

Ф. М. Монтичелли^{a*}, Х. Л. Орнаги-мл.^b, М. О. Х. Чиоффи^a, Х. Дж. К. Ворвальд^a

^aDepartment of Materials and Technology, São Paulo State University (Unesp), School of Engineering, Guaratinguetá, 12516-410. São Paulo, Brazil

^bFederal University for Latin American Integration (UNILA), Foz do Iguaçu, Paraná, Brazil

ВЛИЯНИЕ МЕЖПОВЕРХНОСТНОЙ АДГЕЗИИ В ГИБРИДНОМ ЭПОКСИДНОМ КОМПОЗИТЕ УГЛЕПЛАСТИК/СТЕКЛОПЛАСТИК НА ВЯЗКОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ПО МОДЕ II¹

F. M. Monticeli*, H. L. Ornaghi Jr., M. O. H. Cioffi, and H. J. C. Voorwald

THE INFLUENCE OF CARBON/GLASS/EPOXY HYBRID INTERFACIAL ADHESION ON THE MODE II DELAMINATION FRACTURE TOUGHNESS

Keywords: hybrid composite, interfacial strength, delamination, dynamic mechanical thermal analysis

The incorporation of two different reinforcements in the same matrix introduces distinct physical, mechanical, and chemical characteristics into it, which need to be evaluated. In addition, the interfacial adhesion also plays a significant role in the mechanical delamination performance. This study aims to analyze the carbon/glass/epoxy hybrid interfacial adhesion behavior through a DMA analysis and the mode II delamination toughness regarding the application possibilities of hybrid composites. Hybrid composites feature a strong interface adhesion and a high hindrance of the motion molecular chain, which is caused by the chemical adhesion of glass/carbon/epoxy through the organosilane promoters of glass fibers. The inhomogeneous load distribution, combined with the restricted molecular motion and synergetic combination of reinforcement stiffness, induces a change in crack propagation (a tortuous path) which is characteristic of a high interfacial adhesion. Hybrid interfaces also improve the mechanical behavior of laminates in shear, tending to increase the strain energy

*Автор, с которым следует вести переписку: f.monticeli@unesp.br
Corresponding author: f.monticeli@unesp.br

¹Перевод с англ.

release ratio for mode II delamination, compared with that of non-hybrid laminates.

Ключевые слова: композит гибридный, прочность межповерхностная, расслоение, анализ динамический механический термический

Исследовали межповерхностную адгезию гибридного эпоксидного композита с помощью динамического механического анализа и вязкости разрушения по моде II.

Введение

Применение гибридных композитов может стать альтернативой дорогостоящим углепластикам [1—3]. Использование дешевых стекловолокон в гибридных композитах незначительно уменьшает их механические, термические и физические характеристики [4, 5]. Введение второго типа армирующих волокон должно гарантировать те же механические и термические характеристики для основных конструктивных применений, что и введение углеродных волокон [6—8]. Принимая это во внимание, многие исследователи гибридных композитов уделяют большое внимание их характеристикам при растяжении и изгибе [3, 9, 10], прочности при межслойном сдвиге [11], усталостным характеристикам [12] и пропиточным свойствам [4, 5].

Стойкость к повреждениям играет фундаментальную роль; необходимо учитывать тот факт, что микроскопические разрушения ухудшают механическое поведение слоистых композитов [13, 14]. В силу низкой межповерхностной вязкости разрушения слоистых композитов, обусловленной низкой адгезией волокон к матрице, для оценки их стойкости к повреждению необходимо проведение механического испытания на расслоение [15, 16]. Введение двух типов армирующих волокон в матрицу (изготовление гибридного слоистого композита) создает материал с улучшенными физическими, механическими и химическими характеристиками, подлежащими оценке.

Для анализа механического поведения гибридных композитов недавно выполнили исследования распространения трещин с описанием механизмов разрушения [17—19]. По данным [20], для лучшего понимания макроструктурного механического поведения гибридных композитов с реалистичной концепцией механизмов разрушения и определением коэффициента высвобождения энергии деформации (SERR) необходимо знание их микромасштабного поведения.

Динамический механический анализ (ДМА) — эффективный метод исследования микроструктурного поведения композитов (коротко- и дальнедействующего сегментообразного движения молекулярных цепочек),

предоставляющего физическую концепцию их деформирования [21]. ДМА позволяет выявить корреляцию макроскопических механических свойств, обусловленных молекулярными релаксациями (молекулярными перестройками), ответственными за начальное деформирование и инициирование разрушения [22]. Температура стеклования (T_g) коррелирует с динамической хрупкостью композитов [23].

Что касается полимеров, армированных волокнами, сильное ограничение молекулярных движений — результат высокой прочности межповерхностной адгезии, напрямую влияющей на динамическую хрупкость и стеклование, поскольку материал накапливает больше энергии (повышение T_g) и способствует более резкому рассеянию энергии (динамическая хрупкость). Характер высвобождения энергии существенно влияет на механические характеристики материала, учитывая его ответственность за основные механизмы разрушения [22—24].

Поведение углепластиков и стеклопластиков при расслоении изучали в основном по отдельности, учитывая ориентацию волокон, последовательность укладки слоев [25—28], толщину композитов и содержание волокон [29, 30]. Изменение этих параметров существенно влияло на распространение повреждений. В частности, ориентация волокон влияет на устойчивость распространения трещин, поскольку переплетенные жгуты волокон препятствуют высвобождению энергии [25—28]. Напротив, доля волокон в слоистом композите и его толщина изменяют механизмы разрушения — уменьшение содержания волокон способствует хрупкому разрушению в области матрицы и уменьшает высвобождение энергии [29—31].

Насколько известно авторам, в литературе не опубликованы результаты о расслоении гибридных поверхностей раздела и его влиянии на распространение трещин. Цель настоящего исследования — анализ влияния гибридных поверхностей раздела в эпоксидном композите углепластик/стеклопластик на распространение квазистатических трещин с учетом сегментной релаксации в молекулярных сетях и прочности межповерхностной адгезии. Для достижения этой цели провели испытания на расслоение по моде II и ДМА, в которых ограниченное молекулярное движение коррелировало с поведением межслойного сопротивления расслоению по моде II.

