

BOHDAN BIERNACKI

Politechnika Gdańska, Wydział Oceanotechniki i Okrętownictwa
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Korelacja pomiędzy wydłużeniem względnym przy zerwaniu utwardzonych spoiw a odpornością zawierających je kompozytów na działanie niskiej temperatury

CORRELATION OF RELATIVE ELONGATION AT BREAK OF CURED RESINS WITH THE RESISTANCE OF RESIN-CONTAINING COMPOSITES TO LOW TEMPERATURES

Summary — Resistance of polyester and vinyl ester-based composites (Table 1) to low temperatures (77 K) was studied. The effect of low temperatures was followed in terms of principal mechanical properties of the composites varying on repeated thermal shocks (215 K, Table 4). Relative elongation at break (ϵ_r) of the cured resins contained in the composites was found to be related to the resistance of the composites to low temperatures. Resistant to low temperatures (77 K) are the composites based on engineering resins endowed with a tension modulus (E_r) of 3200—3500 MPa and at the same time with ϵ_r -values higher than 3%.

Key words: polyester and vinyl ester composites, resistance to low temperatures, relative elongation at break.

Kontynuując opisane uprzednio [1, 2] badania kompozytów polimerowych w niskiej temperaturze, poczyniliśmy obecnie próbę określenia wpływu zawartych w nich spoiw, a ściślej biorąc niektórych właściwości utwardzonych spoiw, na odporność kompozytów na oddziaływanie niskiej temperatury.

W publikacjach poświęconych temu zagadnieniu wymienia się na ogół dwie cechy, mianowicie: temperaturę zeszklenia oraz całkowite wydłużenie względne przy zerwaniu odlewów z utwardzonych żywic. W niektórych opracowaniach [3—5] stwierdza się jedynie, że znajomość wartości temperatury, w jakiej zachodzą charakterystyczne dla polimerów przemiany relaksacyjne, może być pomocna przy wyborze spoiwa. Publikacja [3] zawiera stwierdzenie, że w obszarze niskotemperaturowej przemiany γ naprężenia spowodowane różną rozszerzalnością napelnaczy wzmacniających i spoiw prowadzą do mikrospekłań na granicy włókno-spoivo. Autor publikacji [6] podkreśla związek między wartością wydłużenia względnego przy zerwaniu utwardzonych spoiw a temperaturą zeszklenia; uważa też, że parametrem pomocnym przy wyborze spoiw przeznaczonych do stosowania w obszarze niskiej temperatury może być wartość temperatury zeszklenia (T_g). Jego zdaniem spoiwa, których wartości T_g zawierają się w przedziale 50—70°C mogą być zalecane do takich zastosowań. Wniosek ten autor sformułował na podstawie badań pięciu rodzajów spoiw epoksydowych. Trzy z

nich uzyskano w wyniku tzw. modyfikacji zewnętrznej polegającej na dodatku do żywicy epoksydowej "Araldite CY207" kolejno 20, 40 i 60% plastyfikatora "DY040". Podobny pogląd zawiera publikacja [7], z tym, że jej autor widzi możliwość zastąpienia kłopotliwych badań prowadzących do określenia wartości T_g oceną odporności cieplnej, ponieważ ta ostatnia właściwość jest w pewien sposób związana z T_g .

Autorzy późniejszej publikacji [8] skłaniają się ku pogładowi o zależności odporności kompozytów na oddziaływanie niskiej temperatury od wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu utwardzonych spoiw. Wyniki badań przeprowadzonych na Wydziale Oceanotechniki i Okrętownictwa Politechniki Gdańskiej wykazały, że wartość względnego wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_r) odlewów z utwardzonych spoiw może być parametrem decydującym o doborze spoiw do zastosowań w niskiej temperaturze. Spostrzeżenie to sygnalizowano już w publikacji [2].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań były odlewy oraz kompozyty scharakteryzowane w tabeli 1. Odlewy grubości 5 mm wykonywano wlewając żywicę między dwie szklane

