

С. В. Котомин^{а,б}, И. М. Обидин^{б,в}, Е. А. Павлючкова^{б,г}*

^аМосковский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Россия

^бИнститут нефтехимического синтеза Российской академии наук, Москва, Россия

^вРХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

^гМИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия

РАСЧЕТ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН С ПОЛИМЕРАМИ ПО МЕТОДУ “ПЕТЛИ”

S. V. Kotomin^{}, I. M. Obidin, and E. A. Pavluchkova*

ADHESIVE BOND STRENGTH CALCULATION OF REINFORCING FIBERS WITH POLYMERS BY THE “LOOP” METHOD

Keywords: adhesive strength, fibers, reinforced plastics

The method of evaluation the adhesion strength for the fiber-polymer bond by pulling a thread from the adhesion cell formed by a loop tightened into a knot allows one to determine the adhesion of different types of reinforcing fibers to various thermosetting and thermoplastic polymer matrices. When tightening a knot from the loop covering the tested thread, the contact pressure required in the area of adhesion joint is ensured. The geometric model was developed to determine the contact area in the adhesion cell of this type. When calculating the contact area, the thickness (linear density) of the threads forming the adhesion cell, as well as the density of the material is taken into account. The influence of pressure and time of the contact of the fiber surface with the thermoplastic melt, as well as the melt temperature and content of nanodispersed fillers on the adhesive strength is shown.

Ключевые слова: прочность адгезионная, волокна, пластики армированные

Метод оценки адгезионной прочности связи волокно—полимер вытягиванием нити из адгезионной ячейки, сформированной из

* Автор, с которым следует вести переписку: svk@ips.ac.ru
Corresponding author: svk@ips.ac.ru

затянутой в узел петли, позволяет определять адгезию различных типов армирующих нитей и жгутов как к терморезактивным, так и к термопластичным матрицам. При затягивании узла из петли, охватывающей испытываемую нить, обеспечивается необходимое контактное давление в зоне адгезионного соединения. Разработана геометрическая модель, с помощью которой определена площадь контакта в адгезионной ячейке такого типа. При расчете площади учитывается толщина (линейная плотность) нитей, формирующих адгезионную ячейку, а также плотность материала. Показано влияние на адгезионную прочность давления и времени контакта поверхности волокна с расплавом термопласта, а также температуры расплава и содержания нанодисперсных наполнителей.

Введение

Методы исследования прочности адгезионной связи. Прочность адгезионной связи волокно—полимерная матрица характеризует эффективность распределения нагрузки на армирующие волокна в пластиках до их разрушения или отслоения от матрицы, поэтому изучению адгезии волокон в армированных пластиках уделяется большое внимание [1]. Наиболее высокие результаты при армировании достигаются при ориентации волокон в направлении растягивающих напряжений.

Адгезионная прочность полимеров к волокнам, а также прочность при сдвиге пластиков, армированных непрерывными волокнами, существенно зависит от напряженно-деформированного состояния соединения, а её оценка — от способа испытания и метода расчета, что детально обсуждается в трудах по адгезионной механике [2].

Существует несколько методов оценки прочности адгезионной связи волокон с полимерной матрицей. Наибольшее распространение получили различные варианты вытягивания (сдвига) моноволокна из микроблока полимера (в англоязычной литературе метод называется pull-out) [3]. Определяемое при этом значение сдвигового напряжения τ_{AC} , при котором происходит отделение нити от матрицы, характеризует прочность адгезионной связи. Для испытания образцов по этому методу разработаны различные виды адгезиометров. Фирма Textchno (Германия), например, предлагает установку Fimabond для изготовления образцов и проведения испытаний как с терморезактивными, так и с термопластичными связующими [4]. Использование подобного оборудования облегчает эксперимент, особенно для хрупких и тонких углеродных нитей. Формирование адгезионного соединения поверхности нити с полимером во всех известных адгезиометрах происходит при свободном контакте нити с жидким связующим без давления, и определение площади контакта требует дополнительного анализа.

Некоторые исследователи для формирования микроблока полимера на поверхности углеродной нити предлагают на нити завязывать узел из

термопластичного волокна с его последующим оплавлением [5] или же плавить гранулы термопласта непосредственно на поверхности нити [6]. Во всех подобных методиках создать давление в зоне контакта волокна с расплавом полимера также невозможно.

Методы “трех волокон”, конструкции из специальных измерительных ячеек, а также микрофрагментации и микротвердости [7—9] весьма трудоемки и требуют дополнительной оснастки для проведения испытания. Среди перечисленных методов микроиндентирование (push-out) выделяется возможностью использования образцов из реального композита. Но для проведения испытаний по этой методике необходима предварительная подготовка образцов в виде тонких пластинок, а характер нагружения армирующих волокон и характер разрушения адгезионного соединения принципиально отличаются от обычных условий работы армирующих волокон в композите. Под действием индентора на торец армирующей нити происходит её сжатие и выталкивание из матрицы вместо растяжения [9]. При проведении испытания необходимо прецизионное позиционирование индентора, а полученные экспериментальные результаты требуют достаточно сложной обработки. Определение таким методом значений τ_{AC} возможно для ограниченного типа волокон и не используется для обладающих низкой прочностью при сжатии и склонных к фибриллизации (расщеплению) арамидных волокон.

