



На правах рукописи

Нелюб Владимир Александрович

**Высокопрочные углепластики на эпоксидной
матрице с регулируемым адгезионным
взаимодействием**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2015

Работа выполнена в Межотраслевом инжиниринговом центре «Новые материалы, композиты и нанотехнологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана»

Научный руководитель: **Берлин Александр Александрович**
академик РАН, доктор химических наук, профессор,
директор ФГБУН Института химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН

Официальные оппоненты: **Люсова Людмила Ромуальдовна**
доктор технических наук, профессор, заведующая
кафедрой «Химии и технологии переработки
эластомеров» МИРЭА (ИТХТ)

Чалых Анатолий Евгеньевич
доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией ФГБУН Института физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

Защита состоится « 16 » марта 2016 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале университета (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/110/>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2016 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять в адрес диссертационного совета университета. Справки по телефону (499) 978-86-44

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.01
к.х.н.



Биличенко Ю.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Углепластики относятся к одним из наиболее перспективных полимерных композиционных материалов (ПКМ), что связано с высокими значениями их удельной прочности и жесткости. Создание новых изделий требует разработки новых углепластиков, обладающих повышенной прочностью и высокой надежностью. Решение этой задачи возможно при использовании современных экспериментальных методов и разработке теоретических подходов для оценки состояния поверхности волокон, механизма адгезионного взаимодействия на границе полимерная матрица – волокнистый наполнитель, характеристик межфазного слоя и нахождении корреляций с комплексом эксплуатационных свойств.

Известно, что требуемые свойства ПКМ достигаются только в случае реализации оптимальных технологических режимов отверждения, обеспечивающих монолитность материала и необходимый уровень межфазного взаимодействия. Однако в настоящее время не ясно, каким должен быть этот необходимый и достаточный уровень, отсутствует классификация по межфазному взаимодействию, включая такие широко известные системы, как эпоксидная матрица - углеродное волокно (УВ).

В настоящее время в механике твердого тела выделился самостоятельный раздел – адгезионная механика, которая рассматривает взаимодействия на межфазной границе гетерофазных систем и предлагает методики оценки прочностных и жесткостных характеристик ПКМ. Однако они являются общими для всех типов ПКМ и не учитывают специфики межфазного взаимодействия УВ с эпоксидными связующими. Это приводит к большим погрешностям при разработке конструкторско-технологических решений.

Таким образом, научно-исследовательская работа, направленная на создание высокопрочных углепластиков путем регулирования межфазного взаимодействия и адгезионной прочности является актуальной задачей современных высокомолекулярных соединений и новых технологий формования композитов.

Цель работы заключается в оценке состояния поверхности и дефектности углеродных волокон, повышении адгезионного взаимодействия на границе эпоксиполимер – углеродное волокно и создании высокопрочных армированных пластиков.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование шероховатости поверхности углеродных волокнистых наполнителей.

2. Оценка доли аморфной и кристаллической фаз на поверхности углеродных волокнистых наполнителей.

3. Определение количества парамагнитных центров (ПМЦ) на поверхности углеродных наполнителей и в армированных пластиках.

4. Изучение влияния шероховатости, доли аморфной и кристаллической фаз на поверхности УВ на адгезионную прочность в углепластиках.

5. Исследование процессов газофазного термоокисления УВ и разработка режимов, позволяющих регулировать значение шероховатости, содержание аморфной фазы, ПМЦ и адгезионное взаимодействие для создания высокопрочных углепластиков.

6. Разработка модели армированного ПКМ с учетом адгезионного взаимодействия УВ с эпоксидной матрицей и расчет физико-механических характеристик углепластиков.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые получены количественные характеристики шероховатости поверхности, соотношения долей аморфной и кристаллической фаз на поверхности УВ различных марок и установлено их влияние на прочность углепластиков при межслоевом сдвиге и растяжении.

2. Предложен новый метод оценки количества ПМЦ на поверхности УВ и в армированном пластике. Показано, что ПМЦ на поверхности УВ способны образовывать с эпоксидной матрицей донорно-акцепторные связи, и установлена корреляция между концентрацией ПМЦ на поверхности УВ и в углепластике с прочностью при межслоевом сдвиге.

3. Установлено, что микроструктура отвержденного эпоксидного связующего зависит от технологической наследственности УВ. При термоокислительной обработке УВ увеличивается количество дисперсных частиц (глобул) с 41 до 53%, изменяется их форма и ориентация в структуре эпоксидной матрицы и в углепластике (в граничных слоях глобулы ориентированы по нормали к поверхности УВ).

4. Предложена математическая модель армированного пластика, которая учитывает параметры адгезионного взаимодействия УВ с полимерной матрицей (модуль адгезионного взаимодействия A_{mf} и прочность адгезионного взаимодействия σ_{ab}) и установлена их корреляция с комплексом механических характеристик углепластиков.

Теоретическая значимость работы:

1. На основе классических моделей механики сплошной среды и неклассической теории идеальной адгезии поверхностей разработана математическая модель волокнистого композита, учитывающая адгезионное

взаимодействие волокна и матрицы. Введены новые характеристики композита: адгезионный модуль пары волокно-матрица и предел прочности адгезионного взаимодействия поверхности контакта.

