Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

На правах рукописи

ЧЕРЕВИНСКИЙ АНТОН ПАВЛОВИЧ

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ВОЛОКНО–СВЯЗУЮЩЕЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.4.4. – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Шапагин Алексей Викторович

Москва – 2026

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений 4
Введение 6
Глава 1. Литературный обзор 15
1.1. Армированные полимерные материалы и их классификация 15
1.1.1. Компоненты ПКМ 18
1.1.2. Физико-механические свойства и механика разрушения ПКМ 25
1.1.3. Современные тенденции в полимерных композитах 31
1.2. Межфазная граница 36
1.2.1. Роль, функции и строение 37
1.2.2. Теории межфазного взаимодействия 43
1.2.3. Практические способы улучшения межфазного взаимодействия 49
1.3. Методы изучения межфазной границы 61
1.3.1. Экспериментальные методы оценки адгезионных свойств межфазной границы 61
1.3.2. Особенности механики разрушения при single fiber pull-out test 69
1.3.3. Численные и компьютерные методы оценки адгезионных свойств межфазной границы 77
1.3.3. Изучение структуры межфазной границы. 79
Выводы по литературному обзору 83
Глава 2. Экспериментальная часть 86
2.1. Объекты исследования 86
2.1.1. Компоненты адгезионного соединения 86
2.1.2. Другие использованные компоненты 88
2.2. Методы исследования 88
2.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия 88
2.2.2. Деформационно-прочностные исследования 88
2.2.3. Микроскопические исследования 89
2.2.4. Измерение краевых углов смачивания 91
2.2.5. Плазмохимическое травление 91
2.2.6. Рентгеноспектральный микроанализ 92
2.2.7. Оптическая интерферометрия 92
2.3. Подготовка образцов 92

2.3.1. Подготовка адгезионных соединений 93
2.3.2. Подготовка образцов для СЭМ 95
2.3.3. Образцы для *in situ* исследований формирования фазовой структуры 96
Глава 3. Обсуждение результатов 97
3.1. Разработка и апробация микромеханического комплекса «Drop-Sting test» 97
3.1.1. Описание и общие принципы работы комплекса 97
3.2. Апробация комплекса на модельной системе 104
3.2.1. Формирование межфазной границы 105
3.2.2. Определение поверхностной энергии волокон 107
3.2.3. Физико-механические испытания тестовых адгезионных соединений 110
3.2.4. Влияние плазмохимического воздействия на прочность межфазного взаимодействия 122
3.3. Особенности формирования фазовой структуры в отверждающейся реакто-термопластичной системе с волокном 128
3.4 Механизм регулирования фазовой структуры в присутствии армирующего наполнителя и ее влияние на прочностные свойства в системе волокно-матрица 133
Заключение 144
Список литературы 146

Список сокращений и условных обозначений

ПКМ – полимерный композиционный материал

УВ – углеродное волокна

СВ – стеклянное волокно

СА – арамидное волокно

СМ – стандартный модуль упругости

ПМ – промежуточный модуль упругости

СВМ – сверхвысокий модуль упругости

ВП – высокой прочности

1k – 1000 единиц

50k – 50000 единиц

12k – 12000 единиц

ПАН – полиакрилнитрил

ПА-6 – полиамид-6

УНТ – углеродные нанотрубки

ОГ – оксид графена

ДФС – диаграмма фазового состояния

РП – реактопластичное связующее

ТП – термопластичное связующее

ТГДДМ – тетраглицидилдиаминодифенилметан

ДДС – диаминодифенилсульфон

МКЭ – метод конечных элементов

МД – молекулярная динамика

ИК Фурье – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РСМА – рентгеноспектральный зондовый микроанализ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ЭД-20 – эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20

ЭХД – эпоксихлордиановый олигомер

ПСФ – полисульфон

ТПУ – термопластичный полиурентан

ТЭТА – триэтилентетрамин

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ФА – формамид

ДСК – дифференциальный сканирующий калориметр

ВЭС – высокоэластическое состояние

ВТС – вязко-текучее состояние

ПКЛ – поликапролактон

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПП – полипропилен

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Области и способы применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) во всем мире растут от года к году, вместе с тем растут объёмы их производства и потребления. В России темпы роста рынка ПКМ составляют от 10% до 15% в год с долей мирового рынка производства всего в 1%, при этом сама отрасль является сильно импортозависимой. Трудности, с которыми сталкивается современная отечественная индустрия, помимо необходимости замещения импортных компонентов – это трудоемкость разработки и испытания новых ПКМ. Здесь важными аспектами являются зависимость от высокоточного оборудования, а также сложность разработки и внедрения новых технологических процессов и жизнеспособных материалов в быстроразвивающейся отрасли, что требует быстрых исследований и сравнительных испытаний уже на ранних стадиях разработки.

Основная проблема всех без исключений ПКМ заключается в обеспечении хорошего взаимодействия наполнителя с матрицей на их границе раздела. В конструкционных ПКМ именно с отслоения волокна от матрицы начинается стремительная фаза разрушения материала. Таким образом, улучшение взаимодействия на межфазной границе и изучения механизмов разрушения ПКМ, является ключевым фактором, который влияет на определение жизнеспособности новых материалов.

Одним из перспективных направлений улучшения физико-механических свойств ПКМ является введение термопластичного модификатора в реактопластичную основу связующего с целью получения преимуществ обоих материалов в одной композитной матрице. Однако существует ряд фундаментальных проблем, связанных с взаимодействием введенных конструкционных наполнителей со сложной гетерофазной (гетерогенной) структурой реакто-термопластичной матрицы, индуцированной химической реакцией отверждения. Решение этих проблем, разработка методов и оборудования для их решения представляет большой фундаментальный и

прикладной интерес, так как ПКМ на основе гетерофазных матриц находят широкий спектр промышленного применения.

В настоящее время существует программное обеспечение, которое позволяет прогнозировать физико-механические характеристики ПКМ с достаточно хорошей точностью посредством компьютерного моделирования элементарной ячейки ПКМ, представляющей собой систему взаимодействия волокна с матрицей на межфазной границе. Для апробирования моделей применяется ряд микромеханических методик, которые позволяют воспроизвести и испытать элементарную ячейку ПКМ без необходимости производства целого изделия или его части. Такие методики пользуются значительной популярностью, несмотря на свои ограничения и трудоемкость. Особым ограничивающим фактором микромеханических методик является проблемы работы с ультратонкими волокнами с диаметром d = 5-10 мкм. Улучшение данных методов исследования (уточнение методологии, снижение трудоемкости, расширение возможностей, стандартизация) является одной из приоритетных материаловедческих задач, связанных с разработкой новых материалов и фундаментальным изучением физико-химических процессов формирования структуры межфазных границ, определяющих прочностные свойства волокнистых полимерных композитов.

Цель и задачи исследования

Цель работы – разработка метода исследования адгезионного взаимодействия в системе «моноволокно–связующее» и установление физико-химических принципов прогнозирования фазовой организации межфазных границ в реактопласт-термопластичных армированных системах для повышения прочности адгезионного соединения.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Разработать методический подход к изучению адгезионных взаимодействий на межфазной границе «волокно–матрица», применимый для ультратонких волокон.

2. Апробировать разработанную методику при изучении механизма разрушения, оценке энергетических характеристик поверхности моноволокон и определении прочностных характеристик модельных адгезионных соединений «волокна различной природы–эпоксидная матрица».

3. Изучить особенности формирования фазовой структуры отверждающейся гетерофазной матрицы в присутствии моноволокна.

4. Установить механизмы управления фазовой структурой связующего в присутствии армирующего наполнителя и оценить их влияние на адгезионную прочность в системе «моноволокно–матрица».

Научная новизна

1. Разработан и запатентован способ «Drop-Sting test» получения элементарных ячеек волокнистого ПКМ, армированного ультратонкими волокнами, для исследования адгезионных взаимодействий на границе раздела «волокно–матрица».

2. Разработан и запатентован прецизионный микромеханический комплекс формирования и испытания элементарной ячейки ПКМ, реализующий способ «Drop-Sting test» основанный на методе извлечения моноволокна (single fiber pull-out test). Конструктивные решения комплекса позволяют работать волокнами и связующими различной природы, существенно снижена трудоемкость изготовления и стандартизировать геометрию образцов элементарных ячеек, а также проводить экспресс-оценку энергетических характеристик поверхности моноволокон и их смачиваемости связующим.

3. Усовершенствована методика расчета локальной адгезионной прочности на границе «моноволокно–матрица» с учетом вклада торцевой нагрузки (нормальных напряжений, действующих на торце извлекаемого моноволокна). Впервые показано влияние торцевых усилий на расчет межфазной прочности и вид зависимости кажущейся адгезионной прочности от глубины погружения волокна.

4. Выявлено формирование граничного фазового слоя толщиной 1-1,5 мкм на межфазной границе с моноволокном при реакционно-индуцированном фазовом распаде отверждающегося реактопласт-термопластичного связующего. Доказано, что данный граничный слой представляет собой непрерывную оболочку, состав которой определяется преимущественно адсорбцией более низкоэнергетического компонента связующего и не зависит от типа фазовой структуры в объеме матрицы.

5. Изучено структурообразование реактопласт-термопластичной матрицы в области межфазной границы с моноволокном и разработан способ направленного регулирования фазового состава граничного слоя в системах с моноволокнами различной природы, основанный на соотношении энергетических характеристик компонентов связующего и наполнителя.

6. Установлено влияние состава и морфологии фазовой переходной зоны на адгезионную прочность и механизм разрушения межфазной границы «моноволокно–реактопласт-термопластичная матрица».

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в развитии фундаментальных представлений о влиянии физико-химических и поверхностных энергетических характеристик исходных компонентов на фазовую организацию в области межфазной границы «моноволокно–реактопласт-термопластичная матрица», а также в установлении закономерностей прогнозирования морфологии переходного слоя и прочностных свойств на границе раздела «волокно–матрица» Кроме того, учтены представления о механике разрушения элементарных ячеек ПКМ ха счет учета вклада мениска смачивания и торцевых нагрузок при малых глубинах погружениях волокна (менее 100 мкм).

Практическая значимость работы заключается в создании и патентовании приборного комплекса «Drop-Sting test» и методики для экспресс-оценки энергетических характеристик поверхности волокон, исследования процессов смачивания моноволокна связующим и определения

локальной сдвиговой адгезионной прочности в системах «моноволокно–матрица» в области малых глубин погружения (менее 100 мкм).

Предложенные в работе методика, реализующее ее оборудование и выявленные физико-химические закономерности могут быть востребованы при разработке и оптимизации составов армированных ПКМ с заданными эксплуатационными характеристиками.

Методология и методы исследования

В работе применялся разработанный и запатентованный метод исследования адгезионной прочности элементарных ячеек ПКМ и оценки энергетических характеристик поверхности моноволокон «Drop-Sting test», основанный на методе извлечения моноволокна. Деформационно-прочностные испытания проводили на разрывной машине ZwickRoell Z010, Германия. Методами оптической (Olympus BX51, Япония) и сканирующей электронной (JEOL JSM-6060A, Япония) микроскопии изучали фазовую организацию матрицы, механизмы структурообразования на межфазной границе с моноволокном и характер разрушения адгезионных соединений. Для изучения влияния энергетических характеристик поверхностей моноволокна и связующего на адгезионную прочность использовали гониометрический метод измерения краевого угла смачивания и модификацию поверхности плазмохимическим травлением (ВУП-5, Россия). Определение элементного состава фаз проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (JEOL JSM-6060A, Япония) по спектральным линиям характеристического излучения. Также в работе использовали вспомогательные методы исследования: дифференциальную сканирующую калориметрию (Netzsch DSC 204 F1, Германия) и оптическую интерферометрию (ОДА-2, Россия). Статистическую обработку и графическое представление экспериментальных данных выполняли с использованием пакетов прикладных программ DeltaPix Viewer LE, Microsoft Excel и OriginPro.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Микромеханический метод «Drop-Sting test» и реализующий его комплекс, позволяющие определять локальную адгезионную прочность в системе «моноволокно–матрица» с учетом вклада торцевой нагрузки, устанавливать характер разрушения межфазной границы и проводить экспресс-оценку энергетических характеристик поверхности моноволокна.

2. Установленные структурно-морфологические и деформационно-прочностные зависимости разрушения адгезионного соединения при извлечении моноволокна из полимерной матрицы, учитывающие краевые эффекты и обеспечивающие корректное определение локальной межфазной прочности.

3. Закономерности фазовой организации отверждающейся реактопласт-термопластичной матрицы в области межфазной границы с моноволокнами различной природы, заключающиеся в преимущественной локализации у поверхности наполнителя фазы, обогащенной компонентом с наиболее близкими к волокну поверхностными энергетическими характеристиками.

4. Физико-химический механизм управления фазовой структурой на межфазной границе «моноволокно–гетерофазная матрица», основанный на варьировании соотношения поверхностных энергетических характеристик компонентов ПКМ и позволяющий повышать прочность адгезионного соединения за счет изменения как механизма, так и характера разрушения.

Степень достоверности и апробация результатов

Высокая степень достоверности научных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов, способов и приемов научного исследования, применением статистической обработки результатов, а также соответствием полученных экспериментальных данных теоретическим представлениям, опубликованным в современной научной литературе

Результаты оформлены в виде рецензируемых научных статей, получивших положительную или высокую оценку специалистов в области физической химии, и результатов интеллектуальной деятельности, подлежащей охране. Результаты работы прошли апробацию на научных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Доклады по материалам работы отмечены следующими наградами: премия имени академика РАН П.А. Ребиндера на XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2020» (Москва, 2020 г.); премия имени академика РАН Б.В. Дерягина на XVIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2023» (Москва, 2023 г.); диплом I степени на XLIX Международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения» (Москва, 2023 г.).

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на: XV конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2020» (Москва, 2020 г.), XVI конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2021» (Москва, 2021), XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2022", XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2022» (Москва, 2022 г.), XLIX международной молодёжной научной конференции «Гагаринские чтения», Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» в 2023 году, XVIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2023» (Москва, 2023). первой конференции Чалыховские чтения "Физическая химия полимерных систем" в 2025 году.

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 3 в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК, и 8 трудов конференций. Получено 2 патента на изобретение.

1. Патент РФ № 2750491 C1. Способ создания тестовых образцов для проведения исследований прочности в системе моноволокно - полимерная матрица (Drop - Sting test) и устройство для создания тестовых образцов / Шапагин А.В., **Черевинский А.П.**, Потеряев А.А., Будылин Н. Ю.; опубл. 28.06.2021.

2. Tretyakov I.V. Effect of Polyethersulfone on the Properties of Epoxy Resin and Wound Unidirectional Glass Fiber Reinforced Plastics Based on It. / Tretyakov I.V Vyatkina M.A., **Cherevinskiy A.P.**, Solodilov V.I., Shapagin A.V., Korokhin R.A., Budylin N.Y., Kireinov A.V., Gorbatkina Y.A. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, Allerton Press Inc. (United States). – 2021. – Vol. 85, – No. 8, – P. 876-880. **Q3** (Scopus)

3. **Cherevinskiy A.P.** Interfacial strength and its regulation in the carbon monofiber/epoxy binder system / A. P. Cherevinskiy, A. D. Ponomarenko, N. Yu. Budylin, A.V. Shapagin // Polymer. – 2024. – Vol. 309. – P. 127430. **Q1** (Scopus).

4. Патент РФ № 2835825 C1. Микромеханический комплекс создания и испытания адгезионных систем "моноволокно-матрица" и способ его применения / **Черевинский А.П**., Шапагин А.В.; опубл. 04.03.2025.

5. Kamenev Yu. N. Carbon-fiber reinforced plastics with enhanced strength characteristics based on electrochemically modified carbon fabrics and reactive matrices / Yu. N. Kamenev, S. V. Borisov, B. A. Buravov, V. G. Kochetkov, M. A. Rogozhkina, **A. P. Cherevinskiy**, A. V. Shapagin, M. A. Vaniev. // Polymer Composites. – 2026. V. 47. – No. 15. – P. 13876-13890. **Q1** (Web of Science / Scopus)

Структура и объём диссертационной работы

Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 16 таблиц, 73 рисунка, состоит из введения, списка принятых обозначений и сокращений, 3 глав, заключения и списка литературы из 184 наименований.

Личный вклад автора заключается в планировании и проведении основного объёма экспериментальных исследований, обработке и интерпретации данных. Автор принимал непосредственное участие в

подготовке научных публикаций и патентов, а также в представлении результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Благодарности

Автор выражает благодарность за помощь, поддержку и ценные советы при подготовке диссертационной работы всем коллегам, принимавшим участие в исследовании.

Глава 1. Литературный обзор

Цель диссертационной работы, связанная с разработками метода исследования адгезии в системе «моноволокно – связующее» и фундаментальных принципов формирования межфазных границ в реакто-термопластичных композитах – определила структуру и логику литературного обзора.

В первом разделе приводится классификация армированных полимерных композитов и анализируются факторы, определяющие их эксплуатационные характеристики. Особое внимание уделено механике разрушения и современным тенденциям развития высокопрочных конструкционных материалов.

Второй раздел посвящен анализу межфазной границы как ключевого структурного элемента, обеспечивающего синергию свойств матрицы и наполнителя. Здесь систематизированы фундаментальные теории межфазного взаимодействия, а также рассмотрены актуальные способы модификации компонентов для достижения высокой адгезионной прочности.

В третьем разделе представлен критический обзор экспериментальных микромеханических и расчетных методов оценки адгезии. Рассмотрены подходы к изучению морфологии межфазных зон в системе «моноволокно – полимерная матрица», что позволяет обосновать выбор методологии, использованной в данной работе.

1.1. Армированные полимерные материалы и их классификация

Армированные пластики или полимерные композиционные материалы представляют собой гетерогенные системы, состоящие из полимерной матрицы и армирующего наполнителя, которые совместно обеспечивают свойства, превосходящие характеристики каждого компонента в отдельности [1]. В дополнение к основным компонентам, используют различные технические добавки, чтобы придать дополнительные свойства, например, огнеупорности [2], изменения цвета [3], улучшения физических и механических свойств [4] или уменьшить стоимость производства.

ПКМ классифицируют по типу матрицы на реактопластичные (термореактивные) и термопластичные. Реактопластичные матрицы после отверждения приобретают высокую прочность и термическую стабильность, но не подлежат повторной переработке, в то время как термопластичные матрицы могут быть подвержены повторной переработке, что упрощает их утилизацию, обладают пластичностью, ускоряют процесс получения на их основе ПКМ, но, как правило, уступают по механическим характеристикам и технологичности.

По типу наполнителя ПКМ делят на волокнистые, дисперсно-наполненные и слоистые композиты (рисунок 1). Волокнистые композиты, в свою очередь, классифицируют по длине волокон: с короткими (дискретными или рубленными) и непрерывными волокнами [5].

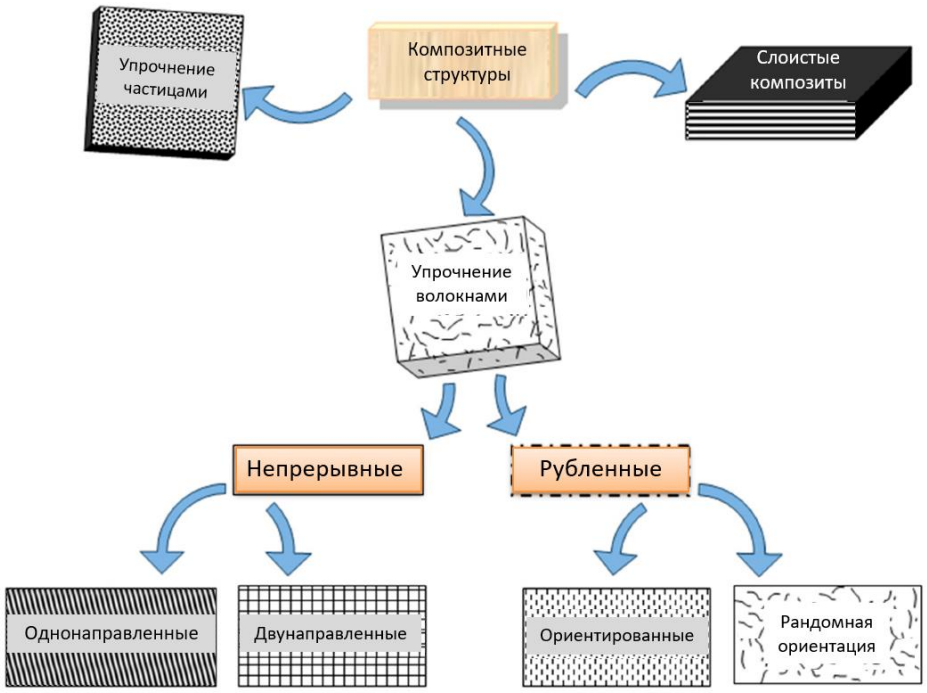


Рисунок 1 – Блок-схема классификации композитов [5]

На основе ПКМ можно создавать изделия, имеющие любые формы и размеры, и обладающие особыми эксплуатационными свойствами, что расширяет возможности для их применения. Современные ПКМ применяются в аэрокосмической промышленности (например, элементы крыльев и фюзеляжей самолетов, солнечные паруса), автомобилестроении (кузовные

детали, бамперы), энергетике (лопасти ветрогенераторов), спортивной индустрии (теннисные ракетки, велосипедные рамы, элементы защиты) и многих других отраслях [6].

Для изделий из ПКМ характерен повышенный срок эксплуатации по сравнению с аналогичной продукцией, изготовленной из металла, ненаполненного пластика или дерева.

Преимущества ПКМ также включают высокую удельную прочность (отношение прочности к массе), коррозионную стойкость и низкую плотность. Однако, главным достоинством является возможность самостоятельно выбрать тип материала, его структуру и конструкционные особенности при проектировании. Это позволяет получать композиционные материалы с заданными свойствами под конкретные задачи. Однако ПКМ имеют и ряд недостатков: сложность переработки, связанная с необходимостью точного контроля параметров, высокая стоимость производства, особенно для углепластиков, а также чувствительность к ударным нагрузкам и склонность к расслоению при длительной эксплуатации. Всё это ограничивает их использование в условиях высоких динамических нагрузок [7, 8].

Одной из приоритетных задач промышленности остается уменьшение себестоимости продукции при сохранении её качества, а также сокращения затрат, возникающих в процессе дальнейшей эксплуатации изделий. В этой связи использование полимеров и композиционных материалов в современном автомобилестроении играет важную роль: их применение позволяет уменьшить массу автомобиля на 10-30%, при этом снижение массы на каждые 100 кг способствует сокращению расходов топлива более чем на 0,5 литра на 100 км хода [9].

Применение ПКМ в авиационной и космической промышленности также дает значительный эффект, обеспечивая уменьшение массы летательных аппаратов от 5 до 50%. Крупнейшие мировые производители авиационной техники, такие как Airbus и Boeing, активно вводят ПКМ в конструкции своих самолётов. Если в 2000 году в моделях А-340 и В-777 доля ПКМ составляла

примерно 10% от массы судна, то к 2015 году этот показатель достиг минимум 50%. В конструкции самолёта МС-21 доля ПКМ составляет 30-40% [9].

По данным исследования Инжинирингового центра «Технет» СПбПУ, опубликованного в 2024 году [10], объём мирового рынка передовых композитов, входящих в сегмент новых материалов, по итогам 2023 года достиг 40 млрд долларов, что на 9% выше уровня предыдущего года. Рынок термопластичных композитов с 2019 года демонстрирует устойчивый рост и в 2023 году составил 27 млрд долларов. Ожидается, что к 2030 году данный показатель увеличится до 49 млрд долларов. Согласно аналитическим оценкам, российский рынок композитов по итогам 2023 года превысил 110 млрд рублей, а ежегодные темпы его роста составляют 10-15% [10].

Рост рынка ПКМ обусловлен, прежде всего расширением сфер их использования и стабильно высоким мировым спросом, особенно со стороны предприятий оборонного комплекса.

1.1.1. Компоненты ПКМ

Полимерные композиционные материалы состоят из двух основных компонентов: матрицы и наполнителя, взаимодействие которых через межфазную границу определяет конечные свойства материала. Каждый из этих элементов играет свою роль в формировании механических, термических и функциональных характеристик ПКМ.

Матрица. Матрицей называют полимерную основу, которая выполняет функции связующего, передаёт нагрузку на армирующий наполнитель и защищает его от внешних воздействий, таких как влага, коррозия или механические повреждения. Матрица также определяет технологические свойства композита, включая возможность формования и переработки.

Как упоминалось ранее, существует два типа полимерных матриц – реактопластичные (термореактивные) и термопластичные. Реактопластичная матрица, в результате химической реакции отверждения, имеет сетчатую топологию молекулярных цепей, что обеспечивает ей постоянство формы, жесткость и стойкость к различным воздействиям вплоть до начала процесса

деструкции. Благодаря их относительно низкой вязкости в исходном неотвержденном состоянии и хорошим адгезионным свойствам, в реактопластичные матрицы можно легко помещать волокна [11, 12]. Существует пять типов реактопластичных матриц: полиэфирные, эпоксидные, винилэфирные, фенольные и полиуретановые. Их основные свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства реактопластичных матриц

Смолы	Плотность, ($г/см^{3}$)	Модуль упругости при растяжении, (ГПа)	Прочность при растяжении, (МПа)	Удлинение, (%)	Температура стеклования, (°С)
Полиэфирные	1.2	4	65	2.5	70-120
Эпоксидные	1.2	3	90	8	100-270
Винилэфирные	1.12	3.5	82	6	102-150
Фенольные	1.24	2.5	40	1.8	260
Полиуретановые	варьируется	2.9	71	5.9	135-140 [13]

Термопластичные смолы имеют линейную или разветвленную топологию и химически не отверждаются. Данный вид полимерной смолы обратимо переходит в высокоэластическое и вязко-текучее реологическое состояние при нагревании и способен принимать любую форму. Их можно перерабатывать и повторно использовать, что является неоспоримым преимуществом, однако, термопластичные смолы трудно наполнять волокнами из-за высокой вязкости, плохого смачивания и низкой адгезии. К термопластам относятся полиэтилен, полипропилен, полиамид, полибутилен, полистирол и др. [11]. В целом, термопластичные матрицы менее прочные и жесткие, по сравнению с реактопластичными. Также, термопласты сильнее подвержены воздействию УФ-излучения. Для их защиты требуются специальные добавки, а по своим свойствам такие смолы изотропны и демонстрируют нелинейное вязкоупругое поведение на деформационно-прочностной зависимости [11, 12].

В конструкционных целях, как правило, используются ПКМ на основе реактопластичных матриц, среди которых эпоксидные смолы занимают лидирующее положение, благодаря высокой адгезионной способности, механической прочности, и термической стабильности [14]. Эпоксидные смолы состоят из низкомолекулярных олигомеров, которые при добавлении отвердителя (например, аминов или ангидридов) образуют трёхмерную сшитую структуру, обеспечивающую высокую жёсткость и устойчивость к деформациям. Их свойства зависят от химического состава, типа отвердителя и условий полимеризации. Высокая температура стеклования, удлинение, прочность и модуль, при низкой плотности (таблица 1) делают эпоксидные матрицы наиболее подходящими для высоконагруженных конструкций, таких как элементы авиакосмической техники, где требуется сочетание прочности и низкой массы [15]. Однако эпоксидные смолы обладают и недостатками, например, хрупкость при ударных нагрузках.

Наполнитель. Армирующий элемент, который обеспечивает прочность, жёсткость и анизотропию ПКМ (направленное усиление композита), называют наполнителем. В конструкционных ПКМ используются непрерывные волокна и ткани на их основе. Наполнитель обладает определённой ориентацией в матрице, формируя структуру материала и создавая анизотропию или квазиизотропию свойств. К наиболее распространённым типам волокон относятся углеродные волокна (УВ), стеклянные волокна (СВ) и арамидные волокна (АВ), каждый из которых имеет уникальные характеристики, определяющие их применение [16]. Свойства волокон приведены в Таблице 2. Одними из самых востребованных конструкционных волокон является стеклянные волокна. Их делят на четыре типа:

1. E-стекло (электротехническое стекло);
2. A-стекло (оконное стекло);
3. C-стекло (коррозионно- или щелочестойкое стекло);
4. S-стекло (структурное или высокопрочное стекло).

Таблица 2 – Свойства стеклянных, углеродных и арамидных волокон [11]

Материал	Марка	Плотность, (г/см$^{3)}$	Модуль упругости при растяжении, (ГПа)	Прочность при растяжении, (МПа)	Удлинение, (%)	Архитектура волокна
Стекло	E	2.57	72.5	3400	2.5	Изотропная
	A	2.46	73	2760	2.5	
	C	2.46	74	2350	2.5	
	S	2.47	88	4600	3.0	
Углерод	СМ	1.70	250	3700	1.2	Анизотропная
	ВП	1.80	250	4800	1.4	
	ПМ	1.90	500	3000	0.5	
	СВМ	2.10	800	2400	0.2	
Арамид	-	1.40	70–190	2800–4100	2.0–2.4	Анизотропная

Стекловолокно является изотропным материалом. Оно имеет ярко-белый цвет. E-стекло в основном используется для структурных форм из-за его электроизоляционных свойств. Марки A и C используются в специализированных конструкционных изделиях. Благодаря высокой прочности, S-стекло используется в аэрокосмической промышленности [11]. Волокна из E-стекла обладают высокой прочностью и относительно низкой стоимостью, что определяет их популярность в создании стеклопластиков. К некоторым недостаткам волокон из E-стекла относятся низкий модуль, низкая влаго- и щелочестойкость, а также пониженная прочность на разрыв при длительном сроке службы [12, 17].

Углеродные волокна обычно используются для усиления конструкций, как правило, в виде листов или жгутов – армирующего компонента углепластика. Углеродные волокна имеют высокую усталостную прочность и прочность при растяжении. Их модуль упругости при растяжении выше, чем у стеклянных и арамидных волокон; они обладают превосходной химической стойкостью и низким влагопоглощением. Анизотропия, высокая стоимость

производства и теплопроводность являются их недостатками. Углеродные волокна имеют угольно-черный цвет и их можно разделить на четыре типа:

1. Волокна со стандартным модулем упругости (СМ);
2. Волокна с промежуточным модулем упругости (ПМ);
3. Волокна со сверхвысоким модулем упругости (СВМ);
4. Волокна высокой прочности (ВП).

Арамидные или кевларовые волокна не распространены в качестве конструкционного наполнителя из-за их относительно низкой прочности при сжатии (500–1000 МПа), влагопоглощении и высокой цены, однако, из них получается отличные элементы защиты вследствие их высоких показателей энергопоглощения и прочностных свойств. Их применение включает пуленепробиваемые жилеты, шлема и автомобильные амортизаторы [11, 12].

В целом, стекловолокно является хорошим универсальным материалом, углеродное волокно имеет высокую жесткость, а арамид лучше переносит ударную нагрузку. Поведение всех типов волокон при напряжении и деформации является линейно-упругими. Свойства волокон зависят не только от их химической природы, но и от технологии производства и поверхностной обработки. Например, углеродные волокна имеет различный модуль упругости в зависимости от степени графитизации, а стеклянные волокна часто покрываются аппретами для улучшения взаимодействия с матрицей. Выбор типа волокна для композита определяется условиями эксплуатации и экономическими факторами.

Известно, что структура задаёт свойства материала, иными словами, свойства материала зависят от его внутреннего строения. Таким образом, меняя тип наполнителя, его геометрию, и положение в объёме матрицы, будут получаться материалы с различными физико-механическими характеристиками несмотря на то, что состав и природа начальных компонентов не будет меняться.

Композиты, армированные длинным волокном, называются композитами с непрерывным волокнистым армированием, а композиты,

армированные короткими или рубленными волокнами, называются композитами с прерывистым волокнистым армированием. Существует так же гибридное армирование, когда два или более типов наполнителей присутствуют в одной матричной структуре [18]. Непрерывное армирование волокнами может иметь однонаправленную, двунаправленную или, в специальных назначениях, многослойную разнонаправленную ориентацию. Такой тип армирования сам по себе достаточно эффективно перераспределяет и передает нагрузку. В случае с прерывистыми волокнами, они должны иметь достаточную длину (выше критической длины) для эффективной передачи нагрузки и сдерживания роста трещин, чтобы избежать разрушения материала в хрупких матрицах, в противном случае, волокна не будут придавать жесткости и прочности композиту, а будут выступать в роли концентраторов напряжения, что негативно скажется на физико-механических характеристиках итогового материала. Расположение и ориентация волокон определяют свойства и структурное поведение композитного материала [19, 20]. Наиболее популярными армирующими волокнами являются углеродные, стеклянные и арамидные [21, 22]. Помимо перечисленных синтетических волокон, в последнее время все большую популярность обретают натуральные волокна, такие как лен, хлопок или банановая кожура, поскольку в настоящее время исследователи вынуждены заниматься разработкой экологически чистых материалов и снижения уровня техногенных отходов из-за строгих экологических законов. Некоторые свойства часто используемых волокон представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства органических и неорганических волокон [23, 24]

Волокно	Плотность, (г/см^3)	Удлинение, (%)	Прочность при растяжении, (МПа)	Модуль Юнга, (ГПа)
Базальт	1.90–2.10	1.2–2.6	600–1500	50–65
Хлопок	1.5-1.6	3-10	287–597	5.5–12.6
Конопля	1.48	1.6	550–900	70
Джут	1.3–1.46	1.5–1.8	393–800	10-30

Лен	1.4–1.5	1.2–3.2	345–1500	27-80
Рами	1.5	2–3.8	220–938	44–128
Бамбук	1.2–1.5	1.9–3.2	500–575	27–40
Кенаф	0.6–1.5	1.6–4.3	223–1191	11–60

Основная проблема использования натуральных волокон заключается в том, что армированные ими композиты, в целом, показывают сравнительно плохие прочностные характеристики, в этой связи появилось такое направление как гибридное армирование, где достигается компромисс между прочностными и экологическими характеристиками за счет использования как синтетических, так и натуральных волокон в качестве армирующего наполнителя. Однако из-за их малой пригодности в качестве конструкционного наполнителя более подробно, в данной работе, они не рассматриваются.

По сравнению с волокнистым композитом, композит, армированный частицами, не так эффективен с точки зрения физико-механических свойств. Однако керамические, металлические или неорганические частицы ограничивают деформацию и обеспечивают хорошую жесткость материала. Такие композиты привлекают много внимания из-за их изотропных свойств и экономической эффективности. Наиболее широкое применение нашли в областях, где ожидается высокая степень износостойкости [25], например дороги и стоматологические реставрационные материалы.

Слоистые композиты изготавливаются путем соединения однородных, пропитанных связующим, слоев материалов (препрегов) с использованием процесса формования под давлением или вакуумного формования. Толщина стандартного препрега составляет 140–300 мкм. Как правило, используют минимум 2–4 слоя разной ориентационной направленности для повышения прочности при нагружении изделия под разными углами. Стандартно, используют схемы армирования 0°/90° и +45°/-45° друг относительно друга для различных слоёв. Такие материалы обладают повышенной устойчивостью к изгибу, которая улучшается с увеличением количества слоев в композите, и

квазиизотопией свойств [26]. Данный тип композитов применяется для формирования крупных структурных компонентов, таких как детали кузова автомобиля, или крылья самолетов состоящие из высокого отношения прочности к весу [27].

Межфазная граница. Межфазной границей называется область контакта между волокном и матрицей, которая играет критическую роль в передаче напряжений от матрицы к волокну. Именно через межфазную границу происходит распределение нагрузки, что напрямую влияет на прочность, устойчивость к расслоению и долговечность ПКМ. Строение межфазной границы крайне сложно и неоднородно, так как включает переходные зоны с градиентом физико-химических свойств, зависящих от природы компонентов, поверхностной обработки волокон и условий формирования композита [16]. В межфазной зоне могут происходить различные процессы, включая химическое взаимодействие, механическое зацепление, адсорбцию и диффузию молекул, что создаёт сложную структуру с изменяющимися характеристиками на нано- и микроуровне.

Из-за её специфических свойств, межфазную границу в ПКМ принято выделять как отдельную фазу и рассматривать её как отдельный компонент ПКМ [28].

В отечественной науке значительный вклад в изучение межфазной границы внесла Горбаткина Юлия Аркадиевна, чьи исследования по адгезионным взаимодействиям в ПКМ позволили лучше понять механизмы передачи нагрузки и разработать подходы к экспериментальной оценке прочности соединения волокна с матрицей [29]. Её работы стали важным этапом в развитии материаловедения в России, особенно в контексте применения микромеханических методов для анализа межфазных свойств.

1.1.2. Физико-механические свойства и механика разрушения ПКМ

Прочность конструкционных волокон наглядно показана на рисунке 2, где авторы работы [30] сравнили прочность армирующих наполнителей ПКМ и стали.

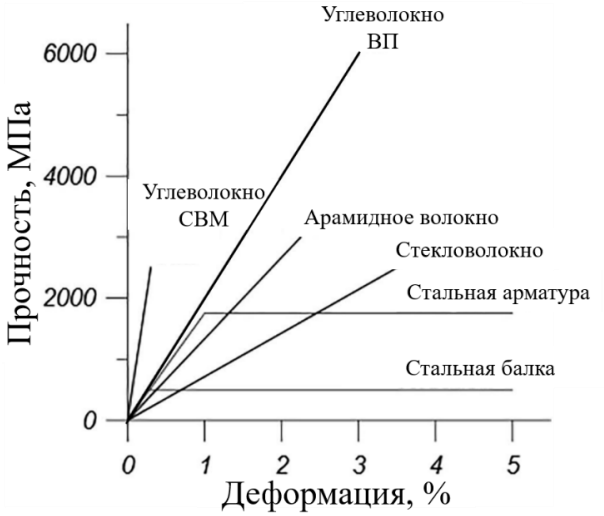


Рисунок 2 – Сравнение прочности конструкционных волокон со сталью [30]

В отличие от металлов, ПКМ обладают повышенной химической стойкостью к агрессивным средам, погодным факторам и перепадам температур, а также демонстрируют более высокие прочностные и физико-механические характеристики при меньшей массе. При этом, их механические характеристики являются линейно-упругими без выдающейся стадии текучести, что приводит к снижению деформации разрушения и скоростей удлинения.

Ещё в 60-х годах прошлого века проводили фундаментальные исследования о преимуществах конструкционных ПКМ перед традиционными конструкционными металлами [31]. В работе [32] было показано, что композиты, армированные углеродным волокном, обладают прочностью на разрыв 1500–3000 МПа при плотности всего 1.5–1.6 г/см³, что в 4–5 раз эффективнее, чем у конструкционной стали, прочность которой составляла 400–800 МПа при плотности 7.8 г/см³. Это позволило значительно снизить массу конструкций, что критически важно в аэрокосмической и автомобильной промышленности, где каждый килограмм веса влияет на топливную эффективность и стоимость эксплуатации.

Композиты, армированные стекловолокном, хотя и уступают углеродным по прочности и модулю упругости, имеют более низкую стоимость и достаточные характеристики для применения в строительных

конструкциях и судостроении [31]. Арамидные волокна, обеспечивают высокую ударную вязкость, что делает их идеальными для защитных материалов. Однако ПКМ уступают металлам по некоторым параметрам, таким как пластичность и устойчивость к ударным нагрузкам. Например, при внезапных динамических воздействиях ПКМ склонны к хрупкому разрушению или расслоению, в то время как металлы способны поглощать энергию за счёт пластической деформации [33]. Кроме того, ПКМ менее устойчивы к длительным циклическим нагрузкам, что может ограничивать их применение в условиях усталостного нагружения. Сравнительные физико-механические характеристики эпоксидных ПКМ и металлов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Сравнение физико-механических свойств ПКМ и металлов

Материал	Прочность на разрыв (МПа)	Модуль упругости (ГПа)	Плотность (г/см³)	Удлинение при разрыве
Углепластик	1500–3000	150–250	1.5–1.6	0.5–1.5
Стеклопластик	800–1200	40–60	1.8–2.0	1.0–2.0
ПКМ, армированный арамидным волокном	1200–1500	70–130	1.4–1.5	1.5–3.0
Сталь (конструкционная)	400–800	200	7.8	10–20
Алюминий (сплав)	200–600	70	2.7	5–15

Сравнение свойств показывает, что ПКМ особенно эффективны в тех областях применения, где требуется сочетание высокой прочности и низкой массы.

Разрушение в конструкционных композитах представляет собой многоступенчатый процесс, включающий в себя инициирование микротрещины, её стабильный рост при возрастающей нагрузке и её нестабильное распространение при критическом уровне напряжения [34]. Эти механизмы классифицируются в зависимости от того, происходят ли они внутри одного слоя (внутрислойные) или между слоями (межслойные).

Разрушение волокон. При растяжении волокна разрушаются, когда локальное напряжение превышает их статистическую прочность (рисунок 3а), которая обычно характеризуется статистикой Вейбулла [35, 36]. Михеев П.В. с соавторами в своей работе [36] рассмотрели модель трехпараметрического распределения Вейбулла для описания прочности комплексной нити при растяжении. На это разрушение влияют модуль упругости волокна, температура и степень взаимодействия с матрицей. Матрица и граница раздела играют решающую роль в передаче нагрузки от этих разорванных волокон к соседним неповрежденным, задерживая начало нестабильного роста трещины. Разрушение при сжатии (рисунок 3б) часто бывает более сложным и характеризуется перегибом или микроизгибом. Перегиб происходит вследствие смещения волокон и неспособности матрицы обеспечить осевую поддержку при высоких продольных нагрузках [37]. Этот процесс включает вращение волокон, которое вызывает сдвиг в матрице, смещая волокна пока не образуется полоса перегиба и волокна не разрушатся под действием комбинированного сдвига и сжатия.

Межволоконный разрыв и растрескивание матрицы. Межволоконное разрушение относится к трещинам, идущим параллельно волокнам: через матрицу или вдоль границы раздела волокно-матрица. Данные разрушения являются внутрислойными, в основном, обусловлены поперечными растягивающими или сдвиговыми напряжениями и хорошо описываются критериями Пака. Выделяется 3 режима внутрислойного разрушения [38].

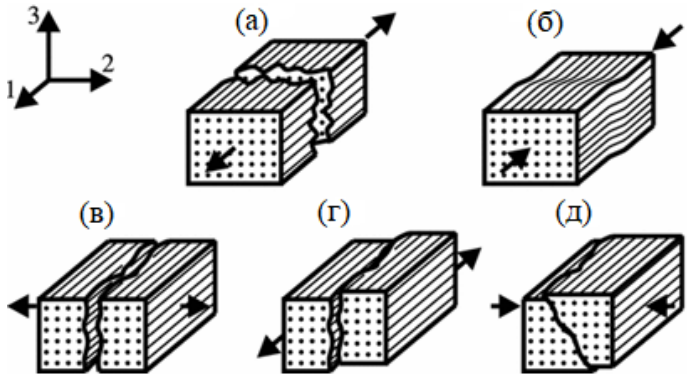


Рисунок 3 – Виды разрушения волокон и матрицы [39]

Первый режим возникает при поперечном растяжении (рисунок 3в). Плоскость разрушения перпендикулярна приложенной нагрузки. Второй режим описывает процесс сдвига матрицы при поперечном сжатии (рисунок 3г). Это сжимающее напряжение действует как барьер для роста трещины и физически увеличивает кажущееся сопротивление материала сдвигу, разрушение в этом режиме происходит преимущественно под действием продольного сдвига, когда он становится достаточно велик, чтобы преодолеть повышенное сопротивление, созданное сжатием. Данный режим действует до тех пор, пока сжимающее напряжение не станет настолько интенсивным, что начнется третий режим, когда касательное напряжение инициирует разрушение вдоль наклонной плоскости (рисунок 3д).

Расслоение. Расслоение – это разделение смежных слоев в слоистом композите и является наиболее распространенным видом разрушения в конструкционных ПКМ. Оно описывается тремя основными режимами разрушения (рисунок 4):

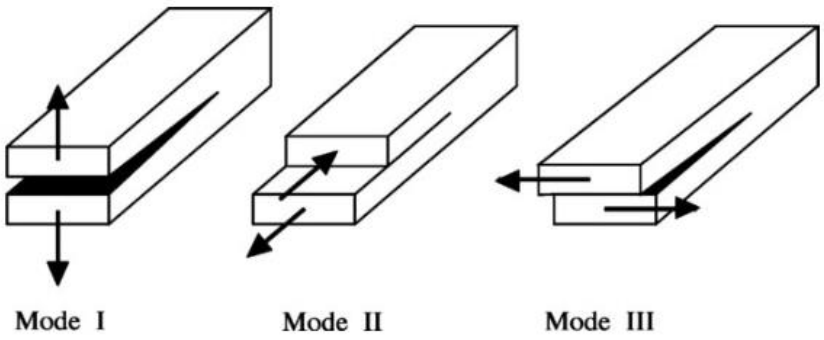


Рисунок 4 – Основные режимы расслоения [40]

Режим 1 (нормальный отрыв / расслоение при растяжении) обусловлен действием нормальных напряжений перпендикулярно плоскости трещины (слоев). Поверхности расслоения расходятся в противоположные стороны. Это самый частый и простой для испытаний вид нагружения. Режим 2 (поперечный сдвиг / продольный сдвиг) обусловлен сдвигом параллельно плоскости излома. Нагрузка действует параллельно плоскости слоя и перпендикулярно фронту трещины. Слои сдвигаются друг относительно друга

в направлении роста трещины. Этот режим сильно зависит от толщены слоя матрицы между слоями препрега. Режим 3 обусловлен сдвигом перпендикулярно плоскости трещины, вызывая разрыв. Нагрузка приложена параллельно плоскости слоя, но вдоль фронта трещины. Поверхности расслоения смещаются в противоположных направлениях параллельно краю трещины.

В реальных композитах часто происходит смешанный режим разрушения, описывающийся режимами 1 и 2 одновременно.

Накопление повреждений. В отличии от металлов, которые разрушаются чаще всего из-за распространения одной доминирующей трещины, ПКМ страдают от накопления микроповреждений. При циклической нагрузке (усталости) эти повреждения постепенно ухудшают свойства материалов [41]. Развитие повреждений в ПКМ, особенно в композитах из углеродного волокна и эпоксидной матрицы, обычно происходит в три этапа:

1. *Начальное быстрое повреждение*. Возникает на ранней стадии усталостной нагрузки и приводит к быстрому падению жесткости из-за микрорастрескивания матрицы и отслоения волокон от матрицы.
2. *Стабильное прогрессирование.* Длительный период постепенного накопления повреждений. В этот период скорость снижения жесткости замедляется и стабилизируется.
3. *Окончательное разрушение.* Происходит быстрое разрушение, которое включает слияние микротрещин в макрорасслоение и разрушение волокон, что приводит к окончательному разрушению материала.