T a b e l a 1. Charakterystyka badanych odlewów oraz kompozytów

T a b l e 1. Characteristics of cast resins and composites

Oznaczenia odlewów i kompozytów	Rodzaj żywicy cz. mas.	Układ sieciujący cm ³ /kg	Grubość odlewu mm	Zawartość wł. szkl. % mas.
P1	"Polimal 109"	Ketonox—20 NC(1%)—3	ok. 5	30,0
P1.1	"Polimal 109" (100) "Polimal 154" (15)	Ketonox—20 NC(1%)—3	ok. 5	31,0
P1.2	"Polimal 109" (100) "Polimal 154" (50)	Ketonox—20 NC(1%)—3	ok. 5	30,7
P2	"D21-M"	Ketonox—20 NC(1%)—20	ok. 5	33,0
P2.1	"D21-M" (100) "Polimal 154" (15)	Ketonox—20 NC(1%)—16	ok. 5	33,1
P2.2	"D21-M" (100) "Polimal 154" (50)	Ketonox—20 NC(1%)—12	ok. 5	32,2
P3	"Polimal 154"	Ketonox—20 NC(1%)—3	ok. 5	—
W1	"Atlac 580-05"	Ketonox—20 NC(1%)—10	ok. 5,5	33,2
W2	"Derakane 411-45"	Ketonox—20 NC(1%)—6	ok. 5	31,0

*) "D21-M" — żywica poliestrowa produkcji Zakładów Chemicznych Organika-Sarżyna.

plyty ustawione pionowo, uszczelnione na obrzeżach, kompozyty zaś otrzymano metodą laminowania ręcznego. Tak uzyskane materiały utwardzono w temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$, po czym sezonowano je w temperaturze pokojowej w ciągu co najmniej 21 dób. Do badań używano poliestrowych żywic krajowych; w celach porównawczych zastosowano też żywice winyloestrowe "Atlac 580-05" i "Derakane 411-45". Utwardzaczem żywic poliestrowych i winyloestrowych był układ złożony z Ketonoxu (50-proc. roztwór wodoronadtlenku ketonu metylowoetylowego we ftalanie dibutyli) i z roztworu naftenianu kobaltu (NC) w styrenie zawierającego 1% Co.

Jako wzmocnienie stosowano 5 warstw krajowej maty szklanej EM 1004 o gramaturze 450 g/m^2 . Laminaty wykonano na podstawie wymienionych w tabeli 1 spoiw z wyjątkiem elastycznej żywicy Polimal 154.

Metodyka badań

Odporność badanych materiałów na oddziaływanie niskiej temperatury określano na podstawie degradacji ich struktury pod wpływem wielokrotnych uderzeń termicznych. Parametry zmienne w tych badaniach to:

- gradient temperatury ΔT wynoszący ok. 215 deg ,
- liczba uderzeń termicznych w zakresie od 1 do 50.

Udary termiczne realizowano w wyniku bezpośredniego zanurzenia w ciekłym azocie (temp. 77 K) kształtek wyciętych do badań (zgodnie z normami przedmiotowymi). Do obserwacji spękań odlewów stosowano płytki o wymiarach $50 \times 50 \text{ mm}$. Próbkę zanurzano na czas niezbędny dla ich oziębnienia w całej masie (wstępnie określony doświadczalnie) wynoszący ok. 30 minut.

Degradację struktury laminatów oceniano na podstawie pomiaru zmiany podstawowych właściwości mechanicznych, a w przypadku odlewów — obserwując rodzaj spękań i określając szybkość ich następowania (liczbę uderzeń termicznych do wystąpienia pierwszych spękań).

Właściwości mechaniczne w trakcie próby rozciągania (σ , E , oraz ϵ), oceniano zgodnie z PN-81/C-89034 i PN-82/C-89051. Do pomiaru odkształceń użyto ekstensometru o bazie pomiarowej 50 mm wykonanego zgodnie z opisem w publikacji [9]. Badania prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej ZD-10/90 produkcji niemieckiej. Ekstensometr i wyjście maszyny zostały podłączone do rejestratora X—Y co umożliwiło rejestrację zależności wydłużenie — siła w sposób ciągły, aż do zerwania; maksymalne wydłużenia wynosiły 6%.

