

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

На правах рукописи

НЕЛЮБ Владимир Александрович

**ВЫСОКОПРОЧНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЕ  
С РЕГУЛИРУЕМЫМ АДГЕЗИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

05.17.06. –Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

академик РАН, д.х.н., проф.  
Берлин А.А.

Москва 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1        ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	13
1.1. Адгезия и гипотезы адгезионного взаимодействия .....	13
1.2. Методы экспериментального исследования характеристик адгезионного взаимодействия между связующим и волокном .....	15
1.3. Методы регулирования характеристик адгезионного взаимодействия эпоксидная матрица–углеродное волокно .....	18
1.4. Моделирование свойств полимерных композиционных материалов .....	21
1.5. Обзор существующих теорий адгезии в рамках понятий механики сплошной среды .....	26
1.6. Краткие выводы по 1 главе .....	28
ГЛАВА 2        ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	30
2.1. Выбор объектов исследования .....	30
2.2. Методики исследования .....	31
ГЛАВА 3        ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН .....	39
3.1. Исследование шероховатости углеродных волокон .....	39
3.2. Исследование фазовой структуры углеродных волокон .....	47
3.3. Исследование углеродных волокон и матрицы методом электронного парамагнитного резонанса .....	54

ГЛАВА 4	ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ И МИКРОСТРУКТУРЫ МАТРИЦЫ В УГЛЕПЛАСТИКЕ .....	65
4.1.	Исследование кинетики отверждения связующих в углепластике .....	65
4.2.	Исследование микроструктуры отвержденных матриц.	70
ГЛАВА 5	РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ ЭПОКСИПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО МЕТОДОМ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ .....	80
5.1.	Исследование температурного режима термоокисления углеродных волокон .....	80
5.2.	Исследование влияния термоокисления на свойства углеродных волокон .....	87
5.3.	Исследование влияния термоокисления углеродных волокон на микроструктуру матрицы углепластиков ..	89
5.4.	Количественная оценка межкомпонентного взаимодействия в углепластиках .....	92
5.5.	Рекомендации производителям углеродных волокон в части термоокислительной обработки .....	93
5.6.	Методика выбора углеродных волокон, обеспечивающих высокую адгезионную прочность .....	94
ГЛАВА 6	МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ИНЖЕНЕРНЫЕ МЕТОДИКИ .....	97
6.1.	Исходные математические модели .....	97
6.2.	Инженерная методика определения напряженно-деформированного состояния на ячейке	

периодичности .....	98
6.3. Традиционная модель в рамках подхода Фойхта (модель-1) .....	99
6.4. Модель ячейки периодичности с учетом сдвига (модель-2) .....	102
6.5. Модель ячейки периодичности с учетом адгезии (модель-3) .....	107
6.6. Методика экспериментального определения величины адгезионного модуля пары волокно- матрица .....	117
6.7. Методика экспериментального определения величины адгезионного предела прочности .....	118
6.8. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов определения толщин граничных слоев эпоксидных матриц .....	120
6.9. Определение резерва прочности углепластиков за счет повышения адгезии волокна к матрице .....	122
6.10. Расчет углепластиков на растяжение с учетом адгезии волокна к матрице .....	125
 ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	131
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	137
ПРИЛОЖЕНИЯ .....	152

## **ВВЕДЕНИЕ**

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

## **АКТУАЛЬНОСТЬ**

Эпоксидные связующие используются в качестве матриц при создании армированных ПКМ и являются многокомпонентными гетерогенными системами. В процессе создания армированных пластиков их структура становится более сложной и характеристики получаемых материалов зависят от свойств наполнителей и полимерных матриц, межфазного взаимодействия, схем армирования и технологии формования.

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 неясно, 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 представлен (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 современного материаловедения.

### **СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Разработанность теории адгезионных взаимодействий идеальных поверхностей можно считать практически завершенной благодаря трудам Янга (YoungT.), Лапласа (LaplaceS.), Гаусса (GaussC.F.), Горячевой И.Г., Маховской Ю.Ю., Гуртина (GurtinM.E.), Мурдоха (MurdochA.I.), Лурье С.А., Белова П.А. Стейгманна(SteigmannD.J.) и Огдена (OgdenR.W.). Однако инженерных приложений этих теорий практически нет, и поэтому разработка методики расчета волокнистых композиционных материалов с учетом адгезионных взаимодействий волокна с матрицей является новой.

В трудах [Б.А. Розенберга, А.А. Берлина] разработано гетерофазное строение термореактивных связующих, расслоение которых на стадиях синтеза, хранения и отверждения протекает с выделением частиц дисперсной фазы. Волокнистый наполнитель принимает различное участие в структурообразовании связующего в зависимости от природы и состояния поверхности. Остается открытым вопрос о характере влияния активированной поверхности УВ на процесс структурообразования.

Известно применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для оценки взаимодействия УВ с полимерной или коксующейся матрицей [Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводинский, А. Г. Семенов]. Однако работы, в которых даются количественные оценки взаимодействия компонентов композита методом ЭПР отсутствуют, нет методики определения количества ПМЦ на поверхности волокон.

## **ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ**

**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

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% и 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  $\sigma_{ab}$ ) и установлена их корреляция с комплексом механических характеристик углепластиков.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Теоретическая значимость:

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 количеств.

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:

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, количества 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 работы использованы в НИР и ОКР в Межотраслевом инжиниринговом центре «Новые материалы, композиты и нанотехнологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана.

## **МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Методология работы охватывает комплексные исследования поверхности высокопрочных углеродных волокон, кинетики отверждения эпоксидных связующих, влияния поверхности волокон на структурообразование матриц в окрестности поверхности контакта с наполнителем и адгезионных взаимодействий пары волокно – матрица.

Кинетика отверждения связующих исследовалась на динамическом механическом анализаторе и дифференциальном сканирующем калориметре. Структурный анализ поверхностей разрушения отвержденного связующего проводился на электронном микроскопе Fenom. Для изучения структуры на субмикроруровне применялся сканирующий электронный микроскоп JSM-35CF.

Шероховатость поверхности УВ определялась с помощью Зондовой Нано - Лаборатории ИНТЕГРА Спектра. Для оценки соотношения долей аморфной и кристаллитной фаз поверхности УВ был использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. Исследования метода ЭПР проводили на спектрометрах РЭ-1301 и Вариан. Механические испытания моноволокон на растяжение проводились на машине Инстрон.

## **ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ.**

1. Математическая модель волокнистого композита, учитывающая адгезионное взаимодействие волокна и матрицы.

2. Комплекс современных методов оценки состояния поверхности УВ и адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.
3. Режимы термоокислительной обработки УВ с целью регулирования адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.
4. Зависимости между параметрами поверхности УВ (шероховатость, содержание аморфной фазы, количества ПМЦ) и прочностными характеристиками углепластиков.

### **СТЕПЕНЬ ДОСТОВЕРНОСТИ И АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Достоверность научных положений и выводов, приведенных в диссертационной работе, базируется на применении современных физико-химических методов исследования термореактивных связующих, УВ и углепластиков на их основе, таких как Раман-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, зондовая нано-лаборатория и др.

Эффективность разработанных рекомендаций подтверждена актами и заключениями о внедрении результатов диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в рамках работ по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0095 от 25 августа 2014г. 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;
- XXI международной научно-практической конференции «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье» 29-31 мая, 2013;
- 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;
- XX Международной научно-технической конференций «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов, г. Обнинск, Калужской обл., 1-3 октября, 2013;
- Московском международном инженерном форуме, 22 ноября 2013;
- 7-й Международной выставке «Композит – Экспо», 25 февраля 2014.

## **ПУБЛИКАЦИИ**

По теме диссертации опубликовано 13 научных 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. Текст изложен на 151 странице, включает 41 рисунок и 16 таблиц.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Адгезия и гипотезы адгезионного взаимодействия

Существует множество различных определений понятия «адгезия». Для удобства их классификации в работах С.А. Ненахова [1, 2] предлагается разделять эти понятия на три группы, в которых адгезия рассматривается как процесс, свойство и состояние [3-20].

«Адгезия – это возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных (твердых или жидких) тел (фаз), приведенных в соприкосновение» [3]. В работе В.Л. Вакулы и Л.М. Притыкина [4] адгезия рассматривается как «явление, заключающееся в возникновении физического и (или) химического контакта между конденсированными фазами при их молекулярном контакте, приводящее к образованию новой гетерогенной системы».

Авторы работ [6, 11] рассматривали адгезию как свойство. Выдающиеся отечественные ученые А.А. Берлин и В.Е. Басин под адгезией понимали «молекулярную связь между поверхностями приведенных в контакт разнородных тел», а А.Д. Зимон [13]: «Под адгезией понимают взаимодействие жидкой и твердой фаз на границе раздела этих фаз», что соответствовало точки зрения другого выдающегося отечественного ученого С.С. Воюцкого «Адгезия (прилипание) – это связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями» [8].

При определении понятия адгезия существует и такая точка зрения, при которой она рассматривается как состояние. В работе [19] адгезия – это «такое состояние двух разнородных тел, при котором они удерживаются вместе в

тесном межфазном контакте таким образом, чтобы механическая сила (или работа) передавалась через границу раздела».

Все три подхода к определению адгезии правомочны и разница между ними состоит в том, что в первом случае упор делается на процесс возникновения связи, во втором – непосредственно на наличие этой связи, в третьем случае упор делается только на наличие этой связи, т.е. игнорируется сам процесс ее возникновения [2].

Таким образом, общей теории адгезии нет, а есть несколько общепризнанных гипотез, объясняющих тот или иной вид адгезионного взаимодействия, которые известны под названиями механическая, диффузионная, адсорбционная и электронная теории.

Механическая теория адгезии разработана Мак-Беном [2]. Согласно этой теории простое затекание жидкого связующего в микронеровности твердого тела приводит к увеличению адгезионной прочности. Однако, многие ученые [4, 6, 7] не относят механическую теорию адгезии к теориям адгезионного взаимодействия, несмотря на то, что вклад простого механического зацепления в результирующую прочность может быть очень большим.

Автор диффузионной теории адгезии С.С. Воюцкий [8] считает, что адгезия сводится к диффузии макромолекул или их отдельных участков из одной фазы в другую. Однако некоторые ученые полагают, что диффузионная теория также не может быть отнесена к теориям адгезии, поскольку отсутствует равновесная межфазная граница [1, 2].

По Б.В. Дерягину, автору электронной (электрической) теории адгезии [18, 19]: если полимер и поверхность наполнителя обладают разной структурой электронных зон, то при их контакте происходит перенос заряда, что приводит к образованию на межфазной границе двойного электрического слоя, в котором одна обкладка принадлежит клею - донору с положительным зарядом, который отдает электроны, вторая – субстрату, обладающему отрицательным зарядом.

Отдача электронов не происходит добровольно, а вызвана энергетической неоднородностью контактирующих поверхностей.

Наибольшее признание получила адсорбционная теория адгезии. Ранее она называлась молекулярной, а потом молекулярно - адсорбционной [2, 13, 19, 20]. В соответствии с этой теорией между молекулами адгезива и субстрата возникают химические, водородные, адсорбционные и Ван-дер-Ваальсовы силы. В соответствии с этой теорией, в адгезионном взаимодействии участвуют не изолированные атомы или молекулы, а конденсированные фазы.

Следует подчеркнуть, что по аналогии с упругими взаимодействиями и когезионным механизмом разрушения теории адгезионных взаимодействий не рассматривают оба этих аспекта в полной мере, делая основной акцент на определение предела адгезионной прочности и оставляя в тени рассмотрение упругой реакции адгезионных связей при обратимых нагрузках, не превышающих предел адгезионной прочности. Показано [21], что предел адгезионной прочности зависит от природы взаимодействия, температурно-временных условий формирования композиций, физико-механических характеристик матрицы и остаточных напряжений, действующих на поверхности раздела фаз.

## **1.2. Методы экспериментального исследования характеристик адгезионного взаимодействия между связующим и волокном**

В настоящее время, несмотря на большое количество публикаций, касающихся проблемы увеличения адгезионной прочности между волокном и связующим [21-28], существует недостаточное количество экспериментальных методов оценки ее величины.

Одним из наиболее распространенных методов является метод “pull-out” [24-28], который относится к прямым методам измерения адгезионной

прочности [29]. Образцы, предназначенные для испытаний этим методом, представляют собой моноволокна, на которые наносится тонкий слой связующего. Моноволокна помещают в специальные кассеты с чашечками со связующим. Площадь адгезионного контакта регулируется количеством связующего, наливаемого в эти чашечки. Обычно толщина его слоя не превышает 0,1-0,3 мм. После отверждения образцы испытывают на адгезиометре, определяя величину силы, необходимой для выдергивания волокна из слоя отвержденного связующего. Для каждого образца определяют толщину слоя связующего, по которой вычисляют площадь склеивания и, зная величину разрушающей нагрузки, рассчитывают сдвиговые напряжения.

Такие испытания чаще всего проводят при статических нагрузках, однако указанные образцы можно испытывать при различной скорости нагружения, в том числе при динамических нагрузках. Определяемое этим методом сдвиговое значение адгезионной прочности является количественной мерой сил сцепления связующего с волокном. Таким образом, величина адгезии оценивается по значению сдвиговых напряжений, требуемых для разделения компонентов [24]. Одним из основных недостатков данного метода является сложность, значительная трудоемкость, а в ряде случаев невозможность использовать углеродные или стеклянные волокна, поскольку в процессе проведения испытаний образцы разрушаются не в месте адгезионного контакта, а по волокну. По этой причине при испытаниях методом “pull-out” чаще всего используются не волокна, а стальную проволоку диаметром 150 мкм. Но в этом случае определяется величина адгезионного взаимодействия к материалу проволоки.

Другим распространенным методом инженерного определения адгезионной прочности в полимерных композитах является испытание на межслойный сдвиг методом «короткой балки». Метод испытания в статических условиях стандартизован в РД 50-675-88 и ASTM D 2344. Для этого образцы композита с однонаправленным расположением волокон и поперечным

сечением  $6 \times 6$  мм испытывают на изгиб на базе 30 – 40 мм, т.е. при отношении базы к толщине образца  $5 \div 7$ , гарантирующим разрушение материала под действием сдвиговых напряжений. Преимуществом метода является статистическая достоверность результатов и простота применяемого испытательного оборудования.

Метод выталкивания диска из материала вдоль волокна относится к группе косвенных методов определения адгезионной прочности на поверхности раздела [30].

Другим косвенным методом определения величины адгезионного взаимодействия является метод растяжения матрицы, в которой находится единичное волокно [31, 32]. Такой метод испытаний может быть использован для ПКМ, у которых предельная деформация матрицы выше разрушающей деформации волокна. В качестве критерия адгезионного взаимодействия выступает средняя длина образующихся участков поврежденного волокна. Этот метод не получил большого распространения по той причине, что все наиболее распространенные типы связующих (эпоксидные, фенольные и эпоксифенольные) являются в отвержденном состоянии достаточно жесткими материалами, имеющими относительно малые величины предельных деформаций.

Еще одним косвенным методом, характеризующим адгезионную прочность в композите, является метод определения локальной адгезионной прочности [32].

Однако в инженерной практике большое распространение получили методы оценки прочности при межслоевом сдвиге и при растяжении образца композита в поперечном направлении, которые также позволяют оценить величину адгезионной прочности на поверхности раздела волокно-матрица [33].

Таким образом, проведенный анализ показал, что существует ограниченный набор методов определения адгезионной прочности на поверхности раздела волокно-матрица и для ее инженерной оценки

целесообразно использовать такой метод, как оценка прочности при межслоевом сдвиге.

### **1.3. Методы регулирования характеристик адгезионного взаимодействия эпоксидная матрица - углеродное волокно**

Характеристики адгезионного взаимодействия зависят от свойств взаимодействующей пары материалов [21]. Авторы работы [33, 34] рассматривают межфазную границу волокно-матрица, как многослойную, состоящую из граничного (разрыхленного) слоя матрицы и граничного (приповерхностного) слоя волокна, образующих собственно межфазный слой. Учитывая большое распространение углепластиков в качестве конструкционных материалов в авиастроении и ракетно-космическом производстве, пристальное внимание исследователей направлено на изучение особенностей строения армирующих волокон и структуры межфазной границы волокно-матрица.

Структуру углеродных волокон (рис. 1.1 [35]) многие исследователи рассматривают как микрокомпозитную [35-38], состоящую из непрерывной аморфной среды, «армированной» фибриллами. Непрерывная среда выполняет роль микроматрицы, передающей нагрузку на фибриллы. По своим термомеханическим свойствам она приближается к коксу, температура размягчения которого зависит от максимальной температуры термической обработки УВ [39].

Толщина фибрилл колеблется в пределах  $0,1 \div 0,4$  мкм [39-42]. Фибриллы состоят из микрофибрилл, которые в свою очередь собраны из пакетов графитоподобных складчатых лент – основного минимального элемента наноструктуры волокна. Во многих волокнах каждый надструктурный элемент образован левосторонней скруткой соответствующего подструктурного

элемента [38-40]. Характерной особенностью УВ является наличие оболочки, образованной одним-двумя слоями периферических фибрилл и наследованных от исходного ПАН прекурсора.

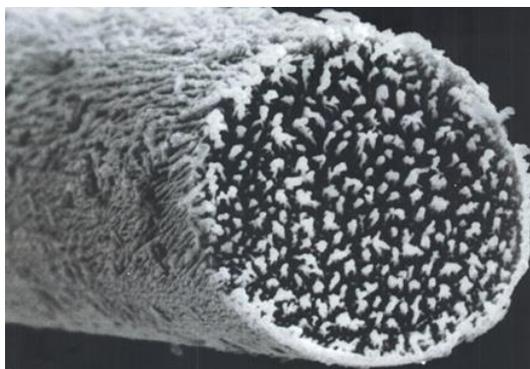


Рисунок 1.1 -Микроструктура углеродного волокна марки AS4 [35]

Металлические волокна и металлические поверхности принято оценивать по показателям шероховатости [23, 43], от которых зависит растекание жидкого материала (связующего) по твердой поверхности (волокна). Чем выше шероховатость металлической подложки, тем лучше смачивается она жидкими сплавами, подчиняясь закону диффузии Фика [15]. Для поверхности УВ характерен неровный микрорельеф с многочисленными порами диаметром до 2 нм и складками [41, 42]. При этом в местах дефектов прочность волокна существенно падает (с 3500 до 500 МПа) [43-48]. В этой связи представляется необходимым изучить адгезионное взаимодействие связующего олигомерного состава с шероховатой и пористой поверхностью УВ.

Микрокомпозитная структура УВ обуславливает двухфазный состав [49, 50] его поверхности: химически активную часть определяют участки аморфного (матричного) углерода и торцы графитовых кристаллитов с некомпенсированной валентностью краевых атомов, инертную - нанофрагменты графитовых (графеновых) плоскостей фибрилл. Участки аморфного углерода, как и торцы графитовых кристаллитов, обладают высокой поверхностной энергией, легко окисляются и полностью смачиваются олигомерными связующими. В отличие от них графеновые фрагменты имеют

низкую поверхностную энергию и смачиваться олигомерным связующими не должны.

РАМАН спектроскопия является одним из современных методов изучения фазового состава углеродных материалов [51-52]. Возможно, его применение позволило бы получить количественную оценку величины адгезионного взаимодействия на поверхности раздела углеродное волокно - полимерная матрица. Однако в литературе имеется очень ограниченное количество публикаций, посвященных исследованию свойств поверхности УВ этим методом и поэтому целесообразно продолжить экспериментальные исследования в этом направлении.

Одним из методов повышения химической активности и уменьшения дефектности УВ является их окисление [46], при котором с поверхности волокон частично удаляется дефектный углерод, микрорельеф становится более гладким, а поры и микротрещины исчезают. Существуют различные способы окисления УВ:

- воздухом или озоном при  $500\div 600^{\circ}\text{C}$ , что позволяет в 2 раза увеличить прочность углепластика при сдвиге;
- азотной кислотой, увеличивающей прочность углепластика при сдвиге в  $2 \div 3$  раза, но несколько снижающей его прочность при растяжении;
- щелочью (NaOH), также увеличивающей прочность углепластика при сдвиге, но заметно снижающей прочность при растяжении.

Таким образом, увеличение степени окисления волокон способствует повышению прочности ПКМ при сдвиге, но, как правило, понижает прочность при растяжении, ударных нагрузках, воздействии воды.

Одним из способов количественной оценки эффективности окисления УВ является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [53, 54]. Метод позволяет определять количество парамагнитных центров (ПМЦ). Один ПМЦ – это свободный радикал, обладающий способностью к сильному межмолекулярному взаимодействию. Чем больше радикалов, тем выше

активность волокна по отношению к матрице и прочнее образующаяся между ними адгезионная связь. Можно предположить, что окисление увеличивает содержание ПМЦ на поверхности УВ, однако в литературе не найдено сведений об оценке их количества в зависимости от режимов окисления.

Фазовое разделение в полимерном связующем выявляется методом механической спектроскопии по появлению новых максимумов на температурной зависимости модуля механических потерь, а также методом растровой электронной микроскопии. Гетерофазность эпоксидных полимеров изучена в работах [35-37], авторы которых исследовали их физико-механические и структурные характеристики. По мнению ряда исследователей [55-56], гетерофазность является причиной отклонений параметров реальных структур сетчатых полимеров от определяемых статистическими закономерностями, т.к. выделение коллоидно-дисперсной фазы для многих сетчатых полимеров протекает по спинодальному механизму, существенным образом изменяющему конечные свойства полимерных композитов. Фазовое разделение, протекающее в олигомерной системе в процессе ее отверждения, детально изучено в серии работ Б.А. Розенберга [55, 56].

Анализ проведенных работ показал, что свойствами ПКМ можно управлять в широких пределах [57, 58], а технология окисления УВ является перспективным методом регулирования их свойств. Вместе с тем в литературе нет данных о том, как изменяются свойства межфазной границы в зависимости от режимов окисления.

#### **1.4. Моделирование свойств полимерных композиционных материалов**

Вопросам микромеханики разрушения ПКМ уделяется все большее внимание в связи со сложностью процессов, протекающих в них при различных видах нагружения [59-72]. Процессы разрушения композиционных материалов

рассматриваются самыми различными дисциплинами, в том числе материаловедением, физикой твердого тела, механикой деформируемых сред и др. Проблема адгезионного взаимодействия связующего с волокном является одним из частных случаев механики твердого деформируемого тела [73, 74].

В идеальном ПКМ должна обеспечиваться равномерная передача усилий от одной фазы к другой, т.е. должно реализовываться структурное единство фаз [21]. При любых видах разрушения такое единство нарушается.

Простейшие модели разрушения предполагают три механизма: когезионное разрушение волокна, когезионное разрушение матрицы и адгезионное разрушение (расслоение) по границе их контакта [21]. Наиболее проблемной характеристикой композита является разрушение его по межфазной границе, которое препятствует реализации свойств компонентов. Этот вариант разрушения нивелируется с наибольшими трудностями, которые связаны с повышением требований к подготовке поверхности армирующих волокон, усложнением технологий производства композита и культуры производства в целом. Решению этой проблемы посвящено подавляющее большинство работ, связанных с созданием композиционных материалов и разработкой технологии формования изделий на их основе [75-95].

Разрушение любого твердого тела начинается на атомном и наноуровне, потом происходит на микро- и мезо- уровнях и уже далее завершается на макроуровне [21]. В середине XX в. для оценки характеристик монослоя композита в случае детерминированных свойств компонентов А. Келли [96] предложил использовать формулу, которая получила название «правило смесей» :

$$X_k = X_v V_v + X_m (1 - V_v) \quad (1.1)$$

где  $X_k$  – некая характеристика композита;  $X_v$  и  $X_m$  – соответствующие характеристики волокна и матрицы;  $V_v$  – объемная доля волокна в композиционном материале.

Если при расчетах механизма разрушения композита использовать правило смесей, то полученные результаты часто существенно отличаются от тех, которые обеспечивают реальные материалы. Существенным недостатком правила смесей является отсутствие эффекта концентрации напряжений, выражающегося в неравномерном распределении нагрузки на волокнах, а именно это и приводит к разрыву единичного волокна, хотя возможно, что риск такого разрушения обусловлен «хвостом» вейбулловского распределения прочности волокон. Еще одним недостатком правила смесей является отсутствие учета свойств межфазного слоя. Следует отметить, что «правило смесей» может быть модифицировано в направлении учета влияния межфазной границы при описании деформирования гибридного композита, армированного двумя типами хрупких волокон за счет растрескивания более жесткого.

Вопросам оценки прочности и жесткости композитов посвящены работы [96-99], в которых авторы используют три типа критериев разрушения: первый – критерии предельного состояния, второй – критерии, учитывающие взаимодействия различных компонентов напряжений, и третий – гибридные, включающие критерий многоосного напряженного состояния и предельные напряжения. Такой подход позволяет предсказать поведение материала, т.е. определить разрушающее напряжение при внешних нагрузках.

В работе [30] рассмотрены различные аспекты оценки вклада межфазной поверхности волокно-матрица в прочность композита, в том числе особенности поверхности армирующих волокон и природы физико-химических связей на поверхности раздела. Однако при описании механизма передачи нагрузки через поверхность раздела авторы работы [30] исходят из предположений нулевой толщины межфазного слоя и идеальной адгезии, что не соответствует реальным композитам.

Проблемы моделирования свойств композиционных материалов с учетом особенностей межфазного слоя рассмотрены в работе [59-63], где авторы предлагают пути решения дифференциальных уравнений в неявном виде.

Такой подход позволяет описать различные технологические операции процессов производства изделий из композиционных материалов, в том числе и процессы, происходящие при повышенных температурах.

Построение математической модели для описания поведения даже единичного волокна сама по себе является сложной теоретико-экспериментальной задачей и при расчетах исследователи традиционно полагают [98-100], что жесткостные и прочностные параметры волокна являются интегральными характеристиками. Прочность ПКМ при растяжении поперёк волокон и при межслоевом сдвиге определяется когезионными свойствами матрицы или отслоением матрицы от волокон при низкой их адгезионной связи [22]. При сжатии поперёк волокон прочность материала определяется сколом матрицы под углом к направлению сжатия [100].

Таким образом, несмотря на большое количество работ, посвященных анализу влияния межфазной зоны, в практике инженерного анализа и проектирования свойств композитов это влияние не учитывают, ограничиваясь рассмотрением волокна и матрицы как одномерных структур и предположениями о том, что механические свойства волокна определяются модулем Юнга и пределом прочности на растяжение. Однако, как можно убедиться из фотографии, приведенной на рисунке 1.1, УВ представляет собой сложную «конструкцию», состоящую из цилиндрической оболочки и композитной «начинки». Оболочка волокна образована слоем плотно упакованных фибрилл, коаксиальных оси волокна [100]. «Начинка» волокна сама по себе представляет собой волокнистый микрокомпозит, матрицей которого является аморфная углеродная структура, с механическими свойствами, близкими к коксу. Армирующими элементами этого микрокомпозита являются отдельные фибриллы, представляющие собой скрутку из графитоподобных (графеновых) складчатых лент (рис. 1.2) [35].

Проведенный анализ показал, что в публикациях, несмотря на многочисленные исследования особенностей межфазных слоев волокно -

матрица, инженерные методы оценки геометрических характеристик этих слоев отсутствуют. В связи с этим необходимо разработать теоретические модели межфазных слоев с учетом топологии микрорельефа волокна и особенностей взаимодействия на межфазной границе углеродное волокно-эпоксидное связующее.

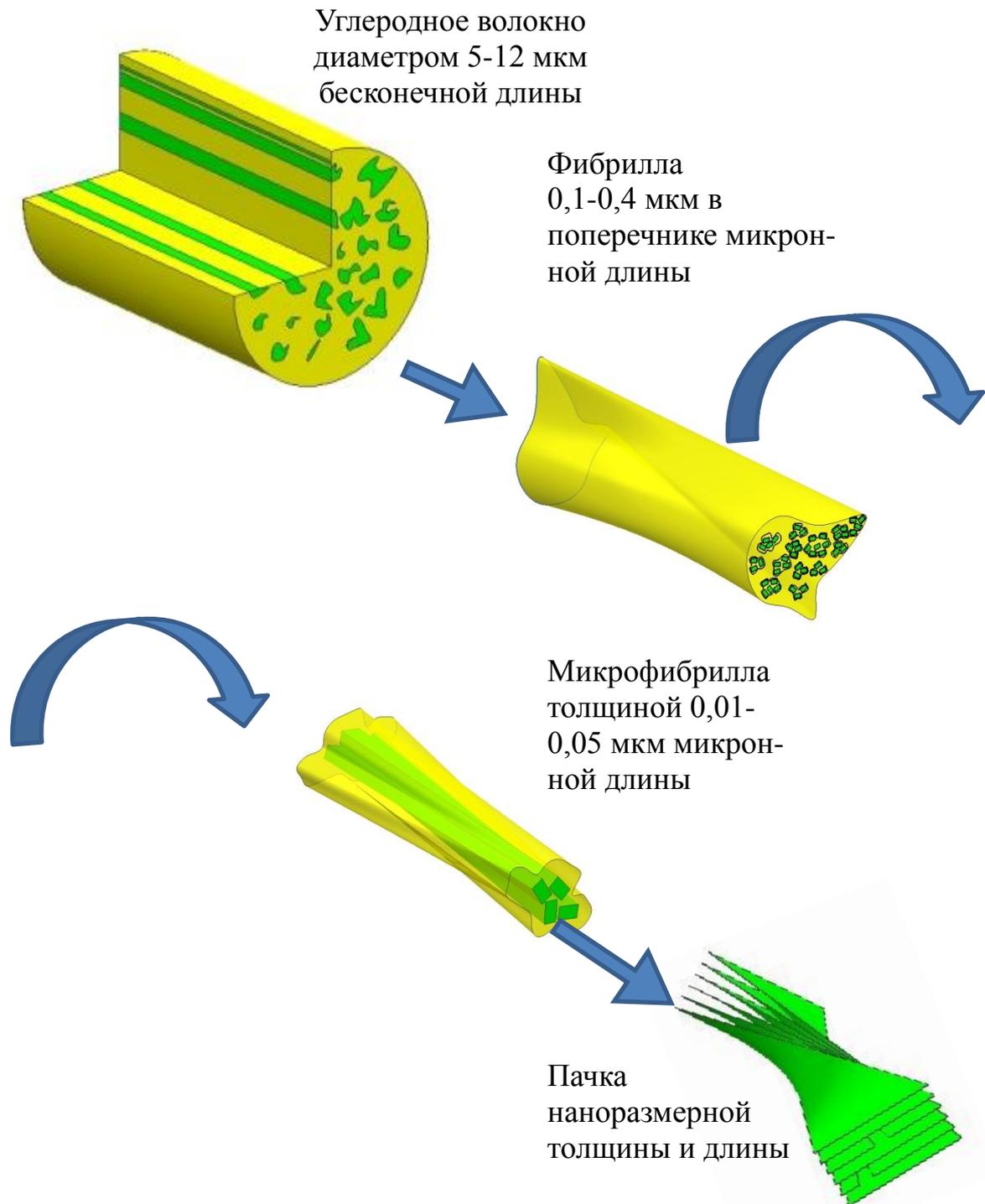


Рисунок 1.2 - Иерархические уровни структуры углеродного волокна

## 1.5. Обзор существующих теорий адгезии в рамках понятий механики сплошной среды

Адгезионные взаимодействия между двумя телами представляют собой ещё недостаточно разработанную область механики сплошной среды. Обычно применяется «пружинная» модель адгезии [74, 75], в соответствии с которой между адгезионно взаимодействующими телами вводится фиктивный слой, настолько малой толщины, чтобы можно было считать деформированное состояние этого слоя однородным. Тогда взаимодействие тел через этот фиктивный слой полностью определяется относительным смещением соответствующих точек поверхностей контактирующих тел. Соответствующие жесткости пружин определяются через модули Юнга и сдвига «клея».

Теория идеальной адгезии и теория «поверхностной упругости» [101, 102] моделируют адгезионные взаимодействия двух тел, определяя на поверхности контакта дополнительные (адгезионные) напряжения, связанные с деформациями поверхности контакта соотношениями, аналогичными уравнениям закона Гука. Специфика этих соотношений состоит в том, что размерность соответствующих модулей отличается от размерности модулей классического закона Гука на размерность длины. Эти модули, с точки зрения классической механики сплошной среды, являются неклассическими характеристиками [103-111].

Построение математических моделей адгезии осуществляется с помощью различных подходов, таких как термодинамическая теория поверхности, теория упругости с учётом поверхностных взаимодействий, градиентная теория упругости, контактная теория упругости, трибология, физика и химия поверхности и др. [102, 105-108, 112-114].

Первые работы по исследованию поверхностных явлений посвящены понятию поверхностного натяжения для жидких сред и его определению [99-101]. Классическими являются работы Юнга, Лапласа, Пуассона и др. Понятие

поверхностной энергии впервые было введено Гауссом. Классическая термодинамика поверхности была сформулирована Гиббсом [111].

В рамках известных подходов механики сплошной среды [100] постулируется, что поверхность тела обладает собственной потенциальной энергией. Разность поверхностных потенциальных энергий двух контактирующих тел определяет их адгезионное взаимодействие. Поэтому классификацию теорий адгезии можно осуществить, опираясь на уравнение поверхностной плотности потенциальной энергии, присущей изолированному телу. Общее выражение для поверхностной плотности потенциальной энергии  $U_F$  имеет вид [115, 116]:

$$2U_F = A_{ij}u_i u_j + A_{ijmn}u_{i,j}u_{m,n} + A_{ijkml}u_{i,jk}u_{m,nl} \quad (1.2)$$

где:  $u_i, u_{i,j}, u_{i,jk}$  – вектор перемещений, его первые и вторые производные соответственно,  $A_{ij}, A_{ijmn}, A_{ijkml}$  – трансверсально изотропные в отношении нормали к поверхности тензоры адгезионных модулей соответствующего ранга; индексы  $i, j, m, n, k, l$  – обозначают номера пространственных компонентов.

Первое слагаемое в уравнении (1.2) определяет вклад группы «пружинных» моделей адгезии. Это название появилось благодаря специфике соответствующих адгезионных сил  $a_i$ . В «пружинной» теории адгезии адгезионные силы пропорциональны перемещениям, что позволяет сравнивать их с винклеровскими основаниями классической теории упругости. К «пружинной» модели адгезии можно свести подход, основанный на сопоставлении адгезионных характеристик с характеристиками межфазного слоя конечной (неопределенной) толщины. Алгоритм сведения общего выражения к пружинной модели состоит в подборе толщины «фиктивного межфазного» слоя из условия эквивалентности деформации реальной поверхности контакта и «фиктивного межфазного» слоя [116-120].

Второе слагаемое в уравнении (1.2) определяет вклад группы факторов «упругости поверхности». В работах [118, 119] использовалась частная модель с тензором адгезионных модулей четвертого ранга.

Третье слагаемое в (1.2) определяет вклад группы факторов «градиентных теорий адгезии». Подобная частная модель представляет интерес в механике ультрадисперсных композитов, механике трещин и наномеханике [108, 115].

Таким образом, существующие математические модели адгезии позволяют в общем виде оценить стойкость композита к расслаиванию, однако, инженерные методики учета адгезионных взаимодействий в настоящее время отсутствуют.

## **1.6. Краткие выводы по 1 главе**

Создание перспективных изделий современной техники требует разработки углепластиков, обладающих повышенной прочностью и высокой надежностью. Новые решения этой задачи невозможны без совершенствования теоретических основ и экспериментальных методов оценки адгезионных взаимодействий на границе полимерная матрица – волокнистый наполнитель.

Анализ современного понимания проблемы адгезионной прочности межфазного слоя углеродное волокно - эпоксидная матрица выявил следующее:

1. Отличительной особенностью углепластиков является многоуровневая структура как самого волокна, так и его оболочки. Эта оболочка непосредственно контактирует со связующим, а от параметров процессов смачивания, растекания и кинетики отверждения зависят практически все свойства ПКМ. В литературе нет систематических данных о микрорельефе поверхности УВ и требуется проведение комплекса исследований, которые позволили бы определить характеристики ее шероховатости. Термообработка УВ позволяет улучшить некоторые из его свойств, в том числе и адгезионные,

однако в литературе нет данных о методиках количественной оценки адгезионной прочности связи окисленного высокопрочного УВ с эпоксидной матрицей.

2. Эпоксидные связующие, получившие наибольшее применение при производстве изделий из углепластиков, являются многокомпонентными и представляют собой коллоидные системы. В процессе армирования их структура еще более усложняется и свойства получаемых материалов зависят от свойств используемых наполнителей, схем армирования, технологии формования и т.д. Эти факторы также влияют на свойства межфазного слоя и величину адгезионной прочности волокно-матрица. Однако в литературе отсутствуют данные по методам регулирования адгезионной прочности на поверхности раздела.