1. Методы исследования

1.1. Материалы и параметры обработки. Сведения о слоистых композитах с укладками типа $[0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ]_s$ приведены в табл. 1. Предварительную трещину создавали путем вставления в середину толщины слоистого композита пленки из фторполимера (ПТФЭ) толщиной 15 мкм (рис. 1). В качестве матрицы использовали эпоксидную систему PRISM EP 2400 компании Solvay (Cytac), (Великобритания). Гибридные композиты изго-

Структура композитов

Композит	Последовательность укладки	Объемное содержание волокон*, %
Углепластик (С)**	$[(0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ)_2]_s$	61
Стеклопластик (G)**	$[(0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ)_3]_s$	62
Гибридный (H)	$[(0^\circ/90^\circ)_{3C} (90^\circ/0^\circ)_G (0^\circ/90^\circ)_{4C}]_s$	60

*Рассчитанное согласно [31].

**Маты ткани имеют сшивающие пряди из полистирола.

товили с трещиной на поверхности раздела слоев, содержащих углеродные и стеклянные волокна, чтобы гарантировать расслоение по гибридной поверхности раздела.

Композиты изготовили методом литья под давлением с использованием инжектора Radius 2100сс при давлении 0,40 МПа и температуре впрыска 125 °С для обеспечения вязкости до 100 мПа·с. В течение всей процедуры впрыска осуществляли вакуумирование. Эпоксидную систему отверждали при 180 °С в течение 240 мин. Параметры переработки выбрали по результатам исследования с той же эпоксидной смолой [5].

1.2. Динамический механический анализ выполнили с помощью модели DMA 6100 (SI Nanotechnology, INC) на образцах размером 10×3×50 мм при скорости нагревания 2 °С·мин⁻¹ в инертной атмосфере (N₂) в диапазоне температур от 25 до 250 °С по стандарту ASTM D4065 на частотах 0,01, 1, 10 и 100 Гц. Испытания проводили с использованием крепления для трехточечного изгиба. Динамическую хрупкость m , зависящую от температуры стеклования, определяли при частоте 1 Гц, используя одина-

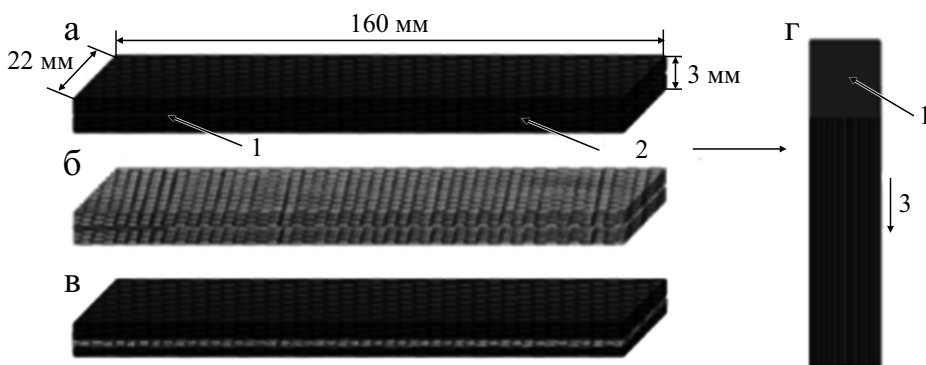


Рис. 1. Образцы углепластика (а), стеклопластика (б), гибридного композита (в) и плоскость расслоения (г): 1 — пленка из ПТФЭ; 2 — плоскость расслоения; 3 — направление волокон и распространения трещины.

ковый частотный диапазон для всех материалов. Для измерения динамической хрупкости использовали параметры Фогеля—Фулчера—Таммана VFT (Vogel—Fulcher—Tamman). Динамическая хрупкость зависит от движения молекул и температуры стеклования и характеризует влияние температуры на кинетику или термодинамические свойства материала. Приращение температуры от T_g составило 2 °С.

Время τ для локальной релаксации при температуре T равно

$$\tau = \tau_0 e^{\left[\frac{B}{T - T_\infty} \right]}. \quad (1)$$

Динамическую хрупкость определяем как

$$m = \frac{B/T_g}{\ln 10} \left(1 - \frac{T_\infty}{T_g} \right)^{-2}, \quad (2)$$

где B — параметр материала, характеризующий энергию активации релаксации; T_∞ — температура Фогеля, представляющая релаксацию, стремящуюся к бесконечности (T_g при равновесии); T_g — температура стеклования [32]. Параметры VFT для каждого материала определяли согласно [32], используя программное обеспечение DataFit для создания динамической хрупкости с помощью уравнения (2).

1.3. Квазистатическое испытание по моде II. Испытания на трехточечный изгиб образца с надрезом на конце (ENF) провели по стандарту ASTM D7905/D7905M-14. Испытания на межслойный сдвиг по моде II выполнили на образцах размером 160×22×3 мм с пролетом между опорами $2L = 100$ мм и концевой трещиной длиной 45 мм (см. рис. 1). Эксперименты выполнили на испытательной машине Shimadzu AG-X с максимальной нагрузкой 5 кН со скоростью перемещений 1 мм/мин. Испытали по пять образцов каждого композита (С — углепластик, G — стеклопластик, Н — гибридный композит). В силу трудностей измерения зарождения трещины использовали метод нелинейности.

В испытаниях по моде II эволюцию трещины отслеживали видеокамерой Nikon d3200 с использованием программного обеспечения для управления камерой, обеспечивавшего изображение за 5 с. Изображения обработали с помощью программного обеспечения ImageJ для измерения длины трещины. Величину SERR также измерили методом, основанным на податливости балки (compliance-based beam method) [16], с использованием соотношений [16]

$$G_{IIc} = \frac{9P^2 a_e^2}{16B^2 E_f h^3}, \quad (3)$$

$$a_e = \left[\frac{C_c}{C_{0c}} a_0^3 + \left(\frac{C_c}{C_{0c}} - 1 \right) \frac{2L^3}{3} \right]^{1/3}. \quad (4)$$

Здесь G_{IIc} — критическая скорость высвобождения энергии деформирования; P — приложенная нагрузка; L — половина длины пролета образца ENF (50 мм); C — податливость; C_0 — начальная податливость; B — ширина образца; a_0 — начальная трещина; a_e — эквивалентная трещина.