2. Развита концепция Милейко-Литвинова по микрокомпозитному строению углеродного волокна, позволившая предложить технологию активирования его поверхности и управления адгезионными свойствами пары волокно-матрица. На основе этой концепции предложен метод измерения химической активности УВ, который сводится к разделению ПМЦ, локализованных на поверхности и в объеме филамента и расчету их количества.

3. Предложен комплекс современных методов и методология оценки состояния поверхности и дефектности углеродных волокнистых наполнителей, количества ПМЦ и адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

Практическая значимость работы:

1. Впервые предложены количественные критерии для определения дефектности, качества и отбора УВ для создания высокопрочных армированных пластиков.

2. Разработаны и оптимизированы режимы термоокислительной обработки УВ с целью регулирования состояния поверхности, содержания ПМЦ, повышения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз и прочности углепластиков.

3. Установлены корреляционные зависимости между параметрами поверхности УВ (шероховатость, содержание аморфной фазы, количество ПМЦ), адгезионными и прочностными характеристиками углепластиков.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены в основу конструкторско-технологических разработок при проектировании изогридных опор линий электропередач (Группа компаний «Машспецстрой»), комплекта углепластиковой арматуры (ООО «НИАГАРА»), углепластиковых ламелей, предназначенных для внешнего усиления железобетонных конструкций (ООО «Нанотехнологический центр композитов»), воздушной мишени «Дань-М» (ОАО НПО «ОКБ им. М.П. Симонова»), арочных элементов из углепластика (НИИГрафит). Результаты работ использованы в НИР и ОКР в Межотраслевом инжиниринговом центре «Новые материалы, композиты и нанотехнологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Апробация работы. Диссертационная работа выполнена в рамках работ по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0095 от 25 августа 2014 г. с Министерством образования и науки Российской Федерации по теме: «Разработка технологии получения нового поколения композиционных материалов с повышенной термостойкостью, повышенной стойкостью к коротковолновому, в

том числе рентгеновскому излучению». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0095.

Основные положения диссертации докладывались на международных и всероссийских научных конференциях и семинарах:

- Всероссийской конференции «Интеллектуальные материалы, композиты и нанотехнологии» в рамках выставки «Композит-Экспо-2013», г. Москва;
- Московском ежемесячном семинаре молодых ученых и студентов по проблемам машиноведения им. Ю.Н. Работнова, 15 мая, 2013 г.;
- XXI международной научно-практической конференции «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье» 29-31 мая, 2013г.;
- 3-й международной конференции «Композиты СНГ», 4-6 сентября, 2013 г., Севастополь;
- Научной конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии», г. Дзержинск Нижегородской обл., 17-19 сентября, 2013 г.;
- XX Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск Калужской обл., 1-3 октября, 2013 г.;
- Московском международном инженерном форуме, 22 ноября, 2013 г.;
- 7-й международной выставке «Композит-Экспо», 25 февраля, 2014 г.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 13 работ, из них 4 в изданиях, входящих в перечень ВАК для кандидатских диссертаций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 137 наименований и приложения. Работа изложена на 151 странице, включает 41 рисунок и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

В литературном обзоре проведен анализ современного состояния научной и технической информации по теме работы, выявлены проблемы, требующие более

детального изучения, на основании которых сформулированы задачи исследования.

ГЛАВА 2. Объекты и методики исследования

В качестве волокнистых наполнителей были использованы среднепрочные УВ (жгуты, ленты, ткани): ВМН-4, УКН-2500, УОЛ-300, ЛУП-0,1, Элур-0,1П отечественного производства и УВ Т-300, АS-4, Т-700, НТС-45, Тенакс, SAATI, выпускаемые за рубежом. В качестве связующих использованы отечественные ЭНФБ, ВСТ-1210, ЭДТ-10 и зарубежные RTM-6, М-21 материалы. Кинетику отверждения связующих исследовали на динамическом механическом анализаторе (ДМА) и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК). Для изучения структуры применяли сканирующий электронный микроскоп Feoми JSM-35CF. Шероховатость поверхности УВ определяли с помощью Зондовой Нанолaborатории ИНТЕГРА Спектра. Для оценки соотношения долей аморфной и кристаллитной фаз поверхности УВ был использован метод комбинационного рассеяния света (КРС). Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводили на спектрометрах РЭ-1301 и Вариан. Механические испытания волокон на растяжение проводили на машине Инстрон. Образцы углепластиков испытывали на межслоевой сдвиг методом «короткой балки». С целью активирования поверхности УВ нагревали на воздухе при температурах 550 – 850°С.

ГЛАВА 3. Экспериментальные исследования поверхности углеродных волокон

Значения шероховатости УВ определяли по специально разработанной методике. Экспериментально установлено, что для волокон марок ЛУП-0,1 и SAATI характерно наличие на профилограммах областей с существенно большими высотами микронеровностей, чем в среднем по профилю. Для волокон марок НТС-45 и Элур-0,1П, наоборот, характер изменения микронеровностей плавный. Проведение серий повторных исследований показало, что для волокна ЛУП-0,1 наибольшая высота выступов профиля в различных сериях образцов изменяется в диапазоне от 63,07 до 331,15 нм. Аналогичный разброс данных был получен и для углеродных нитей основы ленты УОЛ-300, для которых величина наибольшей высоты выступов изменялась в диапазоне 13 - 41,4 нм.

