

Н. Гунта^{а,б}, С. Р. Хиремат^а, Д. Р. Маханатра^{а,б}*

^аDepartment of Aerospace Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India

*^бDepartment of Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology Raipur
492010, India*

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКРЫТИЯ МИКРОТРЕЩИН НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И СЖАТИИ¹

*N. Gupta, S. R. Hiremath, and D. R. Mahapatra**

MICRO-CRACK BRIDGING EFFECTS ON THE TENSILE AND COMPRESSIVE STRENGTHS OF CNT-EPOXY COMPOSITES

Keywords: glass fabric, composite, micro-crack, micromechanics, finite element simulation

Micro-crack bridging and an optimal regime for dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in the E-glass fabric reinforced polymer (GFRP) matrix are considered. The purpose of CNT dispersion in the glass fabric is to achieve the enhanced mechanical and tunable thermal/dielectric properties. The requirement for such conducting composites compared to high-cost carbon fabric is well recognized. The results are validated with the help of a theoretical model. The model relates to the stiffness degradation of the composites and the matrix cracks present in the composites. Finite element simulation of a representative volume element of the laminate shows the effect of CNTs on the micro-cracks and effective stiffness. The results obtained from the theoretical and finite element simulations are correlated to the experimental data and explain the increased strength due to the addition of CNT. This study shows that certain specific processing conditions in combination with the effect of dispersant agents reduce the porosity, residual stress and present a consistent dispersion strengthening effect with as low as 0.1 wt% CNT addition, resulting in improved tensile and compressive properties. The treatment of CNTs with ethanol reduces the Van der Waals forces among CNTs and decreases the

*Автор, с которым следует вести переписку: roymahapatra@iisc.ac.in
Corresponding author: roymahapatra@iisc.ac.in

¹Перевод с англ.

epoxy matrix viscosity. Enhancement in the CNT-GFRP stiffness and strength appears primarily due to effective micro-crack bridging and changes in the load transfer path.

Ключевые слова: стеклоткань, композит, микротрещина, микро-механика, моделирование конечно-элементное

Рассмотрены перекрытие микротрещин и оптимальный режим диспергирования углеродных нанотрубок (CNT) в эпоксидной матрице волокнисто-армированного стеклопластика (GFRP). Цель диспергирования CNT — достижение улучшенных механических и регулируемых тепловых/диэлектрических свойств композита. Потребность в таких электропроводящих композитах по сравнению с дорогостоящей углеродной тканью общепризнана. Результаты подтверждены с помощью теоретической модели. Модель связывает ухудшение жесткости композитов с наличием трещин в матрице композита. Моделирование представительного объемного элемента слоистого композита методом конечных элементов демонстрирует влияние CNT на микротрещины и эффективную жесткость. Результаты, полученные путем теоретического и конечно-элементного моделирования, коррелируют с экспериментальными данными и объясняют повышенную прочность благодаря добавлению CNT. Исследование показало, что определенные условия обработки в сочетании с действием диспергирующих агентов снижают пористость, остаточное напряжение и обеспечивают постоянный эффект дисперсионного упрочнения при добавлении всего лишь 0,1% по массе CNT, улучшающего свойства при растяжении и сжатии. Обработка CNT этанолом уменьшает силы Ван-дер-Ваальса между CNT и вязкость эпоксидной матрицы. Повышение жесткости и прочности стеклопластика при введении CNT происходит прежде всего за счет эффективного перекрытия микротрещин и изменения пути передачи нагрузки.

Введение

Углеродные нанотрубки (CNT) в качестве наноразмерной арматуры в эпоксидной матрице позволяют разработать прочный, легкий, высокотемпературный и электропроводящий композит [1—4]. Композиты на основе ткани из стеклянных и углеродных волокон и бисфенол-Е-цианатного связующего с введенными в него CNT, изготовленные методом литьевого прессования с использованием вакуумной инфузии смолы, имеют перспективу применения в аэрокосмических и автомобильных конструктивных компонентах [5—8]. Влияние CNT на улучшение механических, термических и электрических свойств описано в [9—17]. Результаты исследования слоистых стеклопластиков с армирующими добавками CNT показали, что

упрочнение происходит за счет повышенной взаимной диффузии смолы и CNT, способствующей сильной межфазной адгезии [18]. Также наблюдали, что прочность при сдвиге эпоксидных композитов, содержащих CNT, лучше сохраняется во влажных условиях в силу более прочной поверхности раздела [19].

CNT обладают большей прочностью при растяжении и модулем упругости в силу сильной связи sp^2 . Большое отношение размеров CNT обеспечивает хорошее межфазное сцепление (в силу большой площади поверхности) и способствует эффективной передаче нагрузки. Однако малый диаметр, большая удельная поверхность и сильные силы Ван-дер-Ваальса между CNT часто вызывают агломерацию, приводящую к образованию мест концентрации напряжений и снижению общей прочности композита. Поэтому целесообразно введение небольшого количества CNT по сравнению с другими добавками, используемыми для достижения аналогичных свойств [20, 21]. Однако введение меньшего количества CNT ограничивает их выгодное использование и лишь сохраняет жизненно важные эксплуатационные свойства эпоксидной матрицы. Поскольку запутывания CNT, вызванные агломерацией, резко снижают прочность композита, необходимо разорвать эти запутывания, чтобы добиться равномерного расположения и диспергирования многостенных CNT (MWCNT) в матрице для улучшения передачи нагрузки между матрицей и арматурой [22]. Для улучшения диспергирования CNT в матрице широко применяют механические методы, такие как ультразвуковое диспергирование и высокоскоростное сдвиговое перемешивание. Разные химические и физические методы также часто используют для модификации поверхности CNT [23, 24]. Однако эти методы имеют недостатки, связанные с обеспечением успешной модификации поверхности без ухудшения свойств как CNT, так и матрицы, а также без образования какого-либо повреждающего результирующего реакционноспособного продукта. Еще одно ограничение использования CNT — их гладкая нерекционноспособная поверхность. Функционализация CNT обычно решает эту проблему, обеспечивая лучшую дисперсию, прочность межфазной связи, гибкость, лучшую поверхностную активность и большую прочность [25, 26].

При чрезмерной деформации растяжения нанотрубки могут подвергаться пластической деформации, и часто их слабое сдвиговое взаимодействие на границе с соседней матрицей (в силу плохой адгезии) приводит к значительному снижению эффективной прочности композита. Более того, CNT деформируются под действием сжимающей нагрузки в силу своей полой структуры и большого соотношения размеров, что снижает прочность композита [27]. Поэтому, несмотря на улучшение свойств эпоксидной смолы, потенциальная эффективность эпоксидных композитов, армированных CNT, все еще ограничена. Это ограничение связано с трудностями, обусловленными диспергированием сильно запутанных (в силу малого диаметра, большого отношения размеров и сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия) CNT в эпоксидной матрице, имеющих плохие межфаз-

ные связи друг с другом. В целом, для улучшения механических свойств эпоксидных композитов, содержащих CNT, желательна большая длина CNT с однородной дисперсией и однонаправленным выравниванием, прочная межфазная связь с матрицей для облегчения микромеханического сцепления. Для преодоления этих проблем и всестороннего использования потенциала введения CNT в эпоксидную смолу необходим новый метод их обработки.

В настоящей работе многостенные CNT (MWCNT) диспергировали в эпоксидной матрице с использованием комбинации высокоинтенсивной обработки ультразвуком и сдвигового перемешивания в этаноле. Пяти-слойные эпоксидные композиты из стеклоткани, содержащие $x\%$ по массе MWCNT, изготавливали методом ручной выкладки. Контрольные образцы эпоксидной смолы использовали для сравнения исходных свойств с целью уточнения эффективности диспергирования и концентрации MWCNT в эпоксидной матрице. Морфологию и механические свойства композита для изучения механизма упрочнения исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и универсальной испытательной машины. Моделирование методом конечных элементов (МКЭ) и аналитические модели широко применяют для корреляции экспериментальных наблюдений слоистого композита [28—31]. В настоящей работе для установления корреляции между экспериментальными результатами и наблюдаемыми механизмами упрочнения использовали конечно-элементный анализ.