1.4. Микроскопический анализ. Для фиксации механизмов разрушения с увеличением $200\times$ и $500\times$ применяли оптический микроскоп Axio Imager 72m, Zeiss. Метод конфокальной микроскопии использовали для увеличения контрастности изображения и построения трехмерных изображений с помощью программного обеспечения ImageJ. Получили изображения разрушенной поверхности каждого слоистого композита.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Динамический механический анализ. Результаты нескольких исследований продемонстрировали корреляцию молекулярного поведения с механическими свойствами полимерных материалов [33—35]. Исследования выполнили при температуре стеклования и сделали аналогичные предсказания для поведения в стеклообразной области при механических испытаниях с большими нагрузками [33—35]. Использование двух типов армирующих волокон с разными химическими и физическими характеристиками обусловило разное поведение энергии диссоциации, связанной с ограничением движения молекул в композите.

На рис. 2 представлены результаты ДМА для углепластика, стеклопластика и гибридного композита. На рис. 2—*a* показано изменение модуля накопления с температурой. Наибольшим модулем накопления обладает углепластик, а наименьшим — стеклопластик. Гибридный композит имеет промежуточный модуль накопления. Высокому модулю накопления в стекловидном состоянии соответствует высокий модуль потерь в области стеклования (см. рис. 2). Такой результат был ожидаем, поскольку углепластик обладает более высокими механическими характеристиками, чем стеклопластик [36].

Данные рис. 2—*a* демонстрируют наибольший наклон зависимости в области стеклования углепластика, близкий к таковому гибридного слоистого композита, свидетельствующий о большем рассеивании энергии этими композитами (более крутая кривая) по сравнению со стеклопластиком. Согласно [37] аморфные и неорганизованные межмолекулярные структуры обуславливают внезапное убывание модуля накопления. Не-

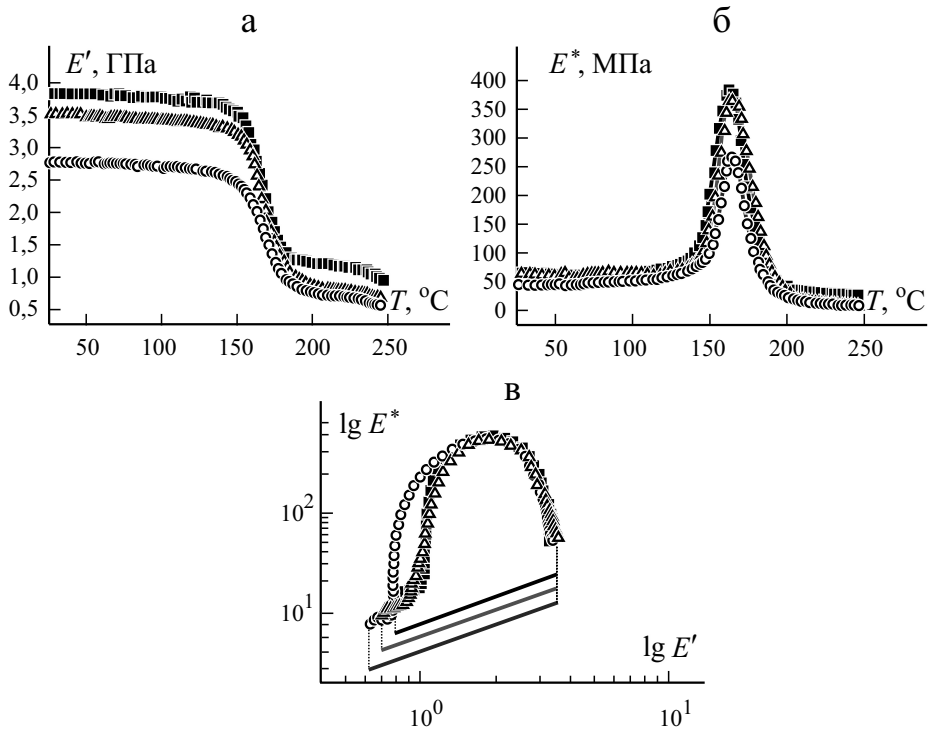


Рис. 2. Зависимости модулей накопления E' (а) и потерь E^* (б) от отношения температур T_g / T и диаграмма Коула—Коула (в) для углепластика (■), стеклопластика (○) и гибридного композита (Δ).

большие различия зависимостей для модуля накопления углепластика, гибридного композита и стеклопластика можно объяснить параметрами VFT.

Диаграммы Коула—Коула (рис. 2—в), рассчитанные по данным рис. 2—а в сопоставлении с данными рис. 2—б в логарифмической шкале, демонстрируют природу системы и являются индикатором структурной однородности, характеризуемой полукруглой диаграммой [24, 38]. Все слоистые композиты продемонстрировали полукруг и сравнимые характеристики однородности, характеризующие соответствующую адгезию волокно/матрица. Степень однородности композитов убывает в следующей последовательности: углепластик, стеклопластик, гибридный композит. Наличие двух типов армирующих волокон создало в гибридном композите гибридные поверхности раздела [39], изменившие межповерхностную адгезию и увеличившие вязкость разрушения.

В [40] ввели параметр K_p , описывающий степень адгезии между арматурой и матрицей:

$$K_p = \frac{1}{1 - v_f} \frac{\operatorname{tg} \delta_c}{\operatorname{tg} \delta_m} - 1, \quad (5)$$

где v_f — объемное содержание волокон; $\operatorname{tg} \delta_c$ и $\operatorname{tg} \delta_m$ — максимальное демпфирование матрицы и композита соответственно.

Малое значение параметра K_p означает сильное взаимодействие между составляющими в композите, приводящее к снижению подвижности макромолекул вблизи поверхности раздела, что подтверждено в [38]. Установлено, что параметр K_p углепластика равен 0,0723, стеклопластика — 0,0959, гибридного композита — 0,0488. Это свидетельствует о наибольшей межповерхностной адгезии в гибридном композите, служащей барьером для подвижности макромолекул. Сильная межповерхностная адгезия способна накапливать большую энергию и способствует большей динамической хрупкости, которую можно лучше понять с помощью анализа VFT.