В отличие от волокон ЛУП-0,1 и УОЛ-300, для отечественного волокна Элур-0,1П характерен существенно меньший разброс данных в серии из пяти

измерений, что характерно и для зарубежных волокон HTS-45, Tenax и SAATI. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что величина R_a для исследуемых марок УВ отличается между собой более чем в 10 раз, например для волокна Элур-0,1П $R_a = 111$ нм, а для Т-700 $R_a = 12,5$ нм (табл. 1). В еще большей степени изменяется форма профилограммы.

Установлена зависимость прочности при сдвиге углепластика от параметра шероховатости R_a (рис.1), который равен линейному размеру (L_a) единичной складки ленты, который определяется по формуле:

$$2 R_a = L_a \sin \alpha, \quad L_a = 2 R_a / \sin \alpha \quad (1)$$

где: α – угол наклона графенового фрагмента к оси волокна.

Характеристики шероховатости поверхности УВ выбраны в качестве первого критерия селекции, поскольку данный метод позволяет исследовать тонкое строение поверхности УВ и проводить отбраковку волокон уже на стадии входного контроля.

В качестве второго критерия для селекции УВ выбран показатель, характеризующий доли аморфной и кристаллической фазы в УВ (табл. 1). Для ее определения разработана специальная методика, суть которой состоит в том, что измеряя площади спектров на разных частотах, получен метод экспресс-анализа качества УВ. Разложение КРС позволило с помощью специального программного обеспечения вычислять интегральную интенсивность линий, соответствующих рассеянию света на аморфных и кристаллитных фрагментах. Полученные спектры УВ отражают наличие полисопряженных ароматических структур с характерными пиками.

Отличительной особенностью спектров КРС для указанных УВ является наличие интенсивного фона, что указывает на значительную долю рыхлого квази-аморфного матричного углерода в оболочке волокна, на дефектах которого нерелеевское рассеяние происходит с широким спектром частот. Площадь под кривой спектра (I_D) со средней частотой D характеризует интенсивность рассеяния излучения на упорядоченных графитоподобных фрагментах поверхности УВ, а площадь спектра (I_G) на средней частоте G – на неупорядоченных, аморфных.

Активность УВ предложено характеризовать параметром f_s (эта характеристика в работе названа добротностью)

$$f_s = \frac{I_G}{I_D + I_G} \quad (2)$$

Зависимость $\sigma_{ab}(f_s)$ (рис. 2) для углепластиков описывается следующим уравнением:

$$\sigma_{ab}(f_s) = \xi f_s - (\sigma_{ab})_{\min} \quad (3)$$

где: коэффициент $\xi = 172$ МПа; $(\sigma_{ab})_{\min}$ – начальное значение прочности при сдвиге углепластиков.

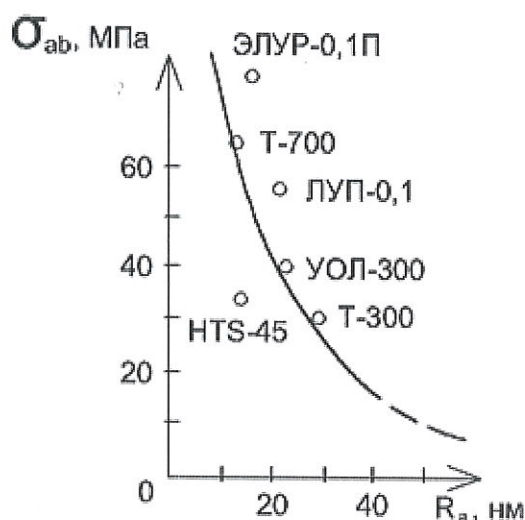


Рис. 1. Зависимость прочности углепластиков при межслойном сдвиге от параметра R_a

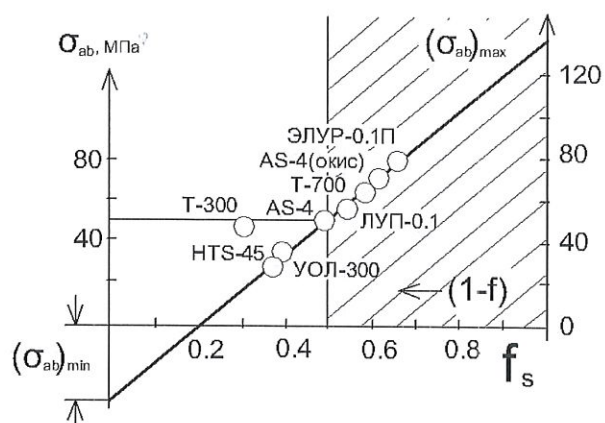


Рис. 2. Зависимость прочности при межслоевом сдвиге углепластиков на основе различных углеродных волокон от параметра f_s

В качестве третьего критерия для селекции УВ выбран показатель, характеризующий количество парамагнитных центров. Измеряя парамагнитную восприимчивость УВ и углепластиков (табл. 1), количественно оцениваем межкомпонентное взаимодействие в ПКМ, при котором протекает рекомбинация активных центров матрицы (N_M) и волокна (N_f).