1. Материалы и метод

В смесь эпоксидной фенольно-новолачной смолы Araldite LY5052 и аминного отвердителя Aradur 5052CH (компании Huntsman International LLC, США) ввели MWCNT марки NTX3 (Nanothinx S.A.) чистотой 94%. Морфологию этих MWCNT (15—30 слоев, объемная плотность $0,14 \text{ г/см}^3$, диаметр 10—25 нм, длина $\geq 10 \text{ мкм}$, получены химическим осаждением из газовой фазы с катализатором) изучили с помощью СЭМ. Для изготовления 5-слойных эпоксидных стеклопластиков использовали однонаправленную ткань толщиной 0,3 мм и плотностью 260 г/см^2 из пряжей волокон E-стекла диаметром 9 мкм и линейной плотностью 66 текс.

Испытания на одноосное растяжение и сжатие провели на универсальной испытательной машине (MaKron 25, ViSS, Индия) при скорости перемещения траверсы 1 мм/мин. Испытания на растяжение нанокompозитов из эпоксидной смолы, наполненной $x\%$ по массе MWCNT ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$), и слоистых композитов из стеклоткани, пропитанной эпоксидной смолой, наполненной $x\%$ по массе MWCNT, провели по стандартам ASTM 638 и ASTM D3039 соответственно. Испытание на сжатие нанокompозита из эпоксидной смолы с 0,1% по массе MWCNT выполнили по стандарту ASTM D695. Морфологию и поверхность разрушения композитов наблюдали с помощью СЭМ (ZEISS ULTRA-55) для исследования диспер-

сии MWCNT, межфазной связи между эпоксидной смолой и тканью из E-стекла, а также траектории разрушения. Наблюдаемое поведение далее теоретически анализировали с помощью МКЭ. Рассматривали модель, учитывающую влияние условий отсутствия изонапряжения в ортогонально армированных композитах при монотонной нагрузке. В данном разделе представлена методология, использованная для изготовления нанокompозитов из эпоксидной смолы с $x\%$ по массе MWCNT и слоистых композитов из стеклоткани, пропитанной эпоксидной смолой с $x\%$ по массе MWCNT.

1.1. Нанокompозит из эпоксидной смолы с $x\%$ по массе MWCNT.

Разное по массе количество MWCNT диспергировали в этанол (диспергатор) с использованием высокоинтенсивного ультразвука в течение 2 ч. Затем этанол испаряли из раствора с помощью вакуума до тех пор, пока в стакане его оставалось меньше одной трети. После этого в раствор (MWCNT + этанол) добавляли рассчитанное количество эпоксидной смолы и снова тщательно перемешивали с использованием высокоинтенсивного ультразвука в течение 1 ч. Полученный раствор выдерживали в вакууме в течение 24 ч для полного удаления этанола. Затем в эпоксидную смесь добавляли отвердитель в весовом соотношении 100:38 и перемешивали путем сдвига со скоростью 20 об/мин в течение 20 мин. Для изготовления нанокompозитов из эпоксидной смолы, наполненной MWCNT, смесь заливали в алюминиевые формы и отверждали при комнатной температуре в вакууме. Образцы вырезали лазером и полировали до чистоты поверхности 2 мкм. Затем образцы доотверждали при температуре 50 °C в течение 15 ч и выдержали в вакууме при комнатной температуре в течение 24 ч для получения нанокompозитов с минимальными остаточными напряжениями.

1.2. Слоистый композит из стеклоткани, пропитанной эпоксидной смолой, наполненной $x\%$ по массе MWCNT.

Смешивание MWCNT с эпоксидной смолой и добавление отвердителя производили в соответствии с процедурой, описанной в разделе 1.1. 5-Слойные композиты изготавливали методом ручной выкладки из слоев однонаправленной стеклоткани с использованием эпоксидной смолы, наполненной $x\%$ по массе MWCNT ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3$) с последующим отверждением при комнатной температуре в вакууме в течение 48 ч. После цикла постотверждения при 50 °C в течение 15 ч образцы для испытаний вырезали лазером и полировали в соответствии со стандартом ASTM D3039.

Использование вакуума позволило полностью удалить поры и улучшить цикл отверждения. Кроме того, термообработка в ходе постотверждения устранила остаточные напряжения.

2. Результаты и обсуждение

Для получения хорошей дисперсии CNT и улучшения межфазной связи использовали как механические (высокоинтенсивная обработка ультразвуком и перемешивание сдвигом), так и химические (обработка этанолом)



Рис. 1. Образцы нанокompозита из эпоксидной смолы, наполненной 0,1% по массе MWCNT для испытания на растяжение по стандарту ASTM D 638, изготовленные без этанола (а) и с использованием этанола (б), демонстрирующие наличие (а) и отсутствие (б) агломератов MWCNT.

методы. Этанол как полярный растворитель/диспергатор играет важную роль в равномерном диспергировании MWCNT в эпоксидной смоле. Данные рис. 1 демонстрируют преимущество использования этанола для равномерного диспергирования MWCNT в эпоксидной матрице за счет введения полярных групп на поверхности CNT и снижения вязкости эпоксидной смолы [32, 33]. Большая площадь поверхности и сильные внутренние силы Ван-дер-Ваальса между CNT вызывают их агломерацию и препятствуют равномерному диспергированию в эпоксидной матрице.

Обработка поверхностей CNT функциональными группами в этаноле распутывает CNT, уменьшая силы притяжения между ними и создавая временную связь с эпоксидной смолой, обеспечивающую хорошее сцепление на поверхности раздела. Этанол также способствует снижению вязкости матрицы и скольжению цепей эпоксидной смолы под действием сдвиговых сил, что обеспечивает равномерное распределение CNT и хорошее сцепление поверхности раздела с эпоксидной смолой. Кроме того, низкая вязкость эпоксидной смолы способствовала эффективному удалению пор на поверхности раздела матрица—арматура, тем самым увеличивая их сцепление. В результате сильное сцепление CNT с матрицей обеспечило эффективную передачу нагрузки между ними. Наиболее равномерную дисперсию CNT наблюдали в эпоксидной смоле, наполненной 0,1% по массе MWCNT.

Кривые деформирования при растяжении нанокompозитов (эпоксидная смола, наполненная 0, 0,1, 0,2, 0,3% по массе MWCNT) показаны на рис. 2—а. Упругая деформация чистой эпоксидной смолы происходит за счет скручивания/растяжения полимерных цепей, возвращающихся в исходное положение после разгрузки. В пластическом режиме с увеличением напряжения эти движения цепей приводят к разрыву связи и в конечном

