °С, мПа	15-18
Кислотность (рН)	4-6

Эпоксиполиуретановый композит. Для получения эпоксиполиуретанов использовали эпоксидную смолу ЭД-20, отвержденную ПЭПА, модифицированную комплексной добавкой, состоящей из простого полиэфира (компонент Сарэл А-04) и полиизоцианата (компонент Сарэл Б-04).

Для приготовления полимерной смеси подготавливали два различных по составу раствора.

Первый состоял из эпоксидной смолы и простого полиэфира. Во второй состав входили следующие компоненты: полиизоцианат и полиэтиленполиамин (11 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20). Затем полученные растворы перемешивали. В рецептуре варьировали массовым содержанием комплексной модифицирующей добавки простого полиэфира и полиизоцианата в равных пропорциях. Приготовленные смеси укладывали в формы и в течение 24 часов отверждали при комнатной температуре, выдерживали в нормальных условиях 28 суток и подвергали испытаниям. Состав образцов приведен в табл. 2.7.

Т а б л и ц а 2.7

Состав эпоксиполиуретановых композитов

№ состава	Концентрация матричных компонентов, мас.ч.				Объемное содержание наполнителя	
	ЭД-20	ПЭПА	Сарэл А-04	Сарэл Б-04	Маршалит	Диабаз
1	100	16	1	1	-	-
2	100	16	2	2	-	-
3	100	16	3	3	-	-
4	100	16	4	4	-	-
5	100	16	5	5	-	-
6	100	16	6	6	-	-
7	100	16	7	7	-	-
8	100	16	4	4	0,1	-
9	100	16	4	4	0,2	-
10	100	16	4	4	0,3	-
11	100	16	4	4	0,4	-
12	100	16	4	4	0,5	-
13	100	16	4	4	0,6	-
14	100	16	4	4	0,7	-
15	100	16	4	4	0,79	-
16	100	16	4	4	-	0,1
17	100	16	4	4	-	0,2
18	100	16	4	4	-	0,3
19	100	16	4	4	-	0,4
20	100	16	4	4	-	0,5
21	100	16	4	4	-	0,6
22	100	16	4	4	-	0,7
23	100	16	4	4	-	0,79

В качестве наполнителей использовали диабаз ($\rho_{и}=2900 \text{ кг/м}^3$, $S_{уд} = 80 \div 780 \text{ м}^2/\text{кг}$), маршалит ($\rho_{и}=2650 \text{ кг/м}^3$, $S_{уд} = 80 \div 780 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Диабаз представляет породу основного состава, с массивной текстурой, мелкосреднезернистой структурой, без каверн и неоднородностей равномерно окрашенную в черный цвет. По радиационно-гигиеническим свойствам порода характеризуется как строительный материал 1 класса, с параметрами ниже фоновых значений.

Физико-механические свойства диабаза приведены в табл. 2.8.

Т а б л и ц а 2.8

Физико-механические свойства диабаза

Показатели	Нормы
Истинная плотность, г/см ³	3,06
Водопоглощение, %	0,19
Пористость, %	0,68
Истираемость, г/см ²	0,12
Предел прочности при сжатии, МПа	375
Марка морозостойкости F	100
Предел прочности при изгибе, МПа	36,16
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,75
Модуль упругости при сжатии, МПа	91550
Температурный коэффициент линейного расширения в диапазоне температур 20-100 °С, 10 ⁻⁶ С ⁻¹	6,84

Маршалит – пылевидный кварц представляет тонкодисперсионную массу чистого белого цвета, получаемую из природных ископаемых или путем размола кварцевого песка. Кварц – минерал, одна из кристаллических разновидностей кремнезема (SiO₂). Природным кварцем является горный хрусталь, кварцит, кварцевый песок и др. Кварц молотый пылевидный (ГОСТ 9077-59) выпускается с содержанием кремнезема не менее 98 % и влаги не более 2 %. Физико-механические свойства маршалита приведены в табл. 2.9

Т а б л и ц а 2.9

Физико-механические свойства маршалита

Показатели	Нормы
Истинная плотность, г/см ³	65
Твердость по Маосу	7
Температура плавления, °С	1700
Температура испарения, °С	2100

Компонент Сарэл А-04 является гидроксилсодержащим компонентом, создающим при реакции с компонентом Сарэл Б-04 полимерную основу пенополиуретана и представляет собой светлую жидкость, состоящую из смеси нескольких химических соединений, таких как полиэфиры, эмульгаторы, вспенивающие и сшивающие агенты. Компонент «А-04» малотоксичен, невзрывоопасен. При хранении компонент «А-04» имеет тенденцию к расслаиванию, и поэтому перед использованием его необходимо тщательно перемешать путем перекачивания и опрокидывания бочки в течение 5–11 мин.

Компонентом Сарэл Б-04 является полиизоцианатом марки Б высшего сорта и представляет собой смесь 50-60 % диизоцианата и полиизоцианата не менее 30 %. Компонент Б-04 – темная жидкость со специфическим запахом. Токсичен, предельно допустимая концентрация его паров в воздухе производственных помещений составляет 0,2 мг/куб.м, температура вспышки 175 °С, воспламенения 215 °С. Компонент Б-04 легко реагирует с атмосферной влагой и водой, при этом образуется осадок твердого полимерного материала. Основные характеристики компонентов Сарэл А-04 и Б-04 приведены в табл. 2.10.

Т а б л и ц а 2.10

Основные характеристики компонентов Сарэл А-04 и Б-04

Показатели	Сарэл А-04	Сарэл Б-04
Плотность, кг/м ³ (25 °С)	1100	1240
Вязкость мПа (25 °С)	370	200

2.2. Методы исследования, приборы и установки

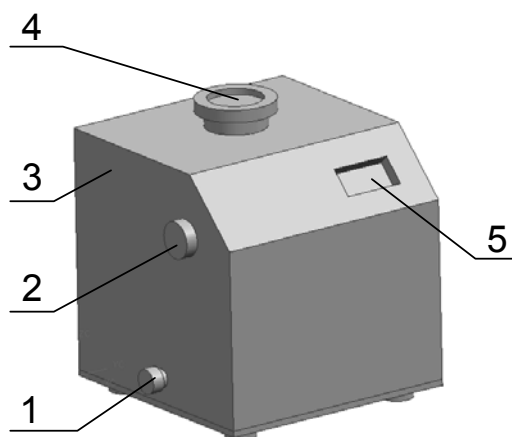


Рис. 2.1. Весы OWALABOR:
1 – винт увеличения веса; 2 – винт компенсации тары; 3 – корпус;
4 – измерительная чаша; 5 – дисплей

Определение массы компонентов полимерных композитов. Для измерения массы испытываемых компонентов образцов использовали весы OWALABOR с компенсацией тары. Весы OWALABOR (рис. 2.1) с наибольшей грузоподъемностью 1 кг предназначены для измерения массы различных материалов, с погрешностью измерения $\pm 0,001$ г. Весы предназначены для работы в помещениях лабораторного типа при температуре окружающей среды от 10 до 35 °С и относительной влажности от 45 до 80 °С.

Определение плотности эпоксидного композита. Плотность эпоксидного композита определяли гидростатическим методом (ГОСТ 267-70) [59]. Для этого использовали образцы из эпоксидного композита с размерами $(20 \times 20 \times 20) \cdot 10^{-3}$ м. Грани образцов предварительно шлифовали. Приготовленный для испытаний образец взвешивали на воздухе с точностью 10^{-6} кг. Закрепляли образец с помощью тонкой проволоки и подвешивали его на плечо аналитических весов. Предварительно определяли вес проволоки. На столике весов устанавливали стакан с дистиллированной водой. Количество воды выбирали таким, чтобы при уравнивании образец находился ниже уровня воды на 10^{-1} м. Стакан с водой предварительно выдерживали в термостате в течение 10 минут при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Испытываемый образец погружали в воду, не касаясь стенок и дна стакана, и взвешивали. В процессе взвешивания следили, чтобы на поверхности образца и проволоки не было воздушных пузырьков. Плотность образца вычисляли с точностью до 1% по формуле

$$\rho_c = G / [G - (G_1 - G_2)] \cdot \rho_0 \text{ (кг / м}^3\text{)}, \quad (2.1)$$

где G – вес образца на воздухе; G_1 – вес образца с проволокой в воде; G_2 – вес проволоки, погруженной в воду; ρ_0 – плотность воды при температуре 20°C принимали равной единице.

Определение динамического модуля упругости полимерных материалов осуществляли с помощью прибора – типа 3930 фирмы «Брюль и Кьер». Испытательная схема измерителя показана на рис. 2.2. Принцип работы прибора типа 3930 заключается в том, что в образце испытываемого материала возбуждаются механические колебания изгиба с целью получения численных значений резонансной частоты изгибных колебаний.

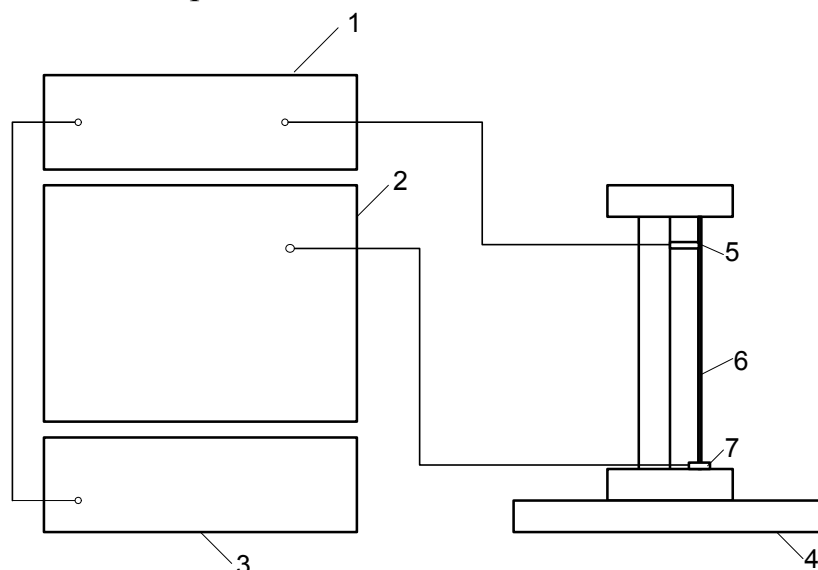


Рис. 2.2. Испытательная схема прибора типа 3930:
 1 – измерительный усилитель; 2 – генератор биений; 3 – самописец биений;
 4 – прибор типа 3930; 5 – электромагнитный преобразователь; 6 – образец;
 7 – возбуждатель колебаний

Пользуясь значением измеренной резонансной частоты колебаний образца прямоугольного сечения, динамический модуль упругости определяется [60]:

$$E_{\text{д}} = 48 \cdot \pi^2 \cdot \rho \cdot \left(\frac{l^2}{a} \cdot \frac{f}{K_n} \right)^2, \quad (2.2)$$

где ρ – плотность образца, г/см³; l , a – соответственно длина, ширина образца, см; f – резонансная частота колебаний изгиба, Гц; K_n – поправочный коэффициент, определяемый по таблицам и по коэффициенту Пуансона.

Полученные по формуле (2.2) численные значения динамического модуля упругости представляют в виде графических зависимостей.

Определение ударного изгиба полимерных КМ. Метод определения по ГОСТ 4647-80 основан на измерении работы в кДж, необходимой для разрушения стандартного образца, свободно лежащего на двух опорах, при испытании его на изгиб ударной нагрузкой. Для определения ударного изгиба использовали образцы из полимерных композитов размерами 80x11x4 мм тип надреза В (ГОСТ 4647-80). Прочностные испытания образцов производили на маятниковом копре типа ПСБ – 1,5.

Копер снабжен опорами, на которых устанавливается образец. Удар по образцу маятником осуществляется по середине образца. Плоскость качения маятника должна быть перпендикулярна продольной оси образца, установленного на опорах, и проходить через середину пролета между ними (рис. 2.3). Технические характеристики копра представлены в табл. 2.11.

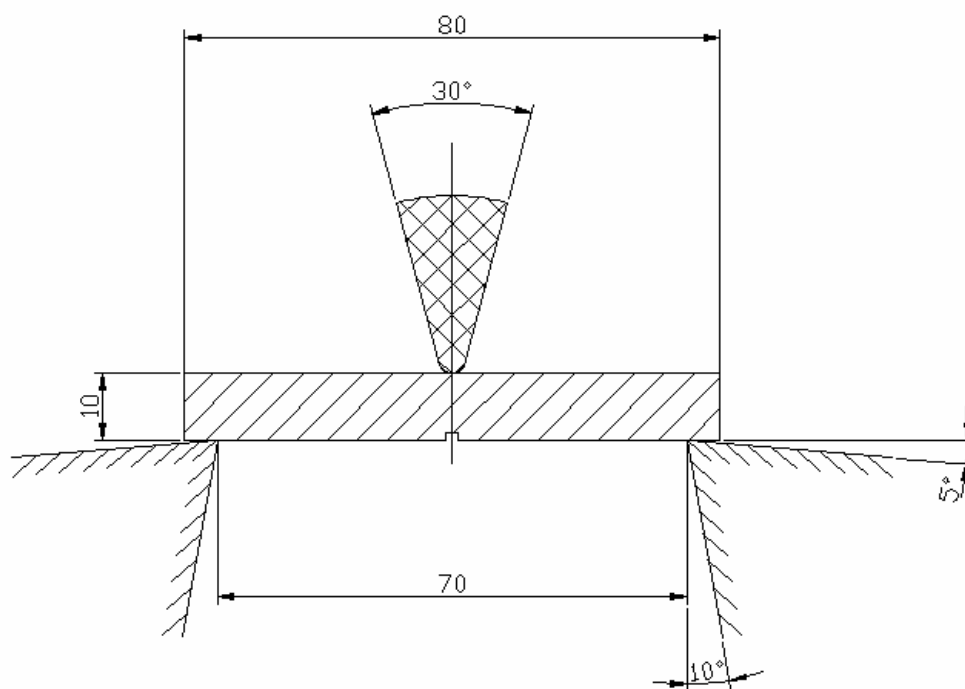


Рис. 2.3. Положение образца при испытании на ударный изгиб

Т а б л и ц а 2.11

Технические характеристики копра ПСБ – 0.4

Параметры оборудования	Значение
Запас энергии маятника, кгм	0,1
Скорость маятника в момент удара по образцу, м/сек	2,9
Высота физического центра удара над серединой образца, мм	0 ± 2
Расстояние от оси маятника до середины образца, мм	220
Угол подъема маятника, °	160
Угол заострения ножа маятника, °	30 ± 1
Радиус закругления кромки ножа, мм	2,0 ± 0,5
Угол наклона опор, °	5
Угол заострения, боковой, °	11
Радиус закругления опор, мм	1,0 ± 0,5

Ударная вязкость образцов с надрезом (A) в кДж/м² (кгс · см/см²):

$$A = \frac{A_k}{b \cdot S_k} \cdot 10^3, \quad (2.3)$$

где A_k – энергия, затраченная на разрушение образца с надрезом, Дж (кгс · см); b – ширина образца по его середине, мм (см); S_k – толщина образца под надрезом, мм (см).

2.3. Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась по методике, описанной в работах [61–65], которая заключалась в определении числа образцов (n), необходимых для получения результатов испытаний с заданной степенью точности (P). При этом определяли коэффициент изменчивости исследуемого признака или вариационный коэффициент (V).

Для установления достоверной характеристики вычислялось среднеарифметическое значение (M) из совокупности всех наблюдений, а также среднеквадратическое отклонение (δ), определяющие пределы колебаний исследуемого показателя

$$M = \frac{\sum y_{\text{ср}}}{n}, \quad (2.4)$$

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum \overline{\chi^2}}{n-1}} \quad (2.5)$$

где y – показатель; $\sum y$ – сумма отдельных измерений; $\overline{\chi} = y - M$ – отклонение каждого варианта от среднеарифметического; $\overline{\chi^2}$ – сумма квадратов.

Для определения числа образцов, необходимых для получения результатов с заданной степенью точности решалось уравнение относительно « n »

$$n = \frac{\delta^2 \cdot 100}{P^2 \cdot M^2}. \quad (2.6)$$

Среднеарифметическое отклонение

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\sum \chi^2}{n-1}}. \quad (2.7)$$

Показатель точности результатов, в %

$$P = \frac{m \cdot 100}{M} = \frac{\delta \cdot 100}{\sqrt{n} \cdot M}. \quad (2.8)$$

Средняя ошибка среднеарифметического

$$m = \frac{\pm \delta}{\sqrt{n}}. \quad (2.9)$$

Вариационный коэффициент

$$V = \frac{\pm \delta}{M \cdot 100}. \quad (2.10)$$

Обработка кинетических зависимостей методом линейной регрессии. Статическая обработка экспериментальных данных полученных при анализе кинематических зависимостей проводилась методом линейной регрессии, описанным в работах [61–65].

Устанавливалась статистическая зависимость между случайными величинами x и y , в данной работе – время и массопоглощение образцов из ЭНКМ. Если k_{ix} обозначает частоту появления пары значений x_i , y_j , то выражения

$$k_{ix} = \sum_j k_{ij} \text{ и } k_{yj} = \sum_i k_{ij} \quad (2.11)$$

представляют частоту появления соответственно значения x_i и значения y_j . Полное число наблюдений равно

$$\sum_i k_{ix} = \sum_j k_{yj} = \sum_{ij} k_{ij} = n \quad (2.12)$$

Среднее значение и дисперсия случайных величин x и y определялись по формулам

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_i k_{ix} x_i,$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_j k_{yj} y_j \quad (2.13)$$

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_i k_{ix} (x_i - \bar{x})^2,$$

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_j k_{jy} (y_j - \bar{y})^2 \quad (2.14)$$

Коэффициент ковариации, или корреляционный момент, распределения случайных величин находится по следующей формуле

$$S_{xy} = \frac{\sum_{ij} (x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{n-1} \quad (2.15)$$

Степень линейности зависимости между двумя случайными величинами x и y характеризуется коэффициентом корреляции

$$r = \frac{S_{xy}}{S_x \cdot S_y} = \frac{[k_{ij} (x_i - \bar{x})(y_j - \bar{y})]}{\sqrt{[k_{ix} (x_i - \bar{x})^2][k_{jy} (y_j - \bar{y})^2]}}. \quad (2.16)$$

Его величина ограничена пределами $(-1 \leq r \leq 1)$. В случае $|r| = 1$ все измеренные значения $x_i y_j$ лежат на одной прямой, называемой прямой регрессии. Если $|r| < 1$ и выполняется неравенство

$$|t| = \frac{|r|}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{n-2} > t_\alpha, \quad (2.17)$$

то с вероятностью ошибки α можно считать, что случайные величины x и y связаны линейной зависимостью

$$y = a + bx. \quad (2.18)$$

Находится величина $f = n - 2$.

По вычисленным значениям $|t|$ и f находится из табл. 2.12 такое табличное значение t_α , наиболее близкое к величине $|t|$, чтобы выполнялось условие $|t| > t_\alpha$. С учетом выполнения условия $|t| > t_\alpha$ определяется величина надежности P , с которой расчетные значения соответствуют опытным данным.

Таблица 2.12

 t -распределение

f	P				
	0,9	0,95	0,98	0,99	0,999
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,92
2	2,92	4,3	6,697	9,93	31,6
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94
4	2,13	2,78	3,75	4,6	8,61
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
7	1,9	2,37	3,0	3,5	5,4
8	1,86	2,31	2,9	3,36	5,04
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
20	1,72	2,09	2,53	2,85	3,83
25	1,71	2,06	2,49	2,79	3,72
30	1,7	2,04	2,46	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,42	2,7	3,55
60	1,67	2	2,39	2,66	3,46
120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37
∞	1,65	1,96	2,33	2,58	3,29

3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРКОЛЯЦИИ (ПРОТЕКАНИЯ) В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

3.1. Высоконаполненные дисперсные полимерные композиционные материалы

Композитная система, в которой наполнитель распределён равномерно по всему объёму далека от равновесной, а её свободная энергия выше своего минимума. Граничные слои отдельных частиц начинают взаимодействовать, что приводит к неравномерному распределению частиц, но способствует компенсации энергетического избытка. Частицы начинают группироваться таким образом, чтобы полимер в пространстве между ними полностью переходил в ориентационно-упорядоченное упрочнённое плёночное строение граничного слоя (рис.3.1).

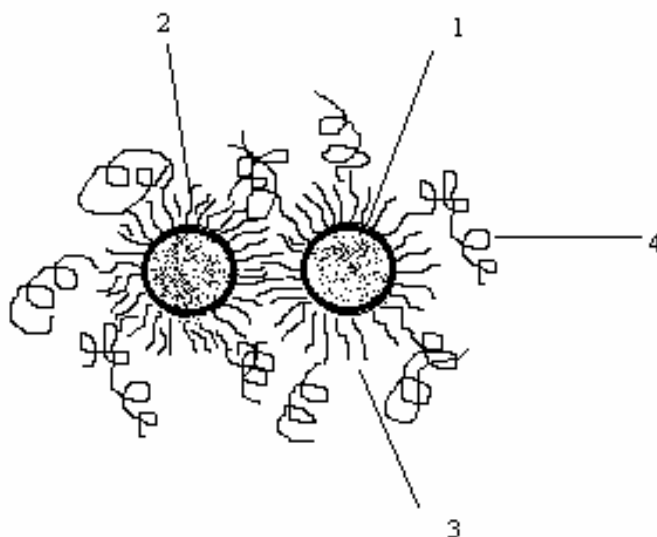


Рис. 3.1. Модель морфологии плёночной фазы полимера в зазоре между двумя частицами наполнителя:
1 – адсорбированный микрослой полимера; 2 – ориентированный слой полимера; 3 – переходный слой полимера; 4 – полимер в объёмной фазе (матрица-массив)

Таким образом, в композите самопроизвольно возникают кластерные образования частиц [66–73] (рис.3.2).

В данном случае под кластером подразумевается совокупность частиц наполнителя, разделённых прослойками полимера, находящихся полностью в плёночной фазе. Кластерообразование происходит вследствие эффективных соударений и сближения частиц наполнителя в полимерном связующем при смешивании и седиментации, а также в результате теплового движения и множества различных релаксационных явлений в отвердевшем композите.

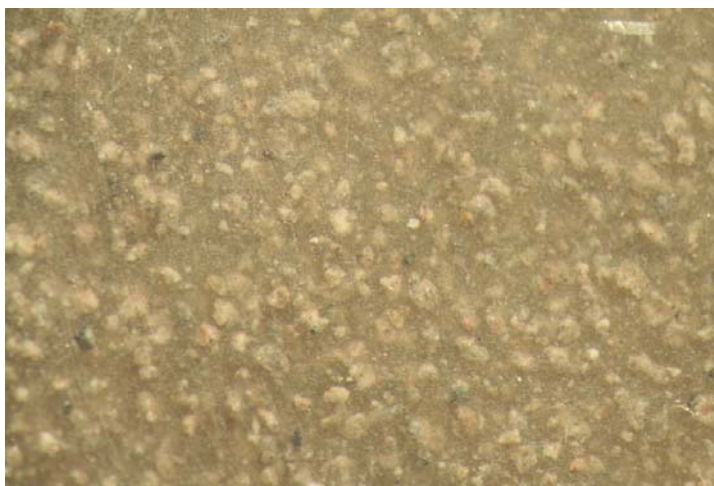


Рис. 3.2. Кластерные образования в эпоксиполиуретановом композите с объемным содержанием маршалита 0,073 (x70)

Кластерное рассмотрение становится неприменимым, когда изучаются конденсированные (ν более 0,16 – порога перколяции) дисперсно-наполненные системы, наиболее часто встречающиеся при получении композитных материалов. Действительно, в данном случае систему невозможно разбить на изолированные кластеры, поскольку она является по существу единым кластером, пронизывающим весь исследуемый объем (рис.3.3).



Рис. 3.3. Перколяционный каркас в эпоксиполиуретановом композите с объемным содержанием маршалита 0,233 (x70)

Такие глобальные кластеры изучаются в теории протекания [74, 75]. Для оценки структуры конденсированных систем используется радиус ближней корреляции r_c . Последний характеризует парные и более сложные корреляции между граничными слоями отдельных близко расположенных частиц наполнителя. Рассмотрим эпоксиполиуретановый дисперсно-наполненный композитный материал. Установлено, что на поверхности частиц образуется граничный слой матричного материала, свойства которого отличаются от свойств матрицы в массиве [3, 4, 19, 76, 77]. Взаимодействие

граничных слоев отдельных частиц при кластерообразовании приводит к формированию пленочной фазы матрицы в свободном пространстве между плотноупакованными частицами. Поскольку при наполнении КМ происходит значительное изменение соотношения объемной и пленочной фаз матрицы, это приводит к эффектам экстремальности изменения упругих свойств.

3.2. Модель теории протекания по касающимся сферам в полимерных композитах

Основное приложение теории протекания – критические явления в системах, состоящих из топологически неупорядоченных элементов [78–83]. К подобным системам можно отнести дисперсно-наполненные терморезактивные полимерные композиты.

В приложении к проблеме наполнения наиболее специфичными является задача теории протекания по касающимся сферам.

Представим простую кубическую решетку, в узлах которой случайно распределены сферы одного размера. Сферы имеют такой радиус, чтобы между ними осуществлялся контакт (связь) при их расположении на соседних узлах. Вопрос заключается в следующем. Какой должна быть объемная доля сфер ν , чтобы между противоположными гранями решетки происходило протекание (т. е. непрерывный контакт) по касающимся сферам? Очевидно, что появление пути протекания обусловлено возникновением бесконечного кластера из касающихся сфер (рис. 3.4, а).

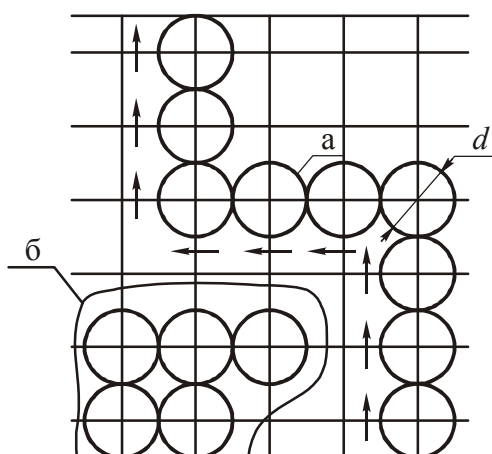


Рис. 3.4. Плоская решеточная модель протекания по касающимся сферам: а – бесконечный кластер; б – изолированный кластер

Численные эксперименты, проведенные многими исследователями на ЭВМ с использованием метода Монте-Карло и других, показали, что величина порога протекания ν_{c1} для решеток с различными видами упаковок находится в пределах $0,15 \div 0,17$. В среднем можно принять $\nu_{c1} = 0,16 \pm 0,01$.

Условие протекания по касающимся сферам записывается в следующем виде

$$v_{c1} = N_{c1} \pi d^3 / 6 = 0,16 \pm 0,01, \quad (3.1)$$

где d – диаметр сферы; N_{c1} – критическое число сфер в единице объема. Зависимость (3.1) можно представить в другой форме

$$\eta n_s = 0,16 \pm 0,01, \quad (3.2)$$

где η – плотность упаковки сфер; n_s – критическая доля сфер (от общего числа сфер при плотной упаковке), порог протекания по узлам.

В композитных материалах первичный структурный каркас образуется с вероятностью P_{c1} при объемном содержании дисперсного наполнителя, равном $v_{c1} \approx 0,16$.

Подобная оценка структуры дисперсно-наполненных композитов значительно упрощена, поскольку не учитывает межчастичных прослоек, сформированных из граничных слоев матричного материала. Тем не менее, такой подход вполне пригоден при изучении композитов, наполненных частицами с лиофобным взаимодействием с материалом матрицы.

Обработка наполнителя разделяющим составом, у которого энергия межмолекулярного взаимодействия выше энергии взаимодействия с молекулами полимерной матрицы, приводит к образованию агломератов из плотно упакованных частиц наполнителя в структуре композита. Очевидно, что вероятность образования структурного каркаса в агломерате (перколяции) равна единице ($P_a = 1$) поскольку решеточная упаковка частиц в нем (с объемным содержанием v_a) значительно превышает по плотности упаковку первичного структурного каркаса композита, т.е. $v_a > v_{c1}$. Отдельные агломераты, взаимодействуя в КМ, формируют структурный каркас, подобный каркасу из отдельных частиц. Таким образом, в композитах реализуется сложная структурная ситуация, при которой вероятность образования агломеративно-цепочечного структурного каркаса равна произведению вероятностей образования структурного каркаса внутри агломерата P_a и между агломератами P_{ca} : $P_{ca} = P_{c1} P_a$. Согласно этому, критическое содержание наполнителя v_{ca} , соответствующее образованию агломеративно-цепочечной структуры КМ, равно $v_{ca} = v_{c1} v_a$.

Из последнего равенства следует, что поскольку плотность упаковки частиц наполнителя в агломерате всегда меньше единицы ($v_a < 1$), то соблюдается условие $v_{ca} < v_{c1}$. Данное неравенство предполагает, что критическая концентрация наполнителя в КМ, при которой формируется первичный усиливающий каркас, меньше в случае реализации агломеративно-цепочечной структуры. Например, если координационное число в агломе-

рате равно восьми (аналог – объемно-центрированная кубическая решетка), то объемному содержанию наполнителя (плотности упаковки) соответствует значение $\nu_a = 0,68$. Тогда критическое содержание ν_{ca} наполнителя находится из произведения $\nu_{ca} = \nu_{c1} \nu_a = 0,16 \cdot 0,68 = 0,11$. Из данного выражения следует, что при снижении плотности упаковки частиц в агломерате уменьшается и величина критического ν_{ca} содержания наполнителя в КМ. Снижение величины критического содержания наполнителя для агломеративно-цепочечной структуры подтверждается данными опытов по нахождению «порога протекания» для композитов, наполненных порошками электропроводных частиц, необработанных и обработанных поверхностно-активным веществом. Подобный подход в оценке критического содержания наполнителя в КМ с агломеративно-цепочечной структурой справедлив и для характеристики других важных для практики композитов. К ним в полной мере можно отнести композиты с наполнителем, частицы которого имеют сквозную пористость, а также композиты, наполненные искусственными гранулами из предварительно спеченных либо склеенных между собой дисперсных частиц

Таким образом, переход от цепочечного к агломеративно-цепочечному топологическому строению усиливающего каркаса позволяет направленно регулировать структуру композита. Это может осуществляться путем контролируемого формирования структурного каркаса как за счет применения специально подобранных поверхностно-активных веществ, так и за счет использования специально приготовленных наполнителей и агломератов из частиц дисперсных наполнителей.

Кроме рассмотренных задач узлов, в теории протекания существуют задачи связей (*bond problem*). В них определяется критическая доля связей (n_b – порог протекания по связям) от общего количества связей в системе. Например, для случая касающихся сфер эта величина является отношением числа контактов между всеми сферами (при условии осуществления протекания по контактам) к общему числу контактов в решетке, если бы она была плотно упакована. Условие протекания по связям выражается зависимостью

$$zn_b \approx 1,48 \pm 0,01 \approx d_c / (d_c - 1), \quad (3.3)$$

где z – координационное число; d_c – размерность пространственной решетки, равная трем.

Порог протекания по связям можно также определить из выражения $n_b = (z/2)^{2/z} (1/z)$. По сути, в формуле (3.4) производится вычисление необходимого среднего числа связей на один узел ($1,48 \pm 0,01$), при котором наступает протекание по связям. Эта величина мало чувствительна к виду решетки, а следовательно, и вообще к ее наличию. Поэтому в первом при-

близении ее можно считать независимой константой. Пороги протекания n_s и n_b связаны между собой соотношением $(zn_b)^{z/2} n_s \approx 1$, которое не выполняется лишь для решеток с плотнейшими упаковками ($\eta = 0,74$). Для последних показатель степени в первом сомножителе равен 4,5.

Остановимся на рассмотрении структуры бесконечного (перколяционного) кластера. В современном представлении бесконечный кластер выглядит в виде пространственной искаженной «сети», состоящей из отдельных взаимодействующих элементов, что соответствует модели Шкловского – де Жена. Для касающихся сфер подобная модель представлена на рис. 3.5. Такая «сеть» состоит из кластерного каркаса и свободных цепей из контактирующих сфер, которые прикреплены к каркасу одним своим концом и не участвуют в усилении его пространственной жесткости (рис. 3.5, б).

Одной из основных характеристик R кластерного каркаса служит радиус корреляции R бесконечного кластера. До порога перколяции ν_c величина R соответствует среднему размеру изолированных кластеров (рис. 3.5, а). За порогом перколяции величина радиуса равна среднему размеру ячеек каркаса (рис. 3.5, в). В момент образования бесконечного кластера радиус корреляции стремится к бесконечности (см. рис. 3.5, б). Если объемная доля сфер ν больше своего критического значения ν_c и непрерывно нарастает в интервале $\nu_c < \nu < 1$, то величина R при этом интенсивно снижается (рис. 3.5, в, г) по степенному закону

$$R \approx d |\nu - \nu_c|^{-\nu}, \quad (3.4)$$

где d – диаметр сферы; $\nu \approx 0,85$ – критический индекс; ν_c – критическое содержание сфер, равное либо величине ν_{c1} , либо ν_{c2} в зависимости от условия задачи.