На рис. 3 показана взаимосвязь удельной поверхности S и концентрации ПМЦ, измеренной для окисленных УВ. Экстраполяция зависимости к нулевому значению S позволяет определить концентрацию ПМЦ внутреннего объема волокна $N_{ВН}$ (равна 7×10^{15} спин/Г). Тогда $N_f - N_{ВН} = N_s$, которая соответствует содержанию поверхностных ПМЦ. Изотерма $N_s(t)$ (рис. 4, а) имеет традиционную экстремальную форму с максимумом при $t=10$ мин. При $t > 10$ мин (рис. 4, б) кислородные комплексы (КК) на поверхности УВ теряют устойчивость, и чем выше продолжительности окисления, тем больше потеря их устойчивости.

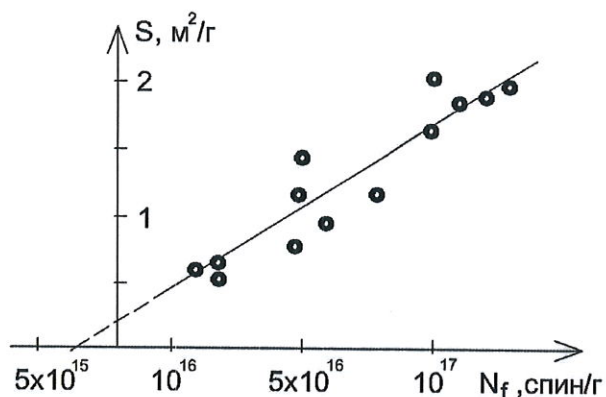


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности от концентрации парамагнитных центров в УВ, окисленных по различным режимам

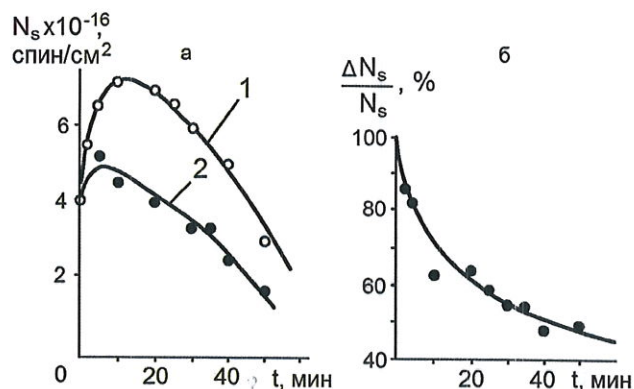


Рис. 4. Влияние времени окисления УВ (а) при 600°C на концентрацию поверхностных ПМЦ исходных (1) и через 2 месяца (2), влияние времени хранения на содержание ПМЦ (б)

Таблица 1
Свойства УВ и углепластиков на основе связующего ЭНФБ

Марки УВ	Прочность УВ при растяж., МПа	f_s	R_a , нм	$N_{KM} \times 10^{-17}$, спин/см ³	Прочность углепластиков, МПа	
					при сдвиге	при растяж.
Т-700	4500	0,587	12,5	1,2	64 ± 5,1	2050 ± 102
НТС-45	4000	0,384	13,8	2,6	34 ± 3,0	1780 ± 107
Т-300	3500	0,300	28,7	3,7	30 ± 3,4	1400 ± 56
ЛУП-0,1	2500	0,534	10,9	1,1	56 ± 5,3	1110 ± 89
Элур-0,1П	2400	0,650	111,2	0,59	77 ± 6,5	1020 ± 61
УОЛ-300	2200	0,380	23,1	3,4	40 ± 3,6	1250 ± 100

ГЛАВА 4. Исследование кинетики отверждения связующих и микроструктуры матрицы в углепластике

Для определения режимов отверждения исследовали зависимость времени гелеобразования от температуры. На основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что при использовании технологии пропитки под

давлением (RTM-технология) и инфузионной пропитки под вакуумом величина энергии активации процесса гелеобразования должна быть не ниже $55 \div 58$ кДж/моль. Установлено, что из всех исследованных марок связующих для RTM-технологии наиболее пригодно отечественное связующее ВСТ-1210, которое имеет наименьшую динамическую вязкость при 124°C (в 3 раза меньшую, чем минимальная вязкость RTM-6, и в 4 раза меньшую, чем у ЭДТ-10), практически не изменяющуюся в диапазоне $100 \div 150^\circ\text{C}$, и незначительную величину экзотермического эффекта.

Микроструктуру углепластиков исследовали после испытаний на межслоевой сдвиг. Для получения четкого рисунка структуры образец по методике ВИАМ подвергали ионно-плазменному травлению в среде кислорода, затем на его поверхность напыляли слой золота толщиной $10 \div 20$ нм. На основании полученных исследований определены размеры межфазных слоев (рис. 5, а, г).