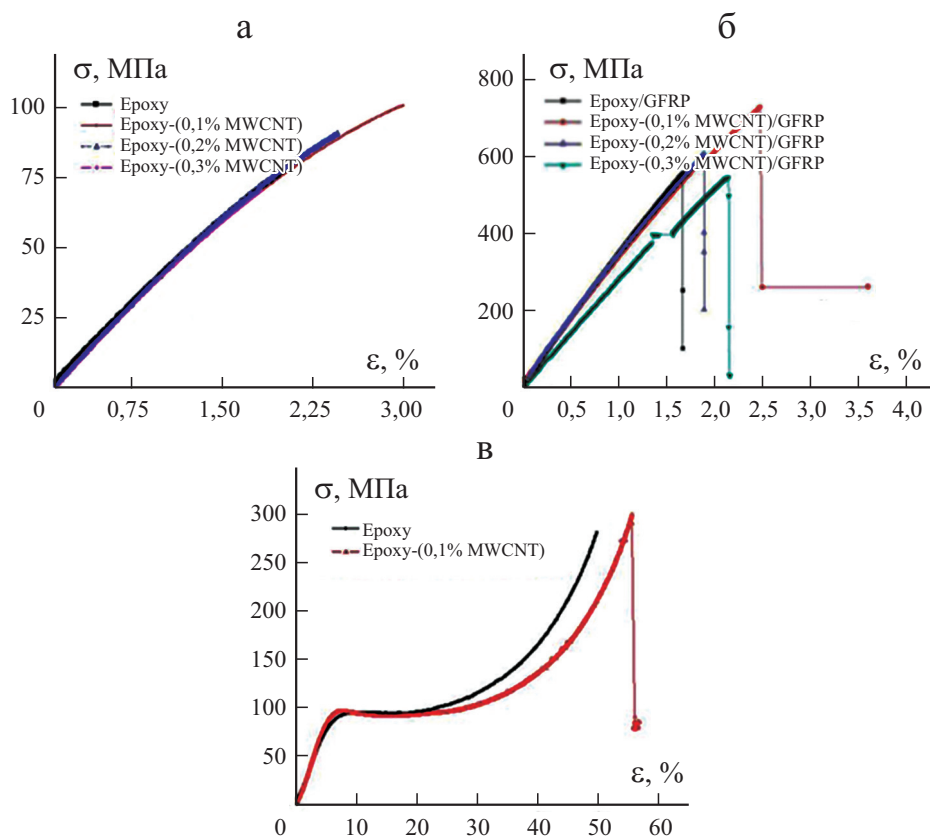


Рис. 2. Диаграммы деформирования σ — ϵ при растяжении нанокомпозитов эпоксидной смолы (а); слоистых стеклопластиков с эпоксидной матрицей (б); при сжатии чистой эпоксидной смолы и нанокомпозита из эпоксидной смолы (в).

итоге к разрушению. Как хорошо установлено в [20—22] и наблюдали в настоящей работе, упрочняющий эффект от внедрения MWCNT наблюдали только до их критического содержания в матрице. Выше критического содержания MWCNT, равного 0,1% по массе, прочность нанокомпозита снижалась в основном в силу агломерации (см. рис. 2—а). У эпоксидного нанокомпозита с 0,1% по массе MWCNT наблюдали увеличение прочности при растяжении на $\sim 21\%$ и прочности при сжатии — на $\sim 10\%$ по сравнению с чистой эпоксидной смолой (см. рис. 2—в и таблицу). При этом эпоксидный нанокомпозит с содержанием 0,3% по массе MWCNT продемонстрировал значительное уменьшение значений прочности. Замечено, что чрезмерная концентрация MWCNT ($> 0,1\%$ по массе) приводит к агломерации MWCNT с образованием пустот и неправильной полимеризации, снижая прочность межповерхностного сцепления. При введении большего количества CNT вязкость эпоксидной смолы возрастала и усугубляла проблему неравномерного распределения CNT и потери сцепления на поверхности раздела.

Экспериментальные значения характеристик нанокompозитов и слоистых стеклопластиков с разным содержанием CNT

Свойство	Смола	Нанокompозит (эпоксидная смола + MWCNT, % по массе)			Смола/GFRP	Слоистый GFRP + MWCNT (% по массе)		
		0,1	0,2	0,3		0,1	0,2	0,3
Прочность при растяжении, МПа	81,94 ± 1,97	99,8 ± 2,21 (~21,8% ↑)	91,93 ± 2,6 (~12,2% ↑)	70,46 ± 1,62 (~14% ↓)	567,7 ± 3,05	691,4 ± 3,95 (~21,9% ↑)	688,93 ± 2,18 (~21,3% ↑)	533,64 ± 2,47 (~6% ↓)
Максимальное удлинение, %	2,77 ± 0,85	4,78 ± 0,54 (~72,6% ↑)	2,45 ± 0,23 (~11,5% ↓)	1,84 ± 0,11 (~33,5% ↓)	1,83 ± 0,16	2,29 ± 0,13 (~25,1% ↑)	2,03 ± 0,17 (~11% ↑)	2,02 ± 0,11 (~10,4% ↑)
Модуль упругости при растяжении, ГПа	4,27 ± 0,32	4,14 ± 0,12 (~3% ↓)	4,40 ± 0,15 (~3% ↑)	4,34 ± 0,21 (~1,6% ↑)	31,87 ± 0,04	34,43 ± 0,17 (~8% ↑)	32,78 ± 0,03 (~2,8% ↑)	24,78 ± 1,05 (~22,2% ↓)
Прочность при сжатии, МПа	253,45 ± 2,97	278,4 ± 2,40 (~10% ↑)	—	—	—	—	—	—
Предел текучести, МПа	96,87 ± 5,35	97,06 ± 2,15	—	—	—	—	—	—
Модуль упругости при сжатии, ГПа	1,64 ± 0,07	2,00 ± 0,01 (~22% ↑)	—	—	—	—	—	—

Аналогичные количества MWCNT также использовали для изготовления слоистых стеклопластиков. Кривые напряжение—деформация при растяжении эпоксидных ($x\%$ по массе MWCNT)/композитов из стеклоткани показаны на рис. 2—б. Данные таблицы свидетельствуют о том, что прочность при растяжении слоистых композитов, содержащих менее 0,2% по массе MWCNT, больше таковой слоистого эпоксидного композита без MWCNT. Максимальное увеличение прочности при растяжении на ~22% наблюдали при введении в смолу 0,1% по массе MWCNT. Увеличение массового содержания MWCNT в эпоксидной смоле до 3% существенно уменьшило прочность композита при растяжении. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что критическим с точки зрения увеличения механических характеристик исследуемого композита является содержание CNT 0,1% по массе.

Чтобы понять причину критического содержания MWCNT в эпоксидной смоле, с помощью СЭМ выполнили фрактографическое изучение образцов нанокompозита с разным содержанием MWCNT, результаты которого иллюстрируют данные рис. 3. Исследование продемонстрировало относительно гладкую поверхность разрушения чистой эпоксидной смолы (см. рис. 3—а), типичное хрупкое разрушение которой связано с её низкой вязкостью разрушения. У композита с содержанием MWCNT 0,1% по массе наблюдали достаточно однородную поверхность разрушения с отклонением траектории трещины (см. рис. 3—б), связанную в основном

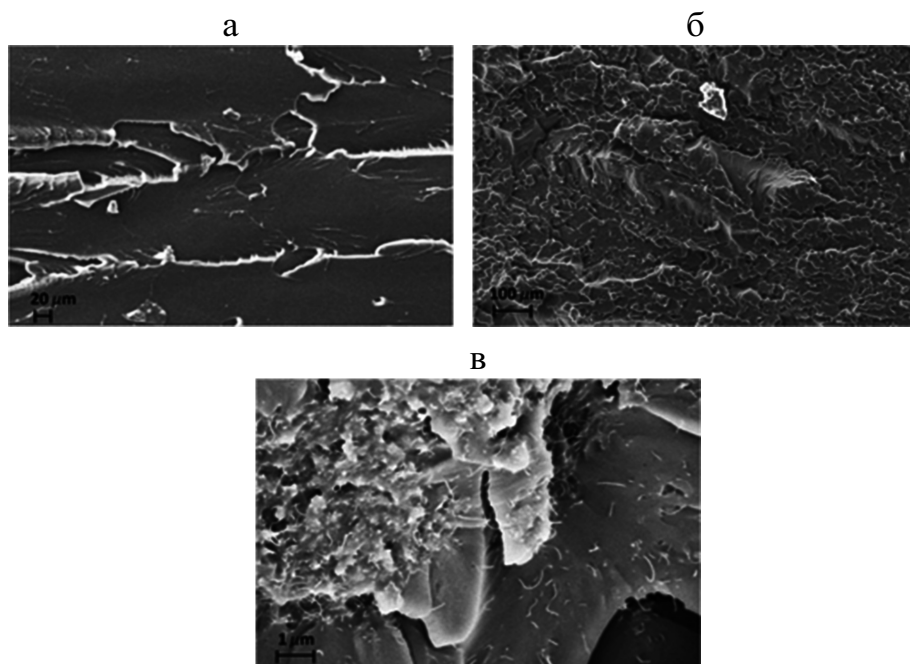


Рис. 3. Фрактограммы СЭМ после нагружения растяжением образцов чистой эпоксидной смолы (а); нанокompозитов из эпоксидной смолы, наполненной 0,1% (б) и 1% по массе (в) MWCNT.