Модель накопления разрушений является ключевой для полного понимания процесса разрушения ПКМ [42], так как она включает в себя все ключевые механизмы, описанные ранее: разрушение волокон, межволоконное разрушение и расслоение. Знание происходящих процессов, помогает инженерам использовать модели деградации для более точного предсказания прочности и долговечности армированных пластиков при проведении компьютерных симуляций.

1.1.3. Современные тенденции в полимерных композитах

За последнее десятилетие, тенденции развития технологических решений в области армированных полимерных композитов привели к возникновению принципиально новых подходов в проектировании материалов, среди которых центральное место занимают технологии распределения или расправления жгута (spread tow) и создание на их основе тонкослойных композитов (thin-ply), каждый слой которого представляет собой тонкий препрег толщиной от 20 до 80 мкм [43]. Такой подход позволяет не только существенно снизить вес конструкций, но и изменить механику накопления повреждений, обеспечивая более высокую прочность и надежность изделий.

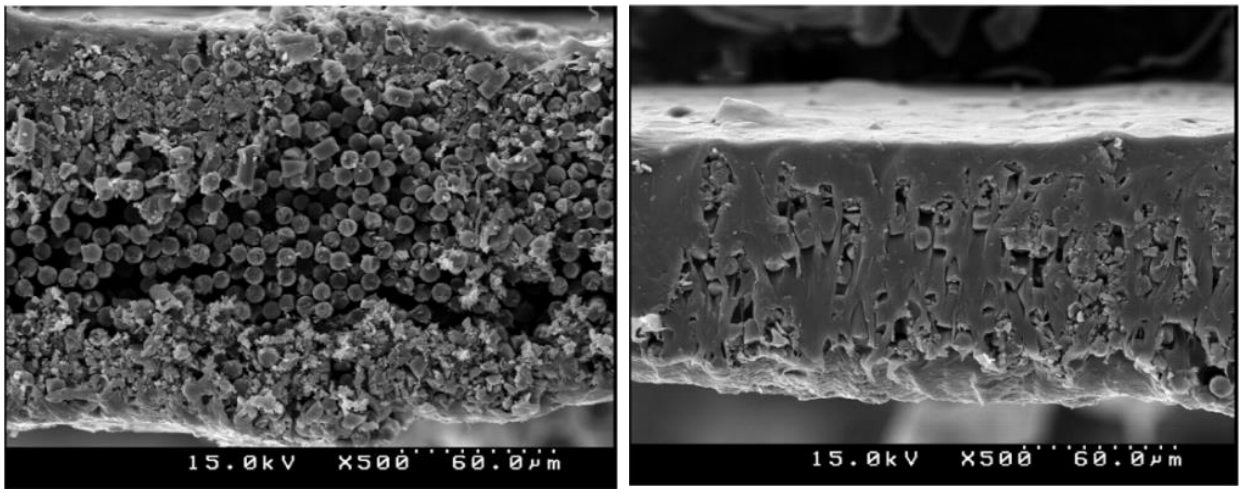
В основе концепции тонкослойных композитов лежит процесс механической, пневматической, вибрационной, ультразвуковой или электростатической (Таблица 5) трансформации стандартного жгута конструкционных волокон, в плоскую однонаправленную ленту [44–46].

Таблица 5 – Методы расправления жгута

Метод	Механизм	Преимущества и недостатки
Механический	Прохождение жгута через систему валков, штифтов или выпуклых стержней под натяжением.	Простота и низкая стоимость оборудования; риск повреждения волокон из-за высокого трения при неправильной настройке.
Пневматический	Использование потока воздуха в камере (создание избыточного давления или вакуума) для разделения филаментов.	Минимальное механическое воздействие на филаменты; высокая равномерность расправления; сложность контроля потока.
Вибрационный	Применение высокочастотных колебаний в двух плоскостях (вертикальной и горизонтальной) с помощью сервоприводов.	Высокая точность управления геометрией ленты; эффективное удаление переплетений филаментов внутри жгута.
Ультразвуковой	Воздействие ультразвуковых волн на жгут, проходящий через	Возможность обработки жгутов с высокой линейной плотностью; высокая энергоемкость процесса.

	жидкую среду или контактные элементы.	
Электростатический	Зарядка филаментов одноименными зарядами для обеспечения их взаимного отталкивания.	Высокая равномерность; сложность технической реализации в промышленных масштабах.

Стандартные жгуты обычно имеют округлое сечение и состоят от 1000 (1k) до 50000 (50k) отдельных филаментов или элементарных волокон, прямое использование таких жгутов в создании полотен или автоматизированной выкладке ограничивает минимальную толщину слоя и создает ряд структурных несовершенств, например локальные зоны с повышенным объёмным содержанием матрицы, искривление поверхности в зоне перегиба уточной и основной нитей, неоднородное распределение волокон и непропитанные области (рисунок 5).



а б

Рисунок 5 – СЭМ изображения среза препрега: (а) без распределения волокон, (б) после распределения волокон [45]

Механическое расправление остается наиболее распространенным методом, благодаря своей надежности, но и наиболее травмирующим для волокон, если не соблюдать технологические требования. Так, стандартный жгут 12k шириной около 5 мм может быть трансформирован до ленты шириной 25 мм (рисунок 6), что снижает поверхностную плотность материала на 500% при сохранении того же количества волокон [46].

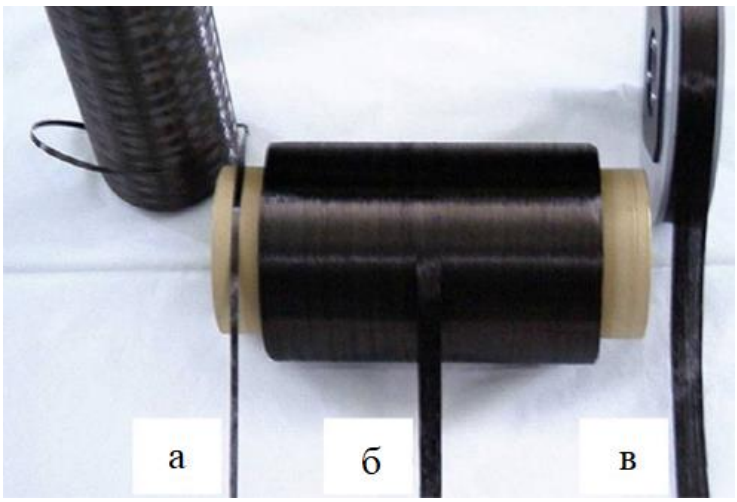


Рисунок 6 – Углеродное волокно 12k: а – оригинальный жгут шириной 5 мм, б – промежуточное распределение 12 мм, в – окончательное распределение 25 мм [46]

После распределения волокон, полученную ленту, как правило, используют сразу или стабилизируют пропиткой смолой, либо механической фиксацией на ткацком станке.

Механика разрушения тонких композитов отличается от механики разрушения стандартных композитов, в них появляется, так называемый, эффект тонкого слоя [47]. Он заключается в существенной задержке или полном подавлении определенных видов повреждений, характерных для слоистых пластиков. Так, в стандартных слоистых пластиках, первичным видом отказа материала обычно является внутрислойные микротрещены в слоях, ориентированных перпендикулярно или под углом к направлению основной нагрузки, например, в слоях 90° при растяжении вдоль 0°. Они возникают за долго до окончательного разрушения материала, создавая каналы для проникновения влаги и инициируя межслойное расслоение.

Разрушение тонких слоев объясняется через концепцию скорости высвобождения энергии деформации. Энергия, доступная для роста трещины в слое с трещиной, пропорциональна этой толщине. Когда толщина слоя уменьшается до значений менее 100 мкм, доступной энергии становится недостаточно для спонтанного прорастания трещины по всей толщине слоя

при тех же напряжениях, которые бы вызывали разрушение в толстом слое [43,48]. В тонких слоях, вместо мгновенного разрушения, наблюдается возникновение стабильных «туннельных» трещин, которые требуют значительного увеличения нагрузки для своего развития. В квазиизотропных слоистых пластиках из тонких слоёв начало растрескивания матрицы может быть отодвинуто до 92% от предельной деформации разрушения волокон. Для сравнения, в стандартных слоистых пластиках повреждения начинаются уже при 40-60% от предела прочности волокон [49].

Поскольку плотность трещин в матрице тонких слоев ниже, а сами трещины имеют меньшее раскрытие, точки концентрации напряжений на границе слоев выражены слабее [43, 50]. Исследования показывают, что использование тонких слоев а таких зонах как вокруг отверстий или в местах изменения толщины изделия, позволяет повысить порог инициации расслоений до 50% [51]. Помимо увеличения межслойной трещиностойкости, переход к тонкослойным структурам сопровождается ростом большинства механических характеристик, при этом наиболее выраженные изменения наблюдаются в условиях сжатия и усталостного нагружения. В таблице 6 приведены обобщенные данные по улучшению характеристик ПКМ при переходе от стандартных 300 мкм к тонким 30-50 мкм слоям.

Таблица 6 – Сравнительные данные механических испытаний

Характеристика	Стандартный слой (300 г/м²)	Тонкий слой (30 г/м²)	Изменение
Прочность на растяжение	~2400 МПа	~2640 МПа	+10% [52]
Прочность на сжатие	~1200 МПа	~1440 МПа	+36% [43, 53]
Прочность на смятие	Базовый уровень	+47%	+47% [54]
Межслойная прочность на сдвиг	~80 МПа	~104 МПа	+30% [43]

Одной из наиболее инновационных областей применения тонких слоев является создание полимерных композитов с металлическим поведением – псевдопластичных композитов.

Углепластики по своей природе хрупки: их разрушение происходит внезапно при достижении критической деформации. Однако, за счет гибридизации тонких слоев высокомодульного углеродного волокна (с малым придельным удлинением) и стандартных слоев стекловолокна или высокопрочного углеродного волокна (с большим удлинением) достигается псевдопластичность материала [55–57]. Процесс разрушения такого гибрида проходит через несколько стадий (рисунок 7):

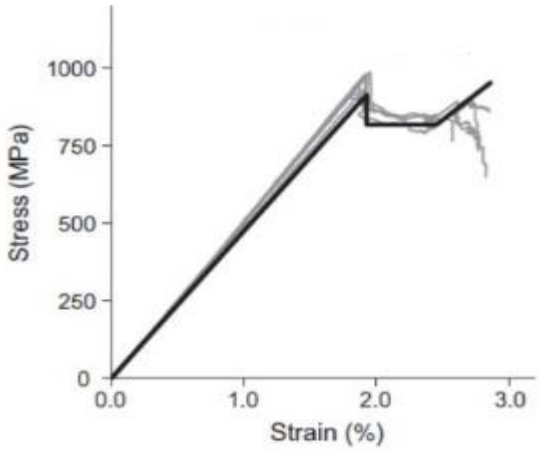


Рисунок 7 – Кривые Деформационно-прочностные зависимости для ряда смоделированных и испытанных секло-углеродных гибридных слоистых пластиков [55]

1. *Линейно-упругая стадия*. Совместная работа всех компонентов.
2. *Стадия фрагментации*. Тонкие углеродные слои начинают разрушаться на сегменты. Благодаря малой толщине слоев, энергия, высвобождаемая при разрыве волокон недостаточно велика, чтобы вызвать мгновенное расслоение всего образца. Вместо этого в углеродном слое образуется множество параллельных трещин.
3. *Стадия псевдопластиного плато*. На деформационно-прочностной зависимости появляется участок, напоминающий текучесть металлов. На этой стади происходит контролируемое локальное расслоение вокруг фрагментов углеродного волокна, что сопровождается поглощением энергии.
4. *Разрушение*. Разрыв несущих слоев волокон с высоким удлинением.

Такие материалы обеспечивают деформацию до разрушения на уровне 3-4%, что значительно повышает безопасность конструкций, работающих в условиях ударных воздействий или перегрузок [57].

Несмотря на очевидные преимущества, широкое внедрение тонкослойных технологий сдерживается рядом факторов, первым из которых является стоимость. Процесс расправления жгута и последующее изготовление препрега является более дорогостоящей операцией по сравнению со стандартным производством. Следующим ограничением является сложность ручной укладки. Работа с препрегами толщиной 20 - 30 мкм крайне затруднительна для человеческого участия. Тонкие слои легко рвутся и деформируются, что делает автоматизацию практически обязательным условием использования данных материалов [43]. Преимущество тонких слоев в подавлении микроповреждений, делает тонкослойные композиты более чувствительными к концентраторам напряжений (надрезам) [51, 58]. В стандартных слоистых композитах вокруг отверстия образуется «облако» микротрещин, которое релаксирует напряжения. В тонкослойных материалах напряжение на кончике надреза растет вплоть до хрупкого разрушения. Таким образом, появляется необходимость пересмотра методов проектирования соединений, при использовании данных технологий, что является ещё одним ограничением на данный момент.

1.2. Межфазная граница

Межфазная граница между волокном и матрицей является одним из ключевых факторов, определяющих физико-механические свойства ПКМ. Именно через эту область происходит передача нагрузки от менее прочной матрицы к армирующему волокну, что напрямую влияет на прочность, жёсткость, устойчивость к расслоению и долговечность композита. Недостаточная адгезия на межфазной границе может привести к преждевременному разрушению материала, особенно в условиях сложных нагрузок, таких как сдвиг и растяжение. В данном разделе рассматривается

роль межфазной границы в обеспечении свойств ПКМ, её строение, способы улучшения взаимодействия между компонентами ПКМ и основные теории, объясняющие механизмы формирования взаимодействий волокна с матрицей на межфазной границе.

1.2.1. Роль, функции и строение

Межфазная граница – переходная область между волокном и матрицей, также является зоной, где волокно и матрица химически и/или физически связаны, обеспечивая целостность материала и эффективность передачи напряжений [59]. В армированном полимерном композите прочность изделия обеспечивает армирующее волокно. В зоне приложения внешних усилий, волокно принимает основную часть нагрузки, а матрица, за счет большей пластичности, перераспределяет напряжение между ближайшими волокнами. Передача напряжения, от матрицы к волокну, происходит через межфазную границу волокно-матрица. Из-за различных физических характеристик армирующего волокна и матрицы, межфазная граница является самым слабым местом армированного композита. От монолитности и прочности межфазной границы будет определяться эффективность перераспределения напряжений в ПКМ и, как следствие, прочность, трещено- и износостойкость композита [29, 60–63]. Если взаимодействие в этой зоне недостаточно, происходит локальное расслоение или скольжение между компонентами, что снижает общую прочность композита на сдвиг, растяжение или изгиб, и приводит к преждевременному разрушению [28, 64, 65]. Кроме того, межфазная граница также влияет на электропроводность, диэлектрические и тепловые свойства композита, особенно в нанокомпозитах и материалах с сегнетоэлектрическими наполнителями [66].

Рассмотрение межфазной границы как поверхность, образованную приведением в контакт двух поверхностей или фаз и имеющую свои физико-механические свойства очень упрощено. В ПКМ межфазная граница лишь часть более сложного граничного слоя, свойства которого меняются не линейно, а имеют градиент по мере удаления от поверхности наполнителя в

объём матрицы, образуя граничный слой. Толщина этого слоя варьируется от нанометров до нескольких микрон в зависимости от природы компонентов и технологии изготовления ПКМ. Несмотря на то, что можно достаточно точно определять толщину граничного слоя, его свойства и их градиент [62], на практике её принимают равной расстоянию, на котором состав и структура граничного слоя отличаются от тех же параметров смежных фаз, что позволяет определять физико-механические свойства армированных пластиков, в первую очередь, самой структурой ПКМ [28].

На рисунке 8 схематично представлена структура граничного слоя, которая включает в себя несколько областей:

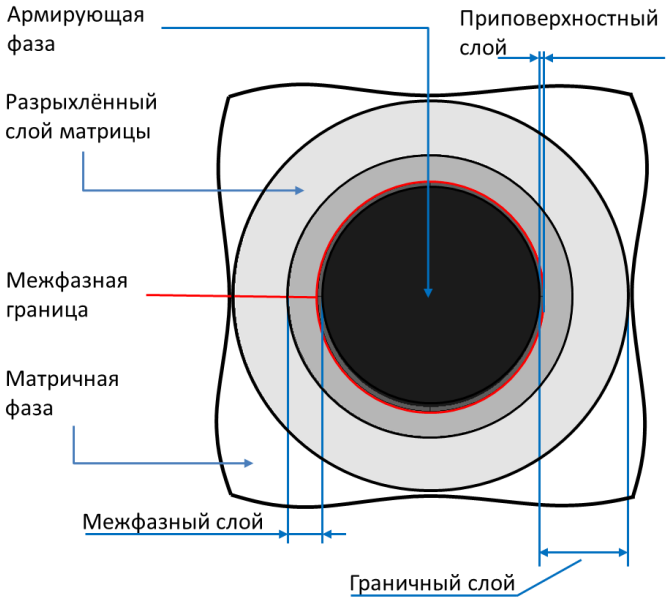


Рисунок 8 – Модельное представление о межфазном слое в системе волокно–матрица. Интерпретировано из [28]

Данное представление «межфазной границы» находит свое подтверждение во множестве научных работ, проводимых по всему миру [67–72]. Подобное строение, так же, подтверждается моделированием межфазной границы численными методами [73–75].

Приповерхностный слой. Сама поверхность наполнителя часто имеет дефекты, микротрещины и шероховатости. На ней находятся активные функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные и другие),

способные вступать в реакцию. Кроме того, поверхность не является статичной, она динамична и стремиться минимизировать свою поверхностную энергию, подстраиваясь под среду, с которой контактирует. Данное явление называется релаксацией поверхности или адаптивной перестройкой поверхности, которое выражается в конформационных изменениях функциональных групп и избирательной адсорбции [76–79].

Межфазная граница. Геометрическая граница соприкосновения двух физически разнородных поверхностей: наполнителя и связующего. Именно здесь наиболее сильно выражена разница физико-механических свойств матрицы и наполнителя, является местом концентрации напряжений. При нагрузке матрица пытается растянуться, а волокно её удерживает, если сила взаимодействия (адгезия) волокна с матрицей будет ниже, чем пик напряжения при нагрузке, то произойдёт отслоение матрицы от волокна и трещина пойдёт по пути наименьшего сопротивления – по поверхности раздела.

Разрыхленный слой матрицы. Одной из фундаментальных причин образования рыхлого слоя, является стерические ограничения, из-за чего, прилегающий к границе раздела волокно-матрица слой полимера имеет свойства отличные от свойств полимера в объёме матрицы. Как правило, наполнитель является неорганическим и состоит из атомов, а полимерная матрица - из макромолекул. Для того, чтобы матрице образовать связь с активным центром на поверхности наполнителя, ей необходимо претерпеть конформационные изменения: развернуться и подойти нужным сегментом, что требует подвижности и времени. Кроме того, этот процесс может быть энергетически невыгоден и сопровождаться изменением валентных углов, которые влияют на взаимное расположение соседних сегментов макромолекулы и, как следствие других макромолекул, образуя свободный объём, который является одной из причин флуктуаций плотности у границы раздела [79, 80]. С другой стороны, может быть так, что поверхность наполнителя на столько сильно взаимодействует с матрицей, например, под действием адгезионных промоутеров, что слой, находящийся непосредственно

у границы раздела, может быть плотнее и жестче, но сразу за этим слоем, все равно, будет зона пониженной плотности, потому что следующие молекулы не могут «удобно» расположиться к жестко зафиксированному слою [79]. В кристаллизующихся термопластах наполнитель выступает как огромный зародыш кристаллизации, на поверхности которого начинают расти кристаллы перпендикулярно поверхности наполнителя, образуя более плотный, и более хрупкий слой, за которым следует рыхлый [81]. Ещё одним фактором, влияющим на плотность у границы раздела, является нарушение стехиометрии смолы и отвердителя, если говорить о реактопластах. Поверхность волокна или аппрет на нем могут избирательно адсорбировать молекулы отвердителя из-за чего полимерная сетка вблизи наполнителя будет с избытком отвердителя и жёсткая, а чуть дальше с недостатком – редкая и дефектная с пониженными модулем упругости и температурой стеклования. Так же, химические группы на поверхности волокна могут локально либо ускорять, либо замедлять реакцию полимеризации, приводя к образованию более жесткой или рекой сетке [80].

Межфазный слой. Поверхность наполнителя может содержать различные покрытия и адсорбированные из воздуха газы или воду, которые под действием температуры, в процессе формования изделия, растворяются и могут диффундировать в свободный объём разрыхлённой матрицы, пластифицируя её. Кроме того, сама матрица может частично диффундировать в приповерхностные слои волокна, образуя диффузионные слои. Перечисленные процессы взаимодиффузии, приводящие к пластификации, и описанные ранее процессы образования более жесткого слоя перед разрыхленной матрицей, образуют межфазный слой, толщина которого имеет прямую зависимость от силы взаимодействия матрицы с поверхностью наполнителя. Особо протяженные зоны взаимодействия выделяются в системах с большим сродством, таких как термопластичная матрица, армированная органическим наполнителем. На рисунке 9 дано представление

образования взаимопроникающих составов в межфазных слоях органопластиков за счет взаимодиффузии полимеров матрицы и наполнителя:

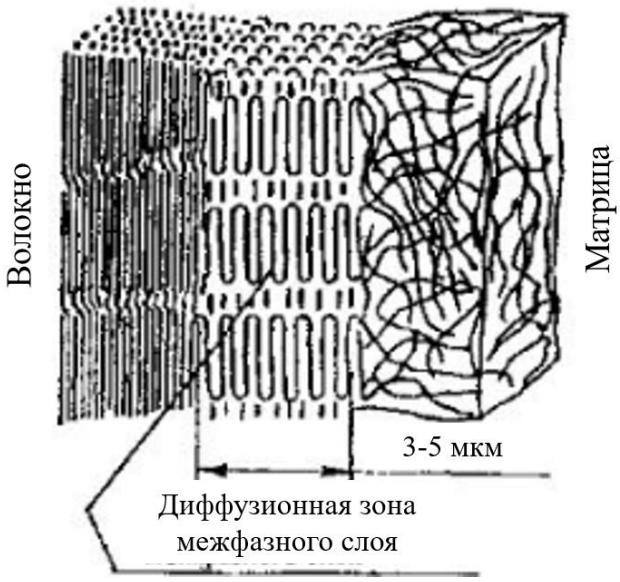


Рисунок 9 – Модель микроструктуры термопластичных ПКМ с близкими по химической природе компонентами [28]

Предполагается, что хорошее взаимодействие матрицы с наполнителем, в переходном межфазном слое, приводит к более выраженному изменению структуры на межфазной границе вследствие того, что компоненты подстраиваются друг под друга. Даже структура углеродных и минеральных наполнителей претерпевает изменения в поверхностном слое на глубину до 5-7 А [28].

Так как ПКМ является гетерогенной системой со сложной структурой вследствие существенной разницы физических характеристик компонентов композита, прочность такой системы будет ограничиваться компонентом, обладающим наименьшей прочностью, поскольку именно он становится концентратором напряжений – межфазная граница. В таком случае, за количественную характеристику межфазного взаимодействия можно взять адгезионную прочность, которая отражает сумму сил взаимодействия между матрицей и армирующим компонентом. Эта особенность позволяет рассматривать граничный слой как самостоятельный структурный элемент композита, в таком случае его прочность (межфазная адгезионная прочность)

становятся определяющим параметром при оценке эксплуатационной пригодности ПКМ под нагрузкой [28], а также способствует изучению процессов, проходящих на межфазной границе [19].

Знание процессов, происходящих на межфазной границе и их механизмов, помогает технологам в решении проблем взаимодействия компонентов ПКМ на межфазной границе. Проблема плохого взаимодействия хорошо раскрывается на примере углепластика. Вопреки бытующему мнению о том, что «чистые» углеродные волокна должны обладать высокой поверхностной энергией, что должно способствовать их смачиваемости связующими с меньшими значениями поверхностной энергии и усиливать межфазное взаимодействие углеродного волокна с матрицей, стоит для начала понять, что из себя представляет данное волокно. Углеродное волокно - высокопрочное высокомодульное волокно с содержанием углерода более 95%. Типичное УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) получают карбонизацией и графитацией ПАН волокон при высоких температурах в инертной атмосфере. Установлено, что структура УВ имеет ярко выраженную «skin-core» структуру (рисунок 10) [71]. Ядро волокна характеризуется мелкозернистой микрокристаллической структурой в следствие разупорядочивания графита и имеет высокую пористость. От ядра к оболочке графит демонстрирует постепенное увеличение размера микрокристаллов и постепенное упорядочивание расположения. В поверхностном слое волокна микрокристаллический графит сильно упорядочен, имеет большой размер микрокристаллов и меньше дефектов, что приводит к меньшему количеству активных атомов углерода на поверхности УВ и низкой поверхностной энергии. Следовательно, ожидаемая смачиваемость связующим не может быть достигнута, не говоря уже о химическом взаимодействии и механическом зацеплении, и, в конечном счете, получение хороших межфазных свойств не однозначно.

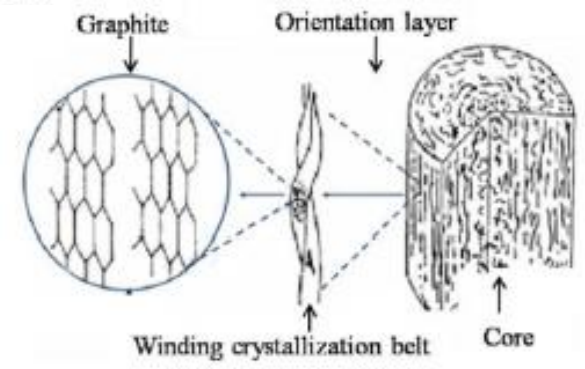


Рисунок 10 – Структуры углеродного волокна [71]

Решение данной проблемы требует знания способов улучшения межфазного взаимодействия и понимания механизмов, на которых они основаны.

1.2.2. Теории межфазного взаимодействия

Для объяснения механизмов взаимодействия на межфазной границе и разработки методов её усиления в материаловедении сформированы несколько теоретических подходов. Каждая теория фокусируется на определённом аспекте улучшения взаимодействия между волокном и матрицей, что позволяет разрабатывать целевые методы улучшения адгезии. Ниже рассмотрены основные теории, которые получили наибольшее признание в научном сообществе: теория механического сцепления, теория химической связи, теория адсорбции, теория диффузии и теория переходного слоя.

Теория механического сцепления

Согласно теории механического сцепления, связующее или наночастицы в связующем могут заполнять шероховатую морфологию поверхности волокна, приводя к механической фиксации поверхности волокна и связующего после отверждения, что физически усиливает межфазное взаимодействие. Шероховатость поверхности создаёт механические «зацепы», которые препятствуют скольжению волокна в матрице при нагрузке. В исследовании [82] показано, что шероховатость поверхности углеродных волокон напрямую влияет на коэффициент трения и адгезионные свойства. Карбонизованные волокна с меньшей шероховатостью (R_a=9,7 нм)

демонстрируют более высокий коэффициент трения по сравнению с более шероховатыми волокнами (R_a=10,6 нм). Авторы связывают это с увеличением площади контакта и усилением механического зацепления между волокном и матрицей. Авторы другого исследования [83] устранили атомы углерода в графитовом слое УВ, чтобы обеспечить физическое сцепление связующего с волокном, и провели численное моделирование механического эффекта между матрицей и УВ. В результате была рассчитана механическая прочность сцепления волокна и матрицы на межфазной границе, которая показала, что две фазы с большими различиями в деформационно-прочностных свойствах имеют большой градиент напряжения, приводящий к чрезмерной хрупкости межфазной границы. Из чего можно сделать вывод, что только механического сцепления недостаточно для качественного усиления межфазной границы и совместно с механическим сцеплением следует использовать другие методы улучшения взаимодействия между волокном и матрицей.

Теория химической связи

Эта теория предполагает, что адгезия обеспечивается за счёт образования ковалентных, водородных или ионных связей между функциональными группами на поверхности волокна и матрицы. Обычно, используются такие функциональные группы как: гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные и аминогруппы, на поверхность волокна для взаимодействия со связующим, чтобы волокно химически связывалось с матрицей. До сих пор ковалентная связь считается самым прочным типом связи волокна со связующим. Авторы работы [84] продемонстрировали, что введение аминосодержащих молекул на поверхность УВ может усилить межфазное взаимодействие с эпоксидной смолой. А в работе [85] авторы химически привили, физисорбировали и хемосорбировали молекулы полиэтиленамина на поверхность УВ, что улучшило межфазное взаимодействие химически привитых модифицированных волокон.

Адсорбционная теория

Согласно теории адсорбции, если связующее плохо смачивает волокно, их контакт будет недостаточным, что приведёт к пустотам и дефектам на границе раздела после отверждения и в, конечном итоге, приведёт к концентрации напряжений в таких областях. Данный подход учитывает поверхностные силы, например, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые способствуют адгезии за счёт физической адсорбции молекул матрицы на поверхности волокна. Эта теория важна для систем, где химическое взаимодействие минимально, например, для арамидных волокон с низкой химической активностью поверхности. Поверхностное натяжение и полярность двух фаз должны быть максимально согласованы для обеспечения адекватного контакта и механического сцепления. Адсорбция может быть усилена за счёт увеличения удельной поверхности волокна.

Авторы работы [86] проанализировали взаимосвязь между смачиваемостью и межфазными свойствами с помощью экспериментов и моделирования методом молекулярной динамики, основанного на физико-химических свойствах поверхностей волокон. Показана взаимосвязь как морфологии поверхности с самой способностью волокна смачиваться, так и хорошей смачиваемости с прочной границей раздела (рисунок 11).

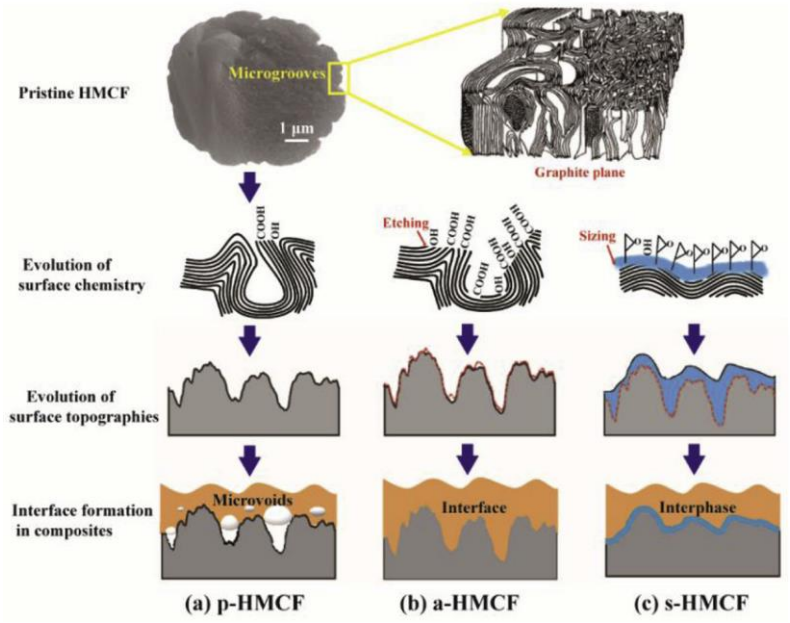


Рисунок 11 – Схема межфазной совместимости между различными поверхностями высокомодульных УВ (HMCF) и эпоксидной матрицей [86]

Связующее заполняет неровности и дефекты на поверхности волокна, в итоге образуется граница без пустот, что является предпосылкой для сильных межфазных взаимодействий и чем более высокоэнергетическая поверхность, тем лучше она смачивается связующим. В монографиях Ю.А. Горбаткиной хорошо раскрыта тематика влияния высокоэнергетических поверхностей на адгезионную прочность [29, 63]. Так же, в работах показано влияние масштабного эффекта на изменение прочностных характеристик подобных систем.

Диффузионная теория

Теория предполагает взаимное проникновение молекул волокна и матрицы на межфазной границе, что создаёт зону взаимодеффузии. Прежде всего, должен произойти плотный контакт между волокном и связующим, и образовалась постоянная адгезия за счет молекулярных притяжений, таких как силы ковалентной связи, электростатические силы и силы Ван-дер-Ваальса. Только тогда хорошее смачивание может вызвать взаимную диффузию молекул. Степень диффузии существенно зависит от химической совместимости двух компонентов и способности смолы проникнуть в волокно [88, 89]. Авторы работы [89] смоделировали молекулярную диффузию и сшивку между аппретирующим агентом, эпоксидной смолой и отвердителем, чтобы изучить процесс образования межфазного слоя, указав, что взаимодиффузия трех компонентов была чрезвычайно ограничена реакцией отверждения (рисунок 12).

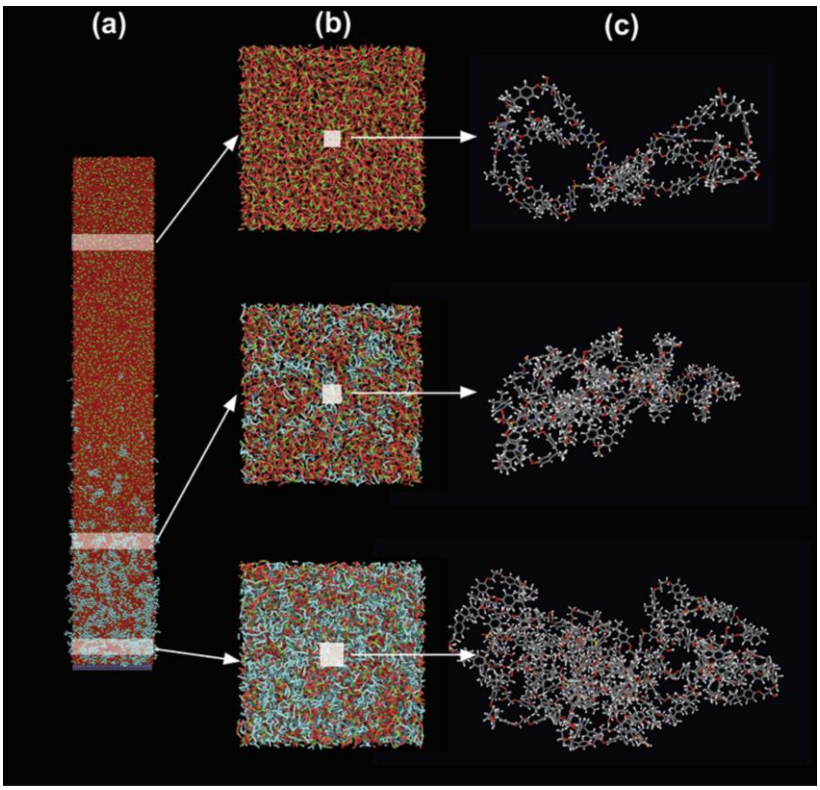


Рисунок 12 – Образование различных сетчатых структур эпоксидной смолы в зависимости от степени проникновения в аппрет [89]

Диффузия компонентов может формировать относительно широкий межфазный слой, что будет способствовать улучшению межфазного взаимодействия [90].

Теория переходного слоя

Согласно этой теории, на межфазной границе формируется промежуточная зона с градиентом свойств между волокном и матрицей, которая уменьшает концентрацию напряжений и улучшает передачу нагрузки. Промежуточный слой межфазной границы между волокном и матрицей можно разделить на два типа: жесткий переходный слой и гибкий переходный слой. Жесткий переходный слой обладает промежуточным значением модуля упругости между волокном и матрицей. Такой слой может уменьшить концентрацию напряжения, вызванную чрезмерной разницей модулей между волокном и матрицей, таким образом напряжение может более равномерно передаваться от матрицы к волокну. Гибкий переходный слой, с модулем ниже, чем модуль волокна и матрицы, может снизить концентрацию напряжений в

межфазном слое за счет траты усилий на его деформацию [91]. Например, в работе [92] авторы создали в композите гибкий межфазный слой путем прививки гибких блок-сополимеров на поверхность волокна радикальной полимеризацией с переносом атома, и пришли к выводу, что такой слой эффективно уменьшает напряжение на межфазной границе, что улучшает межфазное взаимодействие между волокном и матрицей. В то время как авторы работы [93] использовали жесткоцепную молекулярную структуру для увеличения модуля матрицы и создали жесткий переходный слой, чтобы способствовать эффективной передаче внутреннего напряжения, тем самым улучшая прочность сцепления на границе раздела, как показано на рисунке 13.

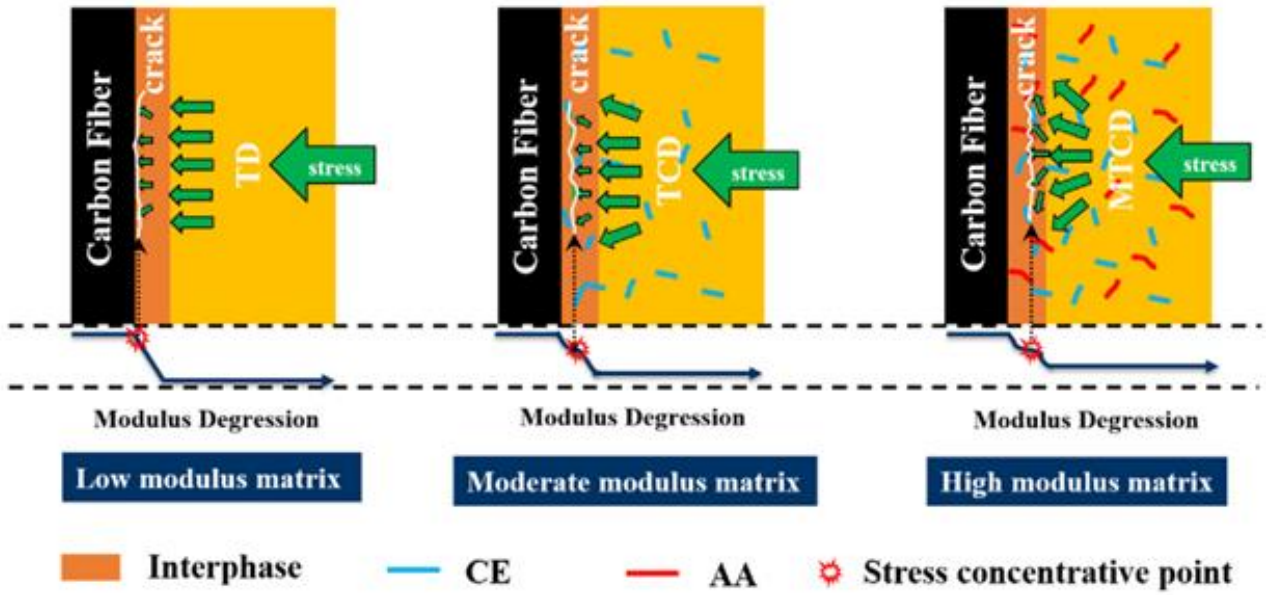


Рисунок 13 – Схематичная модель межфазной границы с различным модулем упругости переходного слоя [93]

Каждая из теорий имеет свои сильные и слабые стороны, и на практике адгезия на межфазной границе часто определяется комбинацией нескольких механизмов. Например, в системах, армированных углеродными волокнами, химическая связь и переходный слой играют ведущую роль, для стеклопластиков более значимо механическое сцепление [94], а в системах с органическими волокнами, как арамидные, ведущую роль играет адсорбция и диффузия.

1.2.3. Практические способы улучшения межфазного взаимодействия

Для повышения прочности на межфазной границе между волокном и матрицей применяются различные методы, направленные на улучшение механической и химической совместимости компонентов. Эти подходы основаны на представленных выше теориях улучшения межфазного взаимодействия. Основные методы включают модификацию поверхности волокон, нанесение промежуточных покрытий и модификацию матрицы.

Модификация поверхности волокна

Поверхность волокон, как правило, модифицируется тем или иным способом для улучшения межфазных свойств наполненных пластиков. Основные задачи модификации поверхности волокна заключаются в: отчистке поверхности, создании шероховатости, увеличении количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности.

Окисление поверхности волокон. Газофазные, жидкофазные и электрохимические методы окисления поверхности волокон является очень распространенными способами модификации. Данная модификация позволяет значительно увеличить количество активных функциональных групп и шероховатость поверхности волокон. Основным недостатком окислительной модификации является вероятное снижение когезионной прочности волокна из-за неблагоприятных условий окисления. Не подходит для модификации органических волокон.

Окисление в паровой фазе – это метод повышения шероховатости и активности поверхности путем помещения волокна в кислородсодержащие газы или газовые смеси (такие как CO_2 и O_3) при высокой температуре и давлении. Существует множество исследований и работ по газофазному окислению волокон. Как пример, авторы работы [95] значительно увеличили удельную площадь поверхности и поверхностную энергию углеродных волокон за счет их окисления в CO_2 при 850–950°C, улучшив адгезию между УВ и матрицей, но чрезмерное травление снизило когезионную прочность. А

в работе [96] использовали O_3 для окисления поверхности УВ при высокой температуре. Окисление увеличило содержание карбоксильных групп на поверхности волокон, что эффективно способствовало межфазному взаимодействию между УВ и полиамид–6 (ПА-6).

В жидкофазном окислении используется жидкий окислитель для обработки волокон при относительно низкой температуре для введения реакционноспособных функциональных групп, с целью улучшения химической связи и смачиваемости между волокнами и связующим. Так можно успешно ввести карбоксильные группы на поверхность волокон, помещая их в азотную кислоту (HNO_3) при 100°C [97], чтобы обеспечить ковалентную связь между матрицей и волокном для получения лучших межфазных свойств. Так же, эффективно генерируют функциональные карбоксильные и гидроксильные группы на поверхности волокон растворы пероксодисульфат калия ($K_2S_2O_8$) и нитрат серебра ($AgNO_3$) [98]. Авторам удалось увеличить межфазную прочность на 63%, при сохранении когезионной прочности и морфологии волокна.

Электрохимическое окисление также можно использовать для окисления электропроводящих волокон, используя волокно в качестве анода и, как правило, бикарбонат натрия в качестве электролита. При этом электрохимическое окисление протекает быстро и гомогенно. В результате получаются волокна с заданными характеристиками, которые задаются подбором определенного состава электролита, плотности тока и продолжительности процесса.

Плазменная обработка. Ещё одним популярным способом является плазменная обработка. Её преимущества: простая операция, высокая эффективность и отсутствие загрязнения. Представляет собой метод модификации поверхности, в котором используется плазма с достаточно высокой энергией для воздействия на поверхность волокна, которая вызывает разрыв химических связей и их реорганизацию на поверхности для достижения хорошей адгезии между волокном и связующим. Таким образом,

методом плазменной прививочной полимеризации можно ввести ангидридные группы на поверхность волокна для получения более активной, гидрофильной и шероховатой поверхности, что усилит адгезию между волокном и матрицей [99]. Так же, плазменная обработка поверхности волокон эффективно повышает адгезию за счет образования большого количества функциональных групп на поверхности волокна [95, 101, 102].

Нанесение промежуточных покрытий. Аппретирование

Этот способ предполагает создание тонкого слоя между волокном и матрицей, который улучшает сцепление за счёт химической или механической совместимости. Покрытие поверхности волокна может придать волокну определенные свойства для различных матриц и имеет преимущества в высокой гибкости создания, низкой стоимости и простой реализации. Такие покрытия называют аппретами. Обработка аппретом используется как метод оптимизации межфазных свойств коммерческого пластика. Простой метод модификации, который обеспечивает непрерывное промышленное производство. Схематическое изображение процесса аппретирования изображено на рисунке 14.

Аппрет может увеличить поверхностную активность и смачиваемость волокон, чтобы связующее полностью соприкасалась с волокнами, было хорошо совместимо с матрицей и усиливало как физическое, так и химическое соединение, то есть аппрет действует как мост для хорошего соединения матрицы с волокнами. Таким образом, сформированная поверхность раздела не имеет пустот и достаточно прочна, что снижает концентрацию напряжений из-за дефектов поверхности раздела и позволяет внутренним напряжениям передаваться на поверхность волокна.

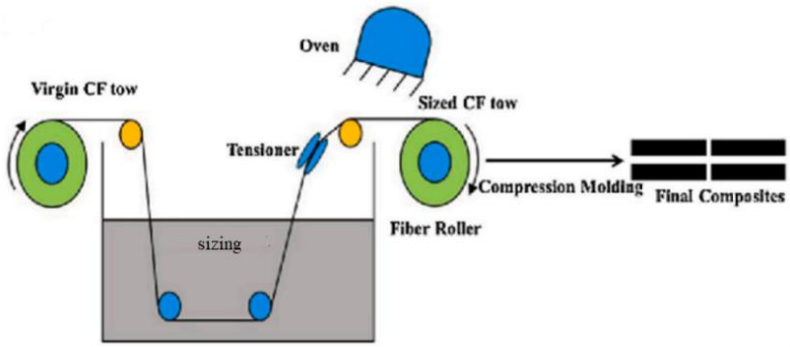


Рисунок 14 – Схематическое изображения процесса аппретирования прохождением волокна через ванну с аппретом, последующим отжимом и сушкой [102]

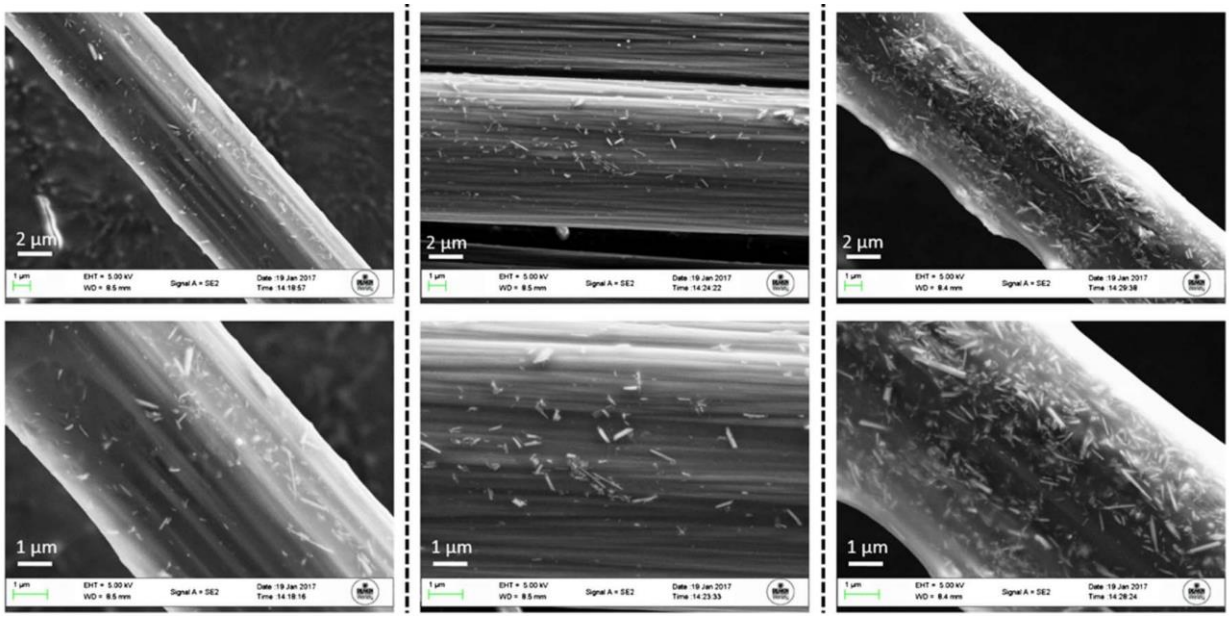
В настоящее время широко используемые аппреты в целом делятся на три категории: растворные аппреты, эмульсионные и водорастворимые. Соответствующий аппрет не только улучшает адгезию волокна к матрице, но также защищает волокна от расщепления и фрагментации во время обработки композита или текстильных операций подготовки тканевых или плетеных заготовок. Это означает, что разные матрицы для разных применений требуют разных составов аппретов для достижения оптимального взаимодействия. Одним из наиболее популярных аппретирующих составов для армированных волокнами композитов на основе эпоксидной смолы, является раствор или эмульсия эпоксидной смолы в органических растворителях. Например, в работе [103] продемонстрирован процесс приготовления модифицированного эпоксидного эмульгатора для приготовления двух видов водных эпоксидных аппретов, которыми обработали чистое волокно. После нанесения аппрета уменьшились поверхностные неровности волокон. При этом количество активных групп на поверхности волокна еще больше увеличилось. Оставшиеся эпоксидные группы улучшали смачиваемость волокна и образовывали химическую связь для улучшения адгезии поверхности с матрицей.