Волокна для армирования, как правило, используются в виде жгутов, поэтому практический интерес представляют и методики оценки величины τ_{AC} непосредственно для жгутов. Например, методика вытягивания жгута (комплексной нити) из блока связующего в виде керна (названная авторами [10] full pull-out) по процедуре близка к методу pull-out, для чего также требуется специальная оснастка для приготовления и испытания образцов. Усилие вытягивания в этом методе нормализуется по глубине погружения жгута в связующее. Но при подготовке образцов возможно изменение формы и размера зоны адгезионного взаимодействия вследствие капиллярного расклинивания (распушения) пучка элементарных нитей при погружении торца жгута в жидкое связующее.

В большинстве рассмотренных методов невозможно обеспечить и контролировать давление в зоне контакта волокна со связующим, необходимое для формирования прочного адгезионного соединения, что особенно важно для вязких расплавов термопластов. Результатов по измерению значений τ_{AC} , особенно углеродных, с термопластами в литературе крайне мало. В известных публикациях представлены в основном результаты изучения сдвигового напряжения τ_{AC} модельных систем со стальной проволокой [11].

В анизотропно-армированных пластиках содержание волокон достигает свыше 50% по объему, а толщина полимерной матрицы в межволоконном пространстве оказывается сопоставима с толщиной самих волокон. Поэтому представляется крайне важным изучать сдвиговое напряжение τ_{AC} именно для тонких полимерных слоев, а в зоне адгезионного взаимо-

действия необходимо создавать давление, без которого полного контакта поверхности волокна с вязкими расплавами термопластов достичь сложно. В большинстве перечисленных методов учесть эти факторы невозможно, и полученные значения τ_{AC} относятся к результатам отдельных модельных испытаний.

Метод вытягивания нити из петли. Относительно простым видом испытания, не требующим дополнительных приспособлений, является вытягивание волокна из адгезионной ячейки в виде узла, сформированного при затягивании петли, охватывающей испытываемую нить с полимером на поверхности [12—14]. При затягивании петли в узел вокруг испытываемой нити обеспечивается необходимое контактное давление в адгезионной области. Испытания образцов проводят на стандартных разрывных машинах. При испытании фактически происходит разрушение адгезионного соединения при сдвиге на поверхности не одной мононити, а множества элементарных волокон, контактирующих с полимером, так же, как и в упомянутом методе full pull-out [10], но ограниченной по площади шириной узла. Это позволяет сократить количество образцов для статистического учета разброса характеристик одиночных нитей. Данную методику применяли в СССР при исследовании адгезии арамидных волокон к эпоксидным связующим, например, в УкрНИИПМ (Донецк, Украина). Есть примеры и рекомендации для использования этой методики и для других терморезактивных связующих [15].

По данной методике рассчитывали величину τ_{AC} как усилие вытягивания жгута (пучка нитей) из адгезионной ячейки, отнесенное к линейной плотности испытываемого жгута, характеризующей толщину жгута. Площадь адгезионного контакта при этом не определяли, поскольку наибольший практический интерес в большинстве случаев представляет сравнение адгезии разных видов связующих к одному типу волокна или же изучение влияния на этот показатель поверхностной обработки волокон. Для термопластов методика позже была модифицирована таким образом, что узел затягивался на пленке, сформированной из расплава полимера, нанесенного на испытываемый жгут [16, 17].

Данную методику до настоящего времени использовали в основном при испытании адгезии арамидных волокон, поскольку хрупкие стеклянные и углеродные жгуты сложно затянуть в узел для формирования адгезионной ячейки. Также сложно было сравнить результаты, полученные для жгутов разной толщины (линейной плотности), поскольку площадь адгезионного контакта в узле зависит от этой толщины.

Цель настоящей работы — расширить и унифицировать применение методики “вытягивание из узла” для разных типов волокон и термопластичных матриц с учетом площади адгезионного контакта. Для этого было необходимо разработать модель для расчета площади адгезионного контакта в ячейке, сформированной в затянутом узле, охватывающим испытываемую нить, для нитей разного типа и толщины.

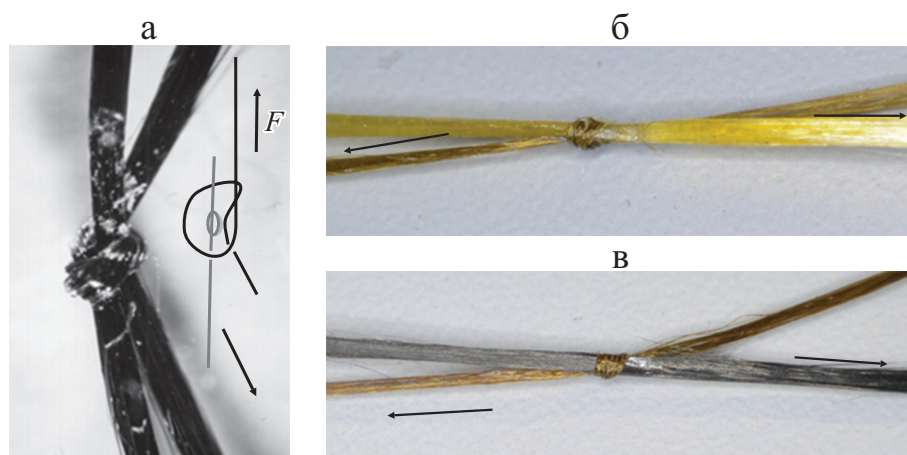


Рис. 1. Схема формирования узла при затягивании петли с усилием F и фотографии узла после испытаний нити Армос (а), стекложгута (б), углеродного жгута (в) (стрелки указывают направление и место растяжения).