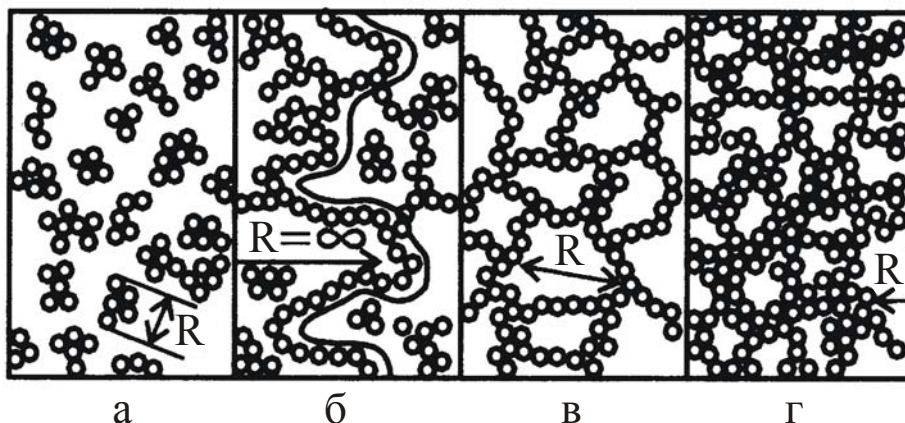


Рис. 3.5. Модель формирования бесконечного кластера по касающимся сферам при увеличении объемного содержания сфер

Представим, что в композите существует бесконечный кластер из частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы. Можно считать, что при этом происходит протекание по граничным слоям, образующим пленочную структуру матрицы. Однако не вся матрица находится в пленочном состоянии, часть ее остается в массиве. Долю пленочной фазы от общего ее объема в композите обозначим индексом Φ_p . Очевидно, что с ростом объемной доли наполнителя ν возрастает и Φ_p :

$$\Phi_p \approx \Phi_{p0} (\nu - \nu_c)^\beta \quad (\nu_c < \nu < 1), \quad (3.5)$$

где $\beta \approx 0,4$ – критический индекс; Φ_{p0} – начальная доля пленочной матрицы.

Пленочная структура матрицы, как отмечалось ранее, отличается повышенной прочностью и жесткостью. Естественно поэтому было бы предположить, что модуль упругости композита E_c увеличивается пропорционально величине Φ_p . Модуль E_c связан с объемной долей наполнителя зависимостью

$$\Delta E_c \approx E_{c0} (\nu - \nu_c)^t \quad (\nu_c < \nu \ll 1), \quad (3.6)$$

где $t = 1,6 \div 1,8$ – критический индекс $\Delta E_c = E_c - E_{c0}$.

Величины Φ_p и E_{c0} определяются при $\nu \ll \nu_c$. Сравнение выражений (3.5) и (3.6) показывает, что прямой пропорциональности между E_c и Φ_p не наблюдается, так как $t > \beta$. Такое несоответствие обусловлено следующими причинами. В объемной доле Φ_p учтена вся пленочная фаза, принадлежащая бесконечному кластеру. Однако повышенную упругость композиту придает лишь каркас бесконечного кластера, а свободные цепочки (рис. 3.4, б) не участвуют в передаче нагрузки и, следовательно, не вносят вклада в увеличение E_c . Поэтому при повышении содержания наполнителя ν выше критического ν_c модуль E_c возрастает гораздо медленнее, чем объемная доля пленочной фазы матрицы Φ_p . Необходимо отметить, что выражения (3.5) и (3.6) характеризуют поведение композитной системы только в критической области образования бесконечного кластера и не пригодны в описании плотноупакованных структур. Таким образом, изменение макроскопических свойств вблизи порога протекания обязано перколяционному каркасу (рис. 3.6–3.9), тогда как кластерный фон, не связанный с каркасом, предопределяет количественное наращивание новой фазы. Очередной «всплеск» свойств происходит уже при решеточных упаковках наполнителя и обусловлен топологическим переходом в структуре матрицы из квазижидкостного к квазитвердотельному состоянию.

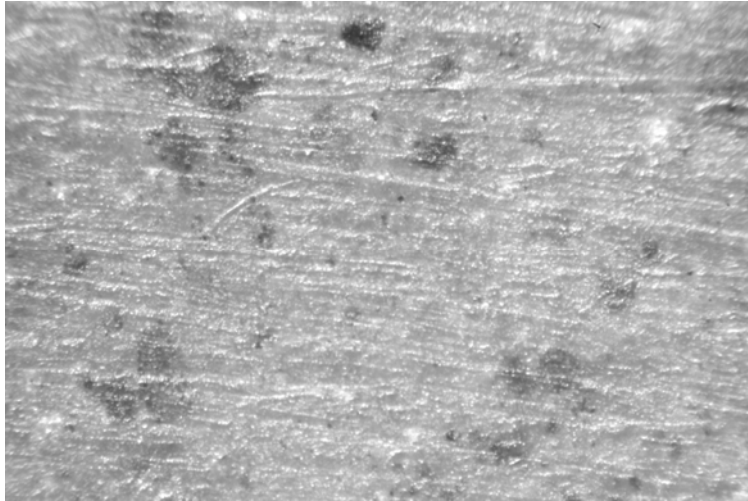


Рис. 3.6. Изолированный кластер из дисперсных частиц маршалита в эпоксиполиуретановом композите (x200)

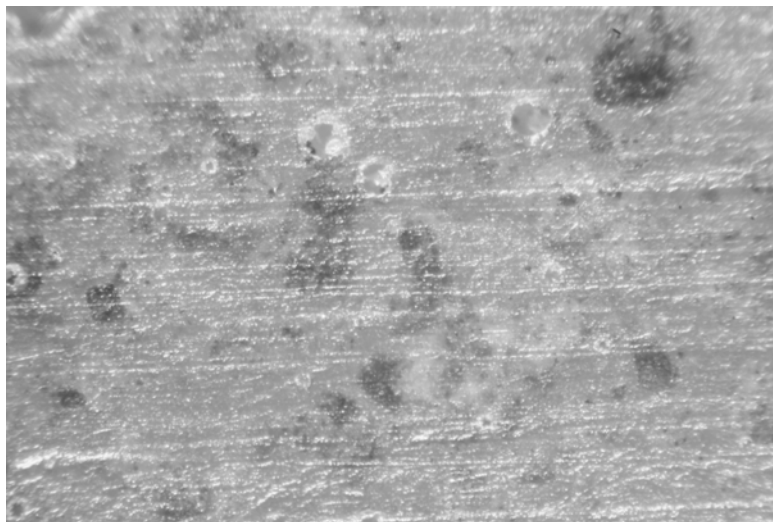


Рис. 3.7. Рост кластеров из дисперсных частиц маршалита в эпоксиполиуретановом композите (x200)



Рис. 3.8. Перколяционный каркас из дисперсных частиц маршалита в эпоксиполиуретановом композите (x200)



Рис. 3.9. Переход перколяционного каркаса в решетчатую упаковку в эпоксиполиуретановом композите (x200)

3.3. Анализ кластерных образований в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах

Структура бесконечного кластера, состоящего из дисперсных частиц, представляет собой редкий пространственный искаженный каркас, построенный из цепочек частиц. Такой каркас имеет внутренние разрывы в виде пустот различного размера. С целью упрощения модели каркаса цепочки частиц заменим линиями считая, что вдоль линий плотность частиц размером d остается постоянной и максимальной, а по сторонам от линии резко падает. Определим минимальный размер элемента цепи внутри которого плотность частиц при любом взаимном их расположении остается постоянной. Очевидно, что таким элементом является охватывающая сферическая поверхность, вмещающая две частицы. Действительно, внутри данного элемента цепи усредненная плотность частиц будет постоянной, а при относительном перемещении частиц в нем размер его не изменяется и остается равным $d_1 = 2d$ (рис. 3.10, а).

В свою очередь элементы, включающие три частицы таким свойством не обладают, и их размер, а следовательно, и усредненная плотность будут зависеть от взаиморасположения частиц в объеме элемента (рис. 3.10, б, в). Следует отметить, что размер элемента с двумя частицами, кроме всего прочего, является минимальным из всех возможных.

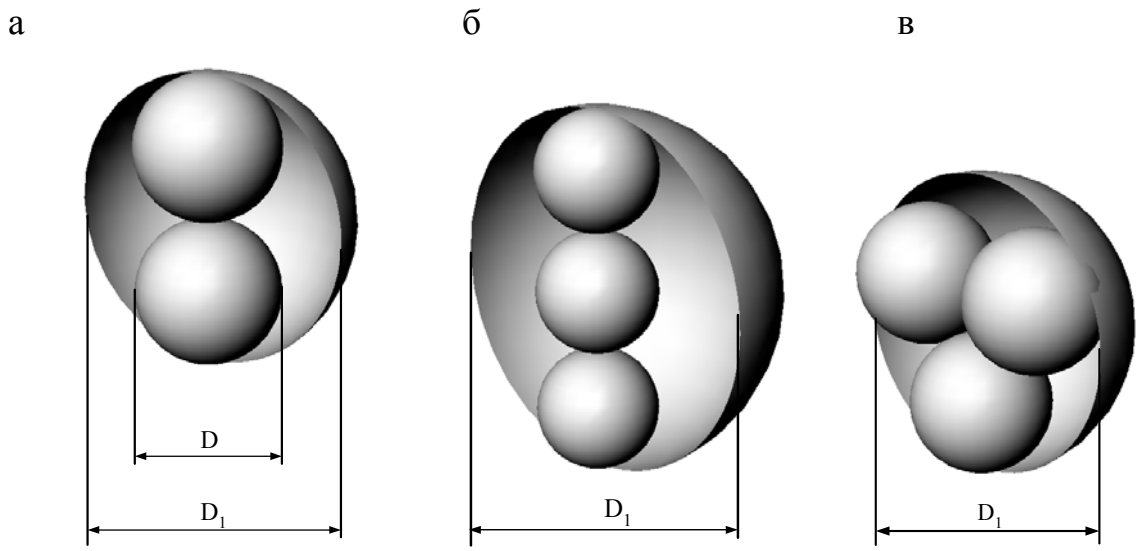


Рис. 3.10. Взаиморасположение частиц в элементе цепочки бесконечного кластера

Продолжая анализ, определим минимальный размер ячейки бесконечного кластера. Несомненно, что сторона минимальной ячейки будет составлена из трех частиц (рис. 3.11).

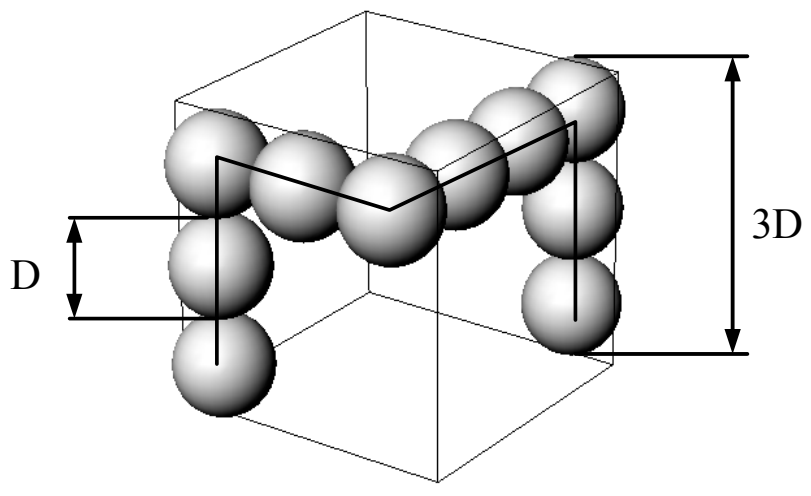


Рис. 3.11. Модель протекания в 3D-кубе

Характерный размер такой ячейки составляет $d_2 = 4,24d$. Если минимальный размер стороны ячейки равен размеру двух частиц ($2d$), то ячейки как таковой не образуется, поскольку ее фрактальная внутренняя полость будет отсутствовать. В данном случае возникает структурная ситуация с плотноупакованными частицами. Увеличивая подобным образом минимальную ячейку, можно получать все более крупные фрактальные фрагменты бесконечного кластера, в чем и заключается сущность автомодельности. Автомодельность каркаса бесконечного (перколяционного) кластера можно проследить по модели, изображенной на рис. 3.12. На рис. 3.12, б, в

строение бесконечного кластера изменено и отличается от действительно-го, но сохранена наглядность в восприятии автомодельности.

Анализ структуры бесконечного кластера выявляет два соседних подмножества с размерами элементов d_1 и d_2 . Частное от деления этих размеров дает величину автомодельного отношения бесконечного кластера определяется выражением $z = \frac{d_n}{d_{n-1}} = \frac{d_2}{d_1} = \frac{4,24d}{2d} = 2,12$. Далее, для определе-

ния фрактальной размерности d необходимо установить объемную долю частиц, приходящуюся на один шаг – от подмножества 1 к подмножеству 2. Очевидно, что для перколяционного кластера эта величина должна быть равной критическому содержанию частиц, $p \approx 0,15$. Величина p определяется из отношения $p = N_n / N_{n-1}$, где N_n и N_{n-1} – число частей последующего и предыдущего подмножеств соответственно. Эти числа находятся из выражений $N_n = V_0 / V_n$, $N_{n-1} = V_0 / V_{n-1}$. Принимая исходный объем за единичный $V_0 = 1$, получим $N_n = 1 / V_n$ и $N_{n-1} = 1 / V_{n-1}$. С учетом найденных значений окончательно имеем $p = V_{n-1} / V_n$, или для рассматриваемого случая $p = V_1 / V_2$, где V_1 , и V_2 – объемы первого d_1 и второго d_2 подмножеств.

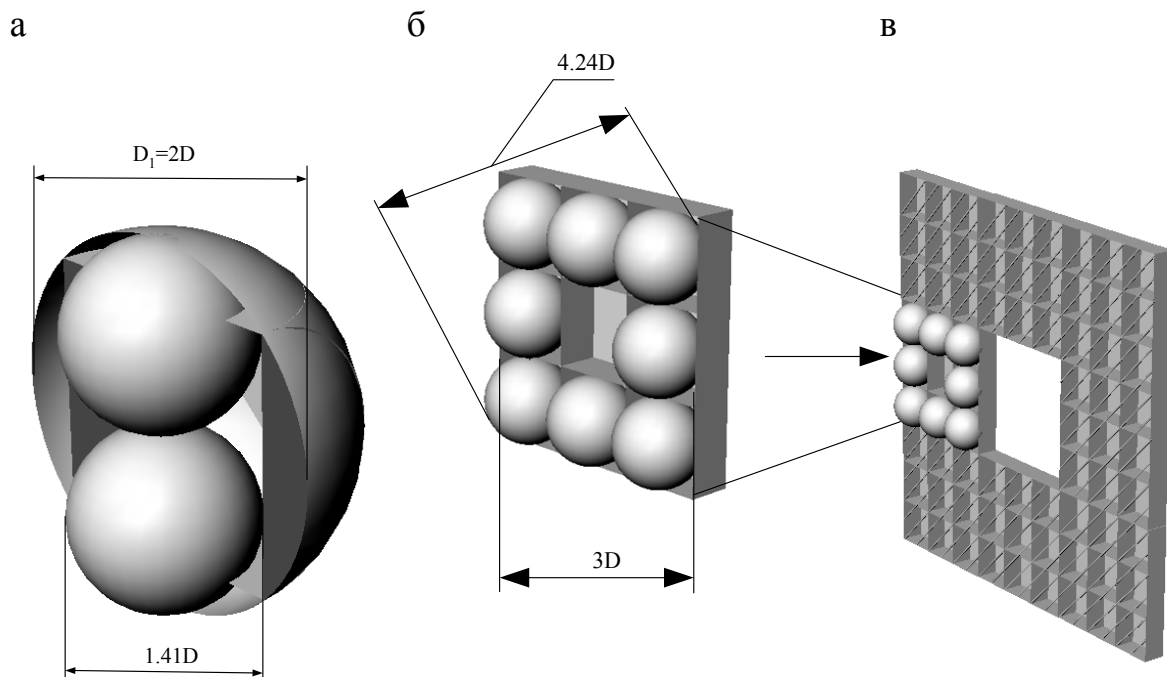


Рис. 3.12. Фрагменты фрактальных элементов перколяционного кластера

По существу величина $p \approx 0,15$ характеризует протяженность и непрерывность подмножеств в представительском объеме.

В целом для перколяционного кластера любое его подмножество должно обладать свойствами непрерывности и протяженности, которые и

обеспечивают глобальный эффект протекания в изучаемой системе. Зная величины z и p , найдем фрактальную размерность перколяционного кластера

$$D_{\infty} = \frac{\ln p}{\ln(1/z)} = \frac{\ln 0,15}{\ln(1/2,12)} = 2,525. \quad (3.7)$$

Выразим подмножества перколяционного кластера в порядке их возрастания $1/z^n = p^{n/D}$ (n – порядок подмножества) в виде равенств

$$\begin{aligned} n = 1: 1/z^1 &= p^{1/D} = p^{0,4}, \\ n = 2: 1/z^2 &= p^{2/D} = p^{0,79}, \\ n = 3: 1/z^3 &= p^{3/D} = p^{1,19}, \\ n = 4: 1/z^4 &= p^{4/D} = p^{1,58}. \end{aligned}$$

Из приведенных соотношений видно, что численные величины показателя степени параметра p для первого, второго, третьего и четвертого подмножеств соответствуют значениям известных критических индексов $\beta_3 = 0,39 \div 0,4$; $\nu_3 = 0,8 \div 0,9$; $\gamma = 1,2 \div 1,3$; $t_3 = 1,6 \div 1,8$, которые даются моделью перколяции для трехмерных систем [84]. Существенным моментом здесь является то обстоятельство, что наблюдается совпадение не только числовых, но и смысловых значений этих величин. Так, индекс β_3 характеризует цепочечное строение перколяционного кластера, но величина $1/D_{\infty}$, служащая показателем первого подмножества фрактального перколяционного кластера, также определяет цепочечную структуру последнего. Индекс ν_3 связан с ячеистым строением перколяционного кластера. Но показатель $2/D_{\infty}$ второго подмножества фрактального перколяционного кластера тоже оценивает его ячеистое строение. Индекс γ_3 определяет тупиковые ветви структурного каркаса. По аналогии индекс t_3 в фрактальном рассмотрении определяет скелет фрактального перколяционного кластера.

В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что перколяционный кластер, состоящий из неупорядоченно распределенных в матрице дисперсных частиц, имеет фрактальную структуру с размерностью $D_{\infty} = 2,53$. Критические индексы связаны с фрактальной размерностью зависимостями

$$\beta_3 = 1/D_{\infty}, \nu_3 = 2/D_{\infty}, \gamma_3 \approx 3/D_{\infty}; t_3 \approx 4/D_{\infty}, \quad (3.8)$$

имеющими весьма важное значение. Более точное значение индекса t_3 определяется из выражения $t_3 = 4,5/D_{\infty} = 1,58$.

Так, за изменение других свойств преимущественно отвечает жесткий структурный каркас, в то время как свободно свисающие структурные цепочки не участвуют в передаче упругих деформаций. Отметим, что попе-

речный размер структурных цепочек аффинно повышается при переходе от свободно свисающих к жесткому каркасу.

В этой связи для модуля упругости выполняется скейлинговое соотношение $E \propto (v - v_c)^t$.

Универсальность критических индексов имеет важное значение при анализе сложных систем, поведение которых может интерпретироваться с позиции теории протекания.

3.4. Роль критических индексов в оценке упругих свойств наполненных эпоксидных композитов

Прежде всего она определяется макромасштабным подобием различных структур с одной пространственной размерностью. Иначе это можно выразить следующим образом. Если для разных систем с одной пространственной размерностью численные значения критических индексов совпадают, то наблюдается подобие макромасштабной структуры этих систем, и наоборот.

Если проводить исследования на микроуровне, в пределах элемента (частицы) системы, и следить за связями этого элемента, то многие характеристики системы не замечаются. Снижая увеличение и переходя тем самым на более грубый уровень, размер фрагментов которого значительно превышает размер единичной частицы, можно обнаружить новые свойства системы, определяющиеся макроструктурной геометрией, которая отражает глобальную (в пределах объема системы) связность отдельных элементов. Обращая внимание на макроструктурную геометрию различных, значительно отличающихся систем (например, зернистая структура металла и дисперсно-наполненный полимерный композит), обнаруживаем их подобие и связанное с ним подобное изменение параметров систем. Изменения этих параметров характеризуются с помощью критических индексов, которые служат универсальными показателями состояния макроструктурной геометрии системы, зависящими лишь от размерности пространства.

Следовательно, если не учитывать детального строения системы, а рассматривать ее с позиции укрупненных скоррелированных кластерных областей, то в интервале размера L ($R > L > l$, l – характерное расстояние между единичными элементами системы, R – радиус корреляции) проявляется масштабная инвариантность (скейлинг), определяющаяся геометрическим подобием кластерных структур на различных масштабах наблюдения. При $L > R$ система рассматривается как однородная среда, состоящая из набора ячеек размером R .

В подобном рассмотрении следует отметить наиболее известные скейлинговые соотношения. Радиус корреляции определяется выражением

$$R \propto |\varepsilon|^{-\nu}, \quad (3.9)$$

где $\varepsilon = (\nu - \nu_c)/\nu_c$, ν – критический индекс радиуса корреляции. При $\varepsilon < 0$ величина R характеризует размер конечных кластеров, при $\varepsilon > 0$ – размер ячеек перколяционного кластера. Полное число всех кластеров N_{cl} составляет

$$N_{cl} - N_r \propto |\varepsilon|^{2-\alpha} \quad (\varepsilon < 0, \varepsilon > 0), \quad (3.10)$$

N_r – фоновая функция.

Мощность бесконечного кластера (доля частиц, принадлежащих бесконечному кластеру)

$$P_\infty \propto \varepsilon^\beta \quad (\varepsilon > 0), \quad (3.11)$$

где β – критический индекс мощности бесконечного кластера. Среднее число частиц в конечных кластерах (обобщенная восприимчивость)

$$S \propto |\varepsilon|^{-\gamma}, \quad (\varepsilon < 0, \varepsilon > 0), \quad (3.12)$$

γ – критический индекс восприимчивости.

Обобщенные теплоемкость C и электропроводность I находятся из соотношений

$$C \propto |\varepsilon|^{-\alpha}, \quad (\varepsilon < 0, \varepsilon > 0), \quad I \propto \varepsilon^t, \quad (\varepsilon > 0), \quad (3.13)$$

α и t – критические индексы теплоемкости и электропроводности соответственно.

Обобщенная упругость композита (твердые частицы в твердой матрице) составляет

$$E \propto \varepsilon^t \quad (\varepsilon > 0), \quad (3.14)$$

для материала, состоящего из твердых частиц промежутки между которыми пусты или заполнены неупругим веществом

$$E \propto \varepsilon^T \quad (\varepsilon > 0), \quad (3.15)$$

где T – критический индекс упругости.

Критические (термодинамические) индексы ν , β , γ и α хорошо изучены в теории фазовых переходов второго рода. Для двумерной модели Изинга ($d = 2$) они имеют точные числовые значения (табл. 3.1). В классической области ($d \geq 6$) индексы остаются неизменными.

Т а б л и ц а 3.1

Зависимость критических индексов от размерности пространства

d	Модель перколяции	Модель Изинга	3	6
	2	2		
ν	$\frac{4}{3}$	1	$0,8 \div 0,9$	$\frac{1}{2}$
β	$\frac{5}{36}$	$\frac{1}{8}$	$0,39 \div 0,4$	1
γ	$\frac{43}{18}$	$\frac{7}{4}$	$\approx 1,8$	1
t	$1,29 \div 1,33$		$1,6 \div 1,8$	3
T	$3,3 \div 3,6$		$\approx 3,55$	4

Из гипотезы скейлинга вытекают известные соотношения подобия

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad d\nu = 2\beta + \gamma. \quad (3.16)$$

Здесь эффективно используется метод двух независимых фиксированных показателей (например, β и γ), тогда как остальные свободные показатели находятся из соотношений подобия. Следует отметить, что существует много других критических показателей, имеющих свою специфику применения.

В свою очередь, показатели t и T не нашли отражения в теории фазовых переходов и имеют значение лишь в теории перколяции. Связь между перколяционным t и термодинамическим ν критическими показателями де Жен [80] определил в форме уравнения

$$t = 1 + \nu(d - 2). \quad (3.17)$$

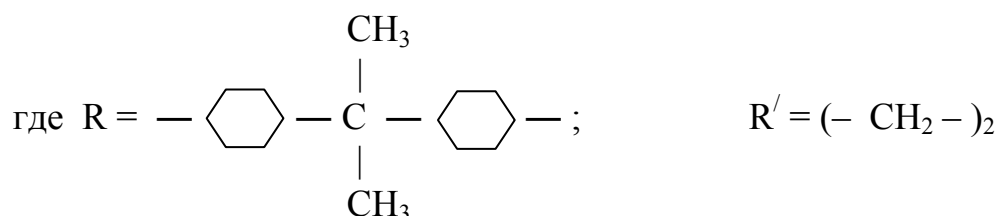
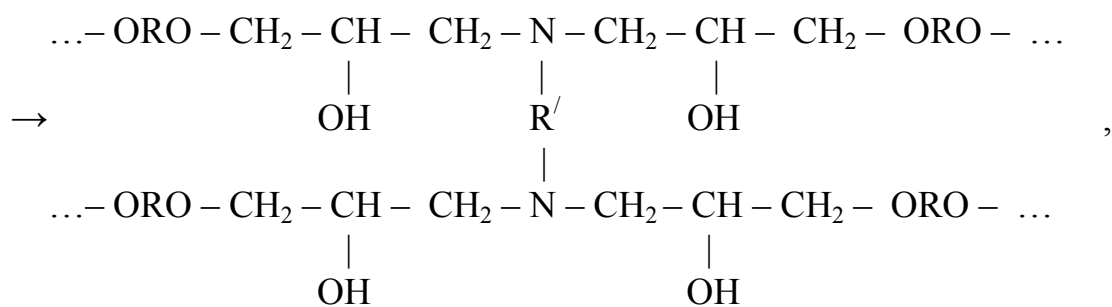
Аналогичную зависимость для показателя T Уэбман установил в виде

$$T = d\nu + 1. \quad (3.18)$$

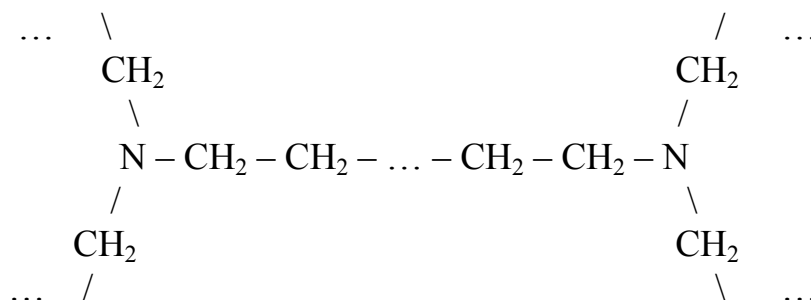
Совместное решение последних равенств дает

$$T = t + 2\nu. \quad (3.19)$$

Таким образом, перколяционные индексы t и T могут быть вычислены методом двух независимых показателей, с использованием соотношений (3.16) – (3.19).



Диэтиленetriамин взаимодействует с эпоксидной смолой по тому же механизму, что и этилендиамин, с образованием сшивок



За время отверждения пузырьки воздуха, вовлеченного в композитную смесь при ее перемешивании, не успевают выйти наружу, что приводит к образованию высокопористой структуры (рис.4.1).

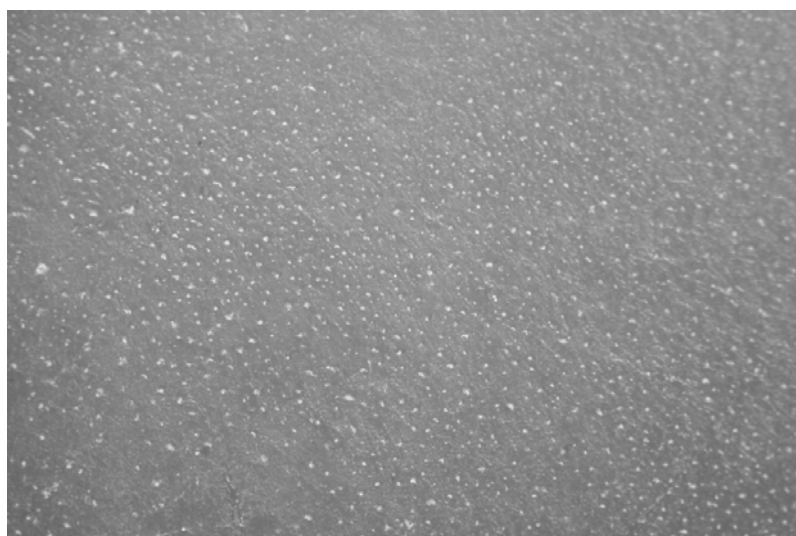


Рис. 4.1. Микроструктура образца из эпоксидного полимера (x70): эпоксидная смола ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 16 мас.ч.

При недостаточном количестве отвердителя в объеме композита остается незаполимеризованной часть эпоксидного мономера, которую следует рассматривать как отдельную фазу, распределенную в виде дисперсных включений в структуре материала.

С увеличением содержания отвердителя до 16 мас.ч. повышается степень сшивания эпоксидного мономера, что приводит к росту динамического модуля упругости (рис.4.2). Дальнейший рост количества полиэтиленполиамина приводит к тому, что в структуре материала в виде отдельной фазы выделяется остаток непрореагировавшего отвердителя. Поскольку отвердитель является более низкомолекулярным веществом, по сравнению с эпоксидным олигомером, его фазовое присутствие в виде дисперсных включений, приводит к снижению динамического модуля упругости.

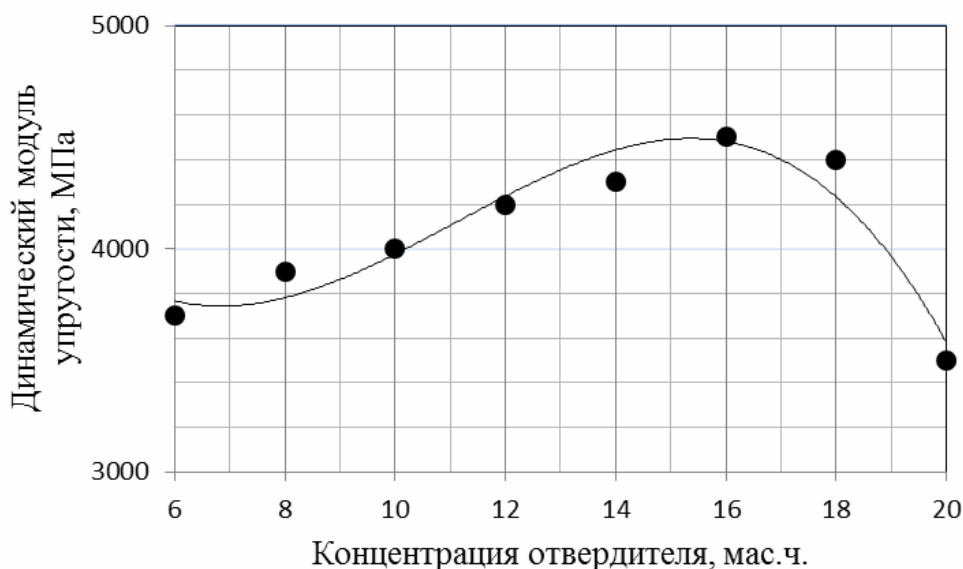


Рис. 4.2. Влияние количества отвердителя на упругие свойства эпоксидной матрицы

С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена полиномиальная модель, позволяющая прогнозировать динамический модуль упругости в зависимости от изменения концентрации отвердителя:

$$E_d(k) = -2,4306k^3 + 80,952k^2 - 766,47k + 5976,2, \quad (4.1)$$

где E_d – динамический модуль упругости, МПа; k – концентрация отвердителя, мас.ч.

Установлена зависимость влияния термообработки на упругие свойства матричных композитов при постоянной температуре $t=120^\circ\text{C}$ (рис.4.3). Как видно из экспериментального графика зависимости $E_d(t)$ изменяется

экстремально от возрастания к спаду в связи с чем, модель, позволяющая прогнозировать данную зависимость, имеет полиномиальный вид:

$$E_d(t) = -0,0429t^2 + 12,75t + 3950, \quad (4.2)$$

где t – время термообработки, мин.

Для получения изделий из полимерных композитов, эксплуатирующихся в условиях ударных динамических нагрузок, важным показателем является ударная вязкость (А).

