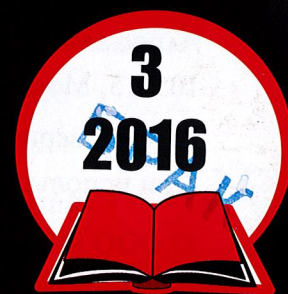
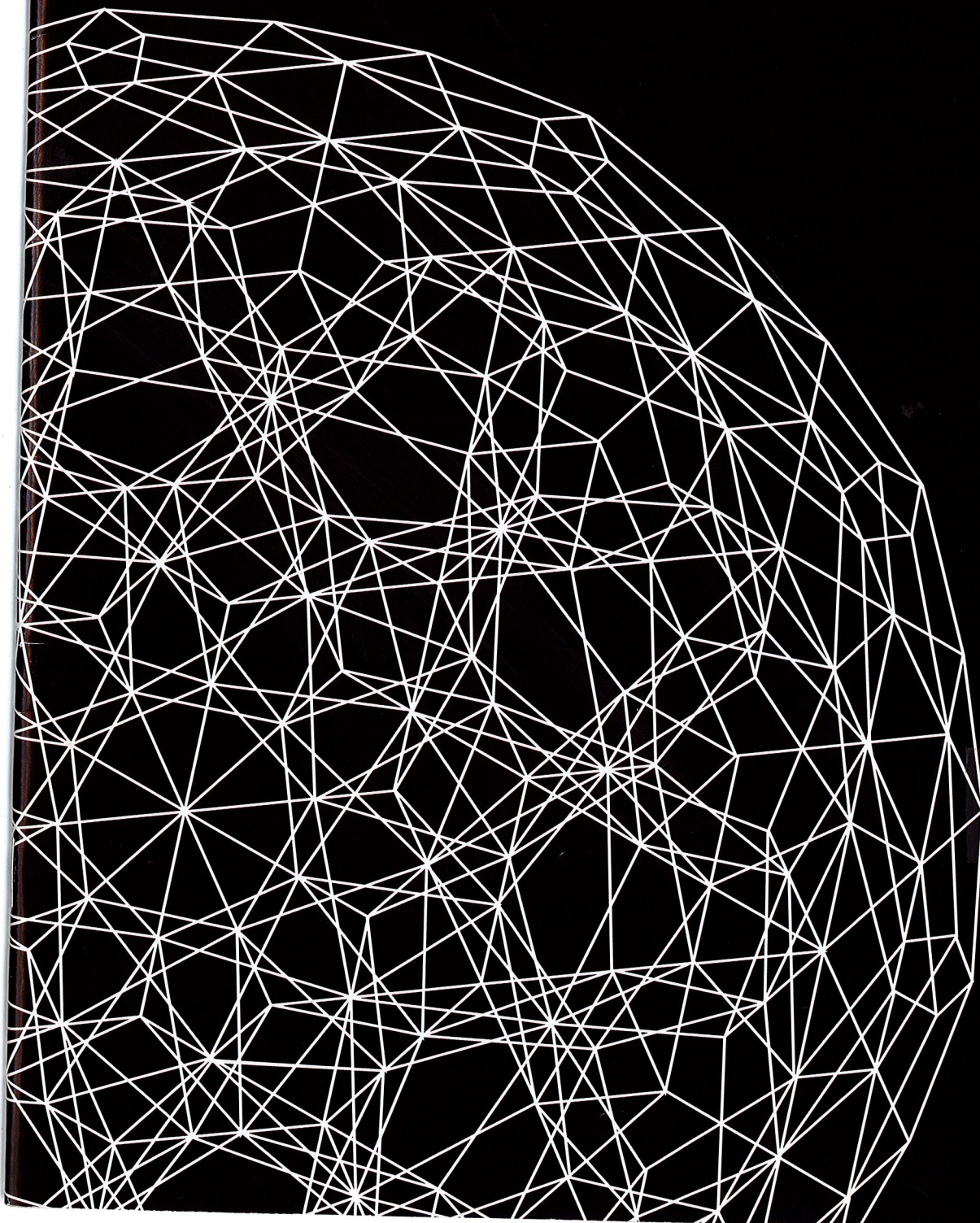


ISSN 1994-626

ежемесячный научно-технический и производственный журнал

ВСЕ МАТЕРИАЛЫ

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК



УДК 541.182

Капиллярная гидродинамика олигомерных связующих

В.А. Нелюб, А.С. Бородулин, Л.П. Кобец, д-р техн. наук, Г.В. Малышева, д-р техн. наук

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

E-mail: malyin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 24.11.2015 г.