3. Вопросами адгезии занимались очень многие ученые, как в нашей стране, так и за рубежом. Начиная с шестидесятых годов прошлого века и по настоящее время, разработаны методики количественного определения адгезионной прочности. Изучены особенности микроструктур УВ и разработаны методы их окисления. Известен метод парамагнитного резонанса, с помощью которого можно количественно оценить адгезионные связи между волокном и матрицей. С шестидесятых годов по настоящее время разрабатываются и непрерывно совершенствуются расчетные методики. Однако общим недостатком всех предлагаемых моделей является большой список адгезионных параметров, которые невозможно экспериментально точно определить. Существующие математические модели при оценке прочности ПКМ при различных видах нагружения не позволяют учитывать степень адгезионного взаимодействия.

Таким образом, актуальность представленной работы обусловлена необходимостью поиска определяющих факторов и зависимостей, которые могут стать основой простых и эффективных способов управления адгезией в углепластиках на эпоксидной матрице.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Выбор объектов исследования

В качестве объектов исследования были выбраны высокопрочные УВ – наполнители углепластиков и эпоксидные связующие отечественного и зарубежного производства. В части волокнистых наполнителей предпочтение было отдано широко распространенным среднепрочным волокнам, имеющим наиболее стабильные характеристики: ВМН-4, УКН-2500, УОЛ-300, ЛУП-0,1, ЭЛУР-0,1П отечественного производства и выпускаемым за рубежом волокнам марок Т-300, АS-4, Т-700, НТС-45, Тенакс, SAATI в исходном состоянии и после окисления горячим воздухом по различным режимам (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Характеристика использованных УВ

Марка углеродных волокон	Текстильная форма	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Модуль упругости, ГПа	Прочность при растяжении, МПа
Т-700	Лента, ткань	1800	235±21	4500±800
НТС - 45	Жгут, ткань	1770	235±28	4000±750
Т-300	Жгут, ткань	1760	230±16	3730±710
ВМН - 4	Жгут	1750	260±23	2500±525
AS-4	Жгут, ткань	1870	235±26	4350±800
ЛУП-0,1(окисл.)	Лента	1800	260±31	2500±370
Элур-0,1П (окисл.)	Лента	1700	220±48	2400±450
УОЛ-300	Тканая лента (уток: арамидное/стеклянное волокно)	1750	250±26	2200±400

Из массы существующих эпоксидных связующих отечественного производства выбрали наиболее распространенные и предназначенные для изготовления конструкционных углепластиков: ЭНФБ, ВСТ-1210, ЭДТ-10, разработанные ВИАМ. К преимуществам этих связующих следует отнести

значительную когезионную прочность в отвержденном состоянии и удовлетворительную адгезию к углеродным наполнителям, высокую жизнеспособность полуфабрикатов на их основе. Например, реальная продолжительность безопасного хранения препрегов на основе связующего ЭНФБ превышает один год. Из зарубежных связующих выбрали широко распространенные RTM-6 и M-21, предназначенные для RTM-технологии, вакуум-инфузионной и других современных методов изготовления конструкционных углепластиков.

## 2.2. Методики исследования

Кинетику отверждения выбранных связующих исследовали на динамическом механическом анализаторе (ДМА) и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) фирмы TA Instruments (США), определяя время гелеобразования, температуру минимальной вязкости, температуру стеклования отвержденного связующего (матрицы) и температуру ее стеклования в углепластике. При определении, например, времени

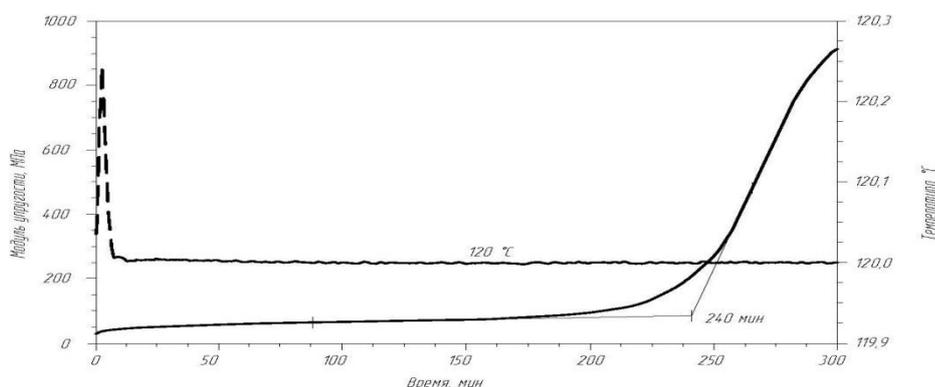


Рисунок 2.1 - Определение времени гелеобразования методом ДМА на примере связующего RTM-6

гелеобразования на анализаторе ДМА образец нагревали до требуемой температуры, непрерывно фиксируя температуру и величину динамического

модуля упругости. Время гелеобразования отмечали на временной шкале по точке резкого увеличения модуля (рис. 2.1). На этом приборе таким же способом получали температурную зависимость динамической вязкости, фиксируя на графике ее минимальное значение.

Структурный анализ поверхностей разрушения отвержденного связующего (матрицы) для выявления общей картины проводили на электронном микроскопе Fenom. Для изучения тонкой структуры применяли сканирующий электронный микроскоп JSM-35CF (JEOL), работающий в режиме вторичных электронов. По методике, разработанной ВИАМ [31, 33], для получения четкого рисунка исследуемой поверхности образец подвергался ионно-плазменному травлению в среде кислорода на специальной установке JFC-1100 FINE COAT (JEOL) при напряжении 500 В и переменном токе 5 мА в течении нескольких минут. Затем на поверхность образца на этой же установке напылялся слой золота толщиной 10-20 нм. Подготовленные таким образом образцы изучались в растровом микроскопе типа JSM-35С (JEOL) в режиме вторичных электронов. Количественную обработку полученных структур проводили с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScoreColor (разработчик ООО «Системы для микроскопии и анализа») – (рисунок 2.2). Данное программное обеспечение облегчает анализ микроструктуры, гарантируя его объективность.

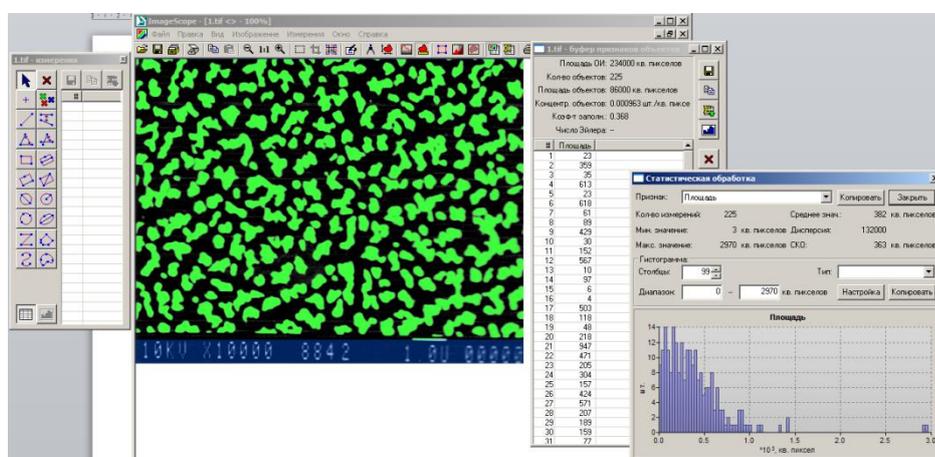


Рисунок 2.2 - Фрагмент интерфейса программы ImageScoreColor, используемый при обработке микрофотографий отвержденного связующего

Предназначенные для определения шероховатости, фазового состава поверхности и концентрации ПМЦ волокна не должны содержать аппрет и/или замасливатель. Поэтому зарубежные волокна и отечественную ленту УОЛ-300 (ленты ЛУП-0,1 и Элур-0,1 Паппрет не содержат) подвергали операции удаления этого компонента обработкой в четыреххлористом углероде с последующей сушкой в вакуумном шкафу при  $150^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса.

Шероховатость поверхности УВ определяли с помощью Зондовой Нано - Лаборатории ИНТЕГРА Спектра (конфигурация Upright со спектрометром Solar TP), которая представляет собой отечественный универсальный прибор, позволяющий проводить комплексные исследования поверхности объектов с нанометровым разрешением при работе в воздушной среде. В состав комплекса входит атомно-силовой микроскоп с нано-индентером и программное обеспечение, позволяющее в автоматическом режиме получать профилограммы и 3D изображения профилей поверхностей. Отличительной особенностью используемого оборудования является не только визуализация исследуемой поверхности, но и обработка полученных результатов, которая позволяет получать ряд стандартизованных и нестандартизованных характеристик. На рисунке 2.3 приведен фрагмент интерфейса программы, непосредственно в процессе измерений. Следует отметить, что использовать полученные профилограммы возможно только для качественной оценки топологии поверхности УВ, поскольку они выполняются в различном масштабе, индивидуальном для каждого волокна. Масштаб выбирается автоматически в зависимости от высот (и впадин) микронеровностей. С помощью Зондового комплекса ИНТЕГРА Спектра определяли следующие характеристики поверхностей УВ: среднее арифметическое отклонение профиля  $R_a$ ; наибольшая высота выступов неровностей профиля  $R_{\max}$ ; наибольшая высота впадин неровностей профиля  $R_{\min}$ ; максимальное значение перепада высот неровностей микропрофиля  $R_y$ .

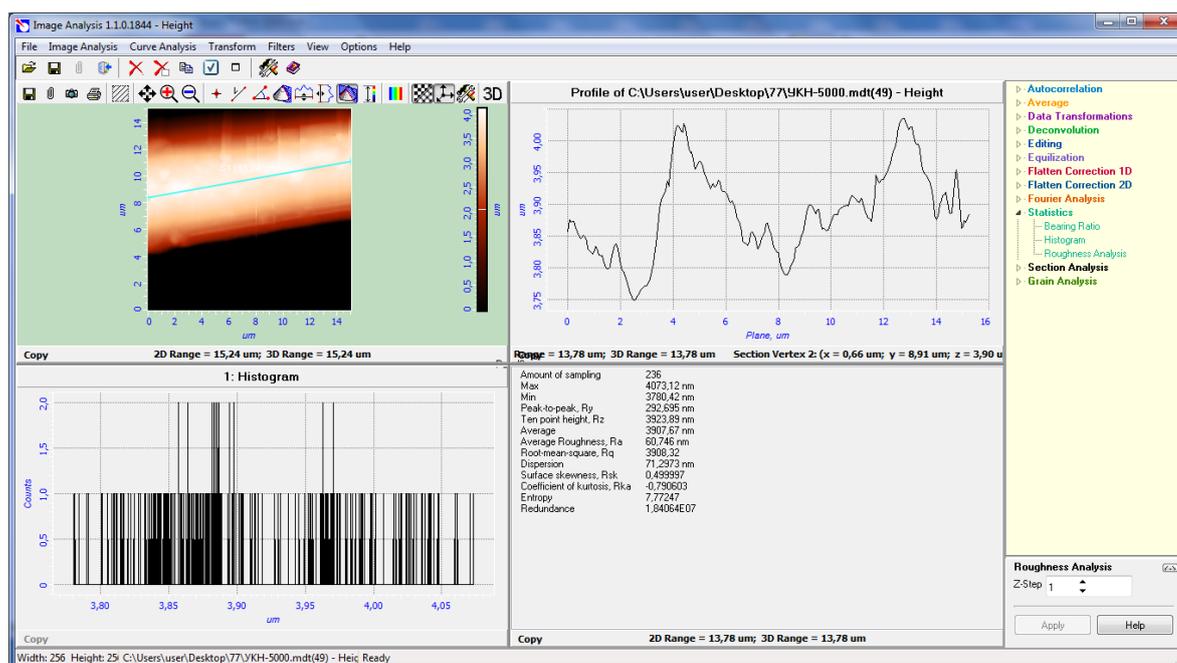


Рисунок 2.3 - Фрагмент интерфейса программ для определения параметров шероховатости

Также определяли значение среднеквадратической шероховатости  $R_q$  и параметр асимметрии  $R_{sk}$ . Последние два показателя относятся к нестандартизированным характеристикам шероховатости. Параметр  $R_q$  характеризует ширину функция распределения амплитуды: чем он больше, тем шире функция распределения и, следовательно, тем грубее поверхность. Параметр асимметрии  $R_{sk}$  описывает форму функции распределения амплитуды, т.е. симметричность разброса профиля относительно средней линии. Профиль с положительным коэффициентом асимметрии имеет четкие высокие пики, которые выделяются на общем фоне, а поверхности с отрицательным коэффициентом асимметрии - четкие глубокие впадины в гладких плато. В отличие от  $R_q$  и  $R_a$ , имеющих размерность длины (в настоящей работе все их значения определялись в нм), параметр  $R_{sk}$  безразмерен. Для каждой марки УВ в данном исследовании проводилось пять повторных измерений.

Для оценки соотношения разупорядоченной (аморфной) и кристаллической (графеновой) фаз поверхности УВ был использован метод КРС, который позволяет оценивать фазовый состав углеродных материалов [51,

52]: Метод основан на явлении неупругого (комбинационного) рассеяния монохроматического света в видимом, ближнем УФ или ближнем ИК диапазонах в интервале от 2 до 4000  $\text{см}^{-1}$ .

Исследования структуры поверхности УВ проводили с помощью Зондовой Нано Лаборатории ИНТЕГРА Спектра (производитель ЗАО «НТ-МДТ», г. Зеленоград), сочетающей атомно-силовую микроскопию и спектроскопию КРС. Измерения проводили при следующих параметрах: диаметр лазерного луча 1  $\mu\text{м}$ ; длина волны лазера 473 нм; спектральное разрешение 2  $\text{см}^{-1}$ ; время задержки 10 с. Разложение спектров КРС позволяет вычислять интегральную интенсивность линии, учитывая высоту и ширину пика, что дает возможность судить о дефектности структуры. Фрагмент интерфейса, с помощью которого проводили разложение спектра КРС, показан на рисунке 2.4.

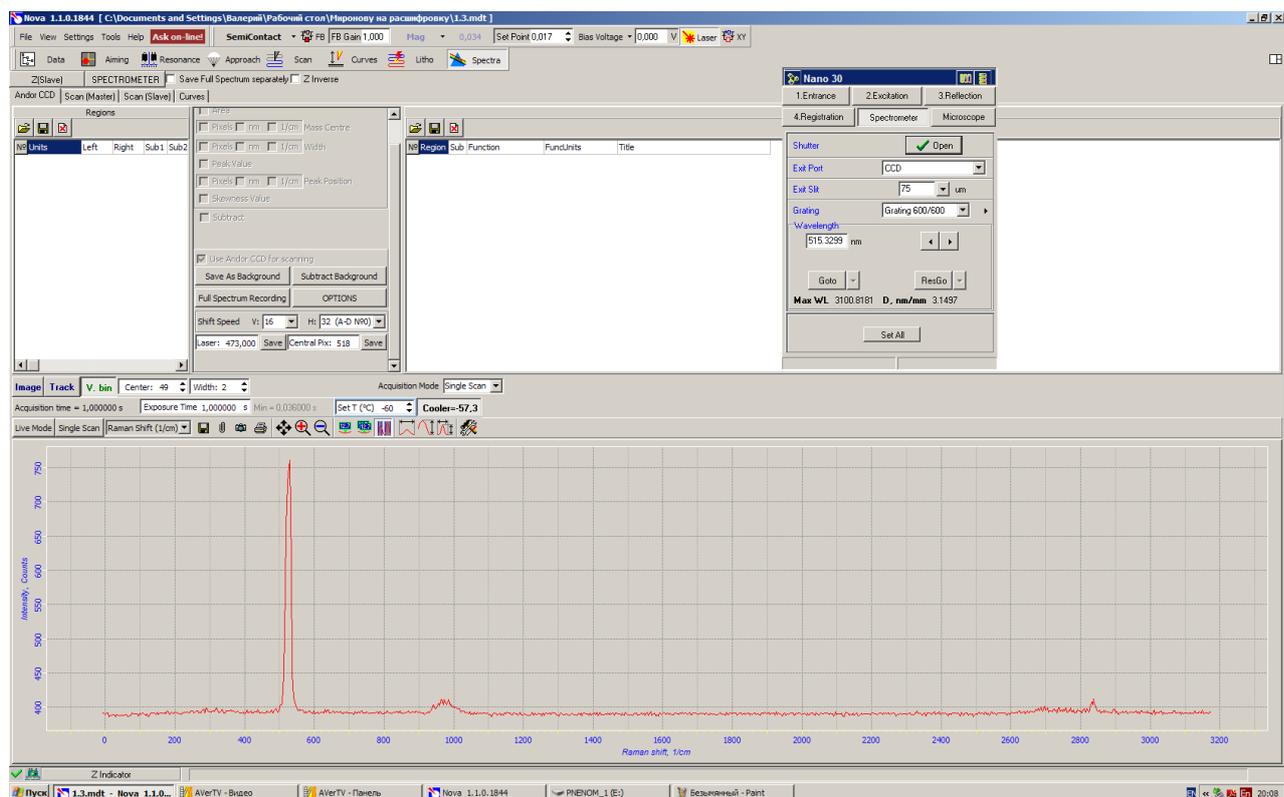


Рисунок 2.4 - Фрагмент интерфейса программы, обрабатывающей спектры КРС

Площадь под кривой спектра ( $I_D$ ) со средней частотой D характеризует интенсивность рассеяния излучения на упорядоченных графитоподобных

фрагментах поверхности (графенах) УВ, а площадь спектра ( $I_G$ ) на средней частоте G – на неупорядоченных, аморфных. Химическая активность поверхности УВ определяется в основном площадью участков с аморфной микроструктурой, относительное содержание которых  $f_s$ , рассчитывали из соотношения:

$$f_s = \frac{I_G}{I_D + I_G} \quad (2.1)$$

Исследования ЭПР проводили на спектрометрах РЭ-1301 и Вариан. Для определения интенсивности ЭПР измеряли площадь под кривой поглощения, пропорциональную числу ПМЦ в образце. Оценку их абсолютного количества ( $N_f$ ) осуществляли путем сравнения интенсивностей спектра исследуемого образца и эталона. В качестве последнего использовали дифенилпикрилгидразил. Эталон имел следующие характеристики: количество спинов  $10^{15}$ , ширина линий между максимумами производной составляла 2,7 эрстед, форма линии - Лоренцева, восприимчивость подчинялась закону Кюри. В качестве вторичного эталона использовали монокристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который постоянно находился в резонаторе спектрометра, при этом относительная погрешность измерения парамагнитной восприимчивости не превышала 15%.

Один из важных параметров, регистрируемых методом ЭПР, – ширина линии ( $\Delta H$ ), ее определяли по расстоянию между максимумами второй производной кривой поглощения. Зная величину  $\Delta H$ , определяли время существования ( $\Delta t$ ) возбужденного парамагнитного центра по формуле:  $\Delta t \approx \hbar / \Delta H$ , где  $\hbar$  – постоянная Планка.

Метод определения прочности углеродных наполнителей по результатам испытаний на растяжение филаментов (моноволокон) в настоящее время является наиболее надежным (хотя и весьма трудоемким) методом оценки их упруго-прочностных свойств. В отличие от метода испытания «сухого пучка» с нелинейной диаграммой деформирования и неоднозначной трактовкой

результатов испытаний метод растяжения моноволокон дает объективную информацию о механических характеристиках наполнителя и их вариации в партии волокна. Данный метод используется наряду с методами испытаний «микрoplastика» (нитей или жгутов, пропитанных отверждаемым эпоксидным связующим) или стандартных углепластиков, внесенных в технические условия на УВ в России и за рубежом.

В данном исследовании моноволокна испытывали на машине Инстрон со шкалой 100 грамм при скорости нагружения 1 мм/мин. Рабочая длина образцов составляла 10 мм, количество – не менее 100 для каждого типа волокна. Выделенные из нитей волокна клеивали в бумажные рамки, после чего в  $3\pm 5$  местах последовательно измеряли их диаметр на микроскопе с окулярно-винтовой насадкой МОВ-1 при увеличении  $\times 500\pm 600$ . После установки в захваты испытательной машины края рамок разрезали и начинали деформирование, записывая диаграмму «нагрузка - удлинение», по которой рассчитывали предел прочности и модуль упругости волокон.

Углепластики, предназначенные для механических испытаний, изготавливали на связующем ЭНФБ методом прессования препрега по стандартному режиму. Образцы однонаправленных углепластиков в виде лопаток общей длиной 250 мм, рабочей длиной 100 мм и толщиной  $1\pm 1,5$  мм испытывали на растяжение со скоростью нагружения 10 мм/мин по ГОСТ 25.601–80. Количество образцов для каждого типа армирующих волокон составляло не менее 10.

Образцы однонаправленных углепластиков с поперечным сечением  $6\times 6$  мм и длиной 41 мм испытывали на межслоевой сдвиг методом «короткой балки» (ASTMD2344) на рабочей базе 30 мм при скорости перемещения активного захвата 0,5 мм/мин. Количество образцов составляло не менее 6-ти.

С целью активирования поверхности выбранные УВ нагревали на воздухе при температурах  $550\div 850^{\circ}\text{C}$  таким образом, чтобы максимальные относительные потери составляли не менее 50%. Потери массы измеряли

методом термогравиметрического анализа с точностью 0,1%, после чего для образцов с известной потерей массы определяли удельную поверхность (S) и доступную пористость (W).

Удельную поверхность измеряли на двух образцах с точностью не ниже 10% методом физической адсорбции (метод БЭТ) по адсорбции криптона, при этом площадь поверхности, занимаемую молекулой криптона, принимали равной 0,21 нм<sup>2</sup>. Константу С<sub>БЭТ</sub> (энергетическую константу), представляющую отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое к константе конденсации, определяли из уравнения БЭТ:

$$(p/p_0)/a(1 - p/p_0) = 1/a_m C_{\text{БЭТ}} + [(C_{\text{БЭТ}} - 1)p/p_0] / a_m C_{\text{БЭТ}}$$

где: a – величина адсорбции; p/p<sub>0</sub> – отношение давления в системе к давлению конденсации; a<sub>m</sub> – объем монослоя на поверхности УВ. Доступную пористость УВ измеряли по изотермам адсорбции – десорбции волокном паров метанола при 25°С при остаточном давлении вакуумирования не более 2×10<sup>-3</sup> мм.рт. ст.

## **ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН**

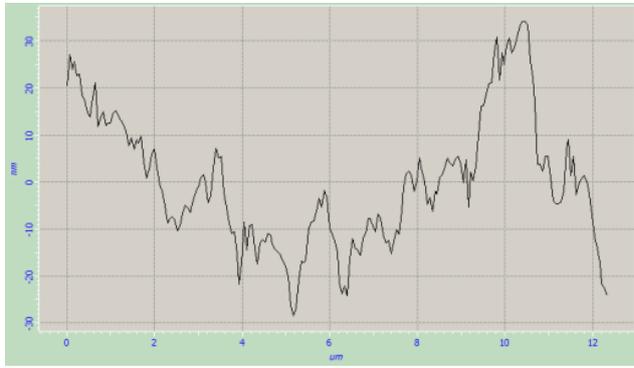
Адгезия УВ к полимерной матрице в полной мере определяется шероховатостью поверхности волокна, ее фазовым (соотношение аморфных и кристаллических фрагментов структуры) и химическим составом (концентрация кислородсодержащих функциональных групп). Для определения этих параметров уточнены известные методики оценки шероховатости волокон (с применением атомно-силовой микроскопии) и химического состава их поверхности (методом ЭПР), разработана новая методика количественной оценки фазового состава поверхности волокон методом КРС (Раман-спектроскопии).

### **3.1. Исследование шероховатости углеродных волокон**

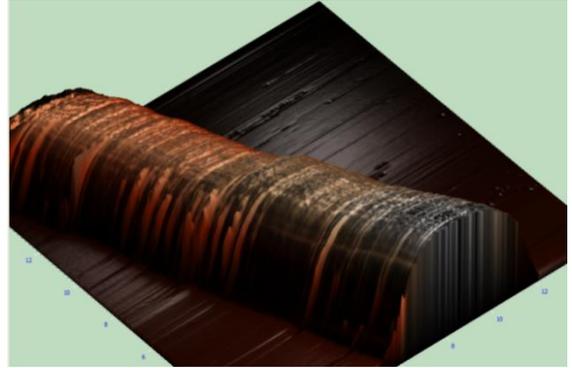
Одним из эффективных путей повышения адгезии связующих к УВ является комбинированные изменения шероховатости, доступной пористости, удельной поверхности. Несмотря на то, что исследованию структуры УВ посвящено большое количество работ [35-38], в литературе имеются очень ограниченные данные по топологии их поверхности, тогда как от нее зависит площадь фактического контакта между волокном и связующим. Характерной особенностью строения УВ является наличие плотной оболочки, поверхность которой имеет собственный микрорельеф. Толщина оболочки у выбранных УВ составляла 0,12 – 0,15 мкм.

На рисунках 3.1 и 3.2 приведены профилограммы поверхности исследованных УВ, однако использовать полученные профилограммы можно только для качественной оценки топологии их оболочки, поскольку они

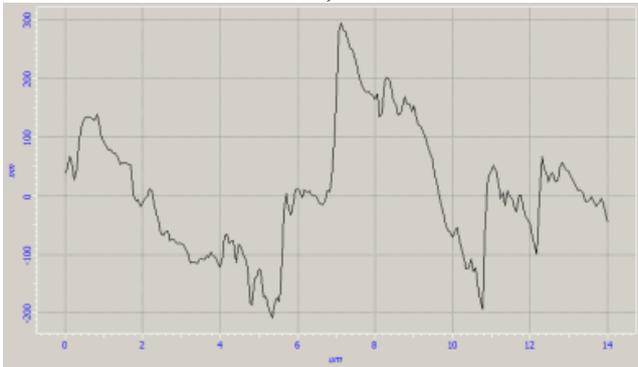
выполнены в различном масштабе, индивидуальном для каждого волокна [121-124]. Выбор масштаба производился автоматически в зависимости от размеров высот (и впадин) микронеровностей.



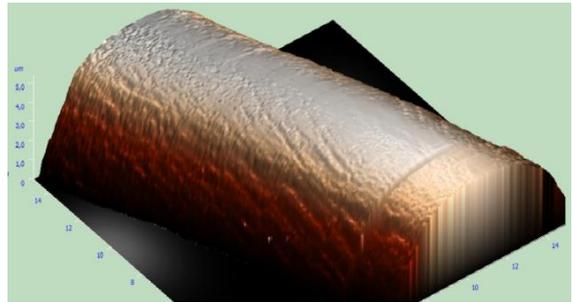
а)



б)



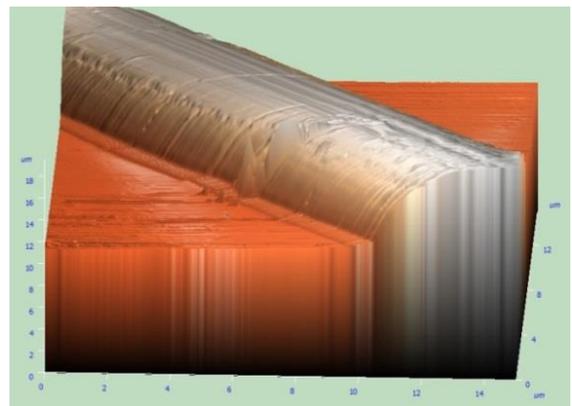
в)



г)

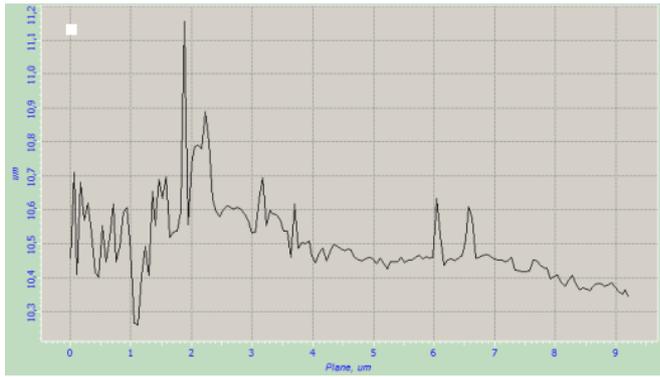


д)

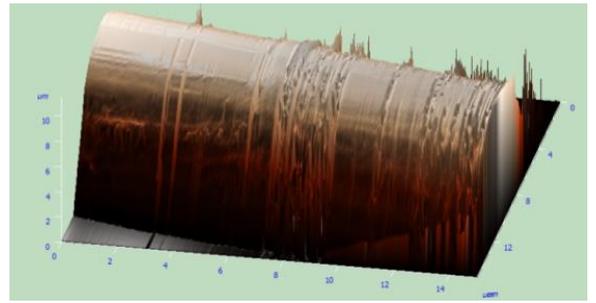


е)

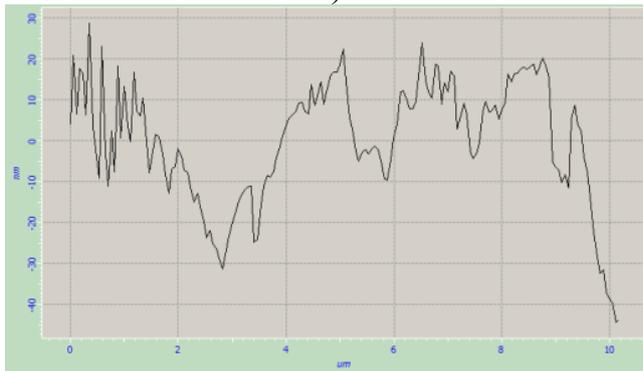
Рисунок 3.1 - Профилограммы шероховатости и 3D модель поверхности углеродных волокон: а, б – Элур-0,1П; в, г – НТС-45; д, е – ЛУП-0,1



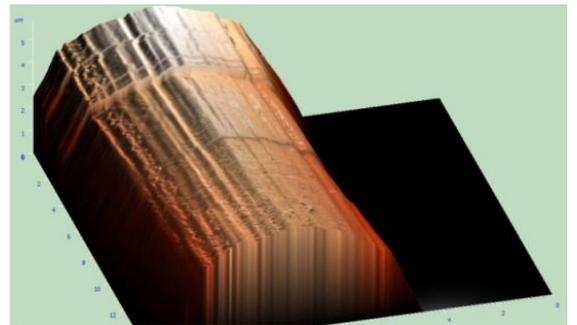
а)



б)



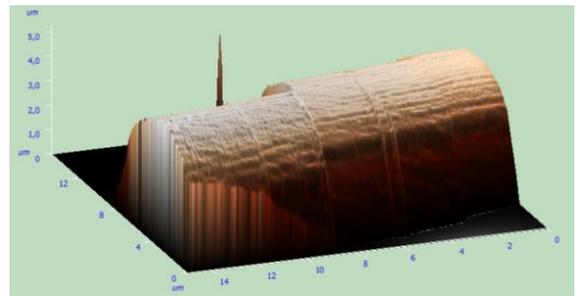
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.2 - Профилограммы шероховатости и 3D модель поверхности УВ: а, б – SAATI; в, г – Tenax; д, е – УОЛ-300

Для волокон ЛУП-0,1 (рисунок 3.1, д) и SAATI (рисунок 3.2, а) характерно наличие на профилограммах областей с существенно большими высотами микронеровностей, чем в среднем по профилю. Для волокон HTS-45 (рисунок 3.1, в) и Элур-0,1П (рисунок 3.2, а), наоборот, характер изменения микронеровностей плавный. Поскольку процессы растекания связующего по волокну зависят от геометрических характеристик его поверхности, то при одной и той же вязкости связующего процессы растекания будут лучше происходить на волокне Элур-0,1П и хуже на волокне УОЛ-300 (рисунок 3.2,

д). В таблице 3.1 приведены результаты пяти измерений шероховатости для волокна Элур-0,1П. Аналогичные результаты были получены и для других волокон. Из полученных данных следует, что для одного и того же волокна значения параметров, характеризующих его шероховатость, могут изменяться в значительных пределах. Поэтому в случае использования стандартизованных параметров шероховатости, количество повторных опытов должно быть увеличено.

Например, для волокна ЛУП-0,1 наибольшая высота выступов профиля изменяется в диапазоне от 63,07 до 331,15 нм, т.е. более чем в пять раз. 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, т.е. более чем в три раза.

Таблица 3.1

Результаты измерений параметров шероховатости волокна Элур-0,1П

Характеристики шероховатости	Количество измерений					
	1	2	3	4	5	Среднее значение
Среднеарифметическое отклонение профиля, нм, $R_a$	84,42	118,14	131,18	124,14	98,53	111,282
Наибольшая высота выступов профиля, нм $R_{max}$	293,77	318,88	397,73	373,78	324,44	276,832
Наибольшая высота впадин профиля, нм $R_{min}$	-208,5	246,46	294,35	284,43	211,62	-249,072
Максимальное значение перепада высот, нм $R_v$	502,27	565,35	692,08	658,21	536,06	590,794
Среднее отклонение профиля, нм $R_q$	107,53	143,67	160,5	148,48	136,08	109,556
Параметр асимметрии $R_{sk}$	0,38	0,37	0,31	0,30	0,32	0,336

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. Наименьший разброс данных в серии из пяти опытов получен для показателя  $R_a$  и такого не стандартизованного параметра шероховатости, как среднее отклонение профиля  $R_q$ . Его величина для исследованных марок УВ не превысила 2,5 раза.

Таким образом, если количество повторно проводимых опытов невелико, то в качестве показателя, наиболее точно характеризующего шероховатость поверхности волокон, целесообразно использовать величины  $R_a$  или  $R_q$ . Высокий разброс показателей  $R_a$  и  $R_q$  для некоторых образцов волокон (см. таблицу 3.2) можно объяснить отклонением режима формования исходного ПАН волокна от стандартного. Например, повышенная пульсация давления (создается обычным шестеренчатым насосом) при подаче формовочного раствора в фильеру обуславливает значительные колебания диаметра ПАН, а затем и углеродного волокна и нетипичную шероховатость их поверхности.

Для удобства анализа полученных результатов средние значения характеристик для всех испытанных УВ приведены в таблицах 3.2 и 3.3. Как следует из полученных данных, наименьшую шероховатость имеют нити основы лент УОЛ-300, ЛУП-0,1 и волокна Tenax, наибольшую - волокна Элур-0,1П.

Сравнение профилограмм поверхностей различных марок УВ дает возможность выбрать волокно, шероховатость которого способна обеспечить наилучшее смачивание и высокую прочность при межслоевом сдвиге пластика. Так, наличие узких и глубоких трещиноподобных каналов (рисунок 3.1, д), характерных для волокна ЛУП-0,1 препятствует достаточно полному затеканию связующего, вызывая повышенную пористость на межкомпонентной границе раздела в углепластике, наиболее опасную для характеристик сдвига. С

другой стороны, слишком малые значения микронеровностей поверхности УВ также не могут гарантировать хорошую адгезию компонентов ПКМ.

Таблица 3.2

Результаты измерений параметров шероховатости УВ на атомно-силовом микроскопе

Характеристики шероховатости	Марки углеродных волокон							
	Элур-0,1П	HTS-45	ЛУП-0,1	УОЛ-300	SAATI	Tenax	УКН-2500	УКН-М-6К
Среднеарифметическое отклонение профиля, нм $R_a$	111,2	13,8	23,1	10,9	64,0	19,8	121,2	60,7
Наибольшая высота выступов профиля, нм $R_{max}$	276,8	35,8	172,1	24,9	11254,8	55,1	3919,2	4073,1
Наибольшая высота впадин профиля, нм $R_{min}$	-249,0	-42,8	-66,2	-22,5	10565,9	-49,2	3396,2	3780,4
Максимальное значение перепада высот, нм $R_y$	590,7	78,7	238,3	47,5	688,8	104,4	523	292,7
Среднее отклонение профиля, нм $R_q$	109,5	16,9	30,4	12,9	10733,5	23,7	3687,9	3908,3
Параметр асимметрии $R_{sk}$	0,3	0,4	0,77	0,23	1,7	0,6	-	-

Важной в плане оценки роли шероховатости УВ в формировании адгезионной связи с эпоксидным связующим является зависимость прочности при межслоевом сдвиге углепластика от параметра  $R_a$  (рисунок 3.3), который дословно (ГОСТ 2789-73) определяется как «среднее арифметическое из

абсолютных значений отклонений профиля», проще говоря, - как средняя высота «бугорков» в пределах базовой длины.