Разработка модели адгезионной зоны в испытательной ячейке

Схема формирования адгезионной ячейки при затягивании узла из петли, охватывающей испытываемую нить, показана на рис. 1—а.

Каплю связующего (изначально термореактивного типа) наносят на нить в точку затягивания петли в узел. После этого проводят отверждение образца по необходимому температурному режиму. На микрофотографии (рис. 1—а) показан характер разрушения адгезионной связи волокно Армос—эпоксидное связующее, который, как видно, носит адгезионно-когезионный характер благодаря высокой адгезионной прочности волокон со связующим. Характер разрушения в случае стеклянных (рис. 1—б) и углеродных (рис. 1—в) волокон соответствует адгезионному типу разрушения.

Для термопластов затягивание узла вокруг нити, покрытой оболочкой полимера, проводят при температуре вязкотекучего состояния термопласта.

Для расчета площади адгезионного контакта жгутов в узле рассмотрим положение элементарных нитей, формирующих жгут, при охвате одного жгута петлей из другого. Каждый из двух жгутов, из которых формируется адгезионная ячейка, состоит из множества элементарных нитей (филаментов). В общем случае жгуты могут различаться материалом, толщиной и числом элементарных нитей. Как видно на фото 1—б и 1—в, охватываемая (центральная) нить при затягивании петли в зоне контакта принимает форму, близкую к цилиндрической, а охватывающая нить сплющивается в ленту.

Рассмотрим сечение центрального (охватываемого) жгута диаметром D в области контакта двух соседних филаментов диаметром d , расположенных на поверхности (рис. 2). При $D \gg d$ длина отрезка дуги L между точками касания двух соседних нитей с описывающей цилиндр окружностью приближается к длине прямой, соединяющей эти точки, и равна $\sim d$.

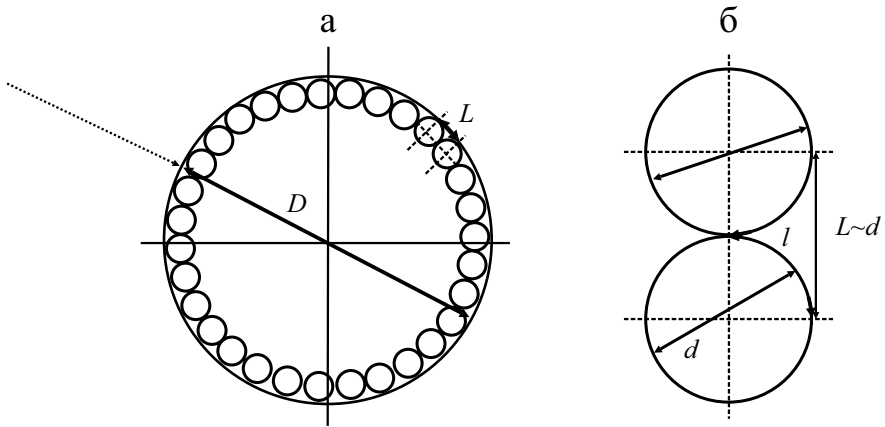


Рис. 2. Схема расположения нитей на поверхности жгута: а — жгут (комплексная нить) диаметром D ; б — мононить диаметром d .

Поскольку длина четверти окружности составляет $\pi d / 4$, то соответственно длина двух дуг l от крайних точек на поверхности до точки касания нитей между собой $\sim \pi d / 2$, что превышает расстояние между этими точками (равное d) в $\pi / 2$ раза. Таким образом, площадь поверхности комплексной нити диаметром D будет также в $\pi / 2$ раза больше цилиндрической поверхности того же диаметра D . Длина окружности при цилиндрической форме жгута диаметром D_1 будет равна πD_1 .

В случае формирования петли из жгута диаметром D_2 и с длиной окружности πD_2 при охвате жгута, расположенного в центре петли, первый расплющивается в плоскую ленту шириной $\sim \pi D_2 / 2$ (как показано на рис. 1—б, в).

Если принять форму жгута за близкую к цилиндрической, то его диаметр D можно рассчитать, исходя из линейной плотности T (измеряется в текс — внесистемная единица, характеризующая массу жгута длиной 1000 м) и плотности материала ρ , с учетом плотности упаковки

элементарных нитей цилиндрической формы в жгуте φ как $D = 2 \sqrt{\frac{T}{\varphi \rho}}$.

Для двух жгутов с линейной плотностью T_1 и T_2 и плотностью материалов нитей ρ_1 и ρ_2 диаметры жгутов цилиндрической формы равны

$D_1 = 2 \sqrt{\frac{T_1}{\varphi \rho_1}}$ и $D_2 = 2 \sqrt{\frac{T_2}{\varphi \rho_2}}$. Тогда площадь контакта двух жгутов в узле на рис. 1 (с учетом расплющивания охватывающего жгута в ленту

шириной $\pi D_2 / 2$) может быть рассчитана как

$$S = \pi D_1 \frac{\pi D_2}{2} = \frac{2\pi}{\varphi} \sqrt{\frac{T_1 T_2}{\rho_1 \rho_2}}.$$