Рассмотрены процессы смачивания и течения олигомерных связующих по тканым наполнителям, изготовленным из углеродных и органических волокон. Установлена корреляция между удельной поверхностью волокон и прочностью граничных слоев. Для объяснения интенсивности влияния волокон на структурообразование связующих в граничных слоях использовано понятие ретикуляции поверхностной плотности волокна. Показано, что волокна с минимальной ретикуляцией поверхности в наибольшей степени структурируют связующие, формируя более толстые и прочные граничные слои.

Ключевые слова: структурообразование, граничный слой, волокно, удельная поверхность, ретикуляция поверхностной плотности.

Общеизвестно решающее влияние поверхности армирующих волокон на структуру терморезистивных связующих. Образование в полимерных композитах (ПКМ) граничных слоев является неизбежным процессом, определяющим свойства и напряженно-деформированное состояние этих материалов [1]. Обнаруживаемые микроскопически межфазные формирования давно являются объектами исследований, основная задача которых заключается в оценке количественного влияния их на комплекс характеристик полимерного композиционного материала [2–5].

Важность этой проблемы стимулировала работы по математическому моделированию межфазного слоя полимерных матриц с целью определения его толщин и прочности [6]. Было показано, что межфазная неоднородность обнаруживается не только в матрице, но и в наполнителе [7]. Разработанные расчетные модели напряженно-деформирован-

ного состояния композитов, учитывающие адгезионную связь между компонентами [8, 9], позволили рассчитать толщины граничных слоев в объемах матрицы и волокна [10]. Эти толщины граничных слоев в углеродных волокнах порядка десятков нанометров близки к диаметру микрофибрилл их оболочки и толщинам прослоек аморфного углерода [11]. Учет характеристик граничных слоев и их адгезии к волокну позволяет выявлять не использованные резервы прочности ПКМ и проектировать композиты, равнопрочные по волокну, матрице и их адгезии [12].

Однако, несмотря на значительный объем проведенных исследований, остается невыясненной роль удельной поверхности волокон в формировании структуры и механических характеристик связующего и матрицы в полимерном композиционном материале, хотя априори утверждается, что чем больше ее величина, тем лучше для свойств композита. Предлагаемая работа посвящена изуче-

нию вопроса об особенностях влияния геометрии поверхности наполнителей на структурообразование в полимерных связующих.

В качестве объектов исследований были выбраны отечественные углеродные волокна марок Элур-0,08П, ЛУП-0,1, ЛУ-3, ВМН-4 и зарубежное волокно марки AS-4, а также отечественное арамидное волокно Армос. Их использовали в виде «непрерывных» образцов, пропитываемых жидкостями. Жидкими компонентами служили спиртоацетоновый раствор эпоксидной смолы ЭД-20, эпоксидные связующие ЭДТ-69, ЭНФБ и водорастворимое фенольное ФП-520. Все связующие относятся к разработкам ВИАМ.

Прочность граничных слоев растворов смол и связующих, проявляющих твердообразные свойства [13] и образующих в результате контакта с углеродным волокном один или два граничных слоя, определяли методом «капиллярной трубки» [14]. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые течения жидкости $V(P)$ (V — скорость, P — давление) через волокна, содержание которых (χ) варьировали в пределах 30–60% (об.). На схеме рис. 1 показано, как определялись предел текучести (P_T) простой жидкости