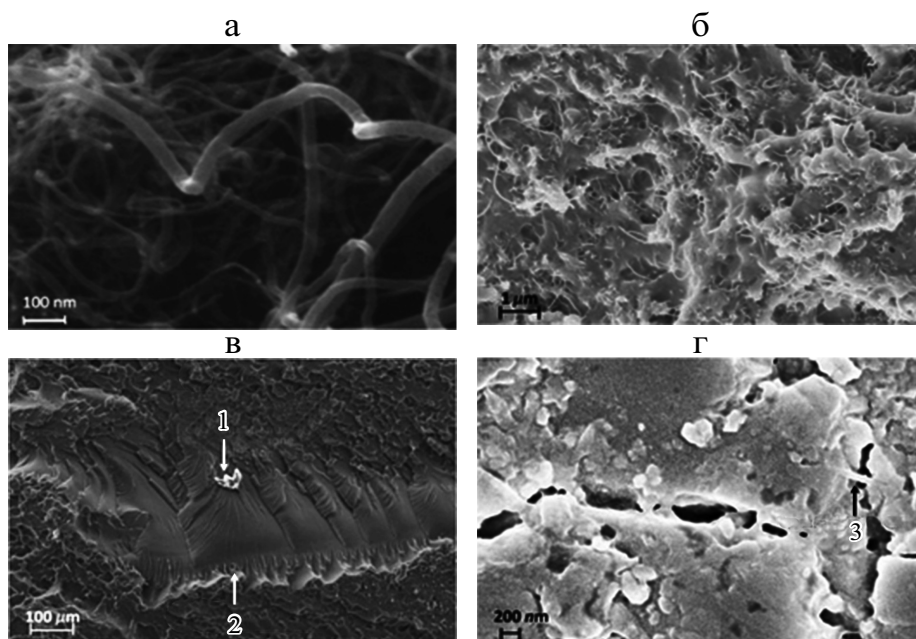


Рис. 4. Фрактограммы СЭМ нанокompозита из эпоксидной смолы, наполненной 0,1% по массе MWCNT (а, б) и после нагружения растяжением (в); после нагружения сжатием (г). 1 — зона зарождения трещины; 2 — зона распространения трещины; 3 — перекрытие трещин CNT.

с однородной дисперсией CNT в эпоксидной матрице. Увеличение содержания CNT до 1% по массе привело к образованию крупных агломератов CNT (см. рис. 3—в). Повышенная агломерация ослабила связь между CNT и эпоксидной смолой, вызвав неравномерное распределение матрицы между MWCNT и большее количество мест зарождения трещин и путей их распространения.

Фрактограммы СЭМ, полученные для эпоксидного нанокompозита с содержанием 0,1% по массе MWCNT (рис. 4), позволяют понять моду разрушения, обусловленную упрочнением композита. Сравнение фрактограмм на рис. 4—б и 4—в демонстрирует искривление пути трещины при встрече с CNT при действии растягивающей нагрузки. Кроме того, также наблюдали эффект перекрытия трещин CNT после нагружения сжатием (см. рис. 4—з), препятствующий раскрытию трещины. Это изменение траектории трещины и её перекрытие в силу введения в эпоксидную смолу CNT способствует увеличению прочности нанокompозита.

Данную оптимальную эпоксидную композицию позже использовали для изготовления слоистого эпоксидного стеклопластика с содержанием 0,1% по массе MWCNT для изучения механизмов, обуславливающих увеличение его прочности. Для лучшего понимания межповерхностного сцепления и распределения CNT в эпоксидной матрице с помощью СЭМ выполнили фрактографический анализ образцов композита. Микрофотографии GFRP композита с содержанием 0,1% по массе MWCNT (рис. 5—б,

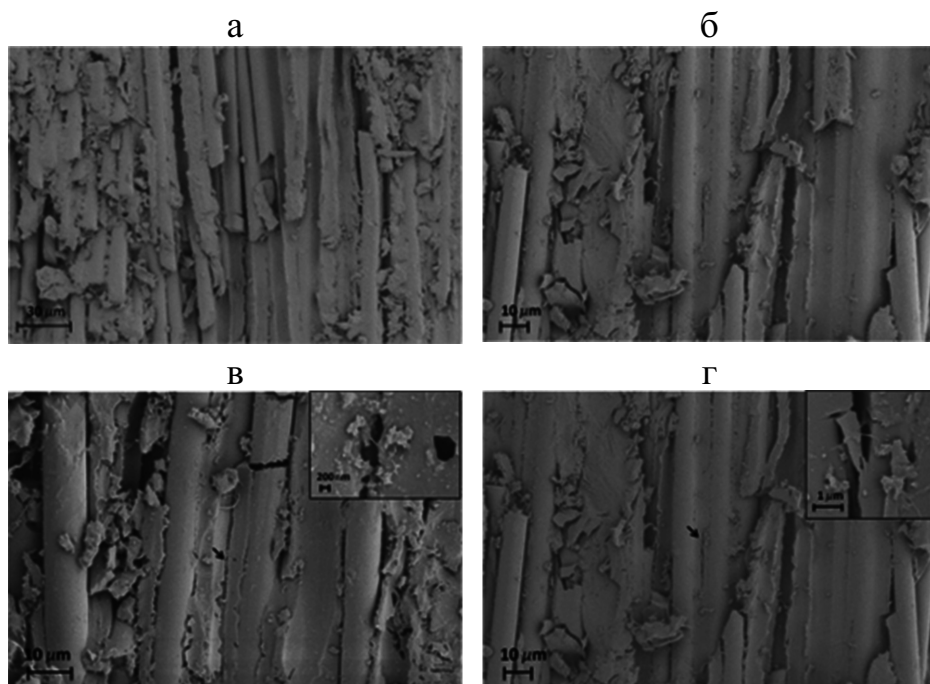


Рис. 5. Фрактограммы СЭМ эпоксидного стеклопластика без наполнения (а) и с 0,1% по массе MWCNT (б, в, г) после испытания на растяжение.

в, з) свидетельствуют о лучшей адгезии/сцеплении на поверхности раздела CNT—эпоксидная матрица, чем композита без CNT (см. рис 5—а). Кроме того, микрофотографии на рис. 5—в, з демонстрируют перекрытие трещины в матрице CNT, подтверждая позитивное влияние MWCNT на передачу механической нагрузки благодаря адекватному сцеплению между матрицей и стеклотканью и равномерному распределению CNT с использованием предложенной методологии обработки. Полученные результаты позволяют утверждать, что незначительные агломерация/кластеризация и пористость, равномерная дисперсия CNT и прочное межфазное сцепление с эпоксидной матрицей способствовали повышению прочности композитов. Для уточнения причины повышения прочности композита за счет добавления CNT и снижения свойств выше критического содержания CNT разработали численную модель и провели анализ МКЭ. Результаты показали эффект перекрытия микротрещин посредством CNT, также подтвержденный исследованиями СЭМ.

Самосогласованную модель, разработанную в [34] для изучения влияния трещин в матрице ортогонально армированных композитов, распространили на случай учета влияния условий неизонапряжения на кромках этих композитов и учета нагружения, зависящего от скорости деформирования. Согласно этой модели деградация жесткости ортогонально армированных композитов зависит от плотности трещин, возникающих в матрице этих композитов. Установлено, что численные результаты, полученные с помощью предложенных моделей, хорошо согласуются с описанными в [33].