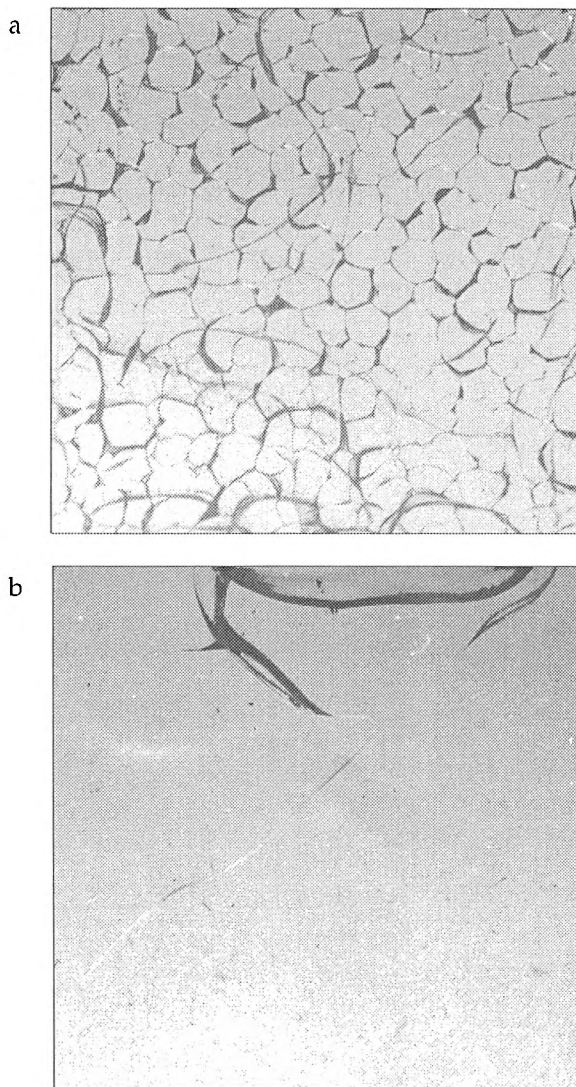
Właściwości mechaniczne w trakcie próby zginania (σ , oraz E_z) określano zgodnie z PN-79/C-89027 i PN-82/C-89051, posługując się maszyną wytrzymałościową AS-102 produkcji węgierskiej. Do pomiaru strzałki ugięcia stosowano czujnik zegarowy o dokładności $0,01 \text{ mm}$.

Udarność z karbem metodą Charpy (a_k) określano zgodnie z PN-81/C-89029, badając próbki w kierunku prostopadłym do warstw. Wartość T_x oceniano na podstawie badania dynamicznych właściwości mechanicznych przy skręcaniu, stosując metodę Schmiedera i Wolfa, w sposób opisany w publikacji [2].

Obserwowane w trakcie oddziaływania uderzeń termicznych spękania dzielono na dwa zasadnicze typy:

— **Typ I.** Drobne, dwustronne spękania średnicy $2\text{--}3 \text{ mm}$, sięgające od powierzchni na głębokość $30\text{--}40\%$ grubości odlewu. W miarę zwiększania liczby uderzeń termicznych pojawiały się wyraźne głębokie spękania, obejmujące większe fragmenty powierzchni odlewów. W wielu przypadkach spękania te pogłębiały się na całą grubość odlewów, prowadząc do ich samoczynnego rozpadu na kilka części. Taki typ spękań przedstawia rys. 1a.

— **Typ II.** Wyraźne pojedyncze długie spękania, na jednej lub obu powierzchniach odlewów, sięgające $25\text{--}30\%$ ich grubości, o nieregularnych zarysach i długości $20\text{--}50 \text{ mm}$. W miarę wzrostu liczby uderzeń termicznych pojawiały się następne spękania tego samego typu, przy czym już istniejące pogłębiały się. Przebiegi procesu pęknięcia i porównanie spękań z obserwacjami odlewów w świetle spolaryzowanym wskazuje, że w większości przypadków spękania pojawiają



Rys. 1. Typowe spękania odlewów pod wpływem działania udarów termicznych (ΔT ok. 215 deg, powiększenie dwukrotne): a) typ I (odlew z "Polimalu 109" po jednokrotnym zanurzeniu w ciekłym azocie), b) typ II (odlew z żywicy "Atlac 580-05" po 10-krotnym zanurzeniu w ciekłym azocie)

Fig. 1. Representative cracks in cast resins produced by cyclic thermal shocks (ΔT 215 K) (magnification $\times 2$): (a) type I: Polimal 109 resin immersed once in liquid nitrogen; (b) type II: Atlac 580-05 resin immersed 10 times in liquid nitrogen

się wzdłuż linii naprężeń wewnętrznych powstałych w trakcie polimeryzacji lub cięcia próbek. Tego typu spękania ilustruje rys. 1b.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki zestawione w tabelach 2–4 są wartościami średnimi z badania 7 próbek, jedynie badania określające wartości T_g odnoszą się do 5 próbek.