Отвержденные связующие (рис. 5, в, е) имеют типичное гетерофазное строение, где одна фаза (светлые участки) является дисперсными частицами, а вторая (темные участки) – изотропной дисперсионной средой. Основной причиной фазового разделения связующего является ограниченная взаимная растворимость компонентов. Дисперсные частицы и дисперсионная среда имеют различную степень отверждения, что способствует их пластической деформации под действием внешней нагрузки. Размеры дисперсных частиц изменяются в пределах $0,20 \div 0,80$ мкм, их объемная концентрация колеблется от 40 до 58%. После активирования поверхности волокна концентрация частиц в матрице увеличивается, изменяются их форма и ориентация. Это свидетельствует о значительном влиянии свойств поверхности УВ на величину межфазного взаимодействия.

Для выбранных эпоксидных связующих подтвержден универсальный механизм фазового разделения, протекающий как на стадии их приготовления, так и при отверждении в объеме формируемого композита. Процесс разделения растянут во времени, на конечной стадии образует фазовую структуру с дисперсными частицами крупного размера и «толстыми» граничными слоями с нормальной по отношению к поверхности волокна ориентацией частиц. При этом достигается невысокая прочность матрицы и состояние, близкое к термодинамическому равновесию. На начальных стадиях разделения фазовая структура матрицы, наполненная мелкодисперсными частицами пониженной концентрации, отличается наибольшей прочностью и максимальной неравновесностью. В отформованном по «короткому» режиму композите фазовое разделение матрицы продолжается в

процессе эксплуатации изделия, приводя к неконтролируемой ползучести, усадке, короблению, снижению трещиностойкости.

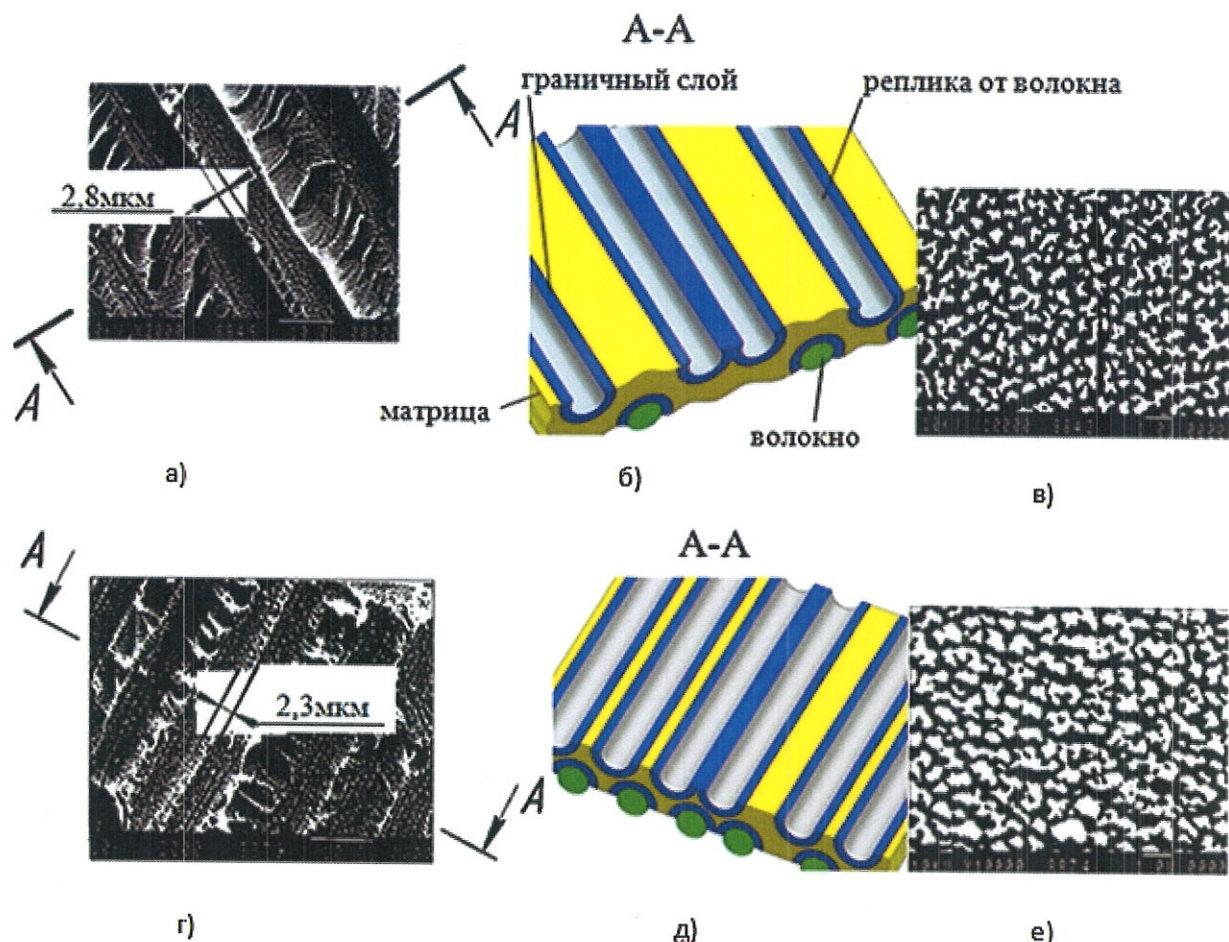


Рис. 5. Микроструктура поверхностей разрушения углепластика (а, г) и связующего (в, е), изготовленных на основе связующего ЭДТ-10 (а, в), связующего RTM-6 (г, е) и углеродной ткани AS-4 (а-е) при увеличении $\times 2000$ (а, г) и $\times 10000$ (в, е); б, д – схематическое изображение поверхности разрушения углепластика