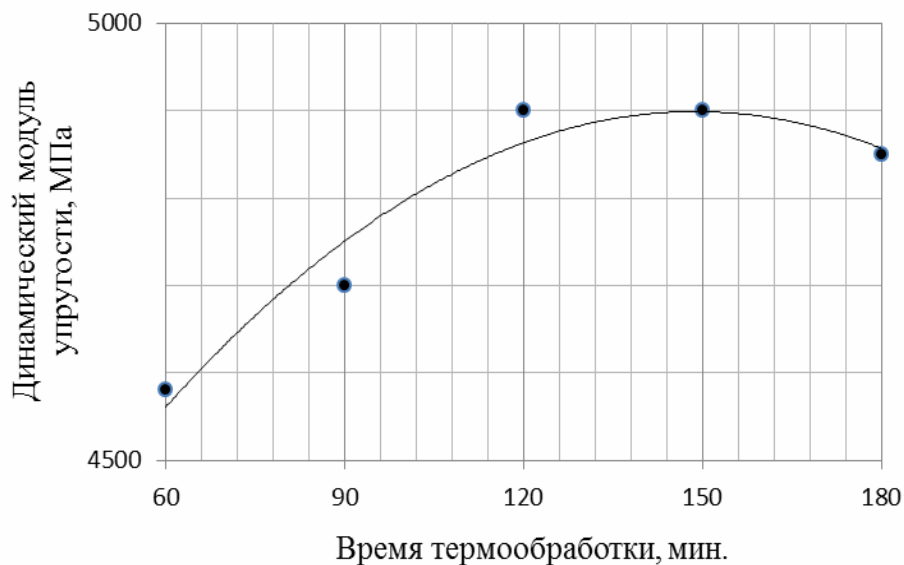


Рис. 4.3. Влияние термообработки на упругие свойства матричных композитов ($k=0,16$)

Результаты экспериментальных исследований влияния концентрации отвердителя ПЭПА на ударную вязкость эпоксидного композиционного материала представлены на рис. 4.4.

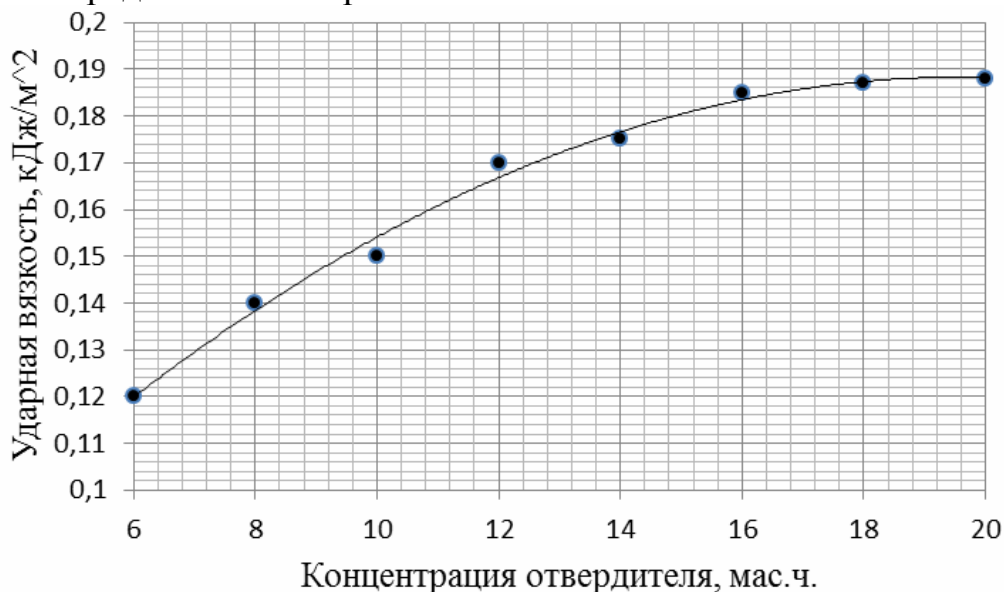


Рис. 4.4. Влияние концентрации отвердителя ПЭПА на ударную вязкость эпоксидного композиционного материала

С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена полиномиальная модель, позволяющая прогнозировать ударную вязкость в зависимости от изменения концентрации отвердителя:

$$A(k) = 0,0004k^2 + 0,0144k + 0,0464, \quad (4.3)$$

где A – ударная вязкость, кДж/м².

На рис.4.5 представлены результаты исследований влияния времени термообработки на ударную вязкость.

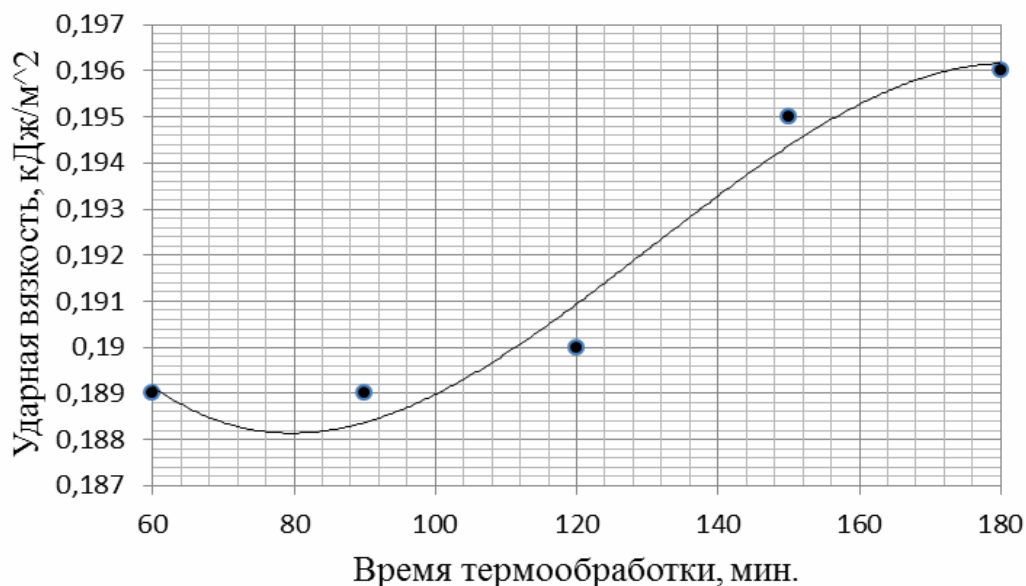


Рис. 4.5. Влияние термообработки на ударную вязкость эпоксидных композитов ($k=0,16$)

В результате анализа приведенных графиков зависимостей установлено, что время термообработки не существенно влияет (менее 1 %) на ударную вязкость матричных эпоксидных композитов. С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена зависимость $A(t)$:

$$A(t) = -2E - 08t^3 + 6E - 0,6t^2 - 0,0007t + 0,2108. \quad (4.4)$$

Оптимальное количество отвердителя, при котором эпоксидная матрица имеет высокие деформационно-прочностные свойства, составляет 16 мас.ч.

Результаты экспериментальных исследований полиэфирных матричных композитов представлены на рис.4.6–4.8. В качестве компонентов использовали полиэфирную смолу 540-М 888, в рецептуре варьировали отвердителем – пероксидом №1, свойства компонентов представлены в разд. 2.

Концентрационная зависимость $E_d(k)$ имеет экстремальный характер от возрастания к спаду. Данный эффект объясняется следующим – при недостаточном количестве отвердителя в объеме композита остается часть пероксида №1, который следует рассматривать как отдельную фазу, распределенную в виде включений в структуре матрицы.

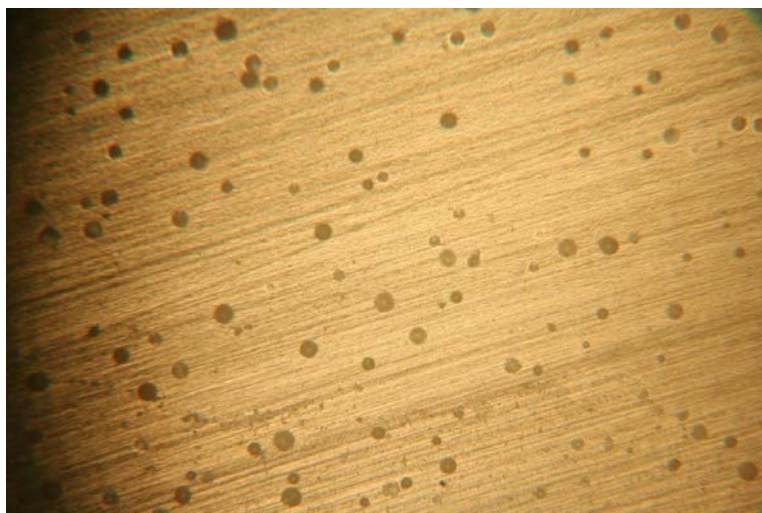


Рис. 4.6. Микроструктура образца из полиэфирного полимера (x100): полиэфирная смола 540 М 888 – 100 мас.ч.; пероксид №1 – 4,5 мас.ч.

С увеличением отвердителя повышается степень сшивания композита, что приводит к росту динамического модуля упругости. Дальнейшее увеличение пероксида способствует образованию отдельной пластифицирующей фазы в виде остатка непрореагировавшего отвердителя, т.к. пероксид является более низкомолекулярным веществом по сравнению с полимерной смолой, его фазовое присутствие в виде включений приводит к снижению динамического модуля упругости.

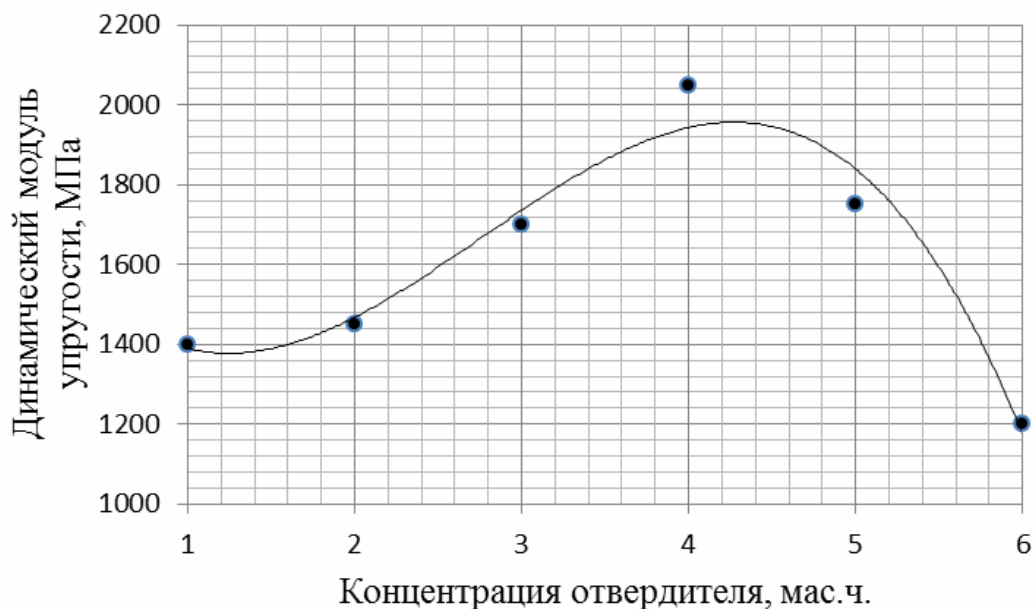


Рис. 4.7. Влияние концентрации отвердителя на динамический модуль упругости полиэфирной матрицы

С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена зависимость $E_d(k)$:

$$E_d(k) = -41,667k^3 + 344,64k^2 - 663,69k + 1750. \quad (4.5)$$

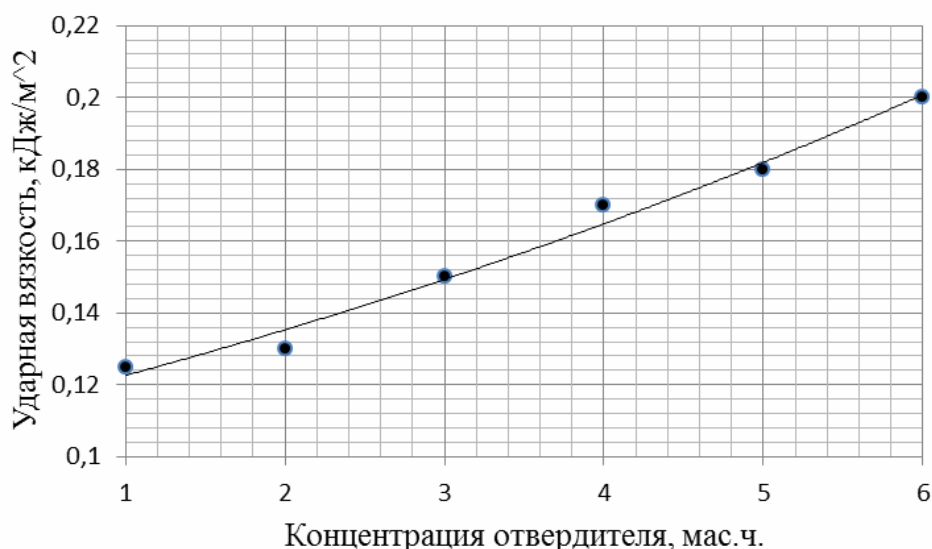
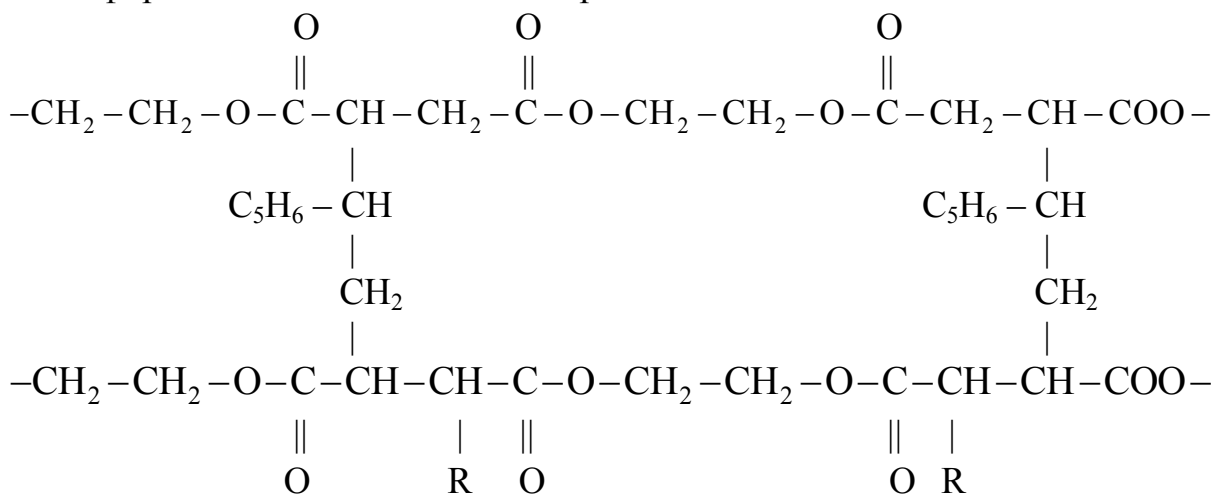


Рис. 4.8. Влияние концентрации отвердителя на ударную вязкость полиэфирной матрицы

С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена экспоненциальная модель, позволяющая прогнозировать ударную вязкость в зависимости от изменения концентрации отвердителя:

$$A(k) = 0,1111e^{0,0986k} . \quad (4.6)$$

Рассмотрим, каким образом изменяется во времени нагрузка и работа в процессе разрушения композитов при ударе, вызывающем изгиб образца. В конкретном случае выделяют два этапа. Первый этап характеризуется упругим поведением образца, на втором – происходит быстрое развитие трещин, которое сопровождается падением нагрузки. С учетом вышесказанного и рис. 4.8 можно сделать вывод, что увеличение концентрации отвердителя, сопровождающееся повышением степени сшиваемости полимерной системы, способствует усилению упругой вязкости композитов на всем исследуемом интервале варьирования k . Механизм взаимодействия полиэфирной смолы 540-М 888 с пероксидом №1 имеет вид:



В машиностроении для получения футеровочных материалов широкое распространение нашли композиты на основе полиуретанов, обладающих высокими коррозионными физико-механическими свойствами.

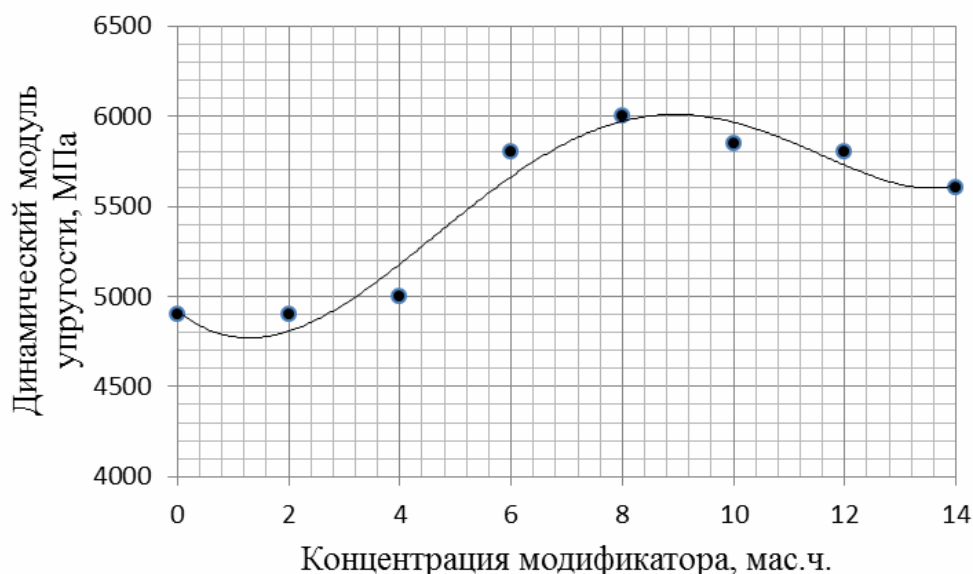


Рис. 4.9. Влияние концентрации комплексного модификатора на динамический модуль упругости эпоксиполиуретановой матрицы

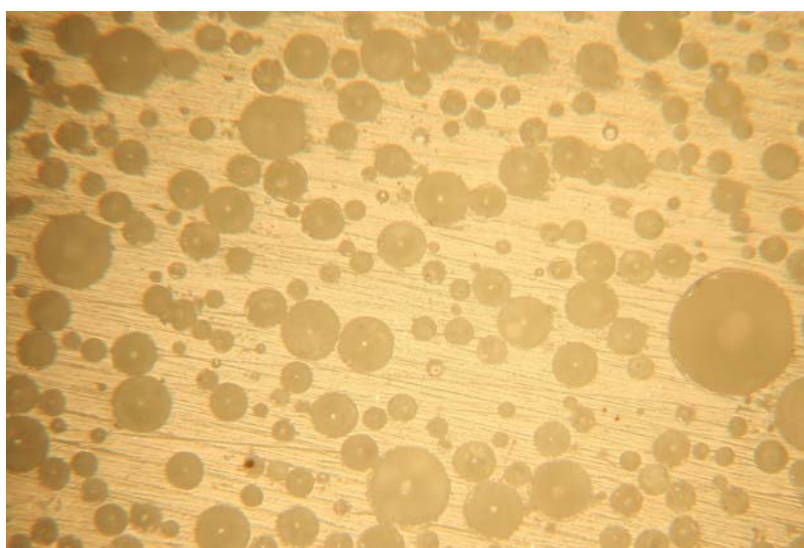


Рис. 4.10. Микроструктура образца из эпоксиполиуретанового полимера (x100):
ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 10 мас.ч.;
Сарэл А-04 – 5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 5 мас.ч.

Для получения эпоксиполиуретановых композиционных материалов приготавливали полимерную смесь, состоящую из двух различных по составу растворов – первый состоял из эпоксидной смолы ЭД-20 и Сарэл А-04, во второй входили следующие компоненты: Сарэл Б-04 и полиэтиленполиамин (16 мас.ч.). Затем полученные растворы перемешивали. В рецептуре варьировали концентрацией Сарэл А-04 и Сарэл Б-04. Дозирова-

ние компонентов проводили в равных пропорциях. Результаты экспериментальных исследований влияния концентрации комплексного отвердителя на упругие свойства получаемых композитов представлены на рис.4.9. При смешивании эпоксидной смолы с простым полиэфиром (Сарэл А-04) химического взаимодействия не происходит, а идет взаимное межпачечное проникновение компонентов полимерной смеси (рис.4.10). В дальнейшем простой полиэфир выступает в роли пластифицирующей фазы и способствует повышению ударной вязкости композитной системы (рис.4.11).

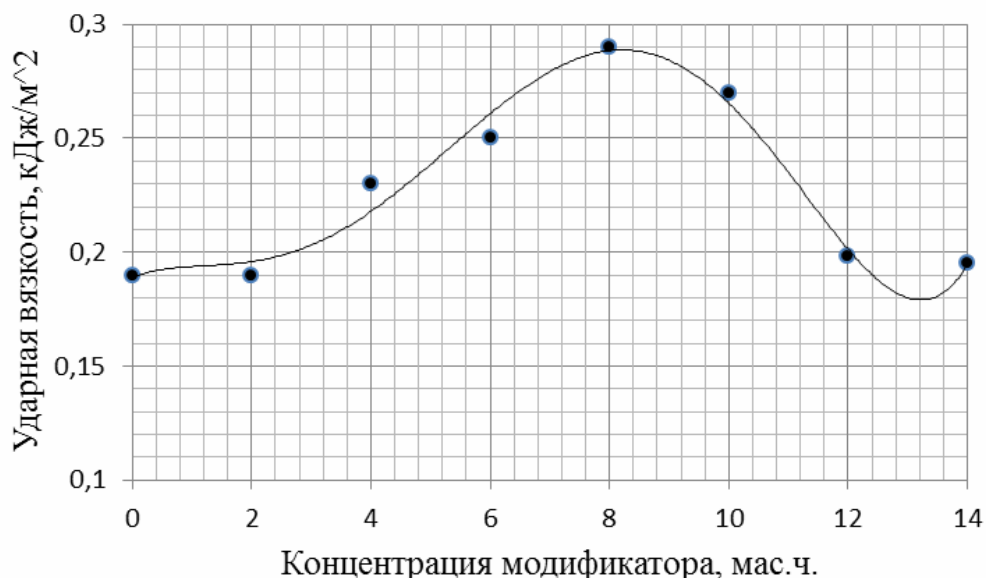
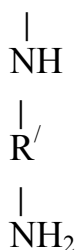
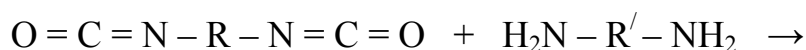
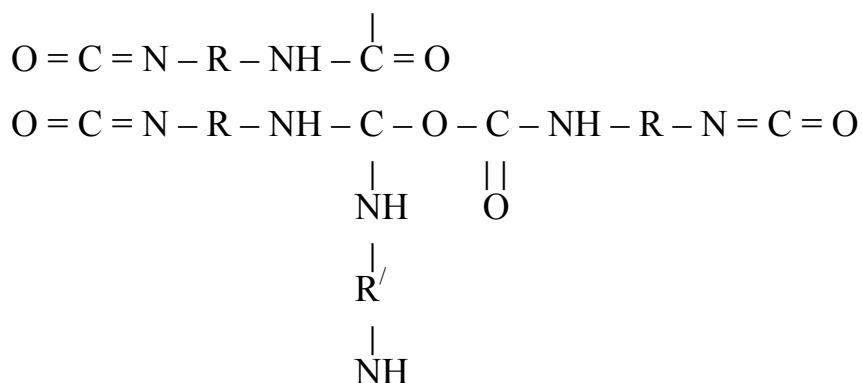
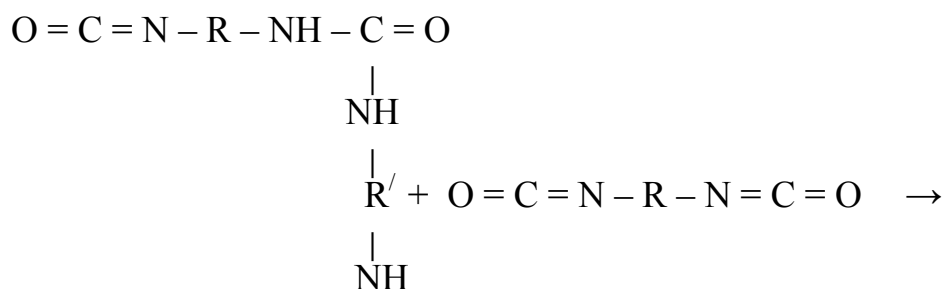
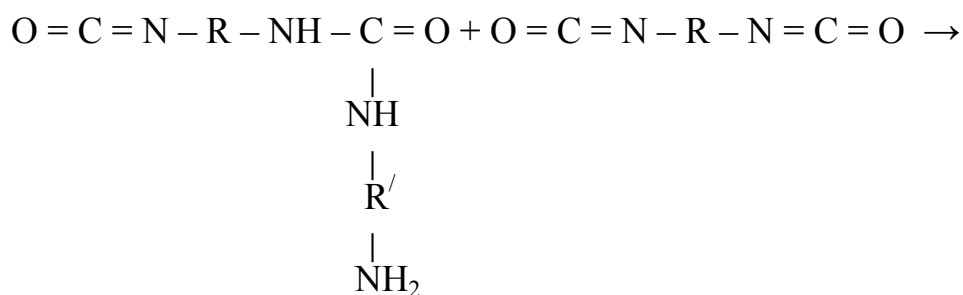


Рис. 4.11. Влияние концентрации комплексного модификатора на ударную вязкость эпоксиполиуретановой матрицы

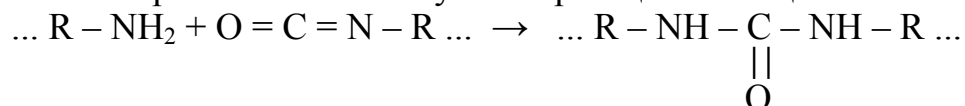
Часть непрореагировавшего отвердителя вступает в реакцию с эпоксидной смолой по известной схеме.

В результате химической реакции полиэтиленполиамина с полиизоцианатом образуется гель-фракция, которая в дальнейшем выступает в роли дополнительного источника диссипации энергии удара. Химическое взаимодействие, возникающее при перемешивании полиэтиленполиамина с полиизоцианатом, имеет следующий вид:

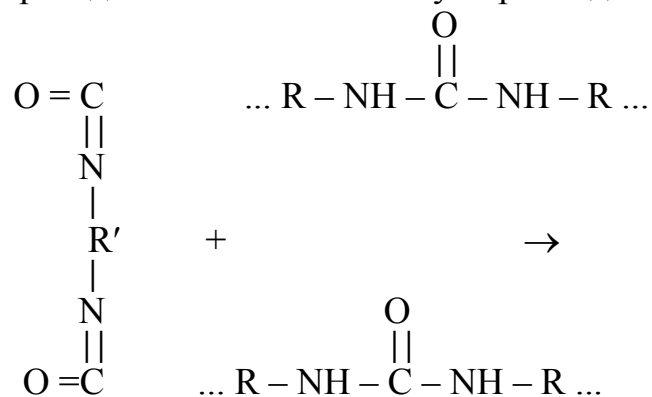


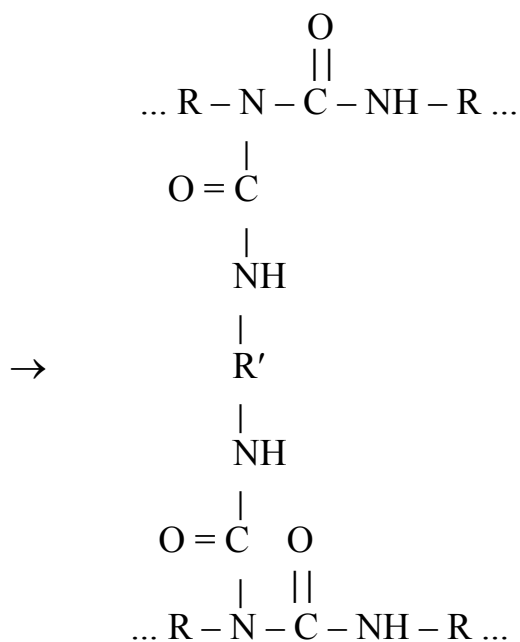


Также первичный амин вступает в реакцию с изоцианатными группами:



Продуктом реакции является замещенный карбамид, содержащий подвижный атом водорода при атоме азота и способный взаимодействовать с полиизоцианатом, что приводит к так называемому карбамидному сшиванию:





Как видно из экспериментального графика зависимости $E_d(t)$ изменяется экстремально от возрастания к спаду в связи с чем, модель, позволяющая прогнозировать данную зависимость, имеет полиномиальный вид:

$$E_d(k) = 0,0165k^5 - 0,102k^4 - 8,2304k^3 + 110,83k^2 - 243,74k + 4918. \quad (4.7)$$

С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена модель, позволяющая прогнозировать зависимость ударной вязкости от концентрации модификатора:

$$A(k) = 1E - 0,5k^5 - 0,0003k^4 + 0,0003k^3 - 0,0082k^2 + 0,0104k + 0,1889. \quad (4.8)$$

4.2. Влияние усиливающих дисперсных наполнителей на деформационно-прочностные свойства композиционных материалов

Введение в полимерную матрицу наполнителя приводит к существенному изменению её упругих показателей [88–94].

Для создания конструкционных композитов с высокими деформационно-прочностными характеристиками необходимо исследовать влияние различных усиливающих наполнителей, хорошо смачивающихся полимерным связующим (маршалит, диабаз) на изменение упругих показателей получаемых композитов.

Анализировали полученные экспериментальные зависимости изменения динамического модуля упругости (E_d) и ударной вязкости (A) от объёмного содержания различных наполнителей (v).

Производили наполнение оптимизированной эпоксиполиуретановой матрицы, для которой исходными компонентами явились: эпоксидная смола ЭД-20 (100 мас.ч.), Сарэл А-04 (8 мас.ч.), Сарэл Б-04 (8 мас.ч.), наполнители маршалит и диабаз, свойства которых представлены в главе 2.

Одним из основных показателей свойств полимерных композитов является динамический модуль упругости (E_d).

Применение наполнителей из высокомодульных материалов – усиливающих наполнителей приводит к эффективному повышению упругости композитов (рис. 4.12, 4.13) на определённом интервале наполнения.



Рис. 4.12. Влияние объемного содержания маршалита на динамический модуль упругости эпоксиполиуретанового композита



Рис. 4.13. Влияние объемного содержания диабаза на динамический модуль упругости эпоксиполиуретанового композита

Экстремальный характер изменения $E_d(\nu)$ композитов объясняется следующими факторами.

Во-первых, часть внешней колебательной нагрузки воспринимается частицами наполнителя, обладающими более высоким модулем упругости, чем полимерная матрица.

Во-вторых, наличие частиц наполнителя в эпоксидном композите приводит к возникновению в структурной системе внутреннего ван-дер-ваальсового поля, вызывающего упорядочение и ориентацию структуры матрицы, то есть, матрица в граничном слое у поверхности дисперсных частиц наполнителя переходит в структурно-упорядоченное состояние; в процессе кластерообразования образуется ориентационно-упрочнённая фаза матрицы, собственная упругость и жёсткость которой выше, чем у объёмной матрицы.

В-третьих, наполнитель способствует образованию в эпоксидном композите трёхмерной структуры, более эффективно передающей внешние усилия на все частицы наполнителя. При этом образуется гетерогенная система «наполнитель-полимер», модуль упругости которой, в целом, выше модуля упругости полимерной матрицы.

Снижение динамического модуля упругости в интервале $\nu=0,7\div 0,8$ связано с недостатком полимерного связующего, самсшивающего частицы усиливающего наполнителя. Данный эффект сопровождается образованием высокопористой структуры композита (рис.4.14).



Рис. 4.14. Микроструктура образца из эпоксиполиуретанового композита, наполненного маршалитом ($\times 70$):
ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 16 мас.ч.;
Сарэл А-04 – 4 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 4 мас.ч.

Одной из важнейших характеристик наполненных КМ, используемых для получения футеровки, является ударная вязкость. На рис.4.15, 4.16 представлены экспериментальные исследования влияния наполнителей на ударную вязкость эпоксиполиуретановых композитов.