Главный минимальный элемент структуры УВ –лента состоит из плоских графитовых фрагментов, связанных «узелками» аморфного и очень прочного углерода. В нашем случае шероховатость на наноуровне отражает складчатый характер этих лент, линии складок которых перпендикулярны оси волокна. В первом приближении  $R_a$  должен отражать линейный размер ( $L_a$ )единичной складки графитовой ленты, который можно вычислить по формуле:

$$2 R_a = L_a \sin \alpha, \quad L_a = 2 R_a / \sin \alpha, \quad (3.1)$$

где  $\alpha$  – острый угол наклона графитового фрагмента к оси волокна (составляет 30 град для УВ с модулем упругости 200 ГПа и 11 град для УВ с модулем упругости 500 ГПа – отечественное волокно Кулон).

Таблица 3.3

Результаты измерений параметров шероховатости УВ на атомно-силовом микроскопе

Марка углеродного волокна	Параметры шероховатости волокон					
	Среднеарифм. отклонений профиля, нм, $R_a$	Наибольш. высота выступов профиля, нм, $R_{MAX}$	Наибольш. высота впадин профиля, нм, $R_{MIN}$	Максим. перепад высот, нм, $R_y$	Среднее отклонение профиля, нм, $R_q$	Параметр асимметрии, $R_{SK}$
AS-4	109,0	254,2	210,1	464,3	98,5	0,25
T-300	28,7	184,0	77,2	261,2	30,1	0,71
T-700	12,5	35,4	29,8	65,2	29,2	0,21

Полагая, что объем и линейный размер аморфных «узелков» в УВ постоянен (из условия их высокой прочности и упругости), а размеры графитовых фрагментов в зависимости от типа волокна варьируют в широких пределах, с уменьшением  $R_a$  относительная доля «узелков» в единичной складке должна возрастать. Как видно из рисунка 3.3, зависимость прочности при сдвиге углепластиков  $\sigma_{ab}$  от  $R_a$  (изготавливались на связующем ЭНФБ прессовым методом по одному и тому же режиму) имеет вид гиперболы, при

этом с уменьшением  $R_a$  от 30-35 до 10 нм прочность при сдвиге возрастает многократно. Эти результаты противоречат представлениям, согласно которым адгезия полимера к твердому субстрату должна расти с ростом его шероховатости. Однако в данном случае влияние шероховатости поверхности УВ конкурирует с влиянием аморфизации единичной складки, активной по отношению к эпоксидной матрице углепластика. Аморфизация при термообработке положительно сочетается со «сглаживанием» микрорельефа. Если влияние аморфизации начинает преобладать, то тенденция, показанная на рисунке 3.3, выглядит закономерной.

Следует отметить, что размеры  $L_a$ , оцененные по формуле (3.1) составляют десятки нанометров, что на порядок превышает длину кристаллитов в пачках фибрилл, определенную методом рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Но это, скорее всего, означает, что истинные размеры складок находятся где-то между значениями, рассчитанными по данным этих методов. Заметим также, что шероховатость УОЛ-300 означает характеристику поверхности нитей УКН, являющихся основой этой ленты.

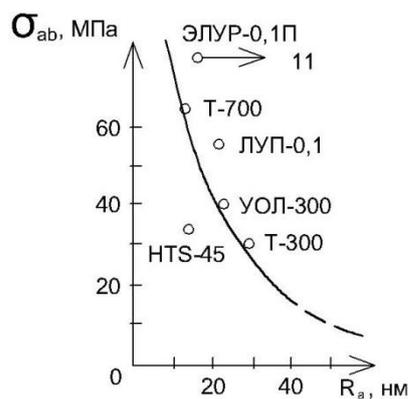


Рисунок 3.3 - Зависимость прочности углепластиков при межслойном сдвиге от параметра  $R_a$  поверхности УВ

Наличие фибриллярных складок на поверхности волокон должно оказывать влияние на их прочность при растяжении ( $\sigma_f$ ), при этом чем больше  $R_a$  (длиннее складка фибриллы и крупнее дефект), тем более опасным концентратором

напряжений она является. Это предположение подтверждается зависимостью  $\sigma_f(R_a)$ , представленной на рисунке 3.4, а, которая аналогична гиперболической зависимости прочности при сдвиге углепластика от параметра шероховатости  $R_a$  (см. рисунок 3.3). Такая же корреляционная зависимость, логически вытекающая из зависимости  $\sigma_f(R_a)$ , установлена для прочности при растяжении углепластика и параметра  $R_a$  волокон (см. рисунок 3.4,б), несмотря на повышенный разброс экспериментальных точек.

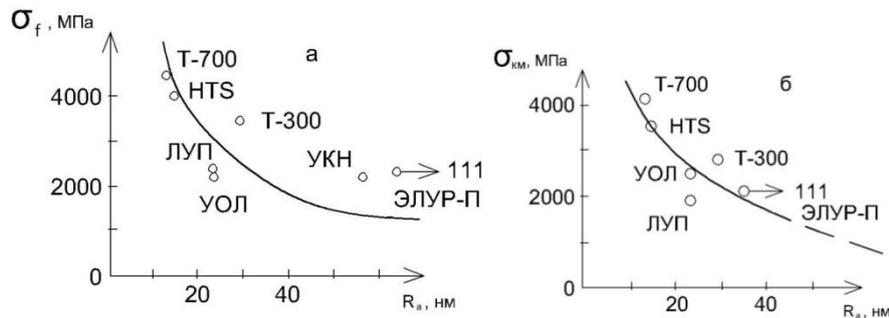


Рисунок 3.4 - Зависимость прочности при растяжении УВ (а) и углепластиков (б) от параметра шероховатости  $R_a$

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что анализ шероховатости УВ позволяет исследовать тонкое строение их поверхности и проводить отбраковку волокон уже на стадии входного контроля, сократив производственные и финансовые затраты на эту важную операцию.

### 3.2. Исследование фазовой структуры углеродных волокон

Метод спектроскопии КРС оказался весьма чувствительным для количественной оценке аморфных и кристаллитных фрагментов наноструктуры углеродных материалов [51, 52].

Исследования наноструктуры УВ проводились с помощью аппаратуры, сочетающей атомно-силовую микроскопию и спектроскопию КРС. Разложение

спектров КРС позволило вычислять интегральную интенсивность линий, соответствующих рассеянию света на аморфных и кристаллитных фрагментах. [52]. В таблицах 3.4 и 3.5 приведены данные разложений спектра с помощью специального программного обеспечения [125, 126]. В таблице 3.4 даны средние значения спектральных характеристик (спектры  $I_G$  относятся к длинноволновому рассеянию, спектры  $I_D$  – к коротковолновому) и параметра  $f_s$ , равного относительной доле аморфного углерода (добротности, измеряемой в процентах или в долях от единицы) на поверхности УВ.

Таблица 3.4

Результаты экспериментальных исследований УВ методом КРС

Марки УВ	Характеристики спектра				Добротность, $f_s^*$	
	$W_D$ см <sup>-1</sup>	$I_D$ , усл. ед.	$W_G$ см <sup>-1</sup>	$I_G$ , усл. ед.	i- значение	Среднее
УОЛ-300	230	15279	97	8446	0,350	0,380
	182	17145	97	11196	0,390	
	182	8593	110	5488	0,390	
ЛУП-0,1	109	22775	85	23295	0,500	0,534
	97	30049	85	34753	0,540	
	97	17710	97	22160	0,550	
Tenax	218	129616	121	100722	0,440	0,453
	206	66066	121	63999	0,490	
	255	55533	121	41828	0,430	
SAATI	194	56132	110	39645	0,414	0,388
	182	49833	110	34795	0,303	
	206	25856	121	18364	0,415	
HTS-45	230	70536	97	36337	0,340	0,384
	218	27551	98	16886	0,380	
	225	22622	121	17066	0,430	

<sup>(\*)</sup> рассчитана по формуле (2.1)

На рисунке 3.5. представлены спектры КРС для исследованных марок волокон. Полученные спектры УВ отражают наличие полисопряженных ароматических структур с характерными пиками. Отличительной особенностью спектров КРС для указанных волокон является наличие интенсивного фона.

Это указывает на значительную долю рыхлого квази-аморфного матричного углерода в оболочке волокна, на дефектах которого нерелеевское рассеяние происходит с широким спектром частот (линия G).

Площадь под кривой спектра со средней частотой D характеризует интенсивность рассеяния излучения на упорядоченных графитоподобных фрагментах поверхности (графенах) углеродного волокна, а площадь спектра на средней частоте G – на неупорядоченных, аморфных. Химическая активность поверхности углеродного волокна определяется в основном суммарной площадью участков с аморфной микроструктурой. Из формулы (2.1) следует, что параметр  $f_s$  подчиняется правилу аддитивности, т.е.  $f_s$  характеризует относительное содержание аморфных, а  $(1-f_s)$  - графеновых участков на поверхности УВ [147].

Таблица 3.5

Результаты экспериментальных исследований различных УВ методом КРС

Марки УВ	Характеристики спектра		Добротность $f_s$
	$I_D$	$I_G$	
T-300	9955	5973	0,300
AS-4	23736	21837	0,480
T-700	23315	33107	0,587
Элур-0,1П	21135	39312	0,650

Для сопоставления взаимосвязи межслоевой прочности композитов ( $\sigma_{ab}$ ) с долей аморфных участков на поверхности УВ были проведены испытания на межслоевой сдвиг углепластиков с разными типами волокон. На рисунке 3.6 показана зависимость  $\sigma_{ab}(f_s)$  для исследованной серии углепластиков. Ее линейность означает, что изменение прочности при межслоевом сдвиге  $\sigma_{ab}$  композита пропорционально изменению доли поверхности, занимаемой аморфными (параметр  $f_s$ ), либо графеновыми  $(1-f_s)$  участками. Важно подчеркнуть, что вследствие линейности зависимости удельная концентрация

кислородсодержащих функциональных групп, отнесенная к единице поверхности, остается постоянной.

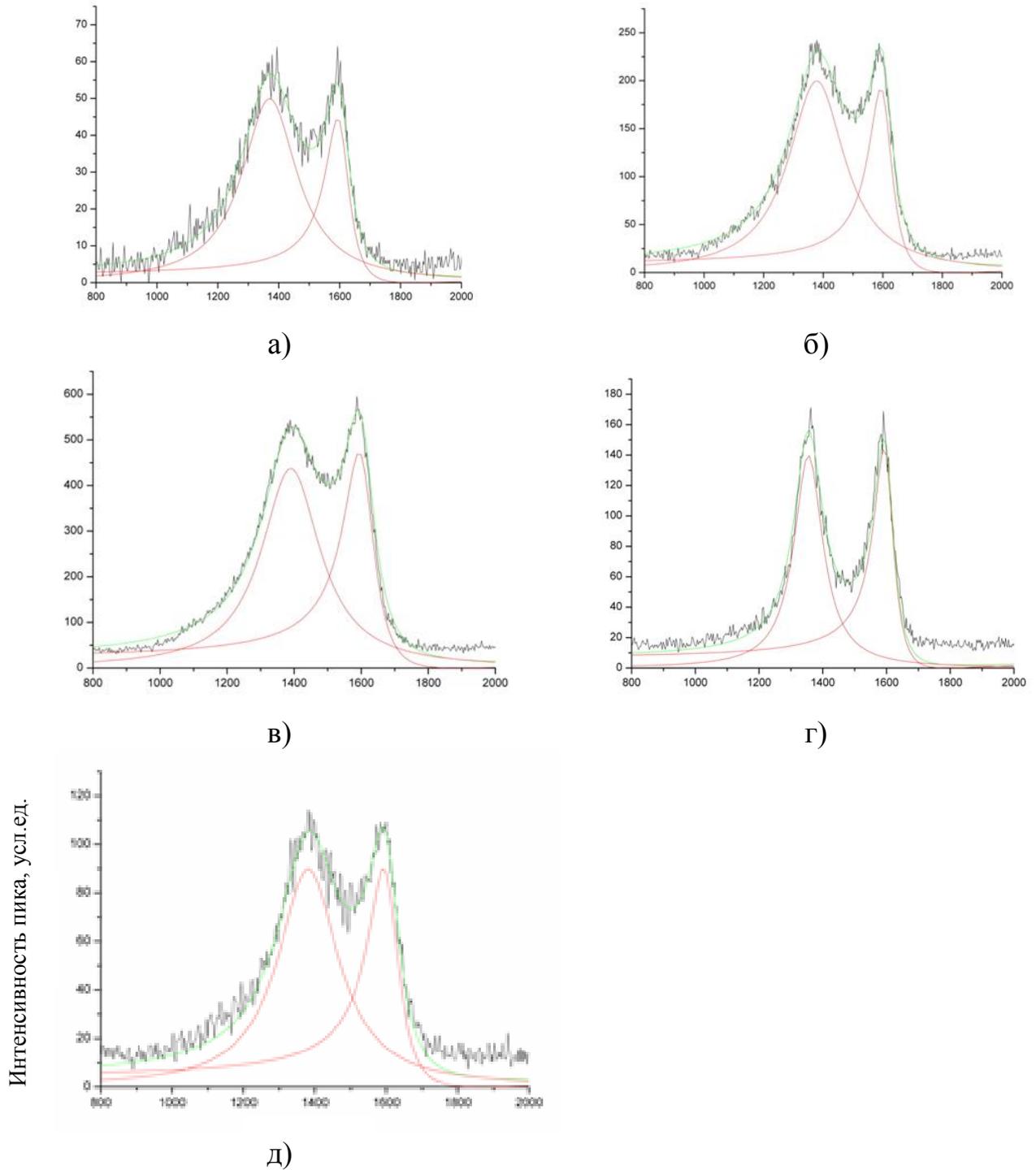


Рисунок 3.5- Спектры КРС для УВ: а - УОЛ-300; б - НТС-45; в - ЛУП-0,1; Т-300; г - Тенак; д - SAATI

Тот факт, что полученная зависимость является унифицированной, свидетельствует об однотипности кристалло-химического строения

наноаморфных и графеновых участков УВ, изготовленных различными производителями из различного сырья по различной технологии. Выразим эту зависимость математически:

$$\sigma_{ab}(f_s) = \xi f_s - (\sigma_{ab})_{\min} \quad (3.2)$$

где  $\xi$  – угловой коэффициент этой зависимости ( $\xi = 172$  МПа); величина  $(\sigma_{ab})_{\min}$  – начальное значение прочности при сдвиге углепластиков, равное минус 35 МПа (можно определить экстраполяцией прямой (3,2) к абсциссе  $f_s$ , равной нулю).

С помощью данной зависимости можно решать различные предельные задачи. Например, экстраполируя ее для случая, когда  $f_s \rightarrow 1$ , получаем максимальное значение прочности при сдвиге  $(\sigma_{ab})_{\max}$  углепластика на основе волокон с полностью аморфной поверхностью (для исследованных волокон и связующего ЭНФБ составила 138 МПа). Это, по сути, резерв прочности при межслойном сдвиге серии углепластиков, изготовленных на данном связующем (возможно, на серии эпоксидных связующих, близких к ЭНФБ по составу, реакционной, смачивающей способности и когезионной прочности). В случае адгезионного расслоения пластиков это максимально достижимая величина прочности композита. Если же разрушение композита происходит по телу матрицы, то сменив ее на более прочную, можно превысить данный предел, который опять же будет ограничен адгезией компонентов.

Полученная зависимость определяет минимальную величину  $(\sigma_{ab})_{\min}$ , отвечающую адгезии данной эпоксидной матрицы с УВ, поверхность которого на сто процентов графеновая. Судя по этим экспериментальным данным, графеновые участки поверхности волокон не смачиваются эпоксидными связующими, а при отверждении матрица в результате усадки отслаивается от них, образуя микропустоты.

Можно предположить, что при переходе на матрицы других химических классов, отличающиеся когезионной прочностью и адгезией к поверхности волокон, угловой коэффициент  $\xi$  зависимости (3.2) может измениться в ту или

другую сторону. Для более прочных матриц коэффициент  $\xi$  будет увеличиваться, а для менее прочных – уменьшаться.

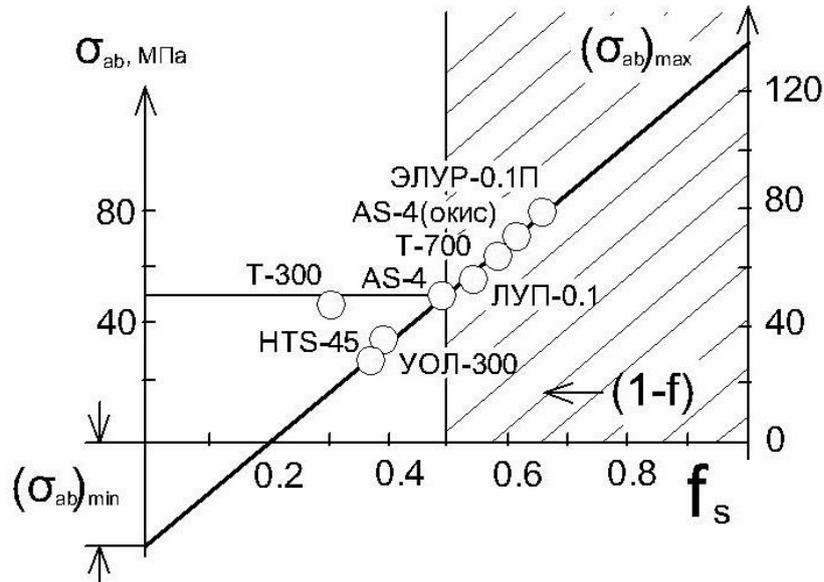


Рисунок 3.6 - Зависимость прочности при межслоевом сдвиге углепластиков на основе различных углеродных волокон от параметра  $f_s$

Основываясь на значениях параметра  $f_s$ , определяемого из зависимости  $\sigma_{ab}(f_s)$ , можно сформулировать требования по отбору марок (или партий) углеродных волокон, не эффективных для армирования высокопрочных углепластиков:  $f_s \leq 0,5$ . Зона эффективных УВ на рисунке 3.6 заштрихована.

Предпринята попытка установить корреляции между долями аморфной фазы в волокнах и прочностными характеристиками волокон и углепластиков. Как видно из рисунка 3.7, этого сделать не удалось, хотя рассеяние экспериментальных значений прочности и волокон и пластиков имеет определенное подобие. По-видимому, соотношение аморфной и кристаллической фаз волокон, слабо влияет на концентрацию внутренних напряжений на их поверхности.

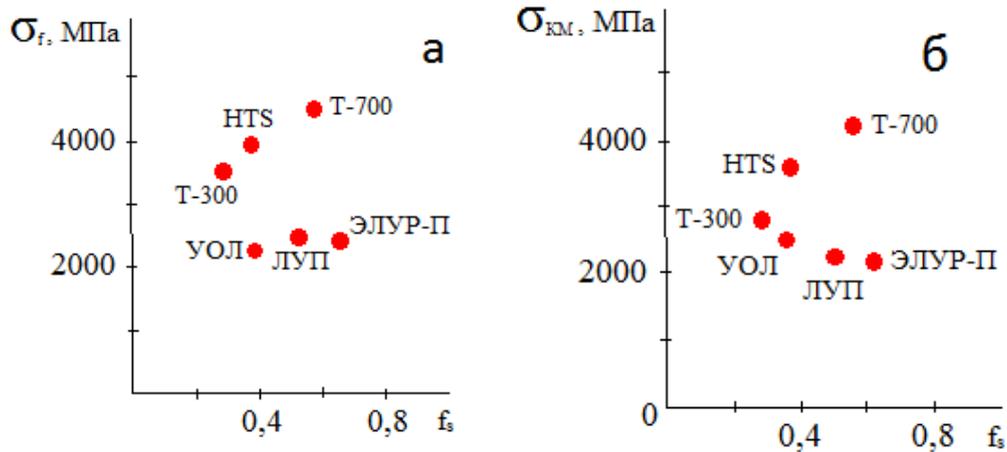


Рисунок 3.7 - Отсутствие корреляции между прочностью углеродных волокон (а), углепластиков (б) и долей аморфной фазы (добротностью) на поверхности волокон

Полученные зависимости интенсивности полос в спектре КРС от количества ароматических полисопряженных структур могут быть использованы, например, для экспресс - метода определения содержания УВ в ПКМ в научно - исследовательских центрах и, особенно, на производстве. Знание этой характеристики и ее контроль важны потому, что колебания степени наполнения углепластика адекватны колебаниям упруго – прочностных свойств изделия. Для экспресс – метода необходимо вначале построить лишь тарировочную кривую, связывающую, например, интенсивность полосы  $1350\text{ см}^{-1}$  (соответствует рассеянию света на графеновых участках УВ) с объемным содержанием волокон в образцах углепластиков. При этом наличием аппрета на волокне, однородностью распределения волокон в углепластике и другими технологическими факторами можно пренебречь, поскольку на точность определения количества наполнителя они не влияют. Такой метод не только точен, но, главное, экономичен по сравнению с используемыми в настоящее время методами выжигания связующего из углепластика при высокой (около  $400^{\circ}\text{C}$ ) температуре или вытравливания кислотами.

### 3.3. Исследование углеродных волокон и матрицы методом электронного парамагнитного резонанса

УВ являются типичными парамагнетиками. Поэтому для количественной характеристики химического состава их поверхности, в значительной мере определяющего межфазное взаимодействие в углепластике, была выбрана интенсивность ЭПР, эффективность применения которого при исследованиях углеродсодержащих материалов показана в работах [53, 54]. Методика определения основных параметров парамагнитного поглощения УВ и композитов на их основе приведена в главе 2, а в качестве объектов исследования выбраны волокна ВМН-4 и АS-4, имеющие близкое физико-химическое строение поверхности [127].

Известно, что с позиций микрокомпозитного строения УВ функцию парамагнитных центров (ПМЦ) в оболочке выполняют дефекты изотропного матричного углерода и края графитовых пачек и лент в фибриллах, локализация электронной плотности на которых происходит в результате образования кислородсодержащих комплексов (КК) - функциональных групп различной стабильности и «продолжительности жизни».

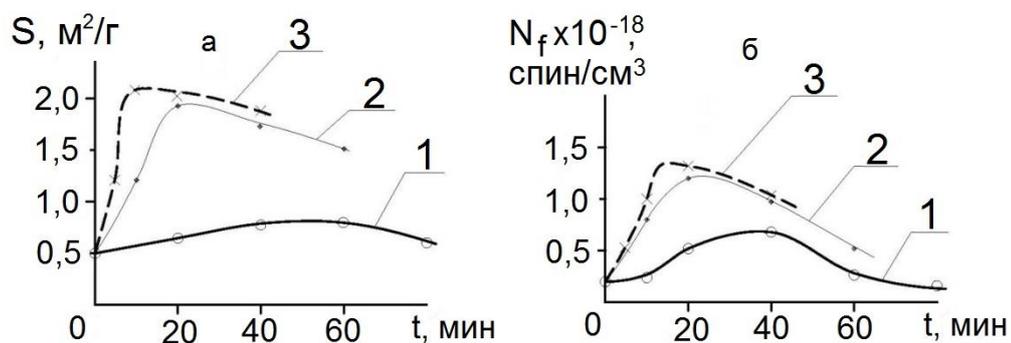


Рисунок 3.8 - Значения удельной поверхности  $S$  (а) и концентрации ПМЦ волокна (б) от времени окисления на воздухе волокна ВМН-4 при температурах 550 (1), 600 (2), 650 °С (3)

Из симбатности зависимостей  $N_f(t)$  и  $S(t)$ , приведенных на рисунке 3.8 ( $N_f$  – концентрация ПМЦ,  $S$  – удельная поверхность,  $t$  – время окисления), следует,

что продолжительность процесса окисления влияет на содержание ПМЦ, располагающихся на поверхности УВ. Совершенно очевидно, что параметр  $N_f$  характеризует концентрацию ПМЦ в единице объема (или массы) волокна, включая его поверхность. Сопоставление полученных изотерм  $N_f(t)$  и  $S(t)$ , показало, что зависимость  $N_f(S)$  является практически линейной (см. рисунок 3.9).

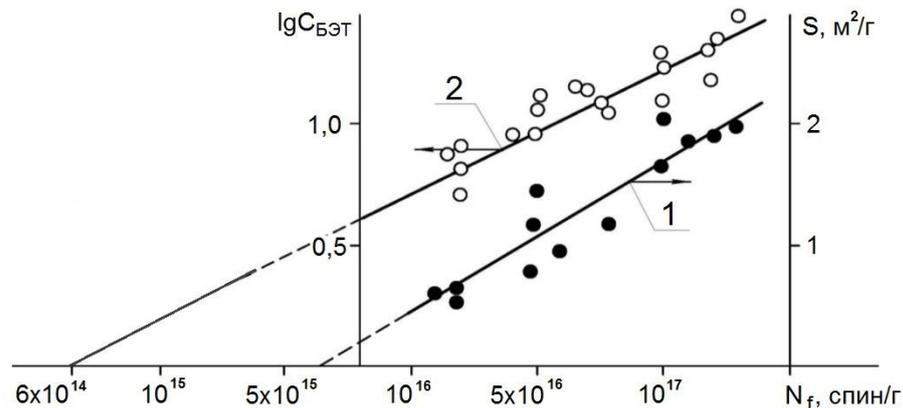


Рисунок 3.9 - Зависимость удельной поверхности (1) и энергетической константы в уравнении БЭТ (2) от концентрации парамагнитных центров в УВ, окисленных по различным режимам

Для прогнозирования адсорбционной способности УВ важно количественно разделить ПМЦ на поверхности от ПМЦ в объеме.

Зависимость удельной поверхности ( $S$ ) волокон ВМН-4, определенной по адсорбции криптона, и концентрацией ПМЦ ( $N_f$ ) имеет линейный характер (кривая 1, рисунок 3.9). Экстраполяция зависимости  $S(N_f)$  к  $S = 0$  позволяет определить концентрацию ПМЦ во внутреннем объеме волокна -  $N_{ВН}$ . Для волокна ВМН-4  $N_{ВН} = 7 \times 10^{15}$  спин/г.

Следует отметить, что такая экстраполяция является методическим приемом, позволяющим определять ПМЦ во внутреннем объеме волокна.

Разность между общим количеством ПМЦ волокна ( $N_f$ ) и количеством их во внутреннем объеме ( $N_{ВН}$ ) равна концентрации центров, расположенных на поверхности волокна ( $N_S$ )

$$N_S = A_{\text{ПМЦ}} \times S \quad (3.3)$$

где:  $A_{\text{ПМЦ}}$ , спин/м<sup>2</sup> – коэффициент пропорциональности. Величина коэффициента  $A_{\text{ПМЦ}}$  может служить мерой эффективности активирующей обработки УВ: чем больше этот параметр, тем выше тенденция образования ПМЦ на поверхности волокон.

При активирующей обработке УВ изменение удельной поверхности за счет выгорания части оболочки и сглаживания выступов и трещин идет одновременно с образованием ПМЦ, т.е. изменением энергетического состояния поверхности. Их концентрация определяет и адсорбционную способность поверхности, а, следовательно, величину константы уравнения адсорбции  $S_{\text{БЭТ}}$  (для волокна ВМН-4 рассчитывалась по данным адсорбции – десорбции паров метанола). Поскольку  $S_{\text{БЭТ}}$  и концентрация ПМЦ отражают энергетическое состояние поверхности УВ, то между ними существует физическая связь. Из рисунка 3.9 (кривая 2) видно, что в координатах  $\lg S_{\text{БЭТ}} - N_f$  зависимость между этими величинами линейна. Прямая  $\lg S_{\text{БЭТ}} - N_f$  при экстраполяции к  $S_{\text{БЭТ}} = 1$  пересекает ось абсцисс в точке  $N_f = 6 \times 10^{14}$  спин/г, а т.к. на оси абсцисс  $S = 0$ , то полученное значение концентрации ПМЦ соответствует их внутренней концентрации ( $N_{\text{ВН}}$ ).

Значения  $N_{\text{ВН}}$ , полученные при экстраполяции зависимостей  $S(N_f)$  и  $\lg S_{\text{БЭТ}} - N_f$  отличаются на порядок. Такое существенное расхождение можно объяснить различием сродства окисленной поверхности УВ к использованным адсорбатам: неполярному криптону и полярному метанолу, имеющим примерно одинаковый размер молекул. Полярные молекулы метанола легче и глубже проникают в нанопоры и нанотрещины волокна, чем молекулы криптона, поэтому  $N_{\text{ВН}}$  метанола заметно ниже, чем  $N_{\text{ВН}}$  криптона.

Приведенная выше взаимосвязь  $N_s$  и  $S$ , объективно свидетельствует о том, что центры парамагнитной восприимчивости на поверхности УВ и центры, по которым идет адсорбция молекул метанола и криптона, идентичны.

Следует отметить, что размерность параметра  $N_f$  у различных исследователей не бывает инвариантной и может иметь размерность спин,

деленных на грамм или на  $\text{см}^3$ . Пересчет выполняется по следующей формуле:  $(\text{спин/г}) \times (\text{г/см}^3) = (\text{спин/см}^3)$ , где множитель представляет собой плотность образца.

Химический состав развитой и окисленной поверхности УВ отличается значительной полифункциональностью, включающая карбоксильные, карбонильные, фенольные, гидроксильные, ароксильные радикалы и другие группы переменной стабильности, играющие роль активных центров на границе раздела с матрицей ПКМ. Время существования функциональных групп определяется энергией связи с соответствующими углеродными атомами волокна. Поверхность УВ имеет слабо кислый характер, обусловленный наличием кислородсодержащих групп, при этом содержание последних резко повышается после окислительной обработки (горячий воздух, азотная кислота и др.). Часть функциональных групп находится в ионизированной форме (т.н. карбоксилат-ионы) и, в зависимости от условий хранения, способна гидролизироваться по различным схемам, при этом реакционная способность УВ может увеличиваться или уменьшаться. В сухой атмосфере и кислой среде поверхность УВ насыщается химически активными карбоксильными группами, во влажной и щелочной – менее активными фенольными гидроксильными группами со слабо кислым характером [130].

Наглядной иллюстрацией процесса гидролиза карбоксилат-ионов по первой схеме служат кривые изменения ПМЦ поверхности ( $N_S$ ) волокна AS-4, окисляемого при  $600^\circ\text{C}$  горячим воздухом в течении различного времени (до 50 мин – см. рисунок 3.10, а). Ход линии 1 показывает, что при времени до 10-15 мин наблюдается рост концентрации поверхностных ПМЦ, измеренных сразу после окисления.

Измерения ПМЦ, сделанные два месяца спустя после термоокисления волокна (линия 2), по форме повторяют зависимость  $N_S=f(t)$ , полученную непосредственно после обработки (линия 1). При  $t > 15$  мин кислородные комплексы на поверхности УВ теряют устойчивость, тем в большей степени,

чем продолжительнее окисление. В результате функциональность волокна (содержание КК) понижается до минимума, а поверхностная энергия стремится к максимуму.

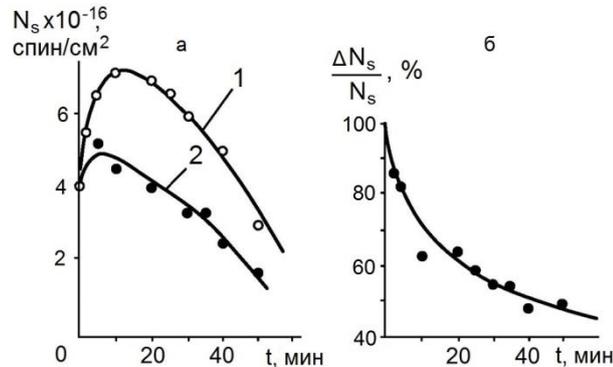


Рисунок 3.10 – Влияние продолжительности окисления волокна AS-4 при 600 °С на концентрацию поверхностных ПМЦ (а) непосредственно после обработки (1) и через 2 месяца (2); влияние продолжительности окисления волокна на относительное содержание карбоксильных групп на его поверхности через 2 месяца хранения на воздухе (б)

Таким образом, дифференцированию поверхностных свойств волокна способствует как температура, так и продолжительность окисления.

Как следует из данных рисунка 3.10, а, на поверхности обработанного волокна в процессе хранения на воздухе закономерно уменьшается содержание кислородсодержащих функциональных групп (они же карбоксильные группы различной стабильности, они же ПМЦ с различным «временем жизни»). Относительное понижение концентрации поверхностных ПМЦ ( $\Delta N_s/N_s$ ), рассчитанное из соотношения кривых 1 и 2 рисунка 3.10, а, представлено на рисунке 3.10, б. Наша трактовка этих экспериментов заключается в том, что с увеличением продолжительности окисления относительное содержание карбоксилат-ионов на поверхности УВ (гидролизуемых атмосферной влагой при хранении) растет и, как показала обработка зависимости, растет по закону «корня квадратного из времени окисления», при этом зависимость ( $\Delta N_s/N_s$ ) ( $t^{0.5}$ ) оказывается линейной. Это означает, что гидролиз карбоксилат-ионов, образовавшихся на волокне при окислении протекает по диффузионному механизму с участием адсорбируемой влаги. Данные рисунка 3.10, б наглядно показывают какая доля карбоксилат-ионов образуется сразу при обработке и,

соответственно, гидролизуется в течении двухмесячного хранения на поверхности каждого УВ с фиксированным временем окисления и какое количество остается на поверхности не гидролизуемых карбоксильных групп. Тот факт, что по мере стравливания поверхностных слоев волокна доля карбоксилат-ионов увеличивается, заложен, по-видимому, в химическом составе матричного углерода, внутренние слои которого насыщены «реликтовым» кислородом, оставшимся еще со стадии термоокисления ПАН – прекурсора.

Полученные данные позволяют обосновать, во-первых, оптимальную (минимальную и потому экономически выгодную) продолжительность газофазной окислительной обработки УВ, во-вторых, обязательную необходимость защиты активированного волокна от контакта с атмосферной влагой, например, путем аппретирования непосредственно после окисления.

На рисунке 3.11 показана зависимость прочности при сдвиге ( $\sigma_{ab}$ ) эпоксидных углепластиков от объемной концентрации ПМЦ, определенной для волокон (а), которая линейаризуется в координатах  $\sigma_{ab} - \lg N_f$  (б). По виду и смыслу эти зависимости подобны представленным на рисунке 3.9. При  $\sigma_{ab} \rightarrow 0$   $N_f \rightarrow N_{ВН} = 10^{16,4}$  спин/см<sup>3</sup>. Следовательно, ПМЦ с концентрацией от  $10^{16,4}$  до  $10^{18,2}$  спин/см<sup>3</sup> находятся на поверхности волокон, обеспечивая прочность при сдвиге углепластика до 77 МПа. Тот факт, что величина  $N_{ВН}$ , полученная экстраполяцией  $\sigma_{ab} \rightarrow 0$ , заметно больше определенных при экстраполяции зависимостей  $S(N_f)$  и  $\lg C_{БЭТ}(N_f)$  (рисунок 3.11), обусловлен еще более пониженной проникающей способностью олигомеров эпоксидного связующего в микро–и нанопоры поверхности волокон по сравнению с молекулами криптона и метанола.

При проявлении межфазного взаимодействия в углепластике должно наблюдаться снижение парамагнитной восприимчивости системы, измеренной для волокон, в результате рекомбинации активных центров УВ и полимерного связующего [128]. Следовательно, измеряя парамагнитную восприимчивость

волокон и ПКМ, можно количественно оценивать межкомпонентное (двумерное на наноуровне) взаимодействие в полимерных

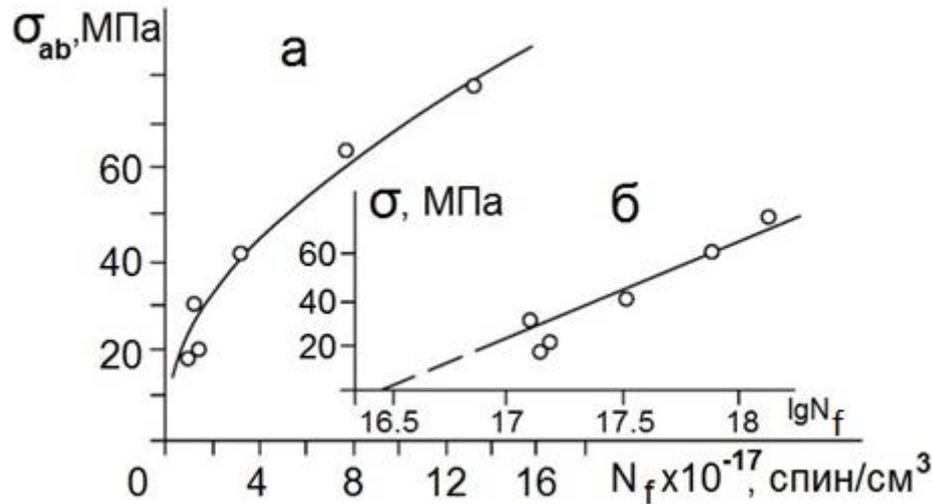


Рисунок 3.11 - Зависимость прочности при сдвиге эпоксидных углепластиков от концентрации ПМЦ различных волокон, построенная в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах

композитах. При появлении такого взаимодействия должна протекать рекомбинация активных центров волокна (кислородсодержащих функциональных групп) и связующего/матрицы (для эпоксидных связующих – глицидные и аминные функциональные группы). Необходимыми условиями такого процесса являются противоположность знаков зарядов взаимодействующих ПМЦ волокна, их соответствующее пространственное расположение, достаточное для взаимодействия расстояние между ними и др. Концентрация ПМЦ в углепластике ( $N_{KM}$ ) будет уменьшаться на количество центров, рекомбинированных матрицей в результате взаимодействия.