На рис. 6—а показано схематическое изображение монотонного нагружения растягивающим напряжением σ_a ортогонально армированного композита, в котором развиваются перемещения $u_{(l)}$ в слоях 0° с продольно ориентированными волокнами и перемещения $u_{(t)}$ в слое 90° с поперечно ориентированными волокнами. Изображение на рис 6—б иллюстрирует случай монотонного нагружения ортогонально армированного композита с условием неизонапряжений на кромке, когда в верхнем и нижнем слоях 0° развиваются неравные перемещения u_l^+ и u_l^- соответственно, а в среднем слое 90° — перемещения u_t .

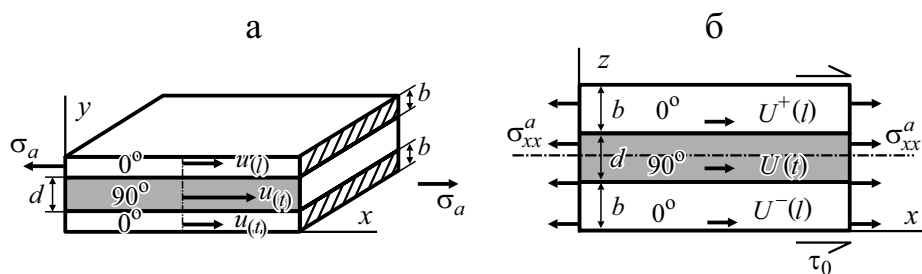


Рис. 6. Схематическое изображение ортогонально армированного композита при монотонном нагружении растяжением (а); вид поперечного сечения при монотонном нагружении с условием неизонапряжения на кромках (б).

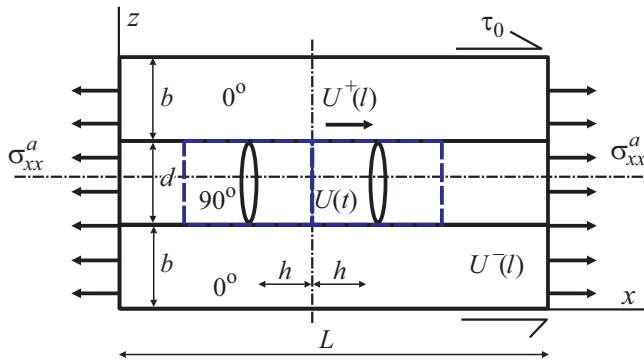


Рис. 7. Схематическое изображение растяжения ортогонально армированного композита с трещинами.

На рис. 7 показано схематическое изображение ортогонально армированного композита длиной L в направлении нагружения с трещинами в поперечном слое 90° , находящимися на среднем расстоянии $2h$. Уравнения состояния модели в напряжениях имеют вид

$$\sigma_{xx}^l = Q_{11}^l \frac{\partial u_l}{\partial x} + \sigma_{xx}^{lR} + k\varepsilon_{pl}^n + \eta \dot{\varepsilon}_{eqv}, \quad (1)$$

$$\sigma_{xx}^t = Q_{11}^t \frac{\partial u_t}{\partial x} + \sigma_{xx}^{tR} + k\varepsilon_{pt}^n + \eta \dot{\varepsilon}_{eqv}. \quad (2)$$

Верхние и нижние индексы t и l обозначают поперечное и продольное направления соответственно; Q_{11}^l и Q_{11}^t — компоненты матрицы жесткости в продольном и поперечном направлении соответственно; σ_{xx}^{lR} и σ_{xx}^{tR} начальные напряжения; ε_{pl} и ε_{pt} — компоненты пластической деформации; $\dot{\varepsilon}_{eqv}$ — компонента скорости деформации. При гармоническом нагружении без перекрытия трещин в ходе разгрузки в области сжатия можем рассматривать скорость деформации как комплексную переменную. При монотонном нагружении скорость деформации $\dot{\varepsilon}_{eqv}$ можно записать как ε_{eqv} / τ , где τ — постоянная релаксации. Тогда при эквивалентной деформации, равной

$$\varepsilon_{eqv} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial x}}, \quad (3)$$

скорость эквивалентной деформации запишем как

$$\dot{\varepsilon}_{eqv} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial u}{\partial x} \sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (4)$$

Матрица в слоистом композите в силу пластичности подвержена деформационному упрочнению, а волокна в силу хрупкости — только эффекту скорости деформации. Однако эти приближения не являются обобщенными для всех типов матриц и волокон. Например, волокна кевлара могут проявлять значительную пластичность. Рассмотрим уравнения равновесия слоев по отдельности:

$$\frac{\partial \sigma_{xx}^{I+}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zx}^+}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_{xx}^t}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zx}^+}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_{xx}^{I-}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zx}^-}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

Из условия равновесия приложенных напряжений имеем

$$\frac{\partial^2 \sigma_{xx}^{I+}}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 \sigma_{xx}^t}{\partial x^2} \frac{d}{2b}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \tau^+}{\partial x} = \frac{\partial^2 \sigma_{xx}^{I+}}{\partial x^2} \left(\frac{\frac{d^2}{8} + b}{\frac{d^2}{4b} + b} \right) - \frac{\partial^2 \sigma_{xx}^t}{\partial x^2} \left(\frac{b^2 + \frac{bd}{2}}{\frac{d^2}{4b} + b} \right), \quad (7)$$

а из условия равновесия слоистого композита —

$$\sigma_{xx}^{I^R} = -\frac{d}{2b} \sigma_{xx}^{t^R}, \quad (8)$$

где b и d — толщина продольного и поперечного слоев соответственно.

Посредством уравнений (6)—(8) получим окончательное дифференциальное уравнение для среднего слоя

$$p^{2+} \frac{\partial^2 \sigma_{xx}^t}{\partial x^2} - \xi^{2+} \sigma_{xx}^t + \xi^{2+} c^+ = 0, \quad (9)$$

где

$$\xi^{2+} = K^+ \left\{ \frac{2bQ_{22}'^t + dQ_{11}'^t}{2bbQ_{11}'^t bQ_{22}'^t} \right\}, \quad p^{2+} = z - \frac{2b(2b^2 + db)}{d^2 + 4b^2} - \frac{d}{4} \left\{ \frac{d^2 + 8b^2}{d^2 + 4b^2} \right\},$$

$$c^+ = \left\{ \sigma_{xx}^{t^R} + \sigma_a A + B \right\}, \quad A = \left(\frac{d}{4b} + \frac{1}{2} \right) \left\{ \frac{2bQ_{11}'^t}{2bQ_{22}'^t + dQ_{11}'^t} \right\}, \quad (10)$$

$$B = \frac{k\varepsilon_{p_t}^n Q_{22}'^t - k\varepsilon_{p_t}^n Q_{11}'^t}{2bQ_{22}'^t + dQ_{11}'^t}.$$

Параметр сдвигового запаздывания K^+ имеет вид

$$K^+ = \frac{2Q_{55}}{d \ln \left(1 + \frac{2b}{d} \right)} \left[1 - \frac{2}{d} \left\{ \ln \left(\frac{d}{2} \right) \left(1 - \frac{d}{2} \right) - 1 \right\} - \ln \left(\frac{d}{2b} \right) \right]. \quad (11)$$

Решение дифференциального уравнения (9) с граничными условиями $\sigma_{xx}^t = 0$ при $x = \pm h$ имеет вид

$$\sigma_{xx}^t = c^+ \left\{ 1 - \frac{\operatorname{ch} \left(\frac{\xi^+}{p^+} \right) x}{\operatorname{ch} \left(\frac{\xi^+}{p^+} \right) h} \right\}. \quad (12)$$

Подставив полученное решение в уравнение равновесия слоистого композита при приложенной нагрузке, получим выражение для напряжения в продольном слое 0°

$$\sigma_{xx}^{t+} = \sigma_a(\bar{H}) - \frac{\sigma_{xx}^{tR} d}{2b} (1 - \bar{H}_1) - \frac{Bd}{2b} (1 - \bar{H}_1), \quad (13)$$