Разработанный в лаборатории структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН аппрет характеризуется низкими энергетическими характеристиками в исходном состоянии, что позволяет использовать его для

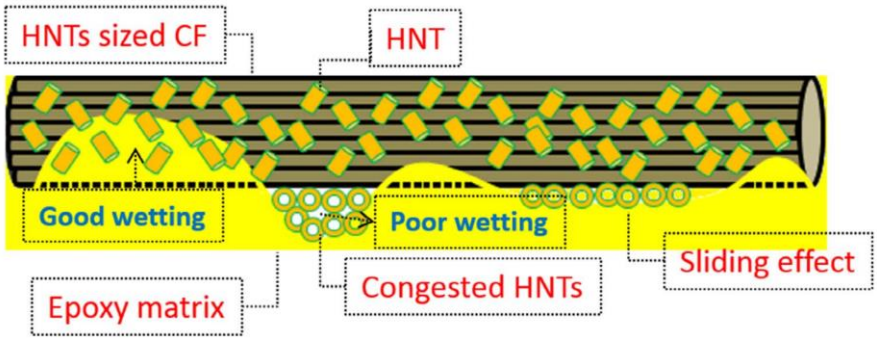
обработки волокон различной природы, и повышением энергетических свойств после его предотверждения на поверхности волокна, что способствует хорошему смачиванию аппретированных им волокон широким спектром, как реакто-, так и термопластичных связующих [104].

Помимо реактопластичной основы аппрета, можно использовать термопластичные полимеры, которые используются в качестве покрытий для усиления композитов с термопластичной матрицей, армированной волокном. Так в работе [105] аппретировали двумя видами полиуретановых дисперсий: ректопластичная и термопластичная. Выявлено, что аппретированные термопластичным аппретом волокна сильнее взаимодействовали с термопластичной полиамидной матрицей, но немного снижали ударные свойства.

В последние годы очень популярным стало добавление в аппретирующие составы таких наноматериалов как углеродные нанотрубки (УНТ) [106], оксид графена (ОГ) [107] и графитированный нитрид углерода (C_3N_4) [108] из-за большой удельной площади поверхности и высокой жесткости. Подобные наночастицы могут эффективно рассеивать внешнее напряжение, что способствует улучшению механических свойств композитов. Так, в работе [109] был адаптирован процесс аппретирования путем добавления УНТ в эпоксидный аппрет для улучшения межфазной границы между волокном и матрицей. Поверхность волокна становилась более шероховатой с увеличением содержания УНТ в аппретирующем растворе (рисунок 15а). Также, авторы предположили возможный механизм межфазного поведения (рисунок 15б).



а



б

Рисунок 15 – (а) СЭМ-изображения модифицированных углеродных волокон с различными концентрациями УНТ, диспергированных в наполнителе, и (б) эффективные механизмы изменения межфазных характеристик модифицированных волокон с большим содержанием УНТ [109]

В целом, помимо УНТ, в качестве добавок к аппретам используют множество различных других дисперсных частиц: нанокристаллы аминосилилированной целлюлозы [110], наночастицы кремния (SiO_2) и циркония (ZrO_2) [112, 113], а также наполнители с различным содержанием оксида графена [113]. Все модификации показали увеличение свойств межфазной границы и улучшение эффективности переноса напряжения через границу раздела, а также уменьшение локальной концентрации напряжений на границе. Причем, формирование промежуточного слоя, включающего

наночастицы, может быть достигнуто не только путем пропитки волокна, но и осаждением. Данный способ позволяет формировать слой на поверхности волокон методом осаждения, который активирует поверхность волокон и увеличивает удельную площадь поверхности. Для различных полимерных матриц могут быть нанесены различные покрытия. Этот метод прост и удобен в работе, позволяет формировать слои различной толщины и формы, а также обеспечивает непрерывное нанесение модифицированного наночастицами слоя. Так в работе [114] авторы вырастили наночастицы на волокне методом осаждения при низкой температуре, что не оказывало отрицательного влияния на свойства волокна. На рисунке 16 видно, что на поверхности скола композита УВ/УНТ более прочно связаны с матрицей, чем УВ без покрытия.

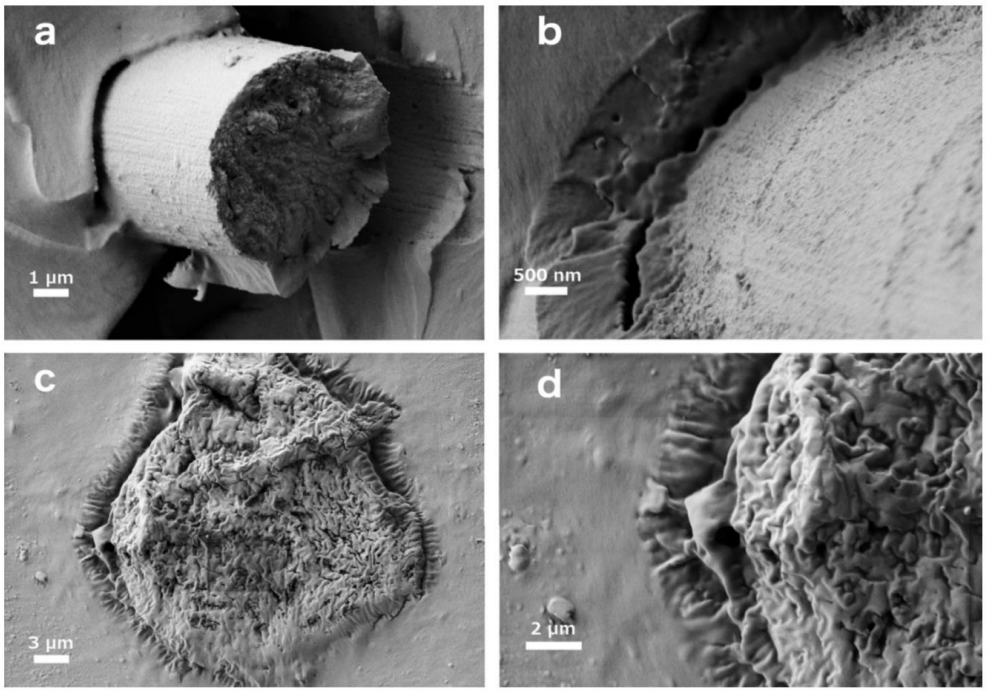


Рисунок 16 – Морфология разрушения элементарной ячейки ПКМ: (a) и (b) не модифицированный композит УВ/эпоксидная матрица; (c) и (d) композит УВ-УНТ/эпоксидная матрица [114]

К очевидным недостаткам технологии нанесения покрытий, помимо неоднородности, относится обеспечение сродства покрытия к будущей матрице, иначе вместо улучшения межфазного взаимодействия возможно получение обратного эффекта.

Модификация матрицы

Помимо модификации поверхности волокон, так же используются модификация полимерной матрицы. Как правило, модификация матрицы проводится для улучшения механических, теплофизических и технологических свойств ПКМ. Выбор модификатора зависит от типа матрицы (реактопластичная или термопластичная) и требований к конечному материалу. Однако следует помнить, что добавки, вводимые в полимерную матрицу, существенно влияют на структуру и свойства межфазной границы.

Так же, как и в случае с модификацией поверхности волокон, для улучшения взаимодействия волокна с полимерной матрицей на межфазной границе, в матрицу могут вводится различные компоненты, содержащие реакционноспособные группы, которые формируют химические связи с поверхностью волокна, приводящие к улучшению межфазного взаимодействия и повышению адгезионной прочности. В работе [115] авторы отмечают, что добавление в матрицу мономеров или полимеров с активными группами (например, малеиновый ангидрид, эпоксидные группы), которые могут образовывать химические связи с волокнами, позволяет значительно улучшить межфазное взаимодействие в композитах, даже при использовании натуральных волокон.

Достаточно популярным способом модификации полимерной матрицы для усиления её межфазного взаимодействия с армирующим волокном, является добавление нанодисперсных частиц: SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, графена, УНТ и др. Отличительной особенность данной модификации от модификации наночастицами поверхности волокна, является то, что наночастицы распределяются не только на межфазной границе, но и в объёме матрицы, тем самым делая её гетерофазной. Авторы обзорной статьи, посвященной влиянию наночастиц на границу раздела волокно-матрица [116] отмечают, что наночастицы не только увеличивают площадь контакта волока с матрицей, за счёт профилирования поверхности волокна, но так же способны менять морфологию и кристаллизацию полимера вблизи его поверхности. Кроме того,

поверхность наночастиц можно дополнительно функционализировать, чтобы они образовывали химические связи с полимером и волокном. Таким образом введение наночастиц приводит к повышению прочности, улучшению термической стабильности, снижении газо- и влагопроницаемости, улучшению ударной вязкости и износостойкости, а также позволяет создавать многофункциональные материалы, например, с антимикробными или электропроводящими свойствами [116–118]. К недостаткам данной модификации можно отнести сложность достижения равномерного распределения наночастиц и предотвращением их агломерации. Так, в работе [117] отмечается, что добавление большого количества частиц, в частности технического углерода, приводило к снижения прочностных характеристик ПКМ, хоть и увеличивало его электропроводимость.

Создание гетерогенной матрицы в ПКМ возможно не только добавлением нерастворимых дисперсных частиц. Так, одним из наиболее перспективных направлений в отрасли ПКМ пары последних десятилетий, является объединение свойств реактопластичных и термопластичных матриц в одном материале путем введения термопластов в реактопластичную основу связующего. При этом совместимые в исходном состоянии компоненты в процессе отверждения подвергаются индуцированному химической реакцией фазовому распаду, что приводит к формированию гетерогенной фазовой структуры. Эволюция фазовых равновесий в системе в процессе отверждения определяется расширением гетерогенной области диаграммы фазовых состояний (ДФС) аморфного расслоения как по шкале концентраций, так и по шкале температур. Таким образом, формирующийся тип фазовой структуры отвержденной матрицы будет определяться попаданием фигуративной точки системы в область под бинодальной кривой ДФС при пересечении ей изотермы отверждения. В итоге могут быть сформированы 3 типа фазовой структуры (рисунок 17): «матрица-дисперсия», «взаимопроникающие фазы» и инвертированная «матрица-дисперсия», каждый из которых имеет

непрерывные и/или дисперсную фазы обогащенные реакто- или термопластичным компонентами системы [119–123].

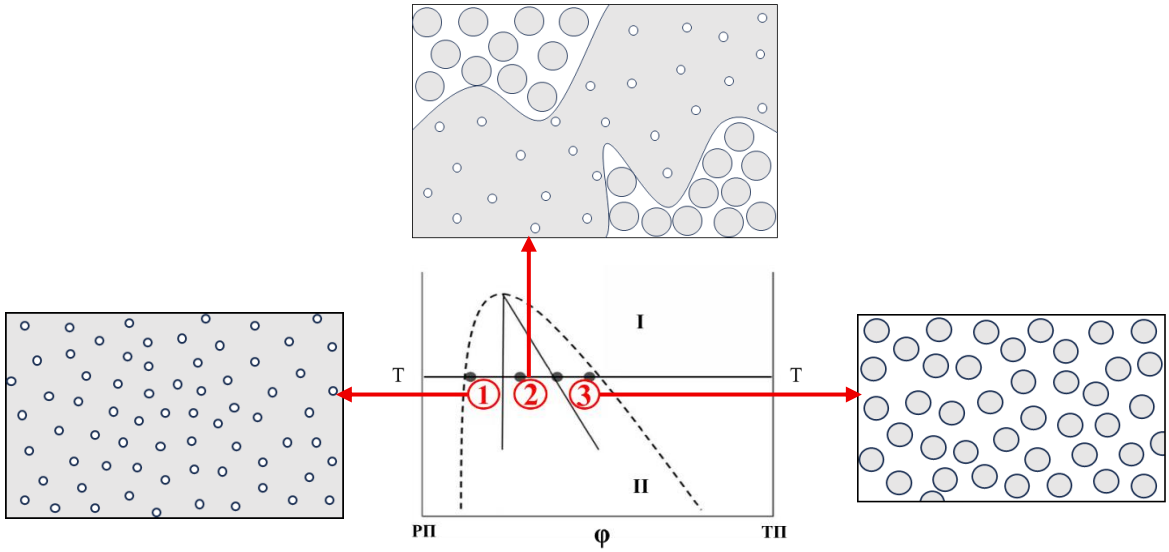


Рисунок 17 – Схематичное изображение диаграммы фазового состояния (центр снизу), структура типа «матрица-дисперсия» (слева), структура типа «взаимопроникающие фазы» (центр сверху), структура типа инвертированная «матрица-дисперсия» (справа). РП – реактопластичное связующее, ТП – термопластичное связующее, φ – объемная доля компонентов, Т – изотерма отверждения, I – гомогенная область, II – гетерогенная область (ограничена бинодалью – штрихованная линия). Белым цветом изображена фаза, обогащенная термопластом, серым – фаза, обогащенная реактопластом

Отмечается, что дисперсная фаза, обогащенная термопластом, способствует повышению ударной вязкости и трещиностойкости композита, а непрерывная фаза, обогащенная термопластом, в структуре типа «взаимопроникающие фазы» приводит к кратному повышению трещиностойкости матрицы ПКМ [123, 125]. Модификация термопластами способствует формированию более прочной и пластичной межфазной границы, что улучшает адгезию между волокном и матрицей, снижает концентрацию напряжений и препятствует развитию микротрещин в зоне контакта, за счет лучшего перераспределения нагрузок на межфазной границе, повышая долговечность ПКМ [121, 126]. Такие связующие широко

используются в силовых конструкциях отраслей авиастроения и энергетики, в частности крыло самолета, фюзеляж, лопасть ветроэнергогенератора. Так, такие авиакомпании как Airbus и Boing, используют эпоксидные связующие, модифицированные термопластами (Таблица 7).

Таблица 7 – Сравнение характеристик авиационного связующего

Тип материала	Марка	Матрица	Прочность после удара, МПа	Трещиностойкость, Дж/м^2
Не модифицированная эпоксидная смола	Hexcel 3501-6	Чистая эпоксидная смола	130-160	150-200
Модифицированная эпоксидная смола (стандарт BMS 8-276*)	Toray 3900-2	Эпоксид+термопласт (15-20%)	290-320	450-650

* BMS 8-276 – Boeing Material Specification 8-276, спецификация соответствия стандартам качества, безопасности и эксплуатационных характеристик компании Boing

Из значений, представленных в таблице 7 видно, что модификация термопластами эпоксидных связующих, существенно повышает эксплуатационные характеристики: в два раза по ударной прочности и в три раза по трещиностойкости. В России есть похожие требования, например, для материалов, используемых в силовых узлах самолета МС-21 [125]. Учитывая специфику эксплуатации и требований к подобным материалам, можно сделать вывод, что на данный момент большинство эпоксидных смол подвергается модификации термопластами для обеспечения требуемых свойств.

Основные проблемы, с которыми сталкиваются исследователи, связаны с различиями в химической структуре и технологических свойствах материалов, такие как: изменение кинетики отверждения в следствие изменения температуры стеклования, различия теплофизических свойств, в том числе температур эксплуатации, возрастание вязкости, большие различия

в усадочных процессах и наличие ползучести у термопластов. Все перечисленное требует точного контроля параметров смешивания и переработки. В противном случае, наоборот, будет происходить ухудшение физико-механических и эксплуатационных свойств материала [126]. Но не смотря на проблемы, возможности данного класса материалов обширны, а их свойства можно регулировать в широком диапазоне за счет изменения концентрации термопластичного модификатора, что приводит к изменению фазовой структуры (рисунок 18) и, как следствие, межфазному взаимодействию на границе волокно-матрица.

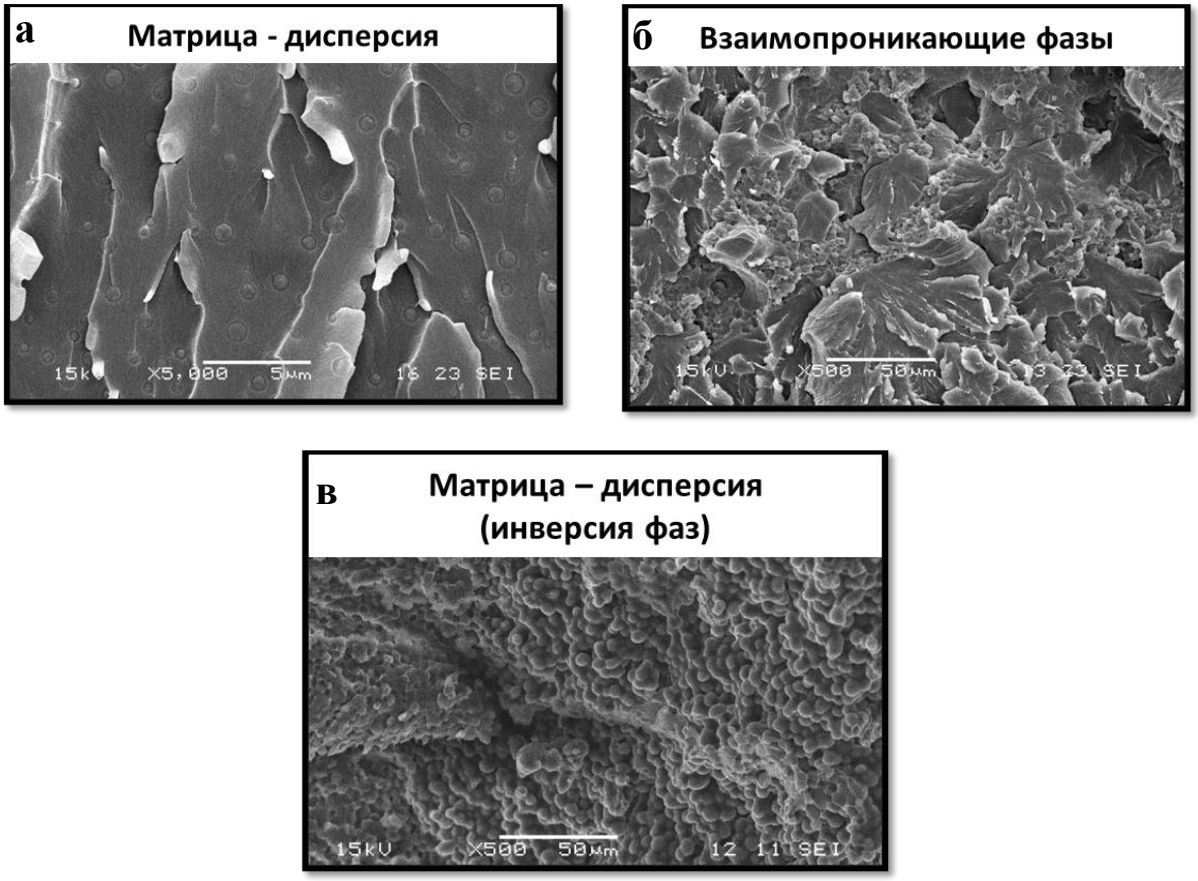


Рисунок 18 – Гетерогенные матричные фазовые структуры: а – «матрица-дисперсия», б – «взаимопроникающие фазы», в – «матрица-дисперсия» с инверсией фаз

Если процессы, происходящие на межфазной границе, при добавлении небольшого количества термопластичного модификатора и образования фазовой структуры типа «матрица-дисперсия» (рисунок 18а) достаточно

изучены, то механизм структурообразования межфазной границы в условиях формирования «взаимопроникающей» фазовой структуры (область обращения фаз) (рисунок 18б) или структуры типа «матрица-дисперсия» с инверсией фаз (рисунок 18в), при повышении концентрации термопласта, изучены мало. Так как попасть в область обращения фаз невероятно сложно вследствие её узкого диапазона, а система, характеризующаяся структурой «матрица дисперсия с инверсией фаз» теряет свою технологичность – непрерывную фазу образует термопласт, который обладает более низкими физико-механическими свойствами и большой вязкостью, по сравнению с реактопластом. Однако, все же, область обращения фаз привлекает большое внимание, так как в ней возможно достижение синергетического эффекта за счет свойств термопласта и реактопласта.

1.3. Методы изучения межфазной границы

Изучение свойств межфазной границы в ПКМ является важной задачей для понимания механизмов взаимодействия между волокном и матрицей, а также для выбора способов улучшения их взаимодействия. Современные подходы к исследованию межфазной границы включают широкий спектр методов как экспериментальных, так и численных с использованием специального программного обеспечения. Эти методы позволяют анализировать физико-механические характеристики, такие как адгезионная прочность, на различных масштабных уровнях – от макро- до наноуровня.

В данном разделе рассматриваются основные современные методы исследования межфазной границы с акцентом на микромеханические испытания, наиболее широко применяемые для количественной оценки прочности межфазной границы.

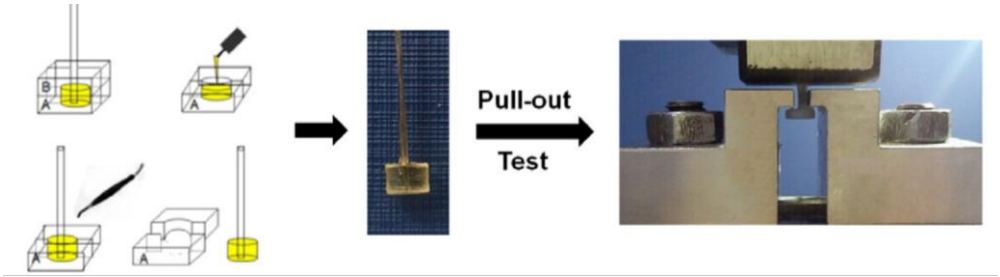
1.3.1. Экспериментальные методы оценки адгезионных свойств межфазной границы

Данные методы включают физические испытания, направленные на прямое измерение характеристик межфазной границы. Наиболее распространёнными являются физико-механические испытания, которые

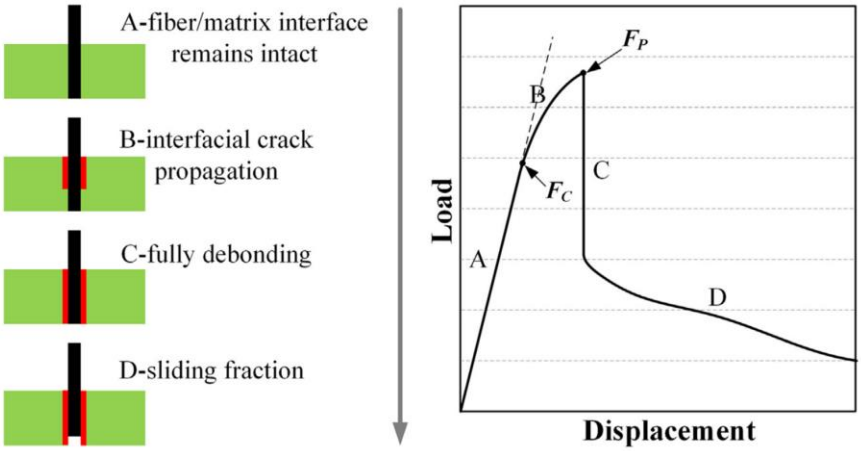
позволяют количественно оценить адгезионную прочность и поведение композита при нагрузке.

Сравнение результатов деформационно-прочностных зависимостей, механизма разрушения и микроструктуры, полученных после проведения физико-механических испытаний, дает исследователям представление о состоянии межфазной границы. Вид деформационно-прочностной кривой и максимальная нагрузка, необходимая для разрушения композитов, хорошо отражают характер межфазного взаимодействия волокна с матрицей. Механизм разрушения и микроструктура достаточно точно отражают состояние поверхности раздела, такие как смачиваемость, плотность физического контакта и появление переходных слоев между волокном и матрицей, влияние усадочных процессов. Таким образом, экспериментальные методы, которые могут непосредственно измерять свойства межфазной границы, являются важной движущей силой в изучении межфазных взаимодействий в ПКМ.

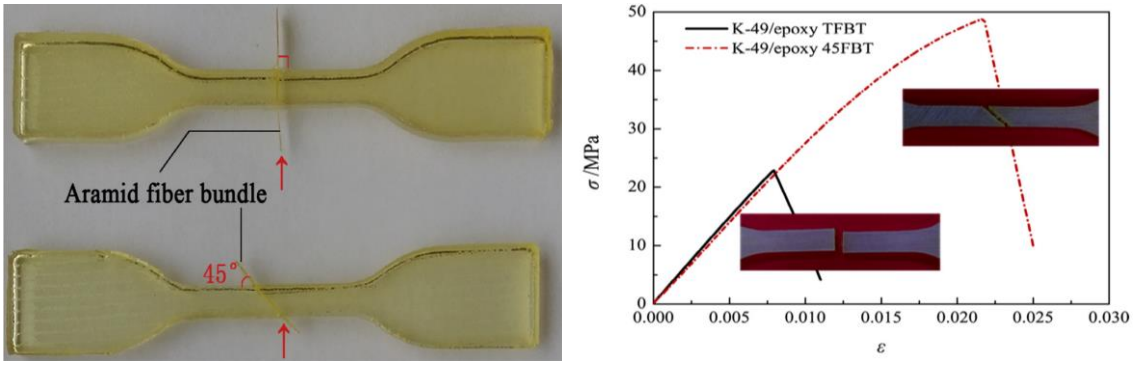
Физико-механические методы исследования межфазной границы можно разделить на макромеханические и микромеханические. Объектами исследования макромеханических методов могут быть однонаправленные композиты, намотанные кольца и пучки нитей в полимерной матрице, то есть готовое изделие или его часть. Их межфазная прочность, в основном, проверяется на межслоевое расслоение [127], трехточечный изгиб [128], NOL кольцо (стандарт однонаправленных испытаний образов в виде кольца – National Ordnance laboratories (NOL) ring test) [129], извлечение пучка волокон (pull-out test) (рис. 19а и б) [130–133] и поперечное растяжение полимерной лопатки с пучком волокон внутри – transverse fiber bundle tensile test (рисунок 19в) [134].



а



б



в

Рисунок 19 – (а) процесс подготовки образцов для извлечения пучка волокон из матрицы [130]; (б) схематическая диаграмма процесса разрушения и типичная деформационно-прочностная кривая [131]; (в) типичная деформационно-прочностная кривая поперечное растяжение полимерной лопатки с пучком волокон внутри [134]

В России активно используют такие методы как извлечение пучка волокон (pull-out), разработанный Горбаткиной Ю.А., позволяющий исследовать масштабный фактор изменения прочностной зависимости в

системе волокно-матрица и метод петли (loop method), разработанный Котоминым С.В. (рисунок 20), который позволяет рассчитать адгезионную прочность, исходя из характеристик волокон и силы извлечения.

Макромеханические методы испытаний создают более реальное микронапряженное состояние, поскольку учитывают фактическое распределение волокна в матрице [135], а также дают понимание реальной прочности композита, со всеми его дефектами: дефектное волокно, капиллярный эффект, частичное смачивание, вследствие чего не позволяют измерять значения истинной адгезионной прочности.

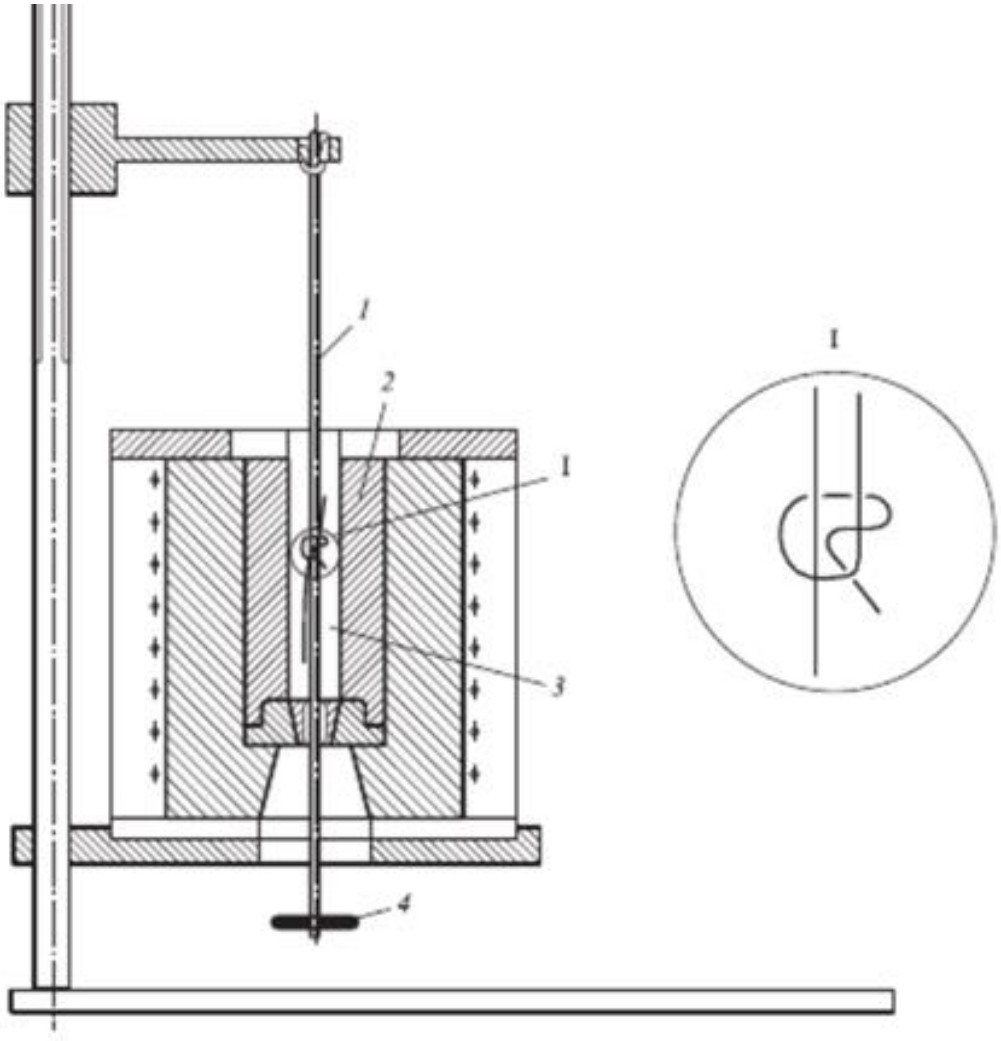


Рисунок 20 – Схема получения образца для определения адгезионной прочности между волокнами и связующим на микропластике: 1 – нить, образующая петлю; 2 – микропластик; 3 – рабочая камера вискозиметра; 4 – груз [136]

Микромеханические методы использует, так называемый, представительный элемент объема или элементарную ячейку полимерного композиционного материала, что представляет собой минимальный периодически повторяющийся объем материала, свойства которого при осреднении эквивалентны свойствам всего композита [137].

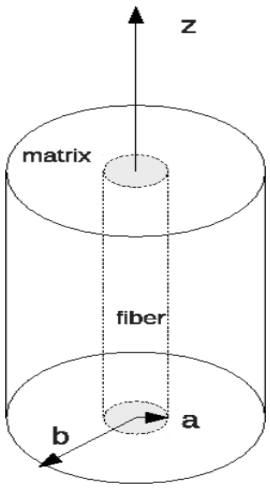
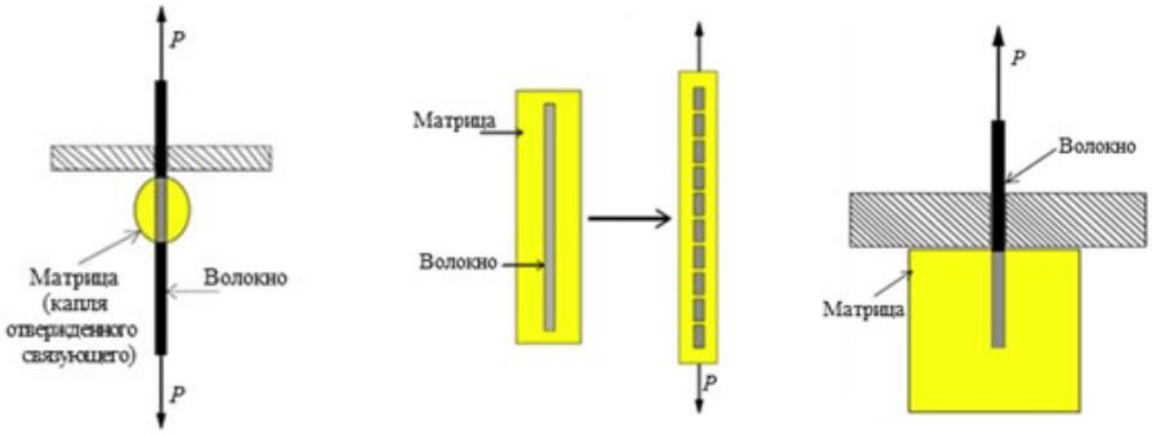


Рисунок 21 – Схематическое представление элементарной ячейки ПКМ, где внутренний цилиндр представляет собой волокно с радиусом a, внешний цилиндр - матрица с радиусом b [138]

Для композитов с непрерывными волокнами элементарная ячейка часто рассматривается как концентрические цилиндры (рисунок 21), где внутренний цилиндр представляет собой волокно, внешний – окружающую матрицу, а поверхность их контакта – межфазную границу. Подобная модель удобна как для представления, так и для моделирования, так как позволяет использовать аналитические формулы для предсказания свойств материала без сложных симуляций.

Известно, что разрушение подобных ячеек соответствует реальным процессам разрушения композитов на микроуровне. Микромеханические методы позволяют пренебречь макроскопическими эффектами, возникающими при масштабировании изделия, что дает возможность ещё на этапе подбора материалов, оценить их совместимость, определить их свойства на межфазной границе, которые будут эталоном сравнения для последующей модификации и улучшения межфазного взаимодействия.

Наиболее широко используются такие методы исследования адгезионных свойств как: извлечение волокна из микрокапли (microbound test или micro-droplet test) (рисунок 22а), фрагментация моноволокна (single fiber fragmentation test) (рисунок 22б) и извлечение моноволокна (single fiber pull-out test) (рисунок 22в).



а б в

Рисунок 22 – Схематическое изображение микромеханических методов: (а) извлечение волокна из микрокапли, (б) фрагментация моноволокна, (в) извлечение моноволокна [139]

Прочность межфазного соединения, рассчитывается по уравнениям общего вида (1) – (3). Однако каждая из методик затрагивает более сложные процессы разрушения для уточнения механики разрушения и повышения точности измерений, что приводит к значительной трансформации представленных уравнений.

1) Microbound test

$$\tau = \frac{F}{\pi d l}, \quad (1)$$

где τ – адгезионная прочность системы волокно-матрица, F – усилие в момент отрыва капли матрицы, d – диаметр волокна и l – глубина погружения волокна.

2) Single fiber fragmentation test

$$\tau = \frac{d_f \sigma_f}{2 l_c}, \quad (2)$$

где τ – адгезионная прочность системы волокно-матрица, d_f и σ_f – диаметр и прочность волокна при критической длине разрыва. И l_c представляет собой критическую длину разрыва моноволокон, обычно $l_c = {}^{4}/_{3}l$, а l – средняя разрывная длина моноволокон.

3) Single pull-out test

$$\tau = \frac{F_{max}}{\pi d l}, \quad (3)$$

где τ – адгезионная прочность системы волокно-матрица, F_{max} – сила, действующая на волокно в момент извлечения из матрицы, d – диаметр волокна, а l – глубина погружения волокна.

Microbound test широко используется для изучения адгезионных свойств на межфазной границе из-за его низких требований к образцам. Этот метод заключается в нанесении небольшой капли матрицы на одиночное волокно, после чего измеряется усилие, необходимое для сдвига капли вдоль волокна. Прочность сцепления рассчитывается как отношение силы сдвига к площади контакта между волокном и каплей. Преимущество метода – простота подготовки образца и минимальные требования к количеству материала, что делает его удобным для предварительных исследований. Однако результаты сильно зависят от геометрии капли и условий её нанесения, что снижает воспроизводимость данных [140], а также сложность учета напряжений, вызванных контактом лезвий с каплей нестандартизированной формы с мениском смачивания (далее – мениском). Кроме того, метод не полностью моделирует поведение реального композита, где волокно полностью окружено матрицей, не дает возможности контроля площади контакта, а также вызывает сложности при работе с термопластичными матрицами в следствие их высокой вязкости и необходимости «ручной посадки» капель на волокна, что в условиях невозможности контроля площади контакта, превращается в весьма трудоемкий процесс.

Метод single fiber fragmentation test основан на наблюдении за фрагментацией моноволокна, внедрённого в матрицу, при растягивающей

нагрузке. Образец подвергается растяжению до тех пор, пока волокно не начинает ломаться на фрагменты. По критической длине фрагментации, которая является минимальной длиной, при которой волокно ещё способно сломаться, можно рассчитать прочность сцепления на межфазной границе с использованием модели Келли-Тайсона [141]. Преимущество метода – возможность анализа передачи нагрузки в условиях, близких к реальным, а также определение критической длины фрагментации как важного параметра для проектирования композитов. Однако интерпретация данных сложна, так как требует учёта множества факторов, например, распределения дефектов в волокне, прозрачность матрицы, а сам эксперимент трудоёмок. Помимо этого, для корректного применения метода single fiber fragmentation test необходимо убедиться, что матрица не будет разрушаться до фрагментации самого моноволокна. К сожалению, большинство смол, используемых для конструкционных назначений, не удовлетворяют этому требованию, потому как часто являются хрупкими, что приводит к ограниченной области применения данного метода [142].

Метод single fiber pull-out test измеряет силу, необходимую для извлечения моноволокна из матрицы, в которую оно частично погружено. Волокно закрепляется в матрице на определённой глубине, после чего к свободному концу прикладывается растягивающая нагрузка до момента извлечения. Прочность сцепления рассчитывается как отношение усилия начала разрушения адгезионного соединения при извлечении к площади контакта между волокном и матрицей. Метод считается одним из наиболее прямых, точных и информативных для оценки адгезионной прочности, поскольку непосредственно моделирует процесс расслоения на межфазной границе. Преимущества метода включают высокую точность при правильной подготовке образца и возможность прямого сравнения различных материалов и методов улучшения межфазного взаимодействия. Благодаря своей универсальности, метод применим практически ко всем сочетаниям волокон и матриц (хрупким, пластичным, термопластам и реактопластам). Недостатки

связаны с трудоёмкостью подготовки образцов (необходимость точного контроля глубины погружения волокна), влиянием условий эксперимента (например, скорости приложения нагрузки), учета механики разрушения образцов на результаты. Значительный вклад в разработку и стандартизацию этого метода внесла Горбаткина Юлия Аркадиевна, чьи исследования по измерению адгезионной прочности межфазной границы волокно-матрица, помогли уточнить методологию и адаптировать её к ПКМ [29]. Её работы стали важным ориентиром для исследователей, изучающих межфазные взаимодействия, и способствовали развитию по всему миру более точных подходов к оценке прочности сцепления.

1.3.2. Особенности механики разрушения при single fiber pull-out test

В современной материаловедческой практике метод извлечения одиночного волокна признан одним из наиболее информативных инструментов, позволяющих напрямую определять как прочностные, так и энергетические параметры разрушения межфазного слоя [143–145].

Основным источником данных для расчета адгезионных параметров служит экспериментальная кривая зависимости усилия извлечения от перемещения конца погруженного волокна (рисунок 23):

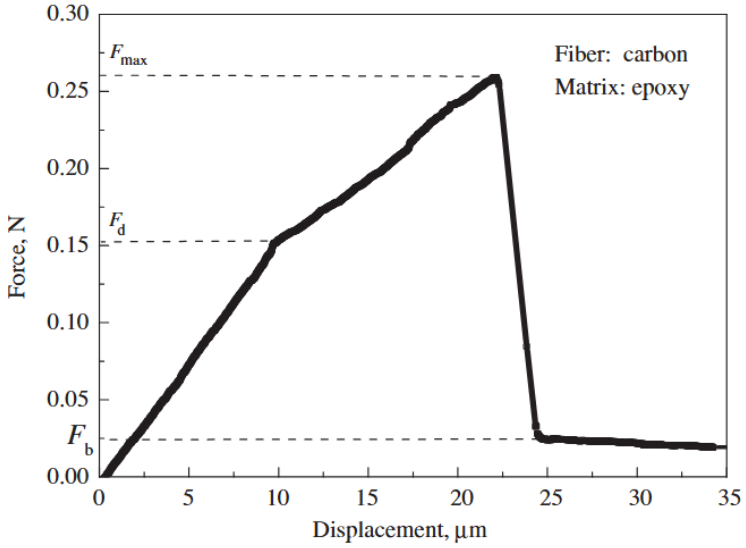


Рисунок 23 – Типичная экспериментальная кривая зависимости усилия извлечения (F) от перемещения (l) конца волокна, где F_d – усилие начала

отслоения волокна от матрицы, F_{max} – максимальное усилие извлечения, F_b – сила трения волокна о матрицу [146]

Процесс извлечения, как правило, не является одномоментным актом разрушения: он представляет собой сложную последовательность упругого деформирования (от 0 до F_d), зарождения трещины (F_d), ее распространения (от F_d до F_{max}) и последующего фрикционного скольжения (от F_b до падения на ось перемещения). Падение до оси перемещения сигнализирует об полном извлечении волокна, а расстояние от начала роста нагрузки до полного извлечения волокна является глубиной погружения волокна в матрицу.

В теории механики разрушения существует два основных подхода к интерпретации результатов извлечения: силовой (на основе напряжений) и энергетический (на основе вязкости разрушения). Оба подхода требуют точного знания геометрии образца и учета влияния масштабных факторов [149, 150].

Простейшим примером модели, основанной на напряжении, является кажущаяся (apparent) межфазная сдвиговая прочность τ_{app}, которая рассчитывается как отношение максимального усилия к общей площади поверхности контакта [147, 148]:

$$\tau_{app} = \frac{F_{max}}{\pi \cdot d_f \cdot l_e}, \quad (4)$$

где d_f – диаметр волокна, l_e – погружения. Несмотря на простоту, данный параметр имеет существенный недостаток: он не учитывает неравномерность распределения напряжений вдоль границы погружения и вклад трения.

Для более точного анализа применяется модель сдвигового запаздывания (shear-lag model), изначально предложенная Коксом [149–151]. В рамках этой модели локальная сдвиговая прочность τ_d рассчитывается с учетом коэффициента β, характеризующего эффективность передачи нагрузки между компонентами ПКМ. Параметр β зависит от упругих модулей волокна (E_f) и

матрицы (E_m), а также от относительного радиуса матрицы [151, 152]. Формула для расчета локальной адгезионной прочности τ_d в современных установках, таких как FIMATEST, включает поправку на термические напряжения (τ_T):

$$\tau_d = \frac{F_d \cdot \beta}{2 \cdot \pi \cdot r_f} \cdot \coth(\beta \cdot l_e) + \tau_T \cdot \tanh\left(\frac{\beta \cdot l_e}{2}\right), \quad (5)$$

Использование формулы (5) позволяет исключить влияние глубины погружения и получить параметр, являющийся истинной характеристикой адгезионного соединения [147]. Однако стоит отметить, что классическая модель сдвигового запаздывания имеет ограничения при очень низких объемных долях волокна (случай одиночного филамента в большом объеме матрицы), так как она предсказывает бесконечную длину передачи нагрузки при отсутствии внешних границ, то есть при малых глубинах погружения (менее 100 мкм) её применения становится спорным [150].

Альтернативный взгляд на процесс извлечения предлагает механика разрушения, рассматривающая расслоение как рост цилиндрической трещины вдоль поверхности раздела. В этом случае мерой адгезии служит критическая скорость высвобождения энергии (межфазная вязкость разрушения) G_{ic} [146, 150]. Энергетический подход считается более фундаментальным, так как он позволяет учитывать работу сил трения и энергию остаточных напряжений в едином балансе [148]. Важным преимуществом энергетического метода является возможность определения G_{ic}, которая остается постоянной на протяжении всего процесса расслоения, в то время как локальные напряжения могут существенно варьироваться.

Влияние мениска смачивания.

При изготовлении образцов для испытания на извлечение волокно погружается в жидкую полимерную матрицу, которая под действием капиллярных сил поднимается по поверхности волокна, образуя мениск смачивания. Геометрия мениска существенно отличается от идеальной цилиндрической формы, основанной на математической модели

эквивалентного цилиндра, что вносит искажения в расчет площади контакта и распределение напряжений.

Мениск увеличивает реальную площадь контакта волокна с матрицей по сравнению с той, которая рассчитывается исходя из глубины погружения в основной слой матрицы [150, 154]. Если при расчете τ_{app} или τ_d использовать только номинальную длину l_e без учета высоты мениска, значения адгезионной прочности будут систематически занижены на 10-20% из-за неучтенной площади [148, 155].