В таблице 3.6 в качестве примера приведены результаты экспериментальных исследований концентраций ПМЦ некоторых УВ, включая величины  $N_{ВН}$  (для данной серии  $УВ N_{ВН} = 10^{16,4}$  спин/см<sup>3</sup>) и  $N_S$ , а также полуширины ( $\Delta H$ ) сигнала ЭПР, величина которой обратно пропорциональна времени ( $\Delta t$ ) существования возбужденного парамагнитного центра [53].

Полученные экспериментальные данные указывают на существование корреляций различного характера между  $\sigma_{ab}$ ,  $N_{KM}$  и  $\Delta N_{KM}$ . Анализ корреляций между величинами  $\Delta N_{KM}$ ,  $N_{KM}$  и адгезионной прочностью ( $\sigma_A$ ) и прочностью

Таблица 3.6

Результаты исследований методом ЭПР различных УВ и углепластиков на их основе, изготовленных на связующем ЭНФБ

Параметр	Марка углеродного волокна						
	AS-4	T-700	HTS-45	УОЛ-300	ЛУП-0,1	T-300	Элур-0,1П
Для волокон $N_f \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	3,3	7,1	3,3	3,4	4,8	3,5	13,5
Для волокон $N_s \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	3,1	7,0	3,0	2,9	4,1	2,9	10,1
Для волокон $\Delta N_f$ , эрстед	20	32	56	21	52	31	28
Для пластиков $N_{KM} \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	1,6	1,2	2,6	3,4	2,1	2,7	0,59
Для пластиков $\Delta N_{KM}$ , эрстед	11	21	30	40	17	53	20
Для пластиков $\sigma_{ab}$ , МПа	46	64	34	30	55	46	77

при сдвиге ( $\sigma_{ab}$ ) показал, что содержание ПМЦ, оставшихся в углепластике после рекомбинации с активными центрами эпоксидного связующего, пропорционально полуширине  $\Delta N_{KM}$ , а адгезионная прочность ( $\sigma_{ab}$ ) в углепластике связана с  $\Delta N_{KM}$  обратной зависимостью. Графически эти зависимости, полученные для пластиков на основе связующего ЭНФБ и различных УВ, имеют вид, представленный на рисунке 3.12.

Математическая обработка результатов, приведенных на этом рисунке, показала, что, например, корреляция между  $N_{KM}$  и  $\Delta N_{KM}$  удовлетворительно описывается степенным уравнением типа:

$$N_{KM} = (N_{KM})_0 \times (\Delta N_{KM})^{+m} \quad (3.4)$$

где:  $(N_{KM})_0$  – минимальная объемная концентрация ПМЦ, оставшихся в композите.

При условии, что  $\Delta N_{\text{KM}} \rightarrow 0$ ,  $(N_{\text{KM}})_0 = 1,93 \times 10^{16}$  спин/см<sup>3</sup>, показатель степени  $m=2$ . Корреляция между  $\sigma_{\text{ab}}$  и  $\Delta N_{\text{KM}}$  является зеркальным отражением зависимости (3.4):

$$\sigma_{\text{ab}} = (\sigma_{\text{ab}})_0 \times (\Delta N_{\text{KM}})^{-b} \quad (3.5)$$

где:  $(\sigma_{\text{ab}})_0$  – начальное значение прочности при  $\Delta N_{\text{KM}} \rightarrow 0$ , равное 13,36 МПа; коэффициент  $b=2,5$ .

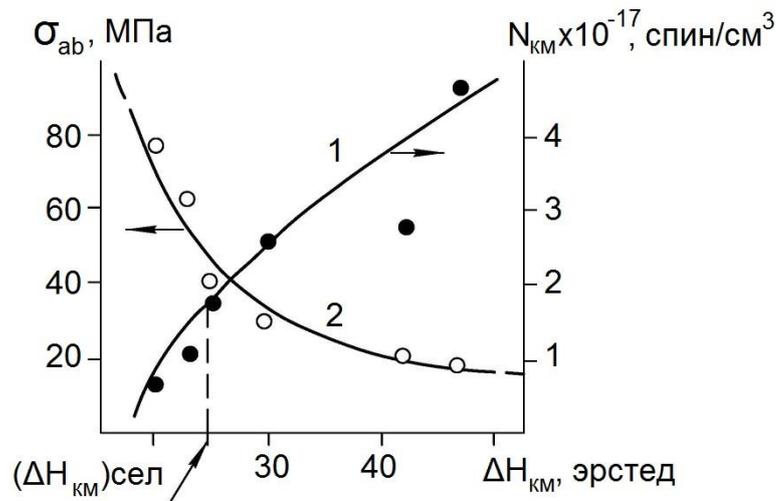


Рисунок 3.12 - Корреляции между параметрами  $N_{\text{KM}}$  (1),  $\sigma_{\text{ab}}$  (2), и  $\Delta N_{\text{KM}}$  для эпоксидных углепластиков, армированных волокнами УКН-2500, ЭЛУР -0,1П, ЛУП-0,1, ВМН-4, ЭЛУР-2500 и AS-4

Установлена четкая зависимость прочности при межслоевом сдвиге углепластиков от количества ПМЦ, оставшихся в отформованном материале ( $N_{\text{KM}}$ ) после отверждения – см. рисунок 3.13. Чем меньше ПМЦ в композите, тем большее их число прореагировало с активными центрами связующего и тем выше сопротивление композита сдвиговой нагрузке. Полученную зависимость можно использовать для предварительного отбора волокон, обеспечивающих гарантированно высокие характеристики межслоевого сдвига углепластиков. На рисунке 3.13 зона прошедших отбор волокон заштрихована, а зона выбраковки начинается с  $N_{\text{KM}} \geq (1,6 - 2,0) \times 10^{17}$  спин/см<sup>3</sup>.

В то же время оказалось, что количество не прореагировавших ПМЦ волокна нисколько не влияет как на их прочность (рисунок 3.14, а), так и на прочность при растяжении углепластика ( $\sigma_{\text{KM}}$ ) (рисунок 3.14, б).

Метод измерения парамагнитного поглощения УВ позволяет идентифицировать ПМЦ, используя значения полуширины ( $\Delta H$ ) сигнала. Поскольку  $\Delta t$  обратна величине свободной энергии активации центра, то межфазное взаимодействие в данной системе протекает в первую очередь по центрам с наименьшим «временем жизни».

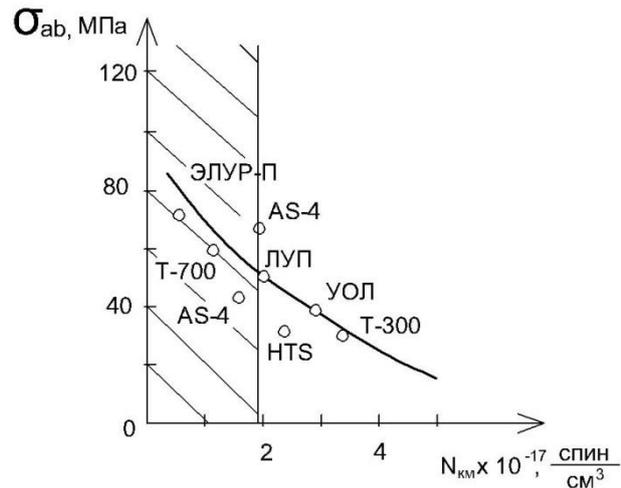


Рисунок 3.13 - Зависимость прочности углепластиков при межслоевом сдвиге  $\sigma_{ab}$  от количества ПМЦ в углепластике  $N_{KM}$

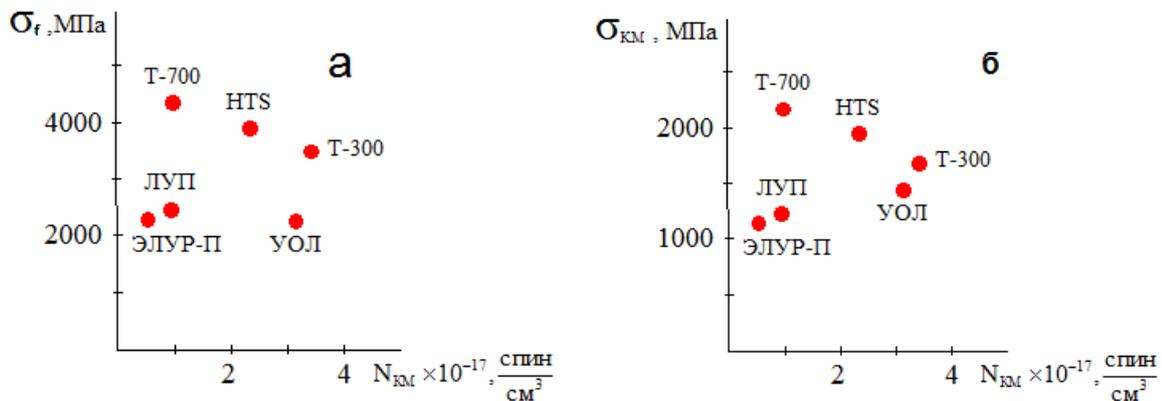


Рисунок 3.14 – Отсутствие корреляции между количеством не прореагировавших ПМЦ в углепластике, прочностью волокон (а) и прочностью при растяжении углепластиков (б)

В углепластике в процессе взаимодействия компонентов, при котором происходит рекомбинация ПМЦ, участвуют возбужденные ПМЦ волокна (преимущественно карбоксильные функциональные группы в устойчивой и ионизированной формах), «жизнеспособные» в течение  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  сек. Судя по «времени жизни», их можно отнести к комплексам с переносом заряда.

Следовательно, взаимодействие на атомно-молекулярном уровне в исследованной системе, содержащей активированные в результате окисления УВ ПМЦ, обусловлено образованием с эпоксидной матрицей донорно-акцепторных (химических) связей переменной энергоемкости, которые по прочности приближаются к ковалентным.

Используя полученные корреляции, можно провести четкую границу, отделяющую эффективные значения  $\Delta H_{\text{KM}}$  и  $N_{\text{KM}}$  от неэффективных. Обозначив граничное значение как  $(\Delta H_{\text{KM}})_{\text{СЕЛ}}$ , можно отбраковывать волокна, использование которых в углепластике дает ПКМ с  $\Delta H_{\text{KM}}$  более 25 эрстедис  $N_{\text{KM}}$  более  $1,6 \times 10^{17}$  спин/см<sup>3</sup>.

Таким образом, сформулированные требования по селекции (выбраковке непригодных) углеродных наполнителей с помощью параметров ЭПР выглядят следующим образом:  $N_f < 7,6 \times 10^{17}$  спин/см<sup>3</sup> ( $4,5 \times 10^{17}$  спин/г);  $N_{\text{KM}} \geq 1,6 \times 10^{17}$  спин/г ( $2,4 \times 10^{17}$  спин/см<sup>3</sup>);  $\Delta H_{\text{KM}} \geq 25$  эрстед.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ И МИКРОСТРУКТУРЫ МАТРИЦЫ В УГЛЕПЛАСТИКЕ

### 4.1. Исследование кинетики отверждения связующих в углепластике

Высокий уровень свойств углепластиков достигается только в случае реализации оптимального режима отверждения связующего, обеспечивающего необходимый уровень межфазного взаимодействия. Для определения параметров этого процесса была исследована кинетика отверждения эпоксидных связующих. В качестве объектов исследований были выбраны отечественные связующие ЭДТ-10, ВСТ-1210, ЭНФБ и зарубежные - RTM-6 и M-21. На динамическом механическом анализаторе (ДМА) и дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) определяли время гелеобразования, температуру минимальной вязкости, температуру стеклования отвержденного связующего (матрицы) [129].

В процессе формования ПКМ связующее последовательно переходит из жидкого состояния в гелеобразное и, далее, в твердое – матрицу. На качество пропитки волокон большое влияние оказывает текучесть связующего, определяющая скорость процесса. Очевидно, что при использовании прямых методов формования, например, вакуумной инфузии, инъекцию связующего в заготовку целесообразно проводить при такой температуре, при которой вязкость минимальна. Анализ температурных зависимостей динамической вязкости выбранных связующих показал, что они имеют множественные перегибы, отражающие их многокомпонентный состав. Наличие перегибов на кривых, полученных для связующих ВСТ-1210 и RTM-6 при температурах 70÷90°C, определяется их наиболее вязким компонентом. Снижение его вязкости при нагреве и обуславливает достижение температуры минимальной

вязкости системы, которая составляет  $124^{\circ}\text{C}$  для ВСТ-1210 и  $136^{\circ}\text{C}$  для RTM-6 (рисунок 4.1). Повышенная температура минимальной вязкости для ЭДТ-10 ( $142^{\circ}\text{C}$ ) создает опасность неконтролируемого отверждения его в заготовке до окончания пропитки. Более того, минимальная вязкость ЭДТ-10 заметно превосходит этот показатель для других связующих, создавая трудности пропитывания крупногабаритных изделий. Очевидно, что использование ЭДТ-10 для RTM-технологии ограничено вполне определенными габаритами изделия, превышение которых чревато преждевременным отверждением заготовки.

Для разработки температурно-временного режима отверждения связующего необходимо знание точного значения времени гелеобразования, которое традиционно определяется методом ДМА (рисунок 4.2).

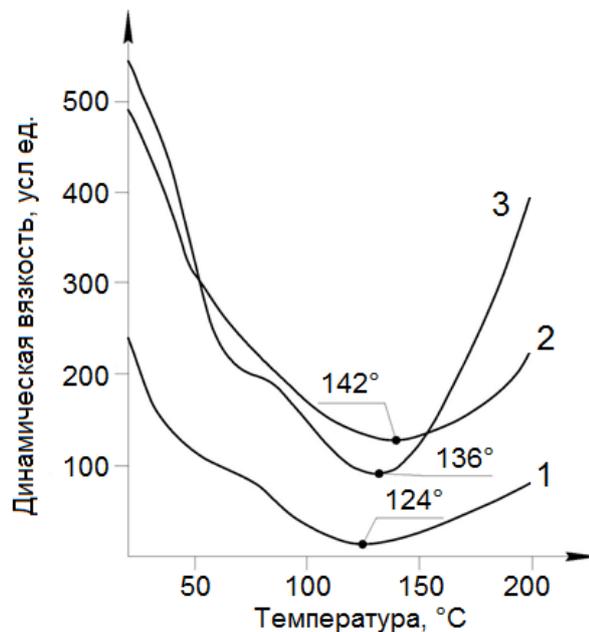


Рисунок 4.1 - Зависимость динамической вязкости от температуры для связующих ВСТ-1210 (1); ЭДТ-10 (2); RTM-6 (3)

Для этого исследовали зависимость времени гелеобразования ( $t$ ) от температуры (рисунок 4.2), методика определения которого приведена в главе 2. Зависимости, показанные на рисунке 4.2, легко линеаризуются в полулогарифмических координатах  $\ln t - T$  ( $T$ -температура), подчиняясь эмпирическому уравнению:

$$t = t_0 \exp(-bT) \quad , \quad (4.1)$$

где: коэффициент  $b = 0,042$  град  $K^{-1}$ ;  $t_0$  - время гелеобразования при выбранной начальной температуре, мин.

Следует отметить, что начало отсчета времени гелеобразования политерм (4,1) выбирается произвольно в диапазоне от 0 до  $\approx 300K$ . В качестве начальной температуры нами выбрано значение 293K. Поскольку коэффициент  $b$  оказался постоянным для выбранной серии связующих, параметр  $t_0$  можно эффективно использовать для сравнения кинетики гелеобразования различных связующих. Зависимости времени гелеобразования, показанные на рисунке 4.2,

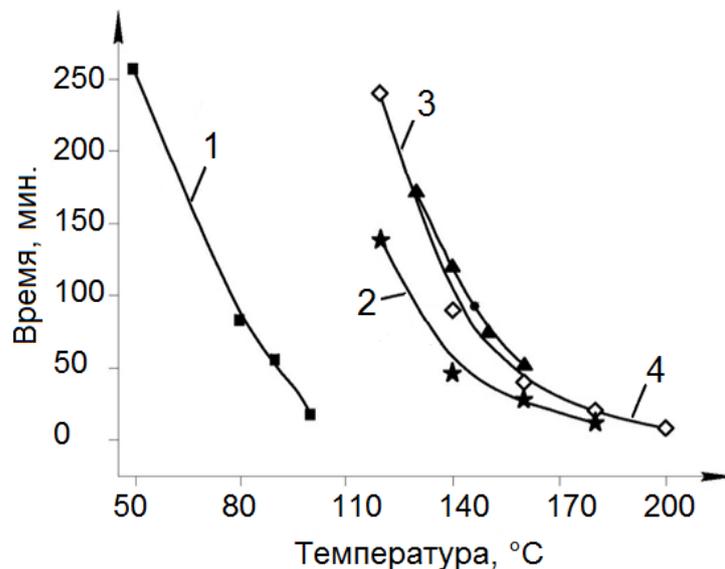


Рисунок 4.2 - Зависимость времени гелеобразования от температуры изотермической выдержки для связующих марок ЭДТ-10 (1), ВСТ-1210 (2), РТМ-6 (3), М-21 (4)

и их аналитическое преобразование наглядно иллюстрируют технологические преимущества связующих ВСТ-1210, РТМ-6 и М-21 перед ЭДТ-10. Так, если ЭДТ-10 переходит в гелеобразное состояние за время  $t = 0$  при  $182^{\circ}C$  (температура «мгновенного» отверждения –  $T_{МГН}$  - см таблицу 4.1), то у связующего ВСТ-1210 это состояние достигается при  $237^{\circ}C$ , а у РТМ-6 и М-21 – при  $257$  и  $260^{\circ}C$  соответственно (таблица 4.1). Такой запас «жизнеспособности» у связующих гарантирует качественную пропитываемость заготовки и позволяет снизить уровень внутренних напряжений в изделии за счет более продолжительного («мягкого») отверждения.

Таблица 4.1

Значения времени гелеобразования и энергии активации для различных эпоксидных связующих

Марка связующего	$t_0 \times 10^{-3}$ , мин	Температура миним. вязкости, °С	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$T_{\text{МГН}}$ , °С/К
ЭДТ-10	0,85	142	47,2	182/455
ВСТ-1210	7,71	124	58,5	237/510
RTM-6	13,36	136	62,8	257/530
М-21	15,52	-	58,4	260/533

В таблице 4.1 приведены также значения времени гелеобразования и энергии активации процесса ( $E_{\text{акт}}$ ), рассчитанные по наклону зависимостей «время гелеобразования - обратная температура». Сопоставление значений  $t_0$  и  $E_{\text{акт}}$  выявило их количественную взаимосвязь (рисунок 4.3), которая удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением:

$$t_0 = [t_0]_{\text{нач}} \exp(kE_{\text{акт}}) \quad (4.2)$$

где:  $[t_0]_{\text{нач}}$  – начальное время гелеобразования, определяемое графически на оси ординат при  $E_{\text{акт}} \rightarrow 0$  ( $[t_0]_{\text{нач}} = 7,0$  мин);  $k = 0,012$  – эмпирический коэффициент с размерностью моль $\times$ градК/кДж. Как следует из уравнения (4.2), время гелеобразования возрастает по экспоненте по мере увеличения энергии

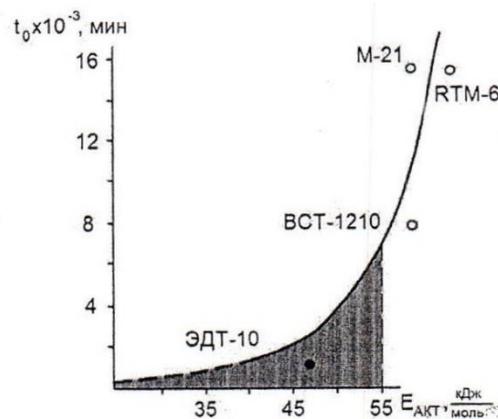


Рисунок 4.3 - Зависимость параметра  $t_0$  от энергии активации процесса гелеобразования различных эпоксидных связующих

активации процесса (рисунок 4.3). При  $t_0 < 7,7 \times 10^3$  мин, как и при  $E_{\text{акт}} < 55$  кДж/моль, для выбираемого связующего нарастает риск преждевременного гелеобразования крупногабаритной заготовки и некачественного ее пропитывания.

Предложено считать величину энергии активации процесса гелеобразования, равную  $55 \div 58$  кДж/моль, минимальным значением этого параметра, исключая преждевременное гелеобразование связующего и гарантирующим качественное пропитывание крупногабаритной волокнистой заготовки.

Поэтому на этапе предварительного выбора компонентов ПКМ совместное рассмотрение значений температуры минимальной вязкости с параметрами  $t_0$  и  $E_{\text{акт}}$  (см. уравнение (4.2)) позволяет провести объективную выбраковку связующих с  $E_{\text{акт}} \leq 55$  кДж/моль для последующего оптимального технологического процесса.

Следующий параметр технологического процесса - температуру отверждения связующих определяли из анализа ДСК-термограмм, а тепловые эффекты – по площади экзотермических пиков. Исследования показали, что, например, связующее ЭДТ-10 отверждается в диапазоне температур  $100 \div 140^\circ\text{C}$  с тепловым эффектом 16 Дж/г и максимумом при  $129^\circ\text{C}$ , ВСТ-1210 – при  $160 \div 180^\circ\text{C}$  с тепловым эффектом 17 Дж/г и максимумом при  $170^\circ\text{C}$ , РТМ-6 – в диапазоне  $188 \div 248^\circ\text{C}$  с тепловым эффектом 350 Дж/г и максимумом при  $200^\circ\text{C}$ . Таким образом, наибольшая вероятность нежелательного влияния экзотермического выделения тепла в процессе отверждения на свойства материала существует в случае использования связующего РТМ-6. Для ее нивелирования следует предусматривать щадящие технологические параметры: низкую скорость подъема температуры или изотермическую выдержку в температурном диапазоне отверждения, более длительные выдержки и (или) принудительное охлаждение прессформы на начальной стадии экзоэффекта.

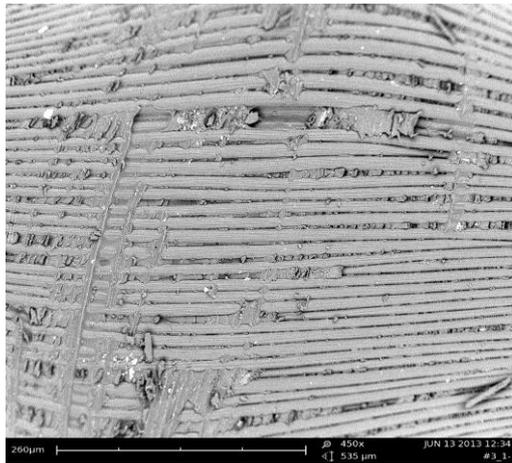
Температуру стеклования, определяющую температурный диапазон эксплуатации композиционного материала, измеряли по точке перегиба зависимости динамического модуля упругости от температуры испытания образца. Для связующего ЭДТ-10 она составила 90°C, для ВСТ-1210 – 177, для RTM-6 – 200°C, при этом модуль упругости при температуре стеклования у связующих ВСТ-1210 и RTM-6 оставался на уровне 90÷92% от измеренного при 20°C. Следует отметить, что дополнительная термообработка в свободном состоянии образцов связующего ВСТ-1210 и углепластика на его основе при 230°C повышала их температуру стеклования до 200°C.

На основании анализа данных, полученных при изучении кинетики отверждения эпоксидных связующих, для RTM-технологии наиболее пригодно отечественное связующее ВСТ-1210, разработанное ВИАМ. Оно 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÷150°C, незначительную величину экзоэффекта и высокую температуру стеклования при условии применения дополнительной термообработки материала.

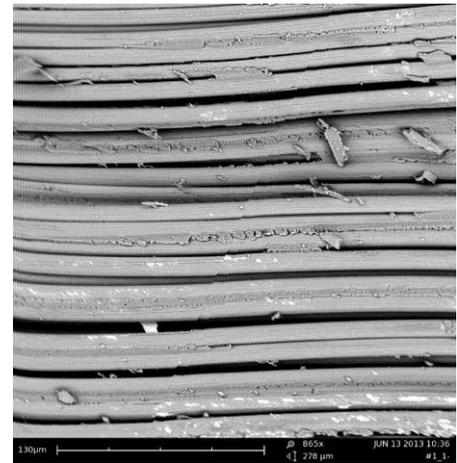
#### **4.2. Исследование микроструктуры отвержденных матриц**

Для исследования влияния свойств волокнистых наполнителей на микроструктуру эпоксидных связующих использовались углепластики, армированные тканью марки AS-4 (ткань сатинового переплетения), T-700 (жгут) и перечисленные выше эпоксидные связующие. Сначала изготавливали образцы углепластиков, которые испытывали на межслоевой сдвиг, после чего проводили структурный анализ поверхностей разрушения на сканирующем электронном микроскопе JSM-35CF (JEOL) (рисунок 4.4) [129, 130].

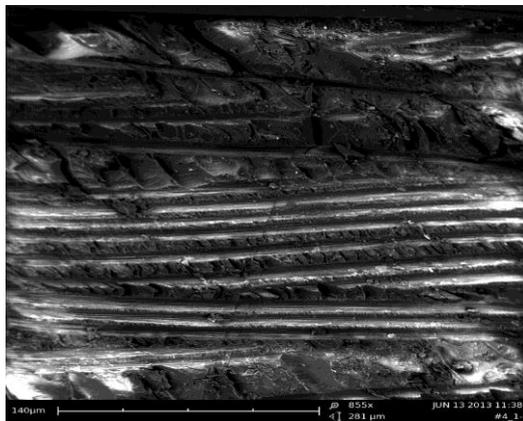
Структурный анализ образцов на электронном сканирующем микроскопе Femtom позволил установить характер распределения связующего в волокнистом наполнителе. Для более глубоких исследований микроструктуры образцов использовали методику, разработанную в ВИАМ [36-38]. Полученные результаты приведены на рисунках 4.4 - 4.6.



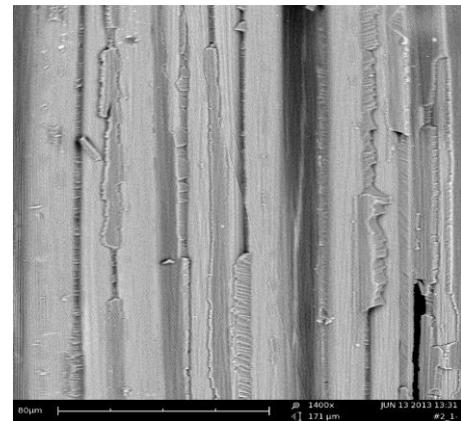
а)



б)



в)

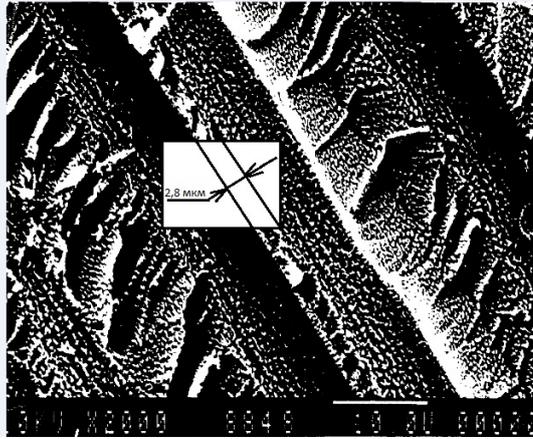


г)

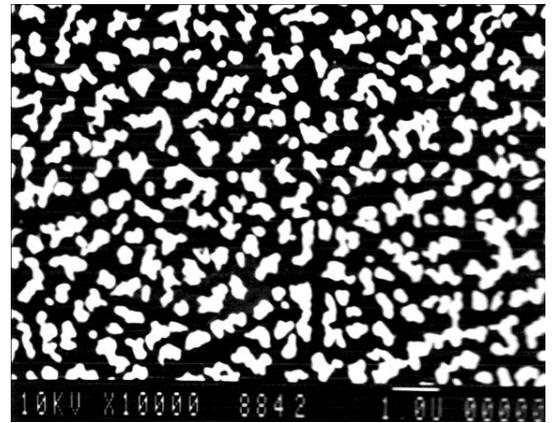
Рисунок 4.4 - Микроструктуры поверхностей разрушения углепластиков, изготовленных методом прессования с использованием связующего ЭНФБ и углеродных тканей: а) SAATI; б) УОЛ-300; в, г) HTS-45

Как видно из полученных данных (рисунок 4.5, в), отвержденное связующее ЭДТ-10 имеет типичное гетерофазное (микрокомпозитное) строение. Его структура образована двумя фазами, одна из которых - дисперсные частицы (светлые участки на фото), занимает 53% объема полимера (рисунок 4.5, б). Дисперсные частицы, образовавшиеся в результате

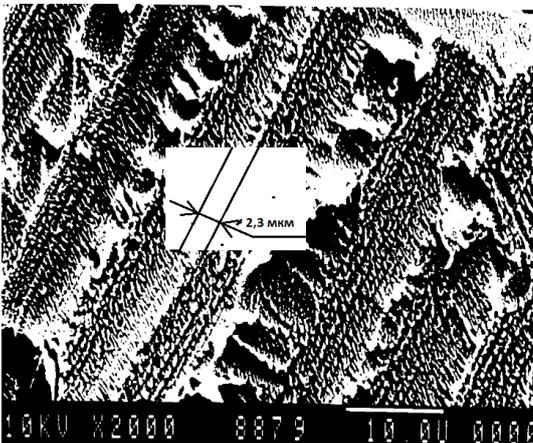
коагуляции наноразмерных первичных коллоидных частиц, равномерно распределены в изотропной дисперсионной среде (темные участки).



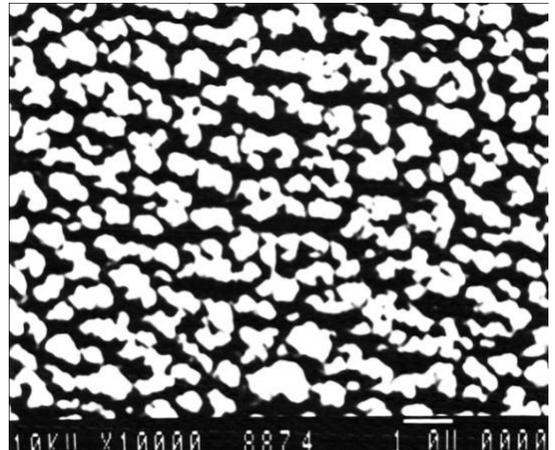
а)



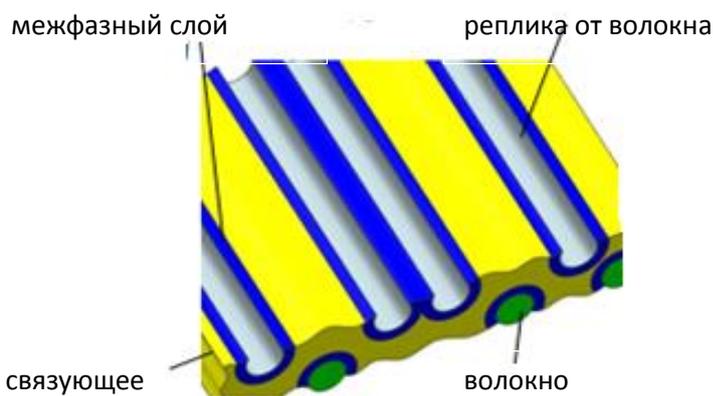
б)



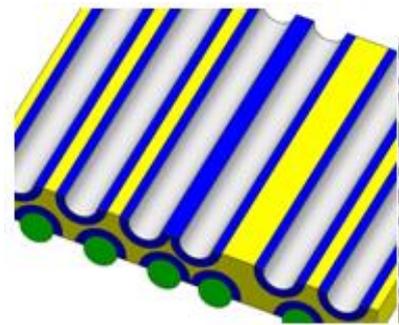
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.5 - Микроструктура поверхностей разрушения углепластика (а, в) и связующего (б, г), изготовленных на основе связующего ЭДТ-10 (а, б), связующего RTM-6 (в, г) и углеродной ткани AS-4 (а-г) при увеличении  $\times 2000$  (а, в) и  $\times 10000$  (б, г); д, е – схематическое изображение поверхности разрушения углепластика

Предполагается, что значительная часть отвердителя, катализатора или модификатора с более низкими порогами взаимной растворимости концентрируется в дисперсных частицах, поэтому обедненная ими дисперсионная среда отверждается не полностью и может даже остаться не отвержденной.

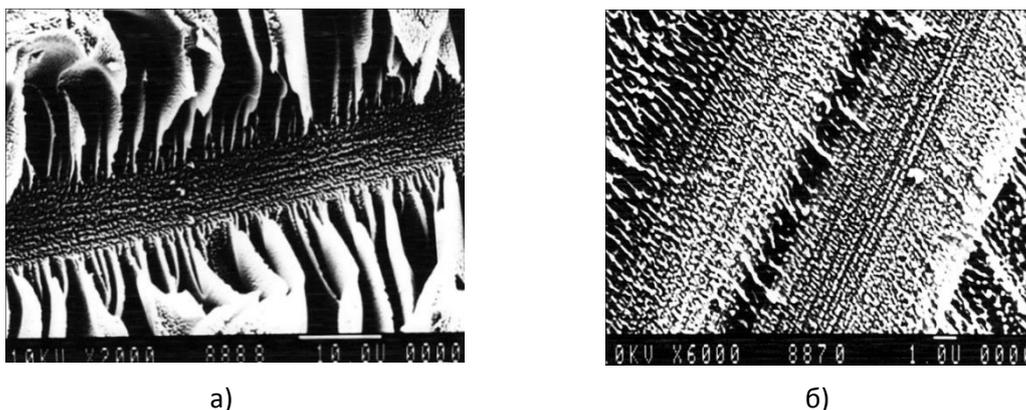


Рисунок 4.6 - Микроструктура межфазного слоя углепластика на основе связующего RTM-6 и углеродной ткани AS-4 при увеличении  $\times 2000$  (а) и  $\times 6000$  (б)

Недостаточная степень отверждения дисперсионной среды микроматрицы в терморезактивном полимере способствует ее пластической перестройке под влиянием внешней механической и/или тепловой нагрузки. Этот экспериментальный факт объясняет слабое взаимодействие между первичными коллоидными частицами, которые под действием нагружения способны перемещаться в микроматрице, как в высоковязкой жидкости, образуя легко распадающиеся ассоциаты и ориентируясь в направлении действия главных напряжений. Аналогичную микроструктуру имеют связующие, например, на основе эпоксиалифатических и эпоксиноволачных смол [35, 37].

Микроструктуры связующих различных химических составов похожи. На рисунке 4.5, в хорошо видно, что изолированные дисперсные частицы (светлые фрагменты) размерами 0,1 – 1,0 мкм равномерно распределены в однородной дисперсионной среде (темное поле). Объемное содержание дисперсных частиц

колеблется в диапазоне 20 – 41%. На форму и размеры частиц влияет как тип УВ, так и химический состав матрицы.

Количественно определить точные значения степени отверждения отдельно в дисперсных частицах и дисперсионной среде пока невозможно, поэтому в работе ее оценивали по косвенным признакам. Такими признаками являются размер и концентрация дисперсных частиц, а в некоторых случаях их форма и степень ориентации. Чем больше размеры частиц, тем выше степень отверждения заключенного в них полимера, но меньше их прочность.

Например, дисперсные частицы связующего ЭДТ-10 (рисунок 4.5, в) имеют неправильную форму, максимальный размер колеблется в диапазоне  $0,2 \div 0,8$  мкм. Граничные слои в матрицах ПКМ с преимущественной ориентацией дисперсных частиц по нормали к поверхности УВ предлагается классифицировать по их толщине и объемному содержанию.

Таким образом, для реализации максимальной прочности углепластиков, особенно при повышенных температурах необходимо, чтобы граничные слои имели значительную толщину, а размеры и концентрация дисперсных частиц были как можно больше. Выполнение двух последних признаков обуславливает приближение компонентного состава (смолы и отвердителя/катализатора) дисперсионной среды к «стехиометрическому».