Normy przedmiotowe dotyczące powyższych badań wymagają użycia co najmniej 5 próbek. Również w przypadku oceny istotności statystycznej wyników ba-

T a b e l a 2. Właściwości badanych odlewów z żywicy i wpływ udarów termicznych (ΔT ok. 215 deg) na pękanie odlewów
T a b l e 2. Property data on cast resins and the effect of thermal shocks on resin cracks

Oznaczenia odlewów wg tabeli 1	T_g , °C	E_r , MPa	ϵ_r , %	Typ spękań/ liczba udarów do pojaw. spękań	Uwagi
P1	92	3640	1,05	I/1	Spękania z przewagą I typu
P1.1	92	3220	1,55	I/1	
P1.2	90	2100	7,00	I/1	
P2	89	3310	1,80	I—II/1	
P2.1	82	2980	2,06	I—II/1—3	
P2.2	80	1970	9,50	I—II/1—2	Próbki rozpadły się na drobne kawałki
P3	36	ok. 0	ok. 120	I/1	
W1	119	3490	3,0	II/5—12	
W2	—	3300	4,8	II/36—45	

T a b e l a 3. Podstawowe właściwości mechaniczne kompozytów
T a b l e 3. Basic mechanical property data on composites

Oznaczenie kompozytów wg tabeli 1	σ_r , MPa	E_r , MPa	σ_r , MPa	E_r , MPa	a_r , kJ/m ²
P1	105	8000	157	7110	100
P1.1	110	7900	159	6900	103
P1.2	61	3600	73	3200	74
P2	101	7260	177	6510	110
P2.1	118	7320	198	6480	109
P2.2	68	4100	80	3150	69
W1	120	7490	178	6800	115
W2	117	7700	158	6650	112

T a b e l a 4. Zmiana niektórych mechanicznych właściwości kompozytów po 50 udarach termicznych (ΔT ok. 215 deg)^{*)}
T a b l e 4. Mechanical property data variations in composites after 50 thermal shocks (ΔT 215 K)^{*)}

Oznaczenie kompozytów wg tabeli 1	σ_r , MPa (%)	E_r , MPa (%)	a_r , MPa (%)
P1	94 (90)	5760 (81)	77 (77)
P1.1	101 (92)	5590 (81)	86 (83)
P1.2	32 (52)	1560 (49)	40 (54)
P2	94 (93)	6180 (95)	102 (93)
P2.1	113 (96)	6290 (97)	100 (92)
P2.2	34 (50)	1800 (57)	41 (59)
W1	121 (101)	6730 (99)	110 (96)
W2	115 (98)	6760 (102)	110 (98)

^{*)} W nawiasach podano wartości badanych właściwości mechanicznych w % w stosunku do wartości początkowych z tabeli 3.

dań (na poziomie ufności 0,95) niezbędna liczba próbek mieści się w granicach 5–10 [10].

Wartości odchyżeń standardowych wynosiły 3–12% wartości średnich, co uznaje się za wyniki zadawalające w odniesieniu do kompozytów polimerowych.

W początkowym okresie naszych badań wpływ udarów termicznych rejestrowaliśmy w sposób ciągły i prezentowaliśmy je w postaci wykresów [1, 2, 11]. Z obserwacji przebiegu krzywych na tych wykresach wynikało, że najistotniejsze zmniejszenie wartości badanych właściwości następowało już po niewielkiej liczbie udarów termicznych (10—20), co potwierdzają wyniki badań zamieszczone w publikacjach innych autorów [8, 12].