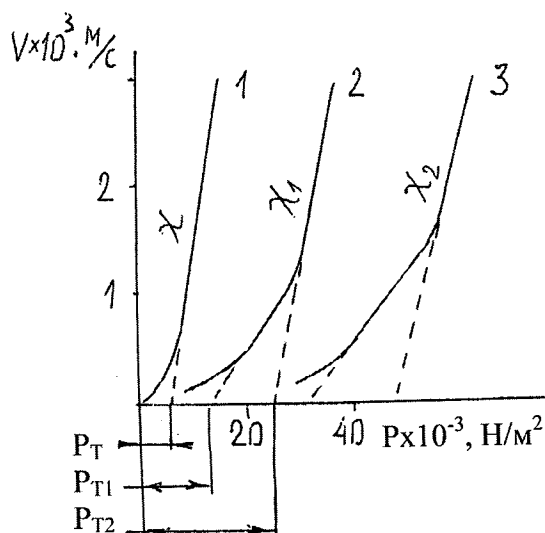


Рис. 1. Зависимость скорости течения от давления: 1 — простая жидкость с одним граничным слоем и постоянным содержанием волокон ($\chi = \text{const}$); 2, 3 — связующие с двумя граничными слоями, $\chi_1 < \chi_2$

(раствор смолы ЭД-20) с одним граничным слоем (кривая 1), пределы текучести внешнего (P_{T1}) и внутреннего (P_{T2}) граничных слоев (многокомпонентные связующие — кривые 2 и 3) для образцов с различным содержанием волокон.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) волокон измеряли методом БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера [14]) по данным низкотемпературной адсорбции криптона на двух образцах массой 1 г каждый. Площадь, занимаемую адсорбируемой молекулой криптона, принимали равной $0,185 \text{ нм}^2$. Геометрическую поверхность (S_T) волокон рассчитывали по результатам измерений плотности (ρ) и эквивалентного диаметра (все использованные отечественные углеродные волокна имели бобовидную форму поперечного сечения). Физико-механические свойства исследованных волокон приведены в табл. 1.

Зависимость предела текучести P_T граничного слоя спиртоацетонового раствора ЭД-20 от величины удельной поверхности $S_{уд}$ волокон, перечисленных в табл. 1, дана на рис. 2. В данном эксперименте их содержание (χ) в капиллярной трубке поддерживалось постоянным и равным 39% (об.). Очевидно, что при увеличении степени наполнения образца кривая $P_T(S_{уд})$ будет перемещаться вдоль оси ординат вверх. Эта кривая отображает тенденцию, согласно которой влияние волокон на прочность граничных слоев жидкости тем сильнее, чем ближе их поверхность к гладкой, лишенной шероховатости.

Степень «извитости» («сморщенности») твердой поверхности в ювелирной технике обозначается термином «ретикуляция» R_E . В работе [15] это свойство определяется как степень суммарного отклонения нормалей отдельных микроучастков поверхности твердого тела от нормалей возникшего на ней граничного слоя жидкости. По мере приближения поверхности твердого тела к «идеально» гладкой его удельная поверхность ($S_{уд}$) понижается до геометрической (S_T), как и его

1. Физико-механические характеристики исследованных волокон

Показатель	Непрерывные волокна					
	ВМН-4	ЛУ-3	ЛУП-0,1	AS-4	Армос	Элур-0,08П
Модуль упругости, ГПа	250	270	275	228	160	226
Предел прочности, МПа	2800	2700	2800	4280	3500	2280
Плотность, кг/м ³	1700	1700	1720	1790	1450	1730
Диаметр, мкм	7,8	6,0	6,0	7,0	13,3	8,0
Удельная поверхность, м ² /г	0,52	0,70	1,30	0,65	0,23	6,9
Геометрическая поверхность, м ² /г	0,30	0,39	0,39	0,34	0,21	0,29
R_E	1,73	1,79	3,33	1,91	1,10	17,6

ретикуляция. Количественно ретикуляцию поверхности удобно характеризовать отношением $(S_{уд}/S_T) = R_E$ [15]. Рассчитанные значения S_T и R_E для исследованных волокон приведены в табл. 1. В предельном случае, когда $R_E = 1$, твердое тело должно в максимальной степени структурировать жидкости, термодинамически с ним совместимые.

В реакциях структурообразования принимают участие атомы наполнителя, образующие фрагменты только геометрической гладкой поверхности, а выпадающие из нее представляют собой впадины, которые, в лучшем случае, могут быть задействованы лишь в образовании пор и трещин и механическом зацеплении со связующим. Поскольку одним из результатов структурирования матрицы в полимерном композите является образование граничных слоев, обладающих специфическим строением (твердообразностью, дилатансией и др.), их фиксацию можно определить по факту обнаружения пределов текучести в процессе фильтрации жидкости через волокна. В случае наполнителя с параметром R_E , близким к единице, толщины и прочность граничных слоев должны быть наибольшими.