ГЛАВА 5. Регулирование межфазного взаимодействия на границе эпоксиполимер – углеродное волокно методом термоокисления

Для увеличения величины адгезионного взаимодействия между УВ и эпоксидным связующим использовали метод термоокисления волокна, которое проводилось на воздухе при температурах $550 \div 850^\circ\text{C}$. В качестве критерия рациональности выбранного режима термоокисления использовали показатели потери массы, удельную поверхность, доступную пористость.

Экспериментально установлено, что чем больше параметр θ/θ_0 , характеризующий относительную концентрацию кислородсодержащих комплексов

(КК), тем больше функциональность и химическая активность волокна и тем ниже его поверхностная энергия. При ΔM_0^* (минимум потерь массы, рис. 6) достигается максимальная поверхностная энергия УВ, соответствующая практически полной потере хемосорбированных КК, (поскольку $\theta/\theta_0 \rightarrow 0$). Наибольшая функциональность волокна, способная обеспечить достижение максимальной адгезии волокна к полимерной матрице, возможна при температуре окисления 600-700°C. При этом до 40% возрастает прочность волокон (рис. 7). Максимальная поверхностная энергия УВ достигается при температурах ниже 500° и выше 800°C (рис.7).

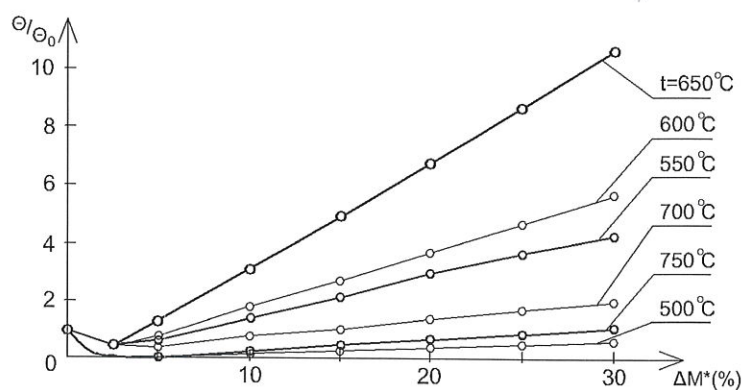


Рис.6. Зависимость параметра θ/θ_0 от относительных потерь массы для волокна AS-4 при разных температурах

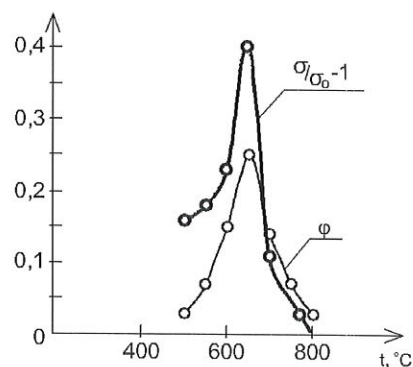


Рис. 7. Влияние температуры окисления на относительную прочность (σ/σ_0^{-1}) и на параметр ϕ для волокна AS-4

Для УВ AS-4 исследовали шероховатость поверхности до и после термоокисления при термообработке при 650°C в течение 4 мин. Установлено, что термоокисление влияет на изменение всех трех исследованных показателей (шероховатости УВ, долей аморфной и кристаллической фаз УВ и количества ПМЦ) (табл. 2). Установлено, например, что параметр f_s в результате окисления увеличивается с 0,48 до 0,61, а прочность при сдвиге углепластика - с 46 до 71 МПа. Предложена зависимость, позволяющая оценить константу химического взаимодействия (В), значение которой $0 < B < 1$, характеризует степень рекомбинации ПМЦ

$$B = [(N_M / N_f) + (1 - N_M / N_f) \chi] - N_{KM} / N_f \quad (4)$$

где: χ – объемное содержание УВ в углепластике; N_f – количество ПМЦ, рекомбинированных связующим; N_{KM} – концентрация ПМЦ в углепластике.

Таблица 2

Свойства УВ до и после окисления и углепластиков на основе связующего ЭНФБ

УВ марки AS-4	Прочность УВ при растяж, МПа	f_s	R_a , нм	$N_{KM} \times 10^{-17}$, спин/см ³	Прочность углепластика, МПа	
					при сдвиге	при растяж.
До окисления	4250	0,48	109	1,6	46±4,6	1950±92
После окисления	5100	0,61	87,5	2,1	60,6 ±4,8	2130±85

По разработанной методике оценки качества УВ установлены области допустимых значения:

- по шероховатости $R_a > 20$ нм и $R_q > 100$ нм;
- по доли аморфной фазы при $f_s < 0,5$;
- по концентрации ПМЦ волокон $N_f < 4,5 \times 10^{17}$ спин/г ($7,6 \times 10^{17}$ спин/см³);
- по концентрации ПМЦ углепластика $N_{KM} > 1.6 \times 10^{17}$ спин/г ($2,4 \times 10^{17}$ спин/см³);
- по полуширине сигнала ЭПР углепластика $\Delta N_{KM} > 25$ эрстед.