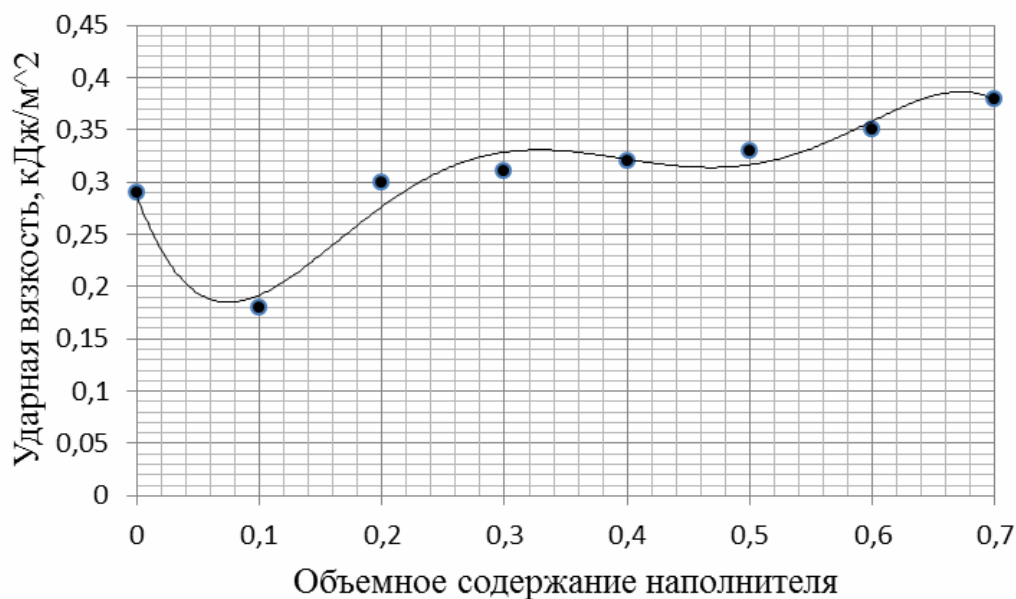


Рис. 4.15. Влияние объемного содержания маршалита на ударную вязкость эпоксиполиуретанового композита

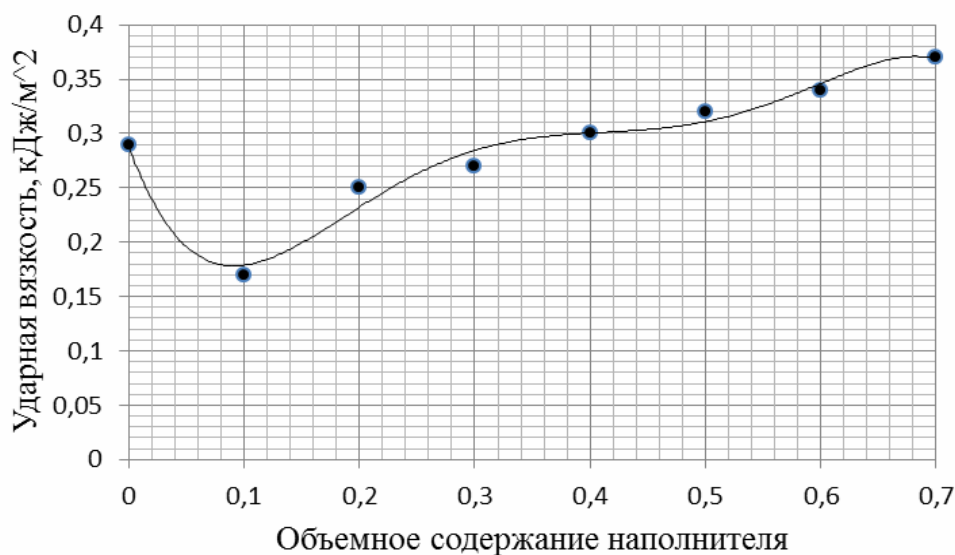


Рис. 4.16. Влияние объемного содержания диабаз на ударную вязкость эпоксиполиуретанового композита

С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена прогностическая зависимость $A(v)$:

$$A(v) = -83,974v^5 + 161,92v^4 - 111,68v^3 + 32,454v^2 - 3,2403v + 0,2877. \quad (4.9)$$

С использованием корреляционно-регрессионного анализа получена прогностическая зависимость $A(\nu)$:

$$A(\nu) = -54,808\nu^5 + 109,27\nu^4 - 79,352\nu^3 + 25,14\nu^2 - 2,9195\nu + 0,2883. \quad (4.10)$$

Характер изменения ударной вязкости от объемного содержания ма- рашалита и диабаз аналогичен и объясняется следующими факторами: в интервале наполнения $\nu=0\div 0,1$ происходит снижение ударной вязкости, связанное с возникновением трещин на границе раздела наполнителя и полимерной матрицы. В связи с различием коэффициентов линейного термического расширения наполнителя и полимерной матрицы внутри композитного материала возникает остаточное напряжение, приводящее к снижению ударной вязкости КМ. Увеличение ν от 0,1 до 0,7 сопровождается ростом A на всем исследуемом интервале варьирования наполнителя, связанным с возникновением кластерных образований и решетчатых упаковок из частиц наполнителя в объеме композита.

4.3. Влияние объёмного содержания наполнителей на упругие и вибро-, звукопоглощающие свойства полимерных композитов

Введение в полимерную матрицу наполнителя приводит к существенному изменению её упругих и вибро-, звукопоглощающих показателей [19, 75].

Для создания эффективных вибро-, звукопоглощающих композитов с высокими упругими характеристиками необходимо исследовать влияние различных наполнителей на изменение демпфирующих, звукопоглощающих и деформационных показателей получаемых композитов, как хорошо смачиваемых полимерными связующими, так называемых, усиливающих наполнителей (диабаз, отходы литейного производства), так и плохо смачиваемых – пористых наполнителей (керамзит, аэросил).

Анализировались полученные экспериментальные зависимости изменения коэффициента потерь (Q^{-1}), коэффициента звукопоглощения (K_3), динамического модуля упругости (E_d) от объёмного содержания различных наполнителей (ν), что отражено в последующем.

Производилось наполнение оптимизированных эпоксидных и полиэфирных матричных материалов (табл. 4.1), для которых исходными компонентами служили наполнители, свойства и состав которых представлены в разд. 2. В рецептуре варьировали объёмным содержанием ν наполнителя.

Результаты экспериментальных исследований влияния наполнителей на демпфирующие свойства КМ представлены на рис. 4.17 – 4.19.

Составы композитных материалов

№ состава	Состав полимерной матрицы
1	540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.
2	ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.
3	ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.

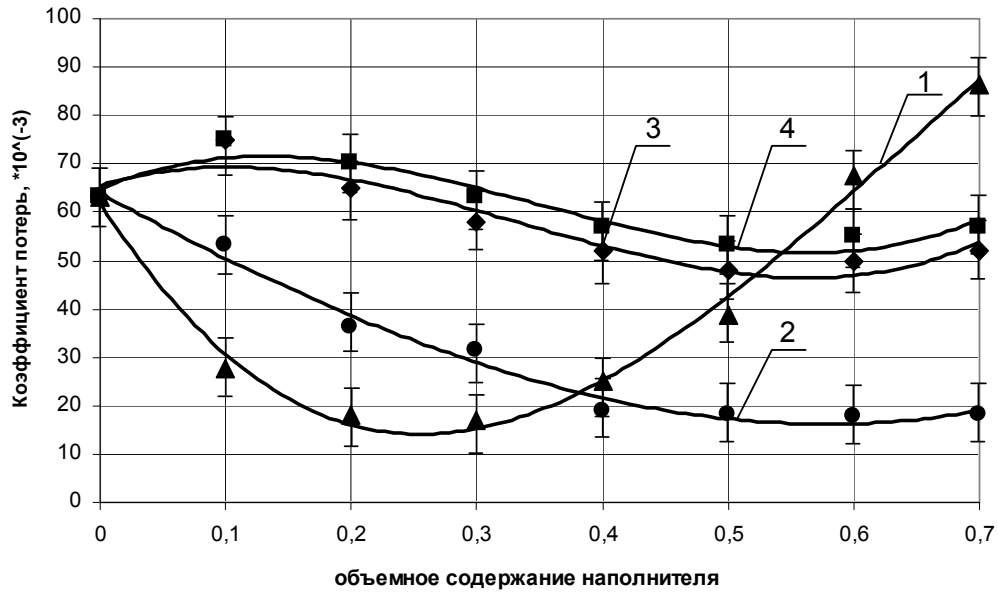


Рис. 4.17. Влияние объемного содержания наполнителей на Q^{-1} полимерной матрицы (состав 1):
1 – ОЛП; 2 – керамзит; 3 – диабаз; 4 – аэросил

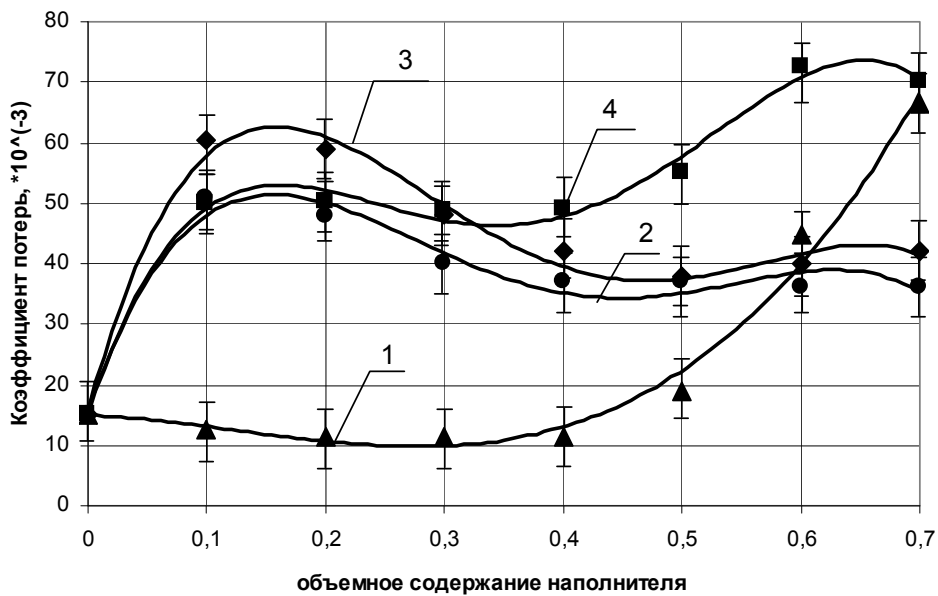


Рис. 4.18. Влияние объемного содержания наполнителей на Q^{-1} полимерной матрицы (состав 2):
1 – ОЛП; 2 – керамзит; 3 – диабаз; 4 – аэросил

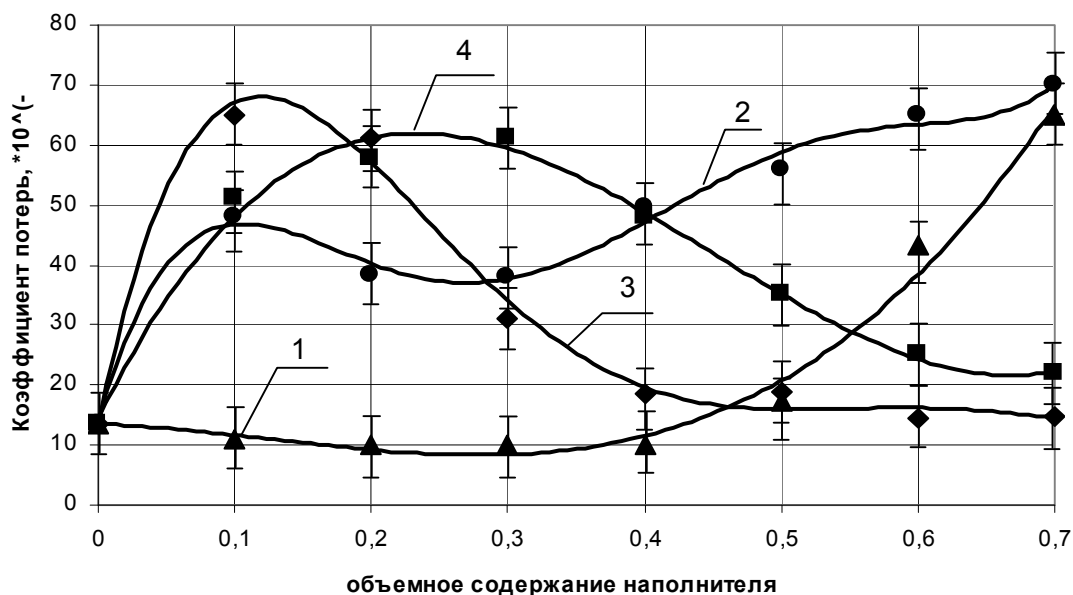


Рис. 4.19. Влияние объемного содержания наполнителей на Q^{-1} полимерной матрицы (состав 3): 1 – ОЛП; 2 – керамзит; 3 – диабаз; 4 – аэросил

Анализ зависимостей Q^{-1} от Φ выявил экстремальный характер их изменения. Снижение Q^{-1} , например, для состава №1 на начальном этапе наполнения объясняется тем, что дисперсные частицы наполнителя обладают меньшей вибропоглощающей способностью, чем эпоксидная матрица. Поэтому введение наполнителя приводит к ослаблению демпфируемости всей композитной системы. Однако, в интервале наполнения, близком к предельному, происходит усиление вибропоглощающих свойств композитов. Это связано, прежде всего, с микроструктурой получаемых КМ и ростом порообразования композитной системы.

Появление пор в структуре материала приводит к концентрации напряжения в области контакта частиц наполнителя (в агрегатах закапсулированных частиц) [1, 19], что способствует нарушению связей и инициирует проскальзывание частиц, сопровождающееся усилением вибропоглощающих и звукопоглощающих свойств КМ (рис. 4.20–4.27). В результате появляется новый механизм диссипации энергии – её рассеяние при проскальзывании частиц наполнителя относительно друг друга [19], подтверждающийся законом трения скольжения Амонтона, согласно которому

$$\frac{|q(x, y)|}{p(x, y)} = \frac{|Q|}{P} = \mu, \quad (4.11)$$

где μ – постоянный коэффициент трения скольжения, значение которого определяется свойствами материалов и физическими условиями на поверхности контакта; $q(x, y)$ и Q – соответственно касательные напряжения и сосредоточенная сила в области контакта; $p(x, y)$ и P – соответственно нормальное давление и нормальная сила в области контакта.

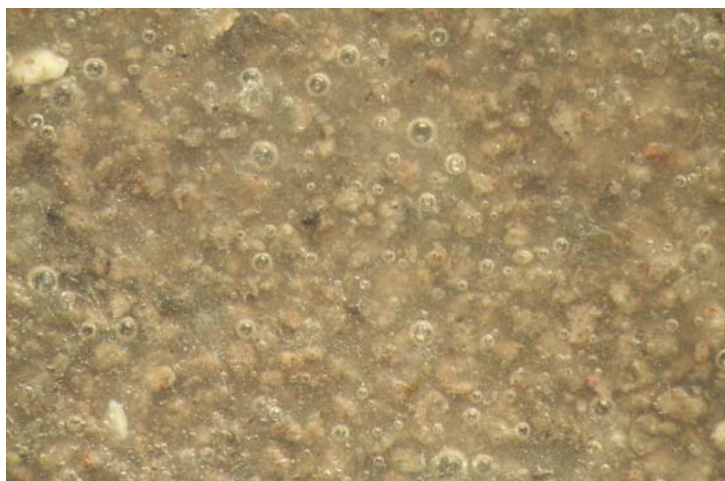


Рис. 4.20. Микроструктура полиуретанового композита, наполненного ОЛП (x 70)

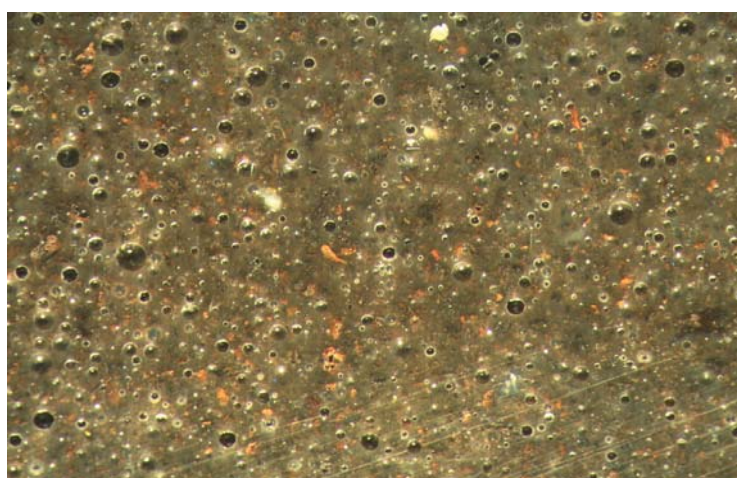


Рис.4.21. Микроструктура эпоксидного композита, наполненного керамзитом (x 70)

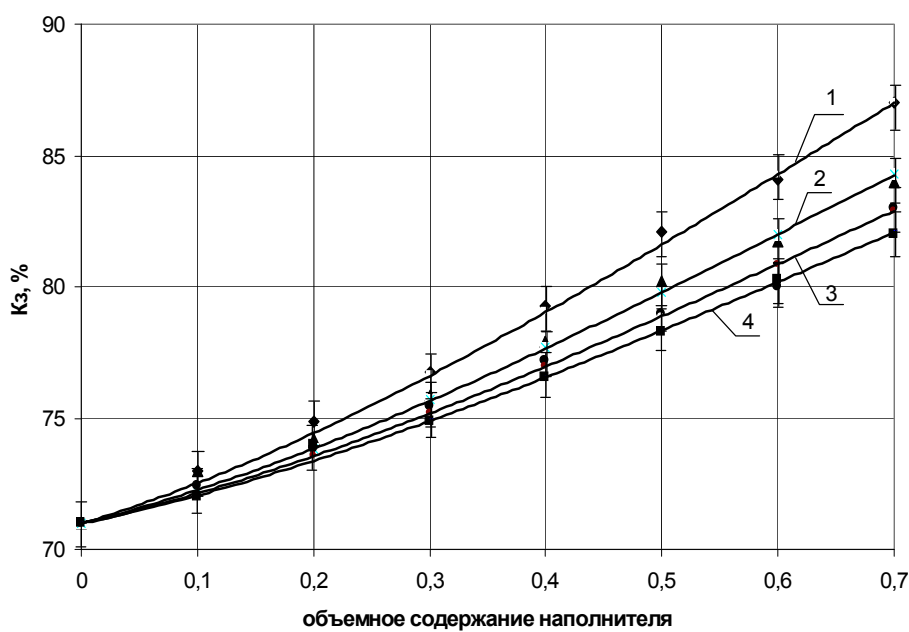


Рис.4.22. Влияние объёмного содержания наполнителей на K_z полимерной матрицы (состав 2) при частоте нагружения 1600 Гц:
1 – керамзит; 2 – аэросил; 3 – ОЛП; 4 – диабаз

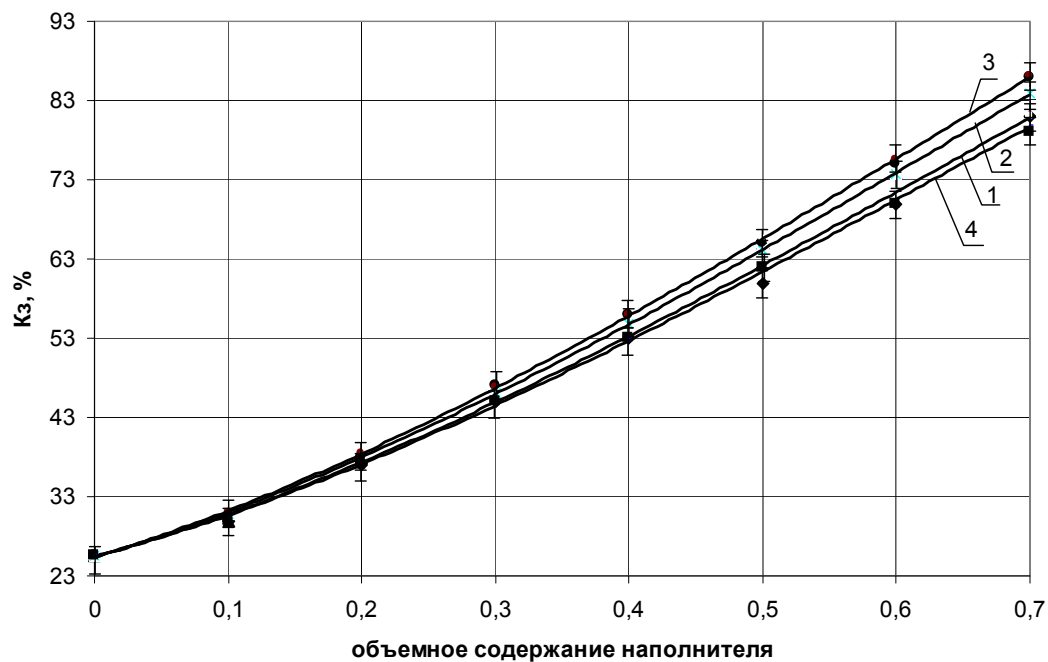


Рис.4.23. Влияние объёмного содержания наполнителей на K_3 полимерной матрицы (состав 1) при частоте нагружения 1600 Гц: 1 – керамзит; 2 – аэросил; 3 – ОЛП; 4 – диабаз

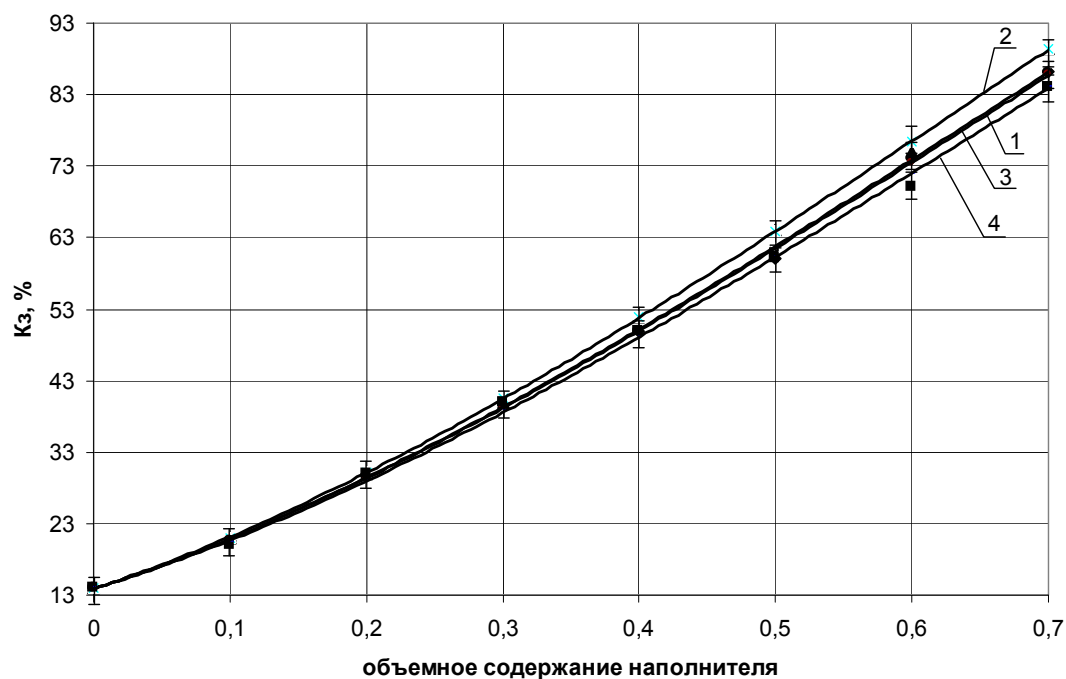


Рис.4.24. Влияние объёмного содержания наполнителей на K_3 полимерной матрицы (Состав 3) при частоте нагружения 1600 Гц: 1 – керамзит; 2 – аэросил; 3 – ОЛП; 4 – диабаз

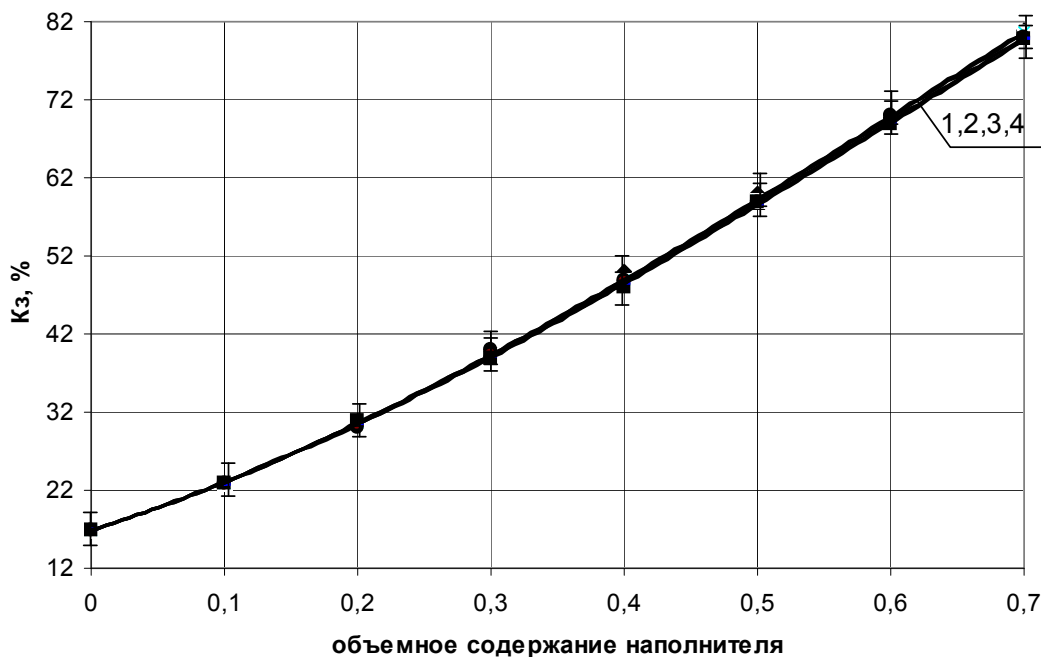


Рис.4.25. Влияние объемного содержания наполнителей на K_3 полимерной матрицы (состав 2) при частоте нагружения 1250 Гц:
1 – керамзит; 2 – аэросил; 3 – ОЛП; 4 – диабаз

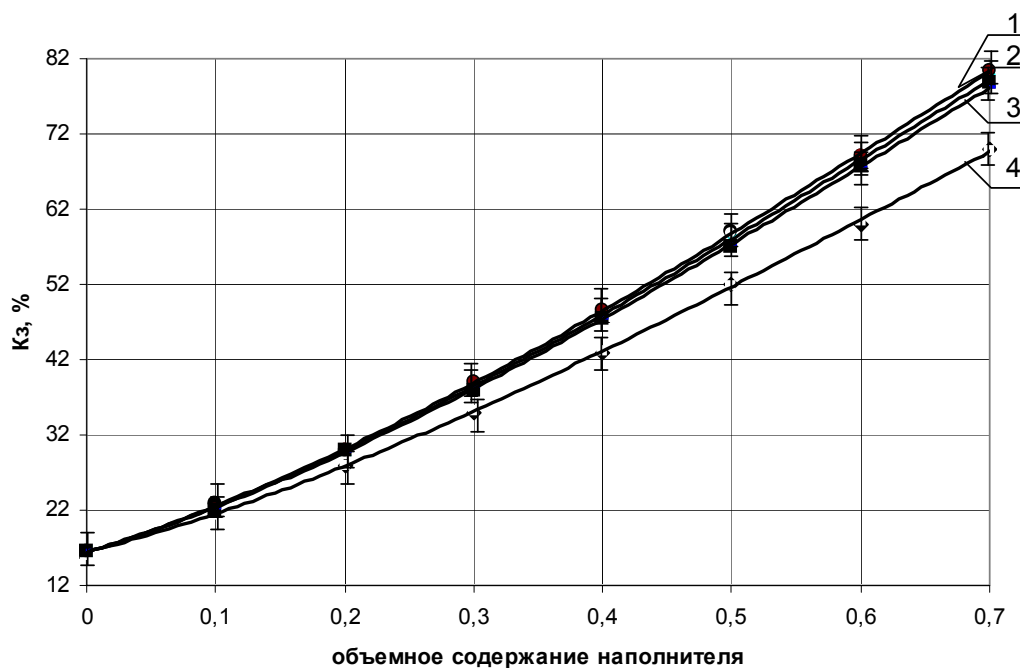


Рис.4.26. Влияние объемного содержания наполнителей на K_3 полимерной матрицы (состав 1) при частоте нагружения 1250 Гц:
1 – ОЛП; 2 – аэросил; 3 – диабаз; 4 – керамзит

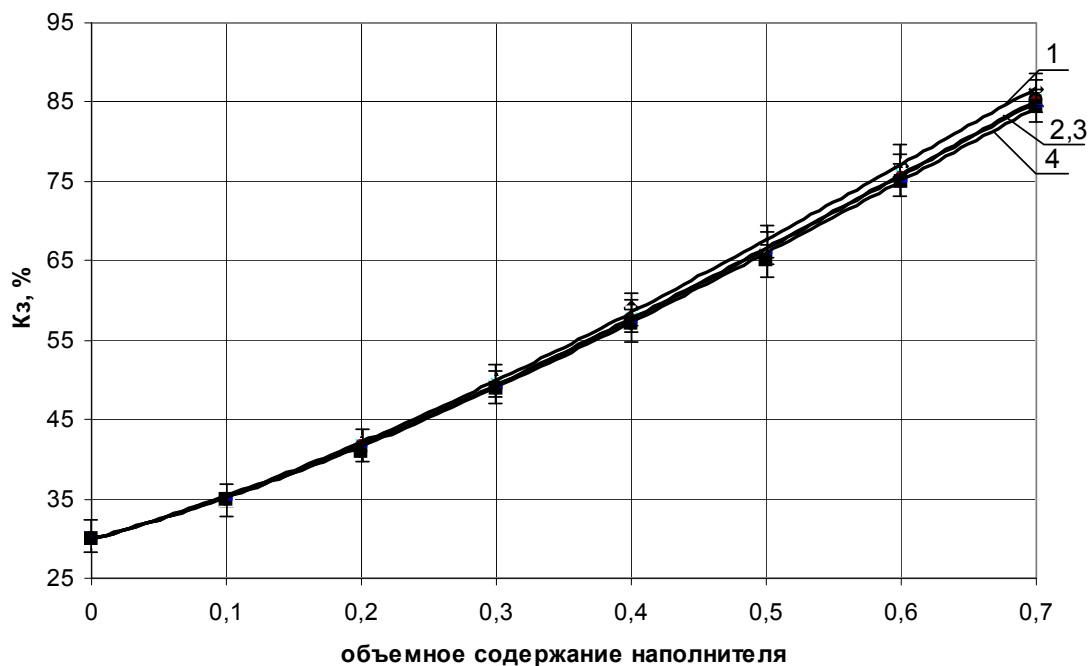


Рис.4.27. Влияние объемного содержания наполнителей на K_z полимерной матрицы (состав 3) при частоте нагружения 1250 Гц: 1 – керамзит; 2 – аэросил; 3 – ОЛП; 4 – диабаз

Проведённые исследования позволили установить экспериментальные и аналитические концентрационные зависимости перечисленных звукопоглощающих характеристик от объёмного содержания наполнителей.

Результаты исследований упругих свойств анализируемых дисперсно-наполненных композитов представлены на рис. 4.28–4.30.