Поскольку с учетом приведенной оценки реальная площадь поверхности жгута превышает площадь цилиндра с тем же внешним диаметром в $\pi / 2$ раза, то площадь адгезионного контакта в этом случае будет равна

$$S = \frac{\pi^2}{\varphi} \sqrt{\frac{T_1 T_2}{\rho_1 \rho_2}}. \quad (1)$$

В случае использования двух жгутов одного вида с плотностью материала ρ и линейной плотностью T уравнение (1) принимает вид

$$S = \frac{\pi^2}{\varphi} T / \rho. \quad (2)$$

Толщина нитей, из которых состоит жгут, в расчетную формулу не входит (поскольку $d \ll D$). Для жгута, состоящего из 130—300 элементарных нитей цилиндрической формы, исходя из геометрии упаковки, степень наполнения будет равна 0,82—0,83 [18], поэтому в предлагаемой модели для расчета использовали значение 0,82. Прочность адгезионной связи жгута со связующим при значении усилия вытягивания F из адгезионной ячейки с учетом площади контакта S определяем как $\tau_{AC} = F / S$.

Из уравнения (2) видно, что нормирование усилия вытягивания нити к её линейной плотности для однотипных нитей, использованное в более ранних публикациях с данной методикой, было корректным.

Экспериментальная часть

Объекты исследования и методика эксперимента. Расчет сдвигового напряжения τ_{AC} для эпоксидных связующих проводили для нитей СВМ, Армос и Терлон [19]. Там же были описаны свойства волокон и условия получения образцов и проведения испытаний. Для определения величины τ_{AC} с термопластами использовали углеродный жгут УКН-5000 производства завода “Аргон” госкорпорации “Уматекс”, Балаково,

Табл. 1

Характеристики волокон

Волокно	Плотность элементарного волокна, кг/м ³	Диаметр элементарного волокна, мкм	Линейная плотность комплексной нити и жгута, текс
Кевлар-29	1450	16	160
Жгут углеродный УКН-5000	1780	8	400
Армос	1430	14	100
CCF-1.5K	-	370*	160*

*Данные для препрега.

углеродный жгут-препрег CCF 1,5K фирмы Анизопринт, нить Кевлар-29 (на основе поли *n*-фенилентерефтамиды — некрученое, без замасливателя) производства DuPont, США, и нить Армос производства НПО “Химволокно”, Мытищи.

Основные показатели волокон представлены в табл. 1.

В качестве термопластов использовали полиамид ПА-66 марки Leona 1500 производства Asahi Kasei (ПТР 4,8 при 270 °С), сополимер акрилонитрила и стирола (САН) марки А20С-333 производства фирмы Toray Industries Inc. (Япония) (показатель текучести расплава ПТР 26 при 220 °С), в качестве дисперсных наполнителей — наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) и слоистый алюмосиликат — монтмориллонит (ММТ) марки Cloisite 30В фирмы Southern Clay Products Inc., США). Наполненные термопласты получали на смесителе модели Haake PolyDrive (Германия). Согласно оценке размера частиц по спектру мутности в пленке из наполненного термопласта после смешения средний размер частиц ММТ в термопластичной матрице был равен 220—250 нм, частиц ДНА — 300—350 нм [20].

Полимерную оболочку на нити наносили протягиванием нити через расплав и калибрующий капилляр в вискозиметре ИИРТ по процедуре [16, 17]. Затягивание узла проводили с заданным усилием также при нагреве в термокамере вискозиметра ИИРТ. Испытание на растяжение, при котором происходит вытягивание нити из узла, проводили на разрывной машине в соответствии с описанием в этих же работах. Испытывали по 10 образцов каждого вида, коэффициент вариации значений усилия вытягивания 10—15%.

При использовании в качестве “петлеобразующей” нити Армос в соответствии с (2) расчетная площадь S адгезионного контакта для нитей Армос была равной 0,84 мм², для нитей Кевлар — 1,35 мм², Армос—углеродный жгут — 1,54 мм²

Электронно-микроскопическое исследование волокон проводили на СЭМ Quanta 650 FEG фирмы FEI в режиме высокого вакуума при напряжении 2 кВ.

Обсуждение результатов

Расчет прочности адгезионной связи для эпоксидных связующих. В табл. 2 приведены данные расчета адгезионной прочности трех типов отечественных арамидных волокон (в виде тонких жгутов — комплексных нитей) к эпоксидному связующему ЭДТ-10. Гетероарамидные волокна СВМ и Армос выпускали в СССР на опытном заводе НПО “Химволокно” (Мытищи), волокно Терлон выпускали там же на основе ароматического полиамида — поли-*n*-фенилентерефтамиды [21]. По химической структуре и свойствам Терлон являлся аналогом волокна Кевлар фирмы DuPont. В качестве испытываемой нити и нити для формирования петли и узла использовали нити с линейной плотностью 58 текс.

Табл. 2

Прочность адгезионной связи арамидных нитей и сдвиговая прочность пластиков на их основе с ЭДТ-10

Тип нити	τ_{AC} сН/текс	τ_{AC} МПа	τ_{AC}^* при сдвиге в пластике, МПа
Армос	54	64	39
СВМ	63	75	39
Терлон СБ	33	39	12

*Коэффициент вариации результатов измерения усилия вытягивания в пределах 10—15%

Площадь адгезионного соединения в узле, рассчитанная по уравнению (2) с учетом плотности полимера в нитях, в этом случае равна 0,488 мм².