На рис. 3 представлены зависимости динамической хрупкости композитов от отношения T_g / T . Все композиты продемонстрировали схожую динамическую хрупкость, обусловленную поведением эпоксидной матрицы. Тем не менее динамическая хрупкость углепластика и гибридного композита больше, чем стеклопластика, поскольку они обладают большей межповерхностной адгезией. Динамическая хрупкость гибридного композита связана с ограниченными молекулярными движениями на гибридных поверхностях раздела. Гибридный композит обладает большей способностью накапливать энергию и после критического предела резко рассеивать ее (в основном на поверхности раздела).

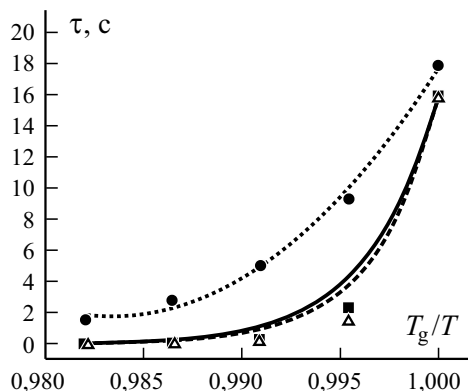


Рис. 3. Зависимость динамической хрупкости углепластика (■), стеклопластика (●) и гибридного композита (Δ) от отношения T_g / T .

Табл. 2

Параметры подгонки для уравнения VFT

Композит	τ_0 , с	T_g , К	T_∞ , К	$T_g - T_\infty$, К	B , К	m
Углепластик	$1,0 \cdot 10^{-14}$	435	403,23	31,77	1100,10	205,91
Гибридный	$1,0 \cdot 10^{-14}$	438	406,56	31,44	1100,29	211,74
Стеклопластик	$1,0 \cdot 10^{-14}$	437	330,03	106,97	3756,65	62,31

В табл. 2 приведены значения параметров для вычисления динамической хрупкости по формуле (2). Параметр τ_0 соответствует времени релаксации, стремящейся к бесконечности, для которого согласно [32] использовали постоянное значение 10^{-14} с (фононоподобное время). Все параметры продемонстрировали одинаковую тенденцию. Расчет показал, что гибридный композит обладает наибольшей динамической хрупкостью $m = 211,74$, свидетельствующей о наибольшей способности накапливать энергию (наибольшем межповерхностном взаимодействии). Динамическая хрупкость углепластика немного меньше — $m = 205,91$, что доказывает большую межповерхностную адгезию в гибридном композите с двумя типами армирующих волокон в эпоксидной матрице.

Стеклопластик обладал наименьшей межповерхностной прочностью, обусловившей наименьшее рассеяние энергии (динамическую хрупкость). По сравнению с большинством полимеров, рассмотренных в литературе, большие значения, характерные для углепластика и гибридного композита, можно связать со значительно большим накоплением энергии в стекловидной области.

Меньшие значения T_∞ ожидали в силу соответствующих значений T_g . Основная причина заключается в том, что переход в стеклообразное состояние измеряют в неравновесном термодинамическом состоянии, а температуру Фогеля или Каузмана оценивают в равновесном состоянии, не учитывая кинетические эффекты. Наименьшие значения T_∞ продемонстрировал стеклопластик в силу меньших молекулярных ограничений в стеклообразной области. Низкие значения $T_g - T_\infty$ характерны для более хрупких систем [с учетом прямого влияния уравнения (2)].

2.2. Результаты квазистатических испытаний. Межповерхностные характеристики, связанные с межповерхностной адгезией, используем в данном разделе для лучшего понимания критического сопротивления нагрузка/ перемещение и высвобождения энергии деформирования.

На рис. 4 представлены диаграммы деформирования нагрузка—перемещение для всех исследованных композитов, имеющие одинаковую форму. Углепластик продемонстрировал большую разрушающую

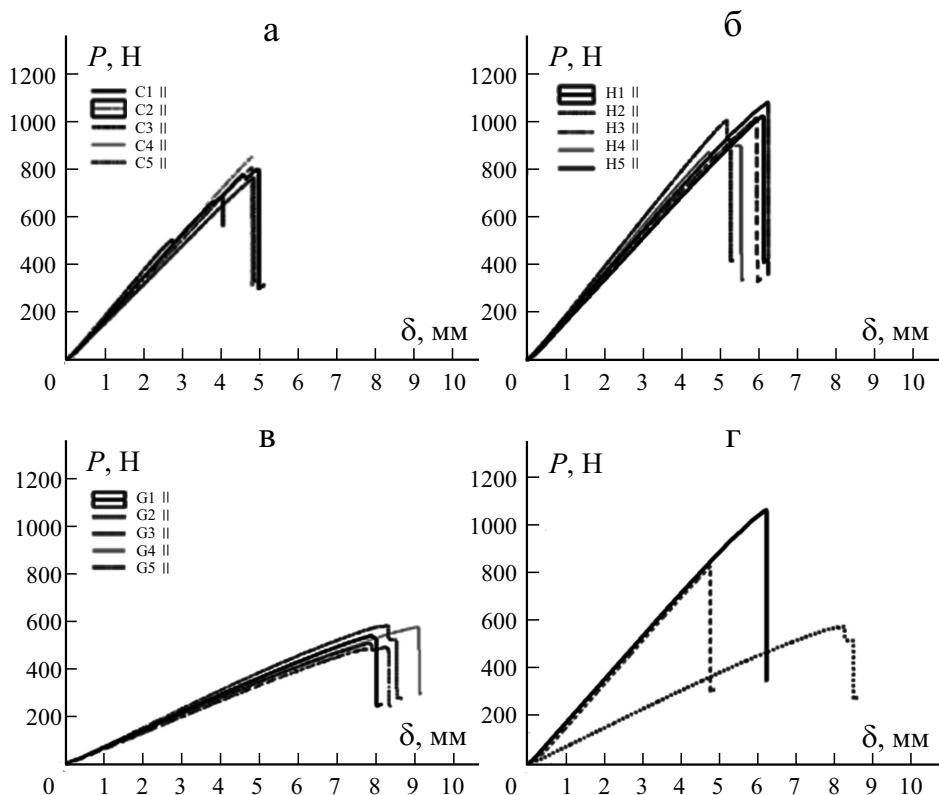


Рис. 4. Диаграммы нагрузка—перемещение $F—\Delta$ при расслоении по моде II угле-пластика (а), гибридного композита (б), стеклопластика (в) и их сравнение (г). На рис. г — (---) — углепластик; (···) — стеклопластик; (—) — гибрид.