Wyniki naszych wspomnianych oznaczeń oceniliśmy z punktu widzenia statystycznej istotności różnic w przypadku założonego poziomu ufności 0,95 [13]. Okazało się, że różnice między średnimi wynikami wówczas, gdy liczba udarów termicznych przekracza 30 są statystycznie nieistotne. W związku z powyższym, w dalszych badaniach, m.in. dotyczących prezentowanych tu wyników, ich liczbę ograniczyliśmy do 50.

W badaniach odlewów (tabela 2) nie stwierdziliśmy wyraźnej ogólnej zależności między wartością T_g odlewów a ich odpornością na działanie udarów termicznych. Również zwiększenie wartości wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_r) na drodze modyfikacji zewnętrznej, polegającej na dodaniu żywicy elastycznej ponad dopuszczalne granice [14], nie prowadzi do zwiększenia odporności na udar termiczny. Świadczą o tym wyniki badania odlewów wykonanych wyłącznie z elastycznej żywicy "Polimal 154", o wartości ϵ_r ok. 120% (odlewy P3); rozpadały się one na drobne kawałki już po pierwszym ich zanurzeniu w ciekłym azocie.

Podobnie, zarówno odlewy wykonane z dużym dodatkiem żywicy elastycznej (P1.2 i P2.2), jak i laminaty wyprodukowane na ich podstawie charakteryzowały się małą odpornością na działanie udarów termicznych z jednoczesnym pogorszeniem wyjściowych właściwości mechanicznych laminatów (tabela 3). Dobrą odpornością wykazywały się natomiast produkty wykonane przy użyciu obu żywic winyloestrowych (W1 i W2, tabela 2 i 4) mimo, że T_g odlewów wykonanych z żywicy "Atlac 580-05" jest wyższa od T_g innych odlewów otrzymanych z żywic poliestrowych.

Przedstawione wyniki prowadzą do wniosku, że odporne na działanie niskiej temperatury (77 K) są żywice konstrukcyjne, których moduł przy rozciąganiu (E_r) w stanie utwardzonym, bez napełniacza wzmacniającego,

wynosi 3200—3500 MPa, a jednocześnie wydłużenie przy zerwaniu przekracza 3%. Spośród przebadanych przez nas żywic powyższe warunki spełniają wyłącznie żywice winyloestrowe (W1 i W2). Nie potwierdziły się więc zacytowane we wstępnej części niniejszego artykułu wnioski autora publikacji [6], ponieważ wartość T_g żywicy winyloestrowej "Atlac 580-05" (W1) wynosi 119°C, zatem znacznie przekracza podany w [6] optymalny zakres temperatury (50—70°C).

LITERATURA

1. Biernacki B.: *Polimery* 1982, 27, 164.
2. Biernacki B.: *Polimery* 1985, 30, 400.
3. Barker A. J., Vangerko H.: *Composites* 1983, 13, nr 1, 82.
4. Barker A. J., Vangerko H.: *Composites* 1983, 14, nr 2, 141.
5. Chomka W., Sodolski S., Węgielnik D.: *Polimery* 1972, 17, 414.
6. Kadotani K.: *Composites* 1980, 11, April, 87.
7. Komorowski J. P.: "Hydrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part. II: Physical properties", Aeronautical Note, NAE-AN-10, NRC No 22700, Ottawa 1983.
8. Netusov V. J., Kondrateva E. L., Vikulov V. F., Vikulova N. K.: Międzynarodowa Konferencja "Wytuzene Plasty 87", tom II, Karlowe Vary 1987, str. 321.
9. Orłowski J., Siuta J.: VII Krajowa Konferencja Wytuzymałości i Badań Materiałów, Sekcja 2., Gdańsk 1977, str. 35.
10. Hyla J.: "Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych", PWN, Warszawa 1976.
11. Biernacki B.: Praca doktorska, Gdańsk 1988.
12. Pervusin J. S., Ivanov M. A.: *Mekh. kompozit. mat.* 1984, nr 4, 726.
13. Rumszyski L. Z.: "Matematyczne opracowanie wyników eksperymentu", WNT, Warszawa 1973.
14. Królikowski W. i inni: "Żywice i laminaty poliestrowe", PWN, Warszawa 1986.

Otrzymano 6 VII 1999 r.