В 1-й колонке табл. 2 приведены результаты измерений в соответствии с ранее опубликованными автором данными [19] без расчета площади адгезионного контакта; во 2-й колонке — данные по прочности адгезионной связи для тех же образцов с учетом площади контакта, рассчитанной по уравнению (2); в 3-й колонке для сравнения представлена сдвиговая прочность кольцевых образцов армированных пластиков. Сдвиговая (межслойная) прочность непосредственно связана с адгезией волокон к матрице и является важной характеристикой механических свойств изделий из армированных пластиков.

Как видно из представленных результатов, рассчитанные значения адгезионной прочности оказались очень близки к полученным методом pull-out, приведенным в монографии [1, с. 158] для мононитей ВНИИВЛОН и эпоксидной матрицы ЭДТ-10. Уточним, что СВМ и ВНИИВЛОН являются торговыми марками одного и того же волокна [22]. Подобное совпадение результатов, на первый взгляд, неожиданно, поскольку образцы, используемые в сравниваемых методах, существенно различаются по площади адгезионного контакта (на два порядка). Этот факт можно объяснить тем, что в обсуждаемом методе “вытягивания из узла” толщина межфазного полимерного слоя сопоставима с толщиной элементарных нитей в отличие от испытаний по методу pull-out, где эта толщина является неопределенной, и поэтому влияние масштабного фактора для нашего метода может быть иным, чем приведенное в [1]. Как было отмечено ранее, наиболее высокая адгезионная прочность связи с эпоксидной матрицей достигается для волокон СВМ при близкой для всех трех типов нитей прочности при растяжении, что объясняется аморфной структурой этих волокон, благодаря которой низковязкое связующее легко диффундирует через поверхность нитей. Как было отмечено в [22, 23], разрушение адгезионного соединения волокон СВМ с эпоксидным связующим носит когезионный характер, затрагивающий поверхность самого волокна.

Для волокон Терлон (так же, как для Кевлара) кристаллическая структура затрудняет диффузию связующего, и адгезионная прочность в этом

случае оказывается существенно ниже, что соответствует низкой сдвиговой прочности кольцевых образцов из этих волокон.

Некоторое преимущество значений τ_{AC} волокон СВМ по сравнению с волокнами Армос, имеющими частично-кристаллическую структуру, не сказывается на сдвиговой прочности в кольцевых образцах, что позволяет сделать вывод о том, что адгезия волокон Армос достаточна для реализации прочности этих волокон в полимерной матрице. А для волокон Терлон необходима дополнительная обработка для повышения адгезии к эпоксидным связующим. Из полученных данных можно также сделать важный вывод о том, что гибкие и прочные волокна СВМ и Армос могут быть использованы в качестве “несущих” нитей для формирования петли в адгезионной ячейке при изучении волокон, обладающих низкой адгезией к полимерным матрицам (например, углеродных). В таком случае наиболее слабым участком в рассматриваемом адгезионном соединении является граница раздела полимерная пленка—испытываемая (центральная) нить, прочность которой и изучают.

Определение адгезионной прочности связи для термопластов. На основе предложенной модели по экспериментальным данным проведен расчет величины τ_{AC} для некоторых армирующих волокон и термопластичных матриц, в том числе с дисперсными нанонаполнителями.

На рис. 3 представлена зависимость величины τ_{AC} от усилия затягивания узла F для нитей Армос и Кевлар с термопластом САН при выдержке в расплаве при температуре 220 °С в течение 15 мин. Из данных рисунка видно, что при усилии затягивания $F = 3$ Н значение τ_{AC} максимально. Если считать, что при формировании узла усилие затягивания петли распределяется равномерно по поверхности, охватываемой узлом, то максимум τ_{AC} достигается при усиллии 3 Н, что при площади контакта 0,84 мм² соответствует давлению 3,6 МПа. Этот уровень давления обычно характеризует условия прессования анизотропно армированных термопластов [24]. Наличие максимума можно объяснить, как это было сдела-

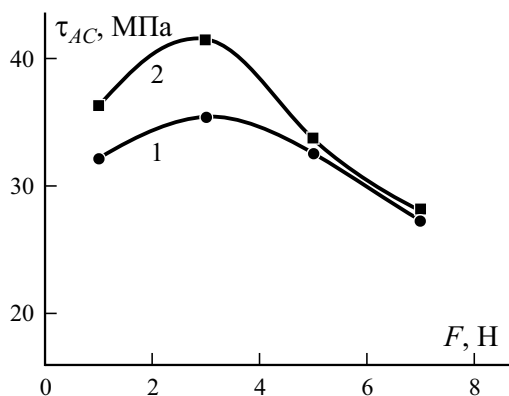


Рис. 3. Зависимость τ_{AC} для нитей Армос (1) и Кевлар (2) с САН от усилия затягивания петли F .

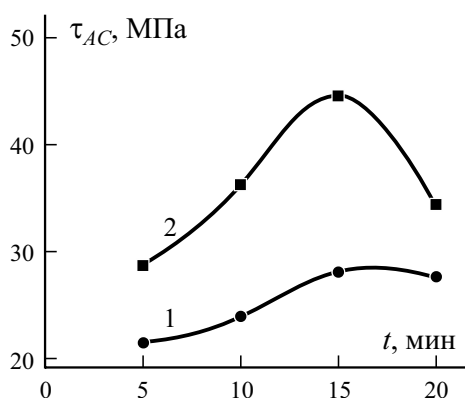


Рис. 4. Зависимость величины τ_{AC} от времени контакта t жгута Армос с расплавом ПА-66 (1) и САН (2).

