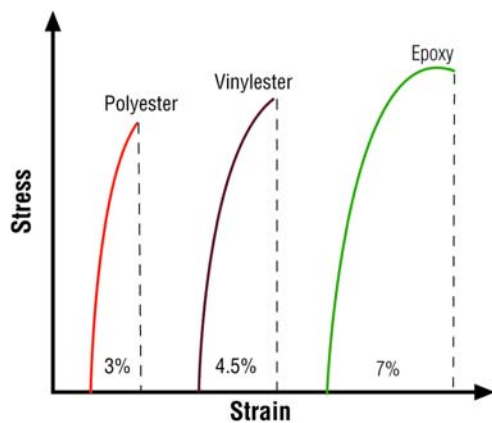


Выбор материала для изготовления композитного изделия.

Всякий человек, лишь отдаленно знакомый с миром композитных материалов, знает, какие основные конструкционные смолы применяются в производстве яхт, лодок и катеров. Это эпоксидные, винилэфирные и полиэфирные смолы.

Из полиэфира в настоящее время изготавливается 95% судов для отдыха длиной до 60 футов. Это происходит потому, что для большинства строителей определяющим фактом является цена материалов, из которых изготавливается изделие. Как правило, принято считать, что эпоксидные смолы в два раза дороже винилэфирных, а винилэфирные - в два раза дороже полиэфирных. Поскольку смола составляет 40-50% веса композита, такая разница в цене, казалось бы, оказывает значительное влияние на стоимость ламинатной конструкции. Тем не менее, если принимать в рассмотрение не только стоимость ламината, но рассматривать эту величину относительно стоимости всего изделия (яхты), на первый план выходят цена высокого качества материалов и преимущество длительной надежности (а так же стоимости изделия при возможной дальнейшей продаже).

Полиэфирные и винилэфирные смолы, как правило, содержат стирол. Добавление стирола в количествах, достигающих 50% (для полиэфирной смолы) позволяет улучшить ее технологические свойства путем снижения вязкости. Стирол так же выполняет жизненно необходимую функцию, объединяя полимерные молекулы полиэфира в одну гигантскую трехмерную макромолекулу без образования побочных продуктов. Обычные ламинаты, изготовленные из этих смол, при отверждении испаряют стирол. В результате, на месте пузырьков стирола образуются поры, ухудшающие структуру ламината и способствующие всасыванию жидкости. Поперечная структура перекрестных связей молекулярных цепочек говорит о том, что полиэфирный ламинат отличается хрупкостью при приложении ударных нагрузок. Винилэфирная так же как и ненасыщенная полиэфирная смола содержит двойные связи, но в отличие от полиэфира, где реакционноспособные винильные группы находятся в основной цепи макромолекул, они расположены только на концах цепочек. Таким образом, в структуре винилэфира вся молекулярная цепочка способна воспринимать ударную нагрузку, поэтому эта смола более прочная и эластичная, чем полиэфирная. Необходимо, однако, отметить, что для достижения максимально возможных показателей механических свойств, винилэфирный ламинат необходимо подвергать пост-отверждению при повышенной температуре, в противном случае его свойства останутся на уровне показателей полиэфирной смолы. Винилэфир характеризуется меньшим содержанием сложноэфирных групп и винильных фрагментов, что повышает устойчивость к гидролизу. и уменьшает усадку смолы при отверждении, поэтому винилэфир часто используется для изготовления труб и емкостей для хранения химикатов. Также винилэфирная смола используется как барьерное покрытие, защищающее полиэфирный ламинат от действия окружающей его воды. Молекулярная структура эпоксиды отличается от винилэфира только реакционноспособными группами на концах полимерных цепочек. В отличие от винилэфира они образованы эпоксидными группами. Отсутствие сложноэфирных групп само по себе означает отсутствие гидролиза, а значит отсутствие разрушительного влияния воды. Основная цепь макромолекулы эпоксиды (и винилэфира) содержит кольцевые структуры, которые воспринимают основную механическую и термическую нагрузку лучше, чем линейные группы, что придает эпоксиду большую прочность, жесткость и термостойкость. По сравнению с винилэфирной смолой эпоксид имеет более высокую адгезионную прочность и меньшую усадку. В целом эпоксидные смолы более дорогие, но отличные эксплуатационные свойства часто делают их использование в конечном счете более выгодным.



Типичные кривые нагрузка- напряжение (пост-отверждение 5 часов при 80°C)

Эпоксидные смолы имеют 5 неоспоримых преимуществ перед винилэфирами и полиэфирами по следующим параметрам:

1. Адгезивные свойства (т.е. способность соединения с усиливающими волокнами или сэндвичевым наполнителем)
2. Механические свойства (особенно прочность и жесткость)
3. Объемная усадка.
4. Усталостная прочность и сопротивление микротрещинам.
5. Водонепроницаемость (свойства конструкции не изменяются от действия проникающей в нее влаги) и осмотические явления.

Адгезия.