Мениск не только увеличивает площадь, но и выступает как мощный геометрический концентратор напряжений. Численное моделирование методом конечных элементов подтверждает, что максимальные сдвиговые напряжения всегда локализованы в точке входа волокна в мениск [154]. Именно здесь инициируется первичная трещина при достижении усилия F_d. Сложная форма мениска приводит к тому, что распределение напряжений в этой зоне становится двухосным, включая значительные радиальные компоненты, которые могут способствовать преждевременному разрушению матрицы в зоне мениска [155].

Влияние торца погруженного волокна.

Одной из наиболее обсуждаемых проблем в механике разрушения single fiber pull-out test является роль нормальных напряжений, возникающих на погруженном торце (кончике) волокна. В то время как сдвиговые напряжения обеспечивают основную передачу нагрузки, нормальные напряжения на торце могут определять механизм инициации разрушения и общую несущую способность соединения [156, 157].

При приложении усилия для извлечения волокна, его погруженный торец стремится переместиться вверх, сжимая или растягивая матрицу непосредственно под собой. В этой области возникает «сингулярность» напряжений. Результаты моделирования показывают наличие двух зон экстремальных напряжений: у входа волокна в матрицу и у погруженного торца [154].

У входа волокна в матрицу наблюдается концентрация как сдвиговых, так и нормальных (растягивающих) напряжений, направленных перпендикулярно поверхности межфазной границы. Эти нормальные напряжения часто становятся истинной причиной начала расслоения, так как они буквально «отрывают» матрицу от поверхности волокна за счет эффекта Пуассона. В то же время, нормальные (осевые) напряжения на торце могут привести к образованию микротрещин в матрице, которые затем сливаются с межфазной трещиной. Расчеты показывают, что степень концентрации напряжений у торца снижается с ростом глубины погружения, достигая стабилизации при $l_e > 10\ d_f$ [154].

Критическое влияние на локальное поле напряжений имеет геометрия торца. В реальных условиях концы волокон могут быть плоскими, скругленными, коническими или иметь неправильную форму из-за излома [156]. В таблице 8 приведено влияние геометрической формы торца на локальные напряжения.

Таблица 8 – Влияния геометрии торца на локальные напряжения [156]

Геометрия торца	Распределение нормальных напряжений	Механизм отказа
Плоский	Резкие пики на углах периметра торца	Инициация межфазной трещины от угла торца
Скругленный	Плавное распределение, снижение пиковых значений	Эффективная передача нагрузки, замедленное расслоение
Конический	Максимум напряжений в вершине конуса	Раскалывание матрицы под волокном (конус отрыва)
Острый	Максимальная концентрация в точке контакта	Мгновенное зарождение трещины в матрице

В математических моделях нормальные напряжения учитывают при расчете сил трения τ_f через закон Кулона:

$$\tau_f = \tau_0 + \mu\sigma_r, \tag{6}$$

где μ – коэффициент трения, а σ_r – радиальное напряжение (усадка), которое складывается из двух компонент: остаточных термических напряжений и напряжений, вызванных эффектом Пуассона. Однако, стоит заметить, что в реальности торец волокна может быть совершенно не смочен, полу смочен или, в крайнем случае, иметь «идеальный» контакт, который, в силу большей удельной поверхности, создает неучтенные усилия.

Остаточные термические напряжения и их роль.

Остаточные напряжения являются неотъемлемой частью любой системы волокно-матрица, формируясь на этапе температурного отверждения композита. Разница в коэффициентах термического расширения волокна (α_f) и полимерной матрицы (α_m) приводит к возникновению значительных внутренних сил при охлаждении до комнатной температуры.

Остаточные напряжения влияют на механику разрушения через:

1. *Радиальное обжатие*. Поскольку α_m обычно значительно выше α_f, матрица «обжимает» волокно, создавая постоянное сжимающее напряжение на границе раздела. Это напряжение определяет начальный уровень сил трения (τ_f) даже в отсутствие внешней нагрузки;
2. *Осевое (нормальное) преднапряжение*. В волокне возникают осевые напряжения сжатия или растяжения. В системе ТГДДМ/ДДС (тетраглицидилдиаминодифенилметан/диаминодифенилсульфон) было показано, что увеличение температуры отверждения со 150°C до 230°C ведет к росту остаточного давления в 2.4 раза, что напрямую коррелирует с ростом измеряемой вязкости разрушения G_{ic} и сдвиговой прочности [157].
3. *Энергетический вклад***.** В энергетических моделях остаточные напряжения рассматриваются как запасенная упругая энергия, которая высвобождается при росте трещины.

Для корректного учета этих факторов в расчетах определяют температуру стеклования матрицы (T_c) и ее физическое состояние

(стеклообразное или высокоэластическое), так как именно вблизи T_c происходит основное формирование остаточного напряженного состояния.

Масштабный фактор.

Масштабный фактор фактически является одной из причин того, почему кажущуюся адгезионную прочность τ_{app} некорректно сравнивать с истинной или локальной τ_d. Вследствие того, что напряжения в системе концентрируются неравномерно (у мениска и торца), центральная часть погруженного волокна, при больших l_e, практически не передает нагрузку на матрицу из-за запаздывания сдвига (рисунок 24):

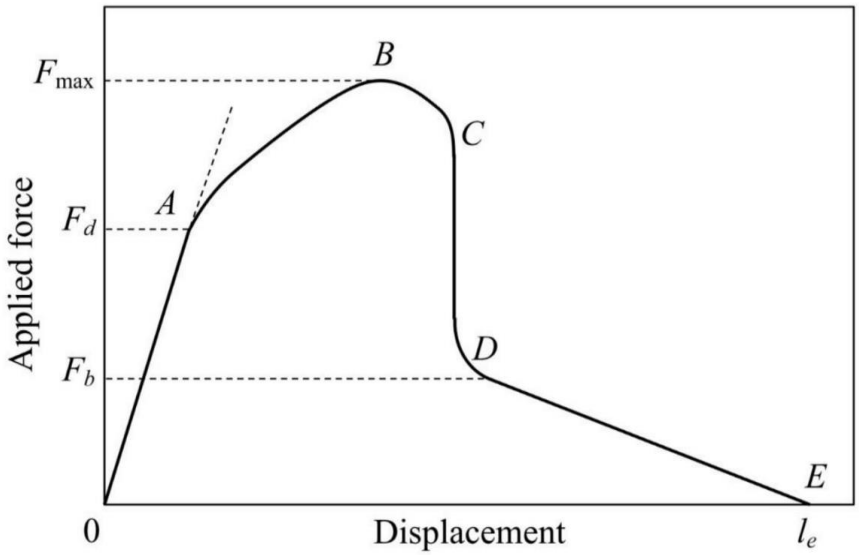


Рисунок 24 – Схематичная деформационно-прочностная зависимость приложенной нагрузки от перемещения торца погруженного волокна [144]

На отрезке *0A* прилагаемая нагрузка деформирует волокно, В момент F = $F_{d,}$ происходит момент зарождения трещины и отслоение волокна от матрицы вследствие нормальных напряжений на межфазной границе, вызванные эффектом Пуассона. Вид кривой меняется из-за того, что длина волокна, к которому применяется нагрузка, увеличивается (трещина растет), а абсолютное значение силы отслоения волокна от матрицы, F_d, не меняется. На отрезке *AB* к силе отслоения F_d добавляется усилие трения отслоенного волокна о матрицу, которое позже определится при F = F_b. В точке *B* неповрежденная область межфазной границы становится слишком короткой, и

дальнейшее распространение трещины может лишь уменьшить усилие (отрезок *BC*), несмотря на непрерывное увеличение длины трещины [144]. После полного расслоения, нагрузка падает до значения силы трения волокна о матрицу при его перемещении в образованном от расслоения канале (отрезок CD). Далее, на отрезке DE происходит чистое трение волокна о матрицу плоть до его полного извлечения из образованного канала.

На практике, масштабный эффект проявляется при построении графических зависимостей приложенных максимальных усилий, F_{max}, от глубины погружения, l_e, и кажущуюся адгезионной прочности, τ_{app}, от площади адгезионного контакта, *S,* или глубины погружения, l_e (рисунок 25).

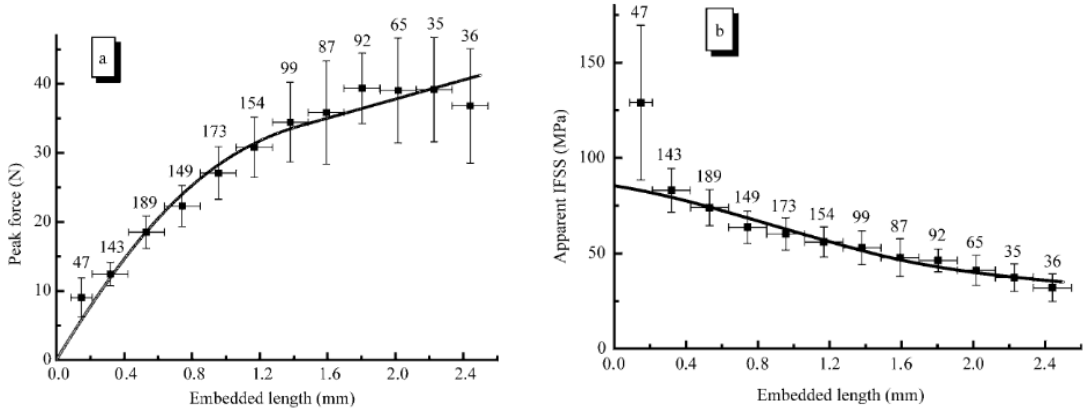


Рисунок 25 – Пример масштабного эффекта на зависимостях максимальных усилий от глубины погружения (a) и кажущуюся адгезионной прочности от глубины погружения (b) [158]

Эффект становится критическим в двух случаях:

Микро-масштаб (Субмиллиметровое погружение). При l_e < 100-120 мкм влияние мениска становится доминирующим, и, если его не учесть, расчетная прочность будет искусственно завышена.

Ультракороткие волокна. Классические аналитические модели (Кокса) работают точно только тогда, когда глубина погружения превышает диаметр волокна более чем в 10 раз. Если отношение длины к диаметру меньше 10, торцевые эффекты вносят существенную ошибку в расчет.

Для учета масштабного эффекта используют математические модели расчета адгезионной прочности, основанные на локальной силе адгезии, τ_d, и параметра запаздывания сдвига, β.

Исследователи работ [146, 148, 152, 155] отмечают, что при глубинах погружения менее 100 мкм или 10 диаметров волокна , стандартные модели расчета адгезионной прочности сталкиваются с проблемами учета влияния мениска и торца. При использовании модели с учетом запаздывания сдвига, становится сомнительной его математическая модель учета напряжений, а при фиксировании деформационно-прочностной зависимости становится невозможно определить характерный излом силы отслаивания, F_d, так как он фактически равен F_{max} или на зависимости появляется множество изломов, которые приобретают эффект субъективизма, что снижает воспроизводимость результатов. Множественные изломы и ситуации, когда $F_d = F_{max}$, становятся сложны для автоматической обработки результатов и является следствием неконтролируемого роста трещины.

1.3.3. Численные и компьютерные методы оценки адгезионных свойств межфазной границы

Эти методы основаны на математическом моделировании поведения межфазной границы с использованием компьютерных симуляций. Наиболее распространёнными методами являются: метод конечных элементов (МКЭ) и молекулярная динамика (МД).

МКЭ – это численный метод решения дифференциальных уравнений с частными производными, а также интегральных уравнений, возникающих при решении задач прикладной физики. Метод широко используется для решения задач механики твёрдого деформируемого тела, теплообмена, гидродинамики, электродинамики и топологической оптимизации. МКЭ позволяет задать параметры, как физические, так и энергетические, для соприкасающихся объектов, выбрать поверхность их соприкосновения и смоделировать её состояние при внешнем воздействии. Спрогнозировать деформацию, усилие разрушения, энергию разрушения, провести виртуальные циклические

испытания. Так, в работе [140], авторы, с помощью МКЭ, показали различия в полученных данных при разрушении одной системы в разных условиях испытания. А в работе [159] МКЭ использовали для изучения механизма разрушения и распространения трещин при извлечении волокна из матрицы. Помимо определения состояния межфазной границы и её разрушения можно, наоборот, задать параметры самой межфазной границы, которыми она должна обладать, чтобы подобрать необходимые материалы и топологию, которые будут удовлетворять этим требованиям. Подобный способ моделирования даёт возможность создать и математически описать в виртуальной среде материал, которого ещё не существует, но который теоретически возможен. Стоит отметить, что точность МКЭ зависит от качества исходных данных (например, механических свойств волокна и матрицы) и требует проверки экспериментальными результатами, так как упрощения в моделях могут искажать реальную картину.

МД – это вычислительный метод, который с помощью компьютерного моделирования на молекулярном уровне может оценить прочность межфазного взаимодействия. Молекулярная динамика позволяет исследовать химические связи, адсорбционные процессы и диффузию молекул на межфазной границе, что особенно важно для понимания фундаментальных механизмов адгезии. МД моделирование может помогать в изучении связей взаимодействия на границе раздела, их можно анализировать в микроскопическом масштабе путем построения вычислительной модели композита в наномасштабе. Авторы работы [160] рассчитали межфазную энергию между графеном и полимерной матрицей с учетом состояния электрического заряда и проверили правильность количественного значения зависимости между полученной межфазной прочностью из моделирования МД и экспериментально полученной межфазной энергии. В работе [161] авторы сравнивали межфазную энергию различных углепластиков, полученных на основе молекулярного моделирования, результаты согласуются с экспериментально полученными значениями межфазной прочности.

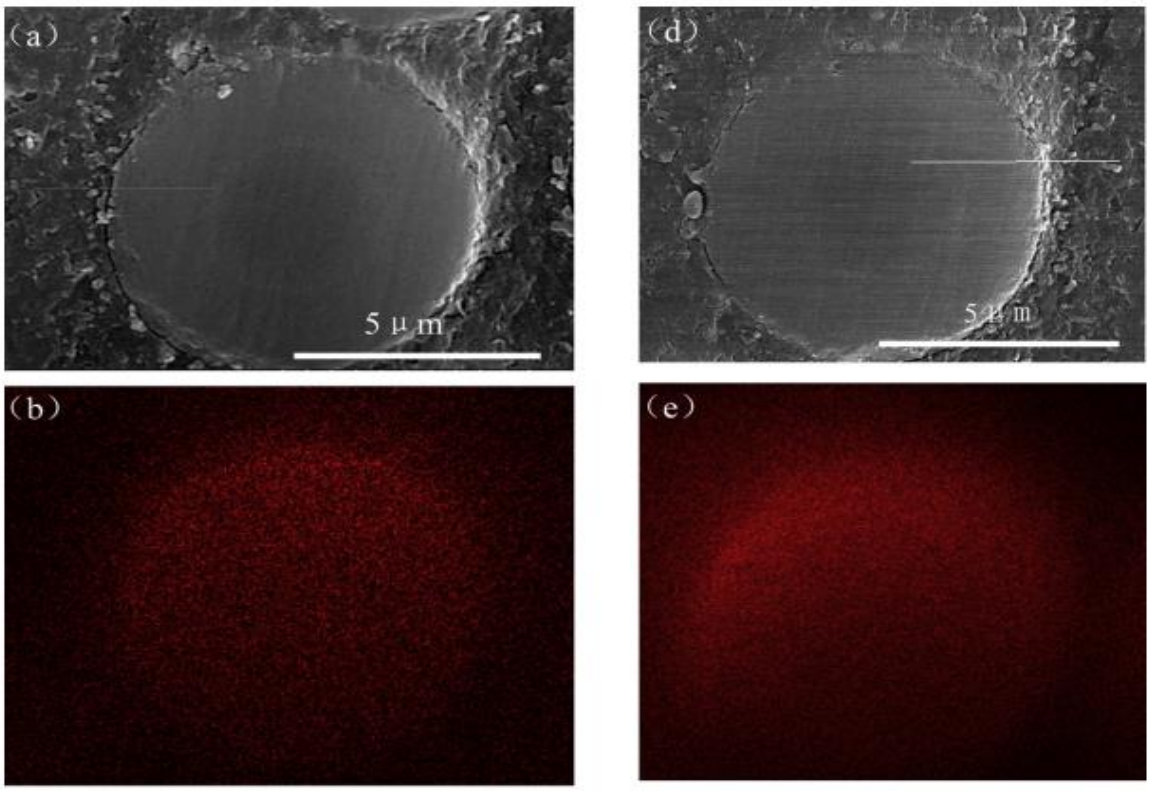
МД моделирование также применяется для изучения механизма разрушения межфазной границы. Межмолекулярное взаимодействие на границе раздела рассчитываются путем моделирования процесса разрушения границы и, на основе траектории движения атомов, исследуются принцип разрушения границы раздела и изменения макроскопических термодинамических свойств. Слабое взаимодействие из-за плохого контакта может привести к ухудшению механических свойств наполненных пластиков. Так, в работе [162], авторы исследовали механизм образования связи с помощью МД моделирования и обнаружили, что увеличение концентрации загрязняющих веществ (H_2O, C_8H_{10} и молекул силикона) на границе раздела вызывает снижение прочности. Кроме того, загрязнение соленой водой, вызванное человеческим потом, кашлем и выдохом, трудно полностью устранить, что приводит к слабой адгезии с эпоксидным связующим [163]. МД моделирование может обеспечить теоретическую основу для оценки межфазных свойств, а также новые идеи для модификации. Однако МД методы ограничены вычислительными ресурсами, что позволяет моделировать лишь небольшие участки материала (несколько нанометров), и их результаты часто требуют интерпретации в контексте более масштабных экспериментов.

1.3.3. Изучение структуры межфазной границы.

Результаты физико-механических испытаний дают количественную оценку сил взаимодействия волокна с матрицей на их межфазной границе, но этого не всегда достаточно для того, чтобы охарактеризовать качество адгезионного соединения. В этой связи, для более детального изучения качества соединения применяют различные физико-химические методы. Часто используются спектроскопические техники, такие как инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК Фурье) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), которые дают информацию о химических взаимодействиях на межфазной границе [164–167]. Например, ИК Фурье может выявить наличие водородных связей между функциональными группами углеродного волокна и эпоксидной матрицы после поверхностной

обработки [165]. Структура и морфология межфазной границы, в основном, исследуется с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) и рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Модуль или распределение твердости переходного межфазного слоя можно охарактеризовать с помощью технологии наноиндентирования или механическим режимом работы атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Например, авторы работы [168] использовали УНТ для модификации поверхности УВ и изучали распределение наночастиц в межфазном слое путем сканирования поперечного сечения композита с помощью СЭМ-ЭДС для получения профиля распределения по выбранным химическим элементам. Картирование ЭДС и линейное сканирование элементов С (углерода) на поперечных сечениях показано на рисунок 26.



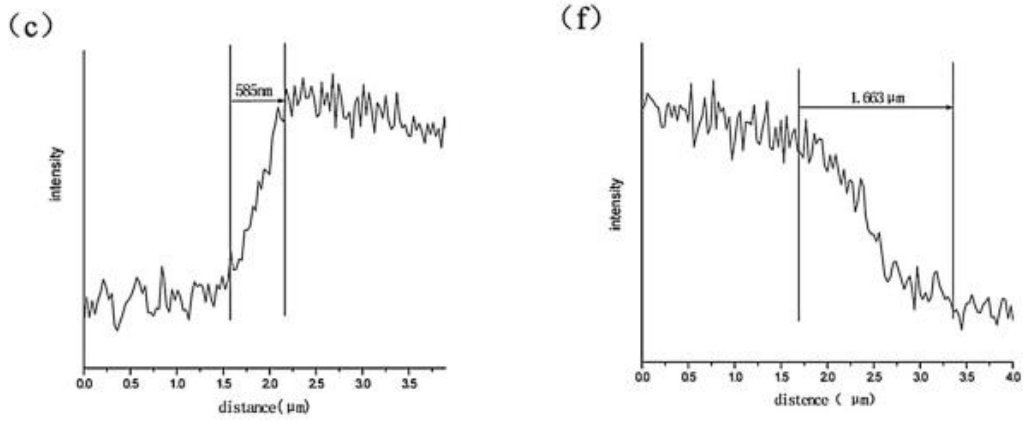


Рисунок 26 – Поперечное сечение углекомпозита: (a, d) СЭМ-изображения; (b, e) распределение углеродных элементов с помощью ЭДС-картирования; (c, f) распределение углеродных элементов с помощью линейного сканирования ЭДС [168]

При картографическом сканировании состава элементов C на поперечном сечении необработанного композита соответствовала исходному поперечному сечению УВ, в то время как профиль состава модифицированного композита был нечетким, что указывало на наличие УНТ на границе раздела. При линейном сканировании заметен градиент изменения содержания углерода C от волокна к матрице, что указывает на гораздо более широкую переходную зону, по сравнению с исходным композитом.

Как показано на рисунке 27, авторы [171, 172] охарактеризовали межфазную толщину и модуль армированных УВ полиэфиркетоновых композитов с использованием количественной наномеханики (КНМ) пиковой силы (ПС) с атомно-силовой микроскопией и исследовали влияние ультрафиолетового света и гидротермического старения на размер межфазной зоны.

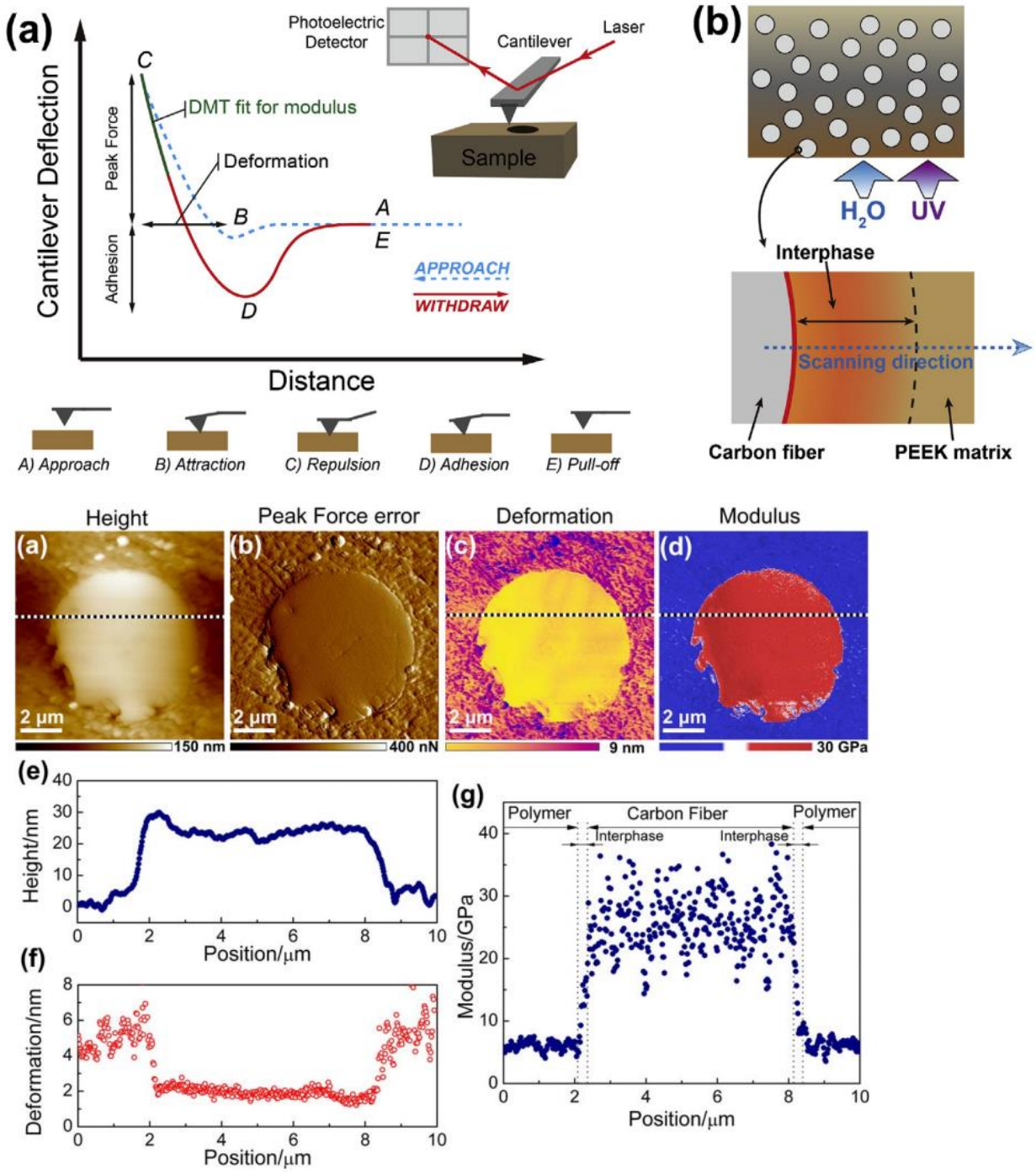


Рисунок 27 – Схематическое изображение (a) одного цикла в технике ПС-КНМ; (b) исследуемые области и направление сканирования АСМ-зонда [169]; Результаты ПС-КНМ для одного волокна: (a) топография, (b) ошибка пикового усилия, (c) деформация и (d) модуль упругости, а также (e), (f) и (g) профили линий в (a), (c) и (d), соответственно [170]

Данный метод можно применять для характеристики силы контактного взаимодействия двух различных материалов, таких как волокно-матрица. Так,

в работе [171], авторы исследовали структуру и модуль поверхности раздела между арамидными волокнами и эпоксидной смолой с помощью механического режима АСМ. И показали, если зонд для АСМ-тестирования соединить с заранее разработанной молекулярной структурой и воздействовать на соответствующую тестовую подложку, можно будет получить силу взаимного сцепления полимера с частицей, то есть измерить адгезионную прочность.

Выводы по литературному обзору

1. ПКМ – обширный класс материалов, представляющий активно развивающуюся отрасль промышленности. Особенность ПКМ – объединение характеристик полимерной матрицы и наполнителя, что позволяет варьировать свойства итогового материала в широком диапазоне. Основными компонентами ПКМ является матрица и наполнитель, взаимодействие которых образует третий компонент – межфазную границу. В конструкционных ПКМ наиболее популярным армирующим компонентом являются волокна (углеродные, стеклянные, арамидные), погруженные в эпоксидную матрицу. Разрушение ПКМ затрагивает сразу несколько механизмов отказа, которые объединяют в модель накопления повреждений: образование микротрещин в матрице и расслоений на межфазной границе, длительный период накопления повреждений и стремительное разрушение в виде слияния микротрещин в макротрещины. Повышение эксплуатационных характеристик достигается за счет улучшения физико-механических свойств ПКМ. Передовые образцы ПКМ получают технологиями spread tow и thin ply, однако их повсеместное внедрение, на данный момент, считается экономически не целесообразным. Основные способы повышения физико-механических свойств ПКМ являются обеспечение лучшего взаимодействия волокна с матрицей на межфазной границе.

2. Межфазная граница передаёт напряжение от матрицы волокну, является частью сложной системы граничного слоя, включающего приповерхностный слой наполнителя, межфазную границу, межфазный слой

и разрыхленный слой матрицы. Свойства граничного слоя градиентно изменяются от волокна в глубь матрицы, с наибольшим скачком свойств (разницы физико-механических характеристик) на межфазной границе, вследствие чего, межфазная граница является самым слабым местом ПКМ. Достижения лучшего межфазного взаимодействия волокна с матрицей достигается за счет обеспечения механических зацепов (шероховатостей), химической и энергетической совместимости, наличием диффузионных процессов и образованием механизмов сдерживания роста трещины. На практике, обеспечение межфазного взаимодействия достигается за счет модификации поверхности волокна за счет окислительных процессов, прививания химических функциональных групп, нанесения покрытий, повышающих адгезионное взаимодействие. Другой способ, который дополняет модификацию поверхности волокон – модификация матрицы. Одним из наиболее перспективных направлений является получение преимуществ реактопластичных и термопластичных связующих в одной композитной матрице за счет введения термопластичного модификатора в реактопластичную основу.

3. Количественно эффективность взаимодействия волокна с матрицей на межфазной границе, можно выразить через адгезионную прочность в системе волокно-матрица. Существуют макромеханические и микромеханические методы оценки адгезионной прочности. Макромеханические методы требуют создания части изделия или микропластика для испытаний. Они относительно просты и быстры, создают более реальное микронапряженное состояние, а также дают понимание реальной прочности композита, со всеми его дефектами, за счет чего более популярны на производстве. Их недостатки связаны с проблемами масштабирования: капиллярные эффекты, разное распределение волокон в жгуте или нити, дефекты смачивания, дефектные волокна – все это причины, мешающие определению истиной адгезионной прочности. Микромеханические методы основаны на представительном элементе объема включающие моноволокно и слой матрицы вокруг него, как

правило, представляется в виде концентрических цилиндров. Они позволяют проводить прямые измерения адгезионной прочности, которые являются эталоном сравнения и более востребованы в исследовательских целях. К их недостаткам относят существенную трудоемкость и сложность, отсутствие стандартизации, ограничения по работе с волокнами и/или связующими, набор статистических данных, высокотехнологическое и, зачастую, дорогое оборудование. Помимо экспериментальных методов. Развитие компьютерных технологий позволяет проводить симуляции разрушения межфазного взаимодействия с большой точностью, однако, симуляции требуют экспериментального подтверждения или используются для объяснения наблюдаемых в эксперименте явлений.

4. Среди микромеханических методов, наиболее прямым, точным и информативным подходом для оценки адгезионной прочности, является вытягивание моноволокна из матрицы (single fiber pull-out), поскольку он непосредственно моделирует процесс расслоения на межфазной границе. Проблемы подхода связаны со сложностью интерпретации полученных данных при малых глубинах погружения волокна в матрицу (менее 100 мкм), вследствие влияния реальной геометрии капли (наличие мениска), торцевых нормальных напряжений, приходящихся на конец погруженного в матрицу волокна, асимметрии напряжений при извлечении, дорогостоящем оборудовании для формирования и испытания образцов.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

Объектом исследования являлось адгезионное соединение «волокно–матрица» (здесь и далее под волокном понимается элементарное волокно (моноволокно), то есть единичная нить неограниченной длины (филамент), а не жгут, пучок или нить из нескольких волокон). Предметом исследования являлись особенности структурообразования в межфазном слое, адгезионная прочность и механизм разрушения адгезионного соединения.

2.1.1. Компоненты адгезионного соединения

В качестве полимерной матрицы использовали как немодифицированные смолы, так и рекатопласт-термопластичную смесь смол для получения гетерофазной матрицы. Основными компонентами матриц были эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84, ООО «Сибэнерго», Россия; его зарубежный аналог смола Kerr 828 (тип DGEBA); эпоксидно-хлордиановый олигомер (ЭХД), АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия; полисульфон (ПСФ) марки ПСК-1, АО «Институт пластмасс им. Г. С. Петрова», Россия; термопластичный полиуретан (ТПУ) марки 1185, ООО «МК-ПОЛИМЕР», Россия. В качестве отвердителей были использованы триэтилентетрамин (ТЭТА), ООО «БАСФ Восток», Россия; 4,4`-диаминодифенилсульфон (ДДС), Aradur 976-2, Huntsman International LLC, США.

В качестве армирующих наполнителей использовали волокна (здесь и далее под волокном понимается элементарное волокно (моноволокно), то есть единичная нить неограниченной длины (филамент), а не жгут, пучок или нить из нескольких волокон): углеродные марки HTS40-F13-12K, «Toho Tenax», Япония, и марки UMT290-12K, АО «ЮМАТЕКС» (Росатом), Россия, без замасливателя (поставка с опытного производства); стеклянные, основы стеклоткани Т-13, «Завод АМАКС», Россия, арамидные марки Русар-С600, ООО НПП «Термотекс», Россия. Структурные формулы компонентов

связующего представлены в таблице 9, характеристики используемых волокон приведены в таблице 10.

Таблица 9 – Структурные формулы и молекулярные массы компонентов связующих

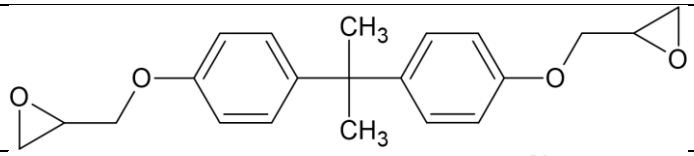
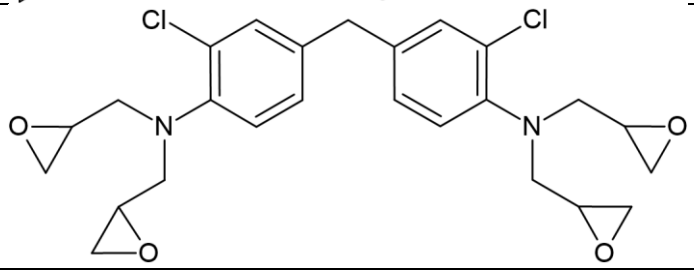
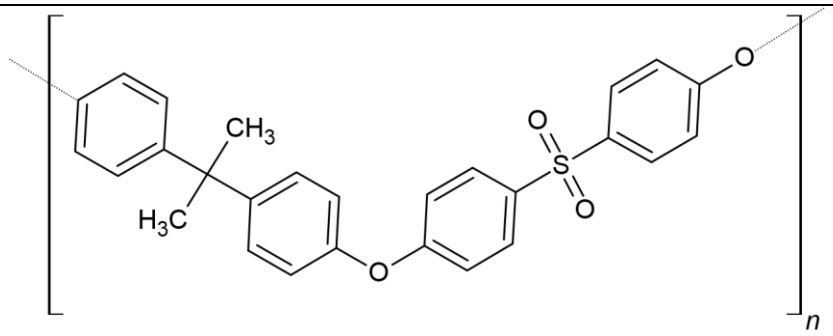
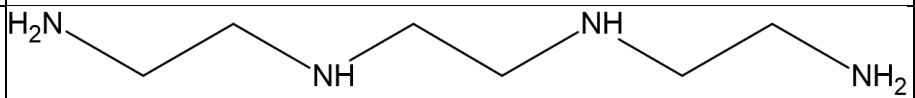
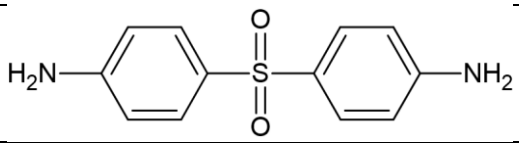
Название	Структурная формула	M_n
ЭД-20		420
ЭХД		495
ПСФ		35000
ТЭТА		103
ДДС		248

Таблица 10 – Основные характеристики используемых волокон

Наименование	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Диаметр, мкм
Углеродное волокно HTS40-F13-12K	4400 ± 220	230 ± 10	7
Углеродное волокно UMT290-12K	4400 ± 220	290 ± 15	7
Стеклянное волокно Т-13	2900 ± 200	83 ± 16	9
Арамидное волокно Русар-С600	3100 ± 150	140 ± 12	19

2.1.2. Другие использованные компоненты

В работе использовали тестовые жидкости для определения краевых углов смачивания: *N,N*-диметилформамид (ДМФА), поверхностное натяжение γ = 35,3 мДж/м^2; диметилсульфоксид (ДМСО), γ = 43,0 мДж/м^2; формамид (ФА), γ = 57,0 мДж/м^2; глицерин, γ = 64,7 мДж/м^2.

2.2. Методы исследования

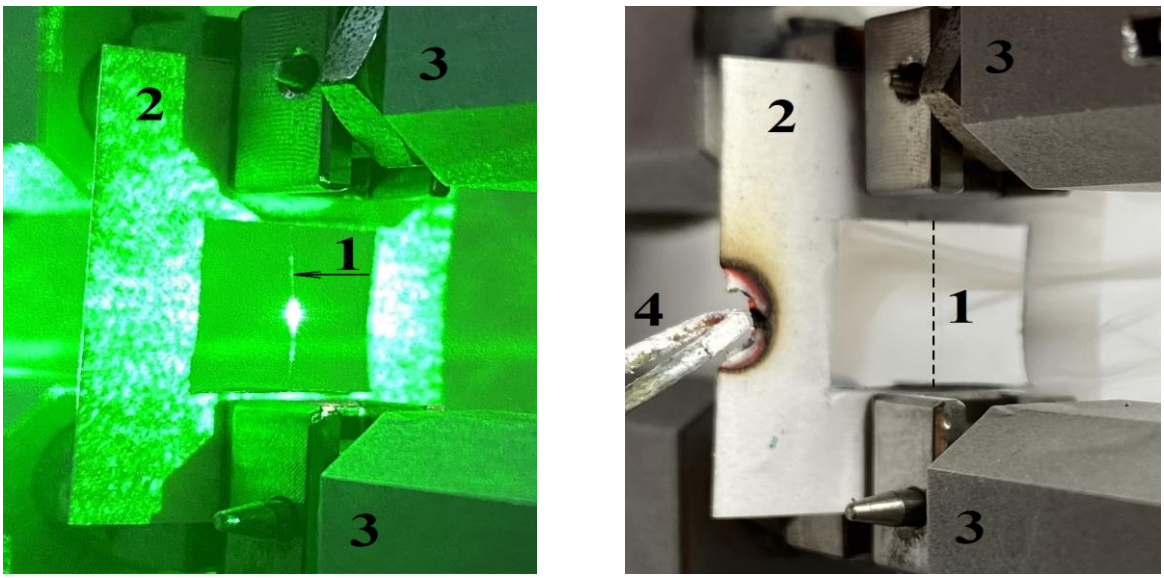
2.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, Германия, с целью определения режимов отверждения модельных систем (см. раздел 2.3.1). В температурном диапазоне от -40 до 230°C при скорости нагрева 5 °C/мин получали термограммы, по которым определяли тепловой эффект экзотермической реакции отверждения или температуру плавления (фазовый перехода первого рода).

2.2.2. Деформационно-прочностные исследования

Деформационно-прочностные испытания на растяжение проводили для определения разрушающего напряжения при растяжении волокна. Это напряжение является верхним пределом при определении прочности адгезионного соединения «волокно–матрица». Также деформационно-прочностные испытания на растяжение проводили для определения разрушающей силы адгезионного соединения.

Исследования проводили на разрывной машине ZwickRoell Z010, Германия, оснащенной пневматическими захватами для образцов рамочного типа (рисунок 28). Скорость перемещения траверсы составляла 1 мм/мин.



а б

Рисунок 28 – Образец УВ в рамке-держателе (а) и прожигание рамки-держателя перед испытанием волокна на растяжение (б), где 1 – волокно; 2 – рамка-держатель; 3 – захваты разрывной машины; 4 – разогретый электрод.

Методика изготовления образцов для испытаний волокна на растяжение заключалась во вклеивании волокон в рамку-держатель, изготовленную из бумаги с поверхностной плотностью 80 г/м^2. Проверку наличия волокна и его закрепления в рамке-держателе перед началом эксперимента проводили при помощи зеленого лазера (рисунок 28а). Для исключения влияния механических нагрузок на углеродное моноволокно перед началом испытания, боковые стороны рамки-держателя перед началом испытания не прорезали, а прожигали тонким электродом с омическим разогревом (рисунок 28б).

Методика приготовления образцов для адгезионных исследований является уникальной разработкой и будет описана далее.

2.2.3. Микроскопические исследования

Для идентификации механизма разрушения, определения геометрических параметров разрушенного адгезионного соединения после деформационно-прочностных испытаний, изучения морфологии и структуры поверхности разрушения, проводили микроскопические исследования

компонентов разрушенной адгезионного соединения методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Оптическая микроскопия. Использование оптической микроскопии позволяет быстро оценить механизм разрушения образца (адгезионный или когезионный по волокну) при механических испытаниях, определить длину заделки (глубину погружения) волокна в отверждённое связующее.

Компоненты разрушенных адгезионных систем помещали на предметное стекло и исследовали при двадцатикратном увеличении на микроскопе Olympus BX51, Япония. Прибор позволяет получать цифровые изображения. Качественно оценивали характер разрушения. В случае когезионного разрушения по волокну такой образец признавали негодным и отбраковывали на этой стадии.

При помощи программного пакета DeltaPix Viewer LE на изображениях годных образцов измеряли глубину погружения – от торца волокна до мениска.

Также, оптическую микроскопию использовали для наблюдения за процессом структурообразования в межфазном слое оптически прозрачной гетерофазной матрицы.

Сканирующая электронная микроскопия. После оптической микроскопии волокна исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6060A, Япония. По СЭМ-изображениям волокон, извлеченных из матрицы, достоверно определяли механизм разрушения адгезионного соединения.

Извлеченные из матрицы волокна закрепляли на предметном столике СЭМ токопроводящей двусторонней клейкой лентой. Не все компоненты систем были электропроводящими, поэтому дополнительно покрывали слоем углерода, напыляемого на установке ВУП-5, Россия. Морфологические исследования проводили при ускоряющем напряжении от 5 до15 кВ в режиме вторичных электронов.

Анализ СЭМ-изображений извлеченных волокон по морфологии поверхности, позволял идентифицировать механизм и характер разрушения

адгезионного соединения: когезионный (по связующему), адгезионный или когезионно-адгезионный (смешанный). Также изображения извлеченных волокон позволяли проверить с высокой точностью глубину погружения волокон в реактопластичное связующее по методике, описанной в разделе 3.2.3.

Помимо изучения механизма разрушения адгезионных систем, СЭМ использовали для качественной оценки изменения морфологии поверхности волокон после проведения плазмохимической обработки и анализа поверхности сколов реактопласт-термопластичных гетерофазных систем.

2.2.4. Измерение краевых углов смачивания

Измерение краевых углов смачивания проводили для апробации возможностей разработанной методики в определении критического натяжения смачивания волокон и/или связующего методом Зисмана [172]. Краевые углы смачивания определяли по микрофотографиям, полученным при погружении волокна в тестовую жидкость. Для каждого образца выполняли не менее 5 измерений. Также сравнительные исследования смачивания проводили на гониометре KRUSS EasyDrop DSA 20, Германия.

2.2.5. Плазмохимическое травление

Плазмохимическую обработку применяли к УВ с целью активации их поверхности в соответствии с теориями адгезии и установления корреляции между изменением физико-химического состояния поверхности волокна и адгезионной прочностью.

Активацию поверхности УВ проводили путем воздействия низкотемпературной плазмы воздушного разряда (рабочий газ – воздух) в вакуумной установке ВУП-5, Россия, при давлении 10^{-2} торр (~ 1,3 Па) и частоте генератора 10 Гц, напряжении 1 кВ и мощности 100 Вт. Продолжительность обработки составляла 5, 7, 10, 15 и 20 мин. Образцы использовали сразу после обработки.

2.2.6. Рентгеноспектральный микроанализ

Подтверждение наличия и роста кислородсодержащих групп на поверхности волокна в результате плазмохимического воздействия, проводили методом РСМА на СЭМ JEOL JSM-6060A, Япония. Сканирование приповерхностных слоев проводили по кислороду. Полуколичественным показателем эффективности обработки служило увеличение содержания кислорода в процентно-массовом выражении, после плазмохимической обработки.

Также РСМА использовали для определения элементного состава фаз гетерогенной матрицы и межфазного слоя.

2.2.7. Оптическая интерферометрия

Коэффициенты взаимодиффузии D_v и предельные коэффициенты самодиффузии D^* компонентов полимер-олигомерных систем определяли методом оптической интерферометрии на автоматическом диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН, Россия) при температуре 160 °С.

Для проведения измерений навеску термопластичного модификатора (ПСФ или ТПУ) помещали между двумя полупрозрачными стеклянными пластинами (клиновой зазор с углом $\theta = 2°$) и выдерживали при температуре 180–200 °С до формирования плоской оптически прозрачной пленки. После охлаждения оставшееся пространство ячейки заполняли эпоксидным олигомером (ЭД-20 или ЭХД), герметизировали ячейку и термостатировали в рабочей камере диффузиометра. По эволюции интерференционных полос в диффузионной зоне рассчитывали профили распределения концентраций компонентов во времени, из которых методом Матано-Больцмана определяли концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии $D_v(\varphi)$. Предельные коэффициенты самодиффузии компонентов D^* находили экстраполяцией зависимостей $D_v(\varphi)$ к разбавленным растворам ($\varphi \to 0$ и $\varphi \to 1$).

2.3. Подготовка образцов

Формирование адгезионных соединений происходило путем удерживания в вертикальном положении и погружения волокон в полимерное

связующее на заданную глубину, после чего в связующем протекала химическая реакция отверждения для фиксации волокна. Методика и устройство формирования адгезионных соединений являются одним из результатов настоящей работы и подробно описаны в главе 3.

2.3.1. Подготовка адгезионных соединений

Всего в работе использовалось три различные полимерные матрицы: одна однофазная (гомогенная) и две гетерофазные, на основе которых было сформировано 15 типов адгезионных соединений, представленных в таблице 11.

Таблица 11 – Адгезионные соединения и режимы формирования: температура и время

Соединения волокно/матрица	Модификация		Отвердитель	Температура, °С. стадия 1/стадия 2	Время, мин. стадия 1/стадия 2
	Воздействие плазмой	Полимер			
УВ Tocho/ЭД-20	-	-	ТЭТА	90/25	25/240
	5 мин.	-	ТЭТА	90/25	25/240
	7 мин.	-	ТЭТА	90/25	25/240
	10 мин.	-	ТЭТА	90/25	25/240
	15 мин.	-	ТЭТА	90/25	25/240
	20 мин.	-	ТЭТА	90/25	25/240
УВ UMATEX /ЭД-20	-	ПСФ 10 мас.ч.	ДДС	160/160	60/480
	-	ПСФ 20 мас.ч.	ДДС	160/160	60/480
	-	ПСФ 30 мас.ч.	ДДС	160/160	60/480
УВ UMATEX/ЭХД	-	-	ДДС	160/160	60/480
	-	ТПУ 50 м.ч	ДДС	160/160	60/480
СВ/ЭД-20	-	-	ТЭТА	90/25	25/240
	-	ПСФ 30 мас.ч.	ДДС	160/160	60/480
АВ/ЭД-20	-	-	ТЭТА	90/25	25/240
	-	ПСФ 30 мас.ч.	ДДС	160/160	60/480

К смоле ЭД-20 добавляли отвердитель ТЭТА в массовом соотношении 100:10 мас.ч. Эта смесь являлась модельной матрицей для апробации разработанной методики исследования адгезионной прочности. С целью ускорения формирования тестовых образцов был выбран двухстадийный режим отверждения. На рисунке 29 представлена ДСК-термограмма отверждения смеси ЭД-20/ТЭТА в соотношении 100:10 мас.ч., по которой был определен оптимальный температурно-временной режим отверждения модельной матрицы.