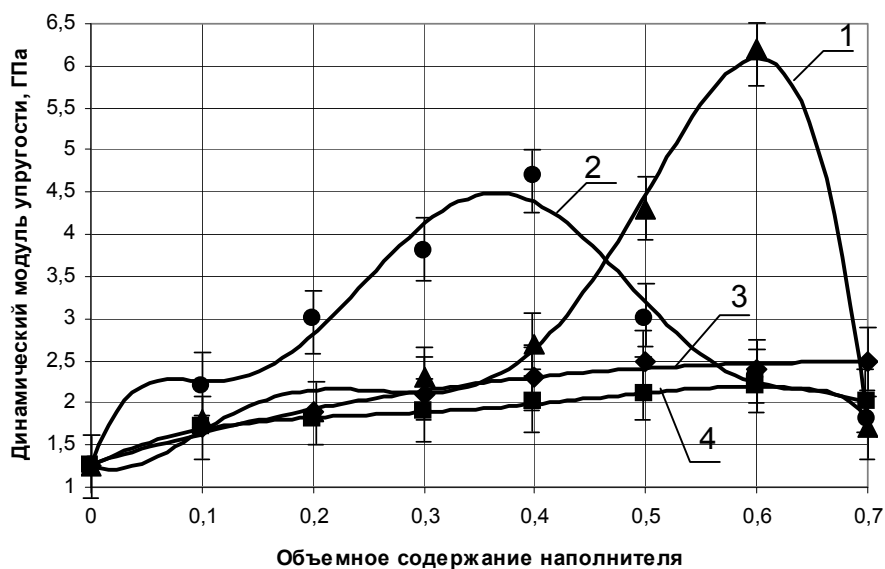


Рис.4.28. Влияние объемного содержания наполнителей на E_d полимерной матрицы (состав 1): 1 – ОЛП; 2 – керамзит; 3 – диабаз; 4 – аэросил

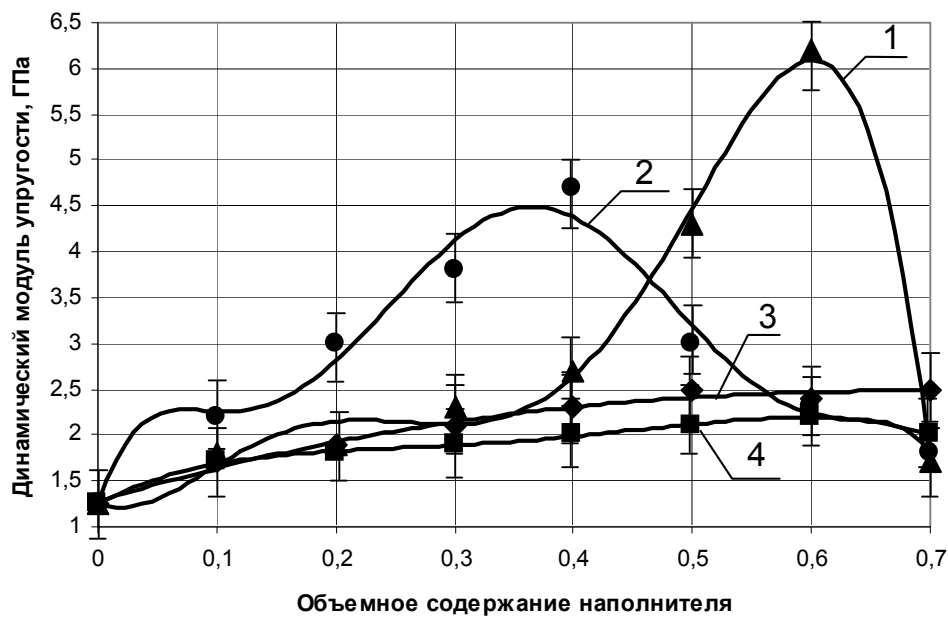


Рис.4.29. Влияние объёмного содержания наполнителей на E_d полимерной матрицы (состав 2):
1 – OЛП; 2 – керамзит; 3 – диабаз; 4 – аэросил

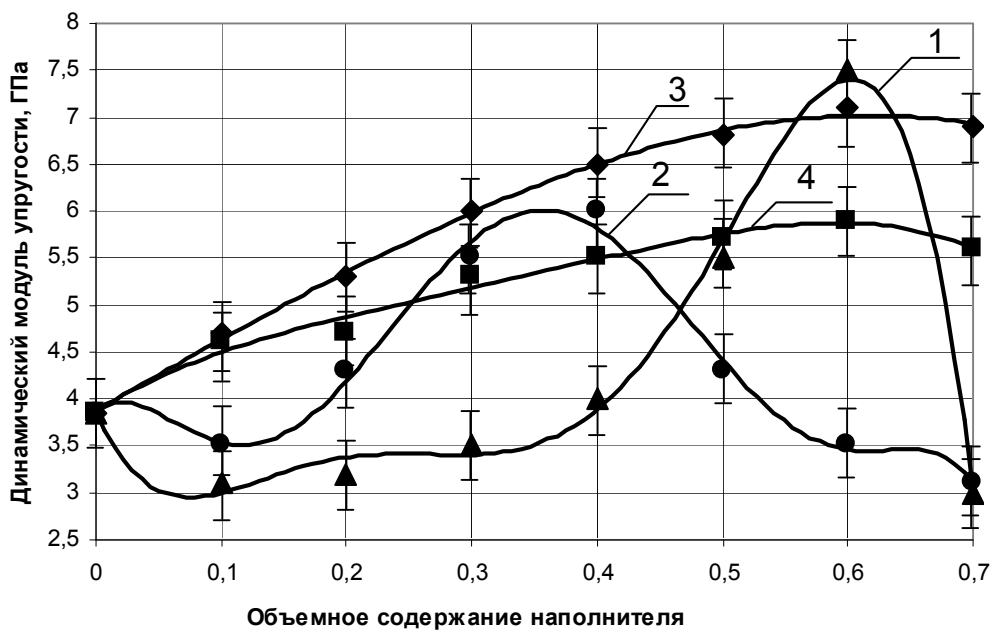


Рис.4.30. Влияние объёмного содержания наполнителей на E_d полимерной матрицы (состав 3):
1 – OЛП; 2 – керамзит; 3 – диабаз; 4 – аэросил

Анализируемые концентрационные зависимости имеют экстремальный характер. Увеличение динамического модуля упругости от Ω объясняется следующими факторами: 1) наполнитель способствует образованию в композите трёхмерной структуры, более эффективно передающей внешние усилия на все частицы наполнителя. При этом образуется гетерогенная система «наполнитель – полимер», модуль упругости которой выше модуля упругости полимерной матрицы; 2) часть внешней колебательной нагрузки воспринимается частицами наполнителя, обладающими более высоким динамическим модулем упругости, чем полимерная матрица; 3) наличие частиц наполнителя в композите приводит к упорядочению и ориентации структуры полимерной матрицы, что способствует повышению упругих свойств последней, сопровождающейся переводом матричного материала в контактном пространстве между частицами наполнителя из его объёмного состояния в плёночное с более высокой упругостью и направленной от частицы к частице структурированностью.

Процесс ослабления упругих свойств в зоне высокого наполнения связан с ростом дефектов в структуре композиционного материала (трещин и пор).

При описании упругих свойств композитов с усиливающим наполнителем в зависимости от Ω используется множество уравнений [19]. Однако, зависимости динамического модуля упругости от Ω имеют сложный и неоднозначный характер изменения. В этой связи получены полиномиальные закономерности изменения упругих свойств наполненных композиционных материалов.

В ходе экспериментальных исследований установлена эффективность наполнения оптимизированных матричных композитов для получения полимерных материалов с повышенными вибро-, звукопоглощающими свойствами.

4.4. Прогнозирование кинетических изменений упругих свойств полимерных композитов

Анализ экспериментальных данных выявил следующие характерные кинетические закономерности изменения упругих свойств композитов, представленных на рис. 4.31, 4.32.

Данные характерные зависимости можно охарактеризовать как кривые с асимптотическим приближением исследуемого параметра.

Упругие свойства эпоксиполиуретановых композитов формируются в результате кинетического перехода, а их показатель x (динамический модуль упругости), имеющие характер изменения свойств подобный зависимостям, представленным на рис.4.33.

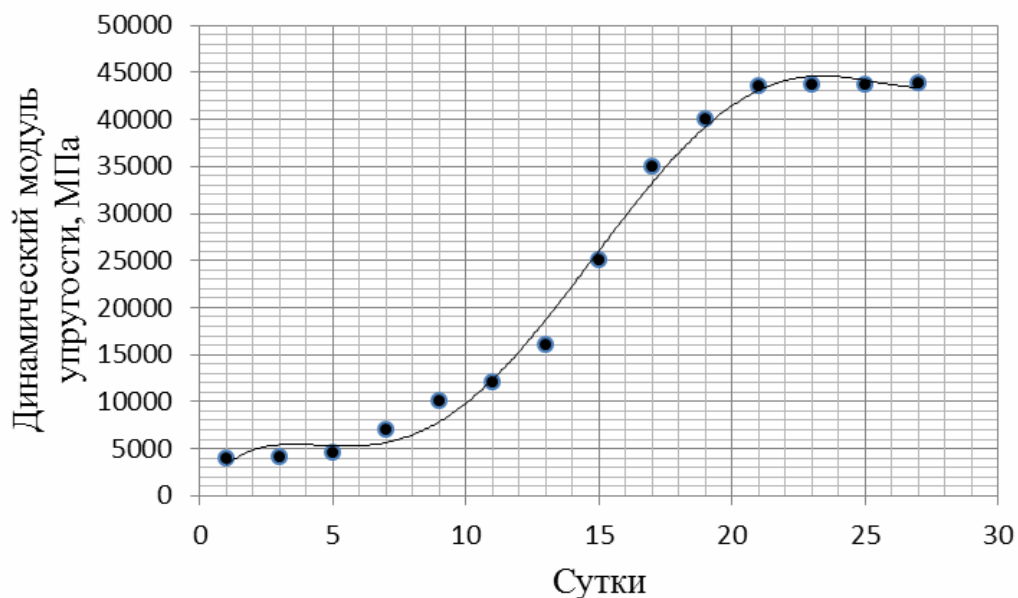


Рис. 4.31. Кинетические изменения упругих свойств эпоксиполиуретановых композитов, наполненных маршалитом:
 ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 16 мас.ч.;
 Сарэл А-04 – 4 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 4 мас.ч.

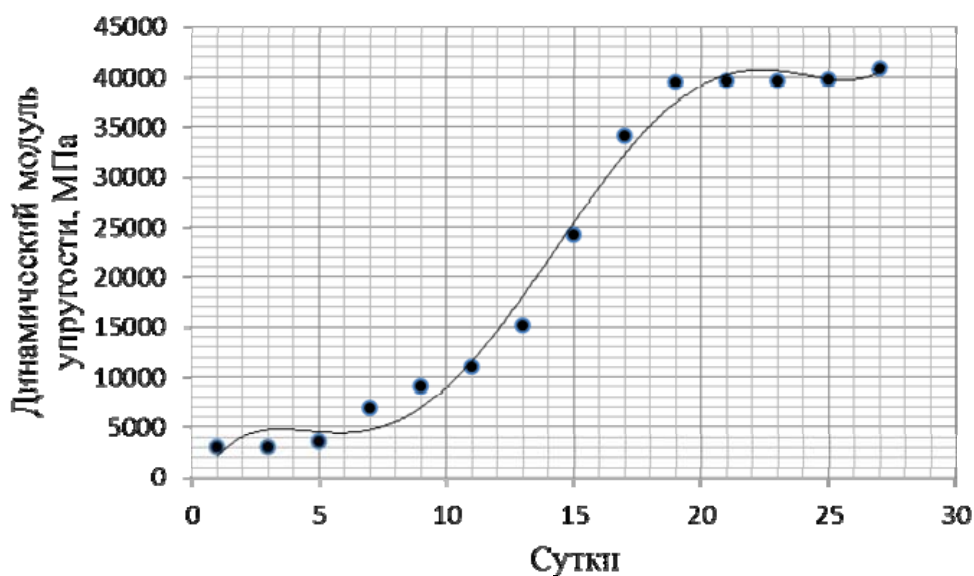


Рис. 4.32. Кинетические изменения упругих свойств эпоксиполиуретановых композитов, наполненных диабазом:
 ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 16 мас.ч.;
 Сарэл А-04 – 4 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 4 мас.ч.

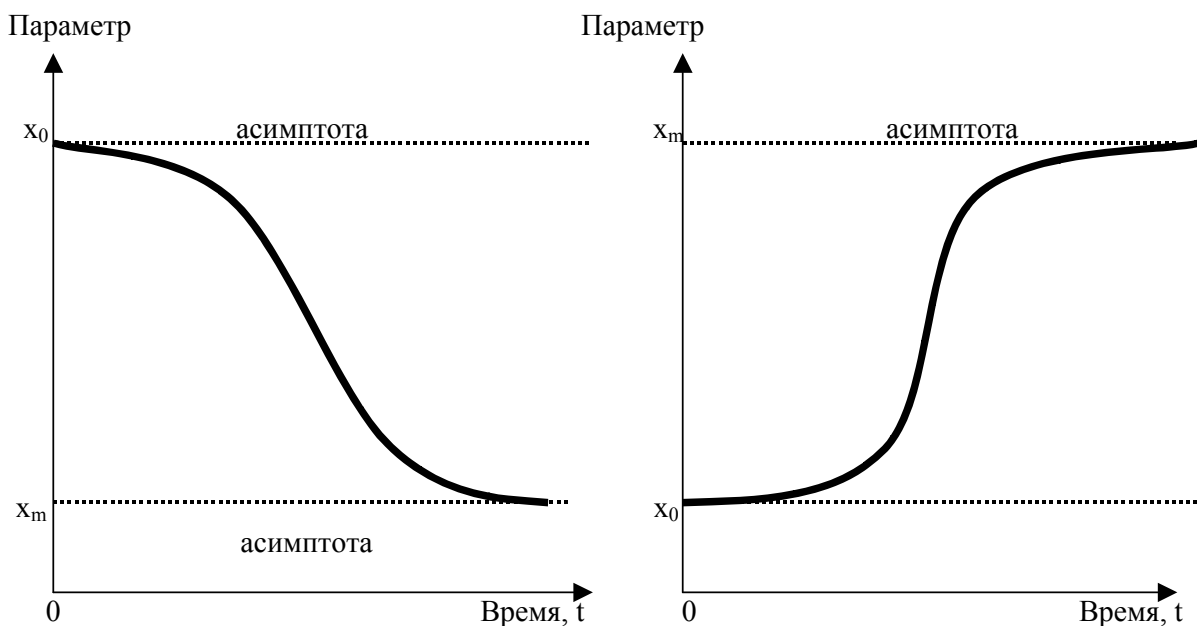


Рис. 4.33. Характерные S-образные кинетические зависимости

Для моделирования кинетических S-типа процессов в зависимости от наличия или отсутствия симметрии, эффективно использовать кривую Ферхюльста [19].

График функции кинетического изменения упругих свойств КМ имеет две точки перегиба и характеризуется переходом от ускоряющегося роста к равномерному (вогнутость) и от равномерного роста к замедляющемуся (выпуклость) (рис.4.34).

Представим кинетический процесс изменения свойств КМ в виде зависимости

$$Y = \frac{A}{1 + 10^{a+bx}} + C, \quad (4.12)$$

где Y – значение функции; x – время; A – расстояние между верхней и нижней асимптотами; C – нижняя асимптота, т.е. предел, с которого начинается рост функции; a, b – параметры, определяющие наклон, изгиб и точки перегиба графика функции.

Представим экспериментальные данные (рис.4.31, 4.32) в виде табл. 4.2.

Для решения уравнения (4.12) найдём верхнюю и нижнюю асимптоты из экспериментальных данных.

Зависимость (4.12) выражается в следующей логарифмической форме:

$$\lg\left(\frac{A}{Y-C} - 1\right) = a + bx. \quad (4.13)$$

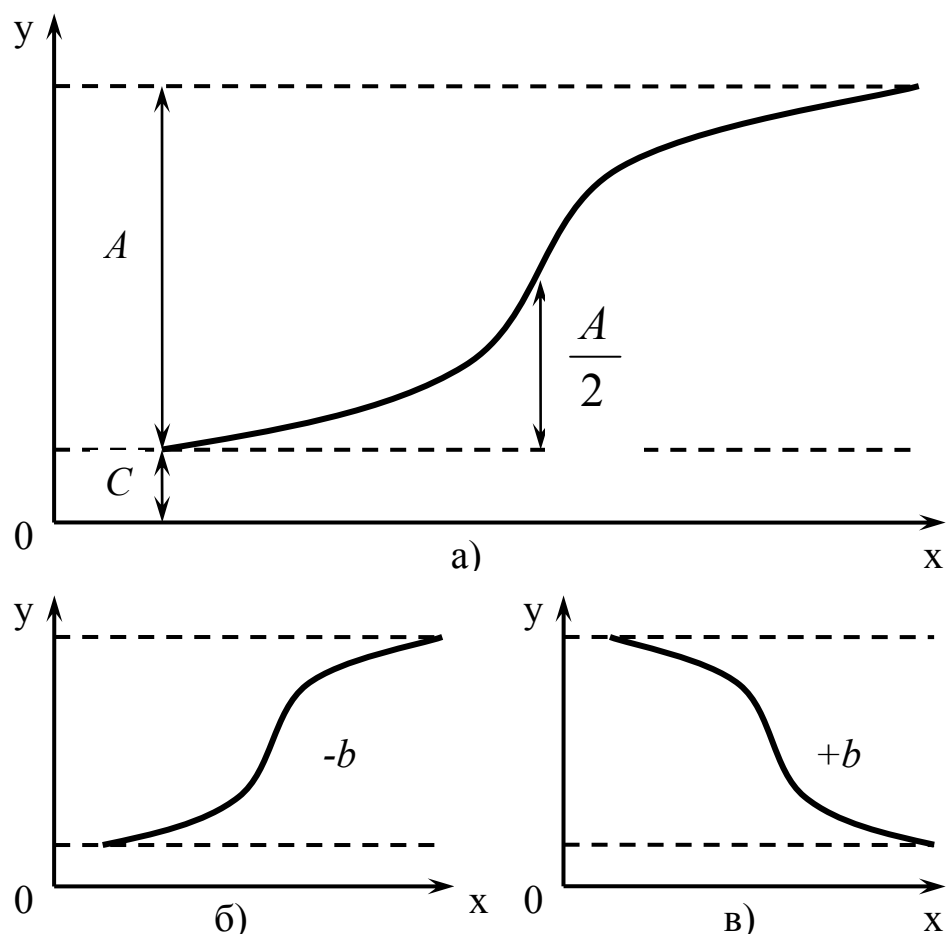


Рис. 4.34. Графики функций кинетического изменения упругих свойств КМ

Т а б л и ц а 4.2

Расчёт данных для системы нормальных уравнений

Наполни- тель	x, сутки	y, ГПа	x^2	$\frac{A}{y-C}$	$\frac{A}{y-C} - 1 = Z$	$\lg Z$	$x \lg Z$	$y(x)=y(t)$
Маршалит	1	4000	1	3980000	3979999	6,599883	6,599883	3901,122
	5	4500	25	66,33333	65,33333	1,815135	9,075674	3930,871
	7	7000	49	12,83871	11,83871	1,073304	7,513131	4061,48
	21	43600	441	1,002519	0,002519	-2,59879	-54,5746	43611,1
	25	43690	625	1,000251	0,000251	-3,59977	-89,9943	43696,77
Σ	59	102790	1141	-	-	3,289758	-121,38	99201,33
Диабаз	1	3000	1	3780000	3779999	6,577492	6,577492	2902,278
	5	3520	25	60,96774	59,96774	1,777918	8,889588	2929,319
	7	6800	49	9,692308	8,692308	0,939135	6,573946	3053,365
	21	39600	441	1,029973	0,029973	-1,52327	-31,9887	40615,57
	25	39740	625	1,026059	0,026059	-1,58405	-39,6012	40696,93
Σ	59	92660	1141	-	-	6,187223	-49,5489	90197,46

Обозначив левую часть этого уравнения через $\lg Z$, получим параболу первого порядка

$$\lg Z = a + bx. \quad (4.14)$$

Для определения параметров уравнения (4.14) необходимо решить систему нормальных уравнений, используя метод наименьших квадратов:

$$\begin{cases} \sum \lg Z = na + b \sum x; \\ \sum x \lg Z = a \sum x + b \sum x^2. \end{cases} \quad (4.15)$$

При условии, что $C = 0$, а верхняя асимптота = 100 %, или 1, то уравнение (4.12) запишем в виде:

$$Y = \frac{1}{1 + 10^{a + bx}} \quad (4.16)$$

Получим кинетические уравнения изменения динамического модуля упругости КМ для различных наполнителей:

1) Маршалит $\nu=0,7$

$$\begin{cases} 5a + 59b = 3,29; \\ 59a + 1141b = -121,38, \end{cases}$$

$$a=4,91; b = -0,36; A=39800; C=3900.$$

При $x=t$, $y=E$ имеем

$$E(t) = \frac{39800}{1 + 10^{4,91 - 0,36t}} + 3900. \quad (4.17)$$

2) Диабаз $\nu=0,7$

$$\begin{cases} 5a + 59b = 6,19; \\ 59a + 1141b = -49,55, \end{cases}$$

$$a=4,49; b = -0,276; A=37800; C=2900$$

$$E(t) = \frac{37800}{1 + 10^{4,49 - 0,276t}} + 2900. \quad (4.18)$$

Анализируя рис.4.17, 4.18, установлено, что степень сходимости (коэффициент корреляции r) экспериментальных и теоретических данных, полученных по уравнениям (4.17), (4.18), лежит в интервале $0,8983 \leq r \leq 0,9757$.

Данный факт позволяет утверждать, что математические модели (4.17), (4.18) являются оптимальными и эффективно могут использоваться в процессе прогнозирования упругих свойств вновь разрабатываемых эпоксиполиуретановых композитных материалов.

4.5. Прогнозирование модуля упругости дисперсно-наполненных полимерных композитов с учетом критического индекса

При прогнозировании упругих свойств вновь разрабатываемого композита используется зависимость модуля упругости E от объемного содержания усиливающего наполнителя (ν), которая анализировалась многими авторами и определялась в различных функциональных формах, характерных для рассматриваемых моделей и конкретных условий приближения к реальной структуре [19, 96–98].

Модельные исследования проводили на эпоксиполиуретановых композитах, наполненных диабазом и маршалитом. Свойства композитов представлены в разд. 2.

Для прогнозирования упругих свойств дисперсно-наполненных композитов чаще всего используют модели (1.16) – (1.22).

На рис.4.35 представлены зависимости относительного модуля упругости E_c (модуль упругости композита) к E_m (модуль упругости матрицы) экспериментальных значений и значений, полученных по уравнению Гута – Смолвуда.

На рис.4.36 представлены зависимости относительного модуля упругости E_c к E_m экспериментальных значений и значений, полученных по уравнению Эйлера-Ван-Дийка.

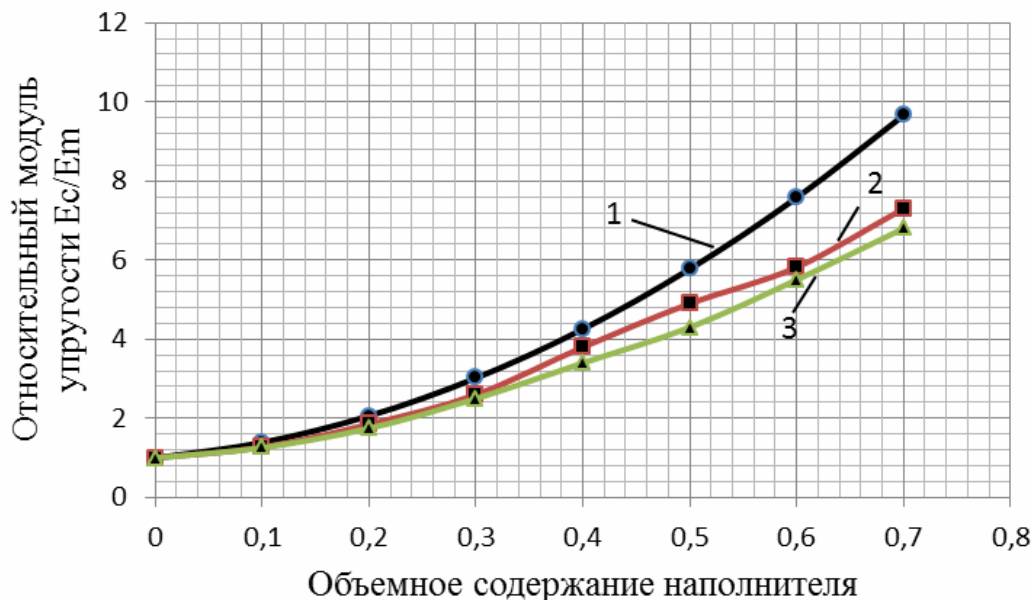


Рис. 4.35. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалита и диабаза: 1 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Гута-Смолвуда; 2 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалитом; 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

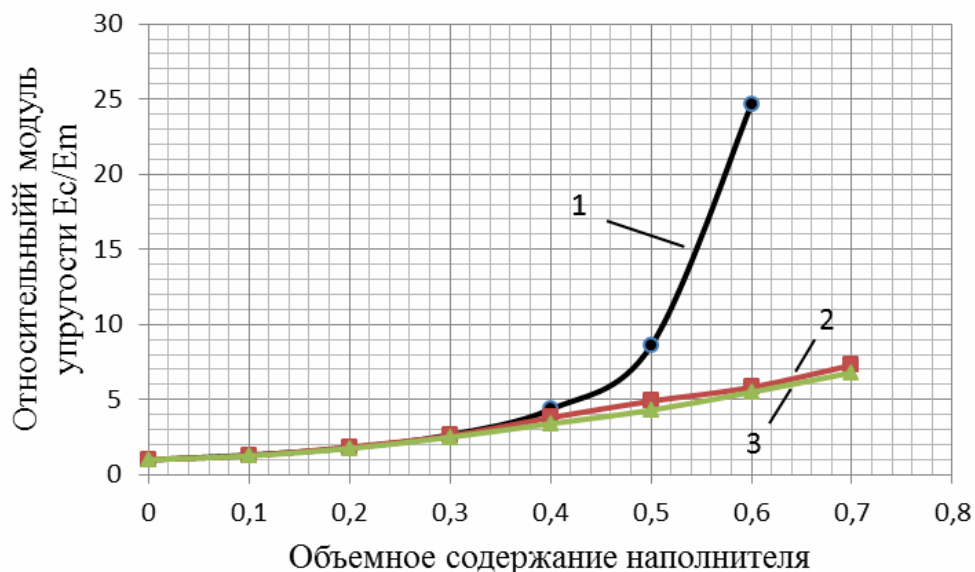


Рис. 4.36. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалаита и диабаза: 1- кривая, построенная по расчетным данным уравнения Эйлера-Ван-Дийка; 2 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалаитом; 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

Проанализируем уравнение Кернера. Для данной зависимости найдены компоненты A_k и B_k , представленные в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Параметры A_k и B_k для прогнозирования модуля упругости эпоксиполиуретановых наполненных композитов

Объемное содержание наполнителя	A_k		B_k	
	диабаз	маршалаит	диабаз	маршалаит
0,1	3,32E-07	0,12	2,92E-07	0,12
0,2	6,63E-07	0,106667	5,85E-07	0,106667
0,3	9,95E-07	0,093333	8,77E-07	0,093333
0,4	1,33E-06	0,08	1,17E-06	0,08
0,5	1,66E-06	0,066667	1,46E-06	0,066667
0,6	1,99E-06	0,053333	1,75E-06	0,053333
0,7	2,32E-06	0,04	2,05E-06	0,04

На рис.4.37 представлены зависимости относительного модуля упругости E_c к E_m экспериментальных значений и значений, полученных по уравнению Кернера.

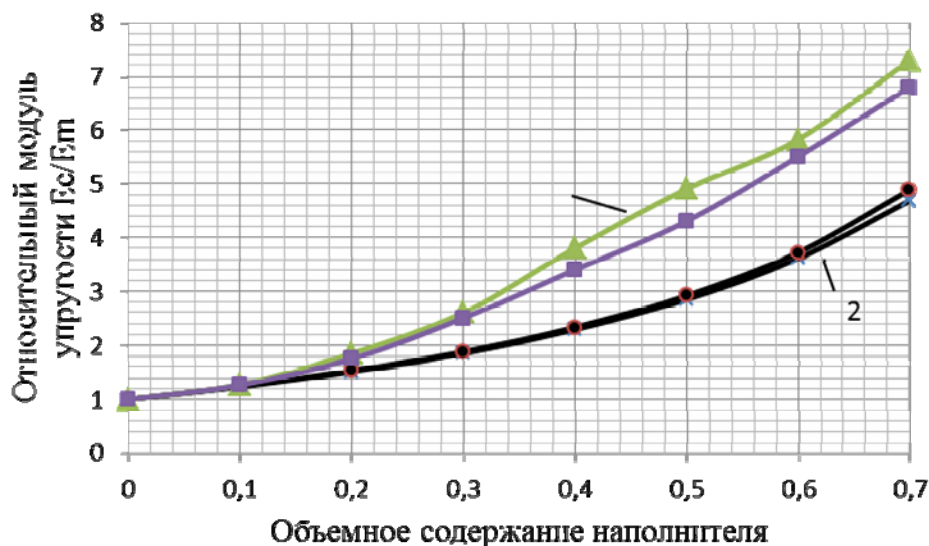


Рис. 4.37. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалита и диабаз:

- 1 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Кернера для маршалита;
- 2 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Кернера для диабаз;
- 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалитом;
- 4 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

На рис.4.38 представлены зависимости относительного модуля упругости E_c к E_m экспериментальных значений и значений, полученных по уравнению Муни.

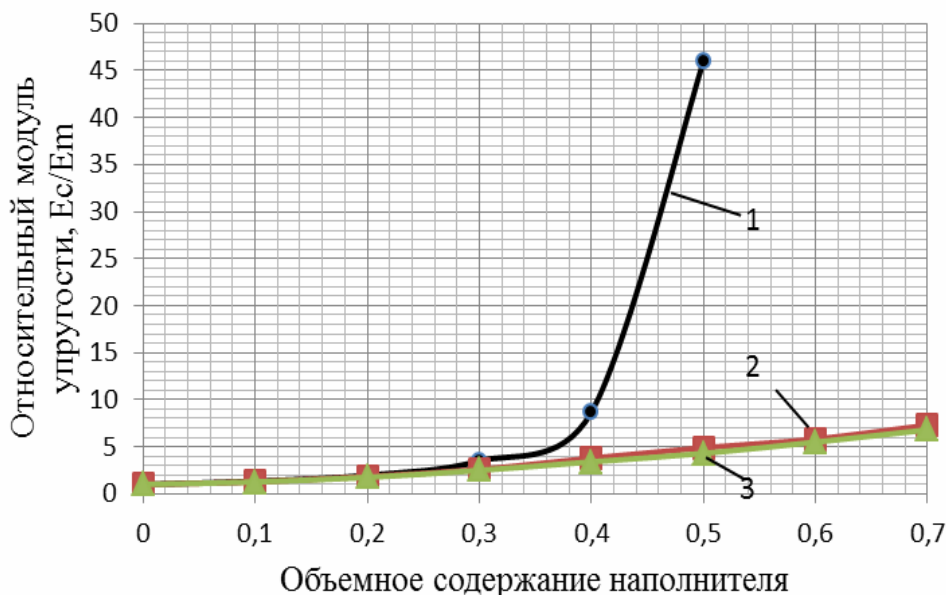


Рис. 4.38. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалита и диабаз:

- 1 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Муни;
- 2 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалитом;
- 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

На рис.4.39 представлены зависимости относительного модуля упругости E_c к E_m экспериментальных значений и значений, полученных по уравнению Сяо-Халпина.

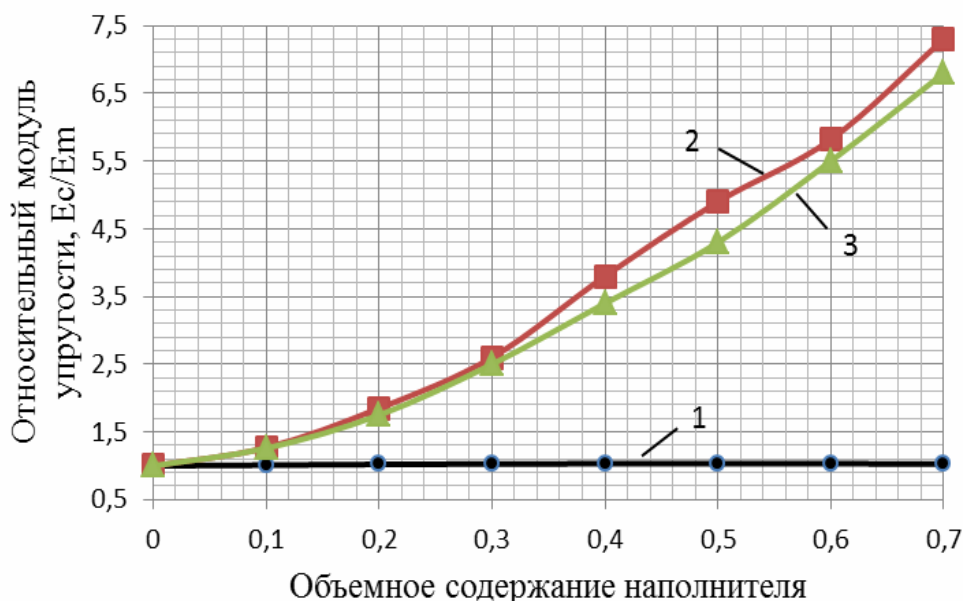


Рис. 4.39. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалита и диабаза: 1 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Сяо-Халпина; 2 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалитом; 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

На рис.4.40 представлены зависимости относительного модуля упругости E_c к E_m экспериментальных значений и значений, полученных по уравнению Нильсена.

На рис.4.41 представлены зависимости относительного модуля упругости E_c к E_m экспериментальных значений и значений, полученных по уравнению Исаи.

В области высокого наполнения ($v > 0,3$) решения уравнений существенно отличаются как между собой, так и от опытных данных (рис. 4.12, 4.13). Наиболее близкие к экспериментальным значениям E дают усложненные уравнения, в которые введены эмпирические поправки и коэффициенты, учитывающие модуль деформации матрицы и наполнителя, упаковку и форму частиц наполнителя, состояние адгезионного взаимодействия наполнителя и матрицы, наличие пор.

Однако не всегда представляется возможным простыми методами установить значения эмпирических величин, что ограничивает применение таких уравнений на практике.