но в работах [16, 17], с одной стороны, ростом τ_{AC} при лучшем затекании расплава в микронеровности поверхности волокон с ростом давления, а с другой — вероятностью отжима расплава из зоны адгезионного взаимодействия при избыточном давлении.

Характер зависимости величины τ_{AC} от давления свидетельствует о том, что без создания давления в зоне формирования адгезионного контакта с вязким расплавом термопласта нельзя оценивать величину τ_{AC} волокон. Уровень τ_{AC} волокон Армос с термопластом САН на 30% ниже, чем с термореактивным эпоксидным связующим ЭДТ-10 (см. табл. 2), что объясняется низкой вязкостью эпоксидного связующего и легкостью его диффузии через поверхность волокна. Среди изученных термопластов выбранная марка САН обладает наименьшей вязкостью (наибольшим индексом расплава), но вязкость эпоксидного связующего еще ниже. Для волокна Кевлар с ПА-66 значение τ_{AC} также ниже, чем с эпоксидным связующим, но эта разница менее выражена из-за плотной кристаллической структуры Кевлара, затрудняющей диффузию низковязких термореактивных связующих.

На рис. 4 приведена зависимость адгезионной прочности от времени контакта под давлением (при равном усилии затягивания 3 Н и температуре расплавов САН и ПА-66 соответственно 220 и 270 °С).

В начальный период времени закономерно наблюдается рост значений τ_{AC} благодаря совершенствованию адгезионного контакта расплава с поверхностью волокна, но после 15 мин наблюдается их снижение, вероятно, как следствие происходящей термодеструкции полимера. Ранее, используя ту же методику испытания, было показано наличие максимума τ_{AC} и для системы волокно Кевлар—полисульфон на зависимости от времени выдержки в расплаве термопласта, но в диапазоне 3—4 мин. Для стеклонити с ПСФ максимум τ_{AC} также наблюдался в этом же интервале при общем уровне τ_{AC} в четыре раза ниже, чем для волокна Кевлар [17].

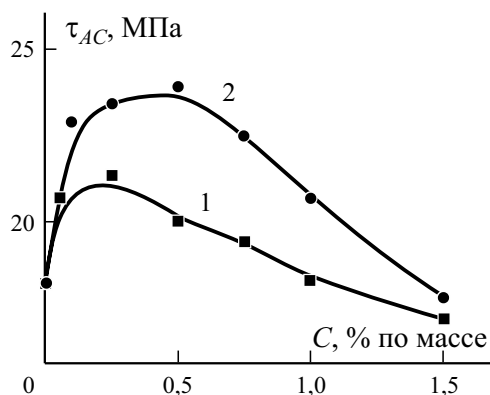


Рис. 5. Зависимость величины τ_{AC} для углеродного жгута УКН от массового содержания C ДНА (1) и ММТ (2) в САН.

Наличие экстремума τ_{AC} от времени контакта стальных волокон с расплавом полисульфона наблюдали и другие исследователи, объяснявшие это явление термодеструкцией полимера [25].

Таким образом, для каждой системы волокно—термопласт существуют оптимальные условия достижения максимального значения τ_{AC} в зависимости от температуры, времени выдержки в расплаве и давления формирования адгезионного контакта.

Последнее время активно развивается применение полимерных матриц с дисперсными наполнителями, в частности, со слоистыми силикатами (монтмориллонитом, ММТ) и нанодиамазами детонационного синтеза (ДНА). Адгезии волокон к таким наполненным матрицам уделяется большое внимание [26, 27].

На рис. 5 представлена зависимость прочности адгезионной связи углеродной нити от содержания наполнителей C в термопластичной матрице САН (температура расплава 220 °С, $F = 3$ Н). Как видно из данных рисунка, величина τ_{AC} достигает максимума при содержании ДНА и ММТ 0,2 и 0,6 % по массе соответственно. Подобный эффект объясняется торможением развития трещины на дисперсных частицах в области адгезионного соединения, как это проявляется для прочности нанокompозитов в целом [26, 27].

Разработанный метод оказался удобным для определения адгезии армирующих нитей и жгутов как к термореактивным, так и к термопластичным связующим, в том числе для композитных прутков, используемых в 3D печати. Армирование непрерывными нитями, прежде всего углеродными, является одним из новых направлений в развитии аддитивных технологий и 3D печати изделий из композитов [28]. Разработанный в России фирмой Анизопринт 3D принтер Composer позволяет по такой технологии получать армированные изделия из углепластика [29, 30]. В данном типе принтера используются препреги — предварительно пропитанные углеродные жгуты с термореактивными связующими. Применение