Из приведенных выше данных видно, что для выбранных 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 ориентацией частиц по нормали к поверхности волокна. 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.

Однако не всё так однозначно. Если фазовое разделение связующего остановилось на уровне выделения только первичных частиц и малой их концентрации, система, как правило, имеет высокую прочность, но находится в крайне термодинамически неравновесном состоянии. Такая ситуация чревата продолжением фазового разделения, но уже в отформованном изделии. В этом случае наблюдаются накопление внутренних напряжений, неконтролируемая усадка, коробление конструкции, искажение ее размеров и другие отрицательные эффекты, особенно опасные для крупногабаритных композитных изделий, например, растянутое во времени старение материала. Поэтому необходим всесторонний анализ композита в каждом индивидуальном случае. Часто приходится жертвовать высокими механическими характеристиками композиционного материала ради получения термодинамически равновесной структуры его матрицы, гарантирующей размерную стабильность конструкции. В данной работе предпочтение отдается достижению термодинамически равновесной микроструктуры в объеме матрицы с высоким содержанием крупных дисперсных частиц.

Матрица в объеме граничного слоя в углепластике стабилизирована поверхностью волокна. Поэтому главными критериями качества их квази-равновесной микроструктуры будут ориентация дисперсных частиц и толщина слоя: чем они выше, тем больше прочность и жесткость граничного слоя и содержащей их матрицы.

Проанализируем с этой точки зрения свойства выбранных для исследований эпоксидных матриц. Статистические исследования прочности при сдвиге эпоксидных углепластиков, наполненных не окисленными УВ, показали, что этот параметр находится практически на постоянном уровне  $\sigma_0 =$

30±5 МПа, при этом характер расслоения образцов приближается к чисто адгезионному. Ориентируясь на этот показатель и полагая линейной зависимость прочности при сдвиге от доли когезионного расслоения углепластика (изменяется в диапазоне 0 ÷ 100%, оцениваем методом электронной микроскопии), можно рассчитывать когезионную прочность матрицы. Делали это графическим методом, строя прямую  $\sigma_{\text{KM}} = \sigma_0 + \Delta\sigma \times S_{\text{K}}$ , где:  $S_{\text{K}}$  – относительная доля поверхности волокна, на которой не происходит адгезионного разрушения пластика (матрица остается прилипшей к поверхности волокна);  $\sigma_{\text{KM}}$  – его прочность при сдвиге;  $\Delta\sigma$  – приращение предела прочности матрицы при сдвиге в результате окисления поверхности волокна. Результаты исследований приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Механические характеристики эпоксидных связующих и углепластиков на их основе

Характеристики	Марки эпоксидных связующих			
	ЭДТ-10	ВСТ-1210	RTM-6	М-21
Прочность углепластика при межслоевом сдвиге, МПа	45	45-65*	60	75-85
Характер разрушения при межслоевом сдвиге	Смешанный			
Доля когезионного расслоения, $S_{\text{K}}$	0.48	0,80	0,58	0,50
Когезионная прочность матрицы, МПа	63	82	84	135

\*После термообработки в течение 2 ч при 230°C

Эпоксидная матрица ЭДТ-10 имеет невысокую когезионную прочность и, соответственно, углепластики на ее основе также имеют невысокие характеристики при межслоевом сдвиге (45 МПа). Наибольшая прочность при сдвиге характерна для матрицы М-21.

Аналогичные испытания проводили для углепластиков, изготовленных методом прессования на основе связующего ЭНФБ, углеродных лент и тканей марок ЛУП-0,1, УОЛ-300, НТС-45 и SAATI.

Полученные результаты испытаний были использованы в дальнейшей работе для оценки качества УВ, применяемым для изготовления углепластиков.

Анализ углепластика, изготовленного на связующем RTM-6 (рисунок 4.6, в, г, е), после испытаний на межслоевой сдвиг показал, что его микроструктура аналогична структуре связующего ЭДТ-10. Дисперсные частицы вытянутой формы также фиксируют направление главных напряжений, как и в других образцах (см. рисунок 4.6, а). Дисперсные частицы, расположенные в участках, удаленных от влияния поверхности УВ, отличаются более крупными ( $0,40 \div 0,70$  мкм) размерами (см. рисунок 4.6, в), а их концентрация доходит до 50%.

Большой размер дисперсных частиц, указывает на тот факт, что фазовое разделение в связующем RTM-6 приближается к равновесному состоянию, хотя и не достигает его. Такой вывод можно сделать на основании полученных изображений микроструктур, поскольку на них не видно расслоений по межфазной границе. Вероятно, это связано с более высокими значениями адгезионной прочности (см. таблицу 4.2).

Наиболее сложную микроструктуру имеет связующее М-21 (рисунок 4.7).

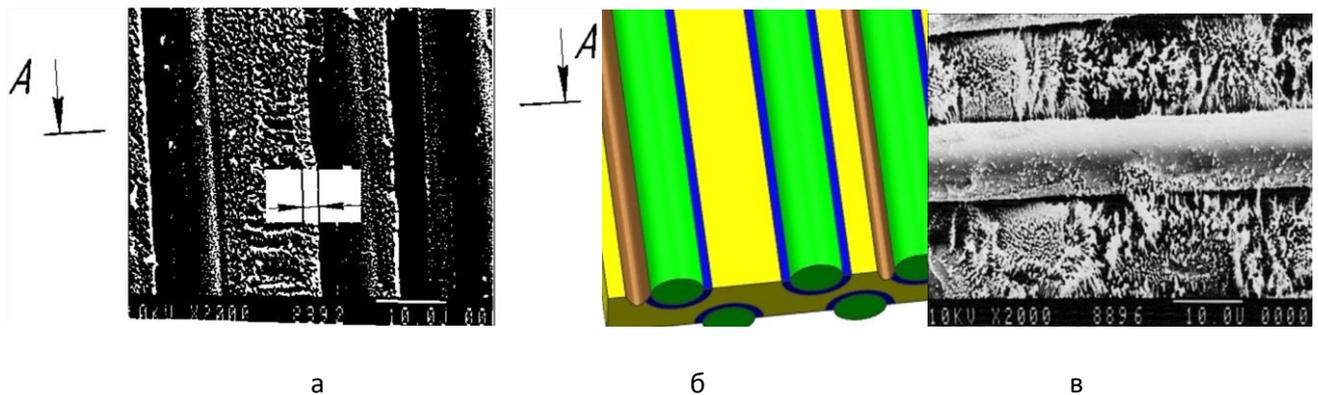


Рисунок 4.7- Микроструктура продольной (а) и поперечной (в) поверхностей разрушения углепластика на основе связующего М-21 и волокна Т-700 при увеличении  $\times 2000$ ; схематическое изображение микроструктуры (б)

На отдельных участках поверхности разрушения можно обнаружить нетипичный для эпоксидных матриц характер расслоения (рисунок 4.7, а, в).

Наряду с привычной для полиэпоксидов микрокомпозитной структурой с достаточно равномерным распределением дисперсных частиц встречаются участки, образованные «разветвленными» дисперсными частицами самой разнообразной формы. При рассмотрении матрицы, удаленной от поверхности волокон, эти участки формируют изолированные структурные фрагменты большего порядка с весьма четко выраженной границей раздела и поперечными размерами 10÷20 и более мкм (рисунок 4.7, в). Образование такой необычной микроструктуры, вероятно, возможно в случае введения в связующее термопластичной или эластомерной компоненты с высокой молекулярной массой и ограниченно растворимой в эпоксидном связующем. Раствор эпоксидной смолы в этой компоненте, по-видимому, и выделяется в виде обнаруженных надструктур. Углепластик на основе этого связующего имеет повышенную прочность при межслоевом сдвиге (до 85 МПа). Исследованная матрица отличается высокой когезионной прочностью при сдвиге (до 135 МПа) и значительным удлинением при разрыве, хотя характер разрушения смешанный - адгезионно-когезионный, т.е. в углепластике не обеспечивается достаточно высокая прочность сцепления между связующим и волокном.

Таким образом, лучшие (приближающиеся к оптимальным) структуры образуют связующие М-21 и ВСТ-1210. Структуры этого типа правильней называть структурами «управляемого хаоса» и они служат альтернативой геометрически стройной традиционной структуре коаксиальных граничных слоев значительной протяженности, что характерно, например, для связующего ЭДТ- 10. Для подобных матриц любая микротрещина на границе раздела с волокном может превратиться в катастрофическую, поскольку не содержит стопперов, способных ее затормозить.

Оптимальными можно считать «супрамолекулярные» микроструктуры, образованные сочетанием «правильных» (с ориентированным расположением дисперсных частиц) граничных слоев небольшой (около двух диаметров волокна) длины, с короткими фрагментами с «неправильной» микроструктурой

(с хаотическим расположением частиц (см. рисунок 4.7, в). В таком «супрамолекулярном» связующем рецептором служит термопластичная (или эластомерная) составляющая, а субстратом – раствор эпоксидной части связующего в термопластичной (эластомерной) компоненте. Создание такой микроструктуры обеспечит не только большую когезионную прочность матрицы, но и окажет существенное влияние на динамику процесса разрушения, поскольку она будет способствовать торможению развития микротрещин. Это в итоге неизбежно приведет к повышению сопротивления ПКМ как статическим, так и ударным нагрузкам.

## **ГЛАВА 5. РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ ЭПОКСИПОЛИМЕР – УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО МЕТОДОМ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ**

### **5.1. Исследование температурного режима термоокисления углеродных волокон**

Окисление поверхности УВ является наиболее эффективным методом повышения их адгезии к полимерному связующему и прочности при сдвиге углепластика [131]. Для исследований был выбран наиболее распространенный и освоенный в промышленности непрерывный способ воздушного термоокисления, отличающийся высокой производительностью и эффективностью. Были использованы волокна ВМН-4, УКН-2500, ЛУП-0,1, ЭЛУР-0,1П отечественного производства и волокна марок AS-4, Т-300, Т-700, НТС-45, выпускаемые за рубежом [132-137]. Окисление выбранных волокон проводилось в изотермическом режиме в интервале температур  $823 \div 1123\text{K}$ . На рисунке 5.1 приведены кривые относительных потерь массы ( $\Delta M^*$ ), из которых видно, что интенсивность термоокисления волокна резко возрастает при увеличении температуры: через 10 мин при 823 К потеря массы составляет 1,5 %, при 923 К увеличивается до 20÷22 %, при 973 К за 2,5 мин – до 13 %.

Для определения благоприятных (с точки зрения достижения высокой адгезионной прочности в углепластике) условий окисления УВ, когда достигается наибольшее содержание на их поверхности кислородсодержащих комплексов (КК), рассчитывали энергию активации ( $E_{\text{акт}}$ ) процесса окисления,

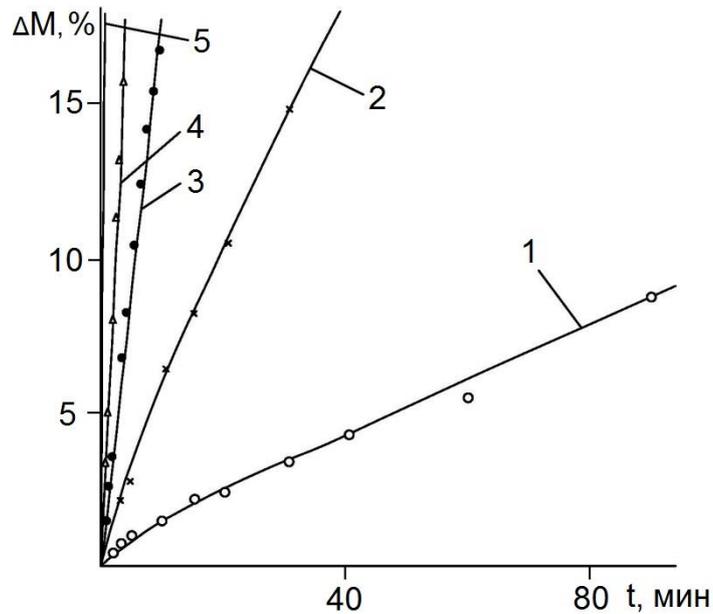


Рисунок 5.1 - Зависимость массовых потерь от времени окисления волокна ВМН-4 при температуре 823 (1), 873 (2), 923 (3), 973 (4), 1023К (5)

скорость процесса ( $V_S$ ) и константу скорости реакции окисления ( $k_S$ ) с учетом изменений удельной поверхности волокна. Для оценки  $E_{акт}$  определяли  $V_S$  путем графического дифференцирования кривых  $\Delta M^*(t)$  по потерям массы, после чего, экстраполируя зависимость  $V_S(\Delta M^*)$  к  $\Delta M^* \rightarrow 0$ , определяли  $k_S$  для начальной стадии процесса. Величина энергии активации, рассчитанная по наклону прямой  $\lg k_S (1/T)$  (рисунок 5.2, а) оказалась равной 195 кДж/ моль. Близкое к ней значение  $E_{акт}$  получается и в случае экстраполяции зависимостей  $V_S(\Delta M^*)$  при  $\Delta M^* \rightarrow 100\%$  (заключительная стадия процесса – см. начальную и конечную точки на кривой 1 рисунка 5.2,б). Невысокие значения «кажущейся» энергии активации, составляющие примерно половину от рассчитанной для реакции окисления кислородом тонких графитовых пластин спектрально чистого графита, можно объяснить диффузионным торможением продуктов реакции и кислорода в реакционной зоне, влияние которого увеличивается с ростом удельной поверхности ( $S$ ) и пористости ( $W$ ) волокна [131]. При расчете

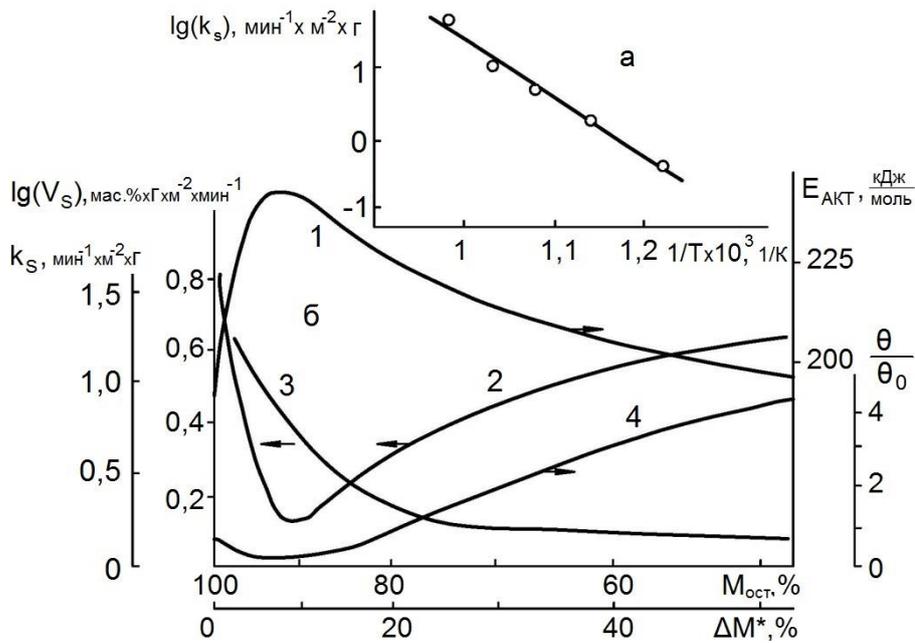


Рисунок 5.2 - Зависимость константы скорости окисления  $k_S$  от обратной температуры (а) и энергии активации  $E_{\text{акт}}$  (1), скорости  $V_S$  (2), константы скорости (3), и параметра  $\theta/\theta_0$  (4) от относительных потерь массы (б)

скорости окисления  $V_s$  полагали, что для данной открытой системы концентрация кислорода в зоне реакции из-за большого избытка не меняется. Зависимость этого параметра от относительной потери массы  $\Delta M^*$  проходит через минимум при  $\Delta M^* = 7\%$  (см. кривую 2 рисунка 5.2).

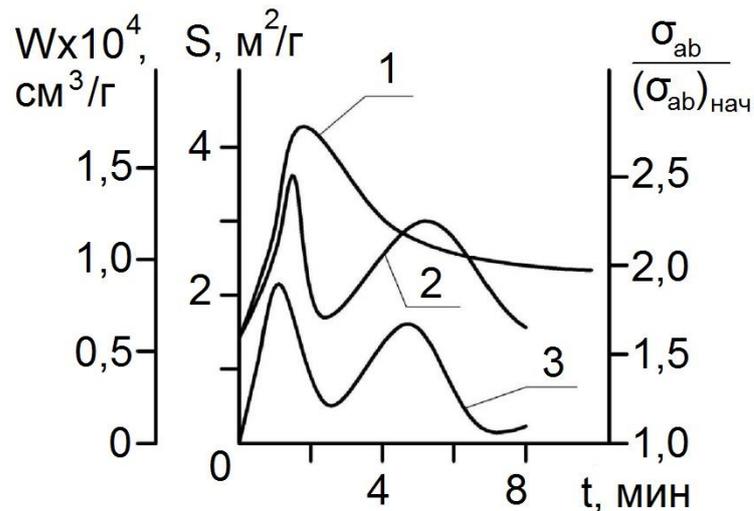


Рисунок 5.3 - Зависимость удельной поверхности  $S$ (1), доступной пористости  $W$  (2), относительной прочности при сдвиге  $\sigma_{ab}/(\sigma_{ab})_{\text{нач}}$  (3), от времени окисления волокна ВМН-4 при  $700^\circ\text{C}$

Как видно из рисунка 5.3, изотерма удельной поверхности  $S(t)$  имеет экстремальный характер, достигает максимума при  $4,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответствующего продолжительности окисления около 2 мин. При более длительном окислении наблюдается состояние насыщения зависимости  $S(t)$  на уровне  $2,4 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таким образом, на начальной стадии окисления, когда относительные потери массы не превышают 7%, массоперенос в реакционной зоне определяется процессом подвода окислителя – кислорода в реакционную зону, на последующих этапах при  $\Delta M^* > 9\%$  – процессом отвода из нее продуктов реакции (в основном оксида и диоксида углерода, соотношение которых зависит от температуры и давления). При  $\Delta M^* = 7\div 10\%$  скорости взаимобратных диффузионных потоков кислорода и продуктов дегазации волокна в зоне реакции выравниваются, а удельная поверхность волокна достигает максимума. Следовательно, максимум на кривой  $S(t)$  (рисунок 5.3) имеет кинетическое происхождение. Такое же кинетическое происхождение имеют максимумы удельной поверхности на кривых  $S(t)$ , полученные для волокна ВМН-4 и температур окисления 823, 873 и 923К (см. рисунок 3.6, а). Значения времени достижения максимумов удельной поверхности ( $t_{\text{макс}}$ ) для этих температур составили 10, 24 и 50 мин соответственно. Зависимости логарифмов этих времен от обратной температуры, линейны (из-за перегруженности раздела не показаны). Это указывает на кинетический характер происхождения экстремальных значений изотерм удельной поверхности, измеренных при температурах 823, 873 и 923 К. Экспериментально измеряемая скорость реакции окисления углерода может быть описана уравнением [131]:

$$V_s = C\theta k_s \quad (5.1)$$

где  $C$  – коэффициент пропорциональности;  $\theta$  – концентрация кислородсодержащих комплексов (КК) на поверхности волокна. Параметр  $C\theta$  рассчитывали по известным значениям  $V_s$  и  $k_s$ . После этого определяли величины  $C\theta$  путем экстраполяции зависимости  $C\theta$  ( $\lg \Delta M^*$ ) к  $\lg \Delta M^* = 2$ . Полагая

значение коэффициента «С» неизменным для исследованной области  $\Delta M^*$ , вычисляли отношение  $\theta/\theta_0$  (здесь «0» относится к не окисленному волокну). Установлено, что изменение относительной концентрации КК на поверхности УВ практически повторяет зависимость скорости окисления ( $V_S$ ), вначале понижаясь до минимума (около 0,1) при  $\Delta M^* \approx 7\%$ , после чего вновь возрастая. Например, при  $\Delta M_{\text{ост}} = 50\%$  величина  $\theta$  более чем в 4 раза превышает  $\theta_0$ .

Таким образом, наступающее по мере течения процесса окисления изменение характера массопереноса в реакционной зоне обуславливает экстремальные зависимости от относительных массовых потерь не только скорости реакции, удельной поверхности, но и химического состава поверхности, который количественно определяется параметром  $\theta$  (или  $\theta/\theta_0$ ).

Кинетические закономерности массопереноса в системе «УВ - горячий воздух», установленные для ВМН-4, имеют, по-видимому, общий характер. Так, зависимости  $\varphi = (\theta/\theta_{\text{нач}})/(\Delta M^*)$  (построены для зависимостей  $\varphi(\Delta M^*)$  при  $\Delta M^* > 3\%$ ), полученные для AS-4 (рисунок 5.4, а), по форме подобны описанной выше кривой 4 рисунка 5.2, б, причем в диапазоне  $823 \div 923\text{K}$  потери массы  $\Delta M_0^*$ , при которых  $\theta/\theta_{\text{нач}}$  стремится к нулю, равны 1%.

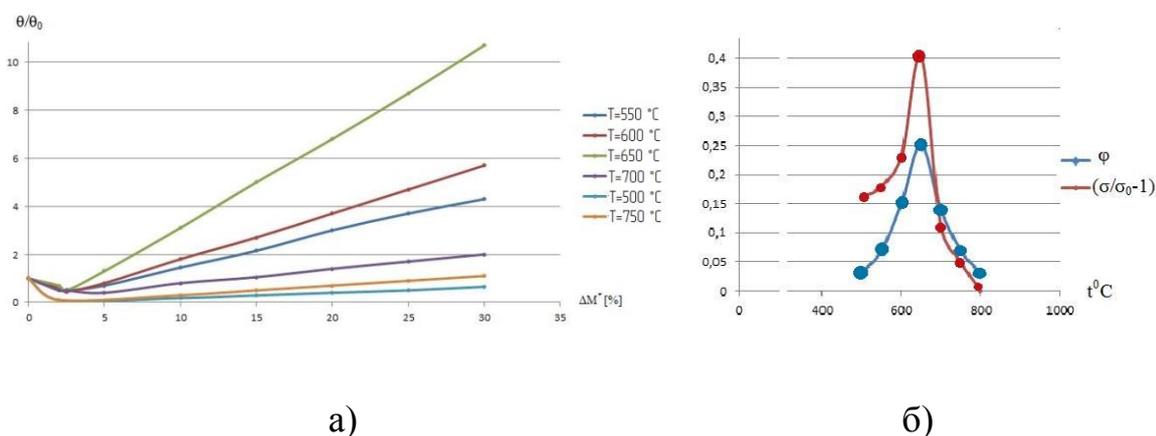


Рисунок 5.4 - Зависимость параметра  $\theta/\theta_0$  от относительных потерь массы для волокна AS-4 при различных температурах (а) и влияние температуры окисления на относительные изменения прочности при растяжении  $(\sigma/\sigma_0 - 1)$  и параметра  $\varphi$  (б) для волокна AS-4

На рисунке 5.5 схематически изображены КК, которые фактически являются активными центрами УВ. Чем больше количество КК вследствие

повышения доли аморфного углерода на поверхности УВ, тем выше должна быть величина межфазного взаимодействия между УВ и эпоксидным связующим (рис. 5.6 и 5.7).

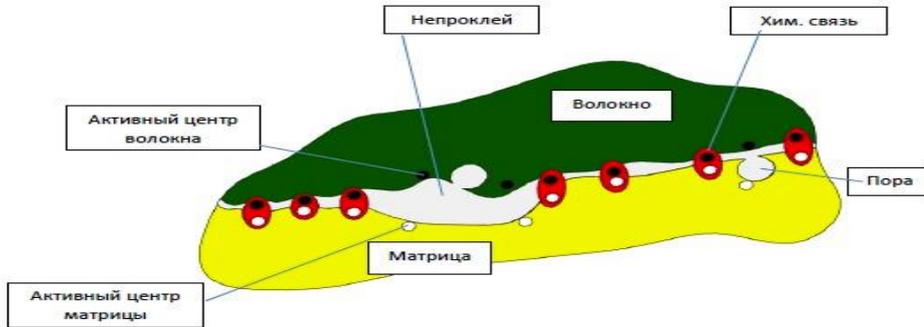


Рисунок 5.5 - Схематическое изображение поверхностей взаимодействия волокна и связующего

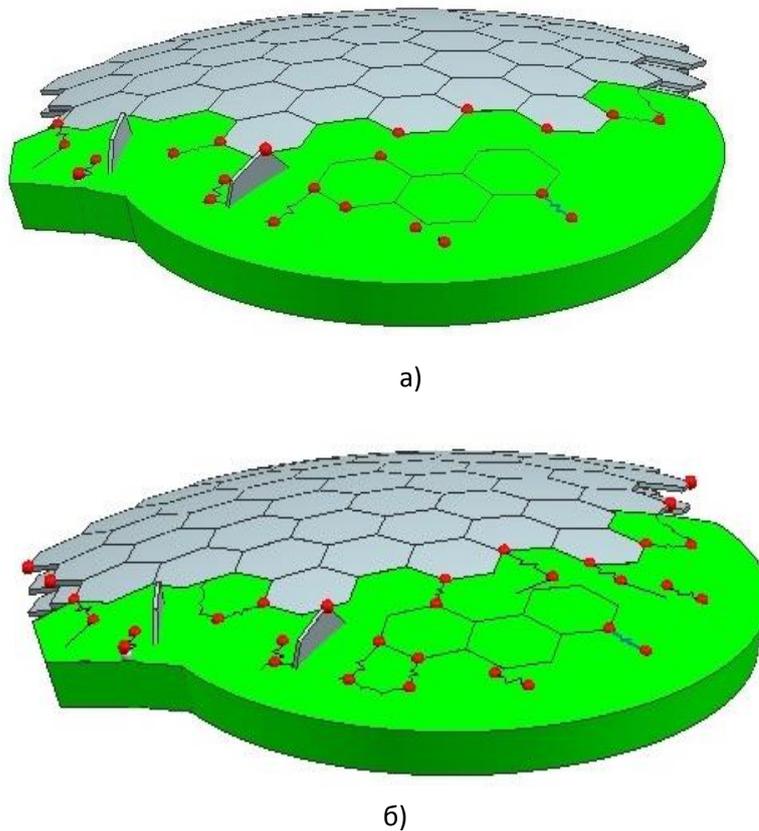


Рисунок 5.6 - Схема поверхности УВ до термоокисления (а) и после окисления (б), иллюстрирующая рост содержания кислородных комплексов

Очевидно, что чем больше  $\theta/\theta_0$ , тем ниже энергия углеродной поверхности. Следовательно,  $\Delta M_0^*$  в исследованном диапазоне температур

можно считать гипотетической точкой достижения наибольшей энергии поверхности окисляемого волокна, соответствующей практически полной (поскольку  $\theta/\theta_0 \rightarrow 0$ ) потере его поверхностью хемосорбированных КК, т.е. точке наименьшей химической активности УВ.

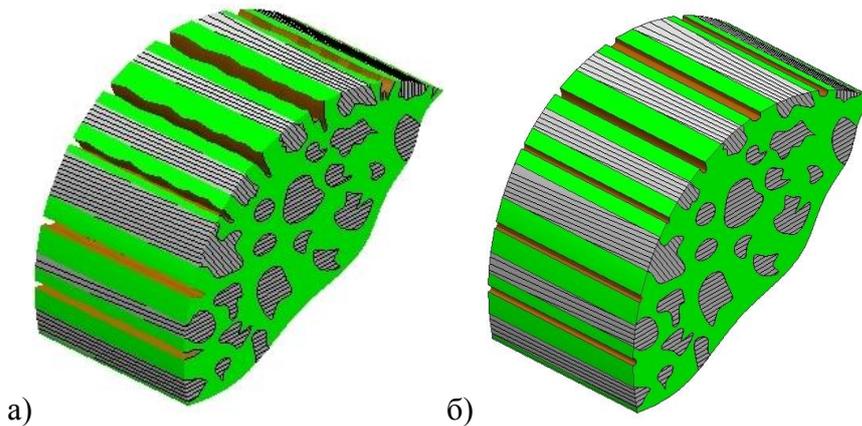


Рисунок 5.7 - Схема фрагмента УВ до термоокисления (а) и после окисления (б)

Для случаев термоокисления AS-4 и ВМН-4 установлено что скорость образования КК, медленно нарастая при  $T \leq 550^\circ\text{C}$ , в интервале  $600 \div 700^\circ\text{C}$  увеличивается в 2-3 раза, а при  $T \geq 700^\circ\text{C}$  также резко падает, стремясь к нулю при  $T \geq 800^\circ\text{C}$ .

Следовательно, при умеренных (до  $500^\circ\text{C}$ ) и высоких (выше  $800^\circ\text{C}$ ) температурах в открытой системе неустойчивость хемосорбированных КК и, соответственно, энергетическая активность УВ нарастают. Поэтому оптимальной, с точки зрения достижения максимальной прочности при сдвиге и растяжении пластиков является обработка УВ при температурах  $600 \div 700^\circ\text{C}$ .

Таким образом, для достижения наибольших значений энергии поверхности волокна и жесткости композита обрабатывать УВ целесообразно в области температур до  $500$  или выше  $800^\circ\text{C}$ . Продолжительность окисления в обоих случаях должна обеспечивать достижение массовых потерь для волокон типа ВМН - 4, УКН-2500 и AS- 4 около  $2 \div 4\%$ .

Как видно из рисунка 5.3 б, температурные максимумы упрочнения ( $\sigma/\sigma_0$ )-и насыщение КК волокон AS-4 практически совпадают. В этом нет ничего удивительного, поскольку с позиций микрокомпозитного строения УВ на начальной стадии окисления протекают дегазация и одновременно активирование, в первую очередь, более дефектного матричного углерода. Другой причиной повышения прочности УВ следует считать снижение концентрации остаточных напряжений (растягивающих в оболочке углеродного волокна и сжимающих в его сердцевине) в результате «отжига» и релаксации.

## **5.2. Исследование влияния термоокисления на свойства углеродных волокон**

Для волокон УКН-2500 исследовали шероховатость поверхности до и после термоокисления при оптимальном режиме термообработки при 650°C в течение 4 мин. Установлено, что величина  $R_a$  после термоокисления на 10,7% ниже, чем до нее. Значение максимального перепада высот после окисления снижается на 55%, а значение  $R_q$  всего на 5,2 %. Таким образом, термоокисление приводит к снижению различных параметров шероховатости на 4 ÷ 55%.

Полученный эффект снижения шероховатости, вероятно, связан с тем, что при термоокислении наиболее интенсивно выгорают «вершины» шероховатостей, при этом удельная поверхность, как правило, увеличивается за счет развития микропористости. Термоокисление, изменяет размеры микронеровностей, но не влияет на их профиль. Аналогичным образом изменяется шероховатость поверхности волокна AS-4 в результате термоокисления (таблица 5.1).

Весьма важные для понимания строения УВ результаты получены при анализе фазового состава их поверхности, окисленной горячим воздухом. На примере волокна AS-4 видно (см. рисунок 3.5 и таблицу 5.2), что параметр  $f_s$  в

Таблица 5.1

Результаты измерения шероховатости волокна AS - 4 до и после термоокисления

Характеристики шероховатости	До термоокисления	После термоокисления
Среднеарифметическое отклонение профиля, $R_a$ , нм	109,7	87,5
Наибольшая высота выступов профиля, $R_{max}$ , нм	254,2	213,8
Наибольшая высота впадин профиля, $R_{min}$ , нм	-210,1	-156,4
Максимальное значение перепада высот, $R_y$ , нм	464,3	369,4

результате окисления увеличивается с 0,48 до 0,61 (на 27 %), а прочность при сдвиге углепластика - с 46 до 71 МПа (в полтора раза), при этом экспериментальные точки остаются на линейной зависимости  $\sigma_{ab}(f_s)$ . Значит в результате термоокисления изменчивым является лишь один фактор – удельная поверхность, соответствующая разрыхлению аморфной фазы. Следовательно, окислительное активирование УВ в изученных режимах заключается в простом увеличении относительной доли поверхности, занимаемой аморфным углеродом. Концентрация же кислородных комплексов, отнесенная к единице поверхности, при этом остается постоянной и насыщенной при любой вариации режима обработки. По-видимому, еще на стадии изготовления углеродного волокна с момента первого контакта с кислородом на его поверхности образуются хемосорбированные комплексы различного химического строения.

Ниже в таблице 5.3 представлены данные по влиянию термоокисления на электронные свойства волокна AS-4, из которых видно, что в результате обработки содержание ПМЦ (за счет дополнительного образования поверхностных центров) возрастает на 30%. На столько же увеличивается количество ПМЦ в углепластике, обладающих меньшим «временем жизни» (поскольку полуширина сигнала ЭПР падает с 28 до 14,3 эрстед).

Таблица 5.2  
Влияние термоокисления на параметр  $f_s$  (добротность) волокна AS-4 и прочность при сдвиге углепластика на его основе

Марка углеродного волокна	Добротность $f_s$		% увеличения среднего значения $f_s$
	До окисления	После окисления	
AS-4	0,48	0,61	27,2
	Прочность при межслоевом сдвиге, МПа		54,3
	46,0	71,0	

Таблица 5.3  
Влияние термоокисления на электронные свойства волокна AS - 4 и углепластиков на его основе

Параметры	До окисления	После окисления
В о л о к н о		
$\Delta N_B$ , эрстед	20	27,0
$N_B \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	3,3	4,4
У г л е п л а с т и к		
$\Delta N_{KM}$ , эрстед	28	14,3
$N_{KM} \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	1,6	2,1

В результате термоокисления волокна AS-4 его прочность при растяжении увеличивается на 20% (до 5100 МПа), армированного им углепластика – на 9% (до 2130 МПа).

### 5.3. Исследование влияния термоокисления углеродных волокон на микроструктуру матрицы углепластиков

Углепластик на основе связующего ВСТ-1210 и углеродной ткани AS-4 изготавливали при использовании наполнителя до и после его термообработки. Термообработку проводили при температуре 700°C в течение 4 мин. Препарирование образцов углепластиков для выявления тонкой их

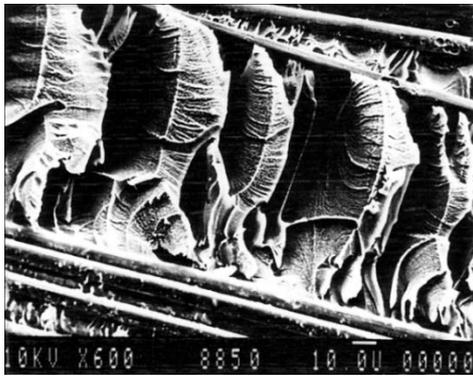
микроструктуры проводили по той же технологии, что была рассмотрена выше. Сравнительный анализ микроструктур матрицы, наполненной не активированными (рисунок 5.8, а, б) и активированными УВ (рисунок 5.8, в, г) показал, что термоокисление поверхности волокна приводит к сильному изменению характеристик коллоидно-дисперсного состава связующего (содержания, формы, ориентации и размеров частиц). Так, после термообработки УВ дисперсные частицы теряют эллиптическую форму и в большей степени ориентированы в направлении действия главных напряжений, разрушающих образец (рисунок 5.8, в, г).

После термообработки поверхности волокна концентрация дисперсных частиц в матрице увеличивается с 41 до 55 %, а также изменяется их форма и ориентация в дисперсионной среде (из хаотического распределения частицы приобретают ориентацию в направлении действия микронапряжений). Особенно заметна высокая ориентация частиц в граничных слоях матрицы. Это свидетельствует о преимущественном влиянии поверхности УВ на микроструктуру матрицы и величину межкомпонентного взаимодействия.

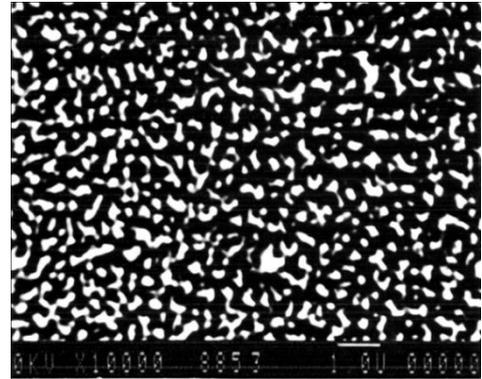
Следует отметить, что изменчивость формы и ориентации дисперсных частиц матрицы ПКМ можно использовать для анализа распределения микродеформаций в материале для построения картины его объемно-деформированного состояния на заключительной стадии разрушения.