ГЛАВА 6. Математические модели и инженерные методики

В рамках классической теории упругости рассмотрен монослой ПКМ с ячейкой периодичности (рис.8). Введены обозначения: d - диаметр волокна, $2H$ - расстояние между волокнами в монослое, l - длина волокна. Параметры d и H определяют относительную объемную долю волокон $\varphi = \pi d^2 / (16H^2)$, размеры ячейки периодичности $2H \times 2H \times l$, а также полутолщины фаз h_m, h_f эквивалентной слоистой ячейки периодичности и её ширину $b = \pi d / 2$ в соответствии с рис.9.

Индексом m обозначены параметры, относящиеся к матрице, а индексом f - параметры, относящиеся к волокну, индексом l обозначен межфазный слой и введены следующие обозначения: $E_m, E_f, G_m, G_f, h_m, h_f$ - модуль Юнга, модуль сдвига и полутолщины фаз в соответствии с рисунком 10, причем: $h_m = d(1-\varphi)/(4\varphi)$, $h_f = d/4$; a_m, a_f - величины, обратные характерным длинам краевых эффектов в матрице и волокне, A_{mf} - модуль адгезионной пары матрица-волокно. В рассматриваемой модели поле перемещений имеет только одну осевую компоненту

u , которая является функцией двух координат x , y . Использование слоистой ячейки периодичности позволяет проводить все последующие расчеты в декартовой системе координат.

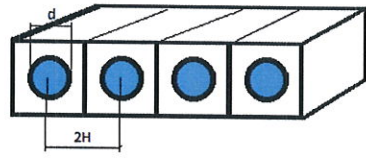


Рис.8. Схема разбиения монослоя на ячейки периодичности

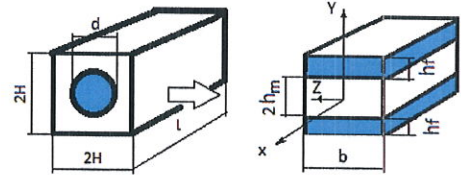


Рис.9. Схема перехода к слоистой ячейке периодичности

Толщины граничных слоёв для матрицы h_m и волокна h_f с использованием разработанной модели определяются соотношениями (5). Величину модуля Юнга межфазного слоя определяем из уравнения (6). Уравнения (7, 8) позволяют сформулировать условия прочности при разрушении волокна (7) и матрицы (8) при растяжении, уравнения (9, 10) – при разрушении волокна и матрицы при сдвиге и уравнение (11) – при разрушении адгезионной связи между волокном и матрицей при растяжении композита.

$$h_m = E_f \frac{h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf}]} \quad (5)$$

$$h_f = E_m \frac{h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf}]}$$

$$E_i = \frac{(E_m + E_f) h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{\{2h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} - A_{mf} (\frac{1}{E_f} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + \frac{1}{E_m} h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)})\}} \quad (6)$$

$$\sigma_{f \max} = p \frac{E_f}{[E_m (1 - \varphi) + E_f \varphi + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)}]} \quad (7)$$

$$\sigma_{m \max} = p \frac{E_f}{[E_m (1 - \varphi) + E_f \varphi + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)}]} \quad (8)$$

$$\tau_{f \max} = 12p \frac{h_f}{l} \frac{(E_m - E_f)(1 - \varphi) + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)}}{\left[E_m(1 - \varphi) + E_f \varphi + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right]} \quad (9)$$

$$\tau_{m \max} = 12p \frac{h_m}{l} \frac{(E_m - E_f)\varphi - \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)}}{\left[E_m(1 - \varphi) + E_f \varphi + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right]} \quad (10)$$

$$\frac{f_a}{(h_m + h_f)} = p \frac{\frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)}}{\left[E_m(1 - \varphi) + E_f \varphi + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right]} \quad (11)$$

Справедливость полученных уравнений подтверждена путем сравнения теоретических и экспериментальных данных, погрешность при расчете толщин граничных слоев не превышает 15,5 %.

ВЫВОДЫ

1. Предложен комплекс современных методик и методологический подход к оценке состояния поверхности углеродных волокон разных марок, их дефектности, структуры эпоксидной матрицы в граничных слоях, адгезионного взаимодействия на межфазной границе и количественные критерии для отбора армирующих углеродных волокон при создании высокопрочных пластиков.

2. Исследована шероховатость (R_a) углеродных волокнистых наполнителей разных марок и установлены ее количественные характеристики. Для углеродных волокнистых наполнителей шероховатость изменяется в пределах от 11 до 111 нм, при этом прочность УВ изменяется от 4500 до 2200 МПа.

3. Методом комбинационного рассеяния света исследован фазовый состав поверхности углеродных волокнистых наполнителей и показано, что она состоит из активной аморфной и инертной кристаллической фазы. Предложен параметр f_s (добротность) для оценки состояния поверхности УВ, который представляет собой относительную долю аморфного углерода в оболочке УВ, и установлена зависимость прочности при межслоевом сдвиге углепластиков от параметра f_s УВ.