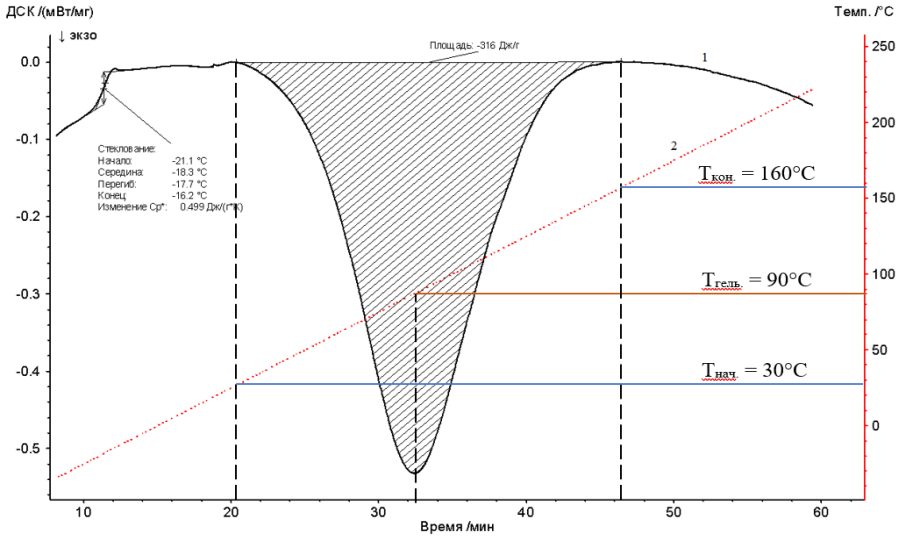


Рисунок 29 – ДСК-термограмма отверждения системы ЭД-20/ТЭТА (100:10 мас.ч.), где $T_{нач.}$– температура экзотермического эффекта отверждения, $T_{гель.}$– температура гелеобразования, $T_{кон.}$ – температура окончания реакции отверждения. Скорость нагрева 5 °С/мин

Температура стеклования неотвержденной смеси составляет около -18°С, что соответствует температуре стеклования эпоксидного олигомера. Наблюдается экзотермический эффект химической реакции отверждения, энтальпия отверждения смеси ($\Delta H_{отв}$) составляет 316 Дж/г, время эксперимента 60 мин. Реакция отверждения, при данной скорости нагрева, начинается при около 30°С, характеризуется максимумом скорости тепловыделения при около 90°С, и заканчивается при около 160°С, через 25 мин. после начала реакции. Таким образом, выбран двухстадийный режим отверждения: (1) предворительное отверждение при 90°С в течение 25 мин. на

разработанном устройстве (см. раздел 3.1.1) и (2) полное отверждение при комнатной температуре в течение 3-4 ч.

Помимо гомогенных матриц, в работе исследовали гетерофазные матрицы – эпоксидные смолы, модифицированные термопластами в различной концентрации, что приводило к образованию различных фазовых структур. В стеклянной посуде последовательно смешивали и дегазировали компоненты полимерной матрицы ЭД-20/ПСФ/ДДС в массовых соотношениях 100:10:30 мас.ч., 100:20:30 мас.ч. и 100:30:30 мас.ч. для получения структур типа «матрица-дисперсия», «взаимопроникающие фазы» и «матрица-дисперсия» с инверсией фаз, соответственно. В вакуумной печи, при T = 120°C и периодическом механическом перемешивании растворяли ПСФ в ЭД-20 до получения гомогенного раствора. Далее смесь дегазировали и добавляли ДДС. Так как целью эксперимента было получение фазовой структуры, а не изучение кинетики её образования, ДДС не растворяли, а равномерно распределяли в объёме смеси. Полученную смесь также отверждали в двухстадийном режиме: на этапе формирования образца в течении 60 мин. при 160°C на устройстве, далее 8 часов в сушильном шкафу при 160°C.

Аналогичным образом получали образцы с полимерной матрицей ЭХД/ТПУ/ДДС. Эта система была выбрана для сравнения и проверки гипотез, возникших при исследовании предыдущей системы (см. раздел 3.4). В стеклянной посуде последовательно смешивали и дегазировали компоненты полимерной матрицы ЭХД/ТПУ/ДДС в массовом соотношении 100:50:55 мас.ч., соответственно, для получения структуры типа «матрица-дисперсия» с инверсией фаз. В вакуумной печи, при T = 160°C и периодическом механическом перемешивании растворяли ТПУ в ЭХД до получения гомогенного раствора в течение 12 ч. Далее смесь дегазировали и добавляли ДДС. Отверждение проводили аналогично системе ЭД-20/ПСФ/ДДС.

2.3.2. Подготовка образцов для СЭМ

Для изучения фазовой структуры, распределения фаз и межфазного слоя в гетерфазных матрицах ПКМ, армированных волокнами, были изготовлены

образцы модельного слабоармированного ПКМ на основе гетерогенных матриц, описанных ранее. Смеси ЭД-20/ПСФ/ДДС и ЭХД/ТПУ/ДДС разливали по силиконовым формам с ячейками размером 10х10х10 мм. Затем в них погружали волокна. Важно, чтобы волокна находились в объёме образца. Далее связующее отверждали при Т = 160°С в течение 8 часов. Затем образцы вынимали из форм и при комнатной температуре получали скол, поверхность которого покрывали электропроводящим слоем углерода для исследований методами СЭМ и РСМА.

2.3.3. Образцы для *in situ* исследований формирования фазовой структуры

Смесь ЭД-20/ПСФ/ДДС является оптически прозрачной системой позволяющей проводить *in situ* исследования формирования фазовой структуры в межфазном слое вблизи поверхности УВ. Образец представлял собой сборную ячейку из (1) двух покровных стекол, между которыми находился (2) слой связующего с (3) волокном. Для задания толщины слоя связующего использовали (4) алюминиевые прокладки толщиной 100 мкм по краям ячейки (рисунок 30).

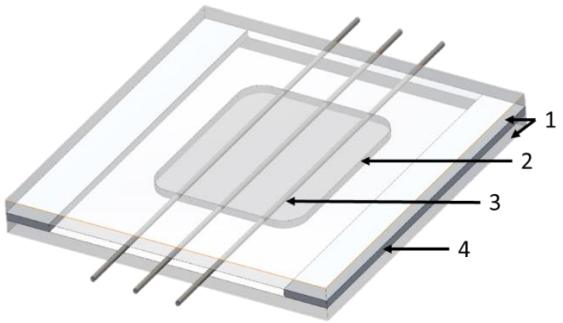


Рисунок 30 – Схематичное изображение ячейки с образцом

Далее ячейку располагали на нагревательном столике Linkam LTS350 для поведения эксперимента. Отверждение проводили при 160 °С.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Разработка и апробация микромеханического комплекса «Drop-Sting test»

Для решения основных проблем микромеханических методов исследования адгезионной прочности было разработано собственное техническое решение, основанное на подходе извлечения моноволокна (single fiber pull-out) и позволяющее формировать образы адгезионных соединений «волокно-матрица», моделирующие элементарную ячейку ПКМ.

Основные требования к устройству: фиксация и удержание волокна, контролируемое взаимное позиционирование волокна и связующего, контролируемое погружение волокна в связующее на заданную глубину, обеспечение условий протекания химической реакции отверждения или фазового перехода. В результате решения этих задач был сконструирован и собран микромеханический комплекс, названный «Drop-Sting test», возможности которого включают: работа с волокнами различной природы, работа с реактопластичными и термопластичными связующими, контролируемое погружение волокна на заданную глубину с точностью не хуже 1 мкм, обеспечение нагрева рабочей зоны, проведение измерений краевых углов смачивания, проведение деформационно-прочностные испытаний *in situ*.

3.1.1. Описание и общие принципы работы комплекса

В процессе разработки были выдвинуты и опробованы различные идеи как методики процесса формирования адгезионных соединений, так и конструкторских решений. Некоторые из наиболее удачных решений были запатентованы [173] и реализованы в приборе, на котором выполнена большая часть экспериментальных исследований диссертационной работы. 3D-модель актуального прототипа микромеханического комплекса «Drop-Sting test» представлена на рисунке 31 (патент RU 2835825 C1 [174]).

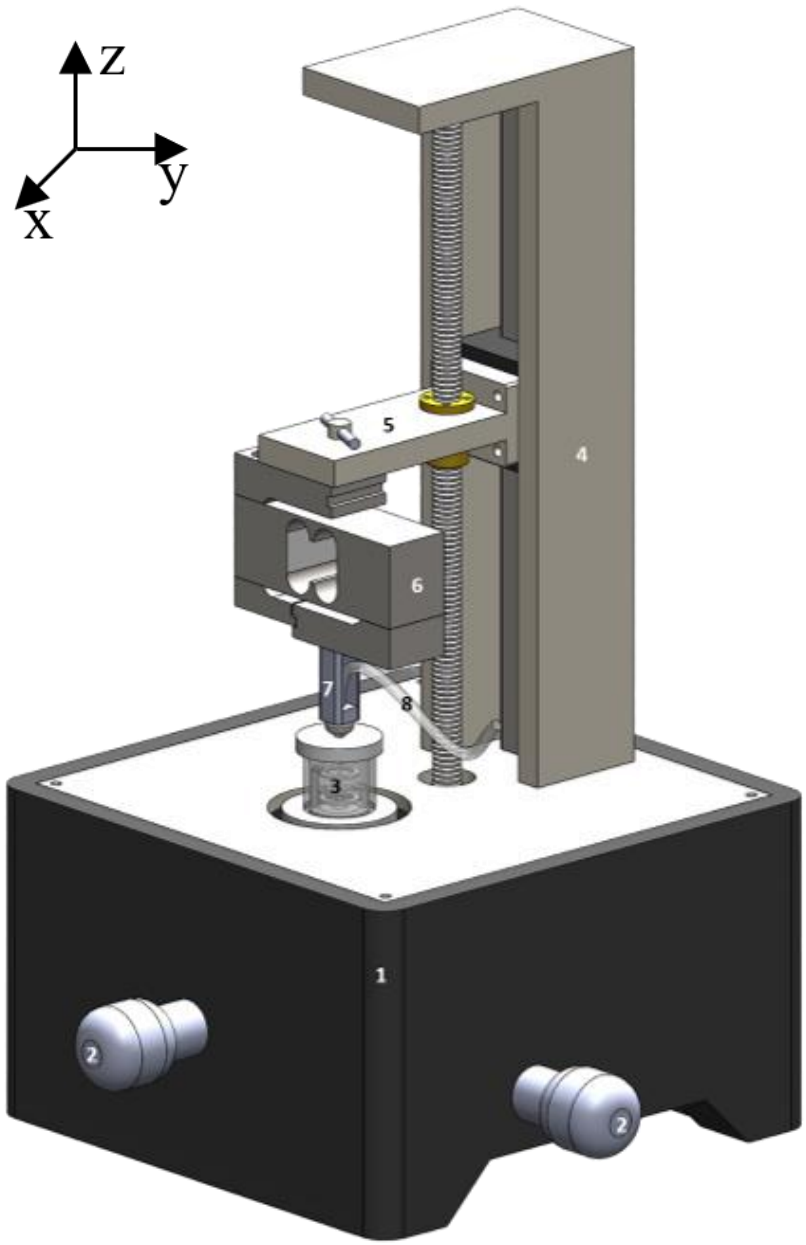


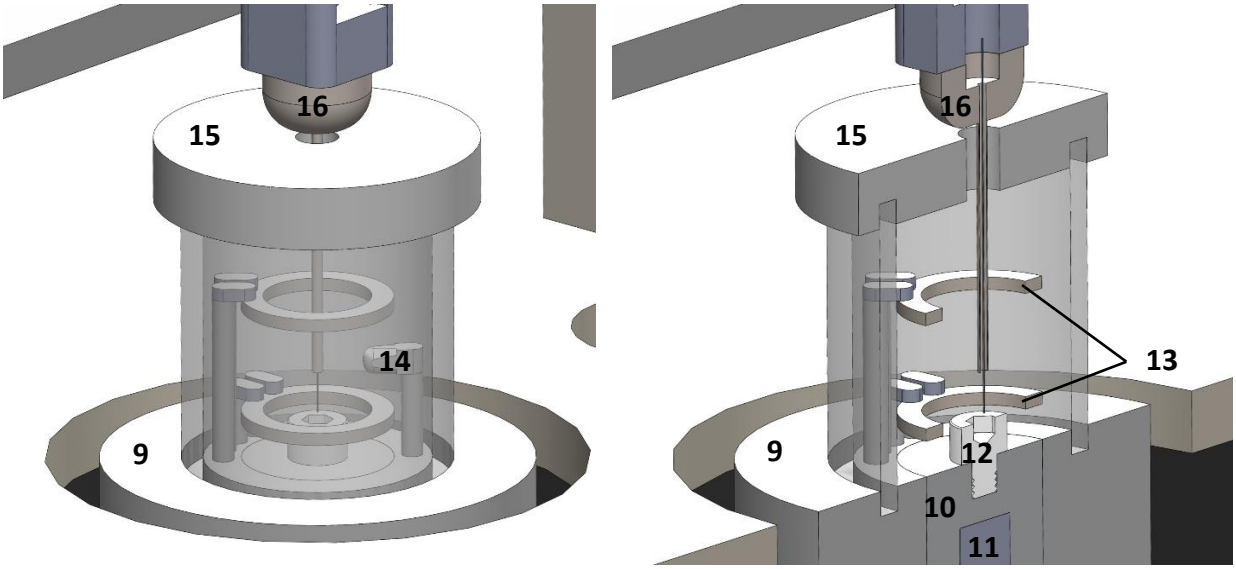
Рисунок 31 – 3D-модель микромеханического комплекса. Пояснения в тексте

Комплекс представляет собой моноблок, где: 1 – станина, внутри которой находится координатный стол, управляющие электронные микросхемы и шаговый двигатель; 2 – микрометрические винты регулирования координационного стола; 3 – рабочая камера с нагревательными элементами, термопарой и Т-образной подложкой для связующего или тестовой жидкости, расположенная на координационном столе; 4 – колонна с винтовой парой, управляемой шаговым двигателем; 5 – подвижная траверса с датчиком силы; 6 – датчик силы номинальной нагрузкой

10 Н (класс точности 0,2); 7– вакуумный держатель волокна с полой иглой; 8 – шланг к насосу.

Работа комплекса осуществляется в полуавтоматическом режиме: перемещение рабочей камеры в плоскости XY – микрометрическими винтами регулирования координационного стола; погружение волокна, удерживаемого в полой игле-держателе разрежением воздуха, – движением траверсы по оси Z шаговым двигателем, с точностью не хуже 1 мкм.

На рисунке 32 показана 3D-модель рабочей камеры (а – внешний вид, б – вид в разрезе), где 9 – основание из фторопласта; 10 – нагревательный столик из алюминия; 11 – нагревательный элемент; 12 – Т-образная алюминиевая подложка с углублением в «головке» и резьбой на «ножке» для фиксации в нагревательном столике; 13 – кольцевые нагревательные элементы для нагрева атмосферы рабочей камеры; 14 – термопара; 15 – корпус рабочей камеры из кварцевого стекла и фторопластовой крышки с отверстием для введения волокна; 16 – игла вакуумного держателя с волокном.



а б

Рисунок 32 – 3D-модель рабочей камеры (а – внешний вид, б – вид в разрезе)

Равномерный нагрев пространства вокруг волокна и связующего обеспечивается интегрированием в термостатируемое пространство (рабочую

камеру), в дополнение к нагреваемому алюминиевому столику, двух кольцевых карбидокремниевых нагревательных элементов и термопары, расположенных на равном удалении друг от друга. Тепловые потери снижаются изолированием нагревательных элементов фторопластом-4 (Ф-4) и ограничением нагреваемого пространства кварцевым стеклом. Совокупность перечисленных выше решений позволяет нагревать рабочее пространство камер выше 300°С.

Конструкция Т-образной подложки дает возможность использовать связующие исходно не только в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях, но и в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии в виде гранул или порошка. Термостатируемая камера с дополнительными нагревателями и конструкция подложки позволяют использовать в качестве связующего как реакто-, так и термопластичные полимеры. Подложка размещается по центру, соосно всем нагревательным элементам; верхний торец подложки с каплей или гранулой связующего располагается между кольцевыми нагревателями.

Для ускорения создания тестовых образцов был реализован способ удержания волокна в воздушном потоке, который обеспечивается вакуумированием держателя волокна (полой иглы) мембранным насосом. Газопроницаемая мембрана между иглой и вакуумной линией изготовлена из поливинилформаля со сквозной пористостью. Предложенная конструкция держателя волокна позволяет быстро втягивать волокно в держатель, что сокращает время подготовки устройства к работе. Волокно ориентируется вдоль стенки полой иглы, которая служит направляющей и обеспечивает необходимую соосность волокна и Т-образной подложки со связующим. Механический зажим для волокна предлагается использовать при проведении *in situ* исследований извлечения волокна из отвержденного связующего. Игла-держатель волокна связана с датчиком силы, расположенным выше нее. Данное конструкторское решение позволяет проводить испытания адгезионной прочности тестовых образцов без их извлечения из рабочей

камеры. Следует отметить, что основная часть работы была выполнена на более ранней версии прибора [173], которая не позволяла проводить деформационно-прочностные испытания, поэтому все проведенные механические испытания были выполнены на разрывной машине, оборудованной высокоточным датчиком силы (класс точности 0,25) номинальной нагрузкой 5 Н.

Позиционирование волокна над центром связующего достигается посредством координационного стола и двух микроскопов с длиннофокусными объективами, расположенных в одной горизонтальной плоскости под углом 90° друг к другу. Погружение волокна в связующее происходит перемещением иглы посредством винтовой передачи и шагового двигателя, управляемого программно. Таким образом, оператор получает возможности:

1. формировать адгезионные соединения «волокно-матрица»;
2. измерять краевые углы смачивания волокна связующим, аппретом или другими тестовыми жидкостями;
3. получать диаграмму «сила-перемещение» при извлечении волокна из матрицы;
4. исследовать усадку при отверждении и фазовых переходах.

Работа микромеханического комплекса с термопластичными материалами в широком диапазоне технологических параметров обеспечена конструкцией рабочей камеры. Специфика работы с термопластами заключается в том, что при нормальных условиях они застеклованы, частично закристаллизованы или находятся в высокоэластическом физическом состоянии (ВЭС). Переход из стеклообразного состояния в ВЭС происходит при достижении температуры стеклования (T_c). Для дальнейшего перехода термопласта в вязкотекучее состояние (ВТС) необходимо при нагревании достичь температуры текучести ($T_т$) для аморфных или температуры плавления ($T_{пл}$) для аморфно-кристаллических полимеров. Температуры плавления полимеров лежат в широком диапазоне от 50 до 300°С. Поэтому

необходимо было достичь и удерживать температуру перехода термопластов в ВТС. Для исследования использовали термопласты со следующими температурами стеклования и плавления: поликапролактон (ПКЛ) с $T_{пл}$ ~61 °С, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) с $T_{пл}$ ~106 °С, полипропилен (ПП) с $T_{пл}$ ~170 °С, полисульфон (ПСФ) с T_c ~180 °С. Эксперимент проводили в разработанной термостатируемой камере (рисунок 33).

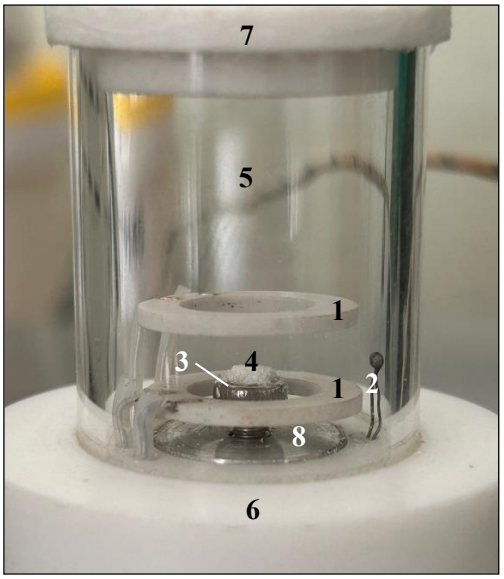
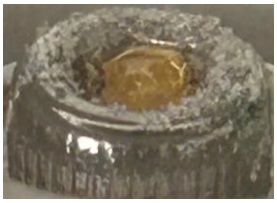
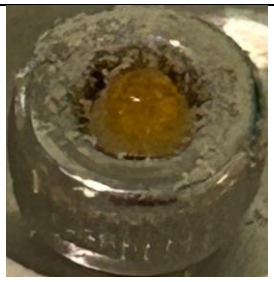


Рисунок 33 – Термостатируемая камера, где 1 – кольцевые нагреватели, 2 – термопара, 3 – Т-образная подложка, 4 – навеска полимера, 5 – кварцевая колба, 6 – фторопластовый теплоизолят, 7 – фторопластовая крышка, 8 – алюминиевый нагреватель

В углубление в центре Т-образной подложки, в углубление, помещали гранулу или порошок термопласта и термостатировали до температуры перехода ВТС. В таблице 12 показаны фотоизображения образцов до и после термостатирования.

Таблица 12 – Образцы термопластичных полимеров до и после термостатирования

Полимер	ПКЛ	ПЭНП	ПП	ПСФ
Начальная навеска (стекло или ВЭС)				

ВТС				
Стекло или ВЭС				

Видно, как навеска полимера при нагревании претерпевает изменения при переходе из твердого (стеклообразного или кристаллического) состояния в ВТС, а затем обратно.

В ходе эксперимента было установлено, что нагревательные элементы способны обеспечивать нагрев пространства рабочей камеры свыше 300°С (рисунок 34), после чего дальнейший нагрев был признан нецелесообразным ввиду достижения предельной температуры эксплуатации используемого теплоизоляционного материала.



Рисунок 34 – Фотоизображение теста на термостатирование рабочей камеры микромеханического комплекса

В целях ускорения и упрощения этапа подготовки компонентов адгезионной системы к совмещению было принято решение о создании системы удержания волокна в постоянном потоке воздуха, который обеспечивается непрерывной откачкой воздуха из рабочей камеры

мембранным насосом через полую иглу. Игла дополнительно удерживает волокно в вертикальном положении с минимальным отклонением от вертикальной оси. Благодаря подобному решению достигается простое и быстрое попадание волокна в полость иглы: достаточно поднести кончик волокна к торцу иглы, после чего оно подхватывается потоком откачиваемого воздуха и втягивается вглубь (рисунок 35).

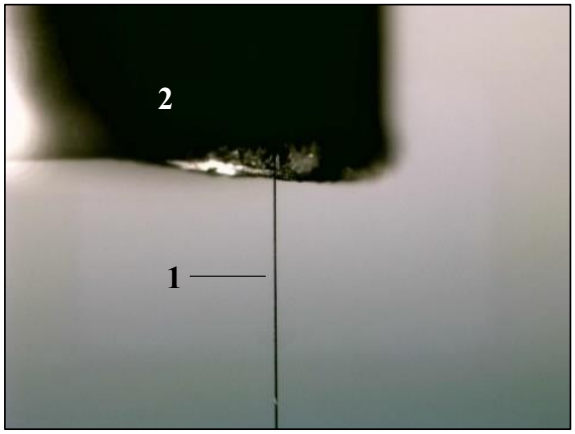


Рисунок 35 – Фотоизображение углеродного волокна (1) в игле (2), полученное в результате модельного эксперимента по удержанию волокна в потоке воздуха

Глубина погружения волокна в полость иглы ограничивается положением газопроницаемой мембраны.

3.2. Апробация комплекса на модельной системе

Апробация комплекса проходила в двух направлениях: проверка возможности формировать тестовые образцы с заданной площадью адгезионного контакта, с их последующими деформационно-прочностными испытаниями; проверка возможности определения критического поверхностного натяжения смачивания волокон для быстрой оценки эффекта от модификации их поверхности. Для апробации было выбрано углеродное волокно как основное, так как одним из принципиальных условий разработки комплекса была работа именно с углеродным волокном как наиболее сложным объектом. Помимо углеродного волокна апробацию проводили с использованием стеклянных и арамидных волокон.

3.2.1. Формирование межфазной границы

Формирование адгезионного соединения происходило путем погружения свободного конца волокна в каплю связующего с последующим химическим отверждением или фазовым переходом связующего. Для этого один конец углеродного волокна подносили к торцу полой иглы-держателя. За счет постоянно откачиваемого через иглу воздушный поток увлекает за собой свободный конец волокна до газопроницаемой мембраны, которая ограничивает его дальнейшее продвижение. Затем волокно обрезали так, чтобы оставалась свободная длина для погружения (рисунок 36).

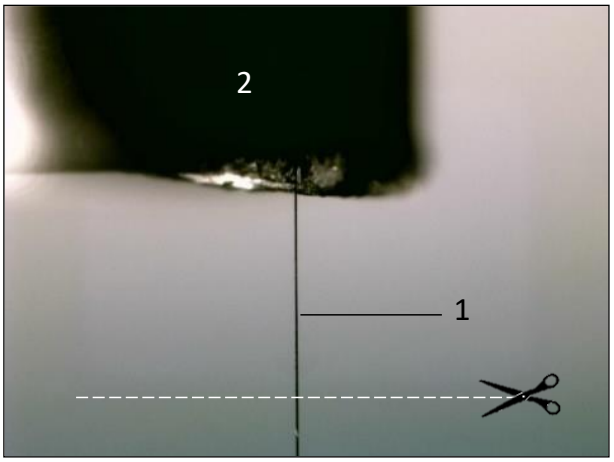
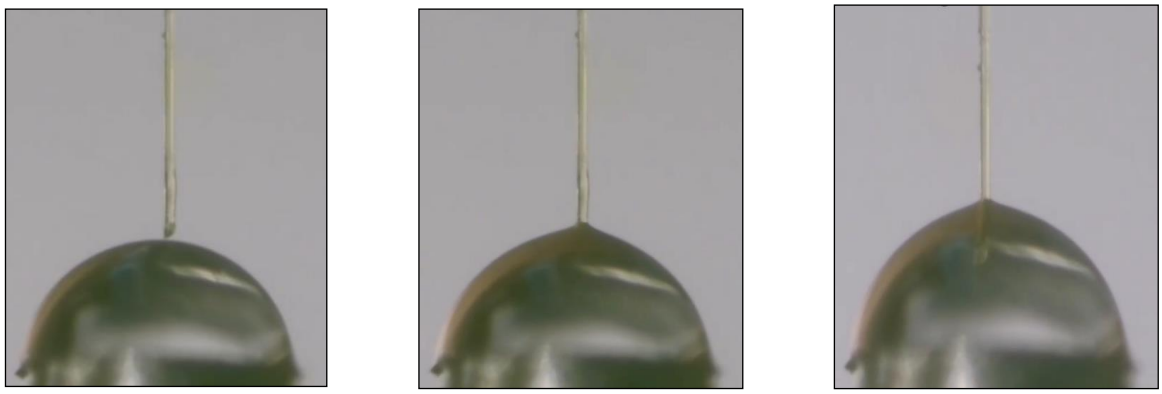


Рисунок 36 – Подготовка моноволокна к погружению: 1 –волокно; 2 – игла-держатель

После размещения волокна насос отключали, чтобы воздушный поток не влиял на волокно при погружении. С помощью микрометрических винтов координационного стола, под волокном располагали рабочую камеру с каплей связующего на подложке таким образом, чтобы свободный торец волокна был точно над центром капли в обоих микроскопах, расположенных под углом 90° друг к другу. Это обеспечивает погружение волокна строго в центр капли.

Перемещение волокна к связующему осуществляется движением траверсы, к которой прикреплена игла-держатель, и шаговым двигателем с программным управлением. Подвижная траверса способна перемещаться в вертикальном направлении вверх и вниз. Шаг перемещения устанавливается заранее в диапазоне от 1 мкм до 500 мкм. При этом волокно подводится к

связующему (рисунок 37а), производится их первичный контакт (рисунок 37б), затем задается необходимая глубина погружения и, по команде от оператора, происходит погружение волокна на заданную глубину (рисунок 37в). После погружения на волокне образуется мениск смачивания (мениск), который можно использовать для определения поверхностной энергии и критического значения натяжения смачивания.



а б в

Рисунок 37 – Погружение волокна в каплю связующего на примере арамидного волокна

Формирование адгезионного соединения заключается в обеспечении условий свершения фазового перехода термопластичного связующего или реакции химического отверждения реактопластичного связующего, с целью фиксации образовавшейся межфазной границы погруженного волокна и последующего измерения прочности адгезионного соединения.

Описанный способ формирования межфазной границы позволяет стандартизировать образцы за счет:

1. однотипной подложки, обеспечивающей близкие по объёму капли связующего;
2. исключения влияния человеческого фактора при погружении волокон в связующее на заданную глубину;
3. соблюдения соосности системы «центр капли связующего-волокно».

Асимметрия нагрузок, возникающая при нарушении соосности системы при деформационно-прочностных испытаниях, является известной проблемой, которую необходимо учитывать при создании образцов.

3.2.2. Определение поверхностной энергии волокон

Оценку энергетических характеристик поверхности волокон проводили методом Зисмана [172], который представляет собой эмпирический способ определения смачиваемости твёрдой поверхности через величину критического поверхностного натяжения смачивания (γ_c). Суть метода состоит в измерении равновесного угла смачивания (θ) на исследуемом твердом теле (субстрате), образованного набором тестовых жидкостей с известным поверхностным натяжением (γ). Далее строят график зависимости $\cos\theta$ от γ, где γ - значения поверхностной энергии тестовых жидкостей, и экстраполируют полученную линейную зависимость до $\cos\theta = 1$, то есть до $\theta = 0°$, что соответствует условию полного смачивания. Физический смысл γ_c заключается в определении наибольшего поверхностного натяжения жидкости, при котором субстрат ещё полностью смачиваться ею. На практике γ_c используют как быстрый сравнительный параметр до и после модификации поверхности или нанесения покрытия. Особенно хорошо данный метод работает для низкоэнергетических слабополярных поверхностей.

В работе использовали четыре тестовые жидкости для более точного определения значения критического поверхностного натяжения смачивания волокон. Наименование жидкостей и их табличные значения поверхностной натяжения, представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Значения поверхностных энергий тестовых жидкостей

Наименование тестовой жидкости	Поверхностная энергия, мДж/м^2
Диметилформамид (ДМФА)	35,3
Диметилсульфоксид (ДМСО)	43,0
Формамид (ФА)	58,2
Глицерин	64,7

Все измерения проводили при комнатной температуре T = 25°C. Волокна погружали в слой тестовой жидкости и определяли краевые углы смачивания по микрофотографиям, обработанным в программном обеспечении LevenhukLite (рисунок 38).

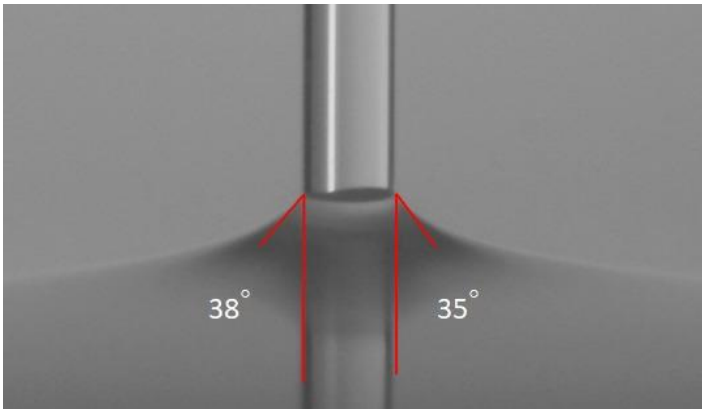


Рисунок 38 – Изображение и измерение краевого угла смачивания волокна жидкостью в установке Drop Sting test

Краевой угол смачивания определяли как угол между касательной, проведенной к поверхности жидкости, и линией вдоль поверхности волокна, проведенными из точки контакта трех фаз (жидкость, волокно, воздух). За равновесный краевой угол смачивания принимали среднее значение углов, измеренных справа и слева от волокна, после выдержки системы, достаточной для стабилизации мениска. Для каждой тестовой жидкости проводили не менее пяти измерений. Результаты измерений представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты измерения краевых углов смачивания

Волокно	Жидкость	θ,º	cos θ
УВ	Глицерин	66,7	0,39
	ФА	50,9	0,63
	ДМСО	44,4	0,72
	ДМФА	39,2	0,78
АВ	Глицерин	44,1	0,72
	ФА	40,6	0,75
	ДМСО	28,3	0,88
	ДМФА	18,4	0,95
СВ	Глицерин	56,3	0,56

	ФА	51,3	0,63
	ДМСО	40,9	0,76
	ДМФА	33,4	0,84

Видно, что с уменьшением поверхностного натяжения тестовых жидкостей, значения краевых углов смачивания волокон тоже уменьшается. Это свидетельствует о том, что поверхность волокна смачивается тем лучше, чем меньше поверхностное натяжение жидкости. По значениям, представленным в таблице 14, были построены графические зависимости (рисунок 39) косинуса краевого угла (cos θ) от поверхностного натяжения тестовых жидкостей (γ).

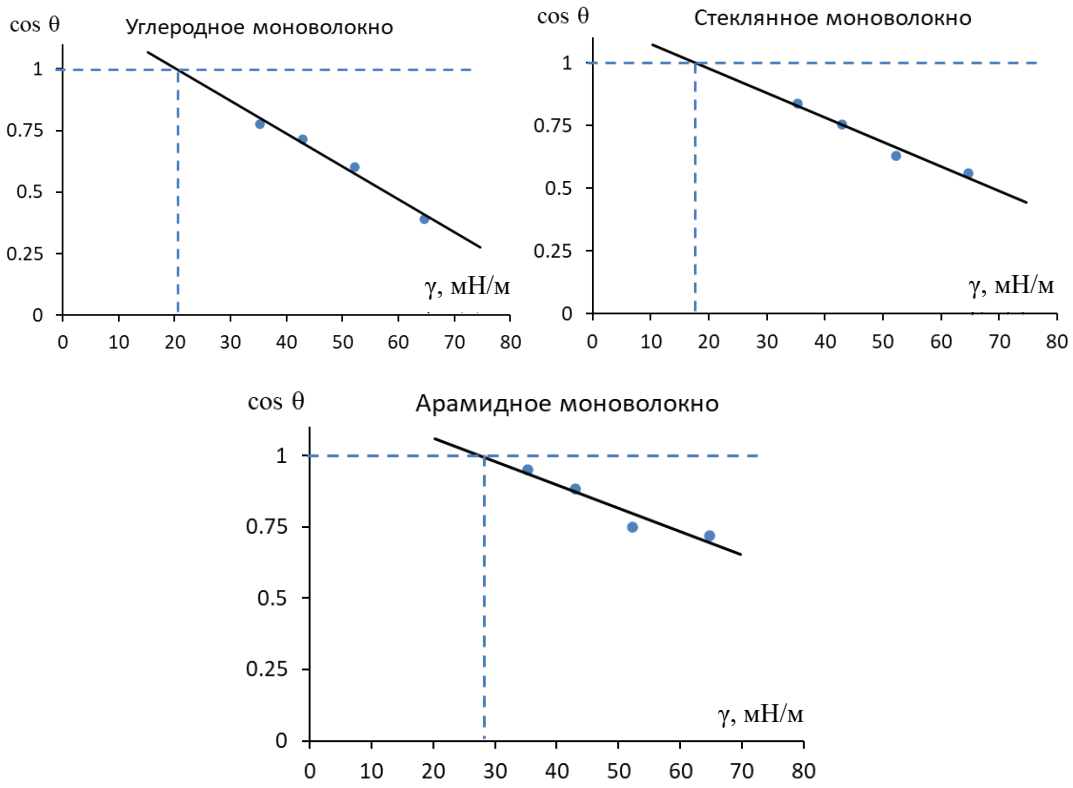


Рисунок 39 – График зависимости косинуса краевого угла смачивания (cos θ) от поверхностной энергии тестовых жидкостей (γ) для углеродного, стеклянного и арамидного волокон

После экстраполяции линейной зависимости cos θ = *f*(γ), до условия полного смачивания (cos θ = 1), были определены значения ɾритического поверхностного натяжения смачивания. Данные, полученные для стеклянного (~19 мН/м) и арамидного (~29 мН/м) волокон, находят свое подтверждение в

литературных источниках [177, 178]. Значения, полученные для углеродных волокон (~20 мН/м), довольно низкие и не являются характерными для данного типа волокон. В этой связи были проведены сравнительные исследования удельной свободной поверхностной энергии углеродных волокон на приборе KRUSS EasyDrop DSA 20 (Германия) методом Оуэнса-Вендта [177] (рисунок 40).

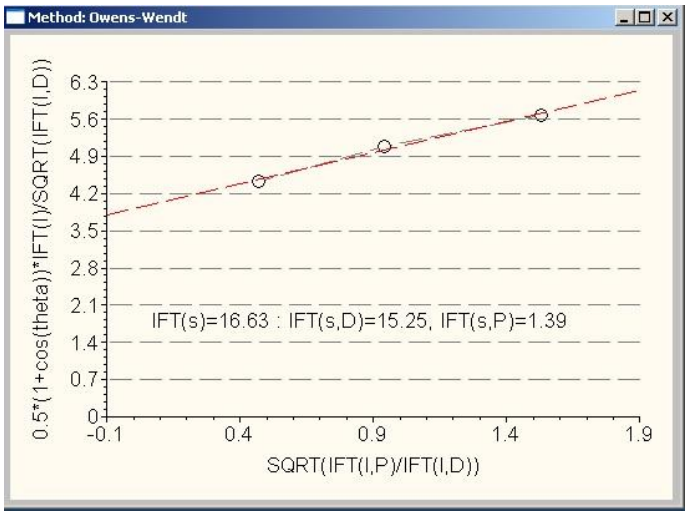


Рисунок 40 – Расчет поверхностной энергии УВ методом Оуэеса – Вэндта

Видно, что удельная свободная поверхностная энергия, рассчитанная методом Оуэнса – Вендта на коммерческом приборе, составляет ~17 мДж/м^2, что близко к ранее полученным значениям и свидетельствует о достоверности результатов. Низкие значения этих параметров обусловлены наличием замасливателя на поверхности волокон.

Таким образом, верификация полученных данных подтверждает возможность использования метода Зисмана для быстрой оценки энергетических характеристик поверхности компонентов адгезионных систем на разработанном микромеханическом комплексе «Drop-Sting test».

3.2.3. Физико-механические испытания тестовых адгезионных соединений

По описанной ранее методике формирования адгезионного соединения тестовые образцы получали погружением волокна в слой связующего с

последующим отверждением в рабочей камере устройства (рисунок 41) по разработанному ранее двухстадийному режиму.

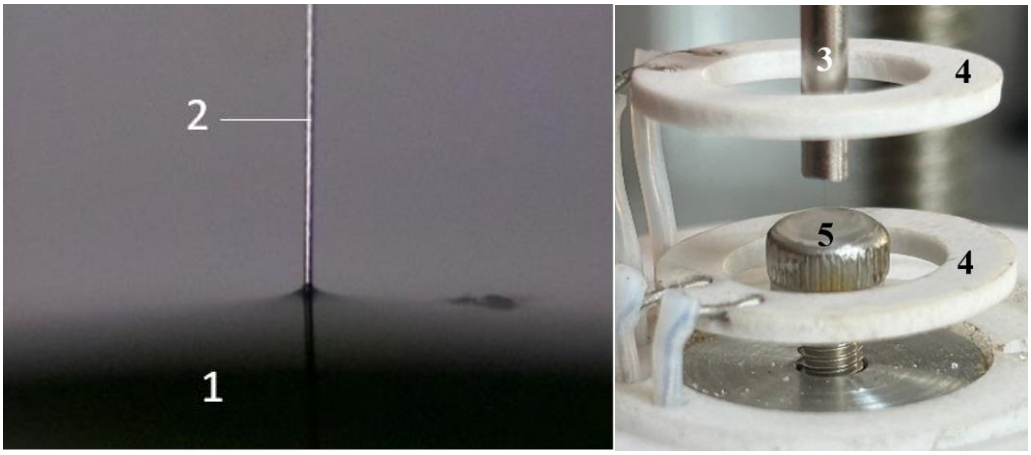
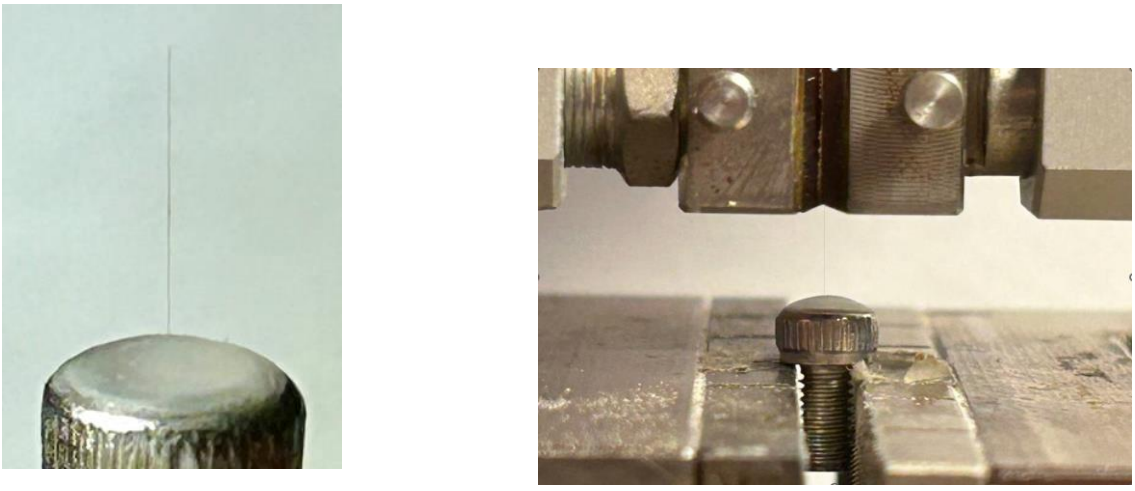


Рисунок 41 – Погружение УВ в тестовое связующее: (а) изображение, полученное из микроскопа, (б) общий вид на тестовый образец в рабочей камере. 1 – связующее, 2 – УВ, 3 – игла-держатель, 4 – кольцевые нагреватели, 5 – тестовый образец

Далее образцы закрепляли в зажимах разрывной машины и подвергали деформационно-прочностным испытаниям на растяжение (рисунок 42).



а б

Рисунок 42 – Тестовый образец (а), размещенный в зажимах разрывной машины (б)

Условие успешного извлечения волокна из матрицы заключается в том, чтобы прочность самого волокна была выше, чем адгезионная прочность границы раздела «волокно–матрица». В противном случае происходит

когезионное разрушение волокна, что не является целью исследования. В этой связи были проведены деформационно-прочностные испытания исходных волокон с целью определения их средней разрывной нагрузки (таблица 15). На рисунке 43 представлена типичная деформационно-прочностная зависимость при растяжении углеродного волокна.

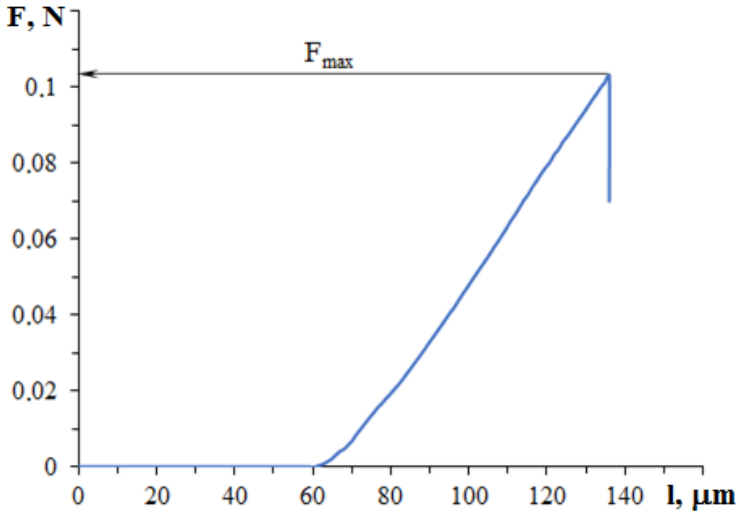


Рисунок 43 – Типичная диаграмма разрушения углеродного волокна. Стрелкой указано значение усилия когезионного разрушения волокна

На представленной зависимости F_{max} является верхним пределом нагрузки, при превышении которого происходит разрушение волокна. Таким образом, при проведении адгезионных исследований необходимо выбирать такую глубину погружения волокна в связующее, которая обеспечит извлечение волокна из матрицы без его обрыва.

Таблица 15 – Когезионная прочность используемых волокон

Наименование волокна	Диаметр волокна, мкм	Прочность волокна, Н
УВ Toho Tenax	~7	0.11
СВ Т-13	~9	0,15
АВ Русар-С600	~20	0,88

На рисунке 44 показана деформационно-прочностная зависимость разрушения адгезионного соединения на границе «волокно–матрица» (кривая 1). Видно, что зависимость до точки разрушения линейна, а угол наклона,

характеризующий модуль упругости (E), соответствует кривой растяжения углеродного волокна (кривая 2).

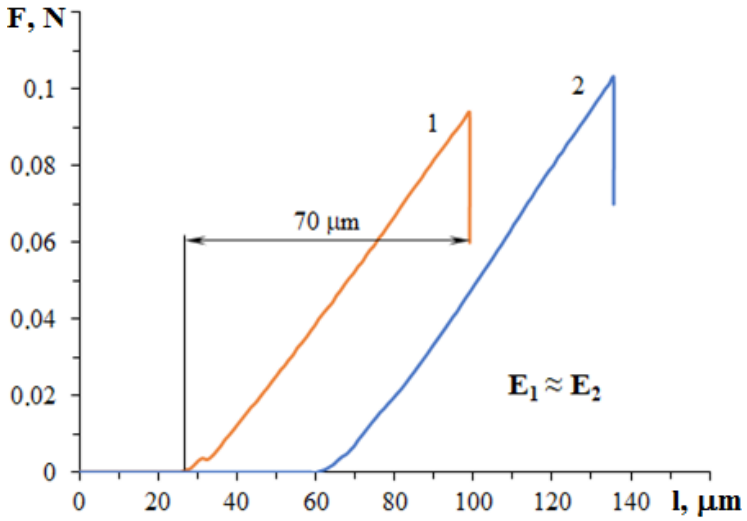


Рисунок 44 – Структурные схемы адгезионного соединения углеродное волокно-эпоксидная матрица (1) и когезионная прочность углеродного волокна (2). Линия 1 показывает длину упругой деформации системы. Пояснения в тексте

Такое поведение системы указывает на упругую деформацию волокна до критической точки разрушения адгезионного соединения, за которой следует мгновенное извлечение волокна из матрицы. Этот вывод подтверждается сопоставлением глубины погружения волокна (50 мкм) и абсолютного удлинения при разрушении (70 мкм). Другими словами, во время мгновенной упругой релаксации волокно полностью извлекается из матрицы без стадии трения о стенки канала отвержденной эпоксидной смолы, как это было показано в работе Жандарова С. [178]. Видно, что на деформационной кривой извлечения волокна (рисунок 44) нет характерного перегиба (точки начала расслоения) или его невозможно точно идентифицировать. В этом случае максимальное усилие извлечения волокна из матрицы (F_{max}) равняется силе инициации отслаивания волокна (F_d), что позволяет рассчитывать локальную межфазную прочность по формуле (3), изначально используемую для расчета кажущейся адгезионной прочности. В целом подобный вид зависимости типичен для малых глубин погружения (менее 100 мкм) и для ультратонких

волокон, таких как УВ, с диаметром волокна от 5 мкм. В этой связи принципиально важно учитывать влияние мениска и торца погруженного волокна при расчете адгезионной прочности.