Адгезивные свойства смолы, т.е. ее способность служить связующим звеном в ламинате или в сэндвичевой конструкции, являются определяющим фактором для величин механических свойств получившейся конструкции. Полиэфирная смола обладает наихудшими адгезивными свойствами из всех перечисленных типов смол. Винилэфирная смола имеет лучшие по сравнению с полиэфиром адгезивные свойства. Но адгезивные свойства эпоксидной смолы не идут ни в какое сравнение с первыми двумя типами смол. На молекулярном уровне это обеспечивается благодаря ее химической композиции и присутствию полярного гидроксидов и простых эфирных групп.

Именно эпоксидная смола используется в высокопрочных адгезивных клеях. Так же только эпоксид способен создавать качественные сэндвичевые конструкции, особенно с использованием сот в качестве сэндвичевого наполнителя, где очень маленькая площадь контактной поверхности требует связующего наилучшего качества.

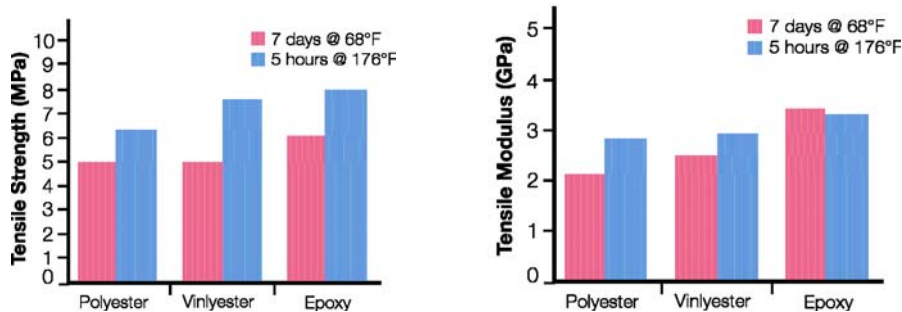
Хорошие адгезивные свойства сочетаются в эпоксиде с высоким электрическим сопротивлением и отличной химостойкостью.

Разумеется, прочность соединения смолы и усиливающих волокон зависит так же и от покрытия самих волокон, т.н. аппрета. Поэтому для получения хорошего результата необходимо уделять внимание правильному подбору волокон и тканей для той или иной ламинатной системы.

Механические свойства.

Наиважнейшие свойства любой системы- прочность и жесткость. Рисунок внизу отражает результаты тестов, проведенных на обычном полиэфире, винилэфире и эпоксиде, отвержденных при комнатной температуре и пост-отвержденных при 176 °F.

После семидневного периода отверждения прочность на растяжение у эпоксиды на 20-30% выше, чем у полиэфира и винилэфира. Что более важно, после пост-отверждения различие становится еще более ощутимым. Надо так же отметить, что корпуса лодок, построенных из полиэфира, редко подвергают пост- отверждению, в то время как с эпоксидными корпусами это обычная практика.



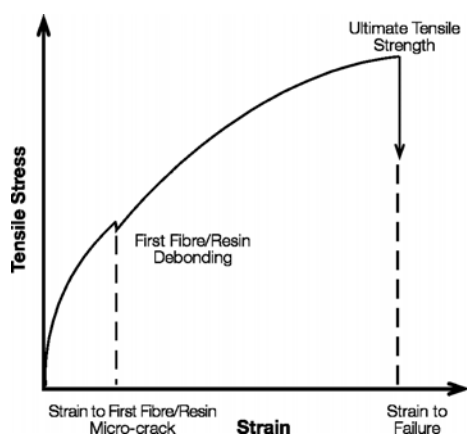
Сравнительная прочность на растяжение различных смоляных систем Сравнительная жесткость смоляных систем

Объемная усадка.

Полиэфирная и винилэфирная смолы имеют свойство объемной усадки до 7%. Это явление возникает из-за того, что в начале реакции молекулы смолы реорганизуются и переориентируются в слоях жидкости или прегелевой фазы смеси. Полиэфир и винилэфир требуют большей перестройки и реорганизации молекул, чем эпоксид, поскольку отверждение этих смол происходит в достаточно быстром темпе. Эпоксид отверждается не так быстро, поэтому поверхностные контакты между жидкой смолой и склеиваемым материалом не нарушаются в начальной стадии отверждения. Результат - более однородная склейка волокон со смолой, и, как следствие, лучшая передача нагрузки между различными компонентами композитной структуры.

В естественных условиях смолы продолжают отверждаться на протяжении достаточно длительного времени, и усадку можно сразу не обнаружить. Это и есть так называемый «Эффект пропечатывания текстуры усиливающих волокон», наблюдаемый у большинства стареющих полиэфирных конструкций. По сравнению с этим, усадка эпоксидной смолы составляет 2% благодаря иной природе отверждения и отсутствию летучих со-реагентов (стирола), вовлекаемых в реакцию. Эпоксидный ламинат более стабилен и на нем дольше сохраняется косметическая обработка. Кроме всего прочего, явление усадки ухудшает механические свойства ламината, обеспечивая ему так называемый «встроенный стресс», ослабляющий конструкцию. Усадка по всей толщине ламината, или «эффект пропечатывания» вредит внешнему виду ламината и сложно и дорого устраняется.