Для углепластиков на основе разработанного ВИАМ связующего ВСТ-1210 характерно преимущественное расслоение по телу матрицы (см. таблицу 2.2), что свидетельствует о высокой адгезии его к поверхности наполнителя (доля когезионного расслоения составляет 80%). Как и в случае ЭДТ-10, прочность при межслоевом сдвиге углепластика (65 МПа) определяется когезионной прочностью матрицы. После термообработки этого УВ прочность при сдвиге пластика понижается до 45 МПа, однако это не влияет на пластическое деформирование матрицы. Увеличение содержания дисперсных частиц в матрице ВСТ-1210 и их укрупнение после дополнительной

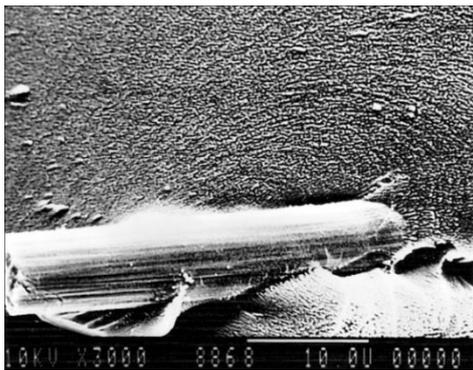
термообработки углепластика свидетельствуют о продолжении в ней фазового расслоения. Следовательно, ее структура после отверждения по стандартному режиму находится в неравновесном состоянии.



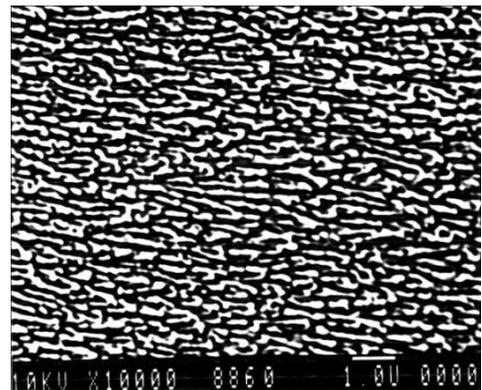
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.8 - Микроструктура поверхностей разрушения углепластика (а, в) и эпоксидной матрицы ВСТ-1210 (б, г) на основе не активированного волокна AS-4 (а, б) и после его окислительной термообработки (в, г) при увеличении  $\times 600$  (а);  $\times 10000$  (б, г);  $\times 3000$  (в)

По-видимому, такое же состояние в той или иной степени характерно и для других матриц в углепластиках, влияние термообработки которых в данной работе не исследовалось.

#### 5.4. Количественная оценка межкомпонентного взаимодействия в углепластике

Измеряя парамагнитную восприимчивость волокон и пластиков, можно количественно оценивать межкомпонентное (двумерное на наноуровне) взаимодействие в полимерных композитах [128]. При появлении такого взаимодействия должна протекать рекомбинация активных центров волокна (кислородсодержащих комплексов) и реакционноспособных функциональных групп связующего [128]. Необходимыми условиями такого процесса является их соответствующее пространственное расположение, достаточное для взаимодействия расстояние между ними, и другие факторы. Тогда концентрация ПМЦ в углепластике ( $N_{KM}$ ) будет уменьшаться на количество центров, рекомбинированных матрицей. Используя значения  $N_f$  и  $N_s$  (таблица 3.6), опишем количественно процесс рекомбинации. Для случая, когда химическое взаимодействие между компонентами отсутствует, по «правилу смеси» можно записать:

$$N_{KM} = N_M (1 - \chi) + N_B \chi \quad (5.2)$$

где:  $\chi$  – объемное содержание волокон в углепластике.

Если имеет место химическое взаимодействие между компонентами, формула (5.2) приобретает следующий вид:

$$N_{KM} = (N_M - N_A) (1 - \chi) + (N_f - N_A) \chi \quad (5.3)$$

где  $N_A$  – количество ПМЦ волокна, рекомбинированных связующим.

Полагая, что  $N_A = B N_f$ , где константа  $B$  характеризует степень рекомбинации ПМЦ волокна ( $0 < B < 1$ ), формулу (5.3) можно преобразовать:

$$N_{KM}/N_f = [(N_M/N_f) + (1 - N_M/N_f) \chi] - B \quad (5.4)$$

Константу  $B$  можно рассчитать по формуле:

$$B = [(N_M/N_f) + (1 - N_M/N_f) \chi] - N_{KM}/N_f \quad (5.5)$$

Константа  $B$  (константа химического взаимодействия) характеризует эффективность процесса рекомбинации.

Экстраполяция зависимостей (5.4) и (5.5) при  $V \rightarrow 0$  позволяет получить значение прочности композита, которая обеспечивается только механическим сцеплением компонентов в результате затекания матрицы в доступные поры волокна, при этом величина  $N_{KM}$  мало отличается от  $N_f$ . Экстраполяция их при  $V \rightarrow 1$  дает возможность определить максимальное значение адгезионной прочности, экспериментальное измерение которой представляет значительные трудности.

### **5.5. Рекомендации производителям углеродных волокон в части термоокислительной обработки**

1. Режимы окислительной обработки, активирующей поверхность УВ, должны иметь адресный характер. Для использования в металлических композитах поверхность обработанных волокон должна содержать минимальное количество кислородсодержащих функциональных групп, но иметь максимальную поверхностную энергию, что гарантирует наилучшее смачивание волокон металлами. Для волокон типа BMH - 4и AS-4 режим термоокисления должен проводиться при температуре до  $500^{\circ}\text{C}$  или свыше  $800^{\circ}\text{C}$ . Напротив, для применения в полимерных композитах поверхность УВ должна быть насыщена кислородными комплексами и иметь минимальное поверхностное натяжение. Термоокисление в этом случае должно проводиться в диапазоне температур  $600 \div 700^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность процесса подбирается экспериментально, при этом потери массы волокна должны лежать в пределах  $3 \div 4 \%$ .

2. Из известных методов окисления УВ газовой воздушной наиболее предпочтителен, поскольку может осуществляться непрерывным способом, экономичен с точки зрения аппаратуры и продолжительности процесса. Но этот

метод требует жесткого контроля параметров обработки: температуры, продолжительности и состава окисляющей среды.

3. При изотермическом окислении УВ временная зависимость концентрации КК экстремальна и следует за изменением во времени удельной поверхности волокна. Поэтому продолжительность процесса должна быть как можно более краткой и не должна превышать 10 ÷ 15-ти минут. Это обусловлено также неблагоприятным изменением функционального состава поверхности УВ по мере его окисления.

4. На окисленное волокно необходимо сразу же наносить аппрет, защищающий его поверхность от влияния атмосферной влаги и обеспечивающий высокую адгезию к полимерной матрице (или сохранение высокой смачиваемости ее металлом).

## **5.6. Методика выбора углеродных волокон, обеспечивающих высокую адгезионную прочность**

На основании полученных результатов экспериментальных исследований была разработана методика оценки качества УВ, способных обеспечивать в углепластике наибольшую стойкость к расслоению. В основу методики были положены критические значения параметров шероховатости, добротности, полуширины сигнала ЭПР и концентрации парамагнитных центров, гарантирующие достижение высокой (не менее 50 МПа) прочности углепластика при межслоевом сдвиге. Экспериментальные зависимости, по которым определяли критические значения указанных параметров, представлены на рисунках 3.3, 3.10, 3.13.

Ниже показаны граничные значения параметров, используемых для селекции (выбраковки) непригодных УВ и ПКМ на их основе:

-по наношероховатости:  $R_A > 20$  и  $R_q > 100$  нм;

- по добротности: при  $f_s < 0,5$ ;
- по концентрации ПМЦ волокон:  $N_f < 4,5 \times 10^{17}$ , спин/Г ( $7,6 \times 10^{17}$  спин/см<sup>3</sup>);
- по концентрации ПМЦ углепластика:  $N_{KM} > 1,6 \times 10^{17}$  спин/Г ( $2,4 \times 10^{17}$  спин/см<sup>3</sup>);
- по полуширине сигнала ЭПР углепластика:  $\Delta N_{KM} > 25$  эрстед.

Таблица 5.4

Механические свойства углепластиков и найденные в работе уровни показателей, позволяющие проводить селекцию углеродных наполнителей

Марки углеродных наполнителей	Прочность УВ при растяжении, МПа	Добротность, $f_s$	$R_a$ , нм	$N_{KM} \times 10^{17}$ , спин/см <sup>3</sup>	Прочность ПКМ, МПа	
					При межслое-вом сдвиге	При растяжении и
Т-700	4500 ± 800	0,59 ± 0,10	12,5 ± 2,0	1,2 ± 0,18	64 ± 3,5	2050 ± 150
AS-4 до окисления	4250 ± 800	0,48 ± 0,05	109 ± 27,0	1,6 ± 0,24	46 ± 4,6	1950 ± 92
AS-4 после окисления	5100 ± 570	0,61 ± 0,07	87,5 ± 9,6	2,1 ± 0,11	61 ± 4,8	2130 ± 85
HTS-45	4000 ± 750	0,38 ± 0,06	13,8 ± 2,1	2,6 ± 0,21	34 ± 6,0	1780 ± 30
Т-300	3500 ± 710	0,30 ± 0,04	28,7 ± 7,2	2,7 ± 0,42	47 ± 4,0	1400 ± 168
ЛУП-0,1	2500 ± 370	0,53 ± 0,10	23,1 ± 3,5	2,1 ± 0,16	56 ± 7,7	1110 ± 89
Элур-0,1П	2400 ± 450	0,65 ± 0,12	111,2 ± 48	1,8 ± 0,13	77 ± 4,2	1020 ± 122
УОЛ-300	2200 ± 400	0,38 ± 0,07	10,9 ± 1,3	1,7 ± 0,14	30 ± 1,4	1250 ± 145
Предельно допустимые значения	-	≥ 0,50	≤ 20	≥ 1,6	-	-

Алгоритм селекции УВ показан на рисунке 5.9, а в таблице 5.4 приведены предельно допустимые значения по всем исследованным характеристикам УВ. Как следует из полученных данных, наибольшие значения прочности (при прочих равных условиях) обеспечивают волокна Элур-0,1П, AS-4 окисленное и Т-700, для которых были получены наибольшие показатели добротности – 0,65, 0,61 и 0,59, невысокие значения шероховатости и наименьшее значение полуширины спектра ЭПР, который характеризует степень межфазного

взаимодействия. Показатель  $\Delta H_{KM}$  относится к углепластикам, а характеристики добротности и шероховатости – к углеродным волокнам.

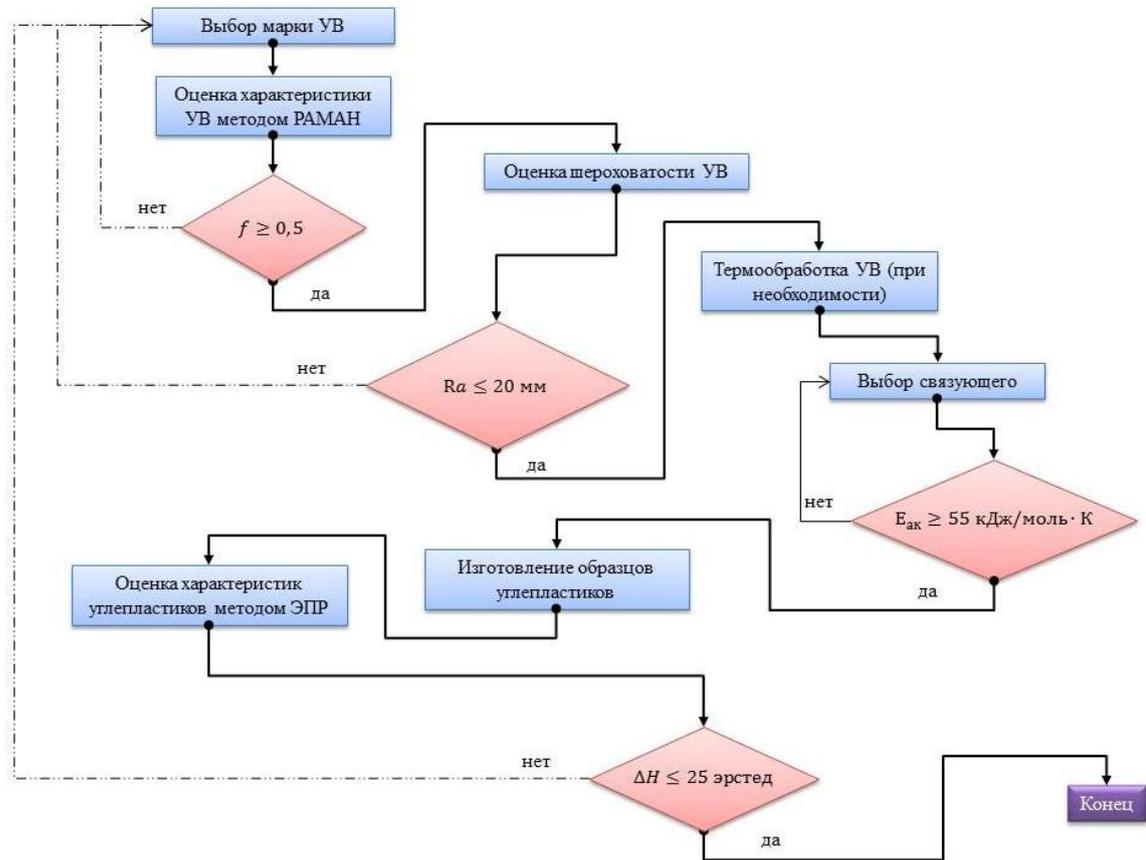


Рисунок 5.9 - Алгоритм селекции УВ по критерию обеспечения наибольшей стойкости углепластиков к расслоению

## ГЛАВА 6. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ИНЖЕНЕРНЫЕ МЕТОДИКИ

### 6.1. Исходные математические модели

С целью развития представлений о механике волокнистых композитов в работе последовательно изучены три математические модели возрастающей сложности. Все модели построены в рамках единой инженерной методики.

Первая модель – традиционная, рассматривает волокнистый композит как параллельное соединение двух фаз при растяжении. Она приводит к известному результату – формуле Фойхта (правилу смеси) для эффективного модуля композита, но не позволяет определить касательные напряжения. Следовательно, с помощью этой модели нельзя ставить и решать задачи прочности на моды разрушения, связанные со сдвигом.

Вторая модель в рамках классического подхода учитывает сдвиг между компонентами, что приводит к обобщению правила смеси. Модуль Юнга композита определяется из соотношения, имеющего вид формулы Рейсса для трех фаз: волокна, матрицы и межфазного слоя. В предельном случае бесконечно длинных волокон полученное соотношение вырождается в формулу Фойхта. Достоинством данной модели является то, что в её рамках напряженно-деформированное состояние (НДС) уже не является однородным. Это позволяет ставить и решать задачи прочности, в том числе, и для мод разрушения, где учет сдвига является существенным. Появление третьего компонента – межфазного слоя является следствием модели, ее механические свойства полностью определяются свойствами исходных фаз.

Третья модель построена с целью учета адгезионных взаимодействий между волокном и матрицей. Она приводит к неклассическому обобщению выражения модуля Юнга композита, построенного в рамках второй модели, к

уточнению структуры межфазного слоя, а также к тому, что механические свойства этого слоя зависят от неклассических параметров исходных фаз – адгезионных модулей. В предельном случае отсутствия адгезионных взаимодействий, выражения для модуля Юнга композита в рамках третьей и второй модели совпадают.

## 6.2. Инженерная методика определения напряженно-деформированного состояния на ячейке периодичности

Рассмотрим монослой композита, армированного волокнами. Разобьем монослой на ячейки периодичности (рисунок 6.1) в предположении, что волокна в монослое распределены равномерно (на одинаковом расстоянии друг от друга) и параллельно.

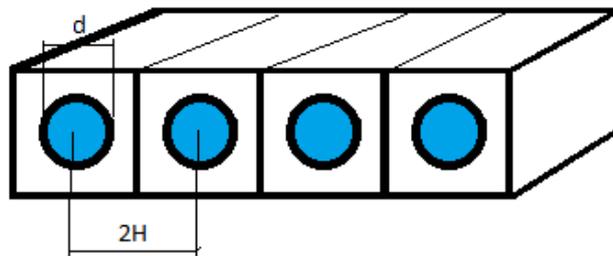


Рисунок 6.1 - Схема разбиения монослоя на ячейки периодичности

Пусть  $d$  - диаметр волокна,  $2H$  - расстояние между волокнами в монослое,  $l$  - длина волокна. Тогда  $d$  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 рисунком 6.2.

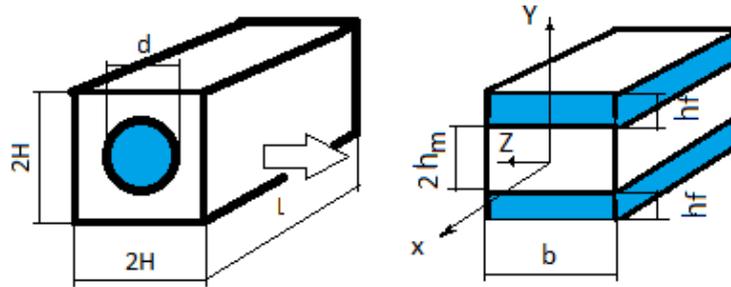


Рисунок 6.2 - Схема перехода к слоистой ячейке периодичности

Индексом  $m$  обозначены параметры, относящиеся к матрице (matrix), а индексом  $f$  - параметры, относящиеся к волокну (fiber). Введены следующие обозначения:  $E_m, E_f, G_m, G_f, h_m, h_f$  - модуль Юнга, модуль сдвига и полутолщины фаз, причем:  $h_m = d(1-\varphi)/(4\varphi)$ ,  $h_f = d/4$ .



Рисунок 6.3 - Схема нагружения слоистой ячейки периодичности

Следует подчеркнуть, что предложенная в данном разделе расчетная схема ячейки периодичности (рисунок 6.3) является универсальной для всех трех рассматриваемых далее моделей.

### 6.3. Традиционная модель в рамках подхода Фойхта (Модель-1)

Будем использовать гипотезу, согласно которой в рассмотренном композите векторное поле перемещений имеет только одну осевую компоненту  $u$ , причем  $u$  - функция двух координат  $x, y$ . Для задачи растяжения, в

соответствии с методом В.З. Власова, перемещения могут быть представлены в виде:

$$u(x, y) = x\varepsilon(y) = x \begin{cases} \varepsilon_m(y) & \text{при } y \leq h_m \\ \varepsilon_f(y) & \text{при } h_m \leq y \leq h_m + h_f \end{cases} \quad (6.1)$$

При этом следует, в силу совместности работы волокна с матрицей, потребовать:

$$\varepsilon_m(h_m) = \varepsilon_f(h_m) \quad (6.2)$$

В случае справедливости гипотезы отсутствия сдвигов лагранжиан классической теории упругости приобретает вид:

$$L = A - \frac{1}{2} \iint [E(\frac{\partial u}{\partial x})^2 + G(\frac{\partial u}{\partial y})^2] dx dy \quad (6.3)$$

где:  $A$  - работа внешней нагрузки  $p$ , приложенной к торцевым сечениям ячейки (см. рисунок 6.3),  $E$  и  $G$  - кусочно-постоянные модуль Юнга и модуль сдвига слоистой ячейки периодичности:

$$E = \begin{cases} E_m & \text{при } 0 \leq y < h_m \\ E_f & \text{при } h_m < y \leq h_m + h_f \end{cases} \quad G = \begin{cases} G_m & \text{при } 0 \leq y < h_m \\ G_f & \text{при } h_m < y \leq h_m + h_f \end{cases},$$

В соответствии с методом Ритца, получаем и (6.3) решение (6.4). Решение задачи растяжения композита имеет вид:

$$\varepsilon = p \frac{(h_m + h_f)}{(E_m h_m + E_f h_f)} = \frac{p}{[E_m(1-\varphi) + E_f \varphi]} = \frac{p}{E_c} \quad (6.4)$$

Здесь введено обозначение модуля композита  $E_c$ :

$$E_c = E_m(1-\varphi) + E_f \varphi \quad (6.5)$$

Таким образом, гипотеза отсутствия сдвигов приводит к традиционной формуле Фойхта (формуле смеси), перемещения определяются соотношением:

$$u(x, y) = x \frac{p}{E_c} \quad (6.6)$$

Нормальные напряжения вычисляются в соответствии с (6.5):

$$\sigma(x, y) = p \begin{cases} \frac{E_m}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} & \text{при } y \leq h_m \\ \frac{E_f}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} & \text{при } h_m \leq y \leq h_m + h_f \end{cases}$$

Из (6.5) следует отсутствие касательных напряжений, что соответствует принятой гипотезе отсутствия сдвигов (6.3).

Модель Фойхта допускает только две моды разрушения композита: разрушение волокна и разрушение матрицы при растяжении.

$$p \frac{E_m}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \sigma_{bm} \quad (6.7)$$

$$p \frac{E_f}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \sigma_{bf} \quad (6.8)$$

Для оптимального (равнопрочного по обоим модам) композита разрушение волокна и матрицы должно наступать при одной и той же критической силе  $p$ . Исключая величину критической силы  $p$  из условий прочности (6.7) и (6.8) можно получить, что механические свойства фаз равнопрочного композита должны удовлетворять следующему единственному требованию:

$$\frac{\sigma_{bm}}{\sigma_{bf}} = \frac{E_m}{E_f} \Rightarrow \varepsilon_{bm} = \varepsilon_{bf} \quad (6.9)$$

Таким образом, выявляются возможности и недостатки модели Фойхта. К достоинствам модели относятся её относительная простота, возможность предсказать и управлять жесткостью и прочностью композита по двум модам разрушения: разрыв матрицы и разрыв связующего. К недостаткам следует отнести то, что модель не учитывает сдвиги в матрице и волокне, поэтому не может дать оценки прочности композита по сдвиговым модам разрушения.

#### 6.4. Модель ячейки периодичности с учетом сдвига (Модель-2)

##### Постановка и решение задачи растяжения на ячейке периодичности в рамках Модели-2.

Как и в Модели-1, искомое решение строится методом Власова, распределение перемещений выбирается таким же, как и в первой модели - в соответствии с (6.1). Тогда лагранжиан (6.3) с учетом сдвига может быть преобразован к виду:

$$L = l \int_{h_m}^{h_m+h_f} \left( p\varepsilon - \frac{1}{2} E\varepsilon\varepsilon - \frac{Gl^2}{24} \varepsilon'\varepsilon' \right) dy$$

Соответствующее вариационное уравнение получено из принципа Лагранжа:

$$\delta L = l \int_{h_m}^{h_m+h_f} \left( p - E\varepsilon + \frac{Gl^2}{12} \varepsilon'' \right) \delta\varepsilon dy - \left[ \frac{Gl^2}{12} \varepsilon' \right] l \delta\varepsilon \Big|_{h_m}^{h_m+h_f} = 0 \quad (6.10)$$

Уравнения равновесия для матрицы и волокна:

$$\begin{aligned} (p - E_m \varepsilon_m + \frac{G_m l^2}{12} \varepsilon_m'') &= 0 \\ (p - E_f \varepsilon_f + \frac{G_f l^2}{12} \varepsilon_f'') &= 0 \end{aligned} \quad (6.11)$$

Обозначим через  $a_m^2 = \frac{12E_m}{G_m l^2}$  и  $a_f^2 = \frac{12E_f}{G_f l^2}$  показатели затухания краевых

эффектов соответственно в матрице и волокне.

Решение системы (6.11):

$$u(x, y) = px \begin{cases} \frac{1}{E_m} \left[ 1 + C_{1m} \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)} \right] \\ \frac{1}{E_f} \left[ 1 + C_{1f} \frac{cha_f (y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)} \right] \end{cases} \quad (6.12)$$

где:  $C_{1m}$  и  $C_{1f}$  - произвольные постоянные интегрирования.

Граничные условия в данной краевой задаче:

$$\begin{cases} \frac{G_m l^2}{12} \varepsilon'_m(0) = 0 \\ \varepsilon_m(h_m) = \varepsilon_f(h_m) \\ \frac{l^2}{12} (G_m \varepsilon'_m - G_f \varepsilon'_f) = 0 \\ \frac{G_f l^2}{12} \varepsilon'_f(h_m + h_f) = 0 \end{cases} \quad (6.13)$$

Подставляя (6.12) в (6.13), можно убедиться, что первое и четвертое граничные условия удовлетворяются тождественно, а второе и третье определяют постоянные интегрирования  $C_{1m}$  и  $C_{1f}$ . Общее решение контактной задачи (6.11),(6.13):

$$u(x, y) = px \begin{cases} \frac{1}{E_m} \left[ 1 - \frac{(E_f - E_m) h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)}}{[E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}]} \right] \\ \frac{1}{E_f} \left[ 1 + \frac{(E_f - E_m) h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} \frac{cha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)}}{[E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}]} \right] \end{cases} \quad (6.14)$$

Построенное решение (6.14) дает возможность определить напряженно-деформированное состояние как в волокне, так и в матрице. При соответствующем выборе критерия прочности – оценить локальную прочность как волокна, так и матрицы. При этом в отличие от феноменологических теорий прочности композитов для оценки локальной прочности волокна и матрицы можно выбирать разные критерии их прочности.

### Определение теоретической жесткости композита в Модели-2

В рамках метода энергетического осреднения сравним потенциальную энергию  $U$  ячейки периодичности проектируемого композита с потенциальной энергией однородного материала с соответствующим модулем  $E_c$ :

$$U = \frac{p^2 l (h_m + h_f)}{2 E_c} \quad (6.15)$$

Для вычисления потенциальной энергии ячейки периодичности воспользуемся теоремой Клапейрона, в соответствии с которой потенциальная энергия равна половине работы внешних сил:

$$U = \frac{1}{2} \int_0^{h_m+h_f} pl \varepsilon dy = \frac{pl}{2} \left( \int_0^{h_m} \varepsilon_m dy + \int_{h_m}^{h_m+h_f} \varepsilon_f dy \right) \quad (6.16)$$

Приравняв потенциальные энергии (6.15) и (6.16), получим выражение модуля через параметры фаз композита:

$$\begin{aligned} & \frac{h_m}{E_m} \left[ 1 + \frac{(E_m - E_f) h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{\left[ E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} \right]} \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} \right] + \\ & + \frac{h_f}{E_f} \left[ 1 + \frac{(E_f - E_m) h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}}{\left[ E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} \right]} \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} \right] = \frac{(h_m + h_f)}{E_c} \end{aligned} \quad (6.17)$$

Соотношение (6.17) связывает модуль Юнга композита  $E_c$  с параметрами фаз и является обобщением соотношения (6.4), которое учитывает сдвиги в волокне и матрице.

### **Межфазный слой, его структура, механические и геометрические свойства**

Преобразуем выражение (6.17) к виду:

$$\frac{(h_m + h_f)}{E} = \frac{(h_m - h_{lm})}{E_m} + \frac{(h_f - h_{lf})}{E_f} + \frac{(h_{lm} + h_{lf})}{(E_m + E_f)/2} \quad (6.18)$$

Введем обозначения абсолютных долей граничных слоев соответственно матрицы  $h_{lm}$  и волокна  $h_{lf}$ , а также модуля Юнга межфазного слоя  $E_l$ :

$$\begin{aligned}
h_{lm} &= \frac{1}{E_m} \frac{E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}]} & \lim_{l \rightarrow \infty} h_{lm} &= \frac{1}{E_m} \frac{1}{\left(\frac{1}{E_m h_m} + \frac{1}{E_f h_f}\right)} \\
h_{lf} &= \frac{1}{E_f} \frac{E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}]} & \lim_{l \rightarrow \infty} h_{lf} &= \frac{1}{E_f} \frac{1}{\left(\frac{1}{E_m h_m} + \frac{1}{E_f h_f}\right)} \\
E_l &= (E_m + E_f)/2
\end{aligned} \tag{6.19}$$

Таким образом, получены инженерные формулы для вычисления толщин граничных слоев и модуля Юнга межфазного слоя (6.19). Они же определяют структуру межфазного слоя: часть его лежит в поверхностном слое волокна, а часть – в поверхностном слое матрицы. Из (6.19) следует, что в рамках классической теории упругости межфазный слой «выталкивается» в низко модульную фазу. Действительно, в соответствии с (6.19) объемные доли граничных слоев обратно пропорциональны модулям Юнга фаз. Это говорит о том, что в жестких углеродных волокнах граничный слой практически отсутствует. Специфическим свойством граничного слоя в классической теории упругости является то, что граничный слой никогда не может занять весь объем любой из фаз. Действительно, если предположить обратное, из формулы (6.18) следует, что вклад такой фазы в податливость композита окажется нулевым или отрицательным.

Из решения (6.14), путем дифференцирования и использования уравнений закона Гука, можно получить выражение как для касательных напряжений:

$$\begin{aligned}
\tau(y) &= \tau(h_m) \left\{ \begin{array}{l} \frac{sh(a_m y)}{sh(a_m h_m)} \\ - \frac{sha_f (y - h_m - h_f)}{sh(a_f h_f)} \end{array} \right\} \\
\tau(h_m) &= -12 \frac{P}{l^2} \frac{(E_f - E_m) h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}]}
\end{aligned} \tag{6.20}$$

так и для растягивающих напряжений:

$$\sigma(y) = p \begin{cases} \left[ 1 - \frac{(E_f - E_m)h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}]} \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)} \right] \\ \left[ 1 + \frac{(E_f - E_m)h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}}{[E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)}]} \frac{cha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)} \right] \end{cases} \quad (6.21)$$

### Прочность композита в Модели-2

В качестве примера рассмотрим следующий набор мод разрушения и критериев прочности:

- разрушение волокна при растяжении,
- разрушение волокна при сдвиге,
- разрушение матрицы при растяжении,
- разрушение матрицы при сдвиге.

Таким образом, задача прочности является решением системы четырех неравенств:

$$\left\{ \begin{array}{l} p \frac{E_f (h_m + h_f)}{(E_f h_f + E_m h_m)} \leq (\sigma_b)_f \\ p \frac{E_m (h_m + h_f)}{(E_m h_m + E_f h_f)} \leq (\sigma_b)_m \\ p \frac{12(E_f - E_m)h_m h_f}{(E_m h_m + E_f h_f)l} \leq (\tau_b)_f \\ p \frac{12(E_f - E_m)h_m h_f}{(E_m h_m + E_f h_f)l} \leq (\tau_b)_m \end{array} \right. \quad (6.22)$$

где:  $(\sigma_b)_f$ ,  $(\tau_b)_f$  и  $(\sigma_b)_m$ ,  $(\tau_b)_m$  - пределы прочности на растяжение и сдвиг волокна и матрицы соответственно. Если пренебречь действующими касательными напряжениями, то приходим к Модели-1:

$$\begin{cases} P \frac{E_f (h_m + h_f)}{(E_f h_f + E_m h_m)} \leq (\sigma_b)_f \\ P \frac{E_m (h_m + h_f)}{(E_m h_m + E_f h_f)} \leq (\sigma_b)_m \\ 0 \leq (\tau_b)_f \\ 0 \leq (\tau_b)_m \end{cases} \quad (6.23)$$

Следовательно, Модель-2 является обобщением Модели-1 в рамках классического подхода теории композитов, так как учитывает касательные напряжения.

### 6.5. Модель ячейки периодичности с учетом адгезии (Модель 3)

#### Постановка и решение задачи растяжения ячейки периодичности в Модели-3

Так же как и в предыдущих моделях, будем использовать гипотезу, согласно которой в рассмотренном композите векторное поле перемещений имеет только одну осевую компоненту  $u$ , причем  $u$  - функция двух координат  $x, y$ .

Лагранжиан  $L$  теории идеальной адгезии будет иметь вид:

$$L = A - \frac{1}{2} \iint (E \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} + G \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial y}) dx dy - \frac{1}{2} \int_C A_m \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} dx - \frac{1}{2} \int_C A_f \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x} dx \quad (6.24)$$

где:  $A$  - работа внешних сил,  $E$  и  $G$  - кусочно-постоянные модуль Юнга и модуль сдвига слоистой ячейки периодичности:

$$E = \begin{cases} E_m & \text{при } 0 \leq y < h_m \\ E_f & \text{при } h_m < y \leq h_m + h_f \end{cases} \quad G = \begin{cases} G_m & \text{при } 0 \leq y < h_m \\ G_f & \text{при } h_m < y \leq h_m + h_f \end{cases},$$

$A_m$  и  $A_f$  - адгезионные модули соответственно матрицы и волокна на поверхности контакта  $C$ .

Искомое решение строится методом В.З. Власова. Распределение перемещений выбирается таким же, как и в предыдущих моделях (6.1). Тогда после внутреннего интегрирования по координате  $x$  лагранжиан (6.24) приобретает вид:

$$L = l \int_{h_m}^{h_m+h_f} \left( p\varepsilon - \frac{1}{2} E\varepsilon\varepsilon - \frac{Gl^2}{24} \varepsilon'\varepsilon' \right) dy - (A_m - A_f) l \varepsilon \Big|_{h_m}$$

В соответствии с принципом Лагранжа, вариационное уравнение приобретает вид:

$$\delta L = l \int_{h_m}^{h_m+h_f} \left( p - E\varepsilon + \frac{Gl^2}{12} \varepsilon'' \right) \delta\varepsilon dy - \left[ (A_m - A_f) \varepsilon + \frac{Gl^2}{12} \varepsilon' \right] l \delta\varepsilon \Big|_{h_m} = 0 \quad (6.25)$$

Требование равенства нулю первого слагаемого в (6.25) дает уравнения равновесия для матрицы и волокна:

$$\begin{cases} (p - E_m \varepsilon_m + \frac{G_m l^2}{12} \varepsilon_m'') = 0 \\ (p - E_f \varepsilon_f + \frac{G_f l^2}{12} \varepsilon_f'') = 0 \end{cases} \quad (6.26)$$

Обозначим через  $a_m^2 = \frac{12E_m}{G_m l^2}$  и  $a_f^2 = \frac{12E_f}{G_f l^2}$  показатели затухания краевых

эффектов соответственно в матрице и волокне. С учетом симметрии задачи относительно координаты  $y$  общее решение уравнений равновесия должно содержать только четные по координате  $y$  фундаментальные решения. С учетом этого замечания их общее решение имеет вид:

$$u(x, y) = px \begin{cases} \frac{1}{E_m} \left[ 1 + C_{1m} \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)} \right] \\ \frac{1}{E_f} \left[ 1 + C_{1f} \frac{cha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)} \right] \end{cases} \quad (6.27)$$

где:  $C_{1m}$  и  $C_{1f}$  - произвольные постоянные интегрирования.

Необходимые граничные условия краевой задачи:

$$\begin{cases} \frac{G_m l^2}{12} \varepsilon'_m(0) = 0 \\ \varepsilon_m(h_m) = \varepsilon_f(h_m) = \varepsilon \\ \frac{l^2}{12} (G_m \varepsilon'_m - G_f \varepsilon'_f) = -(A_m - A_f) \varepsilon \\ \frac{G_f l^2}{12} \varepsilon'_f(h_m + h_f) = 0 \end{cases} \quad (6.28)$$

Подставляя (6.27) в (6.28) убеждаемся, что первое и четвертое граничные условия удовлетворяются тождественно, а второе и третье определяют постоянные интегрирования  $C_{1m}$  и  $C_{1f}$  .:

$$\begin{aligned} C_{1m} &= E_m \frac{\varepsilon}{p} - 1 \\ C_{1f} &= E_f \frac{\varepsilon}{p} - 1 \end{aligned} \quad (6.29)$$

где:

$$\begin{aligned} \varepsilon = \varepsilon(h_m) &= p \frac{[h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}]}{[E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + (A_m - A_f)]} \approx \\ &\approx p \frac{1}{[E_m(1 - \varphi) + E_f \varphi + \frac{(A_m - A_f)}{(h_m + h_f)}]} \end{aligned}$$

Общее решение контактной задачи:

$$u(x, y) = x \begin{cases} \varepsilon \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)} + \frac{p}{E_m} \left(1 - \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)}\right) \\ \varepsilon \frac{cha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)} + \frac{p}{E_f} \left(1 - \frac{cha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)}\right) \end{cases} \quad (6.30)$$

Не трудно убедиться в том, что полученное решение (6.30) при  $(A_m - A_f) \rightarrow 0$  совпадает с решением (6.14).

Обратим внимание на то, что в соответствии с (6.30) адгезионные свойства пары матрица-волокно полностью определяются разностью

$(A_m - A_f) = A_{mf}$  и в решении фигурирует только эта разность. Её можно назвать «адгезионным модулем пары матрица-волокно».