Исходя из полученных диаграмм разрушения адгезионных соединений «углеродное волокно-эпоксидная матрица» (рисунок 44, зависимость 1), глубину погружения волокна не удается определить на основании механических испытаний. Площадь межфазного контакта определяли с помощью микроскопических методов исследования.

На рисунке 45 представлены микрофотографии капли связующего и волокна, полученные на оптическом микроскопе. Видно, что волокно (1) было извлечено из матрицы (4), о чем свидетельствуют наличие полого канала (5) и мениск на волокне (2).

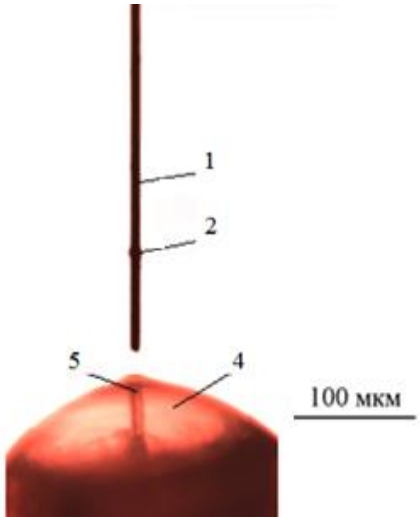


Рисунок 45 – Изображение образца, полученное после деформационно-прочностных испытаний, где:1 – углеродное волокно; 2 – мениск; 3 – подложка; 4 – капля отверждённого связующего; 5 – место отрыва волокна (полое)

Мениск ограничивает область погружения волокна в связующее и позволяет точно измерить глубину погружения, а также учесть его площадь при расчете адгезионной прочности. Это дает возможность нивелировать влияние краевого эффекта и определить эффективную длину волокна для расчета локальной межфазной прочности.

Анализ морфологии поверхности извлеченных волокон показал адгезионный механизм разрушения (рисунок 46), что подтверждается фибриллярной структурой УВ (рисунок 46а) и отсутствием свидетельств разрушения волокна области погружения (рисунок 46б). Остаток мениска на волокне, в данном случае нельзя отнести к когезионному разрушению матрицы, так как мениск изначально является дефектной зоной из-за локального изменения соотношения объемных долей волокна и матрицы, а также большой концентрации напряжений в этой зоне, что соответствует механике разрушения элементарной ячейки ПКМ [153].

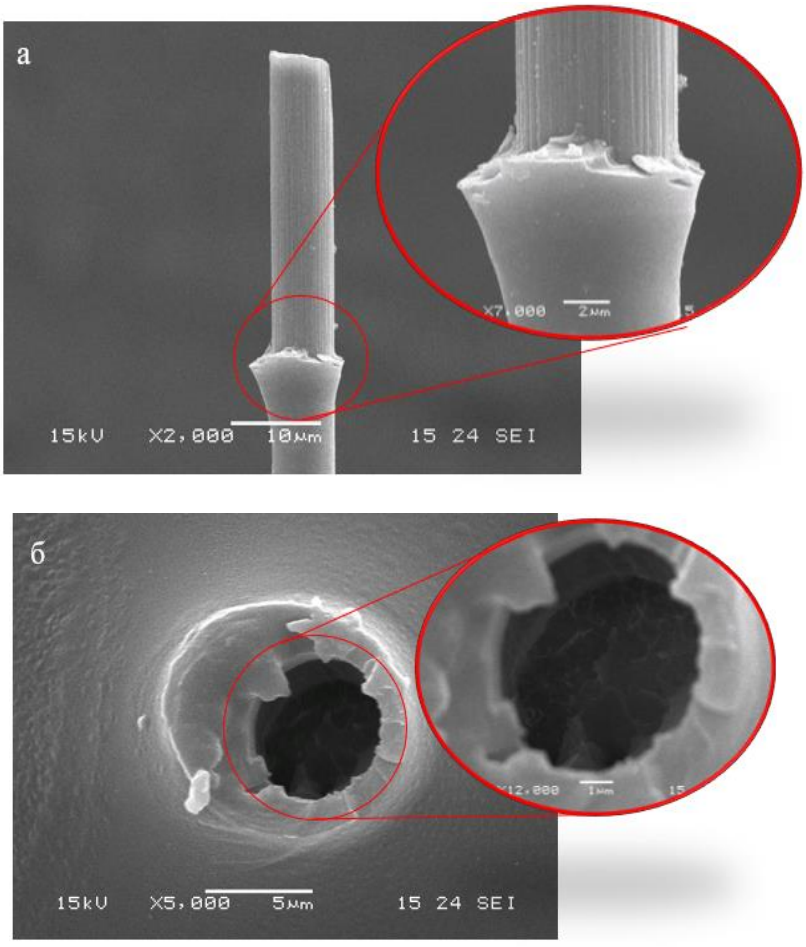
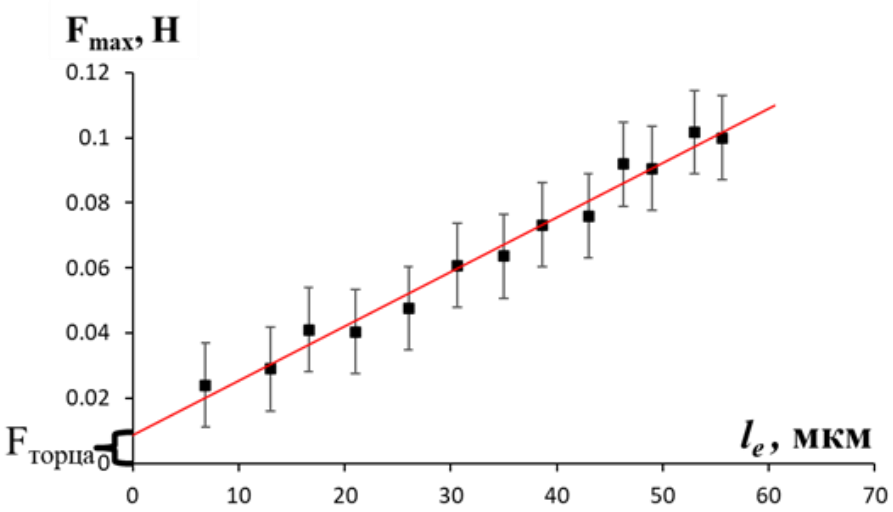


Рисунок 46 – СЭМ-изображения извлеченных углеродных волокон из эпоксидной матрицы

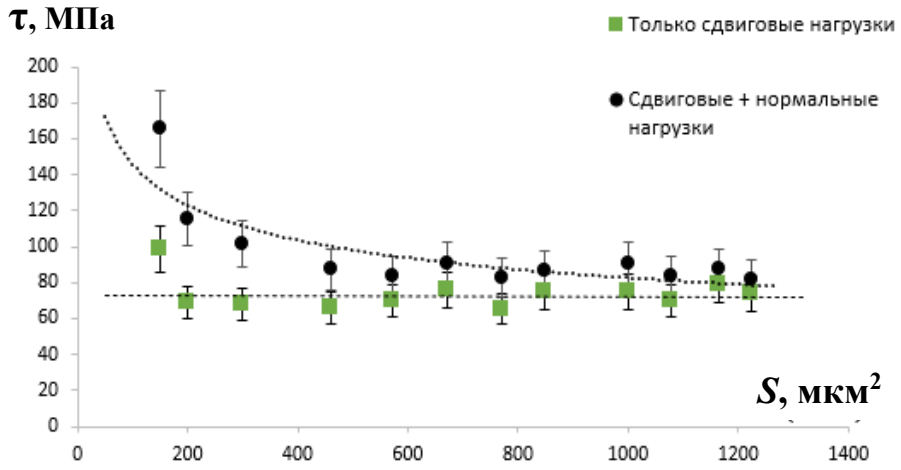
Данные, полученные методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, показали, что максимальная глубина погружения углеродного волокна, достигнутая в этой работе, без разрушения самого филамента, равна

68 мкм. Усилие извлечения волокна из отвержденного связующего при этой глубине погружения составило 0,094 Н, что ниже разрывной нагрузки исследуемого волокна (~0,11 Н). Учитывая, что диаметр волокна составляет ~7 мкм, то отношение его длины погружения к диаметру (l_e/d) равняется ~10, что, в соответствии с литературными данным [63], является критерием корректности полученных результатов.

Ниже представлены графики зависимости максимальных усилий извлечения углеродного волокна (F_{max}) от глубины его погружения (l_e) (рисунок 47а) и сдвиговой адгезионной прочности (τ) от площади адгезионного контакта (S) (рисунок 47б). Расчет адгезионной прочности проводился по формуле (3).



а



б

Рисунок 47 – Усилие извлечения волокна от глубины погружения в матрицу (а) и напряжение разрушения соединения от площади адгезионного контакта

(б) для системы УВ – эпоксидная матрица, где $F_{торца}$ – усилие, необходимое для разрушения адгезионного соединения торец волокна – матрица (const)

Для сбора статистики и проведения расчетов адгезионной прочности использовалось более 500 успешно извлеченных образцов УВ. Подобная статистика обусловлена отработкой разработанной методики и оборудования, а не только необходимостью снижения погрешности измерений и повышения репрезентативности результатов.

Зависимость максимального усилия извлечения волокна от глубины погружения в матрицу $F_{max} = f(l_e)$ описывается линейной функцией:

$$F_{max} = k \cdot l_e + b, \quad (7)$$

где k – коэффициент, характеризующий удельное сопротивление разрушению межфазной границе при сдвиге; b –усилие отрыва, возникающее на торце волокна при его извлечении из матрицы ($F_{торца}$). Коэффициенты k и b постоянны для каждой исследуемой системы. Несмотря на то, что значение $F_{торца}$ лежит в пределах погрешности измерений, наличие это й константы обусловлено влиянием торца волокна, топология которого формирует ераевой эффект: торец может быть полностью смоченным, так и несмоченным или частично смоченным [179]. Каждое из его состояний влияет на усилие извлечения и, как следствие, на расчет адгезионной прочности. Более того, в зоне торца волокна действуют нормальные напряжения, в то время как на боковой поверхности – касательные (сдвиговые). Именно из-за трудности учёта вклада торца волокна и его незначительной величины по сравнению со сдвиговой составляющей в классических моделях [180] им принято пренебрегать.

Однако при рассмотрении микрометрической системы, как показано на рисунке 47а, можно зарегистрировать эффективное среднее значение торцевого усилия, характерное для данного адгезионного соединения. Игнорирование этого вклада приводит к значительному завышению расчетной адгезионной прочности при малых глубинах погружения, что

продемонстрировано на графической зависимости локальной межфазной прочности от площади адгезионного контакта (рисунок 47б,). В классическом варианте расчета – без учета торцевой нагрузки (●), – зависимость имеет гиперболический вид, демонстрируя снижение адгезионной прочности по мере роста площади контакта. Подобное явление типично для больших глубин погружения (сильно больше 100 мкм) и называется «масштабным эффектом» при измерении кажущейся адгезионной прочности. В данном же случае завышенные значения при малых площадях контакта, свидетельствуют не о масштабном эффекте, а о влиянии существенном вкладе торцевого усилия, роль которого возрастает по мере уменьшения площади контакта.

Для учета влияния торцевой нагрузки и получения истинных значений локальной межфазной прочности предложено в каждой системе из полученных значений сил, F_{maxi} для каждой глубины погружения l_{ei}, вычесть константу $F_{торца}$, индивидуальную для каждой системы:

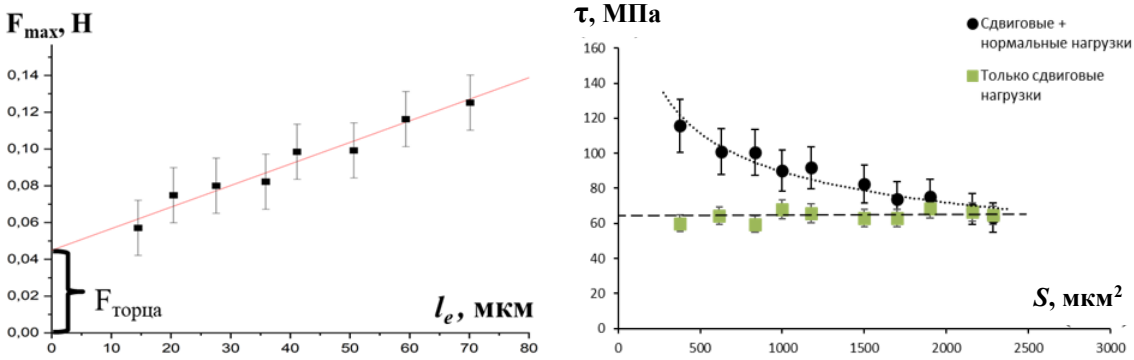
$$\tau_{\text{ист}.i} = \frac{F_{\max i} - F_{\text{торца}}}{\pi \cdot d_f \cdot l_{e\,i}} \quad (8)$$

Полученные результаты (■) после учета торцевой нагрузки при расчете межфазных напряжений разрушения элементарной ячейки ПКМ в координатах $\tau_{ист} = f(S)$ приняли прямолинейный вид со средним значением адгезионной прочности 73,5 ± 9,7 МПа, что подтверждает постоянство разрушающих напряжений независимо от глубины погружения волокна.

Полученные данные обладают научной новизной. Так, авторы [63] объясняют нелинейный характер зависимости ростом вероятности дефектных участков волокна с увеличением площади контакта, а также возникновением остаточных термических напряжений на межфазной границе вследствие температурного градиента на этапах отверждения и охлаждения образцов. Подобный подход, основанный на статистическом распределении дефектов по Вейбуллу (масштабный эффект), справедлив при масштабировании системы, но не должен влиять на её локальные значения Авторы работы [178], напротив, получают постоянные значения локальной межфазной прочности, но отсекают

результаты, полученные при малых глубинах погружения, ссылаясь на низкие значения отношения l_e/d. Такое ограничение необходимо для сохранения корректности математической модели и лишний раз подчеркивает проблему учета краевых эффектов при малых глубинах погружения.

Данные для адгезионных соединений «стекловолокно–эпоксидная матрица» хорошо коррелируют с результатами для соединений «углеродное волокно–эпоксидная матрица» (рисунок 48). Учитывая практически одинаковые геометрические и энергетические характеристики (см. раздел 3.2.2) этих волокон, такое поведение является закономерным.



а б

Рисунок 48 – Усилие извлечения волокна от глубины погружения в матрицу (а) и напряжение разрушения соединения от площади адгезионного контакта (б) для системы СВ – эпоксидная матрица, где Fторца – сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения торец волокна – матрица (const)

Характерной отличительной чертой по сравнении с углеродными системами является более высокие значения торцевого усилия $F_{торца}$ (рисунок 48а), что находит свое отражение в большем разбросе значений кажущейся адгезионной прочности без учета торцевой нагрузки (рисунок 48б). Дальнейшая обработка данных по формуле (8) показала, что среднее значение истиной межфазной прочности составляет 64.3 ± 8,7 МПа.

В соответствии с данными, полученными СЭМ (рисунок 49), механизм разрушения данной системы также является адгезионным.

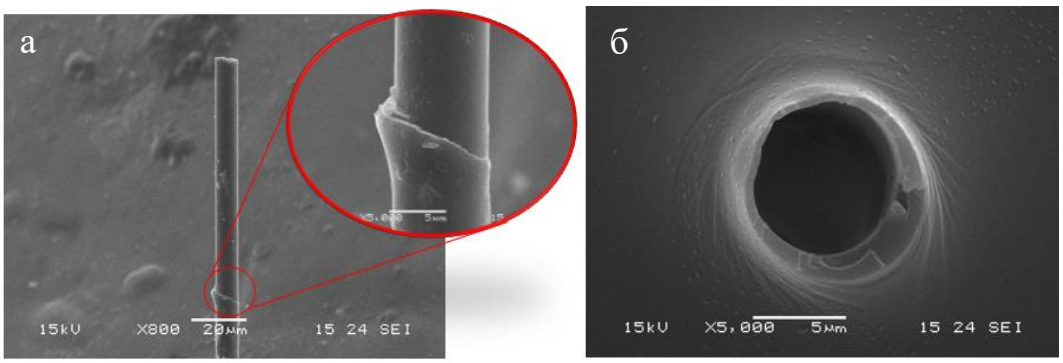
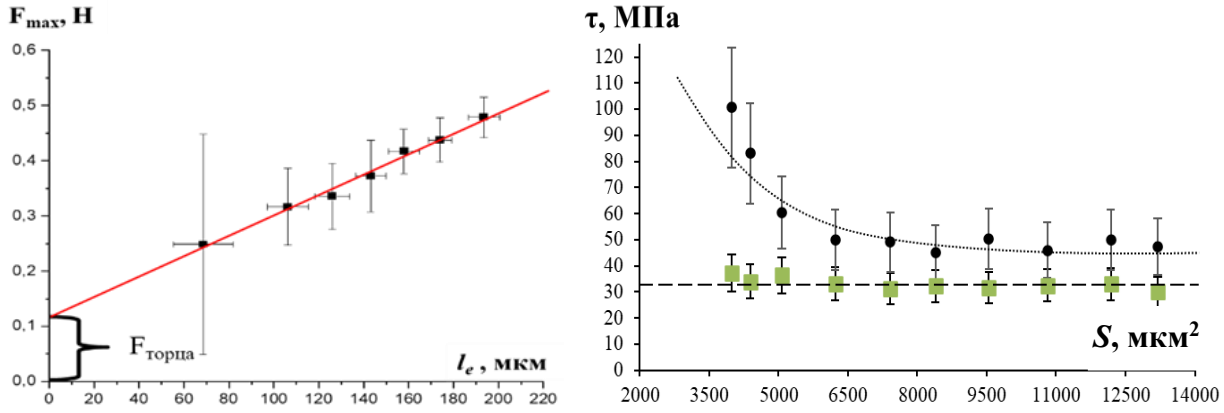


Рисунок 49 – СЭМ-изображения извлеченных стеклянных волокон из эпоксидной матрицы

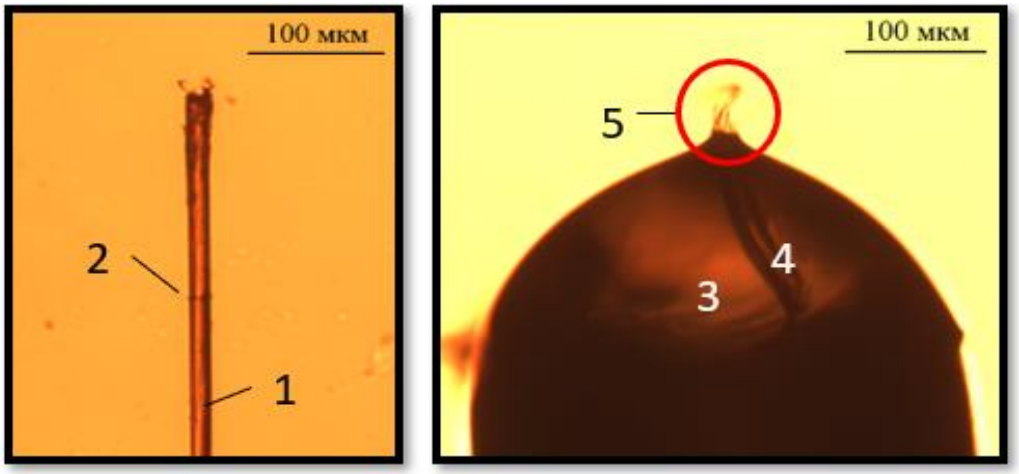
Результаты, полученные для систем с арамидным волокном, сильно отличаются от данных, установленных ранее для других систем (рисунок 50). Прежде всего следует выделить значительный разброс значений при малых глубинах погружения (рисунок 50а). Это объясняется тем, что арамидное волокно склонно к фибриллированию (расщеплению) при резке, вследствие чего на его торце формируется развитая удельная поверхность.



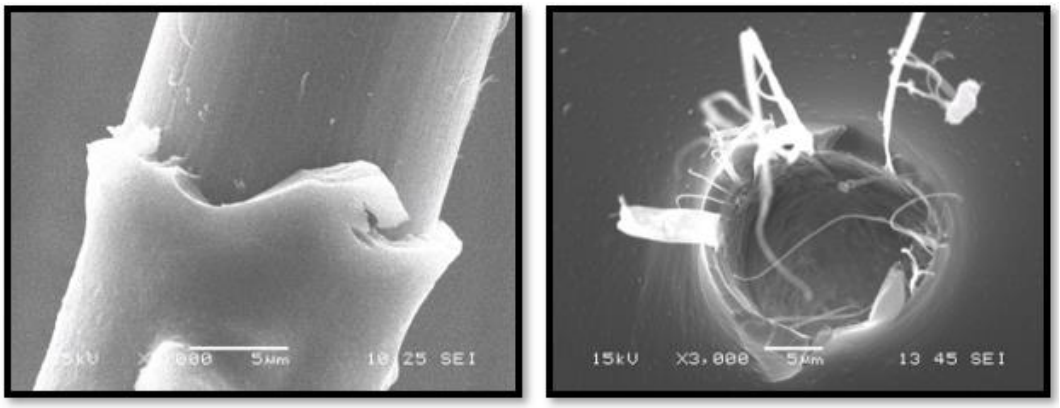
а б

Рисунок 50 – Графики зависимости прикладываемой нагрузки от глубины погружения (а) и адгезионной прочности от площади адгезионного контакта (б) для адгезионной системы «АВ – эпоксидная матрица»

Адгезионная прочность соединения «арамидное волокно–эпоксидная матрица» (рисунок 50а) составляет 32,2 ± 6,1 МПа. По результатам микроскопических исследований было обнаружено присутствие остатков арамидного волокна в матрице (рисунок 51).



а



б

Рисунок 51 – Изображения после извлечения, полученные оптическим микроскопом (а): 1 – волокно; 2 – мениск; 3 – капля; 4 – оттиск волокна (полый канал); 5 – остатки оболочки волокна; и сканирующей электронной микроскопией (б)

Согласно литературным данным [181], арамидные волокна характеризуются структурой типа «ядро–оболочка», то есть обладают внешним более аморфным слоем и внутренним – более кристаллическим. Внешний слой обычно имеет толщину, не превышающую 1 мкм. На рисунке 52 более подробно показаны особенности изменения морфологии поверхности исследуемого волокна до и после его извлечения из матрицы.

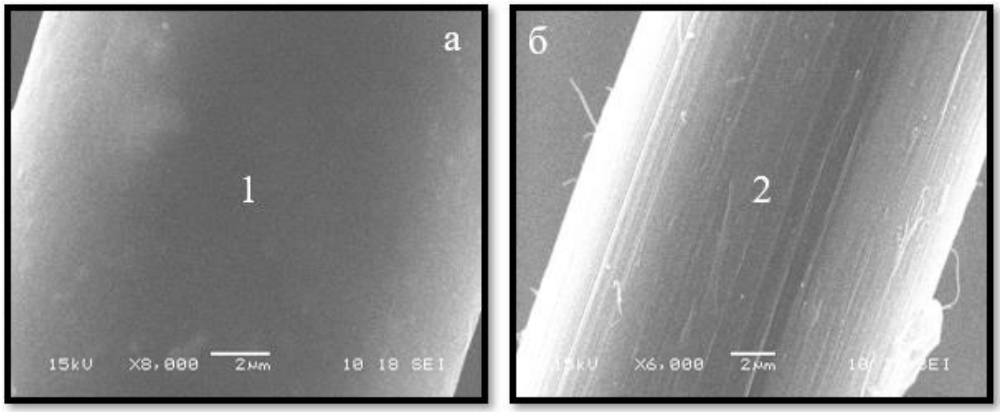


Рисунок 52 – СЭМ-изображения поверхности волокна до (а) и после (б) извлечения: 1 – оболочка; 2 – ядро

Наблюдаемое изменение морфологии поверхности связано с расслоением поверхностного слоя арамидного волокна при его извлечении из матрицы. Таким образом, в силу строения типа «ядро–оболочка» арамидного волокна, наличие его фрагментов на поверхности матрицы после извлечения свидетельствует о когезионно-адгезионном механизме разрушения адгезионного соединения.

3.2.4. Влияние плазмохимического воздействия на прочность межфазного взаимодействия

С целью обеспечения образования прочной адгезионной связи на межфазной границе ПКМ волокна зачастую подвергаются модификации поверхности физическими или химическими способами. Как правило, это нанесение различных покрытий (аппретов) или активация поверхности воздействием различных окислителей. Следствием такой обработки является изменение удельной свободной поверхностной энергии волокна и (или) концентрации кислородсодержащих функциональных групп на его поверхности. Таким образом, появляется необходимость оценки влияния модификации поверхности волокна или состава связующего на адгезионную прочность соединения «волокно–матрица».

В данной работе была установлена корреляция между изменением энергетических характеристик поверхности волокна и прочностью

адгезионного соединения «волокно–матрица» при активации поверхности УВ травлением в плазме воздушного разряда.

Влияние модификации на смачивание волокна тестовыми жидкостями представлено на рисунке 53 и в таблице 16.

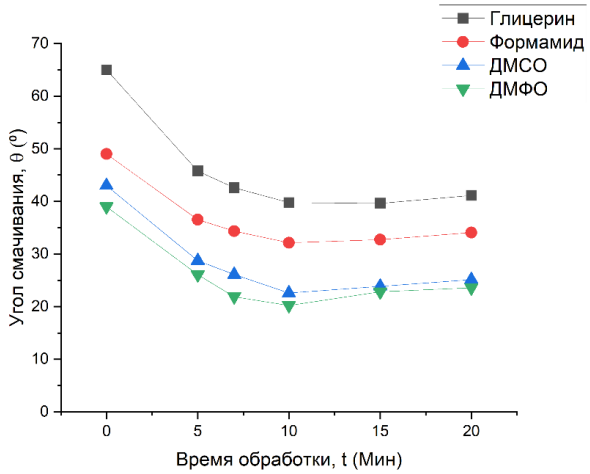


Рисунок 53 – Изменение контактного угла смачивания в зависимости от времени плазмохимической обработки

Таблица 16 – Краевые углы смачивания в соответствии с временем плазмохимической обработки

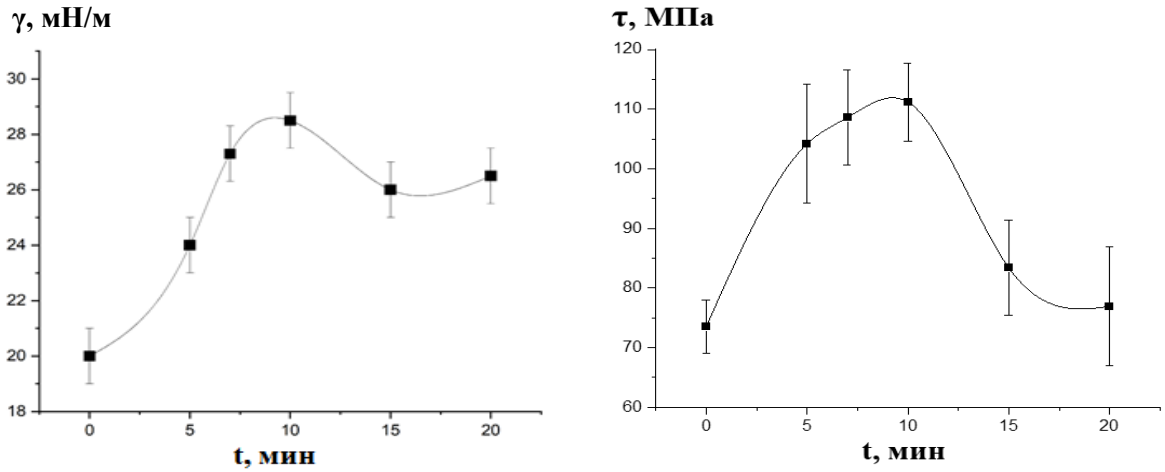
Наименование тестовой жидкости	Поверхностное натяжение, мДж/м^2	Время, мин					
		0	5	7	10	15	20
		Угол θ, º					
Глицерин	64,7	67	45	42	39	39	41
Формамид	52,2	51	36	34	32	32	34
ДМСО	43,6	43	28	26	22	23	25
ДМФА	35,3	38	26	21	20	22	23

В соответствии с полученными данными прослеживается тенденция уменьшения краевых углов смачивания при плазмохимической обработке моноволокна вплоть до 10-й минуты. Это свидетельствует об улучшении смачиваемости волокон.

Из полученных данных вычислены и представлены в таблице 17 и на рисунке 54а значения критического поверхностного натяжения смачивания обработанных в плазме УВ.

Таблица 17 – Значения критического поверхностного натяжения смачивания УВ от времени плазмохимической обработки

Время, мин	0	5	7	10	15	20
γ, мН/м	20	24,6	27,8	29.1	25,6	25,4



а б

Рисунок 54 – Изменение критического поверхностного натяжения смачивания (а) и межфазной прочности (б) в результате травления УВ в плазме кислородного разряда

Установлено, что при травлении в первые 10 минут происходит повышение энергетических характеристик за счет удаления замаслевателя, обнажения (развития) фибриллярной структуры и функционализации поверхности волокна кислородсодержащими группами. При этом адгезионная прочность в системе «волокно–матрица» увеличивается до 115 МПа (с учетом доверительного интервала). Следует отметить, что полученные значения локальной межфазной прочности превышают среднюю когезионную прочность матрицы (~100 МПа). Это не является ошибкой расчетов, так как локальные механические свойства граничного слоя могут значительно отличаться от усреднённых объёмных характеристик матрицы за счет формирования более плотной химической сетки и ориентационного эффекта. В литературе существуют как экспериментальные примеры превышений локальной межфазной прочности [143,144] над когезионной прочностью матрицы, так и подтвержденные методами компьютерного моделирования

[182,183]. Однако в этом случае механизм и характер разрушения межфазной границы должны претерпевать изменения, что и было обнаружено.

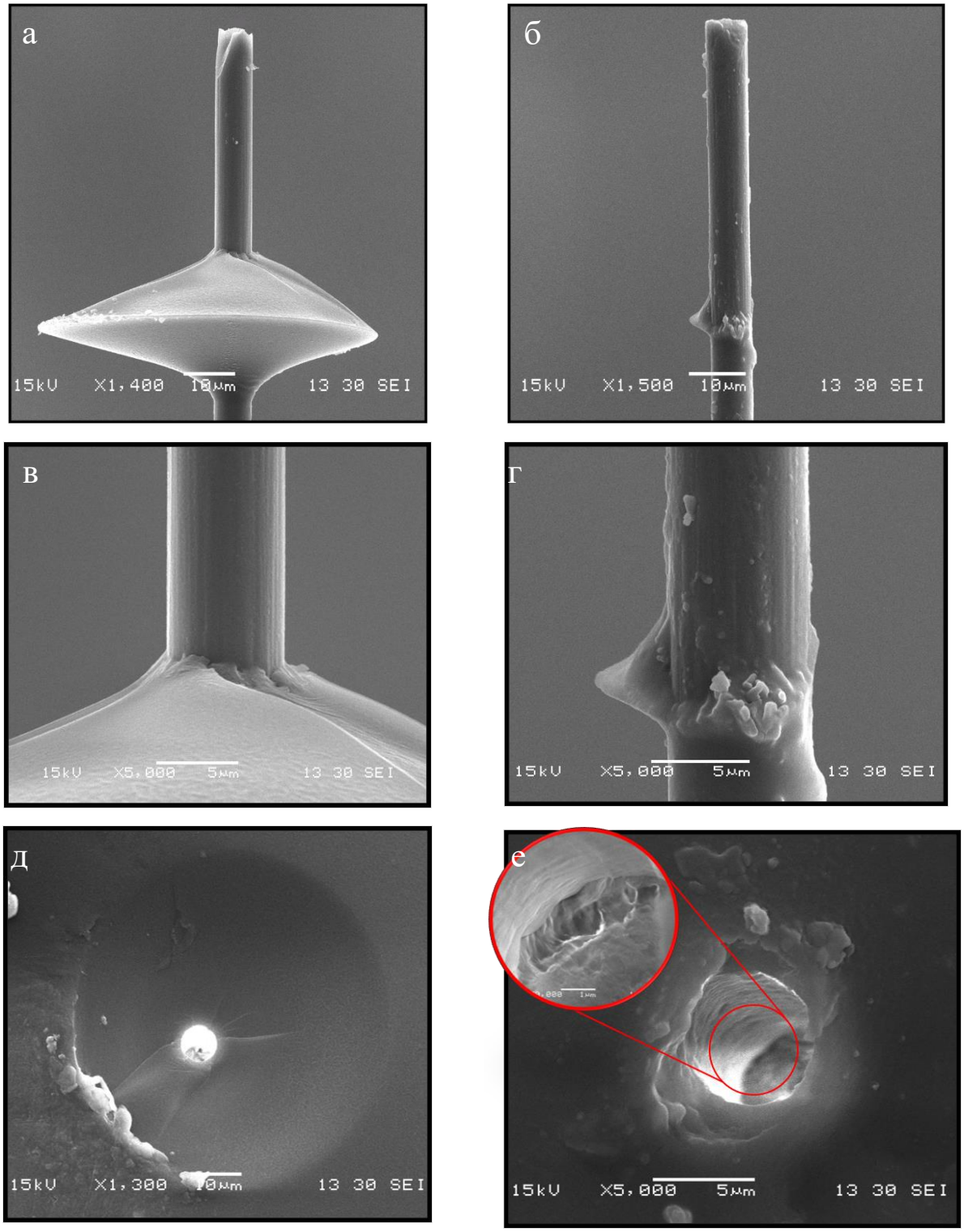


Рисунок 55 – СЭМ-микроизображения разрушения соединений УВ – эпоксидная матрица после плазмохимической модификации поверхности волокна: а – адгезионно-когезионное разрушение с конусом отрыва, б – адгезионно-когезионное разрушение с дроблением матрицы, в и г –

поверхность волокна и остатков матрицы после извлечения, д – конус отрыва матрицы и отверстие от извлеченного волокна, г – отверстие после извлечения волокна с признаками разрушения матричного канала при извлечении

На рисунке 55 показаны микрофотографии извлеченных волокон и матрицы после испытаний. Механизм разрушения данной системы сменился на адгезионно-когезионный, о чем свидетельствует фрагменты матрицы, оставшиеся на волокне после извлечения (рисунок 55а, в). При этом в зоне выхода волокна наблюдается конус отрыва (рисунок 55д), характерный для систем, в которых локальная адгезионная прочность межфазной границы превосходит когезионную прочность матрицы. Второй тип смешанного разрушения представлен на рисунках 55б, г, е. Он характеризуется локальным дроблением или крошением матрицы в зоне нагружения и повреждением стенок матричного канала при извлечении волокна из матрицы. В целом смешанный механизм разрушения наблюдается в тех случаях, когда прочность адгезионного взаимодействия превышает когезионную прочность матрицы. В этом случае нагрузке подвергается не только межфазная граница, но и прилегающий к ней граничный объем матрицы. В силу того, что граничный слой имеет более дефектную (рыхлую) структуру, зачастую он становится слабым местом, которое инициирует разрушение матрицы.

Изменение энергетических характеристик поверхности коррелируют с изменением морфологии поверхности волокна. На рисунке 56 видно, что через 5 минут травления слой замаслевателя не был полностью удален, однако, согласно данным РСМА, на его поверхности появились кислородсодержащие группы (рисунок 57), что увеличило полярную составляющую поверхностной энергии.

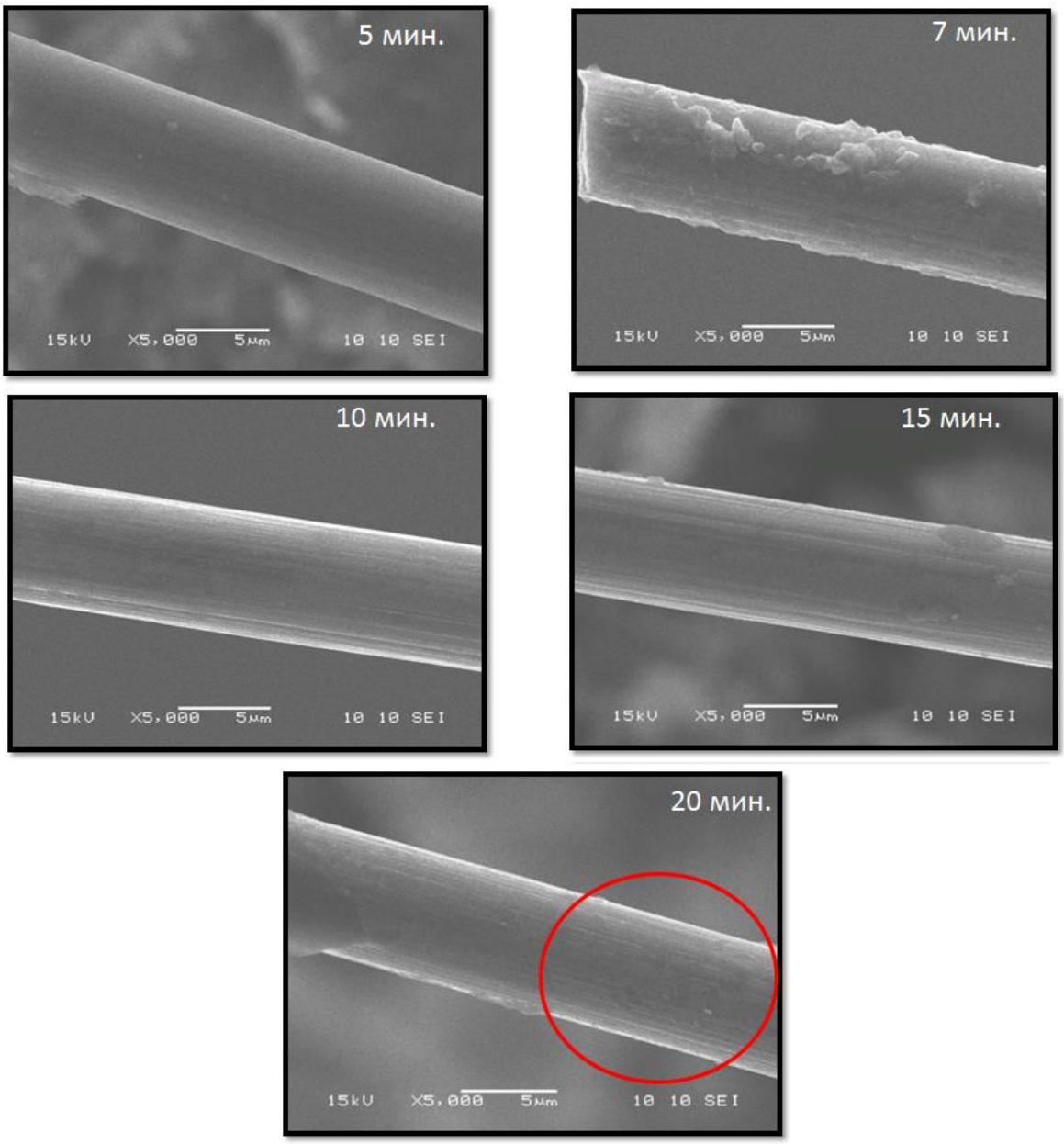


Рисунок 56 – СЭМ-изображения поверхности моноволокна после травления в плазме воздушного разряда. Время травления указано на микрофотографиях

После 7 минут обработки замаслеватель удален частично, и на поверхности волокна начинают появляться фибриллы. Через 10 минут травления на микрофотографии видно, что замаслеватель был полностью удален, при этом признаков деструкции самого волокна не наблюдается. При травлении в течение 15-20 минут фрагментарно фиксируются следы эрозии поверхностного слоя УВ. После 20-минутной обработки повреждения поверхностного слоя становятся выраженными.

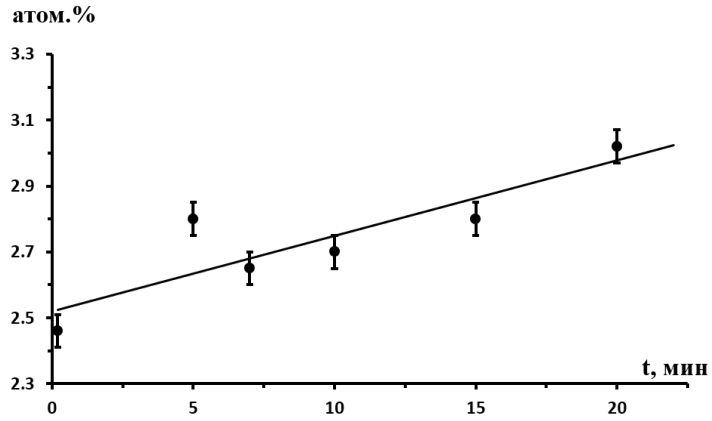


Рисунок 57 – Содержание атомов кислорода на поверхности УВ после плазмохимической обработке

Кроме того, было установлено, что продолжительное воздействие плазмы приводит к уменьшению радиуса волокна за счет окислительной эрозии поверхностного слоя (рисунок 58). Это вызывает увеличение дефектности поверхности волокна, а также снижение как его собственной прочности, так и прочности адгезионного соединения «волокно–матрица».

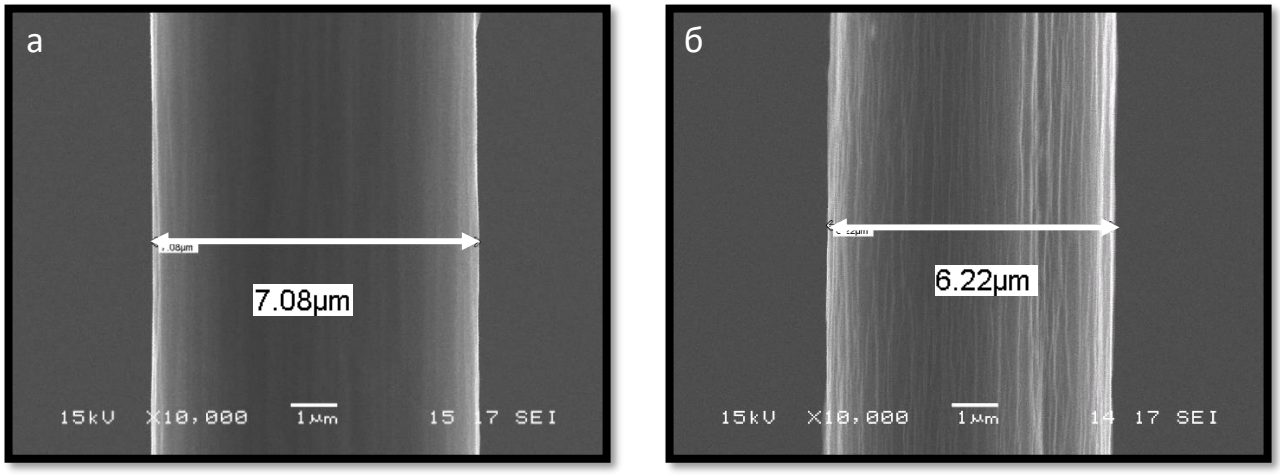


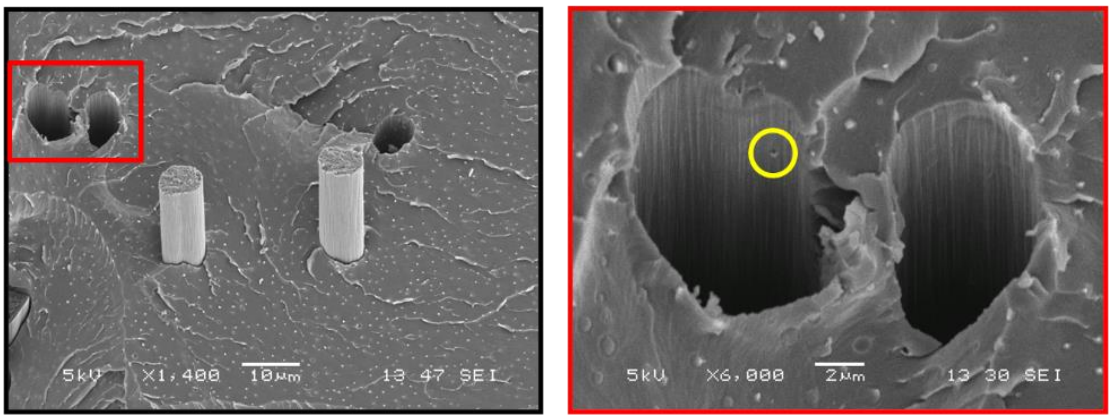
Рисунок 58 – Эрозия поверхностных слоев волокна вследствие плазмохимического воздействия: а – 0 минут воздействия диаметр волокна 7,08 мкм; б – 20 минут воздействия, диаметр волокна 6,22 мкм

3.3. Особенности формирования фазовой структуры в отверждающейся реакто-термопластичной системе с волокном

В литературном обзоре отмечалось, что при введении термопластичного модификатора в реактопластичную основу связующего в процессе

отверждения формируется гетерогенная матрица, с образованием одной из трех фазовых структур, морфология которых различается. В этой связи особый интерес представляет влияние волокнистого наполнителя на процессы структурообразование и формирование межфазной границы «волокно–матрица», а также на сдвиговую адгезионную прочность и механизмы управления фазовой организацией в граничном слое.

Образцы для микроскопических исследований представляли собой поверхность скола модельного слабоармированного композита. В стеклянной посуде последовательно смешивали и дегазировали компоненты связующего ЭД-20/ПСФ/ДДС в массовых соотношениях 100:10:30 мас.ч., 100:20:30 мас.ч. и 100:30:30 мас.ч. для получения структур типа «матрица-дисперсия», «взаимопроникающие фазы» и «матрица-дисперсия» с инверсией фаз соответственно. ПСФ растворяли в ЭД-20 при температуре 120°С и периодическом перемешивании, затем добавляли отвердитель ДДС и УВ. Отверждение проводили при 160°С; данный температурный режим был единым для всех исследованных систем.