4. С помощью метода ЭПР определено количество ПМЦ в УВ разных марок и в углепластиках. Показано, что адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз обусловлено образованием донорно-акцепторных связей УВ с эпоксидным связующим и определяется концентрацией и «временем жизни» (не менее $10^{-7} \div 10^{-8}$ с) ПМЦ. Впервые на количественном уровне удалось разделить ПМЦ поверхности и объема УВ и определить их число, пошедшее на образование связей на границе волокно–эпоксидная матрица.

5. Изучено влияние поверхности УВ на микроструктуру эпоксидной матрицы и показано, что она состоит из глобул размером $0,20 \div 0,80$ мкм, заключенных в дисперсионную среду, а их объемная концентрация составляет $40 \div 50$ об.% в зависимости от состава эпоксидного связующего.

6. Разработаны и оптимизированы режимы термоокислительной обработки УВ (температура – $600 \div 700^\circ\text{C}$ и время – $10 \div 15$ мин), что позволило снизить шероховатость R_a (на 20%) и значение максимального перепада высот (на 25%), увеличить количество кислородсодержащих групп, долю аморфной фазы, концентрацию глобул в эпоксидной матрице (с 41% до 53%) и повысить адгезионное взаимодействие на границе углеродное волокно - эпоксидная матрица.

7. На основе классических моделей механики сплошной среды разработана математическая модель для расчета прочности при растяжении композитов, отличающаяся тем, что в ней учитываются характеристики адгезионного модуля (A_{mf}) и прочности адгезионного взаимодействия (σ_{ab}).

Результаты теоретических и экспериментальных исследований положены в основу конструкторско-технологических разработок при проектировании изогридных опор линий электропередач (Группа компаний «Машспецстрой»), комплекта углепластиковой арматуры (ООО «НИАГАРА»), углепластиковых ламелей, предназначенных для внешнего усиления железобетонных конструкций (ООО «Нанотехнологический центр композитов»), воздушной мишени «Дань-М» (ОАО НПО «ОКБ им. М.П. Симонова»), арочных элементов из углепластика (НИИГрафит). Результаты работ использованы в НИР и ОКР в Инжиниринговом центре «Новые материалы, композиты и нанотехнологии».

Список публикаций

1. Литвинов, В. Б. Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе / В. Б. Литвинов, М. С. Токсанбаев, И. С. Деев, Л. П. Кобец, Д. Ю. Рябовол, В. А. Нелюб // *Материаловедение*. – 2011. – № 7. – С. 49 – 56.
2. Нелюб, В. А. Характеристика межфазных слоев полимерных композиционных материалов / В. А. Нелюб // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2013. – № 6. – С. 23 – 25.
3. Нелюб, В. А. Влияние шероховатости поверхности углеродных волокон на свойства углепластиков / В. А. Нелюб, А. А. Берлин // *Химические волокна*. – 2014. – №5. – С. 30 – 35.
4. Нелюб, В. А. Оценка адгезионного взаимодействия между углеродным волокном и эпоксидным связующим / В. А. Нелюб // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2014. – № 7. – С. 20 – 22.

5. Кобец, Л. П. Исследование парамагнитного поглощения УВ и полимерных композитов на их основе/ Л. П. Кобец, В. А. Нелюб, П. А. Белов. В кн.: Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы образования и науки». Россия. Тамбов. 30 декабря 2013. – Часть 13. – С. 64 – 73.
6. Нелюб, В. А. Микроструктура отвержденных эпоксидных связующих. / В. А. Нелюб. В кн.: Сборник трудов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». г. Дзержинск, Нижегородской обл. 17 – 19 сентября 2013. – С.54 –55 .
7. Нелюб, В. А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламации путем управления адгезией углеродного волокна к эпоксидной матрице / В. А. Нелюб. В кн.: Материалы Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием. Казань. 2013. – С. 108 – 109.
8. Миронов, Ю. М. Исследование качества поверхности углеродных волокон / Ю. М. Миронов, В. А. Нелюб, А. С. Бородулин, И. В. Чуднов, И. А. Буянов, И. А. Александров, А. Н. Муранов // Инженерный вестник. – 2012. - № 11. – С. 6.
9. Нелюб, В. А. Исследование степени разупорядоченности структуры углеродных волокон методами электронной спектроскопии / В. А. Нелюб, Ю. М. Миронов, М. О. Макеев, Я. Б. Волкова, Е. А. Жукова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – № 3. – С. 38 – 42.
10. Нелюб, В. А. Оценка шероховатости поверхности углеродных волокон с помощью атомно-силового микроскопа / В. А. Нелюб, И. А. Александров // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – № 4. – С. 22 – 25.
11. Нелюб, В. А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламации за счет управления адгезией волокна к матрице / В. А. Нелюб, П. А. Белов // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2013. – № 5. – С. 3.
12. Нелюб, В. А. Параметрическая оценка геометрических характеристик поверхностного слоя углеродных волокнистых наполнителей // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – № 10. – С. 22 – 28.
13. Нелюб, В. А. Исследование химического строения поверхности углеродных волокон до и после окисления / В. А. Нелюб, А. А. Берлин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2015. – № 1. – С. 3 – 9.