### Определение теоретической жесткости композита в Модели-3

Как и в Модели-2, в рамках метода энергетического осреднения сравним потенциальную энергию  $U$  ячейки периодичности проектируемого композита с потенциальной энергией однородного материала с соответствующим модулем  $E_c$ . Для вычисления потенциальной энергии ячейки периодичности воспользуемся теоремой Клапейрона, в соответствии с которой потенциальная энергия равна половине работы внешних сил:

$$U = \frac{1}{2} \int_0^{h_m+h_f} pl \varepsilon dy = \frac{pl}{2} \left( \int_0^{h_m} \varepsilon_m dy + \int_{h_m}^{h_m+h_f} \varepsilon_f dy \right) \quad (6.31)$$

Приравняв потенциальные энергии однородной среды (6.15) и композита (6.31), получим выражение модуля через параметры фаз композита:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{E_m} \left[ h_m - E_f \frac{h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{\left[ E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf} \right]} \right] + \\ & + \frac{1}{E_f} \left[ h_f - E_m \frac{h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{\left[ E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf} \right]} \right] + \\ & + \frac{2h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} - A_{mf} \left( \frac{1}{E_f} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + \frac{1}{E_m} h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} \right)}{\left[ E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf} \right]} = \frac{(h_m + h_f)}{E_c} \\ & \frac{(h_m + h_f)}{E_c} = \frac{(h_m - h_{lm})}{E_m} + \frac{(h_f - h_{lf})}{E_f} + \frac{(h_{lm} + h_{lf})}{E_l} \end{aligned} \quad (6.32)$$

При  $A_{mf} \rightarrow 0$ , соотношение (6.32) совпадает с соотношением (6.18), а при дополнительном условии  $l \rightarrow \infty$  - с соотношением (6.5).

Квадратные скобки первого слагаемого в левой части (6.32) – абсолютная объемная доля матрицы, второе слагаемое в них – абсолютная объемная доля граничного слоя матрицы в межфазном слое.

Квадратные скобки второго слагаемого в левой части (6.32) – абсолютная объемная доля волокна, второе слагаемое в них – абсолютная объемная доля граничного слоя волокна в межфазном слое.

Числитель третьего слагаемого определяет абсолютную объемную долю межфазного слоя с учетом адгезионных взаимодействий.

Знаменатель третьего слагаемого определяет модуль Юнга межфазного слоя с учетом адгезии.

Воспользуемся тем же приемом, который применялся при построении модели межфазного слоя в Модели-2. Определим вторые слагаемые в квадратных скобках левой части (6.32) как абсолютные объемные доли граничных слоев, расположенных в матрице  $h_m$  и в волокне  $h_f$ , аналогично соотношению (6.19). Третье слагаемое в левой части соотношения (6.32) определим как суммарную абсолютную объемную долю межфазного слоя  $h_m + h_f$ , деленную на модуль Юнга граничного слоя  $E_l$ :

$$\begin{aligned}
 h_m &= E_f \frac{h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf}]} \\
 h_f &= E_m \frac{h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{[E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf}]} \\
 E_l &= \frac{(E_m + E_f) h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)}}{\{2h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} - A_{mf} (\frac{1}{E_f} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + \frac{1}{E_m} h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)})\}}
 \end{aligned} \tag{6.33}$$

Полученное решение дает возможность оценить влияние адгезии на жесткость и прочность композита. В таблице 6.1 дана сводка формул, определяющих свойства граничных слоев в изученных выше моделях при

бесконечной длине волокон и дающих возможность провести их сравнительный анализ.

### Определение теоретической прочности композита в Модели-3

Из решения (6.30), путем дифференцирования и использования уравнений закона Гука, можно получить выражение для максимальных напряжений, как для касательных:

$$\tau(y) = \begin{cases} G_m \varepsilon \frac{a_m sh(a_m y)}{ch(a_m h_m)} - p \frac{G_m a_m sh(a_m y)}{E_m ch(a_m h_m)} \\ G_f \varepsilon \frac{a_f sha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)} - p \frac{G_f a_f sha_f(y - h_m - h_f)}{E_f ch(a_f h_f)} \end{cases}$$

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

$$\approx p \frac{1}{[E_m(1 - \varphi) + E_f \varphi + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)}]}$$

так и для нормальных напряжений в волокне и матрице:

$$\sigma(y) = \begin{cases} E_m \varepsilon \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)} + p(1 - \frac{ch(a_m y)}{ch(a_m h_m)}) \\ E_f \varepsilon \frac{cha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)} + p(1 - \frac{cha_f(y - h_m - h_f)}{ch(a_f h_f)}) \end{cases}$$

В качестве примера рассмотрим следующий набор критериев прочности:

- разрушение волокна при растяжении,
- разрушение матрицы при растяжении,
- разрушение волокна при сдвиге,
- разрушение матрицы при сдвиге,
- разрушение адгезионной связи между волокном и матрицей.

Таблица 6.1

Таблица формул для вычисления геометрических и механических свойств граничных слоев и модуля композита при бесконечно длинных волокнах.

	Толщина граничного слоя матрицы $h_m$	Толщина граничного слоя волокна $h_f$	Модуль Юнга межфазного слоя $E_t$	Модуль Юнга композита $E_e$
Модель 1	-	-	-	$E_e = E_m \frac{h_m}{(h_m + h_f)} + E_f \frac{h_f}{(h_m + h_f)}$
Модель 2	$h_m = \frac{1}{E_m} \frac{E_m h_m E_f h_f}{(E_f h_f + E_m h_m)}$	$h_f = \frac{1}{E_f} \frac{E_m h_m E_f h_f}{(E_f h_f + E_m h_m)}$	$E_t = \frac{(E_m + E_f)}{2}$	$E_e = \frac{(h_m + h_f)}{\frac{(h_m - h_m)}{E_m} + \frac{(h_f - h_f)}{E_f} + \frac{(h_m + h_f)}{E_t}}$
Модель 3	$h_m = \frac{1}{E_m} \frac{E_m h_m E_f h_f}{(E_f h_f + E_m h_m + A_{mf})}$	$h_f = \frac{1}{E_f} \frac{E_m h_m E_f h_f}{(E_f h_f + E_m h_m + A_{mf})}$	$E_t = \frac{(E_m + E_f)}{[2 - \frac{A_{mf}}{h_m h_f} (\frac{h_m}{E_m} + \frac{h_f}{E_f})]}$	$E_e = \frac{(h_m + h_f)}{\frac{(h_m - h_m)}{E_m} + \frac{(h_f - h_f)}{E_f} + \frac{(h_m + h_f)}{E_t}}$

Максимальные нормальные напряжения в волокне действуют на границе контакта:

$$\sigma_{f\_max} = E_f \varepsilon \approx p \frac{E_f (h_m + h_f)}{[E_m h_m + E_f h_f + A_{mf}]} \quad (6.34)$$

Максимальные нормальные напряжения в матрице действуют на оси матрицы:

$$\sigma_{m\_max} = p \left(1 - \frac{1}{ch(a_m h_m)}\right) + E_m \varepsilon \frac{1}{ch(a_m h_m)} \approx p \frac{E_m (h_m + h_f)}{[E_m h_m + E_f h_f + A_{mf}]} \quad (6.35)$$

Максимальные касательные напряжения в волокне действуют на границе контакта:

$$\begin{aligned} \tau_{f\_max} &= p \frac{12}{l} \frac{\left| (E_m - E_f) h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} \right|}{E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf}} \approx \\ &\approx 12p \frac{h_f}{l} \frac{|(E_m - E_f) h_m + A_{mf}|}{[E_m h_m + E_f h_f + A_{mf}]} \end{aligned} \quad (6.36)$$

Максимальные касательные напряжения в матрице действуют на границе контакта:

$$\begin{aligned} \tau_{m\_max} &= p \frac{12}{l} \frac{\left| (E_m - E_f) h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} - A_{mf} h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} \right|}{[E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf}]} \approx \\ &\approx 12p \frac{h_m}{l} \frac{|(E_m - E_f) h_f - A_{mf}|}{[E_m h_m + E_f h_f + A_{mf}]} \end{aligned} \quad (6.37)$$

Сила адгезионного взаимодействия волокна и матрицы  $f_a$  вычисляется в соответствии с формулой Грина из выражения для потенциальной энергии:

$$f_a = A_{mf} \varepsilon = p \frac{A_{mf} \left[ h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} \right]}{[E_m h_m \frac{th(a_m h_m)}{(a_m h_m)} + E_f h_f \frac{th(a_f h_f)}{(a_f h_f)} + A_{mf}]} \quad (6.38)$$

Из решения (6.38) следует её выражение при  $l \rightarrow \infty$  в виде:

$$f_a \approx p \frac{A_{mf} (h_m + h_f)}{[E_m h_m + E_f h_f + A_{mf}]}$$

Сводка формул, для определения НДС в рамках Модели-3:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{f\_max} &= E_f \varepsilon \\
 \sigma_{m\_max} &= E_m \varepsilon \\
 \tau_{f\_max} &= 12 \frac{h_f}{l} \left[ (E_m - E_f)(1 - \varphi) + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right] \varepsilon \\
 \tau_{m\_max} &= 12 \frac{h_m}{l} \left[ (E_m - E_f)\varphi - \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right] \varepsilon \\
 \frac{f_a}{(h_m + h_f)} &= \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \varepsilon
 \end{aligned} \tag{6.39}$$

где средняя деформация композита  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \frac{P}{[E_m(1 - \varphi) + E_f\varphi + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)}]} \tag{6.40}$$

Сравнивая абсолютную величину максимальной адгезионной силы с её критическим значением, можно следующим образом сформулировать простейший критерий адгезионной прочности:

$$\frac{f_{a\_max}}{(h_m + h_f)} \leq \sigma_{ab} \tag{6.41}$$

Здесь будет удобно ввести определение адгезионного напряжения  $\sigma_a$  :

$$\frac{f_a}{(h_m + h_f)} = \sigma_a \tag{6.42}$$

Таким образом, задача прочности является решением системы пяти неравенств:

$$\begin{cases}
 E_f \varepsilon \leq \sigma_{fb} \\
 E_m \varepsilon \leq \sigma_{mb} \\
 12 \frac{h_f}{l} \left| (E_m - E_f)(1 - \varphi) + \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right| \varepsilon \leq \tau_{fb} \\
 12 \frac{h_m}{l} \left| (E_m - E_f)\varphi - \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right| \varepsilon \leq \tau_{mb} \\
 \left| \frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} \right| \varepsilon \leq \sigma_{ab}
 \end{cases} \tag{6.43}$$

При  $A_{mf} \rightarrow 0$  система неравенств (6.43), определяющая прочность композита, вырождается в систему аналогичных неравенств (6.22) в соответствии с Моделью-2:

$$\begin{cases} p \frac{E_f}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \sigma_{fb} \\ p \frac{E_m}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \sigma_{mb} \\ 12p \frac{h_f}{l} \frac{|(E_m - E_f)(1-\varphi)|}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \tau_{fb} \\ 12p \frac{h_m}{l} \frac{|(E_m - E_f)\varphi|}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \tau_{mb} \\ 0 \leq \sigma_{ab} \end{cases} \quad (6.44)$$

При дополнительной гипотезе отсутствия касательных напряжений, система неравенств (6.43), определяющая прочность композита, вырождается в систему аналогичных неравенств (6.7)-(6.8) в соответствии с Моделью-1:

$$\begin{cases} p \frac{E_f}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \sigma_{fb} \\ p \frac{E_m}{E_m(1-\varphi) + E_f\varphi} \leq \sigma_{mb} \\ 0 \leq \tau_{fb} \\ 0 \leq \tau_{mb} \\ 0 \leq \sigma_{ab} \end{cases} \quad (6.45)$$

Следовательно, Модель-3, является обобщением Модели-2 и Модели-1 в рамках неклассического подхода теории композитов, учитывающего адгезию волокна к матрице.

## 6.6. Методика экспериментального определения величины адгезионного модуля пары волокно-матрица

Условие глобального равновесия ячейки периодичности, с учетом адгезионной силы, имеет вид:

$$f_{comp} = f_f + f_m + f_a \quad (6.46)$$

где:

$$f_{comp} = p(h_m + h_f) \quad (6.47)$$

- сила растяжения композита,

$$f_f = \sigma_f h_f = (E_f \varepsilon) h_f = E_f h_f \varepsilon = E_f \varphi (h_m + h_f) \varepsilon \quad (6.48)$$

- сила растяжения волокна,

$$f_m = \sigma_m h_m = (E_m \varepsilon) h_m = E_m h_m \varepsilon = E_m (1 - \varphi) (h_m + h_f) \varepsilon \quad (6.49)$$

- сила растяжения матрицы,

$$f_a = A_{mf} \varepsilon \quad (6.50)$$

- адгезионная сила на границе контакта волокно-матрица (т.е. сила поверхностного натяжения поверхности контакта) показана на следующей схеме:



Рисунок 6.4 - Схема распределения сил, обеспечивающих условие глобального равновесия ячейки периодичности

Подставляя в (6.46) определения сил (6.47)-(6.50), получим:

$$\frac{A_{mf}}{(h_m + h_f)} = \frac{P_{cb}}{\varepsilon_{cb}} - E_f \varphi - E_m (1 - \varphi) \quad (6.51)$$

Таким образом, зная среднестатистическое расстояние между волокнами  $2(h_m + h_f)$ , предельное растягивающее напряжение  $p_{cb}$ , приложенное к композиту, предельную среднюю деформацию композита  $\varepsilon_{cb}$  при напряжении  $p_{cb}$ , относительную объемную долю волокон  $\varphi$  в композите, а также заранее определённые модули Юнга волокна  $E_f$  и матрицы  $E_m$ , можно определить по экспериментальным данным и адгезионный модуль пары волокно-матрица.

$$A_{mf} = \left[ \frac{P_{cb}}{\varepsilon_{cb}} - E_f \varphi - E_m (1 - \varphi) \right] (h_m + h_f) \quad (6.52)$$

Адгезионные свойства исследуемой пары «рождаются» при изготовлении композита и во многом определяются качеством технологии изготовления образцов. Поэтому даже в одном образце локальные адгезионные свойства могут и, в общем случае будут, различными. Они должны зависеть от локальной степени загрязнения волокна, стабильности состава связующего, качества локальной пропитки и других технологических факторов.

## **6.7. Методика экспериментального определения величины адгезионного предела прочности**

В рамках методики экспериментального определения величины адгезионного модуля пары волокно-матрица  $A_{mf}$  предположим, что на некотором шаге нагружения произошло разрушение композита. Это событие можно истолковать в трех различных вариантах:

1. Произошло когезионное разрушение волокна, а затем и композита в целом.
2. Произошло когезионное разрушение матрицы, а затем и композита в целом.

3. Произошло разрушение адгезионных связей между волокном и матрицей (расслоение), а затем и композита в целом.

Отбор экспериментальных образцов можно осуществить следующим образом:

- если на микрофотографиях поверхности разрушения видны «голые» (без слоя матрицы) волокна или аккуратные отверстия в матрице от выдернутых волокон – образец разрушился из-за первоначального разрушения адгезионных связей между волокном и матрицей,

- если поверхность разрушения локально совпадает с поверхностью, нормальной к осям волокон, можно с уверенностью говорить, что произошло когезионное разрушение волокна или матрицы, при этом адгезионные связи между волокном и матрицей сохранились неразрушенными. Даже если разрушение проходило по матрице так, что можно различить отдельное волокно, его цилиндрическая поверхность будет не «голой», а покрытой слоем неразрушенной матрицы.

Таким образом, есть вполне логичный алгоритм отбора тех образцов, которые разрушились из-за низкой адгезионной прочности связей волокно-матрица.

Из соотношений (6.43) для отобранных образцов следуют три условия прочности:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{fb} \geq E_f \varepsilon_{sp} \\ \sigma_{mb} \geq E_m \varepsilon_{sp} \\ \sigma_{ab} = \frac{|A_{mf}|}{(h_m + h_f)} \varepsilon_{sp} \end{array} \right.$$

Последнее равенство дает возможность экспериментального определения величины адгезионного предела прочности  $\sigma_{ab}$  по известной критической средней деформации растяжения композита  $\varepsilon_{sp}$ , ранее определенному адгезионному модулю  $A_{mf}$  и среднестатистическому расстоянию между волокнами  $2(h_m + h_f)$ .

Вводя вместо пределов прочности предельные деформации получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{fb} \geq E_f \varepsilon_{sp} \\ \sigma_{mb} \geq E_m \varepsilon_{sp} \\ \varepsilon_{sp} = \frac{\sigma_{ab} (h_m + h_f)}{|A_{mf}|} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{fb} = \frac{\sigma_{fb}}{E_f} \geq \varepsilon_{sp} \\ \varepsilon_{mb} = \frac{\sigma_{mb}}{E_m} \geq \varepsilon_{sp} \end{array} \right. \quad (6.53)$$

Если до эксперимента известны предельные деформации отдельного волокна и чистой матрицы, то отбор образцов, разрушившихся путем расслоения, можно проводить на основании неравенств (6.53).

Таким образом, в этом разделе сформулированы практические рекомендации по отбору экспериментальных образцов, необходимых для определения адгезионных характеристик испытуемого волокнистого композита.

## **6.8. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов определения толщин граничных слоев эпоксидных матриц**

В настоящее время принято рассматривать межфазную границу наполнитель-матрица как многослойную, состоящую из граничного слоя матрицы и граничного слоя волокна, составляющих межфазный слой.

С использованием разработанных в главе 6 математических моделей напряженно-деформированного состояния ПКМ и на основании результатов микроструктурных исследований их строения (рисунки 4.4. – 4.7) было проведено сравнение полученных теоретических и экспериментальных результатов определения геометрии межфазных слоев. Погрешность теоретической оценки, например толщины этих слоев, определялась относительно экспериментальной, которая принималась за 100%. Из данных

таблицы 6.2 видно, что наименьшая величина погрешности составила 2.4%, наибольшая – 15.5%.

Таблица 6.2

Результаты теоретических и экспериментальных исследований толщин граничных слоёв углепластиков

Значения толщин граничных слоёв, мкм	Теоретический расчет по моделям		Эксперимент	Погрешность, %
	Модель 2	Модель 3		
Углеродное волокно AS-4 / связующее ЭДТ-10				
Толщина граничного слоя матрицы	1,615	2,710	2,8	2,37
Толщина граничного слоя, волокна	0,015	0,025		
Углеродное волокно AS-4 / связующее RTM-6				
Толщина граничного слоя матрицы	1,609	2,684	2,3	15,53
Толщина граничного слоя, волокна	0,023	0,039		
Углеродное волокно T-700 / связующее M-21				
Толщина граничного слоя матрицы	1,590	2,691	2,5	7,41
Толщина граничного слоя, волокна	0,017	0,029		

Сопоставление экспериментально измеренных толщин граничных слоев эпоксидной матрицы с определенными по разработанным математическим моделям, свидетельствует о хорошей точности расчета геометрии межфазных слоев в углепластике.

Разработанные расчетные модели позволяют определить не только толщину граничного слоя в матрице, но и в объеме волокна. Не смотря на то, что толщины этого слоя составляют 1-1.5% от толщин «матричного» (см. таблицу 6.2), его не стоит считать производным математического формализма. Толщины порядка десятков нанометров близки как к диаметру микрофибрилл оболочки высокомодульных углеродных волокон, так и к толщинам разделяющих эти микрофибриллы прослоек аморфного углерода. Можно предположить, что не только волокно формирует граничный слой полимерной матрицы, но и матрица активно влияет на структуру приповерхностного граничного слоя волокна. Естественно, что это влияние по интенсивности на порядки уступает влиянию волокна на матрицу. Подобное заключение, конечно же, требует экспериментальной проверки. Однако, нельзя априори отрицать взаимность влияния на микроструктуру двух конденсированных физических тел, приведенных в плотный контакт, тем более, что в результате этих исследований технологи могут получить ещё один инструмент для повышения адгезии в ПКМ

### **6.9. Определение резерва прочности углепластиков за счет повышения адгезии волокна к матрице**

На примере композита КМУ-4э-2м (разработка ВИАМ) рассмотрены экспериментально определенные упругие и прочностные характеристики

углепластика и его компонентов (наполнитель – лента ЭЛУР- 0,08П, матрица на основе связующего ЭНФБ-2М), приведенные в таблице 6.3.

Таблица 6.3

Механические характеристики углепластика КМУ-4э-2м и его компонентов

<b>Характеристики углепластика КМУ-4э-2м</b>		
Предел прочности при растяжении МПа	$\sigma_{cb}$	1100
Модуль упругости при растяжении ГПа	$E_c$	135
Предельная деформация		0,008
<b>Характеристики углеродных волокон ленты ЭЛУР-П 0,08</b>		
Предел прочности волокна при растяжении, МПа	$\sigma_{fb}$	2820
Модуль упругости волокна при растяжении, ГПа	$E_f$	235
Предельная деформация		0,012
<b>Характеристики матрицы – ЭНФБ-2М</b>		
Предел прочности при растяжении, МПа	$\sigma_{mb}$	84
Модуль упругости при растяжении МПа	$E_m$	2800
Предельная деформация		0,030

Из данных таблицы 6.3, следует, что, как правило, углепластик не является равнопрочными по модам «разрушение волокна» и «разрушение адгезионного контакта волокно-матрица». Из литературных данных [22] известно, что в ПКМ не удастся полностью реализовать прочность армирующих компонентов, в том числе и углеродных волокон.

Максимум предела прочности углепластика достигается, если он равнопрочен для всех трех существенных возможных мод разрушения:

1. Разрушение адгезионного контакта волокно-матрица (отслоение).
2. Когезионное разрушение волокна
3. Когезионное разрушение матрицы

Т.е. имеет место равенство предельных деформаций всех компонентов системы (композита):  $\varepsilon_{cb} = \varepsilon_{ab} = \varepsilon_{fb} = \varepsilon_{mb}$ . Умножая выражение модуля композита на предельную деформацию, с учетом уравнений закона Гука получим:

$$\sigma_{cb} = \sigma_{mb} (1 - \varphi) + \sigma_{fb} \varphi + \sigma_{ab} = \sigma_{cb}^{afm} \quad (6.54)$$

Здесь введено обозначение максимально возможного предела прочности композита, равнопрочного относительно всех трех мод разрушения:  $\sigma_{cb}^{afm}$ . Верхние индексы показывают индексы равнопрочных мод.

Если равнопрочность обеспечивается только по двум модам  $\varepsilon_{cb} = \varepsilon_{fb} = \varepsilon_{ab}$ , то аналогично можно получить:

$$\sigma_{cb}^{af} = \sigma_{cb}^{afm} - E_m (\varepsilon_{mb} - \varepsilon_{cb}) (1 - \varphi) \quad (6.55)$$

Здесь введено обозначение предела прочности композита, равнопрочного относительно двух мод разрушения:  $\sigma_{cb}^{af}$ . Верхние индексы показывают индексы равнопрочных мод.

Наконец, если композит не равнопрочный, и спроектирован без учета адгезии волокна к матрице, его предельная деформация, как правило, меньше предельной деформации как волокна, так и матрицы. С точки зрения развиваемого в данной работе подхода в таких случаях следует полагать, что предельная деформация композита равна предельной деформации поверхности контакта волокно-матрица, при которой начинается отслоение:  $\varepsilon_{cb} = \varepsilon_{ab}$ .

Аналогично предыдущим выкладкам, получим выражение для предела прочности в этом случае:

$$\sigma_{cb}^a = \sigma_{cb}^{af} - E_f (\varepsilon_{fb} - \varepsilon_{cb}) \varphi \quad (6.56)$$

Следовательно, резерв прочности углепластика, реализуемый в случае управления адгезией волокна к матрице, можно оценить следующим образом:

$$\frac{\sigma_{cb}^{af} - \sigma_{cb}^a}{\sigma_{fb}} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{ab}}{\varepsilon_{fb}}\right) \varphi \quad (6.57)$$

Расчет прочности композита КМУ-4э-2М, исходя из равнопрочности относительно двух выбранных выше мод разрушения, позволяет оценить нереализованный резерв его прочности:

$$\frac{\sigma_{cb}^{af} - \sigma_{cb}^a}{\sigma_{fb}} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{ab}}{\varepsilon_{fb}}\right) \varphi = \left(1 - \frac{0,0081}{0,0120}\right) * 0,6 = 0,195$$

$$\sigma_{cb}^{af} = \sigma_{cb}^a + \sigma_{fb} \left(1 - \frac{\varepsilon_{ab}}{\varepsilon_{fb}}\right) \varphi = 1100 + 2820 * 0,195 = 1650 \text{ [МПа]}$$

Таким образом, управлением адгезией матрицы к волокну можно повысить прочность данного углепластика почти на 20%, не переходя к разработке принципиально новых материалов.

### 6.10. Расчет углепластиков на растяжение с учетом адгезии волокна к матрице

При выводе «адгезионного» обобщения формулы Фойхта, было установлено, что:

$$E_c = E_f \varphi + E_m (1 - \varphi) + \frac{A_{mf}}{H} \quad (6.58)$$

$A_{mf}$  - адгезионный модуль пары волокно-матрица,  $2H$  - расстояние между волокнами (для данного композита  $H = 6,67 \text{ мкм}$ ).

Из формулы (6.52) следует:

$$A_{mf} = [E_c - E_f \varphi - E_m (1 - \varphi)] H \quad (6.59)$$

В работе [134] приведено уравнение закона Гука для «адгезионного напряжения»:

$$\sigma_a = \frac{|A_{mf}|}{H} \varepsilon_a \quad (6.60)$$

С точки зрения классической теории композитов [22], можно определить параметры композита. Так, с учетом численных значений свойств углепластика КМУ-4э-2М (табл. 6.3) рассчитаны:

- относительная объемная доля волокна:

$$\varphi = \frac{(E_c - E_m)}{(E_f - E_m)} = 0.57 \quad (6.61)$$

- запасы прочности волокна:

$$n_f = \frac{\sigma_{fb}}{(E_f \sigma_{cb} / E_c)} = 1.48 \quad (6.62)$$

- запасы прочности матрицы:

$$n_m = \frac{\sigma_{mb}}{(E_m \sigma_{cb} / E_c)} = 3.70 \quad (6.63)$$

Отсюда следует, что при разрушении композита волокно и матрица в соответствии с экспериментальными данными, полученными для волокон и матрицы, ещё не разрушены. Тот же вывод можно сделать, сравнивая предельные деформации композита  $\varepsilon_{cb} = \sigma_{cb} / E_c$ , волокна  $\varepsilon_{fb} = \sigma_{fb} / E_f$  и матрицы  $\varepsilon_{mb} = \sigma_{mb} / E_m$ .

Формально этот факт можно объяснить не удовлетворительной адгезией волокна к матрице. Так с учетом численных значений механических характеристик углепластика КМУ-4э-2М (табл. 6.3) его адгезионные свойства имеют следующие величины:

- параметр  $A_{mf} / H$  :

$$\frac{A_{mf}}{H} = E_c - E_f \varphi - E_m (1 - \varphi) = 600 \text{ МПа} \quad (6.64)$$

- адгезионный модуль пары волокно-матрица  $A_{mf}$  :

$$A_{mf} = 4000 \text{ Па} \cdot \text{м} \quad (6.65)$$

- величина адгезионного напряжения:

$$\sigma_a = \frac{|A_{mf}|}{H} \varepsilon_{cb} = 5 \text{ МПа} \quad (6.66)$$

- напряжение, действующее в волокне при нагрузке, отвечающей пределу прочности композита:

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_{cb} = 1900 \text{ МПа} < 2820 \text{ МПа} \quad (6.67)$$

- напряжение, действующее в матрице при нагрузке, отвечающей пределу прочности композита:

$$\sigma_m = E_m \varepsilon_{cb} = 23 \text{ МПа} < 84 \text{ МПа} \quad (6.68)$$

Таким образом, напряжения, как в волокне, так и в матрице, а момент разрушения композита оказались существенно ниже их предельных значений (2820 МПа и 84 МПа соответственно) Тот же вывод можно сделать, сравнивая предельную деформацию композита с предельными деформациями волокна и матрицы.

Если необходимо спроектировать равнопрочный по волокну и адгезии волокна к матрице углепластик, то предельные деформации волокна и поверхности контакта волокно-матрица должны быть равны. Умение управлять адгезионными свойствами поверхности контакта [134-136] позволяет добиться этого выбором продолжительности и температуры термоокисления волокон.

Так как в процессе термоокисления в общем случае меняются и предел адгезионной прочности, и адгезионный модуль, рассмотрим в качестве предельного случая вариант проектирования равнопрочного композита при фиксированном адгезионном модуле пары волокно-матрица, представленных рисунке 6.5. Все промежуточные варианты модификации волокна равноправны по сравнению с рассматриваемым предельным вариантом для достижения равенства предельных деформаций межфазного слоя и волокна. Результаты расчетов представлены в табл. 6.4 и на рисунке 6.5.

Таблица 6.4

Результаты математического моделирования прочности композита ( $\sigma_{cb}$ ) путем повышения адгезионной прочности ( $\sigma_{ab}$ ) при фиксированном адгезионном модуле ( $|A_{mf}|$ )

$\varepsilon_{cb}$	$\sigma_{cb}$ МПа	$ A_{mf} $ Па·м	$\sigma_f$ МПа	$\sigma_m$ МПа	$\sigma_a$ МПа	$\sigma_{fb}$ МПа	$\sigma_{mb}$ МПа	$\sigma_{ab}$ МПа
0,008	1100	47500	1920	23	58	2820	84	58
0,009	1220	47500	2120	25	64	2820	84	64
0,010	1350	47500	2350	28	71	2820	84	71
0,011	1490	47500	2590	31	78	2820	84	78
0,012	1620	47500	2820	34	85	2820	84	85

где:

$\varepsilon_{cb}$  - предельная деформация композита (безразмерная),

$\sigma_{cb}$  - предел прочности композита [МПа],

$|A_{mf}|$  - адгезионный модуль пары матрица-волокно [МПа·м],

$\sigma_f$  - напряжение в волокне при разрушении композита [МПа],

$\sigma_m$  - напряжение в матрице при разрушении композита [МПа],

$\sigma_a$  - адгезионное напряжение при разрушении композита [МПа],

$\sigma_{fb}$  - предел прочности волокна [МПа],

$\sigma_{mb}$  - предел прочности матрицы [МПа],

$\sigma_{ab}$  - адгезионный предел прочности [МПа].

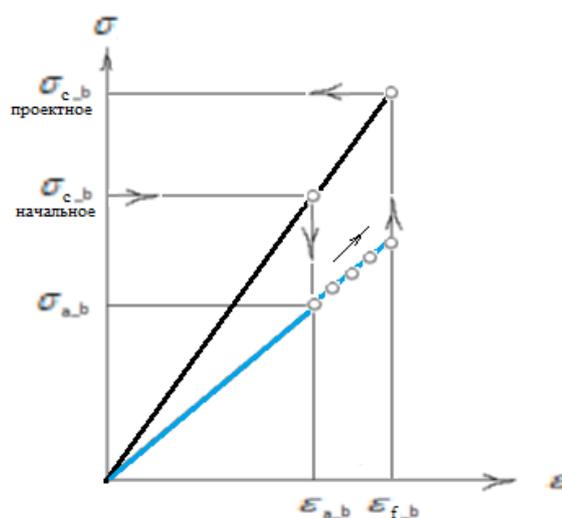


Рисунок 6.5 - Проектирование равнопрочного композита при фиксированном адгезионном модуле пары волокно-матрица.

На рис. 6.5 использованы следующие обозначения:

$\sigma_{c\_b}$  - предел прочности композита после повышения адгезии волокна к матрице;

матрице;

$\sigma_{c\_b}$  - начальный предел прочности композита;

$\sigma_{a\_b}$  - предел адгезионной прочности связей волокно-матрица,

$\varepsilon_{a\_b}$  - предельная деформация композита, при которой начинается отслоение волокна от матрицы,

$\varepsilon_{f\_b}$  - предельная деформация волокна.

Из рисунка 6.5 и таблицы 6.4 видно, что путем увеличения адгезионной прочности с 58 до 85 МПа, достигается рост прочности композита с 1100 МПа до 1620 МПа, а в конечном итоге - равнопрочный по модам «разрушение волокна» и «отслоение матрицы от волокна» углепластик.

В результате проведенных теоретических исследований, в рамках единой инженерной методики построены и изучены три математические модели композиционного материала последовательно возрастающей сложности. Показано, при каких условиях более сложные модели вырождаются в менее сложные, при этом отличие моделей определяется (в том числе) и наличием структуры межфазного слоя, образующегося на границе контакта фаз.

Установлено, что первая модель, не учитывающая адгезию волокна к матрице, приводит к традиционному результату – формуле Фойхта (правилу смеси) для модуля композита (6.5). Она не позволяет определить касательные напряжения и, как следствие, не дает возможность ставить и решать задачи прочности на моды разрушения, связанные со сдвигом. Вторая модель приводит к обобщению правила смеси в рамках классической теории упругости. Модуль Юнга композита определяется из соотношения (6.18)-(6.19), имеющего вид формулы Рейсса для трех фаз: волокна, матрицы и межфазного слоя. В предельном случае бесконечно длинных волокон полученное соотношение вырождается в формулу Фойхта. В этой модели напряженно-

деформированное состояние уже не однородно, что является ее достоинством. Это позволяет ставить и решать задачи прочности для мод разрушения с учетом сдвига. Появление третьей фазы – межфазного слоя - является следствием Модели-2, её механические свойства полностью определяются свойствами исходных фаз в соотношениях (6.18) и (6.19). Однако и вторая модель также не учитывает адгезию волокна к матрице.

Третья, разработанная в диссертационной работе модель в соответствии с (6.32), позволяет прогнозировать возможность увеличения жесткости реального композита до величин, превышающих предельные, предписанные в рамках классической теории «вилкой» Фойхта-Рейсса. Разработанная модель вводит в рассмотрение дополнительные физические параметры фаз – адгезионные модули, являющиеся неклассическими с точки зрения традиционной механики сплошной среды. В рамках этой модели граничные слои, межфазный слой в целом, его геометрические и механические свойства уже не определяются через классические параметры фаз, а зависят от неклассических параметров в соответствии с соотношениями (6.33). Показана возможность расчета механических свойств композита равнопрочного по модам «разрушение волокна» и «отслоение матрицы от волокна». Объяснено противоречие, возникающее при сравнении предельных деформаций композита и его компонентов в рамках классических представлений теории композитов, в которой не учитывается адгезия волокна к матрице. Обнаруженный факт пониженной прочности существующих волокнистых композитов должен стимулировать постановку и проведение экспериментальных работ по исследованию механических свойств полимерных матриц на микроуровне.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 углепластиков.

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 рассеивания 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,

заклученных в дисперсионную среду, а их объемная концентрация составляет 40 ÷ 58 об.% в зависимости от состава эпоксидного связующего.

6. Разработаны и оптимизированы режимы термоокислительной обработки УВ (температура – 600 ÷ 700 °С и время – 10 ÷ 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 ( $\sigma_{ab}$ ).

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 УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

БЭТ – Брунауэра – Эммета - Тэллера метод

ВИАМ – Всероссийский институт авиационных материалов

ДМА – динамический механический анализатор

ДСК – дифференциальный сканирующий калориметр

КК – кислородсодержащие комплексы

КРС – комбинационное рассеяние света

МПа – мегапаскаль

ПАН – полиакрилонитрил

ПКМ – полимерный композиционный материал

RTM – ResinTransferMolding – метод пропитки под давлением

ПМЦ – парамагнитный центр

УВ – углеродное волокно

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

$d$  – диаметр волокна

$2H$  – расстояние между волокнами в монослое

$l$  – длина волокна

$\varphi$  – относительная объемная доля волокон в углепластике

$h_m$  – полутолщина слоя матрицы в эквивалентной слоистой ячейке периодичности

$h_{lm}$  – толщина граничного слоя матрицы

$E_m$  – модуль Юнга матрицы

$G_m$  – модуль сдвига матрицы

$A_m$  – адгезионный модуль поверхности матрицы

$\varepsilon_m$  – деформация матрицы

$a_m$  – параметр краевого эффекта матрицы

$\sigma_{m\_max}$  – максимальное осевое нормальное напряжение матрицы

$\sigma_{bm}$  – предел прочности на растяжение матрицы

$\tau_{m\_max}$  – максимальное касательное напряжение матрицы

$\tau_{bm}$  – предел прочности на сдвиг матрицы

$n_m$  – запас прочности матрицы

$h_f$  – полутолщина слоя волокна в эквивалентной слоистой ячейке периодичности

$h_{lf}$  – толщина граничного слоя волокна

$E_f$  – модуль Юнга волокна

$G_f$  – модуль сдвига волокна

$A_f$  – адгезионный модуль поверхности волокна

$\varepsilon_f$  – деформация волокна

$a_f$  – параметр краевого эффекта волокна

$\sigma_{f\_max}$  – максимальное осевое нормальное напряжение волокна

$\sigma_{bf}$  – предел прочности на растяжение волокна

$\tau_{f\_max}$  – максимальное касательное напряжение волокна

$\tau_{bf}$  – предел прочности на сдвиг волокна

$n_f$  – запас прочности волокна

$f_a$  – сила адгезионного взаимодействия волокна и матрицы

$\sigma_a$  – адгезионное напряжение

$\sigma_{ab}$  – предел адгезионной прочности поверхности контакта матрица-волокно

$b$  – ширина эквивалентной слоистой ячейки периодичности

$p$  – осевая нагрузка на ячейку периодичности, распределенная по её торцам

$u$  – осевая компонента вектора перемещений

$\sigma$  – осевые нормальные напряжения в ячейке периодичности

$\tau$  – касательные напряжения в ячейке периодичности

$x, y$  – декартовы координаты на ячейке периодичности

$E$  – локальный модуль Юнга ячейки периодичности

$G$  – локальный модуль сдвига ячейки периодичности

$\varepsilon$  – локальная деформация ячейки периодичности

$p_{cb}$  – предельное растягивающее напряжение ячейки периодичности

$\varepsilon_{cb}$  – предельная деформация ячейки периодичности

$E_c$  – модуль Юнга композита

$E_l$  – модуль Юнга межфазного слоя,

$A_{mf}$  – модуль адгезионной пары матрица-волокно

$L$  – лагранжиан

$A$  – работа внешних сил

$U$  – потенциальная энергия ячейке периодичности,

$\sigma_{cb}^{afm}$  – предел прочности композита, равнопрочного относительно всех трех мод разрушения

$\sigma_{cb}^{af}$  – предел прочности композита, равнопрочного относительно двух мод разрушения

$\sigma_{cb}^a$  – предел прочности композита, разрушающегося за счет отслоения матрицы от волокна

$\sigma_{cb}$  – начальный предел прочности композита

начальное

$\sigma_{cb}$  – предел прочности композита после повышения адгезии волокна матрице.