Чтобы убедиться в справедливости этих утверждений, проанализируем данные работы [14], в которой изложены результаты изучения кинетики пропитывания волокон олигомерными связующими и рассчитаны толщины образующихся граничных слоев.

Так, из табл. 2 [14] видно, что образованные на арамидном волокне Армос ($R_E = 1,1$) внутренние граничные слои связующего ЭДТ-69 имеют среднюю толщину $\delta_2 = 3,68$ мкм, в то время как на углеродном ЛУП-0,1 (связующее ЭНФБ, $R_E = 3,3$) — всего лишь 1,41 мкм, т.е. в 2,6 раза меньше.

В еще большей степени различаются толщины внешних граничных слоев (δ_1) указанных связующих: на арамидном волокне их средняя толщина составляет 1,43 мкм, на углеродном — 0,46 мкм (разница более чем в три раза). Примерно такая же пропорция сохраняется при сопоставлении граничных слоев ЭДТ-69 с ГС водорастворимого феноль-

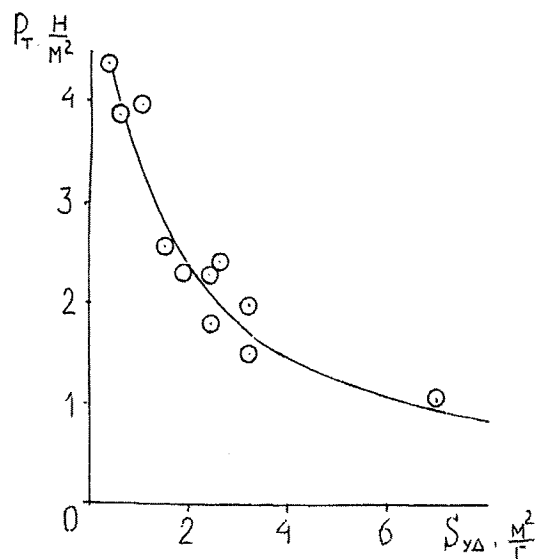


Рис. 2. Зависимость предела текучести раствора смолы ЭД-20 от удельной поверхности углеродных волокон

2. Характеристики граничных слоев связующих, наполненных углеродным и арамидным волокнами

Волокно	Связующее	δ_1 , мкм	δ_2 , мкм
ЛУП-0,1	ФП-520	0,43	1,73
	ЭНФБ	0,46	1,41
Армос без обработки	ЭДТ-69	1,43	3,68
Армос аппретированный		0,75	3,40

ного связующего ФП-520. Аппретирование Армос аппретом на основе анилино-феноло-формальдегидной смолы понижает толщину внешнего граничного слоя ЭДТ-69, практически не влияя на толщину внутреннего.

Несмотря на то, что по величине поверхностного натяжения полимерное волокно заметно уступает углеродному, почти идеальная ретикуляция поверхностной плотности на примере волокон Армос компенсирует «нехватку» их поверхностной энергии. По мере возрастания значений R_E все исследованные марки волокон располагаются в следующей последовательности:

$$\text{Армос} > \text{ВМН-4} > \text{ЛУ-3} > \text{AS-4} > \text{ЛУП-0,1} > \text{Элур-0,08П.}$$

Однако прочность при сдвиге определяется прочностью наиболее слабого звена на границе раздела следующих контактирующих пар: волокно—отвержденный внутренний граничный слой; отвержденный

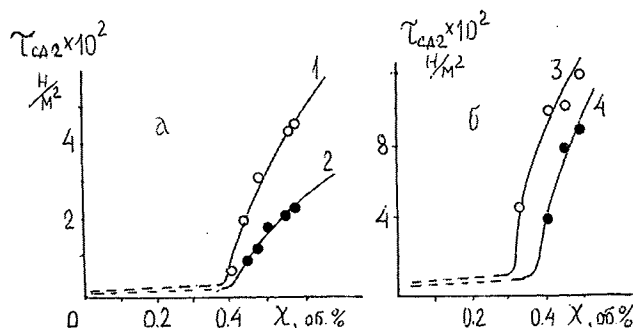


Рис. 3. Прочность при сдвиге внутренних граничных слоев связующих ФП-520 (1) и ЭНФБ (2) на волокне ЛУП-0,1 (а) и ЭДТ-69 на волокнах Армос без аппрета (3) и аппретированного (4) (б)

внутренний граничный слой—отвержденный внешний граничный слой; отвержденный внешний граничный слой—отвержденная объемная матрица. Существенное влияние на прочность оказывают внутренние и внешние граничные слои. Итого получается, что на результирующую прочность оказывают влияние семь звеньев, из которых самыми слабыми (для стеклопластиков) являются граница раздела волокна с внутренним граничным слоем и граница раздела внешнего граничного слоя с объемной матрицей.