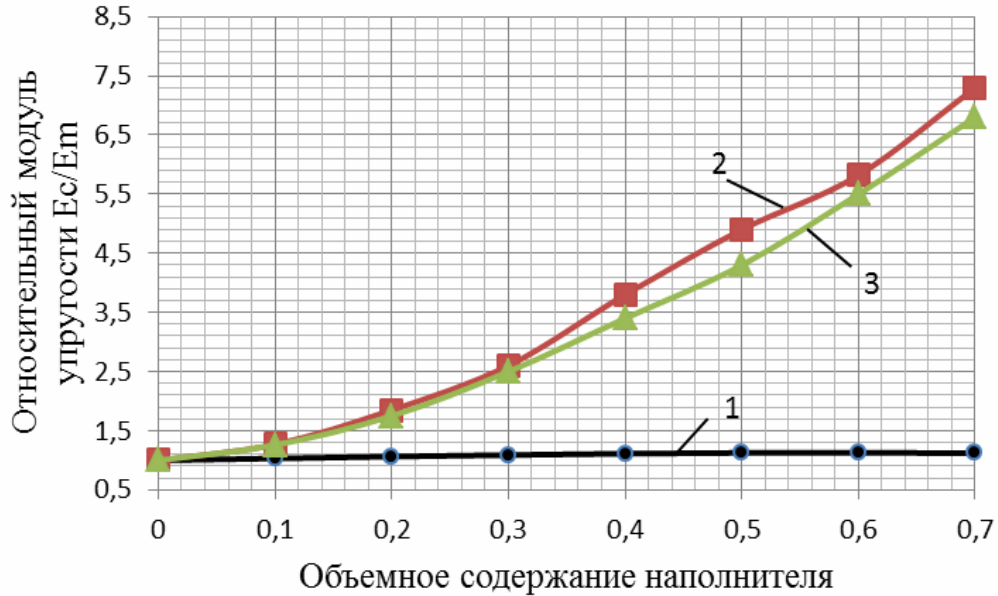


Рис. 4.40. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалита и диабазы:
 1 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Нильсена; 2 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалитом;
 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

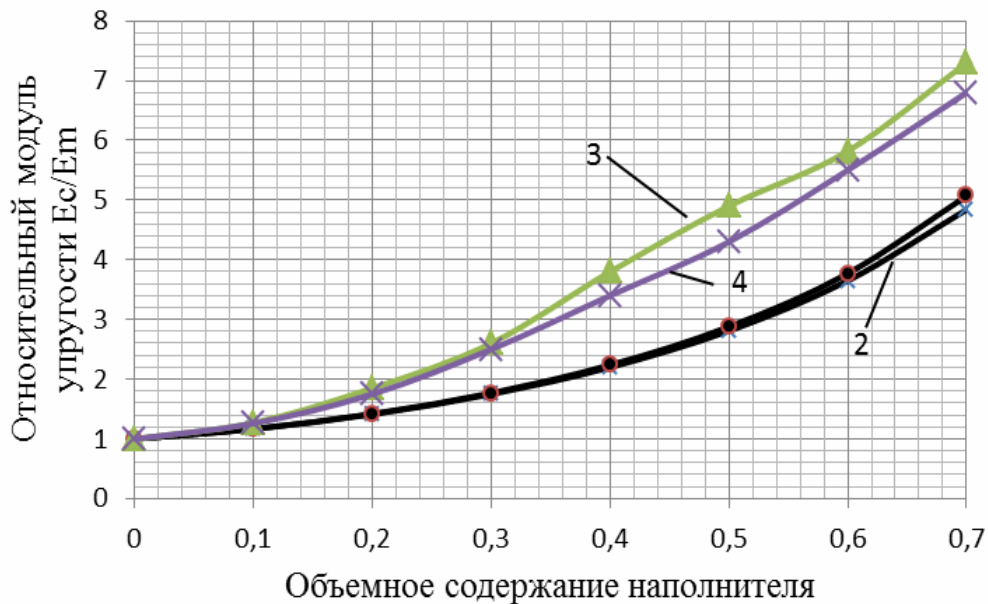


Рис. 4.41. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалита и диабазы:
 1 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Исаи для маршалита;
 2 – кривая, построенная по расчетным данным уравнения Исаи для диабазы;
 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалитом;
 4 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

Менее известна зависимость, вытекающая из перколяционной концепции и полученная для характеристики модуля упругости полимеров вблизи порога их гелеобразования

$$E \sim (\nu - \nu_c)^t, \quad (4.19)$$

где ν – концентрация молекулярных сшивок в гель-фазе полимера; ν_c – критическая концентрация сшивок, характеризующая переход полимера из золь-фазы в гель-фазу; t – неклассический критический индекс.

Поскольку приведенное уравнение выгодно отличается своей простотой, произведем его исследование применительно к дисперсно-наполненным композитам. С этой целью рассмотрим структуру композита с позиции модели Шкловского – де Жена [78].

На рис.4.42 изображен плоский фрагмент бесконечного перколяционного кластера.

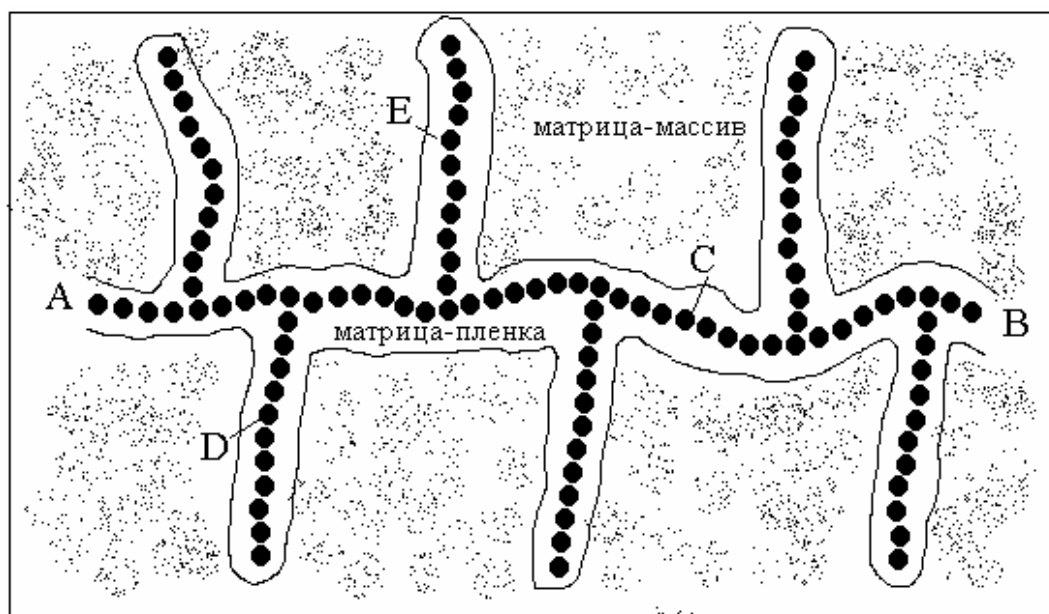


Рис. 4.42. Плоский фрагмент бесконечного перколяционного кластера дисперсно-наполненного композита

Считается, что точка принадлежит скелету бесконечного кластера, если по крайней мере два пути, выходящие из нее в разные стороны позволяют уйти на бесконечное расстояние. Такой точкой, например, является точка C . Если только один путь, выходящий из точки, ведет в бесконечность, то эта точка принадлежит тупиковым ветвям (точка D или E). Поэтому считается, что точки D и E лежат на тупиковых ветвях бесконечного кластера. В качестве элементарной составляющей глобальной структуры полимерного композита принимаем цепочку из частиц наполнителя, связанных пленочной матрицей. Формализуем строение цепочки условной линией. В качестве элементарной ячейки структуры полимерного композита принимаем

трехчастичную ячейку, как минимально возможную. Формализуем строение ячейки плоской фигурой. Подобным образом можно продолжить наращивание масштаба до формирования структурного каркаса. При этом получается плоская модель фрактальной структуры композита с самоподобным отображением (рис.4.42).

Модель предполагает формирование суперструктуры бесконечного кластера в виде искаженного пространственного каркаса, пронизывающего матричный объем и образованного из цепочек частиц наполнителя, связанных между собой пленочными прослойками матрицы.

При этом не исключаются и прямые контакты частиц в цепочечных элементах кластера. Необходимо отметить, что такая модель вполне соответствует реальным наблюдениям распределения частиц наполнителя в КМ (рис.4.43–4.46).

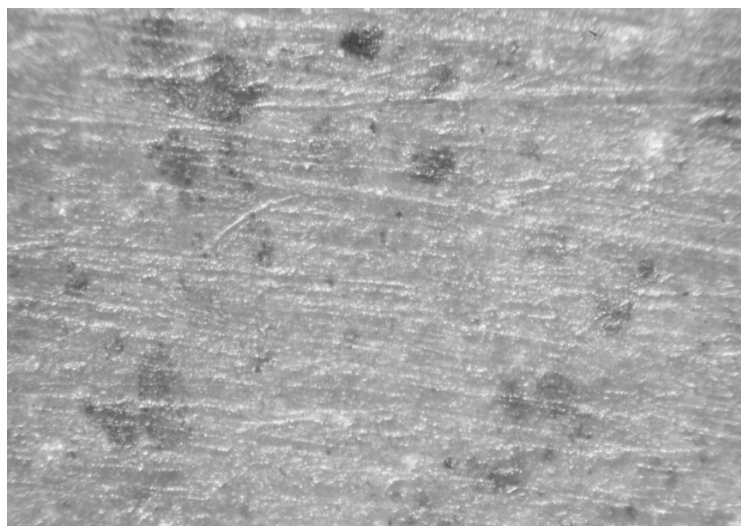


Рис. 4.43. Моделирование распределения наполнителя (маршалит) в эпоксиполиуретановом композите (образование изолированных кластеров) x200

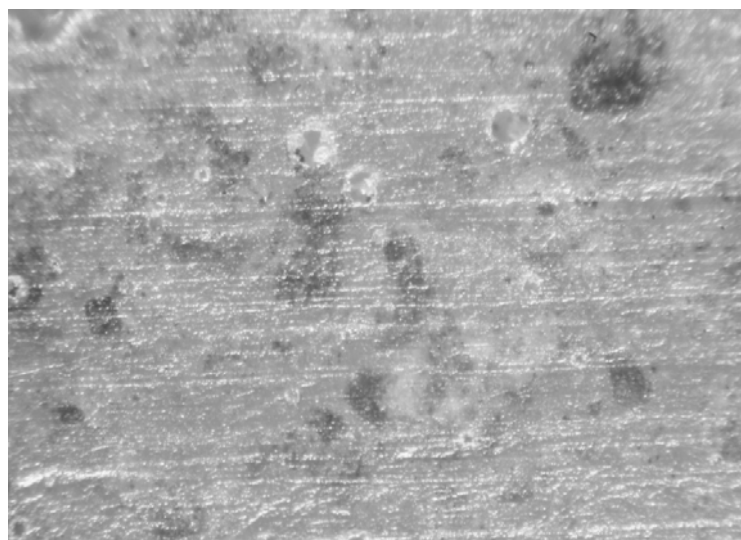


Рис. 4.44. Моделирование распределения наполнителя (маршалит) в эпоксиполиуретановом композите (рост изолированных кластеров) x200



Рис. 4.45. Моделирование распределения наполнителя (маршалит) в эпоксиполиуретановом композите (образование перколяционного каркаса) x200



Рис. 4.46. Моделирование распределения наполнителя (маршалит) в эпоксиполиуретановом композите (переход перколяционного каркаса в решетчатую упаковку) x200

Перколяционный каркас возникает в результате самопроизвольного процесса кластерообразования, приводящего к сближению и группированию частиц наполнителя в матрице. Наполнение полимера связано не только с введением в него жесткой дисперсной фазы, что само по себе оказывает влияние на деформативность материала, но и с возникновением в композитной системе внутреннего ван-дер-ваальсового поля, вызывающего упорядоченное расположение структурных единиц матрицы в зоне действия притягивающего поверхностного потенциала наполнителя.

Матрица в граничном слое у поверхности частиц переходит в структурно-упорядоченное состояние (рис.4.47).

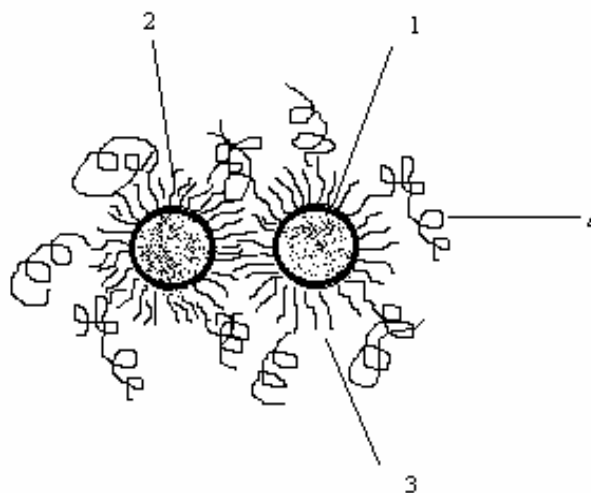


Рис. 4.47. Модель морфологии пленочной фазы полимера в зазоре между двумя волокнами:
 1 – адсорбированный микрослой полимера; 2 – ориентированный слой полимера; 3 – переходный слой полимера; 4 – полимер в объемной фазе

В процессе кластерообразования происходит взаимодействие граничных слоев смежных частиц и образование ориентационно-упроченной фазы матрицы, отличающейся от объемной матрицы повышенной жесткостью и упругостью. Поэтому перколяционный каркас, включающий частицы наполнителя и пленочную фазу матрицы, выполняет роль жесткой армирующей суперструктуры, повышающей модуль деформации КМ.

С топологической точки зрения формирование жесткого перколяционного структурного каркаса из частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы происходит аналогично процессу золь–гель перехода за счет повышения концентрации молекулярных сшивков.

Выделим кубический элемент объема КМ, размер которого (A) значительно превосходит размер ячейки (R) перколяционного каркаса (рис. 4.48). Пусть к противоположным граням элемента приложено растягивающее напряжение (σ), вызывающее его упругую деформацию (ε). Напряжение (σ) воспринимается одновременно как объемной матрицей, с присущими ей вязкоупругими свойствами, так и жестким перколяционным каркасом. В соответствии с этим поведение КМ под нагрузкой можно оценить по модели Кельвина – Фойгта [99] (рис. 4.49), используя принцип аддитивности напряжений

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_c, \quad (4.20)$$

где σ_m и σ_c – напряжение в объемной матрице и перколяционном каркасе соответственно.

В представленной модели упругому элементу в большей степени отвечает жесткий перколяционный каркас композитной системы, тогда как вязкому элементу соответствует матрица в состоянии массива.

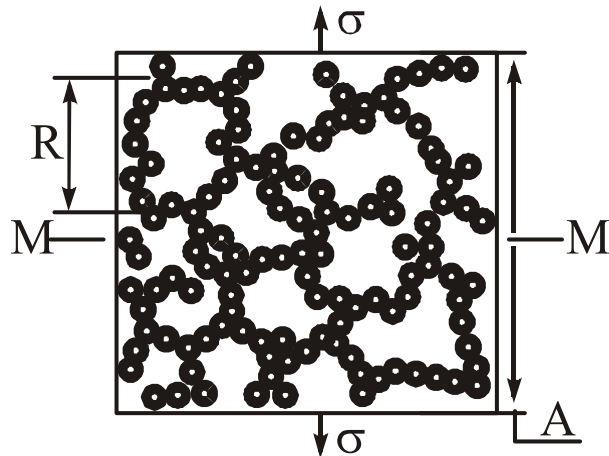


Рис. 4.48. Модель нагруженного элемента структурного перколяционного каркаса композита

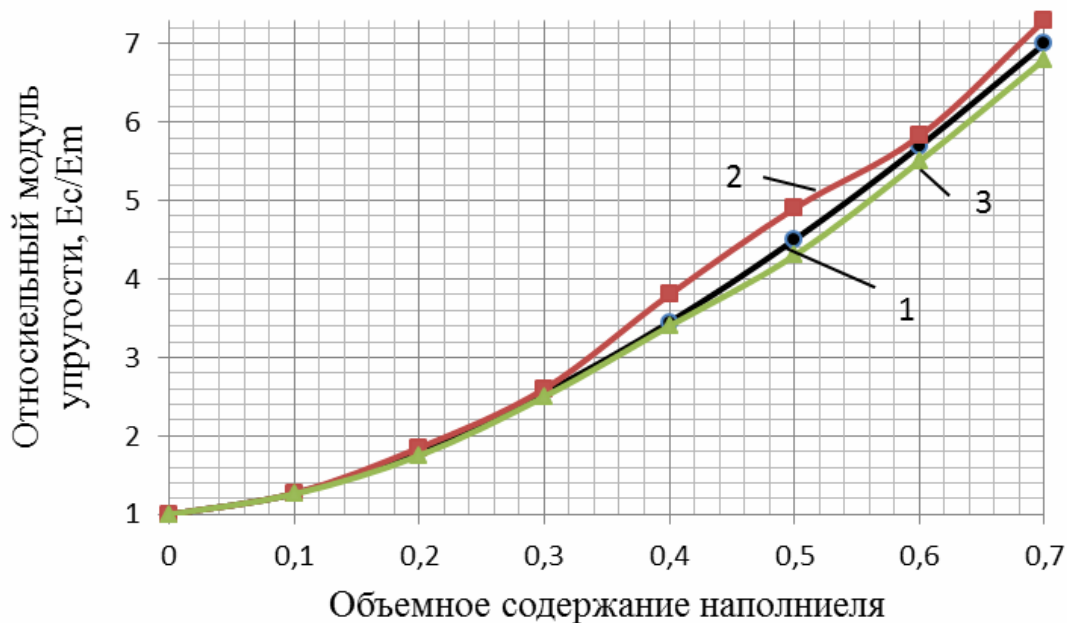


Рис. 4.49. Зависимость относительного модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов (Сарэл А-04 – 8 мас.ч., Сарэл Б-04 – 8 мас.ч., ПЭПА – 16 мас.ч., ЭД-20 – 100 мас.ч.) от объемного содержания маршалита и диабазов:
 1 – кривая, построенная по расчетным данным перколяционного уравнения;
 2 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного маршалитом;
 3 – опытные данные эпоксиполиуретанового полимера, наполненного диабазом

Рассмотрим условие (4.20) на примере плоского сечения $M - M$ (рис. 4.48), проходящего по нормали к направлению приложенного напряжения σ . В сечении $M - M$ напряжение σ_c , распределяется по линейным цепочечным элементам перколяционного каркаса ориентированным по направлению σ .

Число таких элементов, пересекающих площадь (A) сечения $M - M$ равно $K = A^2 / R^2$. Отсюда представим σ_c в виде

$$\sigma_c = f \cdot K / A^2 = f / R^2, \quad (4.21)$$

где f – сила, приложенная к единичному цепочечному элементу.

Величина R находится из соотношения $R = l_c (\nu - \nu_c)^{-\nu}$, где l_c – структурный кластерный размер; ν и ν_c – текущее и критическое значения объемной концентрации дисперсного наполнителя соответственно.

Размер l_c характеризует среднее расстояние между центрами масс двух соседних частиц наполнителя в кластере с учетом образования между ними пленочной прослойки матрицы. Подставляя выражение для R в (4.21) и учитывая, что $t = 2 \cdot \nu$, получим

$$\sigma_c = f \cdot l_c^{-2} \cdot (\nu - \nu_c)^t, \quad (4.22)$$

где f – сила приложенная к единичному цепочечному элементу перколяционного кластера.

Из выражения (4.22) следует, что $\sigma_1 = f \cdot l_c^{-2}$ представляет собой напряжение в единичном цепочечном элементе. Заменяя в формуле (4.20) σ_c выражением (4.22) и разделив (4.20) на величину относительной упругой деформации находим

$$E_c = E_m + E_1 (\nu - \nu_c)^t, \quad (4.23)$$

где $E_c = \sigma / \varepsilon$; $E_m = \sigma_m / \varepsilon$; $E_1 = \sigma_1 / \varepsilon$ – модули деформации композита, объемной матрицы и единичного цепочечного элемента перколяционного каркаса, соответственно.

В отличие от процесса гелеобразования, наполнение КМ не сопровождается критическим явлением возникновения деформации, поскольку сама матрица независимо обладает этим свойством. Примечательным является тот факт, что изменение модуля деформации в зависимости от объемного содержания наполнителя имеет аналог в виде кривой изменения электропроводности смеси плохих и хороших проводников в зависимости от концентрации последних. Как в том, так и в другом случае отсутствие воздействующего компонента (наполнителя в композите и хорошего проводника в смеси проводников) дает вполне конкретные значения исследуемых параметров, которыми являются для приведенных примеров модуль деформации матрицы и проводимость плохого проводника. Поэтому в (4.23) необходимо исключить величину критической концентрации наполнителя (ν_c) как не имеющую, в приложении к композитам, физического смысла. Согласно этому (4.23) принимает удобную для расчетов форму

$$E_c = E_m (1 + a \cdot \nu^t), \quad (4.24)$$

где $a = E_1 / E_m$.

Необходимо отметить, что использование уравнения (4.24) правомерно в том случае, когда модуль деформации материала усиливающего наполнителя как минимум в $(3 \div 5)$ раз превышает модуль деформации матрицы. Зависимость (4.24) по количеству исходных параметров имеет внешнее сходство с уравнением Гута – Смолвуда, однако в отличие от него дает более адекватные реальным величины E_c для высоконаполненных композитов (рис. 4.49).

Уравнение (4.24) проверялось по экспериментальным данным (рис.4.12, 4.13). С учетом всех использованных опытных величин E_c / E_m и ν был произведен корреляционный анализ уравнения (4.24), в результате которого установлено, что $a \approx 10,618$, $t \approx 1,6$. С учетом результатов корреляционного анализа запишем (4.24) в окончательном виде:

$$E_c = E_m (1 + 10,618 \cdot \nu^{1,6}). \quad (4.25)$$

Из рис. 4.35–4.41, 4.49 видно, что уравнение (4.25) дает наиболее близкие к опытным данным решения, включая и область высокого наполнения, и поэтому может эффективно использоваться в предварительной оценке модуля деформации вновь разрабатываемых КМ.

В целом зависимость (4.25) прогнозирует упругость КМ не только как системы, но также позволяет характеризовать упругость жесткого структурного каркаса, придающего композиту повышенные физико-механические свойства (рис.4.50).

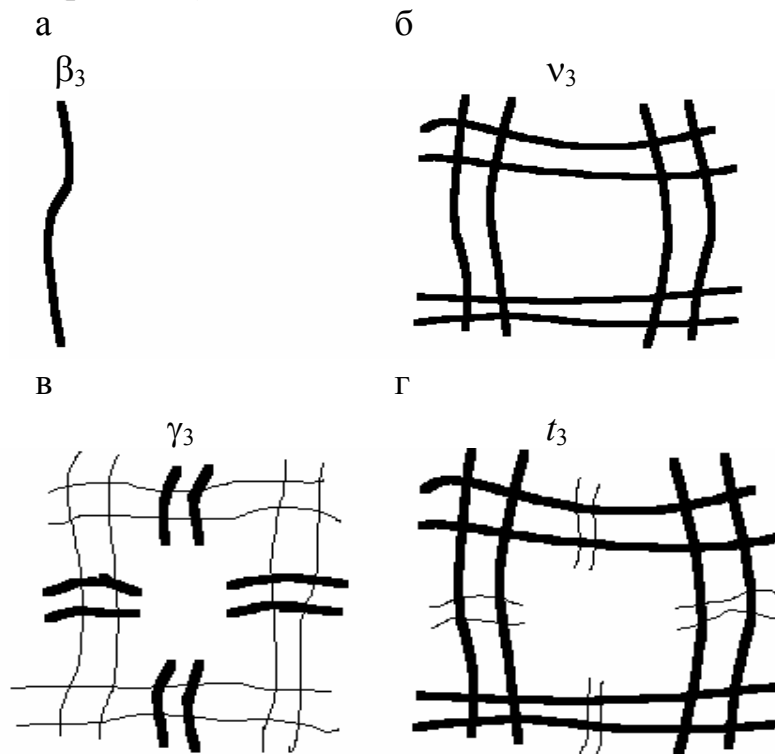


Рис. 4.50. Топологическая модель структуры дисперсно-наполненных композитов

В работах [4, 6] установлено, что за изменение упругих свойств эпоксидных композитов, на полненных микростеклосферами, отвечает жёсткий структурный каркас. Действительно, упругие деформации способен передавать лишь жёсткий структурный каркас, пронизывающий весь объём композита. В свою очередь свободно свисающие структурные цепочки не способны передавать деформацию упругости.

Таким образом, за изменение модуля упругости эпоксиполиуретановых композитов, наполненных марашлитом, отвечает индекс t . Отсюда следует, что чем содержание наполнителя в композите больше, тем более плотный структурный каркас формируется в его объёме.

Прочность композита, в отличие от упругих свойств полимерного материала зависит от общего количества цепочек, пересекающих предполагаемую поверхность разрушения. Для данного случая должны рассматриваться все цепочки, пересекающие поверхность разрушения, как входящие в состав жёсткого структурного каркаса, так и свободно свисающие. Поэтому изменение прочности в процессе наполнения композита зависит от индекса ν .

В предложенном представлении массопоглощение и демпфирование композитов в области высокого наполнения зависит от размера ячеистой структуры (индекс γ и β), а в области низкого только от γ .

Рассчитанный индекс $t = 1,6$ в результате усреднения по всем использованным данным экспериментов находится в интервале допустимых значений критического индекса ($t = 1,6 \div 1,8$) являющегося универсальным для трехмерных систем [69–74]. Данное обстоятельство позволяет судить о правомерности применения перколяционного подхода в изучении и прогнозировании упругих свойств дисперсно-наполненных композитов.

При анализе дисперсно-наполненных КМ, поведение которых объясняется с позиции теории перколяции, важное значение имеют критические индексы, которые одинаковы для различных задач в пространстве с одной и той же размерностью.

В КМ можно выделить четыре основных структурных элемента, которыми являются: цепочка из частиц наполнителя, связанных между собой упрочнёнными плёночными прослойками полимерной матрицы; ячейка, образованная цепочечными элементами; структурный каркас, сформированный из цепочечных и ячеистых элементов; структурный каркас, сформированный в основном из ячеистых элементов. Каждый из четырёх элементов характеризуется определённым универсальным критическим индексом.

Индекс β_3 характеризует цепочное строение перколяционного кластера (рис. 4.50, а). Индекс ν_3 отвечает за ячеистое строение перколяционного кластера (рис. 4.50, б). Индекс t_3 в фрактальном рассмотрении определяет крупноячеистый остов фрактального перколяционного каркаса (рис. 4.50, г).

Индекс γ_3 отвечает за тупиковые ветви структурного каркаса перколяционного кластера (рис. 4.50, в).

Критические индексы связаны с фрактальной Хаусдорфовой размерностью зависимостями [19]: $\beta_3 = \frac{1}{d}$; $\nu_3 = \frac{2}{d}$; $\gamma_3 = \frac{3}{d}$; $t_3 = \frac{4}{d}$, где d определяется по формуле

$$d = \frac{\ln p}{\ln(1/z)},$$

где p – порог перколяции; z – автомодельное отношение.

В работах [19, 75] установлено, что за изменение упругих свойств отвечает жёсткий структурный каркас – индекс t , за прочность композита отвечает индекс ν , за массопоглощение – индекс β , за демпфирующие свойства – индекс γ . Однако, не выявлен критический индекс, характеризующий звукопоглощающие свойства вибродемпфирующей системы.

Для этого был проведён сравнительный анализ данных экспериментов по K_3 для эпоксидных, полиэфирных и эпоксиполиуретановых композитов и расчётных значений, полученных с помощью методов теории протекания (рис. 4.22–4.24). С учётом всех использованных опытных величин и \mathcal{G} получено уравнение в виде:

$$K_3 = K_{3,м} (1 + \alpha \cdot \mathcal{G}^\gamma). \quad (4.26)$$

где $K_{3,м}$ – коэффициент поглощения звука полимерной матрицы; $\alpha = \frac{K_3}{K_{3,м}}$ – коэффициент поглощения звука единичного структурного элемента композита; γ – критический индекс.

Рассчитанный критический индекс $\gamma=1,23$ лежит в пределах допустимых значений классического критического индекса γ и свидетельствует о том, что именно в тупиковых ветвях структурного каркаса сосредоточен основной механизм звукопоглощения КМ. Полученные параметры для модели (4.2) имеют сходство в части γ (табл. 4.4), а значит адекватны для интерпретации эффекта звукопоглощения наполненных КМ при различных условиях частотного нагружения композитной системы (315, 400, 500, 630, 800, 1000, 1250, 1600 Гц) (табл. 4.4).

В результате экспериментально-теоретического анализа выявлена структурная природа формирования демпфирующих и звукопоглощающих свойств дисперсно-наполненных термореактивных композитов. Она заключается в том, что основные механизмы звукопоглощения сосредоточены в тупиковых ветвях структурного каркаса.

Таблица 4.4

Параметры перколяционной модели для полимерных звукопоглощающих композиционных материалов

Вид композита	Наполнитель	$K_{z,m}$	α	γ	R_1^2
1	2	3	4	5	6
<i>Частоты нагружения 315 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	12,0	1,650	1,23	0,9998
	Аэросил		1,600		0,9998
	ОЛП		1,550		0,9999
	Диабаз		1,500		0,9999
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	4,5	7,250	1,23	0,9999
	Аэросил		7,200		0,9999
	ОЛП		7,150		0,9999
	Диабаз		6,700		0,9999
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	17,0	1,700	1,23	0,9999
	Аэросил		1,730		0,9999
	ОЛП		1,650		0,9999
	Диабаз		1,550		0,9999
<i>Частоты нагружения 400 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	5,0	6,550	1,23	0,9999
	Аэросил		8,700		0,9999
	ОЛП		6,200		0,9998
	Диабаз		5,600		0,9998
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	6,5	5,100	1,23	0,9863
	Аэросил		4,900		0,9997
	ОЛП		5,050		0,9999
	Диабаз		4,150		0,9998
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	12,0	2,900	1,23	0,9998
	Аэросил		3,100		0,9999
	ОЛП		2,900		0,9998
	Диабаз		2,600		0,9998
<i>Частоты нагружения 500 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	9,0	3,800	1,23	0,9998
	Аэросил		5,450		0,9999
	ОЛП		4,850		0,9999
	Диабаз		4,300		0,9998
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	5,5	6,000	1,23	0,9997
	Аэросил		8,500		0,9999
	ОЛП		10,700		0,9998
	Диабаз		5,850		0,9998
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	11,0	5,300	1,23	0,9999
	Аэросил		5,350		0,9999
	ОЛП		4,500		0,9999
	Диабаз		4,450		0,9999

Продолжение табл. 4.4

1	2	3	4	5	6
<i>Частоты нагружения 630 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	7,0	8,750	1,23	0,9998
	Аэросил		11,350		0,9999
	ОЛП		9,150		0,9999
	Диабаз		9,100		0,9999
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	12,5	2,800	1,23	0,9996
	Аэросил		2,800		0,9997
	ОЛП		3,000		0,9999
	Диабаз		2,700		0,9993
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	19,0	3,550	1,23	0,9999
	Аэросил		3,600		0,9999
	ОЛП		3,350		0,9998
	Диабаз		3,250		0,9999
<i>Частоты нагружения 800 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	11,0	6,000	1,23	0,9999
	Аэросил		7,350		0,9999
	ОЛП		5,900		0,9999
	Диабаз		5,800		0,9998
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	10,0	5,000	1,23	0,9998
	Аэросил		4,650		0,9999
	ОЛП		5,100		0,9999
	Диабаз		4,850		0,9999
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	37,0	1,350	1,23	0,9998
	Аэросил		1,370		0,9999
	ОЛП		0,700		0,9978
	Диабаз		0,650		0,9994
<i>Частоты нагружения 1000 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	6,0	15,850	1,23	0,9999
	Аэросил		15,800		0,9998
	ОЛП		15,750		0,9999
	Диабаз		15,500		0,9999
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	8,0	10,050	1,23	0,9999
	Аэросил		10,000		0,9999
	ОЛП		11,900		0,9999
	Диабаз		9,900		0,9999
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	59,0	0,340	1,23	0,9999
	Аэросил		0,540		0,9994
	ОЛП		0,275		0,9999
	Диабаз		0,232		0,9999
<i>Частоты нагружения 1250 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	17,0	5,820	1,23	0,9999
	Аэросил		5,800		0,9999
	ОЛП		5,750		0,9998
	Диабаз		5,720		0,9999

Окончание табл. 4.4

1	2	3	4	5	6
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	16,5	5,000	1,23	0,9998
	Аэросил		5,900		0,9999
	ОЛП		6,000		0,9999
	Диабаз		5,800		0,9999
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	30,0	2,940	1,23	0,9999
	Аэросил		2,860		0,9999
	ОЛП		2,850		0,9999
	Диабаз		2,810		0,9998
<i>Частоты нагружения 1600 Гц</i>					
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., ДБФ – 10 мас.ч.	Керамзит	71,0	0,350	1,23	0,9990
	Аэросил		0,290		0,9979
	ОЛП		0,260		0,9967
	Диабаз		0,242		0,9983
540-М 888 – 100 мас.ч., Пероксид №1 – 1,0 мас.ч.	Керамзит	25,5	3,370	1,23	0,9993
	Аэросил		3,550		0,9998
	ОЛП		3,680		0,9998
	Диабаз		3,300		0,9997
ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 11 мас.ч., Сарэл А-04 – 1,875 мас.ч., Сарэл Б-04 – 1,875 мас.ч.	Керамзит	14,0	8,000	1,23	0,9996
	Аэросил		8,350		0,9998
	ОЛП		7,950		0,9999
	Диабаз		7,750		0,9993

4.6. Механическая модель полимерных композиционных материалов с высокими демпфирующими свойствами

Рассмотрим процесс демпфирования колебаний в опорном элементе колебательной системы в процессе высокочастотного нагружения. В качестве установки использован токарный станок с установочной пластиной под резец из вибро-, звукопоглощающего ПКМ (рис. 4.51).