проектное

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ненахов, С. А. Аксиоматика теории адгезии / С. А. Ненахов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 3. – С. 55.
2. Ненахов, С. А.. Термины и определения / С. А. Ненахов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2007. – № 4. – С. 2 - 6.
3. Аморфное состояние // Физическая энциклопедия. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – С. 66.
4. Вакула, В. Л. Физическая химия адгезии полимеров / В.Л. Вакула, Л. М. Притыкин. – М. : Химия, 1984. – 224 с.
5. Притыкин, Л. М. Мономерные клеи/ Л. М Притыкин, Д. А Кардашов, В. Л. Вакула. – М. : Химия, 1988. – 176 с.
6. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров/ А. А. Берлин, В. Е. Басин. - М. : Химия, 1974. – 392 с.
7. Басин, В. Е. Адгезионная прочность / В. Е. Басин. – М. : Химия, 1981. – 208с.
8. Воюцкий, С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / - Изд-во научно-техн. литературы РСФСР, 1960. -244 с.
9. Воюцкий, С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров/ - М.: Химия, 1969. – 336 с.
10. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М. : Химия, 1982. – 400 с.
11. Wake, W. C. Adhesion and Formulation of Adhesives / W. C. Wake. // London: Applied Science Publishers, 1982. – 330 p.
12. Ли, Л.-Х. Адгезивы и адгезионные соединения / Л.-Х. Ли / пер. с англ. под ред. Л.-Х. Ли. – М. : Мир, 1988. – С. 8 – 48.
13. Зимон, А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1974. – 416 с.

14. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 304 с.
15. Рогинская, Г. Ф. Влияние химической природы олигомерных каучуков на фазовое равновесие в эпоксидно-каучуковых системах / Г. Ф. Рогинская, Г. Ф. Волкова, В. П. Волков, А. Е. Чалых, Н. Н. Авдеев, Б. А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. – Т. 21. А. - № 9– 1979. – С. 2111 – 2116.
16. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых – М. : Химия, 1979. – 304 с.
17. Wu, Souheng. Polymer Interface and Adhesion / Souheng Wu //New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1982. – P. 630.
18. Дерягин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М. : Наука, 1973. – 280 с.
19. Дерягин, Б. В. Адгезия /Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. – М. : Изд-во АН СССР, 1949. –244 с.
20. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей /А. Адамсон. пер. с англ. - М. : Мир, 1979. – 360 с.
21. Кулезнев В .Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А., Шершнев. - 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Колос, 2007. – 367 с.
22. Баженов, С. Л. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
23. Буланов, И. М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учебник для вузов / И. М. Буланов, В.В. Воробей. Учебник для вузов – М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998.–516 с.
24. Горбаткина, Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер волокно / Ю. А. Горбаткина – М. : Химия, 1987. – 192 с.
25. Горбаткина, Ю. А. О некоторых параметрах, определяющих прочность границы раздела в системах полимер-волокно / Ю. А. Горбаткина // Клеи. Герметики. Технологии.– 2008.– № 10.– С. 17 – 19.

26. Горбаткина, Ю. А. Адгезионная способность эпоксидианового олигомера, наполненного порошками оксида алюминия / Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, Т. М. Ульянова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006.– №11. – С. 18 – 23.
27. Горбаткина, Ю. А. Прочность границы раздела в соединениях дисперсно-наполненного эпоксидного связующего с волокном/ Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, А. С. Путятин, Т. М. Ульянова, Прочность границы раздела в соединениях дисперсно-наполненного эпоксидного связующего с волокном // Механика композитных материалов. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 3 – 14.
28. Горбаткина, Ю. А. Прочность эпоксидных стеклопластиков при сдвиге в широком диапазоне скоростей нагружения / Ю. А. Горбаткина, В. И. Солодилов, В. А. Сушенков// Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46. А. – № 6. – С. 1–7.
29. Горбаткина, Ю.А., Адгезия полимеров к волокнам. Дальнейшее развитие метода pull-out / Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева // Клеи. Герметики. Технологии.– 2009.– № 3.–С. 28 – 30.
30. Композиционные материалы: в 8 томах / под ред. Л. Браутмана, Р. Крока.Т.6: Поверхности раздела в полимерных композитах / под ред. Э. Плюдемана, пер. с англ. под ред. Г. М. Гуняева. – М.: Мир. 1978. – 294 с.
31. Hestenburg, R. B. Interfacial shear strength studies using the single-filament-composite test/ Pt II: A probability model and Monte Carlo simulation / R. B. Hestenburg, S. L. Phoenix // Polymer composites. – 1989. – Vol. 10.– № 5. – P. 389 – 408.
32. Pisanova, E. V. On the mechanism of failure in microcomposites consisting of single glass fibres in a thermoplastic matrix / E. V. Pisanova, S. F. Zhandarov // Composites Sci. Technol. – 1997. – Vol. 57. – P. 937 – 943.
33. Ulkem, I. The role of interactions at interfaces of glass-fiber reinforced composites / I. Ulkem, H. P. Shreiber // Composite Interfaces. – 1994. – Vol. 2, N 4. – p. 253 – 256.

34. Головкин, Г. С. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов / Г. С. Головкин, В. П. Дмитренко. – М.: РУСАКИ, 2005. – 472 с.
35. Литвинов, В. Б. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон / В. Б. Литвинов, Л. П. Кобец, М. С. Токсанбаев, И. С. Деев, Л. М. Бучнев // Композиты и наноструктуры. – 2011. – № 3. – С. 36 – 50.
36. Деев, И. С. Исследование микроструктуры и микрополей деформаций в полимерных композитах методом растровой электронной микроскопии / И. С. Деев, Л. П. Кобец // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. – Т. 65. – № 4. – С. 27 – 34.
37. Деев, И. С. Управление структурообразованием и фазовым составом полимерных матриц / И. С. Деев, И. Н. Лямина, Л. П. Кобец. – В кн.: Труды Второй международной научно-технической конференции «Полимеры, полимерные композиционные материалы». Барнаул, 3 – 4 окт. 2001 г. – Изд-во Алтайского гос. техн. университета им. И. И. Ползунова, 2001. – С. 82 – 94.
38. Деев, И. С. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе / И. С. Деев, Л. П. Кобец // Материаловедение, 2010. – № 5. – С. 8 – 16; № 6. – С. 13 – 18.
39. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учебник / А. А. Батаев. – Новосибирск: Изд. НГТУ. – 2002. – 384 с.
40. Александров, И.А. Исследование поверхностей разрушения углепластиков, изготовленных по расплавной и растворной технологиям / И. А. Александров, Г. В. Малышева, В. А. Нелюб и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 3. – С. 7 – 12.
41. Паталах, И. И. Композиционные материалы на основе углерода, упрочненные углеродным волокном / И. И. Паталах // М.: НИИТЭхим, 1991. – 32 с.
42. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. П. Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.

43. Портной, К. И. Структура и свойства композиционных материалов / К. И. Портной, С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.М. Чубаров. – М.: Машиностроение, 1979.– 255 с.
44. Перепелкин, К. Е. Текстильные материалы на основе углеродных волокон и методы определения их свойств / К. Е. Перепелкин – М.: НИИТЭхим, 1985.–50 с.
45. Перепелкин, К.Е. Структурные особенности высокоориентированных армирующих волокон и их влияние на предельные механические свойства / К. Е. Перепелкин // Механика композитных материалов. –1987. –№ 3. – С. 387 – 395.
46. Левит, Р. М. Электропроводящие химические волокна / Р. М. Левит – М.: Химия, 1986. – 200 с.
47. Юркевич, В. В. Технология производства химических волокон / В. В. Юркевич, Пакшвер А. Б. – М.: Химия, 1987. – С. 387 – 395.
48. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость/ С. Грег, Синг К. – М. : Мир, 1970. – 224 с.
49. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е перераб. и доп. / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
50. Де Бур, Я. Динамический характер адсорбции / Я. Де Бур /пер. с англ. под ред. В. М. Грязнова. – М.:Издательство, 1962. – 290 с.
51. Ferreri, A. C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy / A. C. Ferreri // Diamond and Related Materials. – 2002. – № 1. – P. 1053 – 1061.
52. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J. Robertson // The American Physical Society – 2000. – № 5.– P. 14095-14099.
53. Блюменфельд, Л. А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводинский, А. Г. Семенов // Изд-во СО АН СССР. – 1962. – 240 с.

54. Волга, В. И. Исследование температурных зависимостей концентрации и подвижности носителей заряда в углеродных волокнах на основе полиакрилонитрила / В. И. Волга, А. С. Котосонов, В. С. Тверской, Н. Н. Рябикина // Сб. «Структура и свойства углеродных материалов». М.: Металлургия. – 1984. – С. 56 – 62.
55. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства) / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
56. Рогинская, Г.Ф. Влияние химической природы олигомерных каучуков на фазовое равновесие в эпоксидно-каучуковых системах / Г. Ф. Рогинская, В. П. Волков., А. Е. Чалых, Н. Н. Авдеев, Б. А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. Т. 21. А.–№ 9. – 1979 – С. 2111 – 2116.
57. Релаксационные явления в полимерах / под ред. Г. И. Бартенева, Ю. В. Зеленева. – Л.: Химия, 1972. – 376 с.
58. Берлин, А. А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А. А.Берлин. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
59. Зиновьев, П. А. Оптимальное проектирование композитных материалов / П. А. Зиновьев, А. А. Смердов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006.– 103 с.
60. Думанский, А. М. Расчетно-экспериментальное исследование нелинейных свойств углепластика / А. М. Думанский, Л. П.Таирова, И. Горлач, Алимов М. А. // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2011. – № 5. – С. 91 – 97.
61. Бабаевский, П. Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций / П. Г. Бабаевский, С. Г. Кулик. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
62. Композиционные материалы: Справочник / под общ.ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
63. Партон, В. З. Механика упруго-пластического разрушения / В. З. Партон, Е. М. Морозов. – М.: Наука, 1985. – 504 с.

64. Колосов, Г. В. Об одном приложении теории функций комплексного переменного к плоской задаче математической теории упругости / Г. В. Колосов. – Юрьев.: Типография Маттисена, 1909. – 187 с.
65. Griffith, A. A. Theory of rupture, in Proceedings of the 1-th intern. Conf. on applied mechanics / A. A. Griffith – Delft, Holland, 1924. – 55 p.
66. Orowan, E. / E. Orowan // Welding Res. Suppl., 1955. – V. 20. – P. 1575.
67. Irwin, G.R. Fracture, Handbuch der Physik / G.R. Irwin Ed. S. Flugge – V. 6. – Berlin: Springer – Verlag, 1958– 551 P.
68. Полилов, А. Н. Критерии прочности полимерных волокнистых композитов, описывающие некоторые экспериментально наблюдаемые эффекты / А. Н. Полилов, Н. А. Татусь // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2008. – № 3. – С. 103 – 110.
69. Работнов, Ю. Н. Исследование прочности намоточных эпоксидных угле- и стеклопластиков при кручении, растяжении и поперечном изгибе / Ю. Н. Работнов, И. Н. Данилова, А. Н. Полилов, Т. В. Соколова и др. // Механика полимеров. – 1978. – № 2. – С. 219 – 225.
70. Работнов Ю. Н., Когаев В. П., Полилов А.Н., Стрекалов В. Б., Думанский А. М. Усталостная прочность однонаправленных углепластиков при растяжении под углом к направлению армирования // Механика композитных материалов. – 1985. – № 1. – С. 44 – 47.
71. Работнов, Ю. Н. Критерий межслойной прочности углепластиков при циклических нагрузках / Ю. Н. Работнов, В. П. Когаев, А. Н. Полилов, В. Б. Стрекалов // Механика композитных материалов. – 1982.– № 6. – С. 983 – 986.
72. Тарнопольский, Ю. М. Анализ распределения касательных напряжений при трёхточечном изгибе балок из композитов / Ю. М. Тарнопольский, И. Г. Жигун, В. А. Поляков // Механика полимеров. – 1977. – № 1. – С. 56 – 62.
73. Турусов, Р. А. Метод контактного слоя в адгезионной механике /

- Р. А. Турусов, Л. И. Маневич // Клеи. Герметики. Технологии. –2009. –№ 6. – С. 2 – 11.
74. Турусов, Р. А. Метод контактного слоя в адгезионной механике. Выдергивание волокна из матрицы / Р. А. Турусов, Л. И. Маневич // Клеи. Герметики. Технологии. –2009. –№ 11.– С. 2 – 14.
75. Гуняев, Г. М. Конструкционные углепластики/ Г. М. Гуняев, А. Ф. Румянцев, Т. Г. Сорина, И. П.Хорошилова.– М.: ВИАМ, Научно-технический сборник «Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков», 1994. – С. 211 – 219.
76. Гуняев, Г. М. Конструкционные полимерные угленанокомпозиты – новое направление материаловедения / Г. М. Гуняев, Л. В Чурсова, О. А. Комарова и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник.– 2011. – № 12.– С. 2 – 9.
77. Давыдова, И. Ф. Огнестойкие стеклопластики в конструкциях мотогондол двигателей самолетов / И. Ф. Давыдова, Н. С. Кавун // Все материалы. Энциклопедический справочник. –2011. –№ 7. – С. 16 – 25.
78. Давыдова, И. Ф. Термостойкие герметичные стеклотекстолиты / И. Ф. Давыдова, Н. С. Кавун // Все материалы. Энциклопедический справочник.– 2011. –№ 11.– С. 18 – 20.
79. Бунаков, В. А. Армированные пластики / В. А. Бунаков, Г. С. Головкин, Г. П. Машинская и др. / под ред. Г. С. Головкина, В. С. Семенова. – М.: Изд-во МАИ, 1997. – 404 с.
80. Гуняев, Г. М. Современные полимерные композиционные материалы / Г. М. Гуняев, Б. В. Перов Р. Е. Шалин. - М.: ВИАМ, Научно-технический сборник «Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков», 1994. – С. 187 – 197.
81. Давыдова, И. Ф. Новые стекло- и углепластики на основе термостойкого связующего/ И. Ф Давыдова, А. Е. Раскутин, Р. Р. Мухаметов. – В кн. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932 - 2007»: Юбилейн. науч.-техн. сб. / Под общ.ред. Е. Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2007. С. 285 – 289.

82. Дементьева, Л. А. Композиционные материалы клеевые на основе стеклянных и углеродных наполнителей / Л. А. Дементьева, А. А. Сереженков, Л. И. Бочарова и др. // Клеи. Герметики. Технологии. –2009. – № 1.– С. 24 – 26.
83. Демонис, И. М. Материалы ВИАМ в космической технике / И. М. Демонис, А. П. Петрова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. – № 6. – С. 2 – 9.
84. Постнов, В. И. Пути повышения технологичности и конструкционных свойств панелей интерьера самолета / В. И. Постнов, В.И. Петухов, С.В. Стрельников, К. В. Макрушин и др. // Известия Самарского науч. центра РАН. Спец. выпуск. Т. 1. – 2008. – С. 59 – 64.
85. Технология производства изделий и интегральных конструкций из композиционных материалов в машиностроении // Научные редакторы А. Г. Братухин, В. С. Боголюбов, О. С. Сироткин. – М.: Готика, 2003. – 516 с.
86. Тростянская, Е. Б. Тенденции применения и развития композиционных материалов в самолетостроении / Е. Б. Тростянская, Ю. А. Михайлин, С. В. Бухаров // Авиационная промышленность.– 2002.– № 2.– С. 18 – 22.
87. Пименов, Н. В. Полимерные композиционные материалы на основе углеродных тканых наполнителей и их гибридных модификаций / Н. В. Пименов, Л. Ф. Киркина, Ю. В. Антипов, А. А. Кульков. В кн.: Труды Международной конференции «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)». – Москва, 2003.– С. 275 – 280.
88. Дементьева, Л. А. Основные свойства, назначение, ассортимент и объём производства ПКМ на основе клеевых препрегов / Л. А. Дементьева, А. А. Сереженков, Л. И. Бочарова и др. // Материалы семинара в ЦДЗ «Клеевые препреги и композиционные материалы на их основе (КМКС, КМКУ): свойства, производство и применение». – М., 2010. – С. 34.
89. Дементьева, Л. А. Композиционные материалы клеевые на основе стеклянных и углеродных наполнителей / Л. А. Дементьева, А. А. Сереженков, Л.

- И. Бочарова, Л. И. Аниховская, Н. Ф. Лукина // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – № 1. – С. 24-26.
90. Дементьева, Л. А. Клеевые препреги / Л. А. Дементьева, А. А. Сереженков, Л. И. Бочарова, Л. И. Аниховская // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – № 1. – С. 14 – 16.
91. Коган, Д. И. Технология изготовления ПКМ способом пропитки плёночным связующим / Д. И. Коган, Л. В. Чурсова, А. П. Петрова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 6. – С. 25 – 29.
92. Нелюб, В. А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков / В. А. Нелюб, Д. В. Гращенко, Д. И. Коган, И. А. Соколов // Химическая технология. – 2012. – № 12. – С. 735 – 739.
93. Чурсова, Л. В. Плёночные связующие для RFI-технологии / Л. В. Чурсова, М. И. Душин, Д. И. Коган, Н. Н. Панина и др. // Российский химический журнал. Том LIV. Материалы для авиакосмической техники. – 2010. – С. 63 – 67.
94. Полежаев Ю. В. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: в 3-х т. – Т. 1. Прогнозирование и анализ экстремальных воздействий. / Ю. В. Полежаев, С. В. Резник, Э. Б. Василевский и др. / под ред. С. В. Резника. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 224 с.
95. Скороход, В. В. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: в 3-х т. – Т. 2. Передовые технологии производства / В. В. Скороход, Н. А. Никифоров, С. В. Резник и др. / под ред. С. В. Резника. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. – 296 с.
96. Келли, А. Высокопрочные материалы / А. Келли / пер. с англ. С. Т. Милейко. – М.: Мир. – 1976. – 264 с.
97. Мэттьюз, Ф. Композитные материалы / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. – М. : Техносфера. – 2004. – 408 с.

98. Swanson S. R. Failure of carbon/epoxy lamina under combined stress / S. R. Swanson, M. J. Messick, Z. Tian // *Journal of Composite Materials*. – 1987. – V. 21. – No. 7. – P. 619 – 630.
99. Овчинский, А. С. Процессы разрушения композиционных материалов: имитация микро- и макро механизмов на ЭВМ/ А. С. Овчинский. – М.: Наука, 1988. –228 с.
100. Белов, П. А. Теория идеальных адгезионных взаимодействий / П. А. Белов, С. А. Лурье // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2007. –Т. 13. –№ 4. – С. 519 – 536.
101. Белов П. А. Континуальная теория адгезионных взаимодействий поврежденных сред / П. А. Белов, С.А. Лурье // *Механика композиционных материалов и конструкций*. – 2009. Т. 15, №4. – С.610 – 629.
102. Gurtin, M. E. Acontinuumtheoryofmaterialsurface / M. E. Gurtin, A. I. Murdoch // *ArchiveforRationalMechanicsandAnalysis*. – 1975. –Т. 57.– P. 291–323.
103. Gurtin, M. E. Surface stress in solids. International / M. E. Gurtin, A.I. Murdoch // *Journal of Solids and Structures*. – 1978. –Т. 14.– P. 431–440.
105. Белов П.А. Теория сред с сохраняющимися дислокациями. О единой природе когезионных и адгезионных взаимодействий // *Сборник трудов Международной заочной научно-практической конференции / Актуальные вопросы образования и науки. Россия, Тамбов. – 2013. Ч.9. – С.16-26.*
106. Белов, П.А. Математические модели дискретных сред / П.А. Белов, С.А. Лурье. – *PalmariumAcademicPublishing/ Германия*. 2014. – 336 с.
107. Лурье, С.А. Математические модели механики сплошной среды и физических полей / С.А. Лурье, П.А. Белов. Изд-во ВЦ РАН. 2000. – 150 с.
108. Белов, П.А. Общая теория дефектов сплошных сред / П.А. Белов, С.А. Лурье // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2002. – Т.9. – № 4. С.471-484.

109. Белов, П.А. Теория сред с сохраняющимися дислокациями: обобщение модели Миндлина // Композиты и наноструктуры. 20011. – Т.3.– № 1. – С.24-38.
110. Poisson S. D. Memoire sur l'equilibre et du mouvement des corps elastiques // Memoires de l'Academie des sciences de Paris. — 1829. — V. 8. — P. 357 — 570.
111. Gibbs J. W., On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, in: The Collected Works of J. Willard Gibbs, (Longmans, Green & Co, New York, 1928), P. 55–353.
112. Горячева, И. Г. Итоги развития молекулярно-механической теории трения / И. Г. Горячева, М. Н. Добычин // Трение и износ. – 2008. – Т. 29. - № 4. – С. 327 – 337.
113. Goryacheva, I.G. Adhesive component of friction between rough surfaces / I.G. Goryacheva. Yu. Yu. Makhovskaya. In the collection: Proceedings of the World Tribology Congress III. - 2005. World Tribology Congress III, sponsors: ASME, Tribology Division, Society of Tribologists and Lubrication Engineers, STLE. Washington, D.C., 2005. – P. 241 – 242.
114. Горячева, И. Г. Моделирование трения на разных масштабных уровнях / И. Г. Горячева, Маховская Ю. Ю. // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – № 3 – 2010. – С. 100 – 110.
115. Лурье, С. А. Модели сплошных сред с обобщенной кинематикой. Свойства и некоторые приложения / С. А. Лурье, П. А. Белов, А. П. Орлов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 1996. - Т. 2. №2. – С. 90 – 110.
116. Gurtin, M. E. A continuum theory of elastic material surfaces / M. E Gurtin, A. I. Murdoch - Arch. Ration. Mech. Anal. – 57, 1975. – P. 291 – 323.
117. Белов, П. А. Адгезионная модель нанокompозита, армированного SWNT / П. А. Белов, А. В. Гордеев // Материаловедение. – 2013. – № 6. – С. 33 – 38.
118. Gurtin, M. E. Surface Stress in Solids / M. E. Gurtin, A. I. Murdoch // International Journal of Solids and Structures. – 1978. – 14(6). – P. 431–440.

119. Лурье, С.А. Вариационная модель неголономных сред / С.А. Лурье, П. А. Белов // Механика композитных материалов и конструкций. – 2011. Т.7.- 2. –С. 436 – 444.
120. Belov, P. A. Mechanical properties of graphene within the framework of gradient theory of adhesion. / P. A. Belov. In the book: ICCS 17, June 17 - 21, 2013, Porto, Portugal.
121. Нелюб, В. А. Характеристика межфазных слоев полимерных композиционных материалов / В. А. Нелюб // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. – № 6. – С . 23 – 25.
122. Нелюб, В. А. Оценка шероховатости поверхности углеродных волокон с помощью атомно-силового микроскопа / В. А. Нелюб, И. А. Александров // Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. – 2013. – № 4. – С. 22 – 25.
123. Нелюб, В. А. Параметрическая оценка геометрических характеристик поверхностного слоя углеродных волокнистых наполнителей / В. А. Нелюб // Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. – 2013. – № 10. – С. 22 – 28.
124. Нелюб, В.А. Влияние шероховатости поверхности углеродных волокон на свойства углепластиков / В.А. Нелюб, А.А. Берлин // Химические волокна. – 2014. – № 5. – С.30-35.
125. Nelub, V. A. The study of the influence of physic-chemical properties of the surface of carbon fibers by Raman spectroscopy / V. A. Nelub, L. P. Kobetz, G. V. Malischeva, P. A. Belov // Global Science and innovation, US, Chicago, May 21 – 22, 2014. – P. 263 – 268.
126. 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.
127. Кобец, Л. П. Исследование парамагнитного поглощения углеродных волокон и полимерных композитов на их основе / Л. П. Кобец, В. А. Нелюб, П. А. Белов В кн.: Труды междунар. научно-практической конференции

«Актуальные вопросы образования и науки» Россия. Тамбов. 30 дек. 2013. – С.64-73.

128. Тянь, Л. С. Исследование взаимодействия наполнителя со связующим в углепластиках / Л. С. Тянь, В. С. Самойлов, Ю. Е. Зусман, А. С. Фиалков // Химия твердого топлива. - 1975. – № 3. – С. 150 – 153.

129. 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.

130. Нелюб, В. А. Микроструктура отвержденных эпоксидных связующих // В кн.: Тезисы докладов междунар. научно-технической конференции. «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». Дзержинск, НИИПолимеров им. В. А. Каргина, 2013. – С. 54 - 55.

131. Реакции окисления углерода газами / под ред. Е. С. Головиной // М.: Иностр. лит. – 1963. – 360 с.

132. 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.

133. Миронов, Ю.М. Исследование качества поверхности углеродных волокон / В. А. Нелюб, А. С. Бородулин, И В. Чуднов И. А. Буянов, и др. // Инженерный вестник. – 2012. – № 11. – С. 6.

134. Нелюб, В. А. Альтернативный pull-out эксперименту метод определения адгезионной прочности системы волокно-матрица. В кн.: Труды междунар. заочной научно-практической конференции «Актуальные вопросы образования и науки». Россия. Тамбов. 30 дек. 2013. – С. 89-92.

135. Нелюб, В. А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламинеции за счет управления адгезией волокна к матрице / В. А. Нелюб, П. А. Белов // Новости материаловедения. Наука и техника, 2013. №5. С.3.

136. Белов, П. А. Управление адгезией поверхности углеволокна временем процесса термоокисления / П. А. Белов, О. В. Зайцев, Л. П. Кобец, В. А. Нелюб. В кн.: Материалы Всеросс. научн. Интернет-конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты новых высокоэффективных материалов». Казань.

29 окт. 2013. – С. 41.

137. Нелюб, В. А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламинеции путем управления адгезией углеродного волокна к эпоксидной матрице. В кн.: Материалы Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием. Казань. 29 окт. 2013. – С. 108 – 109.

ПРИЛОЖЕНИЯ: Акты и заключения о внедрении результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ  
директор ООО «Ниагара»  
А.П. Белоглазов



«август» 2014 г.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**  
о внедрении научных разработок Нелюб В.А.

ООО «Ниагара» совместно с научно-образовательным центром при МГТУ им. Н.Э. Баумана с марта 2013 г. по настоящее время проводит работы по совершенствованию технологии производства изделий из углепластиков.

В ходе внедрения нового метода выбора тканых наполнителей, одновременно решалась задача по совершенствованию инфузионных технологий производства изделий из углепластиков. По данным технологиям были изготовлены комплекты углепластиковой арматуры, разработанной ООО «Ниагара» (Патент РФ на изобретение № 2405091).

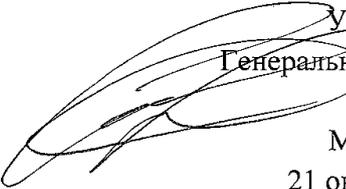
Под руководством Нелюб В.А. были выполнены и внедрены следующие научные разработки: комплексный метод оценки морфологии и химической активности углеродных волокон и тканей и метод микроструктурного анализа характеристик межфазного слоя эпоксидная матрица-углеродное волокно.

Внедрение результатов позволило:

- оценить дефектность используемых марок углеродных лент, тканей и волокон;
- определить количественные критерии выбора качественных углеродных волокон, лент и тканей;
- оценить влияние операции термоокисления на свойства углеродных волокон и углепластиков на их основе;
- повысить на 15-35% прочность изделий из углепластиков при растяжении и изгибе.

Главный технолог ООО «Ниагара»

В.И. Елистратов

 УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный Директор  
ООО «НЦК»  
М.А. Столяров  
21 октября 2014 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

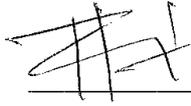
о реализации результатов диссертационной работы Нелюб В.А.  
на тему «Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с  
регулируемым адгезионным взаимодействием»

Нелюб В.А. сотрудничает с Обществом с ограниченной ответственностью «Нантехнологический центр композитов» (ООО «НЦК») с 2012 г. в качестве консультанта в разработке конструкторско-технологического решения ламели для внешнего усиления железобетонных конструкций и отладки технологии производства данной продукции. Особый интерес представляет, разработанная В.А. Нелюб методика селекции углеродных волокон по критерию добротности, который представляет собой долю аморфной фазы на поверхности углеродного волокна. Проведенные на нашем предприятии на участке пултрузии испытания образцов однонаправленных углепластиков на основе углеродных волокон марок Toray T700, и связующего марки Epotec YDL 680, которые используются на нашем предприятии, показали эффективность предлагаемой методики.

Прочность углепластиков на основе волокон, для которых относительная доля аморфной фазы составила более 0,5 была выше, чем для углепластиков с более низким содержанием аморфного углерода. При непосредственном участии Нелюб В.А. были проведены работы по изготовлению методом пултрузии ламелей для внешнего усиления железобетонных конструкций и проведены их испытания на растяжение и на изгиб.

В течение 2012-2014 гг. при непосредственном участии Нелюб В.А. было изготовлено несколько партий ламелей. Использование углеродных волокнистых наполнителей, предварительно отобранных по методике Нелюб В.А. позволило повысить прочность ламели на растяжение и изгиб на 25-30%.

Начальник технологического отдела  
ООО «НЦК»

 /P. Raj/



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор-

Главный конструктор

ОАО НПО «ОКБ им. М.П. Симонова»

Гомзин А.В.

2014 г.

## А К Т

## о внедрении результатов работы Нелюб В.А.

Комиссия в составе: председатель – Лачугин В.А. (Зам. Генерального директора)

Члены комиссии: Луканкин С.А., директор ИЦ «КАИ-Композит»

Павлов А.В., главный технолог

Канеев Т.К., ведущий специалист

составила настоящий акт по определению результатов фактического внедрения работы Нелюб В.А.

Работы по внедрению нового метода выбора углеродных волокон при создании углепластиков проводилась в отделе главного технолога и на опытном производстве ОАО НПО «ОКБ им. М.П. Симонова» в период с июня 2013 года по сентябрь 2014 года и состояли из следующих этапов:

- передачи в МГТУ им. Н.Э. Баумана образцов углеродных волокон Porcher 3692 и Porcher 3606 для их исследований по критериям шероховатости, количества парамагнитных центров на поверхности углеродного волокна, долей аморфной и кристаллической фаз;
- селекция углеродных волокон в соответствии с рекомендациями, изложенными в диссертационной работе Нелюб В.А.;
- изготовление стандартных образцов углепластиков;
- проведение механических испытаний;
- изготовление воздушной мишени «Дань-М».

Положительный эффект от использования предлагаемого метода селекции заключается в повышении прочности при межслойном сдвиге на 27-30%. Данный метод селекции углеродных наполнителей использован при выборе материалов для использования в несущих конструкциях крыла и оперения.

К преимуществам данного метода селекции углеродных волокон относятся их простота, поскольку разработанная в диссертационной работе Нелюб В.А. методика позволяет проводить экспресс анализ качества используемых углеродных наполнителей (тканей, лент, волокон).

## Подписи членов комиссии

- |    |  |                   |
|----|--|-------------------|
| 1. |  | / В.А. Лачугин /  |
| 2. |  | / Лукашкин С.А. / |
| 4. |  | / Павлов А.В. /   |
| 3. |  | / Канеев Т.К. /   |

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

Группы компаний «МАШСПЕЦСТРОЙ»

Шаклеин О.В.

14.09.2014

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

о реализации результатов диссертационной работы Нелюб В.А.  
на тему «Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с  
регулируемым адгезионным взаимодействием»

Нелюб В.А. сотрудничает с ООО «ПОТОК-М» с 2012 г. в качестве ответственного исполнителя проекта «Разработка конструкторско-технологического решения и организации опытного производства изогридных опор». Данные опоры являются уменьшенным до 3270x132x60 мм макетом опор ЛЭП 20 кВ.

Особый интерес представляет разработанная В.А. Нелюб методика селекции углеродных волокон по критерию добротности, который представляет собой долю аморфной фазы на поверхности углеродного волокна. На участки намотки были изготовлены кольцевые образцы при использовании углеродных волокон марки PX 35050 Zoltek и эпоксидного связующего горячего отверждения и после их отверждения проведены механические испытания. Прочность углепластиков на основе волокон, для которых относительная доля аморфной фазы составляла более 0,5 была выше, чем для углепластиков с более низким содержанием аморфного углерода.

При непосредственном участии Нелюб В.А. были проведены работы по изготовлению методом намотки двух изделий и проведены их испытания на жесткость методом заделки одного конца опоры и замеров прогиба от нагрузки, прикладываемой к противоположному концу. Использование углеродных волокнистых наполнителей, предварительно отобранных по методике Нелюб В.А., позволило повысить прочность на 28%.

Начальник ОТК

Бузмаков К.А.

Открытое акционерное общество  
«Научно-исследовательский институт  
конструкционных материалов  
на основе графита «НИИГрафит»



Joint Stock Company  
«Research Institute of Graphite –  
Based Materials  
«NIIGRAFIT»

ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

27.08.2017 № 223-02/1084

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Заместителю Директора  
Инжинирингового научно-  
образовательного центра «Новые  
материалы, композиты и  
нанотехнологии» МГТУ им. Н.Э.  
Баумана  
(совместно с ФГУП ГНЦ «ВИАМ»)  
И.В. Чуднову  
E-mail: ich@emtc.ru

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

об использовании результатов диссертации Нелюба В.А.  
на тему: «**ВЫСОКОПРОЧНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ЭПОКСИДНОЙ  
МАТРИЦЕ С РЕГУЛИРУЕМЫМ АДГЕЗИОННЫМ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**»

Комиссия в составе: зам. директора П.Г. Елизарова, начальника отдела разработки углеродных волокон Л.М. Бучнева, руководителя проекта Г.В. Чеснокова, составила настоящее заключение о том, что при разработке технологии производства арочных элементов были использованы результаты диссертационной работы Нелюба В.А. в части применения нового метода селекции углеродных тканей.

Наибольшие сложности при использовании разработанного Нелюбом В.А. метода возникли при селекции углеродных тканей по критерию количества парамагнитных центров. Проблемы были связаны с отсутствием на нашем предприятии соответствующего оборудования, которое бы позволило оценить количество парамагнитных центров на поверхности ткани. На передачу образцов углеродных тканей и оценку их свойств по методу, предложенному в диссертационной работе Нелюба В.А., уходило много времени. По моему мнению, было бы целесообразно оценку химической активности углеродных тканей, а также данные по их шероховатости и добротности проводить на предприятиях-изготовителях углеродных тканей.

Проведенные испытания в течение 2013-2014 гг. на образцах и опытных партиях арочных элементов показали, что данный метод позволяет получать хорошие результаты, поскольку после селекции прочность углепластиков увеличивается до 20 % при растяжении и до 30 % при межслойном сдвиге.

Открытое акционерное общество  
«Научно-исследовательский институт  
конструкционных материалов  
на основе графита «НИИГрафит»



Joint Stock Company  
«Research Institute of Graphite –  
Based Materials  
«NIIGraphit»

ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

При наличии соответствующего оборудования, предлагаемый Нелюбом В.А. метод отличается простотой и универсальностью, что позволяет его широко использовать на предприятии на этапе выбора материала при производстве изделий из углепластиков.

Зам. директора ОАО «НИИГрафит»

П.Г. Елизаров

Начальник отдела разработки  
Углеродных волокон

Л.М. Бучнев

Руководитель проекта

Г.В. Чесноков