Проанализируем прочность граничных слоев связующих, исследованных в работе [14], при фильтрации которых через углеродное и арамидное волокна обнаруживаются два граничных слоя. По величине второго предела текучести P_{T2} , соответствующего разрушению внутреннего граничного слоя, были рассчитаны значения его прочности при сдвиге по следующему уравнению:

$$\tau_{сд2} = P_{T2} \cdot (1 - \chi) / \rho \cdot S_{уд} \cdot \chi.$$

Концентрационные зависимости $\tau_{сд2}(\chi)$ для углеродных (а) и арамидных (б) композиций приведены на рис. 3. Их сравнение иллюстрирует в два раза более высокую прочность граничного слоя при сдвиге, образованного арамидными волокнами. Это заключение согласуется с данными по толщинам граничных слоев, приведенными выше. Более толстые граничные слои эпоксидного связующего, возникшие на волокне Армос, обуславливают раннее их смыкание: при критическом содержании ($\chi_{кр}$), равном 32 и 37% (об.), волокон ЛУП-0,1 (см. рис. 3, а) против 38 и 40% (об.) соответственно для волокон Армос (см. рис. 3, б). Кривые рис. 3 могут служить иллюстрацией известного в коллоидной химии дисперсных систем [13] классического эффекта перекрытия (смыкания) граничных слоев твердообразных тел.

На начальном этапе имеет место скачкообразное увеличение углового коэффициента зависимостей $\tau_{сд2}(\chi)$ с почти нулевого (содержание волокон менее $\chi_{кр}$) до почти беско-

нечного в момент смыкания граничных слоев (кривые 3 и 4 на рис. 3, б). Математическая обработка этих зависимостей показала, что они описываются степенным уравнением:

$$\tau_{\text{сд2}} = (\tau_{\text{сд2}})_{\text{кр}} \cdot \chi^m,$$

где $(\tau_{\text{сд2}})_{\text{кр}}$ соответствует прочности внутренних граничных слоев в зоне их смыкания; коэффициент m , характеризующий интенсивность нарастания прочности граничных слоев по мере увеличения содержания волокон в образце (для ФП-520 и ЭНФБ составил 3,1—3,2), в случае углеродных волокон превышает его для обоих вариантов Армос в 1,2 раза. Подобное сравнение свидетельствует о том, что проявлению потенциально более высокой поверхностной энергии углеродных волокон мешает опять же более высокая ретикуляция их поверхностной плотности (см. табл. 1).

Поскольку поверхность углеродных волокон представляет собой сочетание аморфных и графеновых (инертных) микроучастков, по отношению к эпоксидным связующим активны лишь фрагменты аморфного углерода [15, 16]. Только к ним применимо правило «ретикуляции» поверхности волокна, когда ее снижение предопределяет увеличение прочности граничных слоев полимера. Поэтому зависимость усилия сдвига $P_T(S_{\text{уд}})$, представленная на рис. 2, выполняется для волокон с примерно одинаковым соотношением указанных участков.

Отметим еще один отрицательный момент повышенных значений удельной поверхности углеродных волокон. Как видно из рис. 2, минимальное значение P_T (1 Н/м^2) для раствора ЭД-20 соответствует экспериментально определенной для углеродного волокна Элур-0,08П величине $S_{\text{уд}}$, равной $\approx 7 \text{ м}^2/\text{г}$. Несмотря на то, что прочность при сдвиге углепластика на его основе составляет около 70 МПа [12], этот уровень обеспечивается в основном механическим зацеплением компонентов материала. При этом полного заполнения связующим весьма пористой поверхности воло-

на и вытеснения из пор конденсированной атмосферной влаги не наблюдается. В процессе формования материала и последующей эксплуатации изделия при повышенных температурах наблюдается спровоцированное оставшейся влагой растрескивание углепластика по межкомпонентной границе раздела и прогрессирующее снижение его характеристик.