а б

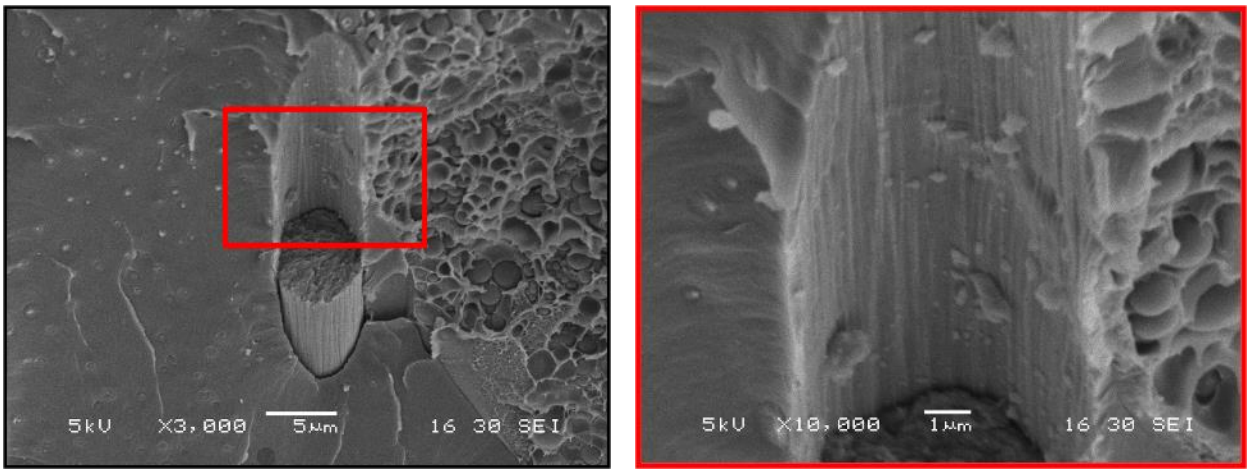
Рисунок 59 – СЭМ-микроизображения системы УВ/ЭД20-ПСФ с концентрацией ПСФ ~10 мас.ч.: а – общий вид, б – вырезка при большем увеличении

При добавлении 10 мас.ч. ПСФ получали структуры типа «матрица-дисперсия», где непрерывная фаза обогащена ЭД-20, а дисперсная – ПСФ

(рисунок 59). На сколах образца видно статистическое расположение и равномерное распределение частиц дисперсной фазы в объёме матрицы.

Обнаружено, что частицы дисперсные фазы практически не контактировали с поверхностью волокна. Выявлены лишь единичные случаи включений дисперсной фазы на межфазную границу (рисунок 59б, выделено кругом). Стоит отметить, что на оттисках УВ в матрице идентифицируется фибриллярная надмолекулярная структура волокна, что свидетельствует о хрупком адгезионном типе разрушения образца.

При добавлении 20 мас.ч. ПСФ была сформирована фазовая структура типа «взаимопроникающие фазы» (рисунок 60). Данный тип морфологии формируется в области обращения фаз и характеризуется сосуществованием протяженных фазовых областей, обогащенных эпоксидным связующим и термопластом соответственно.

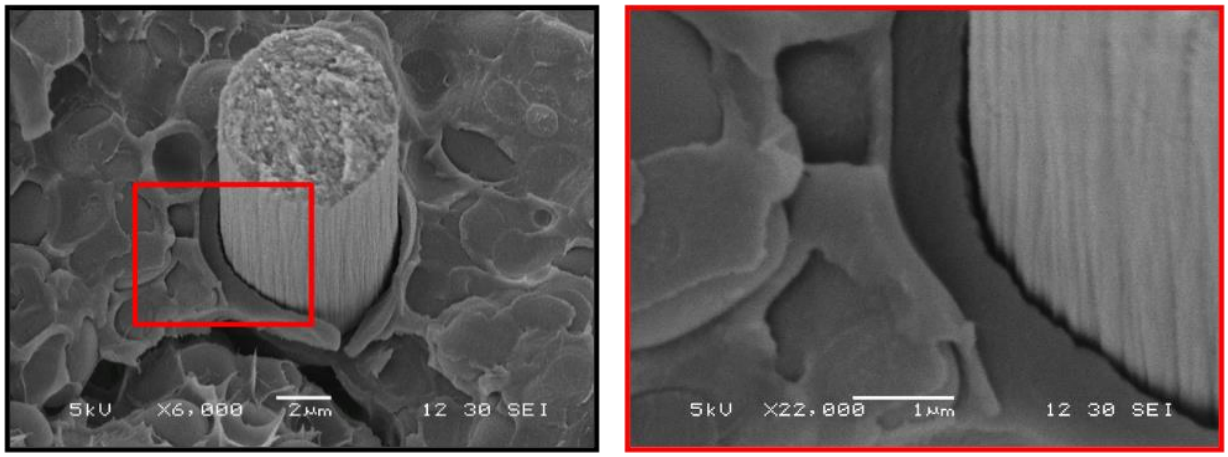


а б

Рисунок 60 – СЭМ-микроизображения системы УВ/ЭД20-ПСФ с концентрацией ПСФ ~20 мас.ч.: а – общий вид, б – вырезка при большем увеличении

Видно, что фазовая область, обогащенная модификатором, приближается к границе раздела с волокном (рисунок 60а), однако непрерывная фаза, обогащенная эпоксидным олигомером, формирует граничный слой, препятствующий непосредственному контакту термопласта с поверхностью волокна (рисунок 60б).

На микрофотографиях системы с фазовой структурой «матрица–дисперсия» с инверсией фаз, где непрерывная фаза обогащена ПСФ, а дисперсная – ЭД-20, граничный слой, препятствующий контакту обогащенной термопластом фазы с поверхностью волокна, проявляется более выражено (рисунок 61).



а б

Рисунок 61 – СЭМ-микроизображения системы УВ/ЭД20-ПСФ с концентрацией ПСФ ~30 мас.ч.: а – общий вид, б – вырезка при большем увеличении

Данные РСМА показали, что граничный слой, опоясывающий волокна, сформирован фазой, обогащенной эпоксидным олигомером, что подтверждается практически полным отсутствием в ней серы, входящей в состав ПСФ (рисунок 62, спектр 1).

Интенсивность характеристического излучения K_{α}-линии серы регистрируется в граничном слое лишь в следовых количествах – 0,34 мас%. Для подтверждения, на рисунке 62 (спектр 2) представлен спектр непрерывной фазы матрицы, обогащенной ПСФ, где содержание серы составляет 2,71 мас%.

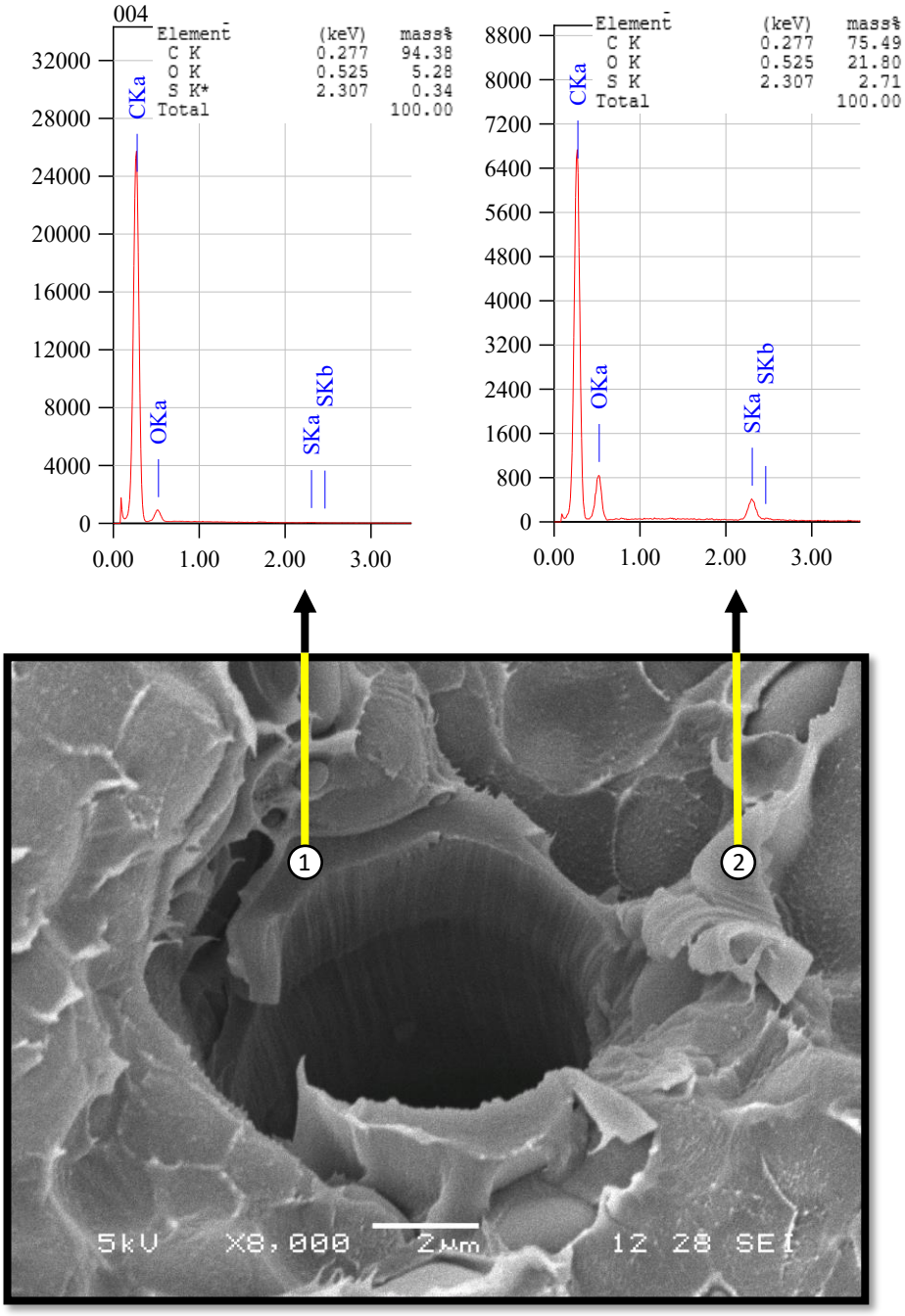


Рисунок 62 – Спектры РСМА граничного слоя (1) и непрерывной фазы, обогащенной ПСФ (2)

Формирование граничного слоя, обогащенного эпоксидным олигомером, происходит не только в системе с УВ, но и системах с другими армирующими наполнителям – СВ и АВ (рисунок 63). Толщина граничного слоя составляет 1-1,5 мкм вне зависимости от типа используемых волокон.

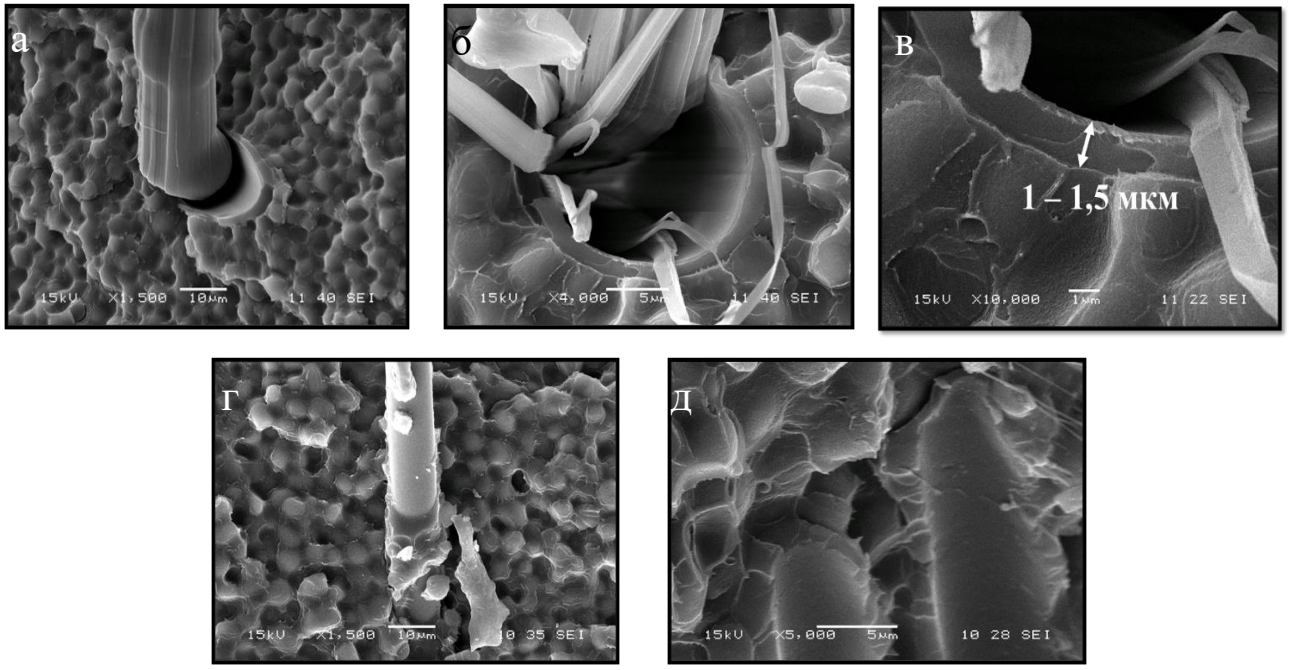


Рисунок 63 – СЭМ-изображения систем АВ (а, б, в) и СВ (г, д) – эпокси-полисульфоновая матрица. Концентрация ПСФ ~30 мас.ч.

В целях изучения механизма образования граничного слоя, обогащенного эпоксидным олигомером, были проведены *in situ* исследования формирования фазовой структуры в системе ЭД-20/ПСФ/ДДС в присутствии УВ методом оптической микроскопии с использованием термостатируемого столика Linkam LTS350.

3.4 Механизм регулирования фазовой структуры в присутствии армирующего наполнителя и ее влияние на прочностные свойства в системе волокно-матрица

Для проведения исследования была выбрана концентрация ПСФ 20 мас.ч., соответствующая формированию фазовой структуры типа «взаимопроникающие фазы». Температура эксперимента составляла 160°С. На рисунке 64 представлены микрофотографии этапов эволюции фазовой структуры. С начала фазового распада (рисунок 64а) до гелеобразования системы (рисунок 64е) прошло около 90 минут. Полученные видеоматериалы наглядно демонстрируют структурно-фазовые перестройки, приводящие к формированию граничного слоя, обогащенного эпоксидом, вдоль поверхности волокна.

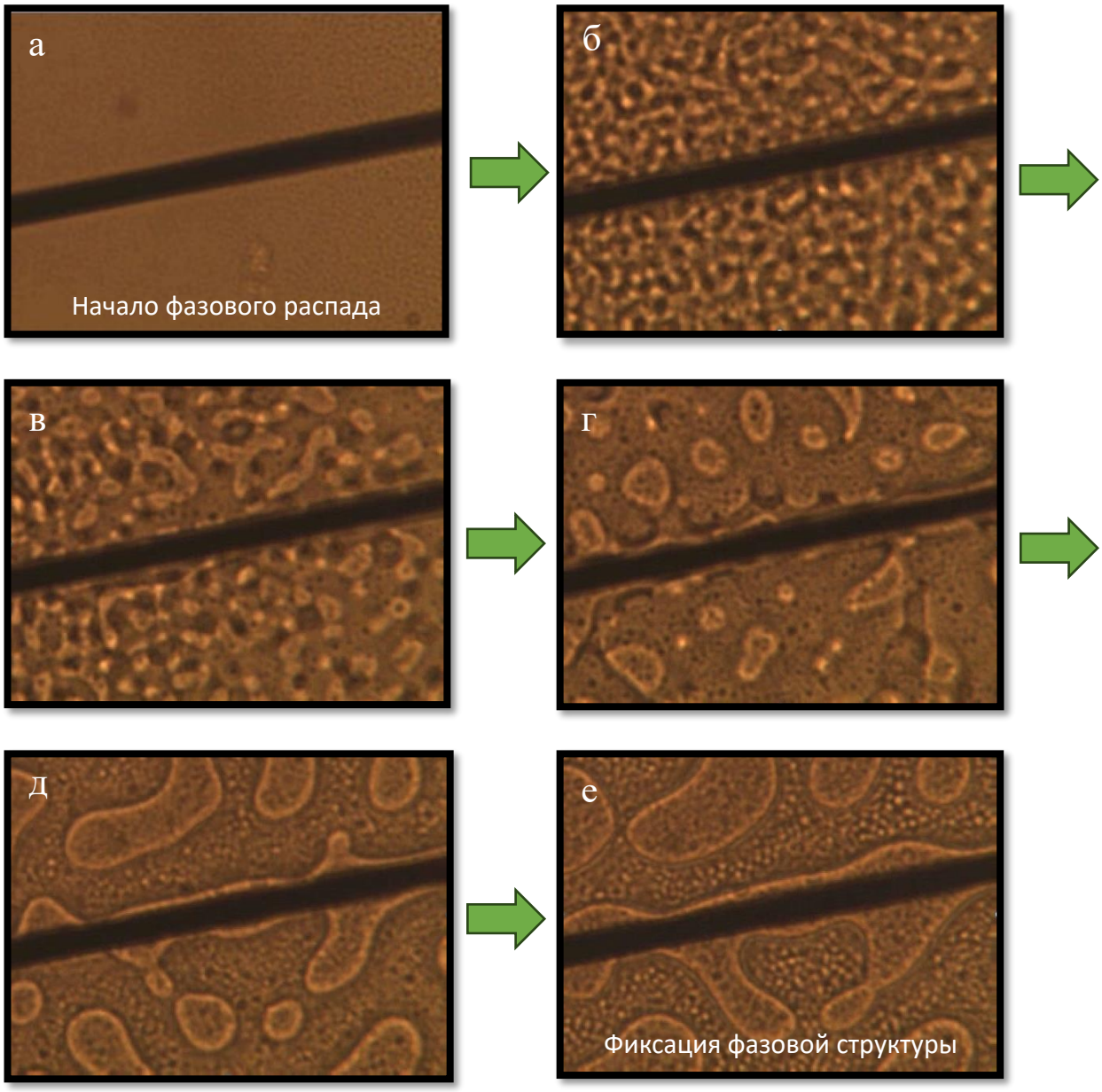


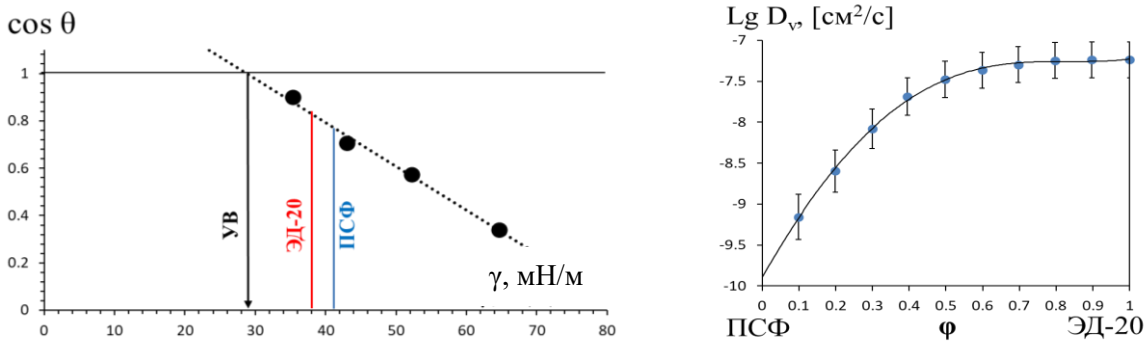
Рисунок 64 – Эволюция взаимопроникающей фазовой структуры в присутствии углеродного волокна *in situ*: а – через 30–35 мин после начала отверждения (начало фазового распада); б-д – 40–60 мин (наиболее активная стадия развития структуры); е – 85–90 мин (завершение формирования фазовой структуры)

Видно, что начало фазового распада гомогенной смеси (рисунок 64а) характеризуется появлением центров фазообразования (зародышей новой фазы) с последующим формированием протяженных фазовых областей (рисунок 64б, в). В процессе отверждения происходит коалесценция дисперсных частиц с образованием протяженных непрерывных структур, а

также изменение объемного соотношения фаз (рисунок 64г, д). Это связанно со смещением бинодали в процессе роста молекулярной массы при отверждении, что согласуется с закономерностями, описанными в работе [184]. Приближение системы к гелеобразованию вследствие снижения диффузионной подвижности компонентов из-за нарастания вязкости по мере роста степени конверсии эпоксидных групп приводит к вытеснению от межфазной границы с волокном непрерывной фазы, обогащенной полисульфоном (рисунок 64е). Данная фаза легко идентифицируется по наличию в ее объеме крупных (относительно второй непрерывной фазы) дисперсным частицам, обогащенных эпоксидным олигомером.

Таким образом, *in situ* в процессе отверждения эпоксиполисульфоновой системы экспериментально подтверждено формирование вокруг углеродного волокна непрерывной фазы, обогащенной эпоксидным связующим.

На рисунке 65а представлена диаграмма определения критического поверхностного натяжения смачивания УВ методом Зисмана с нанесенными на нее значениями удельных свободных поверхностных энергий ЭД-20 и ПСФ. Видно, что разница энергетических характеристик между УВ и ЭД-20 меньше, чем в случае пары УВ – ПСФ, что определяет лучшую смачиваемость волокон эпоксидом. На рисунке 65б дана концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системе ПСФ – ЭД-20 при температуре 160°С, полученная методом оптической интерферометрии.

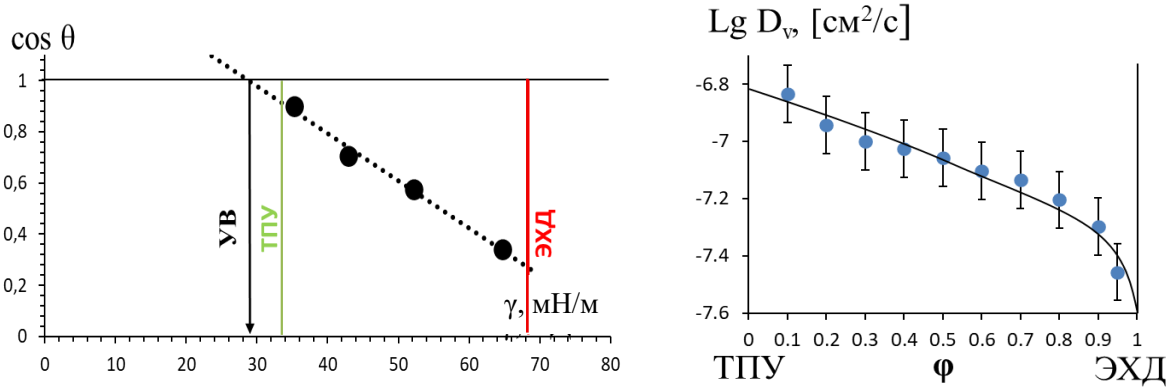


а б

Рисунок 65 – Диаграмма критического поверхностного натяжения смачивания УВ, ЭД-20 и ПСФ (а), концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии системы ПСФ – ЭД-20 при 160 °С (б)

Сравнение предельных коэффициентов взаимодиффузии показало, что молекулы эпоксидного олигомера на три порядка подвижнее молекул ПСФ. Это обеспечивает высокую скорость массопереноса в приграничной зоне и не препятствуют фазовым перестройкам при формировании граничного слоя, отделяющего волокно от основного объема гетерофазной матрицы.

Для проверки физико-химических факторов, определяющих механизм формирования непрерывного граничного слоя вокруг волокон при отверждении реактопласт-термопластичных связующих, использовали систему на основе хлорсодержащей эпоксидной смолы ЭХД, модифицированной термопластичным полиуретаном (ТПУ) и армированной УВ. Идея подтверждения предложенной выше гипотезы – формирования вокруг волокна фазы, обогащенной компонентом с наиболее близкими к волокну энергетическими характеристиками поверхности, – состояла выборе термопластичного модификатора, поверхностная энергия которого ниже, чем у эпоксидной основы системы (рисунок 66а). Замена смолы ЭД-20 на смолу ЭХД, содержащую атомы хлора, обусловлена необходимостью идентификации состава фаз методом РСМА по $К_{\alpha}$-линии хлора.



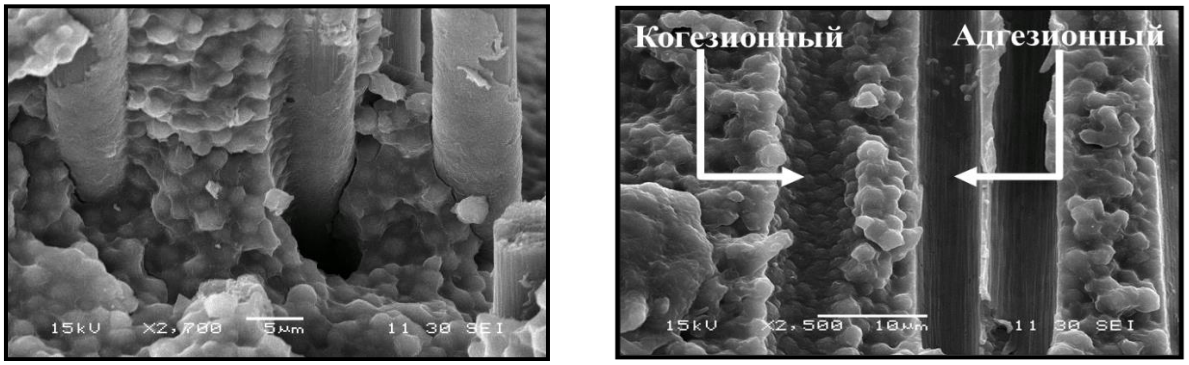
а б

Рисунок 66 – Диаграмма критического поверхностного натяжения смачивания УВ, ЭХД и ТПУ (а), концентрационная зависимость коэффициентов взаимодиффузии системы ТПУ – ЭХД при 160 °С (б)

Из представленных диаграмм видно, что разность энергетических характеристик между УВ и ТПУ значительно меньше, чем в случае УВ и ЭХД.

Кроме того, коэффициент самодиффузии ТПУ почти на порядок выше, чем у ЭХД.

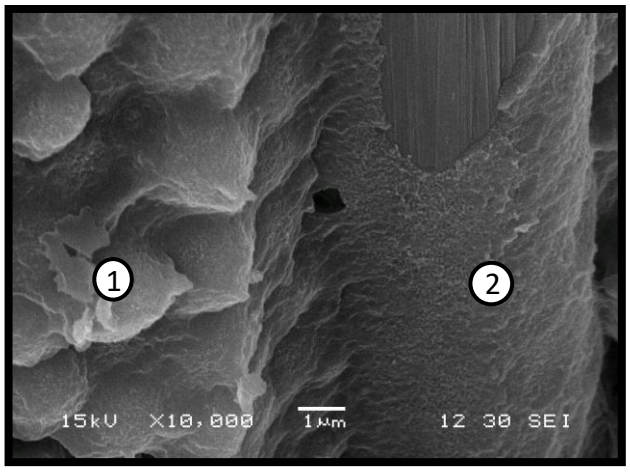
Микрофотографии (рисунки 67а,б) и данные РСМА фазовой структуры поверхности скола (рисунок 68) показали, что вокруг волокон формируется непрерывный фазовый слой, обогащенный термопластичным полиуретаном.



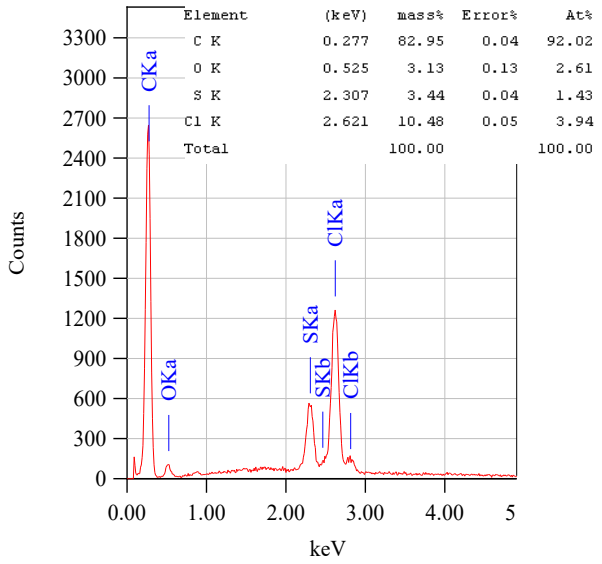
а б

Рисунок 67 – СЭМ-изображения поверхности разрушения системы УВ/ЭХД-ТПУ-ДДС с типом фазовой структуры «матрица-дисперсия» с инверсией фаз: (а) общий вид; (б) смешанный тип разрушения

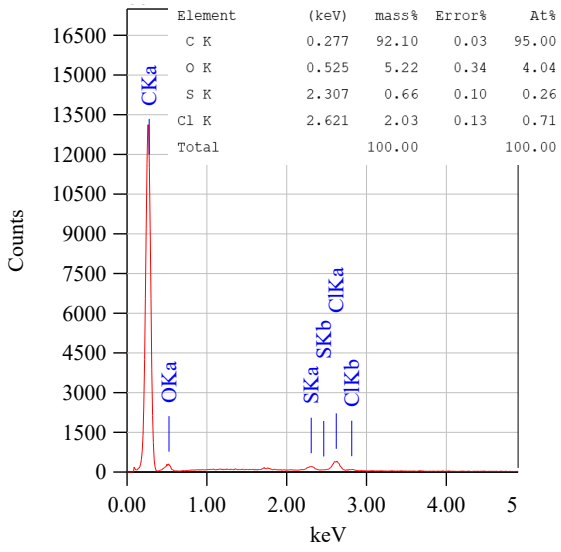
Этот факт подтверждается соотношением интенсивностей K_α-линий хлора, серы и кислорода в характеристическом рентгеновском спектре (рисунок 68, спектры 1 и 2).



а



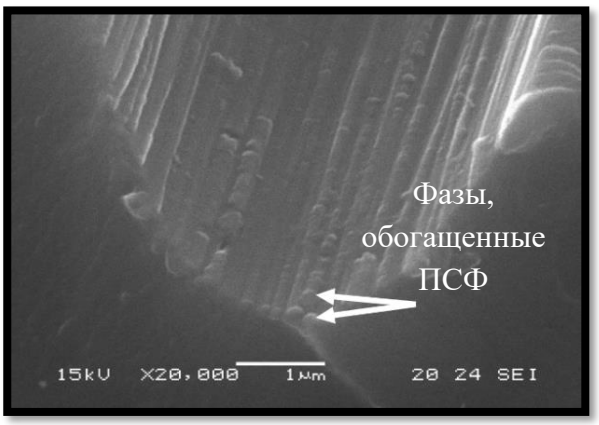
б



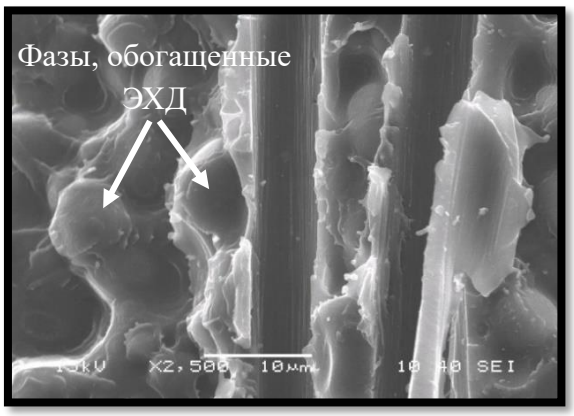
в

Рисунок 68 – Данные РСМА системы УВ/ЭХД-ТПУ-ДДС: (а) – общий вид поверхности скола, цифрами 1 и 2 показаны точки проведения спектрального анализа, где (б) спектр матрицы, (в) спектр волокна с переходным слоем

Исследование систем на основе ЭХД и ПСФ в соотношении 100:10 мас.ч. и 100:30 мас.ч. (для формирования фазовых структур типа «матрица-дисперсия» и «матрица-дисперсия» с инверсией фаз соответственно) наглядно подтверждают сделанные выше выводы о влиянии энергетических характеристик исходных компонентов на морфологию граничного слоя, формирующуюся вокруг волокон при отверждении.



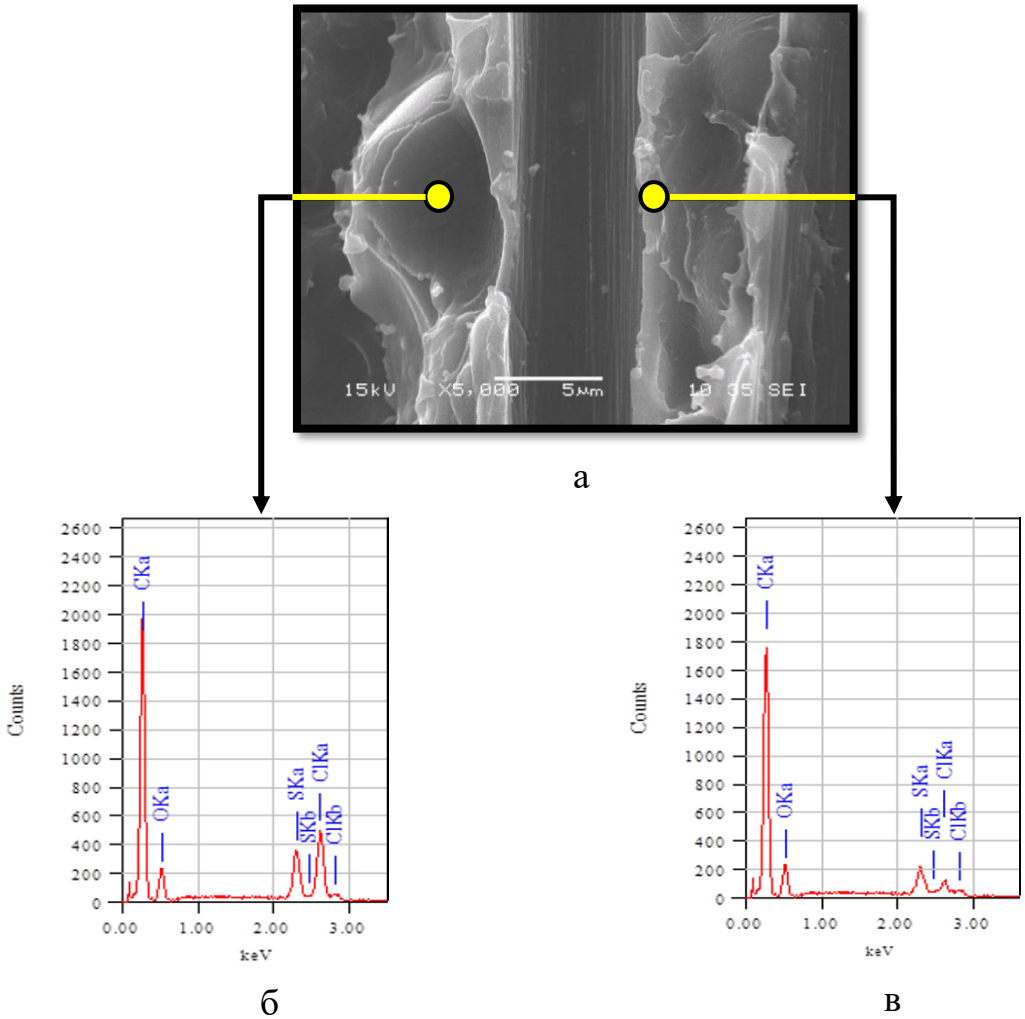
а



б

Рисунок 69 – СЭМ-изображения поверхности разрушения системы УВ/ЭХД-ПСФ-ДДС с типами фазовой структуры «матрица-дисперсия» прямая (а) и с инверсией фаз (б)

На рисунке 69 представлены микрофолографии поверхности разрушения модифицированной полисульфоном эпоксидной матрицы в области углеродных волокон для системы УВ/ЭХД-ПСФ-ДДС. Установлено, что при формировании фазовой структуры типа «матрица-дисперсия», где дисперсная фаза обогащена ПСФ (10 мас.ч.) на межфазную границу с волокном выходит отдельные частицы термопласта (рисунок 69а, некоторые из них обозначены стрелками). При увеличении концентрации ПСФ до 30 мас.ч. происходит инверсия фаз с формированием крупной дисперсных фаз, обогащенных ЭХД (рисунок 69б), что подтверждается данными РСМА (рисунок 70).



а

б в

Рисунок 70 – Данные РСМА: (а) система УВ/ЭХД-ПСФ-ДДС с концентрацией ПСФ 30 мас.ч.; (б) спектр дисперсной фазы, обогащенной ЭХД; (в) спектр волокна с переходным слоем

Важно, что при этом, как и в случае системы, модифицированной ТПУ, на межфазную границу с волокном выходит непрерывная фаза, обогащенная термопластом. Отметим, что принципиальным различием систем, модифицированных ТПУ и ПСФ, является разница в коэффициентах диффузии компонентов относительно эпоксидного олигомера. В вышерассмотренных системах (ЭД-20/ПСФ и ЭХД/ТПУ), выходящая на межфазную границу с волокном фаза была обогащена компонентом, характеризующимся не только более низким поверхностным натяжением, но и более высокой молекулярной подвижностью по сравнению со вторым компонентом ($D_{v\ ЭД\text{-}20} = 10^{-7,6}$ см^2/сек и $D_{v\ ТПУ} = 10^{-6,8}$ см^2/сек). Это вносило неопределенность в выявление истинных физико-химических причин формирования фазовой архитектуры вблизи армирующего элемента. В системе ЭХД/ПСФ молекулярная подвижность ПСФ (10^{-10} см^2/сек) значительно ниже коэффициента самодиффузии ЭХД ($10^{-7,6}$ см^2/сек), что, однако, не препятствует выходу в межфазную область с волокном фазы, обогащенной ПСФ, вне зависимости от типа формирующейся фазовой структуры. Этот факт делает соотношение энергетических характеристик поверхности компонентов смесевой реакционноспособной системы определяющим фактором при формировании граничного слоя, обогащенного более низкоэнергетическим компонентом, поверхности раздела с волокном.

Схема, иллюстрирующая влияние энергетических характеристик компонентов отверждающейся бинарной системы «реактопласт – термопласт» на фазовую архитектуру в области армирующих элементов ПКМ, представлена на рисунке 71.

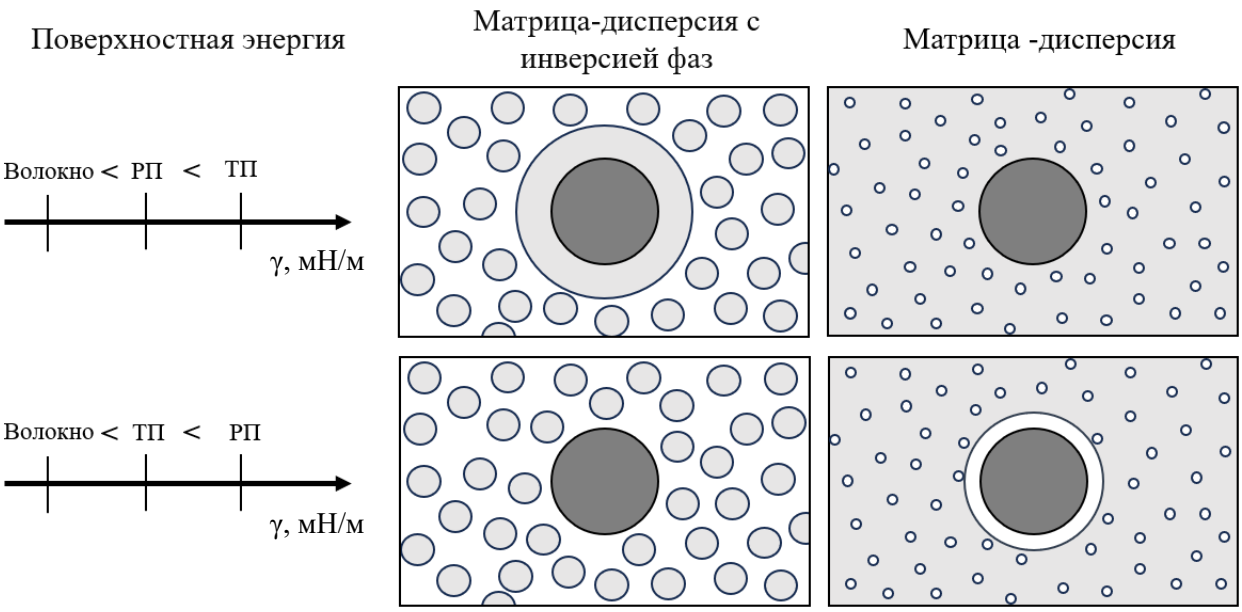


Рисунок 71 – Схема фазовой организации в межфазной с волокном области при различном соотношении значений поверхностной энергии компонентом по отношения к волокну в армированной бинарной отверждающейся системе. Темно серым цветом обозначено волокно, светло серым – фаза, обогащенная реактопластом (РП), белым – фаза, обогащенная термопластом (ТП)

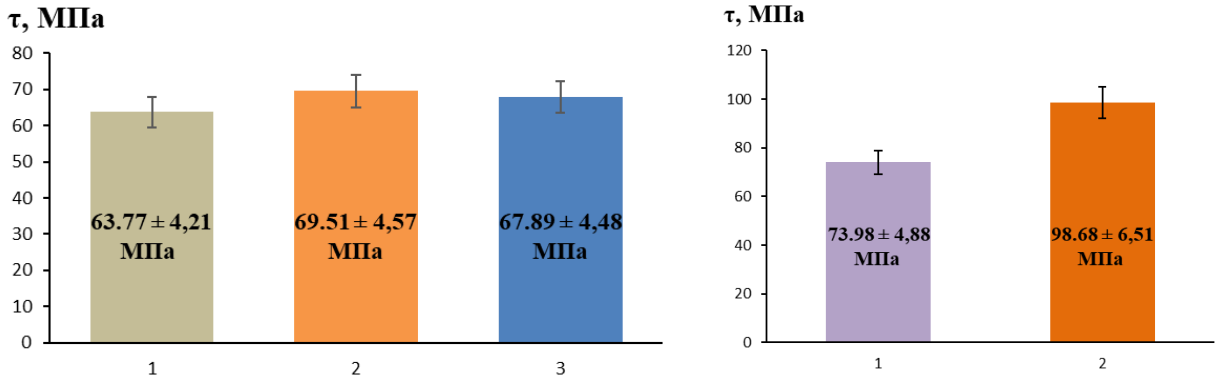
Таким образом, установлено, что основным физико-химическим фактором, определяющим состав непрерывной фазы, контактирующей с армирующим полимерную матрицу волокном, является соотношение поверхностных энергетических характеристик наполнителя и компонентов связующего. Диффузионная подвижность компонентов полимер-олигомерной системы не оказывает определяющего влияния на природу фазового состава в области межфазной границы «волокно–связующее», но оказывает существенное влияние при формировании конечных размеров фазовых доменов.

Следует отметить, что механизм разрушения элементарной ячейки композиционного материала сменился с адгезионного в системе УВ/ЭД20-ПСФ-ДДС на адгезионно-когезионный в системе УВ/ЭХД-ТПУ-ДДС (рисунок 67б). Это свидетельствует о возникновении более прочных межфазных связей

УВ с фазой, обогащенной ТПУ, по сравнению с фазой, обогащенной эпоксидным олигомером.

Данный экспериментальный факт, установленный на основе анализа СЭМ-изображений зон разрушения модельных систем, подтверждается результатами механических испытаний. Были проведены испытания на сдвиговую адгезионную прочность соединений при извлечении волокна из отвержденных эпоксидных связующих с разной концентрацией термопласта: 0, 10 и 30 мас.ч. для системы, модифицированной ПСФ и 0 и 50 мас.ч. для системы с ТПУ.

Из гистограмм, представленных на рисунке 72, видно, что в системах, модифицированных полисульфоном, вне зависимости от типа сформированной фазовой структуры локальная межфазная прочность остается постоянной в пределах погрешности измерений (рисунок 72а). Это обусловлено наличием вокруг волокна непрерывного граничного слоя, обогащенного эпоксидным олигомером. В то время как системы, модифицированные ТПУ, напротив, демонстрируют рост межфазной прочности при изменении фазовой структуры (рисунок 72б).