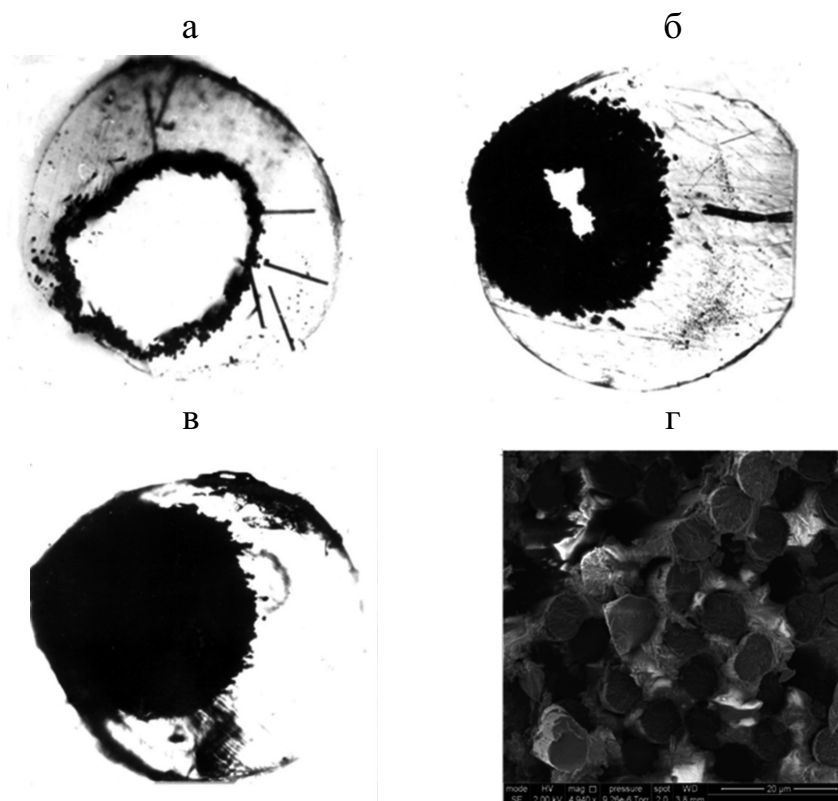


Рис. 6. Микрофотографии (90×) срезов “сухого” углеродного жгута после нанесения полимерной оболочки в расплаве ПА-66 через 2 (а), 15 (б) и 25 мин (в) и фрагмента среза препрега CCF (г).

в данном случае препрегов с реактопластами связано прежде всего со сложностью пропитки жгутов высоковязкими расплавами термопластов. Для таких, по сути, двухматричных композитов важным аспектом является адгезия армирующего композитного прутка к основной термопластичной матрице, но до настоящего времени τ_{AC} подобного прутка к термопластичной матрице не была изучена. На рис. 6 показан поперечный срез “сухого” углеродного жгута с полимерной оболочкой с разным временем пропитки (пребывания в расплаве полимера), используемого для определения величины τ_{AC} , и препрега CCF 1,5К. Непропитанную (без связующего) часть жгута удаляли при срезе для визуализации глубины пропитки, при этом толщина (диаметр) жгута остается практически постоянной, поэтому можно считать, что время пропитки не должно сказываться на геометрии образца при испытании. Анализ расположения элементарных углеродных нитей в препреге (см. рис. 6—г) позволяет считать значение 0,82 адекватным для расчета плотности упаковки элементарных нитей в препреге.

Таким образом, определенная по данному методу адгезионная прочность композитного прутка — препрега марки CCF 1,5К, выпускаемого фирмой Анизопринт, с матрицей САН составила 30 МПа, что на 67%

превышает аналогичный показатель для углеродного жгута УКН-5000 (без пропитки и поверхностной обработки, данные приведены на рис. 5).

Заключение

Разработана модель и способ расчета площади адгезионного контакта при испытании прочности адгезионной связи волокно—термопластичная матрица методом вытягивания из узла. На основе предложенной модели по экспериментальным данным рассчитана адгезионная прочность связи арамидных и углеродных армирующих волокон с эпоксидным связующим и рядом термопластов. Гетероарамидные волокна СМВ и Армос благодаря прочности, гибкости и высокой адгезии к полимерам могут быть использованы для формирования адгезионной ячейки из петли для испытания других волокон. Показана экстремальная зависимость прочности адгезионной связи армирующих нитей и термопластичной матрицы от контактного давления, времени и температуры формирования адгезионного контакта. Доказана необходимость создания давления в зоне формирования адгезионного контакта армирующих волокон с вязкими термопластичными матрицами для достижения прочного адгезионного соединения. Метод вытягивания из петли обеспечивает создание давления в зоне формирования адгезионного контакта в образцах и пригоден для оценки адгезионной прочности связи жгутов и препрегов, используемых для 3D печати анизотропно армированных пластиков.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-79-30108).

Благодарность. Выражаем благодарность канд. хим. наук И. Н. Сенчихину (ИФХЭ РАН) за проведение исследований на электронном микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбаткина Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер—волокно. — М.: Химия, 1987. — 192 с.
2. Турусов Р. А. Адгезионная механика. — М.: НИУ МГСУ, 2016. — 230 с.
3. Zhandarov S., Mader E. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters // Compos. Sci. Technol. — 2005. — Vol. 65 — P. 149—160.
4. URL: <https://www.texttechno.com> (дата обращения: 07.04.2021)
5. Baoying Liu, Zhao Liu, Xiaojun Wang Gang Zhang, Shengru Long, Jie Yang. Interfacial shear strength of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide measured by the microbond test // Polym. Testing. — 2013. — Vol. 32 — P. 724—730.
6. Yang L., Thomason J. L. Development and application of micromechanical techniques for characterising interfacial shear strength in fibre-thermoplastic composites // Polym. Testing. — 2012. — Vol. 31 — P. 895—903.