где

$$\bar{H} = \frac{d}{2b} + \frac{1}{2} - \frac{Ad}{2b} (1 - \bar{H}_1), \quad \bar{H}_1 = \frac{\operatorname{ch} \left(\frac{\xi^+}{p^+} \right) x}{\operatorname{ch} \left(\frac{\xi^+}{p^+} \right) h}.$$

Наконец, выражение для перемещений продольного слоя получим в виде

$$u_l = \frac{\sigma_a A \bar{H}_3}{Q_{11}^t} - \frac{\sigma_{xx}^{tR} d p \operatorname{sh}(\bar{x})}{Q_{11}^t 2b \xi \operatorname{ch}(\bar{h})} + \frac{Bd \bar{H}_2}{Q_{11}^t} - \frac{k \varepsilon_p^n x}{Q_{11}^t}, \quad (14)$$

$$\bar{H}_2 = \left\{ x - \frac{p \operatorname{sh}(\bar{x})}{\xi \operatorname{ch}(\bar{h})} \right\}, \quad \bar{x} = \frac{\xi x}{p}, \quad \bar{h} = \frac{\xi h}{p}.$$

Интегральное среднее перемещение в элементарной ячейке вычислим как

$$\bar{u}_x = \frac{1}{2b+d} \left[\int_{-h}^h \varepsilon_t dx + 2 \int \frac{b}{d} u_l dz \right]. \quad (15)$$

Теперь деформацию в слое 90° можно определить посредством зависимости между напряжением и деформацией

$$\varepsilon_t = \frac{\sigma_a A}{Q_{11}^t} (\bar{S}) - \frac{\sigma_{xx}^t R}{Q_{11}^t} \left\{ \frac{\text{ch}(\bar{x})}{\text{ch}(\bar{h})} \right\} + B(\bar{S}) - \frac{k \varepsilon_p^n}{Q_{11}^t}, \quad (16)$$

где $\bar{S} = 1 - \frac{\text{ch}(\bar{x})}{\text{ch}(\bar{h})}$.

Деформацию, обусловленную остаточными напряжениями, не учитываем, поскольку величина пластической деформации, развивающейся в слоистом композите, мала.

Подставив уравнения (14) и (16) в (15), получим выражение для среднего перемещения

$$\bar{u}_x = \frac{\sigma_a}{2b+d} \left[\frac{A}{Q_{11}^t} \left\{ \bar{S}_1 + \frac{b-d}{2} \left(\frac{dL}{4b} + \frac{L}{2} - \bar{S}_2 \right) \right\} \right], \quad (17)$$

где $\bar{\xi} = \frac{\xi}{2p}$, $\bar{S}_1 = 1 + \frac{p\beta Q_{11}^t}{\xi b Q_{11}^l} \text{th} \left(\frac{\xi h}{p} \right)$, $\bar{S}_2 = \frac{Ad}{b} \left(\frac{L}{2} - \frac{p \text{sh}(\bar{\xi} L)}{2 \text{ch}(\bar{\xi} h)} \right)$, $\beta = \frac{d}{h}$ —

параметр плотности трещин.

Среднюю деформацию элементарной ячейки запишем как

$$\bar{\varepsilon}_{xx} = \frac{2\sigma_a}{L(2b+d)} \left[\frac{A}{Q_{11}^t} \left\{ \bar{S}_1 + \frac{b-d}{2} \left(\frac{dL}{4b} + \frac{L}{2} - \bar{S}_2 \right) \right\} \right]. \quad (18)$$

В силу уравнения (19) эффективный модуль Юнга E_{eff}^* элементарной ячейки можно выразить как

$$E_{eff}^* = \frac{L(2b+d)}{2} \left[\frac{A}{Q_{11}^t} \left\{ 1 + \frac{P\beta Q_{11}^t}{\xi b Q_{11}^l} \text{th} \left(\frac{\xi h}{P} \right) \right\} + \frac{b-d}{Q_{11}^l} \left\{ \frac{dL}{4b} + \frac{L}{2} - \frac{Ad}{b} \left(\frac{L}{2} - \frac{P \text{sh} \left(\frac{\xi L}{2P} \right)}{\xi \text{ch} \left(\frac{\xi h}{2P} \right)} \right) \right\} \right], \quad (19)$$

где

$$A = \left(\frac{d}{4b} + \frac{1}{2} \right) \left\{ \frac{2bQ'_{11}{}^t}{2bQ'_{22}{}^t + dQ'_{11}{}^t} \right\}, \quad Q'_{11}{}^t = Q'_{11} + \frac{\eta}{\tau} \sqrt{\frac{2}{3}},$$

$$Q'_{11}{}^t = Q'_{11} + \frac{\eta}{\tau} \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad p = \sqrt{z - \frac{2b(2b^2 + db)}{d^2 + 4b^2} - \frac{d}{4} \left[\frac{d^2 + 8b^2}{d^2 + 4b^2} \right]},$$

η — вязкоупругий коэффициент; z — толщина слоистого композита.

Выражение для эффективного модуля Юнга слоистого композита получено в виде

$$E_{eff} = E_0 \left\{ 1 + \frac{\beta d E_t}{b E_l} \operatorname{th} \left(\frac{\xi}{\beta} \right) \right\}^{-1}, \quad (20)$$

где E_0 — модуль Юнга слоистого композита без поперечных трещин; E_t и E_l — модули упругости поперечного и продольного слоев соответственно.

Уравнения (19)—(20) обеспечивают прямое решение для определения эффективного модуля ортогонально армированного композита, подверженного монотонной нагрузке. В обеих аналитических моделях эффективный модуль слоистого композита — функция плотности поперечных трещин, развивающихся в матрице. Эти трещины снижают эффективный модуль упругости и прочность слоистых композитов. В модифицированную модель включили учет условий неизонапряжений. Наряду с поправками на граничные условия модель также учитывает эффект вязкоупругости посредством влияния скорости деформации на оценку эффективного модуля упругости.

Далее исследуем локальное влияние дисперсии CNT в эпоксидных волокнисто-армированных стеклопластиках с помощью моделирования МКЭ, которое невозможно проанализировать путем аппроксимации эффективных свойств, как обсуждали ранее. Представительный объемный элемент (ПОЭ) слоистого композита с однонаправленными волокнами в направлении нагружения растяжением моделировали с помощью программного обеспечения COMSOL Multiphysics. Сначала ПОЭ моделировали без микротрещин. Затем в конечно-элементную модель, повторяющую теоретическую модель снижения жесткости, ввели микротрещины. Данные рис. 8 демонстрируют распределение продольного напряжения в ПОЭ слоистого композита без трещин (см. рис 8—*a*), с трещинами, возникшими при приложенном напряжении 70 МПа (см. рис. 8—*б*), и трещинами, перекрытыми CNT при том же напряжении (см. рис. 8—*в*). Данные рис. 9 иллюстрируют концентрацию продольного напряжения в силу трещины матрицы на поверхности раздела волокно—матрица (см.

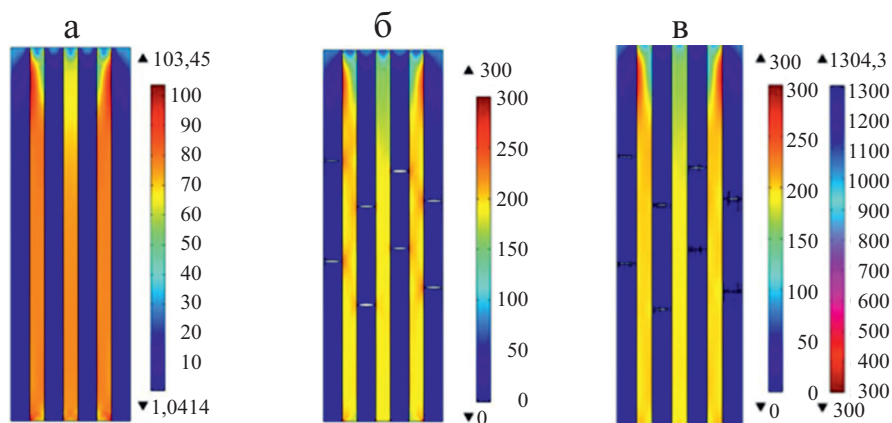


Рис. 8. Распределение продольного напряжения в стеклопластике без трещин (а); с трещинами, возникшими при растягивающей нагрузке 70 МПа в матрице без CNT (б) и наполненной CNT (в).