нагрузку, чем стеклопластик, обладающий большей деформационной способностью.

Гибридный композит продемонстрировал наибольшее сопротивление изгибающей нагрузке и промежуточную деформативность по сравнению с углепластиком и стеклопластиком. Адгезионная прочность и динамическая хрупкость могут быть связаны с сопротивлением расслоению гибридного композита, поскольку оба испытания выявили в нем большую силу сцепления поверхности арматуры с матрицей и большее ограничение молекулярного движения.

Для обеспечения большей химической и механической межповерхностной адгезии с матрицей углеродные волокна подвергают поверхностной обработке [41]. Для повышения прочности сцепления полимерной матрицы со стекловолокнами их обрабатывают органосилановыми промоторами со структурой $Y-(CH_2)-Si-(X)_3$, где X и Y — группы с неорганическим и органическим средством соответственно [42]. Введение

Табл. 3

Вязкость разрушения при расслоении по моде II

Композит	$P_{IIС}$, Н	$\delta_{IIС}$, мм	$G_{IIС}$, Дж·м ⁻²
C1 II	650,40	3,78	467,21
C2 II	787,57	4,76	689,05
C3 II	483,61	2,66	438,55
C4 II	830,85	4,74	779,91
C5 II	737,35	4,73	700,84
Среднее	697,95	4,14	615,11
SD	137,34	0,93	152,50
CV	19,68%	22,38%	24,79%
G1 II	537,75	7,86	841,75
G2 II	577,74	8,06	881,70
G3 II	482,05	7,71	707,52
G4 II	574,85	9,06	1039,81
G5 II	504,92	7,79	770,07
Среднее	535,46	8,10	848,17
SD	42,22	0,55	126,27
CV	7,88%	6,85%	14,88%
H1 II	1013,28	6,07	1235,01
H2 II	998,08	5,17	982,07
H3 II	1009,17	5,95	1185,81
H4 II	891,83	5,51	865,18
H5 II	1072,49	6,23	1274,69
Среднее	996,97	5,79	1084,55
SD	65,52	0,44	176,63
CV	6,57%	7,54%	16,28%

Примечание. SD — стандартное отклонение; CV — коэффициент вариации. С разрешения издательства John Wiley & Sons.

стекловолокон в волокнисто-армированный углепластик способствует большей вязкости разрушения, обусловленной эффектом органосилановой связи. Гибридный слоистый композит с двумя типами волокон (углеродных и стеклянных) продемонстрировал синергетическое поведение на поверхности раздела с большим модулем упругости и межповерхностной прочностью (между углеродными волокнами и эпоксидной смолой) в сочетании с хорошими изгибными характеристиками и высокой межповерхностной вязкостью разрушения (природный силановый промотор), обусловившей большую межповерхностную прочность.

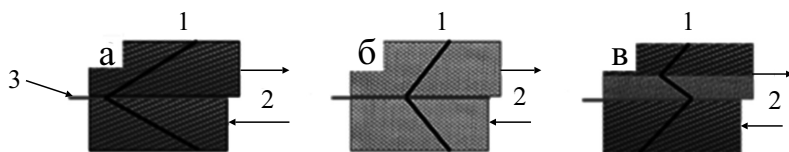


Рис. 5. Схема распределения нагрузки (1) при сдвиге по моде II (2) в углепластике (а), стеклопластике (б) и гибридном композите (в). 3 — плоскость расслоения.

Результаты по вязкости разрушения обобщены в табл. 3, в которой представили разрушающую нагрузку P_{IIIC} , перемещение δ_{IIIC} и вязкость разрушения G_{IIIC} для эквивалентной трещины. Межповерхностная адгезия и молекулярное движение в гибридных слоистых композитах обуславливают большую прочность, чем в негибридных композитах. Вязкость разрушения G_{IIIC} гибридного композита на 75% больше, чем углепластика, и на 39% — чем стеклопластика. Введение в углепластик недорогих стекловолокон увеличивало критическое значение SERR. Высокий коэффициент вариации (CV) образцов углепластика (24,79%) свидетельствует о большом стандартном отклонении (SD) и неустойчивом распространении трещин. Коэффициент вариации CV образцов стеклопластика был значительно меньше (14,88%), т.е. распределение нагрузки в них было более однородным, что обусловило меньшее стандартное отклонение SD и стабильный рост трещин. Коэффициент вариации CV образцов гибридного композита (16,28%), меньший, чем углепластика, свидетельствует о большей однородности критической вязкости разрушения.

Другой фактор, влияющий на межслойный сдвиг при трехточечном изгибе, — распределение сдвиговой нагрузки (рис. 5). Согласно [43] нагрузка, приложенная по толщине слоистого композита, распределяется в каждом слое по-разному, и напряжение концентрируется в плоскости расслоения (в середине толщины композита), где происходит разрушение. В негибридном композите (углепластик и стеклопластик) нагрузка распределяется симметрично и однородно (см. рис. 5—а, б) в отличие от гибридного композита (см. рис. 5—в). Такое распределение нагрузки, которое также наблюдали в [43, 44], — один из параметров, ответственных за повышение межслойного сопротивления в гибридных композитах.