Для объяснения эффекта демпфирования воспользуемся механической моделью композитного материала. Установочная пластина из полимерных композиционных материалов в процессе работы совершает изгибные колебания с высокой частотой, зависящей от её материала. Таким образом, доминирующей составляющей системы «станок – установочная пластина», является установочная пластина, от динамических свойств которой зависит интегральная вибростойкость системы, а также качество поверхности получаемой заготовки при точении.

Анализ экспериментальных данных поведения динамической системы при точении на токарном станке позволяет сделать вывод о том, что изгибные колебания установочной пластины имеют ярко выраженную частотную составляющую в спектре колебаний технологической системы [75].

Поэтому для оценки вибростойкости всей системы, необходимо определить, прежде всего, виброустойчивость установочной пластины станочной системы. Для решения поставленной задачи необходимо спроектировать динамическую модель, описывающую колебания установочной пластины.

Наиболее эффективно реализуется механическая модель с одной степенью свободы, описывающая колебания установочной пластины из вибро-, звукопоглощающих полимерных композитов в вертикальной плоскости.



Рис. 4.51. Токарный станок 16K20 с установочной пластиной под резец из вибро-, звукопоглощающего ПКМ

В такой модели колебательная машина (токарный резец) заменяется твёрдым телом массой m , связанной с установочной пластиной посредством пружины с жёсткостью k и демпфера с коэффициентами вязкости h , соединёнными параллельно и описывается моделью Кельвина-Фойгта (рис. 4.52).

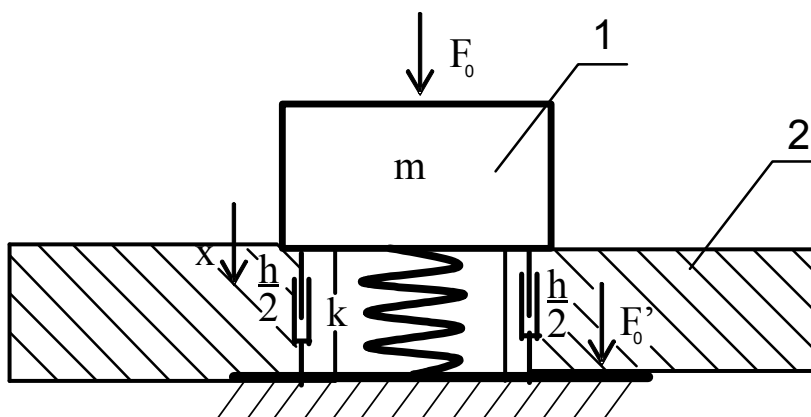


Рисунок 4.52. Механическая модель установочной пластины из ПКМ при динамическом нагружении:

- 1 – резец токарного станка (колебательная машина);
- 2 – установочная пластина из ПКМ

Для данной механической модели коэффициент демпфирования колебательной системы равен:

$$\alpha = \frac{F_0'}{F_0}, \quad (4.27)$$

где F_0 – возмущающая сила, передаваемая колебательной машиной; F_0' – сила, компенсируемая в полимерном композиционном материале.

С учётом классической зависимости имеем:

$$\alpha = \sqrt{\frac{k^2 + (hp)^2}{(k - mp^2)^2 + (hp)^2}}, \quad (4.28)$$

где m – масса тела; k – коэффициент жёсткости; h – коэффициент вязкости; p – собственная частота композитного материала.

Тогда γ , добротность и коэффициент демпфирования для полимерного композиционного материала находятся по формулам:

$$Q = \frac{m\omega}{h}; \quad (4.29)$$

$$k = m\omega^2. \quad (4.30)$$

С учётом выражений (4.29), (4.30) зависимость (4.28) имеет вид:

$$\alpha = \sqrt{\frac{(m\omega^2)^2 + \left(\frac{m \cdot \omega \cdot p}{Q}\right)^2}{(m \cdot \omega^2 - m \cdot p^2)^2 + \left(\frac{m\omega \cdot p}{Q}\right)^2}} = \sqrt{\frac{\omega^4 + (\omega \cdot p \cdot Q^{-1})^2}{(\omega^2 - p^2)^2 + (\omega \cdot p \cdot Q^{-1})^2}}. \quad (4.31)$$

Математическая модель (4.31), позволяет эффективно определять коэффициент демпфирования и вибропоглощающие параметры установочной пластины из полимерных композиционных материалов (коэффициент потерь, добротность) при известных частотных характеристиках системы (частота вращения шпинделя токарного станка).

4.7. Оптимизация свойств наполненных вибро-, звукопоглощающих полимерных композитов

Также в данной работе исследовались колебания звуковых частот, в этой связи, в качестве величин, характеризующих демпфирующие свойства композита, использовались K_z на различных частотах и f_p (резонансная частота собственных колебаний). Дополнительно в качестве наблюдаемых параметров были использованы E_d и Q^{-1} . Не исследовались (с целью облег-

чения нахождения решения) прочностные характеристики при оптимизации параметров композитного материала. Такое упрощение возможно, так как известно, что предел прочности рассматриваемых материалов, при соответствующих концентрациях рассматриваемых смол, отвердителей, модификаторов и наполнителей, на порядок превышает возникающие нагрузки в колебательной системе. Важным фактором также является себестоимость композитного материала S_k . С учётом технических требований, предъявляемых к конструкционному материалу, при оценке его свойств следует учитывать не менее пяти критериев. В реальной системе не удаётся достичь одновременно экстремальных значений всех рассматриваемых критериев оптимальности, поскольку эти экстремумы соответствуют различным точкам пространства независимых переменных, варьируемых в процессе оптимизации. Следовательно, решение задачи многокритериальной оптимизации представляет собой некоторый компромисс между частными критериями оптимальности [85, 93]. Возможной реализацией многопараметрической оптимизации является поиск экстремума обобщённой целевой функции:

$$F_{ц} = F(K_3, f_p, E_D, Q^{r-1}, S_k). \quad (4.31)$$

Как правило, в задачах многомерной оптимизации влияние того или иного параметра на целевую функцию определяется весовыми коэффициентами. Важным элементом при такой оптимизации является назначение весовых коэффициентов каждого оптимизируемого параметра. Распространённые методы – определение коэффициентов веса с помощью экспертов либо по априорной информации.

Предварительный анализ данной области принятия решений показал, что наиболее важными параметрами являются K_3 и Q^{r-1} , которым следует придать наибольшие числовое значение весовых коэффициентов. Следующим по важности является E_D . Изменение f_p и S_k , в определённых границах, мало влияет на выбор оптимального состава. Следовательно, их можно рассматривать в качестве ограничивающих параметров. Тогда целевая функция примет вид:

$$F_{ц} = F_{п}(K_3, E_D, Q^{r-1}) + F_{ш}(f_p, S_k), \quad (4.32)$$

где $F_{п}$ – функция полезности, растущая при приближении точки оптимума; $F_{ш}$ – штрафная функция, асимптотически стремящаяся к $-\infty$, при приближении соответствующих величин к граничному значению.

В качестве функции полезности использована линейная функция:

$$F_{п} = a_1 \cdot K_3 + a_2 \cdot E_D + a_3 \cdot Q^{r-1}, \quad (4.33)$$

где a_1, a_2, a_3 – весовые коэффициенты, выравнивающие влияние наблюдаемых параметров на оценку эксплуатационных характеристик материала.

Штрафная функция представляет собой сумму гиперболических функций:

$$F_{\text{ш}} = \frac{1}{f_{\text{р}} - f_{\text{гр}}} + \frac{1}{S_{\text{к}} - S_{\text{доп}}}, \quad (4.34)$$

где $f_{\text{гр}}$ – граничная резонансная частота; $S_{\text{доп}}$ – допустимая себестоимость материала.

Оптимизация состава композитного материала проводилась по параметрам: массовое содержание отвердителя в матрице (x_1), массовое содержание модификатора (x_2), объёмное содержание наполнителя (x_3).

Таким образом, в нашем случае, решение оптимизационной задачи сводится к поиску максимума целевой функции:

$$F'_{\text{ц}}(X) = F'_{\text{п}}(X) + F'_{\text{ш}}(X), \quad (4.35)$$

где $X = (x_1, x_2, x_3)$ – вектор входных параметров.

Отсутствие математической модели целевой функции не позволило решить задачу аналитически, поэтому были применены численные методы оптимизации. В качестве общего алгоритма был использован метод покоординатного спуска. Так как общий вид зависимости так же не известен, а размерность входного вектора невелика, то для решения задачи одномерного поиска экстремума использовался метод прямого перебора, с целью исключения попадания в область локального экстремума.

Полимерная матрица является важнейшим компонентом композиционного материала. К ней предъявляются требования, обусловленные вибро-, звукопоглощающими и деформационно-прочностными свойствами материала матрицы, которые обеспечивают работоспособность композиции при действии различных эксплуатационных факторов. Механические свойства матрицы должны обеспечивать эффективную совместную работу наполнителей при различных видах нагрузок. В этой связи, в первую очередь, необходима оптимизация состава полимерной матрицы.

Задачу оптимизации вибро-, звукопоглощающих и упругих свойств композитов свели к трём последовательным задачам поиска экстремума. На первом этапе оптимизируется состав полимерной матрицы и определяется содержание отвердителя:

$$x_{1\text{опт}} = \{x_1 \mid x_{1\text{мин}} \leq x_1 \leq x_{1\text{макс}}; F'_{\text{ц}}(X) = \max F'_{\text{ц}}(x_1, 0, 0)\}. \quad (4.36)$$

На втором этапе определяется оптимальное содержание модификатора:

$$x_{2\text{опт}} = \{x_2 \mid x_{2\text{мин}} \leq x_2 \leq x_{2\text{макс}}; F'_{\text{ц}}(X) = \max F'_{\text{ц}}(x_{1\text{опт}}, x_2, 0)\}. \quad (4.37)$$

На третьем этапе определяется оптимальное объёмное содержание наполнителя:

$$x_{3\text{опт}} = \{x_3 \mid x_{3\text{мин}} \leq x_3 \leq x_{3\text{макс}}; F'_{\text{ц}}(X) = \max F'_{\text{ц}}(x_{1\text{опт}}, x_{2\text{опт}}, x_3)\}. \quad (4.38)$$

Далее последовательно:

$$x_{i\text{опт}} = \{x_i | x_{i\text{мин}} \leq x_i \leq x_{i\text{макс}}; F'_ц(X) = \max F'_ц(x_i, x'_{k\text{опт}}, x'_{m\text{опт}})\}, \quad (4.39)$$

где $x_{i\text{мин}}$ и $x_{i\text{макс}}$ – соответственно минимально и максимально допустимые значения i -го параметра; $x'_{k\text{опт}}, x'_{m\text{опт}}$ – найденные на предыдущем шаге оптимальные значения k -го и m -го параметров; $i, k, m = 1, \dots, 3$ – номера параметров, причём $i \neq k \neq m$.

Условием окончания метода является:

$$\sqrt{\sum_{i=1}^3 (x_{i\text{опт}} - x'_{i\text{опт}})^2} < \varepsilon, \quad (4.40)$$

где ε – величина изменения долевого содержания, задаваемая на основе анализа технологического процесса.

Ограничительным параметром функции после каждого этапа оптимизации состава композиционного материала служит условие $\gamma > \sqrt{2}$.

С применением оптимизационных критериев $F'_ц(x_1)$, $F'_ц(x_2)$ и $F'_ц(x_3)$ разработаны установочные вибро-, звукопоглощающие пластины для токарных станков 16K20 и CNC-2392.

5. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

5.1. Эпоксиполиуретановые покрытия с повышенными упругими свойствами и ударной вязкостью для автомобильных стартеров

Для улучшения долговечности и стойкости к заданным условиям эксплуатации элементов автомобильных стартеров, применяемых в различных условиях, широкое распространение нашли полимерные покрытия [1-6, 90-108]. В этой связи, в процессе проектирования и изготовления автомобильных стартеров необходимо предусмотреть дополнительные меры, позволяющие защитить стартер от динамических и ударных нагрузок.

К стартеру СТ142-10 с учетом ТУ 37.003.1375-88 и мероприятий по проведению испытаний (табл. 5.1) предъявляются следующие требования к проверке лакокрасочных покрытий. Адгезия лакокрасочных материалов должна быть не ниже балла «2» по ГОСТ 15140. Лакокрасочные покрытия должны быть водостойкими и масло-, бензостойкими. Проверка лакокрасочных покрытий на водостойкость, масло-, бензостойкость и бензостойкость производится на пластинах, окрашенных в соответствии с действующей технологией. Высушенные пластины погружаются на 2/3 высоты в ванну с водой, маслом и бензином и выдерживаются при температуре $(20\pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 8 часов. После испытания не должно быть изменения лакокрасочного покрытия, пузырей, сыпи, начала отслоения.

Т а б л и ц а 5.1

Состав и свойства защитных покрытий для стартера модели СТ142-10

Состав	Массовое содержание	Деформационно-прочностные показатели	
		Динамический модуль упругости, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Эпоксидная смола ЭД-20	100 мас.ч.	6000	0,29
ПЭПА	16 мас.ч.		
Простой Полиэфир Сарэл А-04	4 мас.ч.		
Полиизоцианат Сарэл Б-04	4 мас.ч.		

Стартер считается выдержавшим испытания в части лакокрасочных покрытий, если:

1) отсутствуют повреждения (деформация, растрескивание, размягчение и т.п.) вследствие динамических и ударных нагрузок защитного покрытия;

2) разрушение защитного покрытия не оголяющее основной материал;

3) допускаются отдельные очаги коррозии, если они не влияют на работоспособность и надежность стартера и не ухудшают его внешний вид. Также к стартеру в части защитных лакокрасочных покрытий предъявляют требование ГОСТ 6992 (проверяется внешним осмотром) к состоянию лакокрасочных покрытий не ниже 3 баллов.

Для повышения качества покрытий элементов стартера СТ142-10 автомобилей КАМАЗ разработан эффективный эпоксиполиуретановый состав защитного покрытия, представленный в таблице 5.1.

Для получения эпоксиполиуретановых защитных покрытий приготавливали полимерную смесь, состоящую из двух различных по составу растворов – первый состоял из эпоксидной смолы ЭД-20 и Сарэл А-04, во второй входили следующие компоненты: Сарэл Б-04 и полиэтиленполиамин. Затем полученные растворы перемешивали. В рецептуре варьировали концентрацией Сарэл А-04 и Сарэл Б-04. Дозирование компонентов проводили в равных пропорциях.

Разработанные лакокрасочные покрытия использовали в 20 стартерах модели СТ142-10 вместо заводских защитных покрытий. В ходе проведенных испытаний установлено, что динамический модуль упругости эпоксиполиуретанового материала в 2 раза выше существующего покрытия, ударная вязкость на 60 % выше.

Результаты испытаний 20 стартеров с учетом ТУ 37.003.1375-88, ГОСТ 15140 и ГОСТ 6992 представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Результаты проверки качества защитных покрытий в соответствии с ГОСТ 15140, ГОСТ 6992

№ стартера	Адгезия по ГОСТ 15140, баллы	Повреждения*			Состояние лакокрасочных покрытий по ГОСТ 6992
		1	2	3	
1	2	3	4	5	6
1	2	Нет	Нет	Нет	3
2	2	Нет	Нет	Нет	3
3	2	Нет	Нет	Нет	3
4	2	Нет	Нет	Нет	3
5	2	Нет	Нет	Нет	3
6	2	Нет	Нет	Нет	3

Окончание табл. 5.2

1	2	3	4	5	6
7	2	Нет	Нет	Нет	3
8	2	Нет	Нет	Нет	3
9	2	Нет	Нет	Нет	3
10	2	Нет	Нет	Нет	3
11	1	Нет	Нет	Нет	3
12	2	Нет	Нет	Нет	3
13	2	Нет	Нет	Нет	3
14	2	Нет	Нет	Нет	3
15	2	Есть	Нет	Нет	2
16	2	Нет	Нет	Нет	3
17	2	Нет	Нет	Нет	3
18	2	Нет	Нет	Нет	3
19	2	Нет	Нет	Нет	3
20	2	Нет	Нет	Нет	3

* 1 – повреждения (деформация, растрескивание, размягчение и т.п.) вследствие динамических и ударных нагрузок защитного покрытия;

2 – разрушение защитного покрытия, не оголяющее основной материал;

3 – наличие отдельных очагов коррозии.

Результаты проверки 20 стартеров модели СТ142-10 подтверждают целесообразность использования полимерных эпоксиполиуретановых материалов в качестве защитных покрытий основных элементов стартера.

5.2. Эпоксиполиуретановые футеровочные материалы для дробильно-сортировочного оборудования

Использовали разработанные эпоксиполиуретановые наполненные композиты в качестве материала для производства футеровочных плит, эксплуатирующихся в условиях повышенных ударных и динамических нагрузок.

С учетом исследований, представленных в работе, разработаны эффективные составы наполненных эпоксиполиуретановых композитов (табл. 5.3).

В состав полимерной смеси входили следующие компоненты: эпоксидная смола ЭД-20, полиэтиленполиамин (ПЭПА), Сарэл 04, наполнитель – маршалит ($\rho_{и}=2650 \text{ кг/м}^3$, $S_{уд}=300 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Габаритные размеры футеровочной плиты представлены на рис. 5.1.

Т а б л и ц а 5.3

Состав и свойства защитных материалов
для футеровки дробильно-сортировочного оборудования

Состав	Содержание	Деформационно-прочностные показатели	
		Динамический модуль упругости, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Эпоксидная смола ЭД-20	100 мас.ч.	43800	0,38
ПЭПА	16 мас.ч.		
Простой Полиэфир Сарэл А-04	4 мас.ч.		
Полиизоцианат Сарэл Б-04	4 мас.ч.		
Маршалит	$\nu=0,7$		

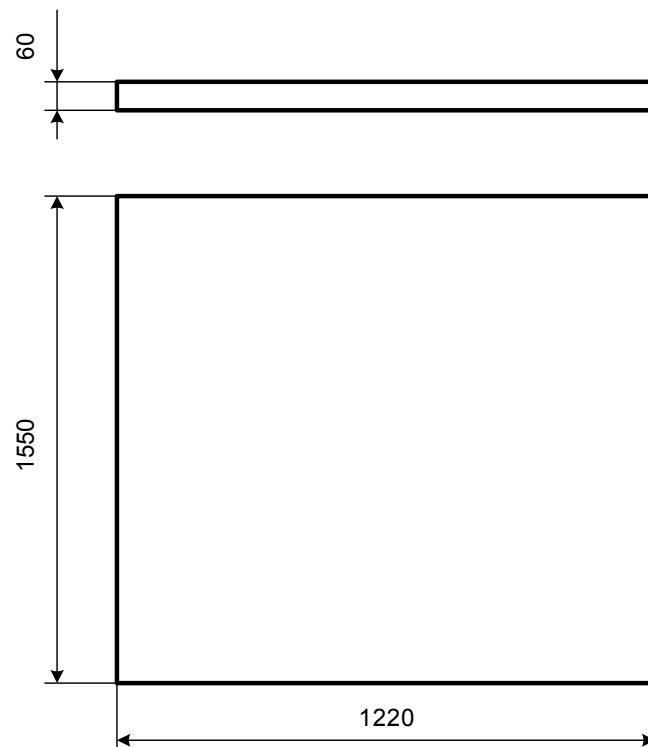


Рис. 5.1. Плита футеровочная из ПКМ

Для серийного производства футеровочных плит разработана схема технологического процесса (рис.5.2).

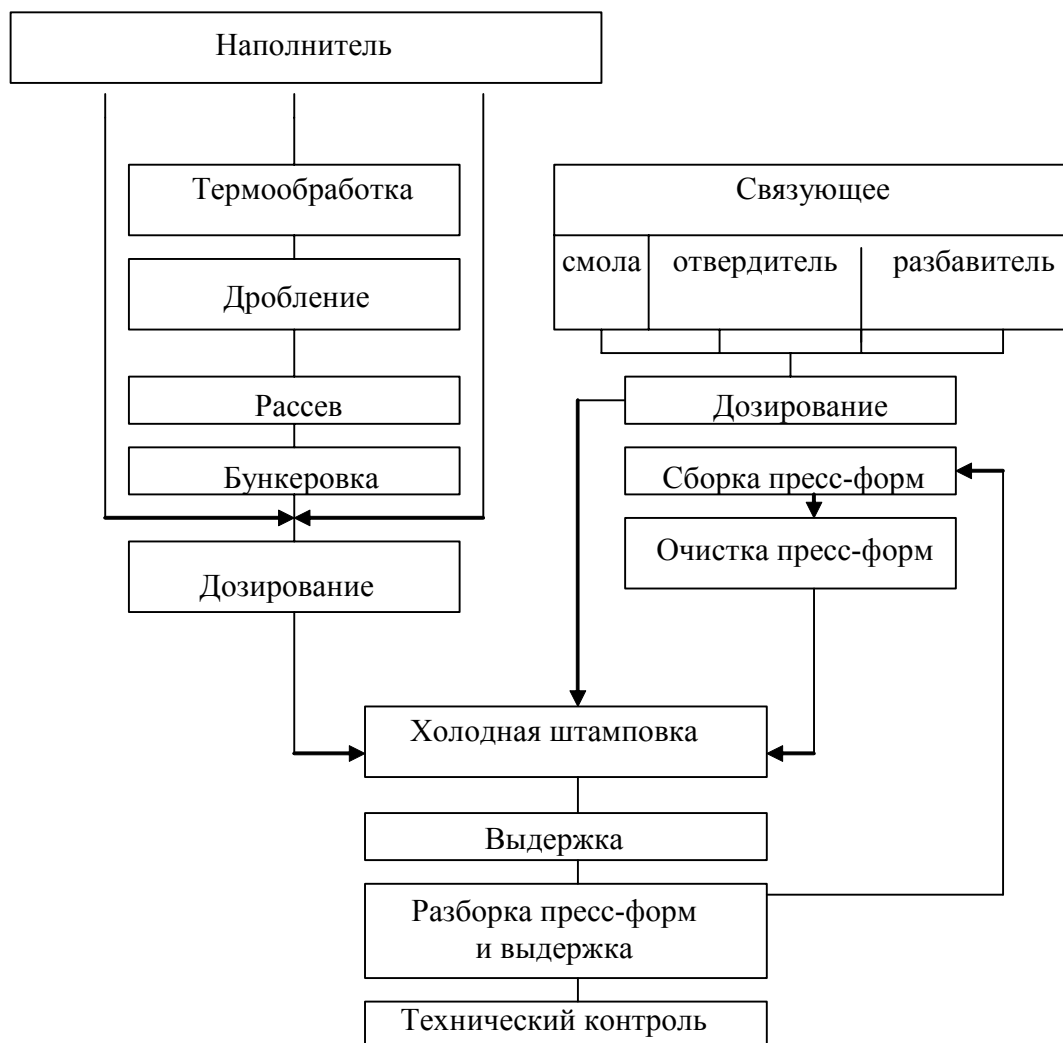


Рис. 5.2. Схема технологического процесса изготовления футеровочной плиты из эпоксиполиуретанового КМ

Проведенные испытания полученных полимерных футеровочных плит показали, что данные изделия отвечают всем требованиям ТУ 38 305137-99 (футеровочные детали):

- 1) водопоглощение не более 6 %;
- 2) коэффициент химической стойкости не менее 0,8;
- 3) динамический модуль упругости не менее 10 ГПа;
- 4) ударная вязкость не менее 0,3 кДж/м².

Результаты проверки разработанных футеровочных плит для дробильно-сортировочного оборудования подтверждают целесообразность использования полимерных эпоксиполиуретановых материалов в качестве футеровки.

5.3. Эпоксиполиуретановые установочные подрезцовые пластины для машиностроения

Качество поверхностного слоя деталей машин определяется геометрией неровностей поверхности (шероховатостью, волнистостью и др.), физическим состоянием металла поверхностного слоя и его напряжённостью.

Физико-механические свойства поверхностного слоя определяются его твёрдостью, структурными и фазовыми превращениями, величиной, знаком и глубиной распространения остаточных напряжений, деформацией кристаллической решётки материала.

Шероховатость поверхности после механической обработки представляет собой геометрический след режущего инструмента, искажённый в результате пластической и упругой деформации, и сопутствующий процессу резания вибрацией технологической системы.

Волнистость, как и шероховатость, является одной из основных характеристик качества поверхности, оказывающей большое влияние на многие эксплуатационные свойства деталей машин.

Наиболее распространёнными критериями для оценки физико-механических параметров служат уровень и глубина залегания остаточных напряжений, а также степень наклёпа поверхностного слоя.

Микрогеометрия поверхностей деталей, их рельеф наряду с физико-механическими свойствами поверхностного слоя – один из существенных факторов, определяющих эксплуатационные свойства и работоспособность машин, их ресурс и надёжность.

Для исследования влияния динамических свойств установочных пластин, технологический процесс изготовления которых представлен на рис. 5.3, на качество поверхностного слоя, а также на точность формы поперечного сечения детали были проведены эксперименты по точению специальных образцов на полустовых и чистовых режимах.

Различные конструкции исследуемых установочных пластин обладают разной виброустойчивостью, которой определяется амплитуда вибраций инструмента при точении. Вибрации инструмента, в свою очередь, оказывают влияние на исследуемые параметры качества поверхности.

Эксперименты по определению геометрических параметров качества поверхности и погрешности формы поперечного сечения детали, получаемой точением, проводились на токарно-винторезном станке мод. 16К20 и на токарном прутковом полуавтомате с ЧПУ мод. CNC-2392.

При проведении экспериментов использовались установочные пластины из ПКМ, состав которых представлен в приложении 3 (d_f – средний диаметр частиц наполнителя).

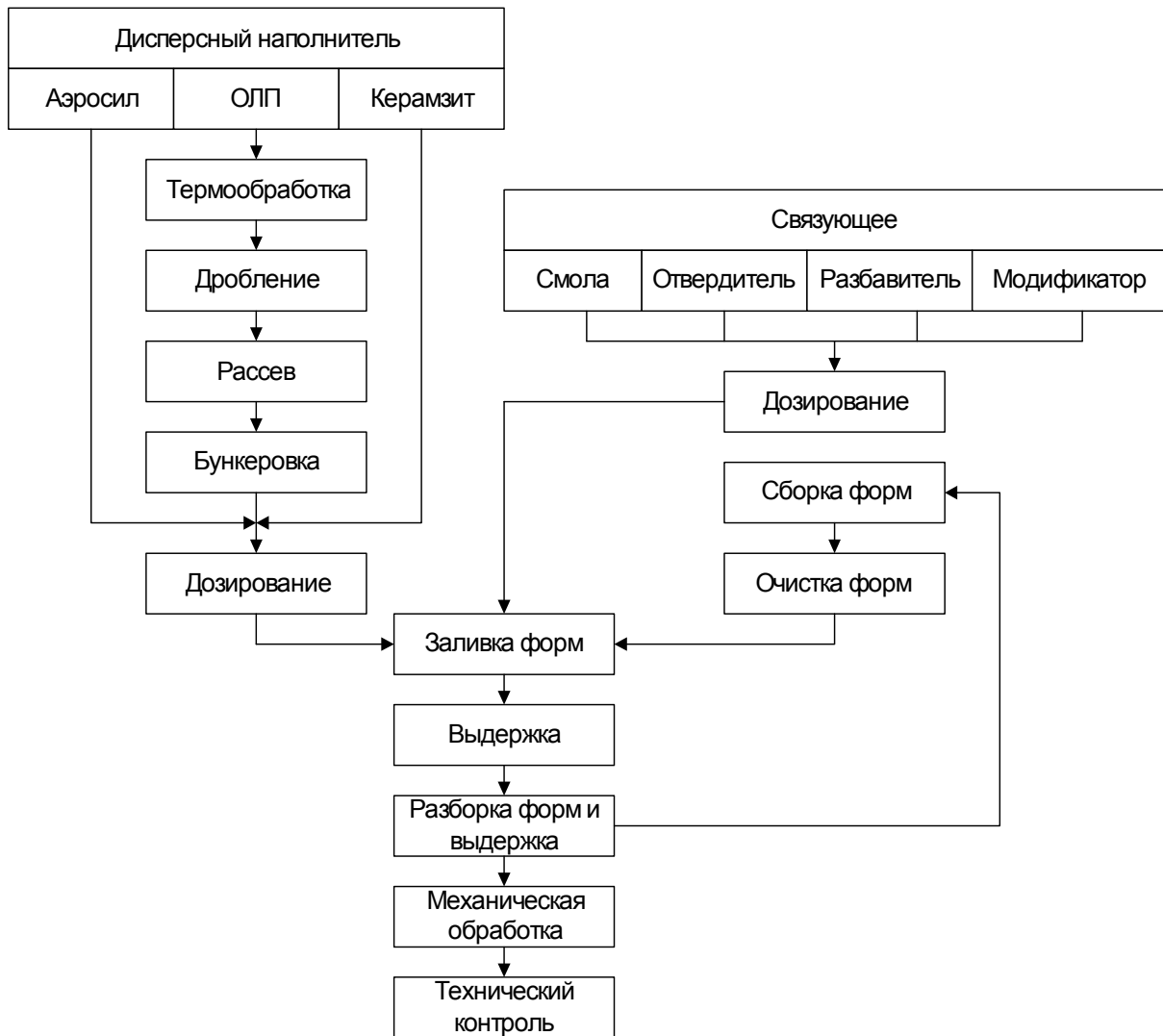


Рис. 5.3. Схема технологического процесса изготовления вибро-, звукопоглощающих установочных подрезцовых пластин

На токарном прутковом полуавтомате CNC-2392, оснащённым вибро-, звукопоглощающими установочными пластинами размером $20 \times 125 \times 5$ под державку резца DSSNR 2020 K 12 Sandvik (режущая пластина SNMA 120408 CT35M), и на токарно-винторезном станке 16K20, оснащённым вибро-, звукопоглощающими установочными пластинами размером $20 \times 125 \times 5$ под державку резца P6M5, обработали по 5 деталей (ролик колодки тормоза 6520-3501109 $\varnothing 40_{-0,16}$ сталь A12, сталь 40X). Режимы резания: 1) для станка CNC-2392 – $n=1200$ об/мин; $S=0,3$ мм/об; $t=2$ мм, $l=31,5$ мм; 2) для станка 16K20 – $n=630$ об/мин; $S=0,3$ мм/об; $t=1,2$ мм, $l=20$ мм;

Качество обработки исследовано с использованием профилометра SURFCOM 130/480A и кругломера модели 298. Уровень звукового давления измерен с использованием тарированного оборудования – точным импульсным шумомером модели 00 024. Все эксперименты проводились не менее трёх раз.

При определении шероховатости обработанной поверхности производилось пять замеров в различных сечениях детали с шагом по углу $70-80^{\circ}$. Полученные значения усреднялись. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 5.4.