рис. 9—а) и снижение этой концентрации напряжения при перекрытии трещины CNT (см. рис. 9—б).

Математическая модель и моделирование МКЭ показали, что эффективный модуль упругости ортогонально армированных композитов, подверженных растягивающей нагрузке, снижается по мере увеличения плотности трещин в матрице. На основе микрофотографий СЭМ, свидетельствующих о перекрытии трещин в матрице CNT, в конечно-элементную модель ввели CNT в области трещин в матрице. Это изменило

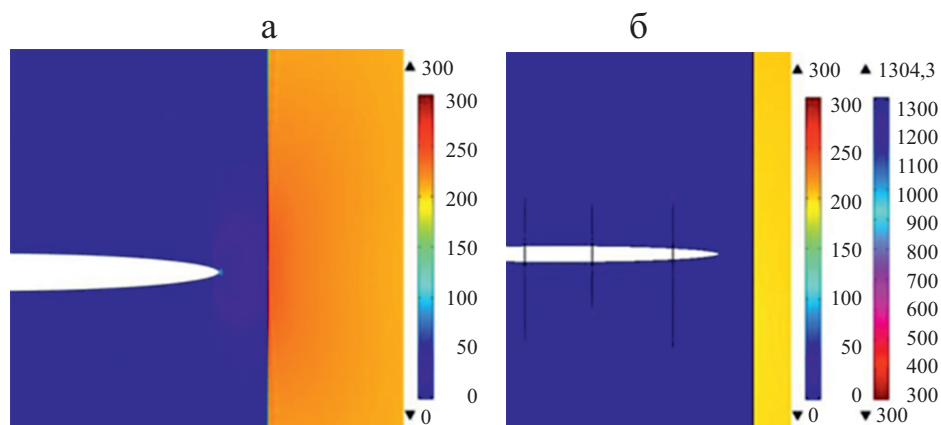


Рис. 9. Распределение продольного напряжения: концентрация напряжения в силу трещины в матрице на поверхности раздела волокно—матрица (а) и уменьшение концентрации при образовании эффекта перекрытия трещины CNT (б).

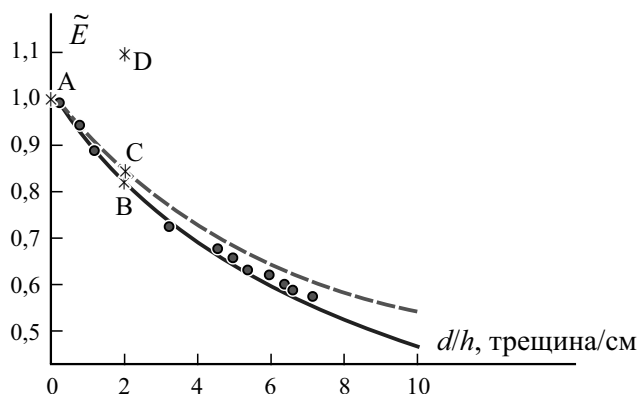


Рис. 10. Зависимость нормированного модуля Юнга \tilde{E} от плотности трещин d/h : модифицированная модель (—); модель Дворака (- - -)[34]; экспериментальные данные (●) [35]; *A* — без трещин; *B* — трещины при нагрузке 70 МПа в эпоксидной матрице без CNT; *C* — трещины при нагрузке 70 МПа в эпоксидной матрице, наполненной CNT; *D* — трещины в эпоксидной матрице слоистого стеклопластика с CNT.

пути передачи нагрузки в композите, поскольку часть нагрузки в начале образования трещин в матрице воспринимают CNT. Эффект перекрытия трещин за счет CNT уменьшает деградацию модуля упругости слоистого композита, обусловленную плотностью трещин, и увеличивает эффективный модуль при тех же граничных условиях. Эффективную жесткость ПОЭ нормировали с учетом расчета МКЭ по модели без трещин. Изменение нормированного модуля Юнга в зависимости от плотности трещин показано на рис. 10. Полученные результаты МКЭ подтверждают значительное повышение жесткости слоистого композита благодаря эффекту перекрытия трещин посредством CNT.

С учетом результатов, полученных с помощью математической модели, моделирования МКЭ и экспериментальных данных, можно заключить, что первая мода инициирования повреждения в слоистых стеклопластиках, наполненных CNT и подверженных растягивающей нагрузке, — образование трещин в матрице. Наличие CNT в эпоксидной матрице ограничивает рост трещин матрицы и увеличивает эффективный модуль и прочность слоистого композита по сравнению с таковыми композита без CNT. Предложенная в настоящей работе математическая модель успешно подтверждает экспериментальные результаты.

Заключение

Оптимизированный метод обработки обеспечивает эффективное диспергирование MWCNT в эпоксидном связующем для создания электро-

проводящего и прочного композита. Метод продемонстрировал значительное повышение модуля упругости и прочности слоистого стеклопластика благодаря полному удалению пористости, остаточных напряжений, равномерному распределению MWCNT в матрице и прочной поверхности раздела арматура—матрица. Этанол способствует распутыванию CNT и уменьшает вязкость эпоксидной матрицы. Использование этанола при сдвиговом перемешивании с ультразвуком способствует равномерному диспергированию MWCNT в эпоксидной смоле. Это создает надежную поверхность раздела между ними без каких-либо нежелательных продуктов реакции. Термическое доотверждение также способствует релаксации остаточных напряжений.

Добавление 0,1% по массе MWCNT в эпоксидную матрицу повысило прочность нанокомпозита и слоистого стеклопластика при растяжении на ~ 22%. Фрактографические исследования показали выдергивание CNT и искривление трещин вблизи CNT, подтверждая активированные механизмы перекрытия и искривления микротрещин в композите в силу равномерного распределения и прочной поверхности раздела между CNT и эпоксидной матрицей. Искривление траекторий трещин и их перекрытие CNT свидетельствует об увеличении пути разрушения, тем самым повышая прочность нано- и слоистых композитов. Теоретическая модель, обсуждаемая в настоящей работе, предсказывает жесткость слоистых стеклопластиков в зависимости от плотности трещин в матрице. Показано, что количество трещин, образующихся в матрице, возрастает с увеличением нагрузки. При этом жесткость слоистого композита уменьшается с увеличением плотности трещин в матрице. Анализ МКЭ обеспечивает взаимосвязь и обоснование повышенной прочности слоистого композита GFRP—MWCNT под действием приложенных нагрузок. Теоретическая модель хорошо согласуется с экспериментальными результатами и показывает, что CNT перекрывают микротрещины в матрице, способствуя повышению прочности композита.

Благодарность. Авторы благодарны за финансовую поддержку в рамках программы ACECOST Phase-III Совета по исследованиям и разработкам в области аэронавтики (AR&DB), DRDO (Индия) проведения настоящего исследования в центре ACECOST при Департаменте аэрокосмической техники, IISc, а также благодарны MNCf CeNSE, IISc за проведение исследований на СЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim P., Shi L., Majumdar A., and McEuen P. L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Vol. 87. — P. 215502.
2. Thostenson E. T. and Chou T. W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization // J. Phys. D. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 36, No. 5. — P. 573—582.

3. Yu M. F., Lourie O., Dyer M. J., Moloni K., Kelly T. F., and Ruoff R. S. Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load // *Science*. — 2000. — Vol. 287, No. 5453. — P. 637—640.

4. Yu M. F., Files B. S., Arepalli S., and Ruoff R. S. Tensile loading of ropes of single-wall carbon nanotubes and their mechanical properties // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84, No. 24. — P. 5552—5555.