Поверхность образцов в начале прорастания трещины была гладкой, без пластического деформирования в хрупкой моде. Этот результат согласно [45] обусловлен быстрым начальным ростом трещины (рис. б). На фотографиях видна полосатая/ребристая структура с преобладающим напряжением сдвига в матрице. Шероховатая поверхность демонстрирует морфологию рисунка неровностей, связанную с микротрещинами в хрупкой матрице, образовавшимися перпендикулярно действующему напряжению (в основном в гибридном слоистом композите). В силу на-

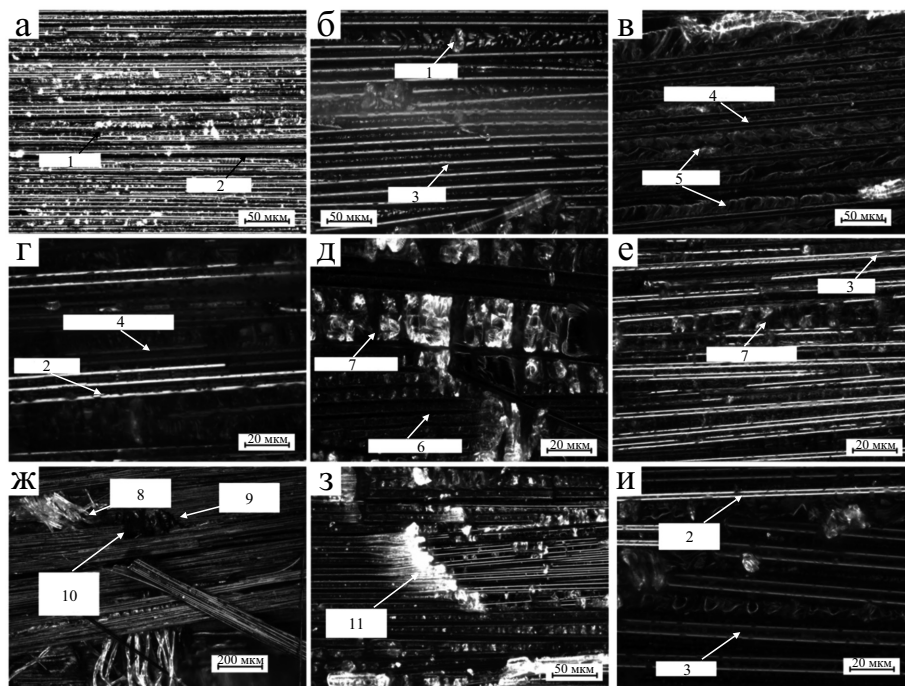


Рис. 6. Фрактография поверхности разрушения по моде II углепластика при увеличении $200\times$ (а) и $500\times$ (з) и образца С1 II (ж); стеклопластика при увеличении $200\times$ (б, з) и $500\times$ (д); гибридного композита при увеличении $200\times$ (е) и $500\times$ (и): 1 — эпоксидная смола; 2 и 3 — углеродное и стеклянное волокно соответственно; 4 и 5 — отпечатки углеродных и стеклянных волокон соответственно; 6 — рисунок гребней; 7 — область, богатая смолой; 8 — сшивающие пряди из полистирола; 9 — отпечатки сшивающих прядей; 10 и 11 — разорванные углеродные и стеклянные волокна соответственно.

личия областей, обогащенных смолой, трещины в основном наблюдали в стеклопластике и гибридном композите (на поверхности стеклоткани) (см. рис. 6—д, е). Углеродные волокна малого диаметра собраны в более толстые жгуты, чем стекловолокна, что способствует меньшему наличию областей, богатых смолой. Картина гребней указывает направление распространения трещины [45]. Трещина в основном распространялась по поверхности раздела углеродное волокно/матрица (см. рис. 6—а, в, з).

Высокое стандартное отклонение (см. табл. 3) для образцов углепластика С1 II и С3 II — результат разрушения углеродных волокон (см. рис. 6—ж). Сшивающие пряди из полистирола продемонстрировали отсутствие химического сродства с полимерной матрицей [5, 46], что обусловило высокую пористость и, как следствие, слабый участок поверхности раздела, уменьшивший вязкость разрушения. Сшивающие пряди

способствовали меньшей диссоциированной энергии, концентрации напряжения, приведшей к разрушению углеродных волокон, и уменьшению критического значения SERR для обоих образцов углепластика.

Фотография на рис. 6—з демонстрирует разрыв стекловолокон в ходе сдвигового расслоения. В гибридном слоистом композите количество разорванных стекловолокон уменьшилось, поскольку вершина трещины имела тенденцию к прорастанию на поверхности раздела углеродное волокно/матрица. На фотографии рис. 6—и показана поверхность гибридного композита с углеродными и стеклянными волокнами, свидетельствующая о более грубом разрушении на гибридной поверхности раздела, что связано с высокой вязкостью разрушения.

Заключение

В настоящем исследовании оценили вязкость разрушения гибридных эпоксидных композитов (углепластик/стеклопластик) при расслоении по моде II. Для выявления корреляции молекулярного движения с диссипацией энергии при расслоении по моде II использовали динамический механический анализ. Гибридные композиты продемонстрировали сильную межповерхностную адгезию и большое ограничение движению молекулярных цепей, увеличивающие межповерхностное сопротивление гибридных эпоксидных композитов (углепластик/стеклопластик). Такое поведение также связано с высокой динамической хрупкостью, свидетельствующей о накоплении большого количества энергии (за счет ограничения молекулярного движения).

Аналогичное поведение вязкости разрушения при расслоении по моде II наблюдали при испытании ДМА: гибридный слоистый композит продемонстрировал высокое межповерхностное сопротивление расслоению и движению молекул. Гибридная поверхность раздела имела высокую критическую нагрузку, которая в сочетании с промежуточным критическим перемещением продемонстрировала большее значение SERR по сравнению с негибридными слоистыми композитами. Распространение трещин в гибридных композитах улучшено путем обработки стекловолокон натуральным силановым промотором, что оказало положительное влияние на расслоение по моде II.