7. Писанова Е. В., Жандаров С. Ф., Довгяло В. А. Адгезионная прочность в системах термопластичный полимер—тонкое волокно. Зависимость измеряемого значения от метода испытания // Механика композит. материалов. — 1993. — Т. 29, № 2. — С. 232—239.

8. Пат. 2683106 РФ. Образец для определения прочности адгезионной связи армирующих нитей и полимерного связующего и способ его изготовления / П. М. Хавалкин, А. М. Кульков, Ю. В. Антипов. — Заявлено 12.13.2018 // Открытия. Изобретения. — 2019. — № 9. — С. 10.

9. Jager J., Sause M. G. R., Burkert F., Moosburger-Will J., Greisel M., Horn S. Influence of plastic deformation on single-fiber push-out tests of carbon fiber reinforced epoxy resin // Composites: Part A. — 2015. — Vol. 71 — P. 157—167.

10. Кудинов В. В., Крылов И. К., Абдуллин И. Ш., Корнеева Н. В., Мамонов В. И., Геров М. В. Исследование методом full pull out взаимного влияния и свойств волокон на прочность их соединения с полимерной матрицей композиционного материала // Физика и химия обработки материалов. — 2010. — № 6. — С. 77—80.

11. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. — М.: Торус Пресс, 2018. URL: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_2087178 (дата обращения: 07.04.2021)

12. А. С. 1280499 СССР Образец для определения адгезии волокна к связующему / С. В. Котомин, Л. П. Шевляков. — Заявлено 23.08.85 // Открытия. Изобретения. — 1986. — № 48. — С. 2.

13. Богданова Ю. Г. Адгезия и её роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Уч. пособие для студентов по специальности “Композиционные наноматериалы”. — М.: МГУ, 2010.

14. Ilyin S. O., Brantseva T. V., Kotomin S. V., Antonov S. V. Epoxy nanocomposites as matrices for aramid fiber-reinforced plastics // Polym. Compos. — 2018. Vol. 39. — 4. — P. E2167—E2174.

15. Карзов И. М. Влияние полиамидокислоты на адгезионные свойства эпоксисовлачного связующего и прочность полимерных композитов на его основе: Дис... канд. хим. наук. — М.: МГУ, 2011. — 113 с.

16. Kotomin S. V., Filippova T. N., Barankova T. I., Gorbunova I. Y. Strength and adhesion of microplastics based on polysulfone and montmorillonite with polysulfone and a composite matrix // Polym. Sci. Ser. D. — 2016. — Vol. 9. — No. 3. — P. 341—345.

17. Котомин С. В. Оценка прочности адгезионной связи волокно—термопластичная матрица методом петли // Инж. журн.: Наука и инновации. — 2015. — Вып. 12. URL: <http://engjournal.ru/catalog/msm/pmcm/1426.html> (дата обращения: 07.04.2021)

18. URL: <http://hydra.nat.uni-magdeburg.de/packing/cci/> (дата обращения: 21.10.2021)

19. Kotomin S. V., Romanov P. P., Sapozhnikov E. I., Tokarev A. V. Comparison of physico-mechanical properties of unidirectional organoplastics based on epoxy and on polyamide binders // Fiber Chem. — 1992. — No. 5 — P. 389—392.

20. Павлючкова Е. А., Малкин А. Я., Котомин С. В., Френкин Э. И., Симонов-Емельянов И. Д. Реология расплава сополимера акрилонитрила со стиролом, модифицированного монтмориллонитом // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 2018. — Т. 60, № 4. — С. 321—328.

21. Котомин С. В. Полимерные молекулярные композиты: ожидания и результаты // Нооинженерия. — 2011. — Vol. 4 С. — 30—37.

22. Зеленский Э. С., Куперман А. М., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Берлин А. А. Армированные пластики — современные конструкционные материалы //

Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). — 2001. — Т. 45, — № 2 — С. 57—71.

23. *Перепелкин К. Е.* Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. — СПб.: Изд-во НОТ, 2009. — 380 с.

24. Волоконная технология переработки термопластичных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Головкина. — М.: МАИ, 1993. — 232 с.

25. *Болотина Л. М., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Корнеева Н. В.* Влияние молекулярной массы полисульфонов на их адгезию к волокнам // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. — 2002. — Т. 44, № 8. — С. 1427—1432.

26. *Brantseva T. V., Antonov S. V., Gorbunova I. Yu.* Adhesion properties of the nanocomposites filled with aluminosilicates and factors affecting them: A review // Int. J. Adhes. Adhes. — 2018. — Vol. 82. — P. 263—281.

27. *Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Куперман А. М.* Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 2016. — Т. 58, № 5. — С. 439—447.

28. Continuous Composites, U. Continuous Fiber 3-D Printing. Available online: <http://www.continuouscomposites.com/technology> (accessed on 20 April 2021)

29. *Azarov A. V., Antonov F. K., Golubev M. V., Khaziev A. R., Ushanov S. A.* Composite 3D printing for the small size unmanned aerial vehicle structure // Composites: Part B. — 2019. — Vol. 169. — P. 157—163.

30. *Adumitroaie A., Antonov F., Khaziev A., Azarov A., Golubev M., Vasiliev V. V.* Novel continuous fiber bi-matrix composite 3-d printing technology // Materials. — 2019. — Vol. 12, P. 3011; doi:10.3390/ma12183011

Поступила в редакцию 23.04.2021

Окончательный вариант поступил 25.10.2021

Received Apr. 23, 2021 (Oct. 25, 2021)