Т а б л и ц а 5.4

Результаты экспериментального использования установочных пластин при токарной обработке на станках 16К20 и CNC-2392

№ п/п	Состав установочных под-резцовых пластин из ПКМ	Токарный станок					
		CNC-2392			16К20		
		Обрабатываемый материал					
		Сталь А12			Сталь 40 Х		
	D , мм	R_a , мкм	Уровень шума, дБА	D , мм	R_a , мкм	Уровень шума, дБА	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; ОЛП $\vartheta=0,4; d_f < 315$	39,92	8,78	87,55	39,90	7,78	89,25
		39,93	7,85	88,20	39,91	7,76	88,75
		39,96	8,72	87,75	39,92	7,77	89,00
		39,93	7,90	88,25	39,91	7,80	89,25
		39,93	8,58	88,25	39,91	7,78	88,75
Среднее арифметическое значение		39,934	8,37	88,00	39,91	7,78	89,00
2	ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; Аэросил $\vartheta=0,4; d_f < 315$	39,94	8,49	88,55	39,91	7,49	88,15
		39,96	8,66	88,15	39,93	7,66	87,95
		39,93	8,57	88,80	39,93	7,58	88,00
		39,98	8,82	88,75	39,91	7,49	87,85
		39,92	8,68	88,25	39,92	7,68	88,05
Среднее арифметическое значение		39,946	8,64	88,50	39,92	7,58	88,00
3	ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; Аэросил $\vartheta=0,5; d_f < 315$	40,05	7,60	88,35	39,97	7,57	88,25
		39,99	8,47	88,65	39,96	7,47	87,95
		39,99	7,82	88,35	39,94	7,51	88,05
		39,98	8,39	88,75	39,93	7,49	87,75
		39,98	8,41	88,40	39,95	7,51	88,04
Среднее арифметическое значение		39,998	8,14	88,50	39,95	7,51	88,00
4	ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; ДБФ – 10 мас.ч.; Керамзит $\vartheta=0,5; d_f > 315$	40,02	8,59	88,40	39,95	6,76	88,75
		39,97	8,30	88,75	39,96	6,86	88,55
		39,98	8,53	88,35	39,92	6,73	88,25
		39,96	8,61	88,55	39,94	6,72	88,65
		39,97	7,98	88,45	39,93	7,01	88,30
Среднее арифметическое значение		39,98	8,40	88,50	39,94	6,82	88,50

Окончание табл. 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8
5	540-М 888 – 100 мас.ч.; Пероксид №1 – 2,5 мас.ч.; ОЛП $\vartheta=0,5$; $d_f > 315$	39,95	8,38	88,45	39,93	6,56	88,75
		39,94	8,49	89,15	39,94	6,42	89,15
		39,97	8,35	88,25	39,92	6,53	88,55
		39,94	8,50	88,15	39,94	6,32	88,75
		39,95	8,38	88,50	39,92	6,71	88,55
Среднее арифметическое значение		39,95	8,42	88,50	39,93	6,51	88,75
6	Без подложки	39,86	8,85	89,45	39,84	7,86	89,25
		39,84	8,27	88,65	39,86	8,27	89,15
		39,85	7,92	88,95	39,85	7,93	88,75
		39,84	8,21	88,95	39,85	8,21	88,70
		39,91	8,71	89,00	39,85	7,91	89,15
Среднее арифметическое значение		39,86	8,39	89,00	39,85	8,04	89,00

Значения шероховатости поверхности, полученные при данных режимах, лежат в диапазоне $R_a=6-9$ мкм, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полустистовому точению.

С тех же заготовок, на которых проводилось измерение шероховатости, при помощи кругломера модели 298 снимались круглограммы, позволяющие оценить волнистость и точность формы поперечного сечения обработанных заготовок.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что волнистость поверхности накладывается на значительную некруглость формы поперечного сечения детали после обработки резцами без пластин. Анализ позволяет установить, что в случае точения с установочными пластинами отклонение от номинальной поверхности незначительно (не превышает для большинства режимов 4-8 мкм), в то время как образцы, обточенные резцом без подложки, имели отклонения 4-12 мкм.

Наименьшие отклонения реальной поверхности от номинальной окружности были получены при точении резцом с установочными пластинами с составами 3 и 4 (2-4 мкм).

Определены интегральные показатели внедрения вибро-, звукопоглощающих установочных пластин из ПКМ на токарном станке при полустистовой обработке партии деталей: коэффициент увеличения производительности составил 1,061-1,074, коэффициент внедрения – 1,049-1,060.

Нагружение установочной пластины из ПКМ осуществляется в режиме ползучести и длительной прочности.

Разрушение композитов (усталостное разрушение) может происходить также под действием повторных или знакопеременных напряжений. Поэтому при проектировании элементов станочной системы токарных стан-

ков из полимерных композитов, нагружаемых переменными усилиями, необходим расчёт на сопротивляемость КМ усталостному разрушению.

Т а б л и ц а 5.5

Токарная операция – продольное точение ($N=50$; $L_{р.х.}=22$ мм)

№ п/п	Обрабатываемый материал подрезцовых пластин из ПКМ	Φ_c , руб	t , мин	R_a , мкм	T_1 , мин	T_2 , мин	C_{A1} , руб	C_{A2} , руб	$K_{произв}$	K_B
1	ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; ОЛП $\vartheta=0,4$; $d_f < 315$	6,21	0,116	7,5	20	45	0,464	0,432	1,061	1,049
2	ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; Аэросил $\vartheta=0,4$; $d_f < 315$	6,60	0,116	7,5	20	60	0,464	0,425	1,074	1,060
3	ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; Аэросил $\vartheta=0,5$; $d_f < 315$	5,46	0,116	7,5	20	60	0,464	0,425	1,074	1,060
4	ЭД-20 – 100 мас.ч.; ПЭПА – 11 мас.ч.; ДБФ – 10 мас.ч.; Керамзит $\vartheta=0,5$; $d_f < 315$	5,32	0,116	7,5	20	60	0,464	0,425	1,074	1,060
5	540-М 888 – 100 мас.ч.; Пероксид №1 – 2,5 мас.ч.; ОЛП $\vartheta=0,5$	7,51	0,116	7,5	20	55	0,464	0,427	1,070	1,057

Сопротивляемость композитов усталости характеризуется пределом усталости, т.е. тем максимальным напряжением, которое допускает повторение цикла без разрушения образца N раз, где N – заданное техническими условиями число. Для полимерных КМ N устанавливается равным 10^7 (рис. 5.4).

Величина $\sigma_{п.у}$ является пределом усталости в том случае, если разность между величиной напряжения ближайшего разрушившегося образца σ_N и наибольшим напряжением неразрушившегося образца $\sigma_{п.у}$ не превышает 10 % от $\sigma_{п.у}$. При таких условиях сумма циклов ΣN , необходимых для построения кривой Велера и определения предела усталости, принимается равной $(25 \div 30) \cdot 10^6$.

Приведённые расчёты (табл. 5.6) показали, что материалы не подвергаются усталостному разрушению, т.е. полимерная вибро-, звукопоглощающая установочная пластина может эффективно использоваться в условиях циклического нагружения.

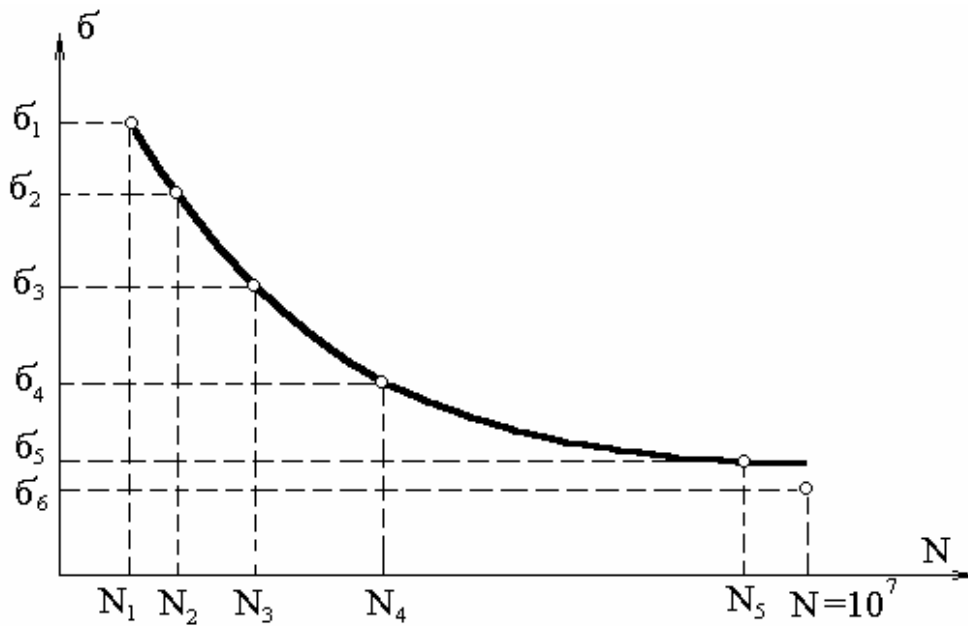


Рис. 5.4. Кривая Велера

Т а б л и ц а 5.6

Расчёт необходимого времени работы установочных пластин под нагрузкой

Материал	Частоты вращения шпинделей	
	Станок 16К20 630 об/мин	Прутковый полуавтомат с CNC-2392 1200 об/мин
	Пиковая расчетная частота пятой гармоники	
	3150 цикл/мин	6000 цикл/мин
1. ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; ОЛП $\vartheta=0,4$; $d_f < 315$	Время наработки упорной пластины в процессе резания не менее 52,9 часов	Время наработки упорной пластины в процессе резания не менее 27,8 часов
2. ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; Аэросил $\vartheta=0,4$; $d_f < 315$		
3. ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; Сарэл А-04 – 2,5 мас.ч.; Сарэл Б-04 – 2,5 мас.ч.; Аэросил $\vartheta=0,5$; $d_f < 315$		
4. ЭД-20 – 100 мас.ч; ПЭПА – 11 мас.ч.; ДБФ – 10 мас.ч.; Керамзит $\vartheta=0,5$; $d_f > 315$		
5. 540-М 888 – 100 мас.ч.; Пероксид №1 – 2,5 мас.ч.; ОЛП $\vartheta=0,5$; $d_f > 315$		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате теоретических и экспериментальных исследований достигнуты следующие результаты:

1. Произведен анализ упругих свойств композитов как гетерогенных систем и дана их прогностическая оценка с использованием адекватных моделей: Эшелби, нелинейных закономерностей упругого деформирования тел с жесткими включениями (уравнения Эйнштейна, Гута – Смолвуда, Эйлерса – Ван-Дийка, Кернера, Муни, Сяо – Халпина, Нильсена, Исаи). Установлено, что использование данных прогностических моделей эффективно лишь при условии, $\nu=0\div 0,3$.

2. Произведён анализ фрактальных эпоксиполиуретановых полимерных структур с позиции модели Шкловского – де Жена и получена топологическая модель, позволяющая определить фрактальную размерность дисперсно-наполненных полимерных композитов, равную $d=2,525$.

3. Уточнено критическое содержание дисперсного наполнителя в полимерных композитах (порог перколяции – $\nu=0,15$), позволяющее выявить структурный переход от изолированных кластеров к структурному каркасу, состоящему из дисперсных частиц и плёночной полимерной матрицы.

4. Используя методы теории протекания, выявлены и определены численные значения критических индексов – универсальных показателей состояния структурной топологии дисперсно-наполненной полимерной системы. Установлен универсальный критический индекс $t=1,6$, определяющий в фрактальном рассмотрении скелет фрактального перколяционного кластера и определено его основополагающее влияние на усиление упругих свойств эпоксиполиуретановых композитных полимерных материалов.

5. Получены прогностические математические (полиномиальные, экспоненциальные и др.) модели динамического модуля упругости и ударной вязкости эпоксидных, полиэфирных, эпоксиполиуретановых матричных композитов в зависимости от концентрации различных отвердителей. Установлены оптимальные содержания матричных компонентов (отвердителей, модификаторов) при которых исследуемые полимерные матрицы имеют высокие упругие свойства и ударную вязкость.

6. На примере наполненного эпоксиполиуретанового композита с учетом модели Кельвина – Фойгта разработана новая структурно-механическая модель дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов, учитывающая напряженное состояние матрицы-массива, матрицы-пленки и перколяционного каркаса, состоящего из дисперсных частиц.

7. Проанализированы кинетические закономерности упругие показатели эпоксиполиуретановых материалов. С использованием метода Ферхюльста получены прогностические модели, описывающие изменение ди-

намического модуля упругости от объемного содержания усиливающих наполнителей с высокой степенью точности $0,8983 \leq r \leq 0,9757$.

8. Разработан состав двухкомпонентной модифицирующей добавки для эпоксиполиуретановых композиционных материалов с повышенными деформационно-прочностными свойствами, применяемых в машиностроении, состоящей из простого полиэфира и полиизоцианата в соотношениях 1:1. Оптимальное содержание модифицирующей добавки в композите составляет 8 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы, что позволяет существенно повысить физико-механические (E_d на 50 %, A на 67 %) по сравнению с эпоксидным матричным композиционным материалом.

9. Определены составы эффективных наполненных эпоксидных, полиэфирных и эпоксиполиуретановых композиционных материалов, позволяющих повысить динамический модуль упругости и ударную вязкость по сравнению с исследуемыми матричными материалами от 15 % до 200 %. Установлено, что наиболее эффективными из них являются эпоксиполиуретановые композиты наполненные маршалитом и диабазом ($\nu=0,7$).

10. На основании исследований разработаны рекомендации, направленные на повышение эффективности производства при получении футеровочных плит для дробильно-сортировочного оборудования и основных элементов стартеров автомобилей КАМАЗ. Результаты работы используются в ООО «РенБизнесАвто» (г. Набережные Челны, Россия) и ОАО «БАТЭ» (г. Борисов, Республика Беларусь).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курин, С.В. Прогнозирование модуля упругости полимерных композиционных материалов для изделий машиностроения [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / С.В. Курин. – Набережные Челны, 2011. – 150 с.
2. Шафигуллин, Л.Н. Исследование высокотехнологичных композиционных материалов с заданными физико-механическими свойствами для изделий машиностроения [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Л.Н. Шафигуллин. – Набережные Челны, 2009. – 247 с.
3. Бобрышев, А.Н. Синергетика композитных материалов [Текст] / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин; под ред. Соломатова. – Липецк: НПО «ОРИУС», 1994. – 153 с.
4. Бобрышев, А.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных композитных материалов [Текст] / А.Н. Бобрышев, А.В. Лахно, Р.В. Козомазов, А.А. Бобрышев. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2012. – 160 с.
5. Лахно, А.В. Эпоксиполиуретановый клей для соединения линолеума встык [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / А.В. Лахно. – Пенза, 2005. – 143 с.
6. Бобрышев, А.Н. Прочность дисперсно-наполненных полимерных композитов [Текст] / А.Н. Бобрышев [и др.] // Пласт. массы. – М., 2003. – №2. – С. 21–23.
7. Синергетика дисперсно-наполненных композитов [Текст] / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Р.И. Авдеев, В.И. Соломатов. – М.: ЦКТ, 1999. – 252 с.
8. Смирнов, Б.М. Фрактальные кластеры [Текст] / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1986. – Т.149. – Вып.2. – С. 177–219.
9. Соломатов, В.И. Кластерообразование композиционных строительных материалов [Текст] / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой // Технологическая механика бетона. – Рига: изд-во РПИ, 1985.
10. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature [Текст] / B.B. Mandelbrot. – N.Y.: Freeman, 1983. – 480 p.
11. Даровских, И.А. Кластерная структура в дисперсно-наполненных композитах [Текст] / И.А. Даровских, А.Н. Бобрышев, А.В. Лахно // Молодой ученый. – 2015. – № 7. – С. 115–117.
12. Хакен, Г. Синергетика [Текст] / Г. Хакен. – М.: Мир, 1980. – 404 с.
13. Cowin, S.C. Effective stress–strain relations for finitely deformed inhomogeneous bodies [Текст] / S.C. Cowin // Mech. Res. Commun. – 1977. – Т– V.4. – P. 163 – 179.
14. Russel, W.B. On the effective moduli of composite materials: A tender rigid inclusions at dilute concentrations [Текст] / W.B. Russel, A. Acrivos // Z. Angew. Mat. and Phys. – 1972. – V. 23. – P. 434–526.

15. Christensen, R.M. Solutions for effective shear properties in three phase and cylinder models [Текст] / R.M. Christensen, K.H. Lo // J. Mech. and Phys. Solids. – 1979. – V.27. – №4.
16. Hashin, Z. The elastic moduli of heterogeneous materials [Текст] / Z. Hashin // J. Appl. Mech. – 1962. – V. 29. – P.143–165.
17. Eshelby, J.D. The continuum theory of lattice defects [Текст] / Eshelby J.D. // Jn.: Progress in Solid State Physics. V.3 (F. Seitz and D.Turnbull, Eds.) – New York: Academic, 1956. – P.79–123.
18. Эйнштейн, А. Новое определение размеров молекул. [Текст] / А. Эйнштейн // Собр. научн. тр. – М.: Наука, 1966. – Т.3. – С.75–91.
19. Бобрышев, А.Н. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композиционных систем [Текст] / А.Н. Бобрышев, В.Т. Ерофеев, В.Н. Козомазов. – Саранск: Изд-во «Наука», 2012. – 484 с.
20. Эйрих, Ф.Р. Молекулярно-механические аспекты изотермического разрушения эластомеров [Текст] / Ф.Р. Эйрих, Т.Л. Смит // Разрушение. Т.7. Ч. 2. – М.: Мир, 1976. — С. 104–390.
21. Ленг, Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в хрупкой матрице. [Текст] / Ф.Ф. Ленг // Композиционные материалы. Т. 5. Разрушение и усталость. – М.: Мир, 1978. – С.11– 57.
22. Пакен, А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы [Текст]: пер. с англ. / А.М. Пакен. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с.
23. Благонравова, А.А. Лаковые эпоксидные смолы [Текст] / А.А. Благонравова, А.И. Непомнящий. – М.: Химия, 1970. – С.110–155.
24. Воробьев, В.А. Технология полимеров [Текст]: учебное пособие / В.А. Воробьев. – Изд. 1-е. – М.: Высшая школа, 1971. – С. 284 – 288.
25. Лапицкий, В.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков [Текст] / В.А. Лапицкий, А.А. Крицук. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 96 с.
26. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам [Текст] / Х. Ли., К. Невилл; пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
27. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве [Текст] / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М.: Стройиздат, 1990. – 176 с.
28. Справочник по композитным материалам [Текст] / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта, под ред. Б.Э. Геллера. – Кн.1. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
29. Справочник по пластическим массам [Текст] / под ред. В.М. Катаева. – 2-е изд. – М.: Химия, 1978. – Т.2. – 568 с.
30. Технология пластических масс [Текст] / под ред. В.В. Коршака. – Изд. 3-е, пераб. и доп. – М.: Химия, 1985. – 560 с.

31. Гаврилина, С.А. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол [Текст] / С.А. Гаврилина. – Черкассы: НИИ техн.-эконом. информации в хим. промышленности, 1977. – 32 с.
32. Камон, Т. Отвердители эпоксидных смол [Текст] / Т. Камон // ВЦП №А 79800. Кобунси како, 1977. – Вып.26. – С. 120–133.
33. Орлова, О.В. Технология лаков и красок [Текст]: учебник для техникумов / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева. – М.: Химия, 1990. – С. 101–126.
34. Хувинк, Р. Химия и технология полимеров [Текст] / Р. Хувинк, А. Ставерман. – М.; Л.: Химия, 1966. – 891 с.
35. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / И.З. Чернин, Ф.М. Смахов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 230 с.
36. Бобрышев, А.Н. Щелочестойкие эпоксидные композиты строительного назначения [Текст] / А.Н. Бобрышев [и др.] – Пенза: ПГУАС, 2004. – 164 с.
37. Жарин, Д.Е. Эпоксидные и полиуретановые строительные композиты [Текст] / Д.Е. Жарин [и др.]. – Саратов: Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Сарат. гос. техн. ун-т», 2005. – 159 с.
38. Соломатов, В.И. Вибропоглощающие композиционные материалы [Текст] / В.И. Соломатов, В.Д. Черкасов, Н.Е. Фомин. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 96 с.
39. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров [Текст] / В.Г. Хозин. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
40. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры [Текст] / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениклопов. – М.: Наука, 179. – 248 с.
41. Эпоксидные и полиуретановые композиты строительного назначения [Текст] / А.Н. Бобрышев [и др.] // Рукопись депонированной монографии. – ВНИИНТП: № 11871, 2003. – 197 с.
42. Эпоксиуретановые композиты [Текст] / А.Н. Бобрышев [и др.] // Рукопись депонированной монографии. – ВНИИНТП: № 11887, 2003. – 120 с.
43. Кардашов, Д.А. Полимерные клеи. Создание и применение [Текст] / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 256 с.
44. Новиков, В.У. Полимерные материалы для строительства: справочник. [Текст] / В.У. Новиков. – М.: Высш.шк., 1995. – 448 с.
45. Сагалаев, Г.В. Общие технические требования к наполнителям [Текст] / Сагалаев, Г.В. // Наполнители полимерных материалов. – М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983. – С. 57–64.
46. Петров, В.П. Структура минеральных веществ и их использование в качестве наполнителя [Текст] / В.П. Петров // Наполнители полимерных материалов. – М.: МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983. – С. 139–144.
47. Промышленные композиционные материалы [Текст] / под ред. М. Ричардсона. – М.: Химия, 1980. – 472 с.

48. Чеботаревский, В.В. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении [Текст] / В.В. Чеботаревский, Э. К. Кондратов. – М., 1978.
49. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий [Текст] / А.Д. Яковлев. – Л., 1981.
50. Рейбман, А.И. Защитные лакокрасочные покрытия [Текст] / А.И. Рейбман. – 5 изд., доп. – Л., 1982.
51. Лебедев, В.П. Справочник по противокоррозионным лакокрасочным покрытиям [Текст] / В.П. Лебедев, Р.Э. Калдма. – Харьков, 1988.
52. Рыбьев, И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ [Текст] / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1978. – 308 с.
53. Эпоксидные и полиуретановые строительные композиты [Текст] // А.Н. Бобрышев [и др.]. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2005. – 159 с.
54. Петрова, А.П. Клеящие материалы [Текст]: справочник / А.П. Петрова; под ред. чл.-корр. РАН, д-ра техн. наук Е.Н. Каблова, д-ра техн. наук С.В. Резниченко. – М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.
55. Технология пластических масс [Текст] / под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1972. – С. 33–48.
56. Композитные материалы: справочник [Текст] / под ред. д.т.н., профессора Д.М. Карпиноса. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 478 с.
57. Раскатов, В.М. Машиностроительные материалы: краткий справочник [Текст] / В.М. Раскатов [и др.]. – 3-е изд.; перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1980. – 511 с.
58. Энциклопедия полимеров [Текст]. – М., 1974. – Т. 2. – С. 722–727.
59. Вернигорова, В.Н. Современные методы исследования свойств строительных материалов [Текст]: учебное пособие / В.Н. Вернигорова, Н.И.Макридин, Ю.А.Соколова. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 240 с.
60. Прибор для измерения коэффициента внутреннего трения типа ИКВТ–30. Описание [Текст]. – Л.: Ленинградский электротехнический институт, 1967 – 32 с.
61. Калинина, В.Н. Математическая статистика [Текст]: учеб. для студ. сред. спец. учеб. заведений / В.Н. Калинина, В.Ф. Панкин. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 336 с.
62. Оробинский, В.М. Статистический метод определения качества [Текст]: учебное пособие / В.М. Оробинский, М.М. Палей, А.Г. Схиртладзе. – Волгоград: ВолгГТУ, 1997. – 96 с.
63. Степнов, М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний [Текст] / М.Н. Степнов. – М.: Машиностроение, 1972. – С.43–48.
64. Сулицкий, В.Н. Методы статистического анализа в управлении [Текст]: учеб. пособие / В.Н. Сулицкий. – М.: Дело, 2002. – 520 с.

65. Тюрин, Ю.Н. Статистический анализ данных на компьютере [Текст] / Ю.Н. Тюрин, А.А. Макаров; под ред. В.Э. Фигурнова. – М.: ИНФРА–М, 1998. – 528 с.
66. Mandelbrot, D. Fractals, Form, Chans and Dimension [Text] / D. Mandelbrot. – San Francisco: Freeman, 1977.
67. Hausdorff, F. [Text] / F. Hausdorff // Math. Ann/ – 1918. – Bd. 79. – P. 157.
68. Федер, Е. Фракталы [Текст] / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 258 с.
69. Николис, Г. Познание сложного [Текст] / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1990. – 342 с.
70. Matsushita, M. [Text] / M. Matsushita, Y. Hayakawa, Y. Sawada // Phys. Rev. – A 32, 1985. – P. 3814–3816.
71. Weitz, D.A. [Text] / D.A. Weitz, M.Y. Lin, J.S. Huang, T.A. Wetten, J.S. Gertner, S Ball // Plenum Press, New York. – 1985. – P. 171–188.
72. Уэбман, И. Упругое поведение фрактальных структур [Текст] / И. Уэбман // Фракталы в физике. – М.: Мир, 1988. – С. 488–497.
73. de Gennes, P.G. Scaling in Polymer Phisics [Text] / P.G. de Gennes // Coruell University Press. – 1979. – 368 p.
74. Шкловский, В.И. Теория протекания и проводимости сильно неоднородных сред [Текст] / В.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // УФН. – 1975. – Т. 117. – Вып. 3. – С. 401–435.
75. Жарин, Д.Е. Научные основы получения вибропоглощающих строительных полимерных композитов [Текст]: автореф. д-ра техн. наук / Д.Е. Жарин. – Казань, 2006. – 45 с.
76. Топологически выделенные зоны наполнения [Текст] / А.Н. Бобрышев [и др.] // Актуальные проблемы строительства. Вып.1. – Саранск: Морд.ГУ, 2002. – С. 36–38.
77. Структура граничного слоя [Текст] / А.Н. Бобрышев, С.В. Курин, В.Н. Кувшинов, А.В. Лахно // Проблемы строительного материаловедения. Вып.1. – Саранск: Морд.ГУ, 2002. – С. 38–42.
78. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников [Текст] / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
79. Мюллер-Крумбхаар, Х. Моделирование малых систем [Текст] / Х. Мюллер-Крумбхаар // Методы Монте-Карло в статистической физике. – М.: Мир, 1982. – С. 216–246.
80. Соколов, И.М. [Текст] / И.М. Соколов // УФН. – Т. 150. – Вып. 2. – 1986. – С. 221–255.
81. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве [Текст] / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, К.Г. Химмлер; под ред. В.И. Соломатова. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.

82. Козомазов, В.Н. Структура и свойства высоконаполненных строительных полимерных композитов [Текст]: автореф... д-ра техн. наук / В.Н. Козомазов. – М., 1996. – 42 с.
83. Зубарев, Л.Ю. Об эффективных модулях композитных сред [Текст] / Л.Ю. Зубарев // Физико-химическая гидродинамика. – Свердловск: УрГУ, 1985. – С. 92–96.
84. Канаун, С.К. Прогнозирование вязкоупругих свойств матричных полимерных композитов с включениям сложной структуры [Текст] / С.К. Канаун, А.Я. Гольдман, Л.Т. Кудрявцева // Механика композитных материалов. – 1986. – №6. – С. 1093–1100.
85. Кржечковский, П.Г. К определению эффективных упругих модулей композитных материалов [Текст] / П.Г. Кржечковский // Механика композитных материалов. – 1980. – №6. – С. 995–999.
86. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. [Текст] / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
87. Richard, T.G. [Text] / T.G. Richard. // *Comp. Mater*, 1975. – Y. 9. – P. 108–115.
88. Калмыков, Ю.Б., Механика композитных материалов [Текст] / Ю.Б. Калмыков, Н.В. Дракин, О.Л. Дубрава. – 1989. – №2. – С. 204–213.
89. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем [Текст] / под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Наукова думка, 1986. – Т.2. – 384 с.
90. Композиционные материалы [Текст]: справочник / В.В. Васильев [и др.]; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
91. Структура и свойства композиционных материалов. [Текст] / К.П. Портной [и др.]. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
92. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн. 1 [Текст] / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под общ. ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
93. Экономико-математические методы и прикладные модели [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.В. Федосеев [и др.]; под ред. В.В. Федосеева. – М.: ЮНИТИ, 2002. – 391 с.
94. Влияние микропластической деформации и пористости на модуль деформации полимерных композитов [Текст] / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Р.И. Авдеев, С.В. Курин // Пластические массы. – 2003. – №2. – С. 13–14.
95. Оценка модуля деформации дисперсно-наполненных полимерных композитов [Текст] / А.Н. Бобрышев [и др.]// Пластические массы. – 2003. – №3. – С. 20–23.
96. Анализ критического содержания наполнителя в композите с позиций теории перколяции [Текст] / А.Н. Бобрышев [и др.] // Международный технико-экономический журнал. – 2013. – № 6. – С. 93–98.

97. Аскадский, А.А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов – М.: Научный мир, 2009. – 384 с.
98. Гольдберг, М.М. Покрытия для полимерных материалов [Текст] / М.М. Гольдберг, А.В. Корюкин, Э.К. Кондратов. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
99. Гольдберг, М.М. Лакокрасочные покрытия в машиностроении: справочник [Текст] / под ред. М. М. Гольдберга. – 2-е изд., переработ, и доп. – М.: Машиностроение, 1974. – 576 с.
100. Круглов, Е.П. Влияние защитных порошковых покрытий на эрозионно-коррозионную стойкость элементов конструкций ГТД [Текст] / Е.П. Круглов // Материалы международной научно-технической конференции «Современные проблемы машиностроения». – Гомель: ГПИ, 1998. – С. 21–22.
101. Бобрышев, А.Н. Покрытия на основе эпоксиуретанов [Текст] / А.Н. Бобрышев // Вестник волжского регионального отделения РААСН: сборник материалов. – Вып.5. – Н.Новгород: ННГАСУ, 2002. – С. 122–125.
102. Покрытия на основе порошковых материалов и методы их нанесения [Текст] // Обзор, инф. Сер.: Технология лакокрасочных покрытий. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – 28 с.
103. Зубарев, П.А. Износостойкие полиуретановые покрытия [Текст] / П.А. Зубарев, А.В. Лахно // Молодой ученый. – 2014. – № 20. – С. 143–146.
104. Зубарев, П.А. Влияние пигментов на физико-механические характеристики защитных полиуретановых покрытий [Текст] / П.А. Зубарев, А.В. Лахно // Молодой ученый. – 2014. – № 20. – С. 146–149.
105. Баранов, В.М. Испытания и контроль качества материалов и конструкций [Текст]: учеб. пособие / В.М. Баранов, А.М. Карасевич, Г.А. Сарычев. – М.: Высшая школа, 2004.
106. Панов, А.Г. Моделирование дисперсно-наполненных композиционных материалов с комплексом специальных свойств [Текст] / А.Г. Панов Л.Н. Шафигуллин, С.В. Курин // Литейщик России. – 2011. – №4. – С. 26–29.
107. Буланов, И.М. Оптимизация технологии изготовления изделий из органопластика по структурным параметрам [Текст] / И.М. Буланов, А.К. Добровольский, Е.Ф. Харченко // Применение пластмасс в машиностроении: Сб. трудов МВТУ им. Н.Э.Баумана. – 1981. – № 18. – С.81–91.
108. Бортников, В.Г. Производство изделий из пластических масс [Текст]: учеб. пособие для вузов: в 3 т. / В.Г. Бортников // Т. 2. Технология переработки пластических масс. – Казань: Изд-во «Дом печати», 2002. – 399 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДЕФОРМАТИВНОСТИ КОМПОЗИТОВ И ОБЗОР КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ УПРУГИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В МАШИНОСТРОЕНИИ.....	7
1.1. Гетерогенные среды	7
1.2. Эквивалентная гомогенность	7
1.3. Анализ упругих свойств композитов: модель Эшелби.....	8
1.4. Анализ упругих свойств композитов: модель тела с малой долей включений	10
1.5. Анализ упругих свойств композитов: нелинейные оценки упругого деформирования тел с жесткими включениями	11
1.6. Полимерные композиционные материалы, используемые в машиностроении	13
2. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	27
2.1. Применяемые материалы	27
2.2. Методы исследования, приборы и установки.....	32
2.3. Статистическая обработка экспериментальных данных	35
3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРКОЛЯЦИИ (ПРОТЕКАНИЯ) В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ	39
3.1. Высоконаполненные дисперсные полимерные композиционные материалы	39
3.2. Модель теории протекания по касающимся сферам в полимерных композитах	41
3.3. Анализ кластерных образований в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах.....	47
3.4. Роль критических индексов в оценке упругих свойств наполненных эпоксидных композитов.....	51
4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	54
4.1. Влияние концентрации связующих, модифицирующих компонентов на упругие деформационно-прочностные свойства композиционных материалов	54
4.2. Влияние усиливающих дисперсных наполнителей на деформационно-прочностные свойства композиционных материалов	64
4.3. Влияние объёмного содержания наполнителей на упругие и вибро-, звукопоглощающие свойства полимерных композитов.....	68

4.4. Прогнозирование кинетических изменений упругих свойств полимерных композитов	76
4.5. Прогнозирование модуля упругости дисперсно-наполненных полимерных композитов с учетом критического индекса	81
4.6. Механическая модель полимерных композиционных материалов с высокими демпфирующими свойствами	97
4.7. Оптимизация свойств наполненных вибро-, звукопоглощающих полимерных композитов	99
5. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	103
5.1. Эпоксиполиуретановые покрытия с повышенными упругими свойствами и ударной вязкостью для автомобильных стартеров ...	103
5.2. Эпоксиполиуретановые футеровочные материалы для дробильно-сортировочного оборудования	105
5.3. Эпоксиполиуретановые установочные подрезцовые пластины для машиностроения	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	116

Научное издание

Курин Сергей Владимирович
Шафигуллин Ленар Нургалиевич
Лахно Александр Викторович
Бобрышев Александр Анатольевич

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ
С ВЫСОКИМИ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
Монография

В авторской редакции
Верстка Н.А. Сазонова

Подписано в печать 1.06.16. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 7,2. Уч.-изд.л. 7,75. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.
Заказ № 358.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.