Благодарность. Авторы признательны за предоставление эпоксидной смолы группе Solvay, Рексхэм (Великобритания) и финансовую поддержку со стороны Координационного совета de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — Бразилия (CAPES) — финансовый код 001, CNPq (номер процесса 153335/2018-1) и FAPESP (номера процессов 2017/10606-4 и 2006/02121-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Swolfs Y., Gorbatikh L., and Verpoest I.* Fibre hybridisation in polymer composites: A review // *Composites: Part A*. — 2014. — Vol. 67, No. 1. — P. 181—2004.
2. *Zhang J., Chaisombat K., He S., and Wang C. H.* Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures // *Mater. Des.* — 2012. — Vol. 36, No. 1. — P. 75—80.
3. *Vasudevan A., Senthil Kumaran S., Naresh K., Velmurugan R.* Layer-wise damage prediction in carbon/Kevlar/S-glass/E-glass fibre reinforced epoxy hybrid composites under low-velocity impact loading using advanced 3D computed tomography // *Int. J. Crashworthiness*. — 2019. — Vol. 1, No. 1. — P. 1—15.
4. *Pandya K. S., Veeraju C., and Naik N. K.* Hybrid composites made of carbon and glass woven fabrics under quasi-static loading // *Mater. Des.* — 2011. — Vol. 32, No. 1. — P. 4094—4099.
5. *Monticeli F. M., Ornaghi H. L., Voorwald H. J. C., and Cioffi M. O. H.* Three-dimensional porosity characterization in carbon/glass fiber epoxy hybrid composites // *Composites: Part A*. — 2019. — Vol. 125, No. 1. — P. 105555.
6. *Brocks T., Shiino M. Y., Odila M., Cioffi H., Jacobus H., Voorwald C., and Filho A. C.* Experimental RTM manufacturing analysis of carbon / epoxy composites for aerospace application: non-crimp and woven fabric differences // *Mater. Res.* — 2013. — Vol. 16, No. 1. — P. 1175—1182.
7. *Montoro S. R., Shiino M. Y., Da Cruz T. G., Cioffi M. O. H., and Voorwald H. J. C.* Influence of voids on the flexural resistance of the NCF/RTM6 composites // *Procedia Eng.* — 2011. — Vol. 10, No. 1. — P. 3220—3225.
8. *Monticeli F. M., Daou D., Pekovic P., Simovic A., Voorwald H. J. C., and Cioffi M. O. H.* FEA simulation and experimental validation of mode I and II delamination at the carbon/glass/epoxy hybrid interface: Physical-based interpretation // *Compos. Commun.* — 2020. — Vol. 22, No. 1. — P. 100532.
9. *Ikkal M. H., Ahmed A., Qingtao W., Shuai Z., and Wei L.* Hybrid composites made of unidirectional T600S carbon and E-glass fabrics under quasi-static loading // *J. Ind. Text.* — 2017. — Vol. 46, No. 1. — P. 1511—1535.
10. *Wu W., Wang Q., Ichenihi A., Shen Y., and Li W.* The effects of hybridization on the flexural performances of carbon/glass interlayer and intralayer composites // *Polymers (Basel)*. — 2018. — Vol. 10, No. 1. — P. 549.
11. *El-Menshawey O. F., El-Sissy A. R., El-Wazery M. S., and Elsad R. A.* Electrical and mechanical performance of hybrid and non-hybrid composites // *Int. J. Eng.* — 2019. — Vol. 32, No. 1. — P. 580—586.
12. *Belingardi G. and Cavatorta M. P.* Bending fatigue stiffness and strength degradation in carbon-glass/epoxy hybrid laminates: cross-ply vs. angle-ply specimens // *Int. J. Fatigue*. — 2006. — Vol. 28, No. 1. — P. 815—825.
13. *Cândido G. M., Rezende M. C., Donadon M. V., and De Almeida S. F. M.* Fractografia de compósito estrutural aeronáutico submetido à caracterização de tenacidade à fratura interlaminar em modo I // *Polímeros*. — 2012. — Vol. 22, No. 1. — P. 41—53.
14. *Zhang Z., Xu H., Liao Y., Su Z., and Xiao Y.* Vibro-acoustic modulation (VAM)-inspired structural integrity monitoring and its applications to bolted composite joints // *Compos. Struct.* — 2017. — Vol. 176, No. 1. — P. 505—515.

15. *Shiino M. Y., Alderliesten R. C., Donadon M. V., and Cioffi M. O. H.* A brief discussion on (pure mode I) fatigue crack growth rate data in 5HS weave fabric composites: Evaluation of empirical relations // *Int. J. Fatigue*. — 2016. — Vol. 84, No. 1. — P. 97—103.
16. *Shiino M. Y., Alderliesten R. C., Donadon M. V., Voorwald H. J. C., and Cioffi M. O. H.* Applicability of standard delamination tests (double cantilever beam and end notch flexure) for 5HS fabric-reinforced composites in weft-dominated surface // *J. Compos. Mater.* — 2015. — Vol. 49, No. 1. — P. 2557—2565.
17. *Puck A. and Schu H.* Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models // *Compos. Sci. Technol.* — 2002. — Vol. 62, No. 1. — P. 1633—1662.
18. *Khan R., Alderliesten R., Badshah S., and Benedictus R.* Effect of stress ratio or mean stress on fatigue delamination growth in composites: Critical review // *Compos. Struct.* — 2015. — Vol. 124, No. 1. — P. 214—227.
19. *Alderliesten R. C.* How proper similitude can improve our understanding of crack closure and plasticity in fatigue // *Int. J. Fatigue*. — 2016. — Vol. 82, No. 1. — P. 263—273.
20. *Pascoe J. A., Alderliesten R. C., and Benedictus R.* Methods for the prediction of fatigue delamination growth in composites and adhesive bonds - A critical review // *Eng. Fract. Mech.* — 2013. — Vols. 112—113, No. 1. — P. 72—96.
21. *José Humberto S. A. J., Heitor O. J. L., Natália P. L., Bernardo P. B., and Sandro A. C.* Creep and interfacial behavior of carbon fiber reinforced epoxy filament wound laminates // *Polym. Compos.* — 2018. — Vol. 39, No. 1. — P. E2199—E2206 (2018).
22. *Ornaghi H. L., Zattera A. J., and Sandro C. A.* Dynamic mechanical properties and correlation with dynamic fragility of sisal reinforced composites // *Polym. Compos.* — 2015. — Vol. 36, No. 1. — P. 161—166.
23. *Ornaghi H. L., Poletto M., and Ornaghi F. G.* Correlations between dynamic fragility, activation energy and glass-transition temperature in polymeric composite materials: An overview from literature // *Mater. Sci. Adv. Compos. Mater.* — 2018. — Vol. 2, No. 1. — P. 1—16.
24. *Fink D., Seidel C., Hausmann J., and Rief T.* Creep-induced screw preload loss of carbon-fiber sheet molding compound at elevated temperature // *Materials*. — 2019. — Vol. 12, No. 21. — P. 1—14.
25. *Daneshjoo Z., Shokrieh M. M., and Fakoor M.* A micromechanical model for prediction of mixed mode I/II delamination of laminated composites considering fiber bridging effects // *Theor. Appl. Fract. Mech.* — 2018. — Vol. 94, No. 1. — P. 46—56.
26. *Daneshjoo Z., Shokrieh M. M., Fakoor M., Alderliesten R., and Zarouchas D.* Physics of delamination onset in unidirectional composite laminates under mixed-mode I/II loading // *Eng. Fract. Mech.* — 2019. — Vol. 211, No. 1. — P. 82—98.
27. *Alif N., Carlsson L. A., and Boogh L.* The effect of weave pattern and crack propagation direction on mode I delamination resistance of woven glass and carbon composites // *Composites: Part B*. — 1998. — Vol. 29, No. 1. — P. 603—611.
28. *Gong Y., Zhang B., and Hallett S. R.* Delamination migration in multidirectional composite laminates under mode I quasi-static and fatigue loading // *Compos. Struct.* — 2018. — Vol. 189, No. 1. — P. 160—176.
29. *Yoon S. H. and Hong C. S.* Modified end notched flexure specimen for mixed mode interlaminar fracture in laminated composites // *Int. J. Fract.* — 1990. — Vol. 43, No. 1. — P. 3—9.