Усталостное сопротивление и микротрещины.



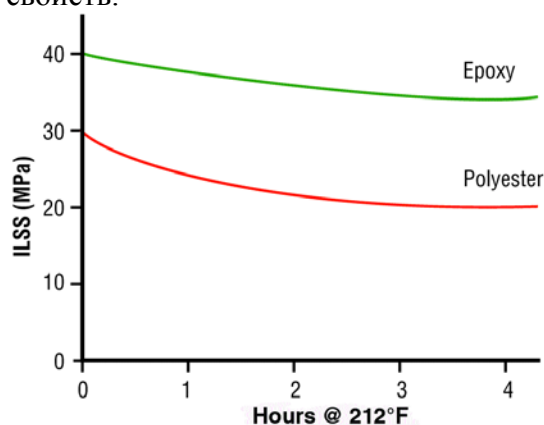
В большинстве случаев ламинат корпуса с хорошо выверенными обводами никогда не подвергается предельным нагрузкам, поэтому механические свойства конструкции не являются единственным критерием подбора смолы. Задолго до достижения предельной

нагрузки и разрушения, ламинат достигнет уровня напряжения, при котором смола начнет отслаиваться от усиливающих волокон, направление которых не совпадает с направлением приложенной нагрузки. Это явление известно, как «поперечное микрорастрескивание», и даже если сам ламинат еще не окончательно разрушился в данной точке, процесс разрушения уже начался.

Нагрузка, которую выдерживает ламинат до начала микрорастрескивания, строго определяется вязкостью и адгезивными свойствами смолы. Для относительно более хрупкой смолы, такой как полиэфирная, критическая точка наступает задолго до того, как ламинат начинает разрушаться, она же строго ограничивает предельную нагрузку, которой он может подвергаться. В качестве примера можно привести поведение ламината из стеклянной рогожи и полиэфирной смолы. Микротрещины начинают появляться на пределе 0,2% приложенной нагрузки, в то время, как ламинат начинает видимо разрушаться при 2,0% приложенной нагрузки. Это означает, что на самом деле прочность ламината на полиэфирной смоле составляет лишь 10% от максимальной расчетной. В такой среде как вода, или влажный воздух, растрескавшийся ламинат принимает в себя гораздо больше влаги. Это ведет к увеличению веса, вредному воздействию воды на аппрет, потере жесткости и, со временем, к существенной потере в величинах определяющих свойств. Обычно композиты демонстрируют усталостную прочность, сравнимую с большинством металлов. Однако, поскольку усталостное разрушение провоцируется постепенным накапливанием небольших повреждений, сопротивление усталостному разрушению зависит от прочности смолы, ее адгезивных свойств, сопротивления микротрещинам, наличия пустот(пузырьков) в ламинате и других дефектов производства. Поэтому эпоксидный ламинат, изготовленный с применением вакуума, будет демонстрировать гораздо большую усталостную прочность, по сравнению с ламинатами, изготовленными из других смол. Прекрасная способность выдерживать циклические нагрузки- одно из основных преимуществ эпоксидов перед полиэфирами. Это одна из причин, почему в конструкции воздушных и космических аппаратов используется только эпоксидная смола.

Водонепроницаемость

Очень важное свойство любой смолы, особенно при применении в морских конструкциях- это ее способность противостоять проникновению воды во внутреннюю структуру. Все смолы абсорбируют некоторое количество жидкости, вес которой добавляет вес ламинату, но для нас наиболее важно воздействие воды на смолу и на соединение смолы с усиливающими волокнами, ведущее к постепенному снижению показателей механических свойств.



Влияние времени впитывания воды на внутриламинатное распределенное напряжение в смоле.

Полиэфирные и винилэфирные смолы склонны к деградации из-за гидролиза присутствующих сложноэфирных групп под действием воды. В результате, после пребывания в воде в течение одного года, тонкий полиэфирный ламинат сохраняет только 65% внутриламинатной распределенной прочности, в то же время эпоксидный ламинат, будучи погруженным в воду на тот же период, сохранит 90% распределенной прочности. Это происходит потому, что вместо сложноэфирных групп в молекулярной цепи эпоксиды

присутствуют простые эфирные и гидроксильные группы, не подверженные быстрой реакции с водой.

Все ламинаты в морской среде впитывают очень небольшое количество паров воды, образуя микроячейки, где и происходит гидролиз сложноэфирных групп полимера, в результате которого образуется концентрированный раствор. Под действием образующегося осмотического давления, дополнительная вода втягивается сквозь полупроницаемую пленку полиэфирного гелькоута в попытке разбавить раствор. Эта вода увеличивает давление жидкости в ячейке. В конце концов давление вспучит или прорвет гелькоут образуя на его поверхности характерные «следы куриных лапок».

Чтобы отсрочить наступление осмоса, необходимо использовать смолу, обладающую низкой характеристикой проницаемости жидкости и высоким сопротивлением к гидролизу. Полимерная цепочка эпоксида, не имеющая в своем составе сложноэфирных групп, значительно лучше противостоит воздействию воды, чем полиэфирные и винилэфирные системы.