а б

Рисунок 72 – Локальная сдвиговая адгезионная прочность межфазной границы в системе «волокно-матрица»: (а) система УВ/ЭД20-ПСФ-ДДС, где 1 – УВ/ЭД20-ДДС, 2 - УВ/ЭД20-ПСФ (10 мас.ч.)-ДДС, 3 - УВ/ЭД20-ПСФ (30 мас.ч.)-ДДС; (б) система УВ/ЭХД-ТПУ-ДДС, где 1 – УВ/ЭХД-ДДС, 2 - УВ/ЭХД-ТПУ(50 мас.ч.)-ДДС

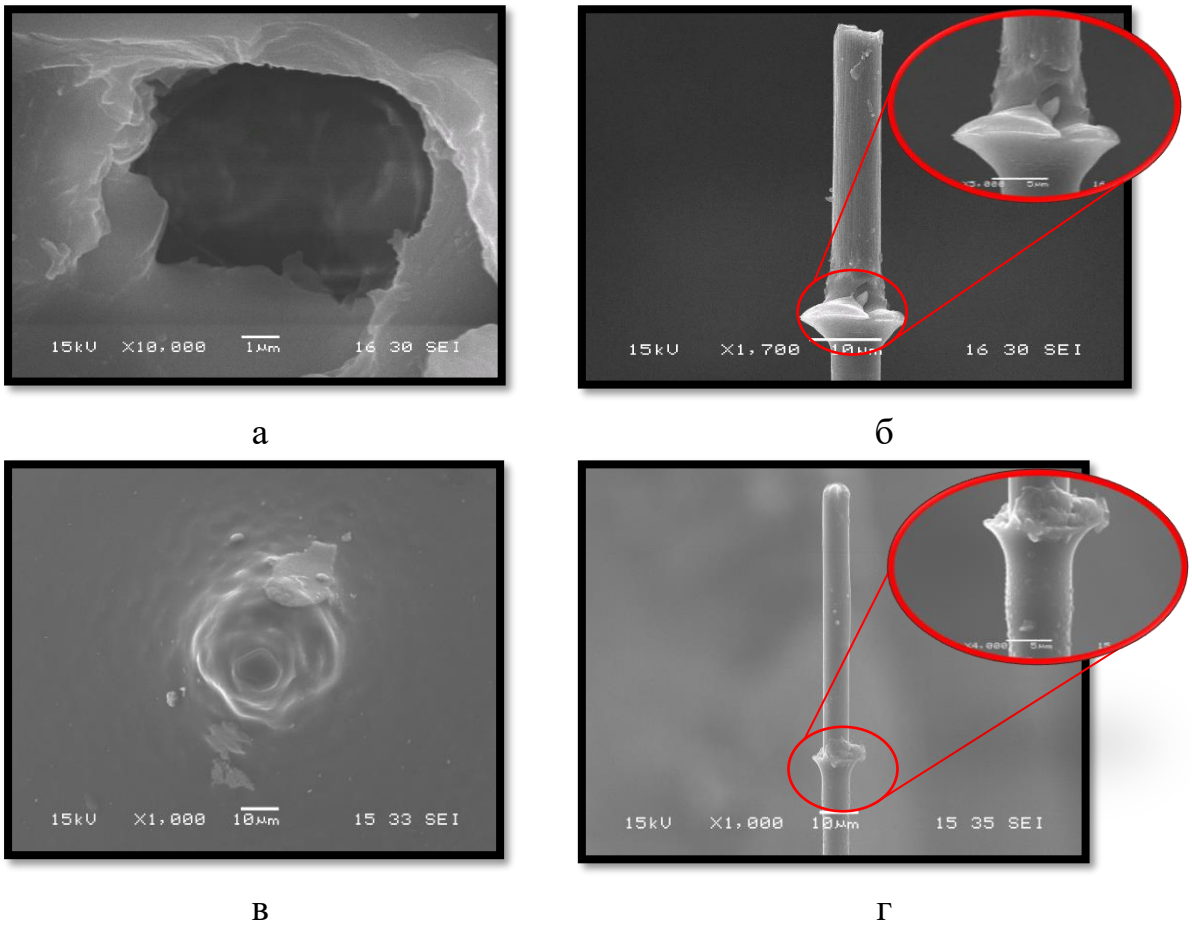


Рисунок 73 – СЭМ микрофотографии разрушения межфазной границы систем после извлечения волокна: (а) и (б) извлеченное УВ из матрицы ЭД-20/ПСФ/ДДС; (в) и (г) извлеченное УВ из матрицы ЭХД/ТПУ/ДДС

Изучение механизма разрушения исследованных образцов показало, что в системе, модифицированной ПСФ, на границе раздела с волокном происходит адгезионное разрушение соединения по хрупкому механизму, в то время как в системах, модифицированных ТПУ, фиксируется адгезионно-когезионный тип разрушения с пластическими деформациями (рисунок 73). Переход к смешанному механизму разрушения является следствием повышения адгезионной прочности соединения «волокно-матрица», что в свою очередь, способствует росту прочностных характеристик всего ПКМ.

Заключение

Разработаны и апробированы микромеханическая методика и комплекс формирования и испытания элементарной ячейки ПКМ, позволяющие определять локальную сдвиговую адгезионную прочность систем «волокно–матрица», а также оценивать энергетические характеристики поверхности компонентов адгезионных соединений. Показано, что пренебрежение краевыми эффектами при малых глубинах погружения волокон приводит к искусственному завышению локальной сдвиговой адгезионной прочности, и предложен способ их учета. Установлены особенности формирования фазовых структур гетерогенных матриц в присутствии армирующего наполнителя. Выявлен механизм управления фазовой структурой, индуцированной химической реакцией отверждения, на межфазной границе с наполнителем. Показано влияние энергетических характеристик исходных компонентов гетерофазной матрицы на локальную сдвиговую адгезионную прочность в системе «волокно–гетерофазная матрица».

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

1. Апробирована методика исследования адгезионных взаимодействий в системе «волокно–матрица» и реализующий ее современный микромеханический комплекс формирования и испытания адгезионных соединений «Drop-Sting test». Способ формирования элементарной ячейки ПКМ и микромеханический комплекс запатентованы.
2. Установлено, что без учета торцевой нагрузки при малых глубинах погружения расчетная сдвиговая адгезионная прочность оказывается искусственно завышенной.
3. Предложен способ учета торцевой нагрузки, позволяющий корректно определять локальную межфазную прочность системы в области малых глубин погружения волокна в связующее (<100 мкм).
4. Показано, что при фазовом распаде, индуцированном химической реакцией отверждения, на межфазной границе связующего с волокном локализуется непрерывная фаза, обогащенная реактопластом или

термопластом. В отдельных случаях она представляет собой слой толщиной около 1,5 мкм, нечувствительный к изменению концентрации компонентов в пределах одного типа фазовой структуры матрицы.

5. Установлено, что определяющим физико-химическим фактором, влияющим на состав непрерывной фазы на межфазной границе «волокно–связующее», является соотношение поверхностных энергетических характеристик компонентов.

6. Показано, что коэффициенты диффузии компонентов реактопласт-термопластичной матрицы не определяют тип фазовой структуры на границе с волокном, но оказывают влияние на размеры формирующихся фазовых доменов.

7. Показано, что управление фазовой структурой реактопласт-термопластичных систем на межфазной границе с волокном позволяет повысить прочность адгезионного соединения компонентов ПКМ и, как следствие, улучшить физико-механические свойства ПКМ.

Список литературы

1. Jones, R. M. Mechanics of composite materials / R. M. Jones. – 2nd ed. – Philadelphia : Taylor & Francis, 1999. – 519 p.

2. Bernal, S. A. Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites / S. A. Bernal [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2012. – Vol. 43. – P. 1919–1928.

3. Fleischmann, C. Polymers and dyes: developments and applications / C. Fleischmann, M. Lievenbrück, H. Ritter // Polymers. – 2015. – Vol. 7. – P. 717–746.

4. Gudonis, E. FRP reinforcement for concrete structures: state-of-the-art review of application and design / E. Gudonis [et al.] // Engineering Structures and Technologies. – 2013. – Vol. 5. – P. 147–158.

5. Altenbach, H. Classification of composite materials / H. Altenbach, J. Altenbach, W. Kissing // Mechanics of Composite Structural Elements. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2004. – P. 1–14.

6. Matthews, F. L. Composite materials: engineering and science / F. L. Matthews, R. D. Rawlings. – Cambridge : Woodhead Publishing, 1999. – 480 p.

7. Chawla, K. K. Composite materials / K. K. Chawla. – 4th ed. – New York : Springer, 2019. – 574 p.

8. Kelly, A. Comprehensive composite materials / A. Kelly, C. Zweben // Materials Today. – 1999. – Vol. 2. – P. 20–21.

9. Производство композитных материалов в России. Экономика, трудности и перспективы. – Текст : электронный // Композитный мир : научно-популярный журнал. – 2021. – 18 марта. – URL: https://compositeworld.ru/articles/market/id60535f4f937fe40013900a95 (дата обращения: 30.09.2023).

10. Российский рынок композитов показал рост / СПбПУ (Политех). – Текст : электронный // Naked Science : сетевое издание. – 2024. – 14 июня. – URL: https://naked-science.ru/article/column/rossijskij-rynok-kompozit (дата обращения: 27.01.2025).

11. Correia, J. R. Fibre-reinforced polymer (FRP) composites / J. R. Correia // Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design / eds.: M. C. Gonçalves, F. Margarido. – Cham : Springer International Publishing, 2015. – P. 501–556.
12. Keller, T. Use of fibre reinforced polymers in bridge construction / T. Keller. – Zurich : International Association for Bridge and Structural Engineering, 2003. – 131 p.
13. Connolly, M. Pultruding polyurethane composite profiles: practical guidelines for injection box design, component metering equipment and processing / M. Connolly [et al.] // Proceedings of Composites 2005 – ACMA. – 2005. – Текст : электронный // ResearchGate : [сайт]. – URL: https://www.researchgate.net/publication/228684319_Processing_and_characterization_of_pultruded_polyurethane_composites (дата обращения: 03.11.2026).
14. Drzal, L. T. The role of the fiber-matrix interphase on composite properties / L. T. Drzal // Vacuum. – 1990. – Vol. 41. – P. 1615–1618.
15. Mallick, P. K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design / P. K. Mallick. – 3rd ed. – Boca Raton : CRC Press, 2007. – 638 p.
16. Roy, A. Engineered interfaces in fiber reinforced composites / A. Roy // Materials Today. – 1999. – Vol. 2. – P. 22.
17. Gand, A. K. Civil and structural engineering applications, recent trends, research and developments on pultruded fiber reinforced polymer closed sections: a review / A. K. Gand, T.-M. Chan, J. T. Mottram // Frontiers of Structural and Civil Engineering. – 2013. – Vol. 7. – P. 227–244.
18. Panthapulakkal, S. Natural fiber and hybrid fiber thermoplastic composites: advancements in lightweighting applications / S. Panthapulakkal, L. C. Raghunanan, M. Sain [et al.] // Green Composites: Waste and Nature Based Materials for a Sustainable Future / eds.: C. Baillie, R. Jayasinghe. – 2nd ed. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2017. – P. 39–72.
19. Nair, A. B. Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements / A. B. Nair, R. Joseph // Chemistry, Manufacture and

Applications of Natural Rubber / eds.: S. Kohjiya, Y. Ikeda. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2014. – P. 249–283.
20. Agarwal, B. D. Analysis and performance of fiber composites / B. D. Agarwal, L. J. Broutman, K. Chandrashekhara. – 4th ed. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2017. – 576 p.
21. Dixit, S. Natural fibre reinforced polymer composite materials – a review / S. Dixit [et al.] // Polymers from Renewable Resources. – 2017. – Vol. 8. – P. 71–78.
22. Kumar, A. D. T. Tensile and impact properties of jute/glass and jute/carbon fiber reinforced polypropylene / A. D. T. Kumar, K. V. Prasad, R. P. S. Rao // Journal of Polymer & Composites. – 2016. – Vol. 4, No 3. – P. 35–39.
23. Shakir Abbood, I. Properties evaluation of fiber reinforced polymers and their constituent materials used in structures – a review / I. Shakir Abbood [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 43. – P. 1003–1008.
24. Rajak, D. K. Fiber-reinforced polymer composites: manufacturing, properties, and applications / D. K. Rajak [et al.] // Polymers. – 2019. – Vol. 11. – Art. 1667.
25. Tanzi, M. C. Foundations of biomaterials engineering / M. C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani. – London : Academic Press, 2019. – 572 p.
26. Manickam, G. Thermoelastic stability behavior of curvilinear fiber-reinforced composite laminates with different boundary conditions / G. Manickam [et al.] // Polymer Composites. – 2019. – Vol. 40, No. 7. – P. 2876–2890.
27. Kelly, J. Uniaxial tensile behavior of sheet molded composite car hoods with different fibre contents under quasi-static strain rates / J. Kelly, M. Mohammadi // Mechanics Research Communications. – 2018. – Vol. 87. – P. 42–52.
28. Каримов, И. Введение в композиционные материалы / И. Каримов. – Текст : электронный // Детали машин : электронный учебный курс. – Уфа. – URL: https://detalmach.ru/composit2.htm (дата обращения: 22.05.2025).
29. Горбаткина, Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер – волокно / Ю. А. Горбаткина. – М. : Химия, 1987. – 269 с.

30. Ahmed, A. A review on durability of fiber reinforced polymer (FRP) bars reinforced seawater sea sand concrete / A. Ahmed [et al.] // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 256. – Art. 119484.
31. Бахарева, В. Е. Высокопрочные стеклопластики для арктического машиностроения / В. Е. Бахарева, А. С. Орыщенко. – СПб. : Профессионал, 2017. – 224 с.
32. Зеленский, Э. С. Армированные пластики и современные конструкционные материалы / Э. С. Зеленский [и др.] // Российский химический журнал. – 2001. – Т. 45, № 2. – С. 56–74.
33. Ushioda, K. Advances in research on deformation and recrystallization for the development of high-functional steels / K. Ushioda // Science and Technology of Advanced Materials. – 2020. – Vol. 21, No. 1. – P. 29–42.
34. Tetelman, A. S. Fracture processes in fiber composite materials / A. S. Tetelman // Composite Materials: Testing and Design. – Philadelphia : ASTM International, 1969. – P. 473–502.
35. Herráez, M. Strength and toughness of structural fibres for composite material reinforcement / M. Herráez [et al.] // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2016. – Vol. 374, No. 2074. – Art. 20150274.
36. Михеев, П. В. Применение негауссовых распределений вероятности для описания свойств высокопрочных волокон / П. В. Михеев, А. К. Лебедев, Л. Р. Борисова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2025. – Т. 91, № 6. – С. 81–88.
37. Shen, J. From several Puck-like inter-fiber failure criteria to longitudinal compressive failure: an extension and application for UD composites / J. Shen, Z. Liu, J. Guo // Polymers. – 2025. – Vol. 17, no. 12. – Art. 1613.
38. Filippatos, A. Influence of gradual damage on the structural dynamic behaviour of composite rotors: simulation assessment / A. Filippatos, A. Langkamp, M. Gude // Materials. – 2018. – Vol. 11, No. 12. – Art. 2453.

39. Wagner, W. Evolution of failure mechanisms in composite shell structures using different models / W. Wagner, F. Gruttmann // Multiscale Modeling of Heterogeneous Structures / eds.: J. Sorić, P. Wriggers, O. Allix. – Cham : Springer International Publishing, 2018. – P. 3–21.
40. Chang, S.-H. Measurement of rock fracture toughness under modes I and II and mixed-mode conditions by using disc-type specimen / S.-H. Chang, C.-I. Lee, S. Jeon // Engineering Geology. – 2002. – Vol. 66, No. 1/2. – P. 79–97.
41. Nasser, J. Artificial neural networks and phenomenological degradation models for fatigue damage tracking and life prediction in laser induced graphene interlayered fiberglass composites / J. Nasser, L. Groo, H. Sodano // Smart Materials and Structures. – 2021. – Vol. 30, No. 8. – Art. 085010.
42. Mikheyev, P. V. Effect of splitting of polymer fibers on the strength of unidirectional composites / P. V. Mikheyev, A. A. Berlin // Mechanics of Composite Materials. – 2019. – Vol. 55, No. 2. – P. 267–274.
43. Arteiro, A. Thin-ply polymer composite materials: a review / A. Arteiro [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2020. – Vol. 132. – Art. 105777.
44. Borg, C. An introduction to spread tow reinforcements: part 1 – manufacture and properties / C. Borg // Reinforced Plastics. – 2015. – Vol. 59, No. 4. – P. 194–198.
45. Park, S. Carbon fiber tow spreading technology and mechanical properties of laminate composites / S. Park [et al.] // Composites Research. – 2015. – Vol. 28, No. 5. – P. 249–253.
46. El-Dessouky, H. M. Spread tow technology for ultra lightweight CFRP composites: potential and possibilities / H. M. El-Dessouky // Advanced Composite Materials: Properties and Applications / ed. by E. Bafekrpour. – Warsaw : De Gruyter Open Poland, 2017. – P. 323–348.
47. Zheng, K. Mechanical properties of thin-ply composites based on acoustic emission technology / K. Zheng [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 4. – Art. 913.

48. Loukil, M. S. Thermal and mechanical cycling of thin-ply composites for cryogenic applications / M. S. Loukil, J. Xu, E. Marklund [et al.]. – Текст : электронный // 34th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS 2024), Florence, Italy, 9–13 September 2024 : conference proceedings / eds.: E. Carrera, S. Bagassi, M. Petrolo. – Florence : International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS), 2024. – P. 3–13.

49. Cugnoni, J. Towards aerospace grade thin-ply composites: effect of ply thickness, fibre, matrix and interlayer toughening on strength and damage tolerance / J. Cugnoni [et al.] // Composites Science and Technology. – 2018. – Vol. 168. – P. 467–477.

50. Sihn, S. Experimental studies of thin-ply laminated composites / S. Sihn [et al.] // Composites Science and Technology. – 2007. – Vol. 67, No. 6. – P. 996–1008.

51. Tariq, M. Fatigue behavior of thin-ply carbon composites: an experimental and numerical investigation : doctoral thesis / M. Tariq. – Hannover : Leibniz Universität Hannover, 2025. – 159 p.

52. Amacher, R. Thin ply composites: experimental characterization and modeling of size-effects / R. Amacher [et al.] // Composites Science and Technology. – 2014. – Vol. 101. – P. 121–132.

53. Amacher, R. Thin ply: from size-effect characterization to real life design / R. Amacher, W. Smith, C. Dransfeld [et al.]. – Текст : электронный // ResearchGate : [сайт]. – 2014. – URL: https://www.researchgate.net/publication/287232373_Thin_ply_From_size-effect_characterization_to_real_life_design (дата обращения: 30.10.2026).

54. Cameron, C. J. Bearing strength performance of mixed thin/thick-ply, quasi-isotropic composite laminates / C. J. Cameron [et al.] // Composite Structures. – 2021. – Vol. 261. – Art. 113312.

55. Suwarta, P. Pseudo-ductility of unidirectional thin-ply hybrid composites : doctoral thesis / P. Suwarta. – Bristol : University of Bristol, 2020. – 197 p.

56. Suwarta, P. Pseudo-ductile compressive behaviour of unidirectional thin-ply carbon/glass fibre-epoxy hybrid composites / P. Suwarta [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2025. – Vol. 195. – Art. 108877.
57. Prato, A. Post-impact behaviour of pseudo-ductile thin-ply angle-ply hybrid composites / A. Prato [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12, No. 4. – Art. 579.
58. Kötter, B. CFRP thin-ply fibre metal laminates: influences of ply thickness and metal layers on open hole tension and compression properties / B. Kötter [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, No. 4. – Art. 910.
59. Tang, L. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix / L. Tang, J. L. Kardos // Polymer Composites. – 1997. – Vol. 18, No. 1. – P. 100–113.
60. Данилова, С. Н. Износостойкие полимерные композиционные материалы с улучшенным межфазовым взаимодействием в системе «Полимер – волокно» / С. Н. Данилова [и др.] // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова. – 2016. – № 3 (53). – С. 80–92.
61. Huang, J. Interphase in polymer nanocomposites / J. Huang, J. Zhou, M. Liu // JACS Au. – 2022. – Vol. 2, No. 2. – P. 280–291.
62. Sambale, A. K. Influence of the processing parameters on the fiber-matrix-interphase in short glass fiber-reinforced thermoplastics / A. K. Sambale, M. Schöneich, M. Stommel // Polymers. – 2017. – Vol. 9, No. 6. – Art. 221.
63. Горбаткина, Ю. А. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам / Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева. – М. : ТОРУС ПРЕСС, 2018. – 216 с.
64. Гриняева, Ю. В. Лагранжев формализм для анализа акустических свойств двухфазных композитных материалов с дефектными межфазными границами / Ю. В. Гриняева, Н. В. Чертова, Е. В. Шилько // Механика композитных материалов. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 649–674.
65. Баурова, Н. И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин : учебное пособие / Н. И. Баурова, В. А. Зорин. – М. : МАДИ, 2016. – 264 с.

66. Курбанов, М. А. Релаксационные, термические и межфазные эффекты в композитах полимер-сегнетопьезокерамика различной структуры / М. А. Курбанов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т. 53, № 8. – С. 1115–1120.
67. Khayal, O. Advancements in polymer composite structures / O. Khayal ; Nile Valley University. – Atbara : Nile Valley University, 2019. – 20 p.
68. Qian, H. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review / H. Qian [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20, No. 23. – P. 4735–4744.
69. Huang, S. Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials – a critical review / S. Huang [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 13. – P. 1441–1484.
70. Kim, S.-H. Interfacial behaviors of basalt fiber-reinforced polymeric composites: a short review / S.-H. Kim [et al.] // Advanced Fiber Materials. – 2022. – Vol. 4, No. 6. – P. 1414–1433.
71. Liu, F. Reviews on interfacial properties of the carbon fiber reinforced polymer composites / F. Liu, D. Wang, J. Liu [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1637. – Art. 012027.
72. Li, X. Unraveling bilayer interfacial features and their effects in polar polymer nanocomposites / X. Li, S. He, Y. Jiang [et al.] // Nature Communications. – 2023. – Vol. 14. – Art. 5707.
73. Buryan, O. K. Modeling of the interphase of polymer-matrix composites: determination of its structure and mechanical properties / O. K. Buryan, V. U. Novikov // Mechanics of Composite Materials. – 2002. – Vol. 38, No. 3. – P. 187–190.
74. Reifsnider, K. L. Modelling of the interphase in polymer-matrix composite material systems / K. L. Reifsnider // Composites. – 1994. – Vol. 25, No. 7. – P. 461–469.
75. Xu, W. Soft interphase volume fraction of composites containing arbitrarily shaped mono-/poly-disperse fillers: theoretical and numerical investigations / W. Xu, W. Wang, W. Guo [et al.] // Powder Technology. – 2023. – Vol. 424. – Art. 118556.

76. Andrade, J. D. Polymers have "intelligent" surfaces: polymer surface dynamics / J. D. Andrade // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 1994. – Vol. 5, No. 5. – P. 612–618.
77. Ishida, H. Structural gradient in the silane coupling agent layers and its influence on the mechanical and physical properties of composites / H. Ishida // Molecular Characterization of Composite Interfaces / eds.: H. Ishida, G. Kumar. – Boston, MA : Springer, 1985. – P. 25–50.
78. Thomason, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase / J. L. Thomason // Composites. – 1995. – Vol. 26, No. 7. – P. 487–498.
79. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
80. Hagita, K. Molecular dynamics simulations on epoxy/silica interfaces using stable atomic models of silica surfaces / K. Hagita, T. Miyata, H. Jinnai // Langmuir. – 2023. – Vol. 39, No. 20. – P. 7063–7078.
81. Benková, Z. Molecular dynamics simulations of poly(ethylene oxide) grafted onto silica immersed in melt of homopolymers / Z. Benková, M. N. D. S. Cordeiro // Langmuir. – 2015. – Vol. 31, No. 37. – P. 10254–10264.
82. Морозов, А. В. Влияние температуры и нагрузки на коэффициент трения между углеродными волокнами / А. В. Морозов, П. О. Буковский, А. К. Голубков // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – 2022. – № 2. – С. 32–39.
83. Johnston, J. P. Modeling the molecular structure of the carbon fiber/polymer interphase for multiscale analysis of composites / J. P. Johnston, B. Koo, N. Subramanian [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2017. – Vol. 111. – P. 27–36.
84. Demir, B. Design rules for enhanced interfacial shear response in functionalized carbon fiber epoxy composites / B. Demir, L. C. Henderson, T. R. Walsh // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9, No. 13. – P. 11846–11857.

85. Ma, L. Effects of bonding types of carbon fibers with branched polyethyleneimine on the interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites / L. Ma, L. Meng, G. Wu [et al.] // Composites Science and Technology. – 2015. – Vol. 117. – P. 289–297.
86. Xu, P. Evaluation of composite interfacial properties based on carbon fiber surface chemistry and topography: nanometer-scale wetting analysis using molecular dynamics simulation / P. Xu, Y. Yu, Z. Guo [et al.] // Composites Science and Technology. – 2019. – Vol. 171. – P. 252–260.
87. Zhou, Y. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: an overview / Y. Zhou, M. Fan, L. Chen // Composites Part B: Engineering. – 2016. – Vol. 101. – P. 31–45.
88. Shapagin, A. V. Regulation of a phase structure at the interface in epoxy–polysulfone systems / A. V. Shapagin, N. Yu. Budylin, A. E. Chalykh // Russian Chemical Bulletin. – 2018. – Vol. 67, No. 11. – P. 2172–2177.
89. Liu, H. Multiscale simulation study on the curing reaction and the network structure in a typical epoxy system / H. Liu, M. Li, Z.-Y. Lu [et al.] // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44, No. 21. – P. 8650–8660.
90. Li, M. Competition of diffusion and crosslink on the interphase region in carbon fiber/epoxy analyzed by multiscale simulations / M. Li, Y. Gu, Y. Li [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131, No. 6. – Art. 40032.
91. Park, B. Highly tunable interfacial adhesion of glass fiber by hybrid multilayers of graphene oxide and aramid nanofiber / B. Park, W. Lee, E. Lee [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7, No. 5. – P. 3329–3334.
92. Deng, S. Release of interfacial thermal stress and accompanying improvement of interfacial adhesion in carbon fiber reinforced epoxy resin composites: induced by diblock copolymers / S. Deng, X. Zhou, C. Fan [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2012. – Vol. 43, No. 6. – P. 990–996.
93. Xu, P. Enhanced interfacial and mechanical properties of high-modulus carbon fiber composites: establishing modulus intermediate layer between fiber and matrix

based on tailored-modulus epoxy / P. Xu, Y. Yu, D. Liu [et al.] // Composites Science and Technology. – 2018. – Vol. 163. – P. 26–33.
94. Cech, V. Plasma surface treatment and modification of glass fibers / V. Cech, R. Prikryl, R. Balkova [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2002. – Vol. 33, No. 10. – P. 1367–1372.
95. Finegan, I. C. Surface treatments for improving the mechanical properties of carbon nanofiber/thermoplastic composites / I. C. Finegan, G. G. Tibbetts, D. G. Glasgow [et al.] // Journal of Materials Science. – 2003. – Vol. 38, No. 16. – P. 3485–3490.
96. Li, J. Interfacial studies on the O3 modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites / J. Li // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255, No. 5. – P. 2822–2824.
97. Chen, Q. Grafting carbon nanotubes densely on carbon fibers by poly(propylene imine) for interfacial enhancement of carbon fiber composites / Q. Chen, Q. Peng, X. Zhao [et al.] // Carbon. – 2020. – Vol. 158. – P. 704–710.
98. Yu, J. The oxidation of carbon fibers through K2S2O8/AgNO3 system that preserves fiber tensile strength / J. Yu, L. Meng, D. Fan [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2014. – Vol. 60. – P. 261–267.
99. Zhang, H. Plasma-grafting polymerization on carbon fibers and its effect on their composite properties / H. Zhang, W. Li // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 356. – P. 492–498.
100. Sohbatzadeh, F. Surface modification of aramid yarn by atmospheric pressure plasma: reinforcement and floating properties / F. Sohbatzadeh, E. Shakerinasab, S. Mirzanejhad // Polymer Testing. – 2023. – Vol. 117. – Art. 107836.
101. Xie, J. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment / J. Xie, D. Xin, H. Cao [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 206, No. 2. – P. 191–201.
102. Yuan, X. Optimization of interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites via a modified polyacrylate emulsion sizing / X. Yuan, B. Zhu, X. Cai [et al.] // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 401. – P. 414–423.

103. Liu, F. Improved wettability and interfacial adhesion in carbon fibre/epoxy composites via an aqueous epoxy sizing agent / F. Liu, Z. Shi, Y. Dong // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – Vol. 112. – P. 337–345.
104. Shapagin, A. V. Epoxyorganosilane finishing compositions for fibrous fillers of thermosetting and thermoplastic binders / A. V. Shapagin, N. A. Gladkikh, A. A. Poteryaev [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14, No. 1. – Art. 59.
105. Ma, Y. Effect of polyurethane dispersion as surface treatment for carbon fabrics on mechanical properties of carbon/nylon composites / Y. Ma, T. Yokozeki, M. Ueda [et al.] // Composites Science and Technology. – 2017. – Vol. 151. – P. 268–281.
106. Xiao, C. Study on interfacial and mechanical improvement of carbon fiber/epoxy composites by depositing multi-walled carbon nanotubes on fibers / C. Xiao, Y. Tan, X. Wang [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2018. – Vol. 703. – P. 8–16.
107. Chen, J. Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface / J. Chen, K. Wang, Y. Zhao // Composites Science and Technology. – 2018. – Vol. 154. – P. 175–186.
108. Song, B. Graphitic carbon nitride (g-C3N4) interfacially strengthened carbon fiber epoxy composites / B. Song, T. Wang, H. Sun [et al.] // Composites Science and Technology. – 2018. – Vol. 167. – P. 515–521.
109. Jäger, M. Nano-enhanced interface in carbon fibre polymer composite using halloysite nanotubes / M. Jäger, O. Zabihi, M. Ahmadi [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – Vol. 109. – P. 115–123.
110. Reale Batista, M. D. Carbon fiber/epoxy matrix composite interphases modified with cellulose nanocrystals / M. D. Reale Batista, L. T. Drzal // Composites Science and Technology. – 2018. – Vol. 164. – P. 274–281.
111. Qin, W. Modifying the carbon fiber–epoxy matrix interphase with silicon dioxide nanoparticles / W. Qin, F. Vautard, P. Askeland [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, No. 4. – P. 2457–2465.

112. Wu, Q. Simultaneous improvement of interfacial strength and toughness between carbon fiber and epoxy by introducing amino functionalized ZrO2 on fiber surface / Q. Wu, R. Zhao, Q. Liu [et al.] // Materials & Design. – 2018. – Vol. 149. – P. 15–24.

113. Ma, L. Reinforcing carbon fiber epoxy composites with triazine derivatives functionalized graphene oxide modified sizing agent / L. Ma, Y. Zhu, P. Feng [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2019. – Vol. 176. – Art. 107078.

114. Felisberto, M. Carbon nanotubes grown on carbon fiber yarns by a low temperature CVD method: a significant enhancement of the interfacial adhesion between carbon fiber/epoxy matrix hierarchical composites / M. Felisberto, L. Tzounis, L. Sacco [et al.] // Composites Communications. – 2017. – Vol. 3. – P. 33–37.

115. Ramachandran, A. Modification of fibers and matrices in natural fiber reinforced polymer composites: a comprehensive review / A. Ramachandran, S. M. Rangappa, V. Kushvaha [et al.] // Macromolecular Rapid Communications. – 2022. – Vol. 43, No. 17. – Art. e2100862.

116. Musa, A. A. Nano-enhanced polymer composite materials: a review of current advancements and challenges / A. A. Musa, A. Bello, S. M. Adams [et al.] // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 7. – Art. 893.

117. Каблов, Е. Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице / Е. Н. Каблов, Л. В. Семенова, Г. Н. Петрова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, № 10. – С. 61–71.

118. Díez-Pascual, A. M. Nanoparticle Reinforced Polymers / A. M. Díez-Pascual. – Текст : электронный // Polymers. – 2019. – Vol. 11, No 4. – Art. 625.

119. Сопотов, Р. И. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов : дис. … канд. техн. наук : 05.17.06 / Сопотов Ростислав Игоревич. – М., 2016. – 191 с.

120. Солодилов, В. И. Композиционные материалы на основе полимерных матриц, модифицированных теплостойкими термопластами и наполнителями

разной природы / В. И. Солодилов, Р. А. Корохин, Ю. А. Горбаткина [и др.] // Русский инженер : сборник тезисов 2-го Всероссийского конгресса с международным участием, Москва, 30 октября – 1 ноября 2024 года / МГТУ им. Н. Э. Баумана. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2024. – С. 190–191.

121. Петрова, Т. В. Механизм разрушения эпоксидных матриц, модифицированных термопластом и активным разбавителем, и стеклопластиков на их основе при низкоскоростном ударе / Т. В. Петрова, И. В. Третьяков, Д. А. Булгаков [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2025. – № 1. – С. 8–17.

122. Пат. 2843846 Российская Федерация, МПК C08L 63/00, C08K 5/06, C08L 81/06, C08K 7/02. Препрег для армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью на основе гибридного эпоксидного связующего / Петрова Т. В., Солодилов В. И., Юрков Г. Ю. ; заявитель и патентообладатель Туяра Валерьевна Петрова [и др.]. – № 2024108505 ; заявл. 30.03.2024 ; опубл. 18.07.2025, Бюл. № 20.

123. Dzhangurazov, E. B. Fracture toughness of winding carbon plastics based on epoxy matrices and reinforced by polysulfone film / E. B. Dzhangurazov, T. V. Petrova, A. V. Shapagin [et al.] // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 2. – Art. 220.

124. Хасков, Е. В. Исследование процессов отверждения эпоксиаминных связующих, модифицированных термостойкими термопластами / Е. В. Хасков, И. Ю. Горбунова, С. В. Пошивайло [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 7 (256). – С. 90–93.

125. Бабин, А. Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения / А. Н. Бабин. – Текст : электронный // Труды ВИАМ. – 2013. – № 4. – С. 1–12.

126. Будылин, Н. Ю. Фазовые равновесия и взаимодиффузия в системах реактопласты – термопласты : дис. … канд. хим. наук : 02.00.04 / Будылин Никита Юрьевич. – М., 2014. – 134 с.

127. Trabal, G. G. Delamination toughening of composite laminates using weakening or toughening interlaminar patches to initiate multiple delaminations: a

numerical study / G. G. Trabal, B. L. V. Bak, B. Chen [et al.] // Engineering Fracture Mechanics. – 2022. – Vol. 273. – Art. 108730.
128. Qu, C.-B. Enhanced cryogenic mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy composites by introducing graphene oxide / C.-B. Qu, Y. Huang, F. Li [et al.] // Composites Communications. – 2020. – Vol. 22. – Art. 100480.
129. Zhang, Q. Influence of a liquid-like MWCNT reinforcement on interfacial and mechanical properties of carbon fiber filament winding composites / Q. Zhang, J. Wu, L. Gao [et al.] // Polymer. – 2016. – Vol. 90. – P. 193–203.
130. Yi, M. Flexible fiber-reinforced composites with improved interfacial adhesion by mussel-inspired polydopamine and poly(methyl methacrylate) coating / M. Yi, H. Sun, H. Zhang [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Vol. 58. – P. 742–749.
131. Zhou, J. Interfacial shear strength of microwave processed carbon fiber/epoxy composites characterized by an improved fiber-bundle pull-out test / J. Zhou, Y. Li, N. Li [et al.] // Composites Science and Technology. – 2016. – Vol. 133. – P. 173–183.
132. Zhamu, A. Experimental study on adhesion property of UHMWPE fiber/nano-epoxy by fiber bundle pull-out tests / A. Zhamu, W. H. Zhong, J. J. Stone // Composites Science and Technology. – 2006. – Vol. 66, No. 15. – P. 2736–2742.
133. Yue, C. Y. Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites / C. Y. Yue, K. Padmanabhan // Composites Part B: Engineering. – 1999. – Vol. 30, No. 2. – P. 205–217.
134. Qi, G. Estimation of aramid fiber/epoxy interfacial properties by fiber bundle tests and multiscale modeling considering the fiber skin/core structure / G. Qi, B. Zhang, S. Du [et al.] // Composite Structures. – 2017. – Vol. 167. – P. 1–10.
135. Котомин, С. В. Оценка адгезионной прочности связи волокно – термопластичная матрица методом петли / С. В. Котомин. – Текст : электронный // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2015. – № 5 (41). – С. 11.

136. Drescher, P. Strengthening fibre/matrix interphase by fibre surface modification and nanoparticle incorporation into the matrix / P. Drescher, M. Thomas, J. Borris [et al.] // Composites Science and Technology. – 2013. – Vol. 74. – P. 60–66.
137. Christensen, R. M. Mechanics of composite materials / R. M. Christensen. – New York : Wiley, 1979. – 348 p.
138. Tzounis, A. Mathematical investigation of interfacial property in fiber reinforced model composites / A. Tzounis, L. Gergidis, T. Matikas [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2012. – Vol. 43, No. 6. – P. 2605–2612.
139. Гуляев, А. И. Измерение адгезионной прочности «волокно – матрица» с применением наноиндентирования (обзор) / А. И. Гуляев // Труды ВИАМ. – 2019. – № 3 (75). – С. 68–78.
140. Dsouza, R. Experimental and numerical dataset of microbond test using optical fibres for strain / R. Dsouza, P. Antunes, M. Kakkonen [et al.] // Data in Brief. – 2020. – Vol. 31. – Art. 106017.
141. Kelly, A. Tensile properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum / A. Kelly, W. R. Tyson // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1965. – Vol. 13, No. 6. – P. 329–350.
142. Deng, S. Assessment of interfacial bonding between polymer threads and epoxy resin by transverse fibre bundle (TFB) tests / S. Deng, B. Qi, M. Hou [et al.] // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2009. – Vol. 40, No. 11. – P. 1698–1707.
143. A New Testing System to Determine the Fiber-Matrix Adhesion Strength by Means of Pull-Out Tests / S. Fliescher, E. Mäder, C. Scheffler [et al.] // SAMPE neXus 2021 : Conference Proceedings (Online, June 29 – July 1, 2021). – Diamond Bar : SAMPE, 2021.
144. Zhandarov, S. Why should the "alternative" method of estimating local interfacial shear strength in a pull-out test be preferred to other methods? / S. Zhandarov, E. Mäder, U. Gohs // Materials. – 2018. – Vol. 11, No. 12. – Art. 2406.
145. Measurement of interfacial shear strength by means of micromechanical single-fibre pull-out tests // Fraunhofer-Publica : [сайт]. – 2024. – URL:

https://publica.fraunhofer.de/entities/publication/7ed4cb4b-f161-41b1-92b5-76f6918f4840 (дата обращения: 03.11.2026).
146. Zhandarov, S. Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. Part I: matrix droplet in the shape of a spherical segment / S. Zhandarov, E. Mäder // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2013. – Vol. 27, No. 4. – P. 430–465.
147. Zhandarov, S. Indirect estimation of fiber/polymer bond strength and interfacial friction from maximum load values recorded in the microbond and pull-out tests. Part I: local bond strength / S. Zhandarov, E. Mäder, O. R. Yurkevich // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2002. – Vol. 16, No. 9. – P. 1171–1200.
148. Zhandarov, S. Indirect estimation of fiber/polymer bond strength and interfacial friction from maximum load values recorded in the microbond and pull-out tests. Part II: critical energy release rate / S. Zhandarov, E. Mäder // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2003. – Vol. 17, No. 7. – P. 967–980.
149. Pensalfini, M. Evaluation of global load sharing and shear-lag models to describe mechanical behavior in partially lacerated tendons / M. Pensalfini, S. Duenwald-Kuehl, J. Kondratko-Mittnacht [et al.] // Journal of Biomechanical Engineering. – 2014. – Vol. 136, No. 9. – Art. 091006.
150. Nairn, J. A. On the use of shear-lag methods for analysis of stress transfer in unidirectional composites / J. A. Nairn // Mechanics of Materials. – 1997. – Vol. 26, No. 1. – P. 63–80.
151. Khabaz, A. Experimental and numerical investigation of single fiber pull-out tests of steel macro-fiber and glass micro-fiber in a cementitious matrix / A. Khabaz // Journal of Testing and Evaluation. – 2022. – Vol. 50, No. 1. – P. 401–418.
152. Zhandarov, S. Peak force as function of the embedded length in pull-out and microbond tests: effect of specimen geometry / S. Zhandarov, E. Mäder // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2005. – Vol. 19, No. 10. – P. 817–855.
153. Zhandarov, S. Analysis of a pull-out test with real specimen geometry. Part II: the effect of meniscus / S. Zhandarov, E. Mäder // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2014. – Vol. 28, No. 1. – P. 65–84.

154. Yang, Q.-S. Size effects in the fiber pullout test / Q.-S. Yang, Q.-H. Qin, X.-R. Peng // Composite Structures. – 2003. – Vol. 61, No. 3. – P. 193–198.
155. Pradeep, K. Static pullout tests on retrofitted anchorage system in concrete using supplementary reinforcement / K. Pradeep, R. Kavirayan // Saudi Journal of Civil Engineering. – 2022. – Vol. 6, No. 4. – P. 79–94.
156. Haque, N. Visualizing fiber end geometry effects on stress distribution in composites using mechanophores / N. Haque, H. C. Chang, C.-C. Chang [et al.] // Soft Matter. – 2025. – Vol. 21, No. 4. – P. 573–584.
157. DiFrancia, C. The single fiber pull-out test: a study of fiber/matrix interactions : PhD diss. / Célene DiFrancia. – Blacksburg : Virginia Tech, 1992. – 181 p.
158. Gorbatkina, Yu. A. Variance of adhesive strength and fracture mechanism of fibre/matrix joints / Yu. A. Gorbatkina, V. G. Ivanova-Mumjieva // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2001. – Vol. 21, No. 1. – P. 41–48.
159. Marotzke, C. Interfacial crack propagation arising in single-fiber pull-out tests / C. Marotzke, L. Qiao // Composites Science and Technology. – 1997. – Vol. 57, No. 8. – P. 887–897.
160. Kasahara, S. Evaluation of interface properties of carbon fiber/resin using the full atomistic model considering the electric charge state / S. Kasahara, J. Koyanagi, K. Mori [et al.] // Advanced Composite Materials. – 2021. – Vol. 30, No. 2. – P. 164–175.
161. Koyanagi, J. Evaluation of mechanical properties of carbon fiber/polymer resin interface by molecular simulation / J. Koyanagi, N. Itano, M. Yamamoto [et al.] // Advanced Composite Materials. – 2019. – Vol. 28, No. 4. – P. 345–354.
162. Terazawa, R. Molecular dynamics simulation of weak bonds in carbon fiber reinforced plastic adhesive joints / R. Terazawa, A. Tamura, K. Kageyama [et al.] // Advanced Composite Materials. – 2021. – Vol. 30, No. 4. – P. 391–405.
163. Morimoto, T. Mechanism of weak bond formation in CFRP epoxy adhesion joints / T. Morimoto, A. Fujimoto, H. Katoh [et al.] // Advanced Composite Materials. – 2021. – Vol. 30, No. 5. – P. 497–509.

164. Зиновьев, А. В. Поверхностное модифицирование газоразделительных мембран из поливинилтриметилсилана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда : дис. канд. хим. наук : 1.4.7 / Зиновьев Александр Владимирович. – М., 2024. – 134 с.

165. Zhang, M. Construction and performance study of interface layer of carbon fiber/epoxy composites by electrostatic adsorption / M. Zhang, H. Wang, L. Shao [et al.] // Polymer Composites. – 2025. – Vol. 46, No. 3. – P. 3632–3641.

166. Aliyev, E. SI-ATRP polymer-functionalized graphene oxide for water vapor separation / E. Aliyev, S. Shishatskiy, C. Abetz [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2020. – Vol. 7, No. 15. – Art. 2000443.

167. Bhandavat, R. Synthesis of polymer-derived ceramic Si(B)CN-carbon nanotube composite by microwave-induced interfacial polarization / R. Bhandavat, W. Kuhn, E. Mansfield [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2012. – Vol. 4, No. 1. – P. 11–16.

168. Yao, H. Optimization of interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites via carbon nanotube sizing / H. Yao, X. Sui, Z. Zhao [et al.] // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 347. – P. 583–590.

169. Niu, Y.-F. Mechanical mapping of the interphase in carbon fiber reinforced poly(ether-ether-ketone) composites using peak force atomic force microscopy: interphase shrinkage under coupled ultraviolet and hydro-thermal exposure / Y.-F. Niu, Y. Yang, S. Gao [et al.] // Polymer Testing. – 2016. – Vol. 55. – P. 257–260.

170. Niu, Y.-F. Investigation of the interphase structures and properties of carbon fiber reinforced polymer composites exposed to hydrothermal treatments using peak force quantitative nanomechanics technique / Y.-F. Niu, Y. Yang, X.-R. Wang // Polymer Composites. – 2017. – Vol. 38, No. 11. – P. 2379–2386.

171. Lin, J. Two-stage interface enhancement of aramid fiber composites: establishment of hierarchical interphase with waterborne polyurethane sizing and oxazolidone-containing epoxy matrix / J. Lin, L. Wang, L. Liu [et al.] // Composites Science and Technology. – 2020. – Vol. 193. – Art. 108114.

172. Zisman, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution / W. A. Zisman // Contact Angle, Wettability, and Adhesion / American Chemical Society. – Washington, DC : American Chemical Society, 1964. – P. 1–51.
173. Пат. 2750491 Российская Федерация, МПК G01N 1/28. Способ создания тестовых образцов для проведения исследований прочности в системе моноволокно – полимерная матрица (Drop – Sting test) и устройство для создания тестовых образцов / Шапагин А. В., Черевинский А. П., Потеряев А. А., Будылин Н. Ю. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. – № 2020143122 ; заявл. 25.12.2020 ; опубл. 28.06.2021, Бюл. № 19.
174. Пат. 2835825 Российская Федерация, МПК G01N 1/28, G01N 3/02, G01N 19/04. Микромеханический комплекс создания и испытания адгезионных систем «моноволокно – матрица» и способ его применения / Черевинский А. П., Шапагин А. В. ; заявитель и патентообладатель Черевинский А. П., Шапагин А. В. – № 2024123614 ; заявл. 15.08.2024 ; опубл. 04.03.2025, Бюл. № 7.
175. ГОСТ 19170–2001. Стекловолокно. Ткань конструкционного назначения. Технические условия. – Взамен ГОСТ 19170–73 ; введ. 2002–10–01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 18 с.
176. Пахомов, К. С. Энергетические параметры поверхности арамидных волокон / К. С. Пахомов, Ю. В. Антипов, А. Е. Чалых [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 18. – С. 100–103.
177. Owens, D. K. Estimation of the surface free energy of polymers / D. K. Owens, R. C. Wendt // Journal of Applied Polymer Science. – 1969. – Vol. 13, No. 8. – P. 1741–1747.
178. Zhandarov, S. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters / S. Zhandarov, E. Mäder // Composites Science and Technology. – 2005. – Vol. 65, No. 2. – P. 149–160.

179. Horst, J. J. Fibre-matrix debonding stress analysis for short fibre-reinforced materials with matrix plasticity, finite element modelling and experimental verification / J. J. Horst, N. V. Salienko, J. L. Spoormaker // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 1998. – Vol. 29, No. 5. – P. 525–531.
180. Cox, H. L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials / H. L. Cox // British Journal of Applied Physics. – 1952. – Vol. 3, No. 3. – P. 72–79.
181. Chabi, S. Structure-mechanical property relations of skin-core regions of poly(p-phenylene terephthalamide) single fiber / S. Chabi, D. A. Dikin, J. Yin [et al.] // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – Art. 740.
182. Hoppe, L. Numerical simulation of fiber-matrix debonding in single fiber pull-out tests / L. Hoppe // GAMM Archive for Students. – 2020. – Vol. 2, No. 1. – P. 21–35.
183. Kononova, O. Numerical modeling of fiber pull-out micromechanics in concrete matrix composites / O. Kononova, V. Lusis, A. Galushchak [et al.] // Journal of Vibroengineering. – 2012. – Vol. 14, No. 4. – P. 1852–1861.
184. Plyusnina, I. O. Phase equilibria, diffusion and structure in the initial and cured polylactide – epoxy resin system / I. O. Plyusnina, U. V. Nikulova, A. V. Shapagin // Polymer. – 2025. – Vol. 336. – Art. 128866.