30. Gerlach R., Siviour C. R., Wiegand J., and Petrinic N. In-plane and through-thickness properties, failure modes, damage and delamination in 3D woven carbon fibre composites subjected to impact loading // *Compos. Sci. Technol.* — 2012. — Vol. 72, No. 1. — P. 397—411.

31. Brocks T., Cioffi M. O. H., and Voorwald H. J. C. Effect of fiber surface on flexural strength in carbon fabric reinforced epoxy composites // *Appl. Surf. Sci.* — 2013. — Vol. 274, No. 1. — P. 210—216.

32. Qazvini N. T. and Mohammadi N. Dynamic mechanical analysis of segmental relaxation in unsaturated polyester resin networks: Effect of styrene content // *Polymer (Guildf)*. — 2005. — Vol. 46, No. 1. — P. 9088—9096.

33. McKenna G. B. and Simon S. L. 50th anniversary perspective: Challenges in the dynamics and kinetics of glass-forming polymers // *Macromolecules*. — 2017. — Vol. 50, No. 1. — P. 6333—6361.

34. Angell C. A., Ngai K. L., McKenna G. B., McMillan P. F., and Martin S. W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids // *J. Appl. Phys.* — 2000. — Vol. 88, No. 1. — P. 3113—3157.

35. Kunal K., Robertson C. G., Pawlus S., Hahn S. F., and Sokolov A. P. Role of chemical structure in fragility of polymers: A qualitative picture // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41, No. 1. — P. 7232—7238.

36. Monticeli F. M., Shiino M. Y., Voorwald H. J. C., and Cioffi M. O. H. The synergy effect of carbon/glass/epoxy hybrid laminate in Mode I delamination: a physical microfracture analysis // *Eng. Fract. Mech.* — 2020. — Vol. 239, No. 1. — P. 107295.

37. Singh Y., Kumar D., and Kumar S. Thermo-mechanical correlations to erosion performance of chopped e-glass fibre reinforced epoxy resin composites with filler SiC // *J. Mater. Sci. Mater. Eng.* — 2016. — Vol. 3, No. 1. — P. 438—442.

38. Mandal S. and Alam S. Dynamic mechanical analysis and morphological studies of glass/bamboo fiber reinforced unsaturated polyester resin-based hybrid composites // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2012. — Vol. 125, No. 1. — P. E382—E387.

39. Amaral L., Yao L., Alderliesten R., and Benedictus R. The relation between the strain energy release in fatigue and quasi-static crack growth // *Eng. Fract. Mech.* — 2015. — Vol. 145, No. 1. — P. 86—97.

40. Kubát J., Rigdahl M., and Welander M. Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1990. — Vol. 39, No. 1. — P. 1527—1539.

41. Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J. M., Olayo R., and Herrera-Franco P. J. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites // *Composites: Part B*. — 1999. — Vol. 30, No. 1. — P. 309—320.

42. Bennett K. W. and Koh J. Dual coated optical fibers and methods for forming the same. — US9063268B2 United States patent 1-10, 2011.

43. Tabrizi I. E., Kefal A., Zanjani J. S. M., Akalin C., and Yildiz M. Experimental and numerical investigation on fracture behavior of glass/carbon fiber hybrid composites using acoustic emission method and refined zigzag theory // *Compos. Struct.* — 2019. — Vol. 223, No. 1. — P. 110971.

44. Wang T., Song B., Qiao K., Ding C., and Wang L. Influence of the hybrid ratio and stacking sequence on mechanical and damping properties of hybrid composites // *Polym. Compos.* — 2019. — Vol. 40, No. 1. — P. 2368—2380.

45. *Bonhomme J., Argüelles A., Viña J., and Viña I.* Fractography and failure mechanisms in static mode I and mode II delamination testing of unidirectional carbon reinforced composites // *Polym. Test.* — 2009. — Vol. 28, No. 1. — P. 612—617.

46. *Shiino M., Pelosi T., Cioffi M., and Donadon M.* The role of stitch yarn on the delamination resistance in non-crimp fabric: chemical and physical interpretation // *J. Mater. Eng. Perform.* — 2017. — Vol. 26, No. 1. — P. 978—986.

Поступила в редакцию 21.10.2020

Окончательный вариант поступил 13.07.2021

Received Oct. 21, 2020 (July 13, 2021)