5. Lee S. E., Cho S., and Lee Y. S. Mechanical and thermal properties of MWCNT-reinforced epoxy nano-composites by vacuum-assisted resin transfer molding // *Carbon Lett.* — 2014. — Vol. 15, No. 1. — P. 32—37.

6. Kancherla K. B., Subbappa D. B., Hiremath S. R., Raju B., and Mahapatra D. R. Enhancing mechanical properties of glass fabric composite with surfactant treated zirconia nanoparticles // *Composites: Part A*. — 2019. — Vol. 118. — P. 131—141.

7. Zhou Y., Wu P. X., Cheng Z. Y., Ingram J. and Jeelani S. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube // *Express Polym. Lett.* — 2008. — Vol. 2, No. 1. — P. 40—48.

8. Rao P. Subba, Renji K., Bhat M. R., Mahapatra D. R., and Naik G. N. Mechanical properties of CNT-Bisphenol e cyanate ester-based CFRP nano-composite developed through VARTM process // *J. Reinf. Plast. Compos.* — 2015. — Vol. 34, No. 12. — P. 1000—1014.

9. Ahmadi S. Amir, Ghasemi A. R., and Mohammadi M. Evaluation of thermal residual stresses of thin-walled laminated composite pipes to characterize the effects of mandrel materials and addition MWCNTs // *Mech. Mater.* — 2019. — Vol. 136. — P. 103083.

10. Bilisik K., Karaduman N. S., and Sapanci E. Tensile properties of nanopreg/nanostitched 3D carbon/epoxy MWCNTs composites // *Mech. Mater.* — 2019. — Vol. 128. — P. 11—23.

11. Kazakov I. A., Krasnovskii A. N., and Kishuk P. S. The influence of randomly oriented CNTs on the elastic properties of unidirectionally aligned composites // *Mech. Mater.* — 2019. — Vol. 134. — P. 54—60.

12. Krasnovskii A. N., Kazakov I. A., and Kishchuk P. S. Mechanical properties of glass fiber reinforced plastics modified with carbon nanotubes // *Glass Ceram.* — 2019. — Vol. 76. — P. 167—17.

13. Mahmoodi M. J., Rajabi Y., and Khodaiepour B. Electro-thermo-mechanical responses of laminated smart nano-composite moderately thick plates containing carbon nanotube. — A multi-scale modeling // *Mech. Mater.* — 2020. — Vol. 141, No. 7. — P. 103247.

14. Nor A. F. M., Sultan M. T. H., Shah A. U. M., Azmi A. M. R., and Ismail K. I. Carbon nanotubes (CNTs) as nanofillers in bamboo/glass hybrid composites and their effect on tensile, flexural and impact properties // *AIP Conf. Proc.* — 2018. — Vol. 2030. — P. 020171.

15. Sarafrazi M., Hamadani M., and Ghasemi A. R. Optimize epoxy matrix with RSM/CCD method and influence of multi-wall carbon nanotube on mechanical properties of epoxy/polyurethane // *Mech. Mater.* — 2019. — Vol. 138. — P. 103154.

16. Wang H., Yang L., Guo H., Zhao Y., and Zhao J. Mechanical and thermodynamic properties of unidirectional flax fiber reinforced cnt modified epoxy composites // *Fibers Polym.* — 2019. — Vol. 20. — P. 1266—1276.

17. Haghbin A., Liaghat G., Hadavinia H., Arabi A. M., and Pol M. H. Enhancement of the electrical conductivity and interlaminar shear strength of CNT/GFRP hierarchical composite using an electrophoretic deposition technique // *Mater.* — 2017. — Vol. 10, No. 10. — P. 1120.

18. *Li N., Wang G. Dong, Melly S. K., Peng T., Li Y. C., Zhao Q. D., and de Ji S.* Interlaminar properties of GFRP laminates toughened by CNTs buckypaper interlayer // *Compos. Struct.* — 2019. — Vol. 208, No. 36. — P. 13—22.
19. *Shin P. S., Kwon D. J., Kim J. H., Lee S. I., DeVries K. L., and Park J. M.* Interfacial properties and water resistance of epoxy and CNT-epoxy adhesives on GFRP composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2017. — Vol. 142. — P. 98—106.
20. *Bai J. B. and Allaoui A.* Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improved efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites- Experimental investigation // *Composites: Part A.* — 2003. — Vol. 34, No. 8. — P. 689—694.
21. *Du J. H., Bai J. and Cheng H. M.* The present status and key problems of carbon nanotube-based polymer composites // *Express Polym. Lett.* — 2007. — Vol. 1, No. 5. — P. 253—273.
22. *Ma P. C., Mo S. Y., Tang B. Z., and Kim J. K.* Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites // *Carbon.* — 2010. — Vol. 48, No. 6. — P. 1824—1834.
23. *Esbati A. H. and Irani S.* Effect of functionalized process and CNTs aggregation on fracture mechanism and mechanical properties of polymer nano-composite // *Mech. Mater.* — 2018. — Vol. 118. — P. 106—119.
24. *Jin F. L. and Park S. J.* Recent advances in carbon-nanotube-based epoxy composites // *Carbon Lett.* — 2013. — Vol. 14, No. 1. — P. 1—13.
25. *Pan Y., Weng G. J., Meguid S. A., Bao W. S., Zhu Z. H., and Hamouda A. M. S.* Interface effects on the viscoelastic characteristics of carbon nanotube-polymer matrix composites // *Mech. Mater.* — 2013. — Vol. 58. — P. 1—11.
26. *Yang K., Gu M., Guo Y., Pan X., and Mu G.* Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites // *Carbon.* — 2009. — Vol. 47, No. 7. — P. 1723—1737.
27. *Wang C. M., Zhang Y. Y., Xiang Y., and Reddy J. N.* Recent studies on buckling of carbon nanotubes // *Appl. Mech. Rev.* — 2010. — Vol. 63, No. 3. — P. 030804.
28. *Raju B., Hiremath S. R., and Mahapatra D. R.* A review of micromechanics based models for effective elastic properties of reinforced polymer matrix composites // *Compos. Struct.* — 2018. — Vol. 204. — P. 607—619.
29. *Ghasemi A. R., Mohammadi M. M., and Mohandes M.* The role of carbon nanofibers on thermo-mechanical properties of polymer matrix composites and their effect on reduction of residual stresses // *Composites: Part B.* — 2015. — Vol. 77. — P. 519—527.
30. *Ghasemi A. R. and Fesharaki M. M.* Effect of carbon nanotube on the cured shape of cross-ply polymer matrix nano-composite laminates: analytical and experimental study // *Iran. Polym. J.* — 2018. — Vol. 27, No. 12. — P. 965—977.
31. *Ghasemi A. R., Fesharak M. M., and Mohandes M.* Three-phase micromechanical analysis of residual stresses in reinforced fiber by carbon nanotubes // *J. Compos. Mater.* — 2017. — Vol. 17, No. 12. — P. 1783—1794.
32. *Kharisova O. V., Kharisov B. I., and de C. Ortiz E. G.* Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents // *RSC Adv.* — 2013. — Vol. 3. — P. 24812—24852.
33. *Tajammul H. M., Gouda P. S. S., Siddhalingeshwar I. G., and Kodancha K. G.* Effect of alcoholic treated MWCNT on tensile behavior of epoxy composite // *Int. J. Eng. Sci. Technol.* — 2016. — Vol. 8, No. 1. — P. 57—63.

34. *Laws N. and Dvorak G. J.* Progressive transverse cracking in composite laminates // *J. Compos. Mater.* — 1988. — Vol. 22, No. 10. — P. 900—916.

35. *Wang A. S. D.* Fracture mechanics of sub laminate cracks in composite laminates // *Compos. Technol. Rev.* — 1984. — Vol. 6. — P. 45—62.

Поступила в редакцию 07.05.2021

Окончательный вариант поступил 12.01.2022

Received May 7, 2021 (Jan. 12, 2022)