Таким образом, большие значения удельной поверхности означают опасность достижения высокой ретикуляции плотности для углеродных волокон, при которой возможно снижение сопротивления сдвигу граничных слоев связующего, а затем и матрицы углепластика до недопустимо малых значений. Полученные данные также показывают, что активирующая окислительная обработка углеродных волокон не должна сводиться к чрезмерному увеличению их удельной поверхности, а лишь преимущественно к повышению ее доли, занимаемой аморфным углеродом. Величина $S_{\text{уд}}$ в результате обработки может даже понизиться, лишь бы при этом остались достигнутыми увеличение поверхности, занятой аморфным углеродом, и оптимальные значения параметров ее шероховатости.

Заключение

В результате проведенных исследований установленная зависимость прочности граничных слоев жидкости от удельной поверхности армирующих волокон обусловила целесообразность введения понятия ретикуляции поверхностной плотности волокон. В работе сделано предположение о том, что в реакциях структурообразования связующего и механизме образования граничных слоев принимают участие атомы наполнителя, образующие фрагменты только геометрически «гладкой» поверхности, а выпадающие из нее представляют собой впадины, которые в лучшем случае могут быть задействованы лишь при механическом зацеплении со связующим. Показано, что волокна с минимальным

уровнем ретикуляции поверхности в наибольшей степени структурируют связующие, стимулируя образование более толстых и прочных граничных слоев. Формирование оптимальной структуры связующего возможно в случае применения волокон с невысокими значениями ретикуляции.

Отдельные результаты настоящей работы получены в рамках работ по Соглашению о предоставлении субсидий № 14.577.21.0103 от 16.09.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородулин А.С., Малышева Г.В., Романова И.К. Оптимизация реологических свойств связующих, используемых при формовании изделий из стеклопластиков методом вакуумной инфузии // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 40—44.
2. Malysheva G.V., Ahmetova E.S., Marycheva A.N. Estimation of glass transition temperature of polysulfone modified epoxy binders // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. N 5. P. 543—548.
3. Малышева Г.В., Ахметова Э.Ш., Шимина Ю.Ю. Оценка температур фазовых переходов полимерных связующих методом дифференциально-сканирующей калориметрии // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 6. С. 29—33.
4. Малышева Г.В., Сайфулин И.Р. Методы оценки содержания полимерной матрицы в композиционном материале // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 1. С. 2—5.
5. Баурова Н.И., Зорин В.А., Приходько В.М. Описание процессов деградации свойств материалов с использованием аппарата теории катастроф // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 11. С. 14—19.
6. Бурьян О.Ю., Новиков В.У. Моделирование межфазного слоя в композитах с полимерной матрицей. Определение его структуры и механических свойств // Механика композитных материалов. 2002. Т. 38. № 3. С. 289—304.
7. Новиков В.У., Ткаленко Р.А. Моделирование композитов с параметризацией на графах // Механика композитных материалов. 1996. Т. 61. № 4. С. 650—660.
8. Белов П.А., Нелюб В.А. Теория сред с сохраняющимися дислокациями: о единой природе адгезионных и реберных взаимодействий // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 5. С. 28—34.
9. Нелюб В.А., Белов П.А. Методы повышения стойкости углепластиков к деламации за счет управления адгезией волокна к матрице // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 7 (19). С. 28.
10. Нелюб В.А. Характеристики межфазных слоев полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 6. С. 23—25.
11. Литвинов В.Б. и др. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон // Композиты и наноструктуры. 2011. № 3. С. 36—50.
12. Нелюб В.А., Гуськов А.М., Белов П.А. К проектированию углепластиков на растяжение с учетом адгезии волокна к матрице // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2014. № 12. С. 62—66.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
14. Кобец Л.П. Кинетика пропитывания углеродных и арамидных волокон жидкостями // Пластические массы. 2007. № 9. С. 18—24.
15. Nelyub V.A. Method for assessing the chemical reaction between carbon fibre and epoxide binder // Fibre Chemistry. 2015. V. 47. N 1. P. 40—42.

ООО «Наука и технологии»

Учредитель журнала ООО «Наука и технологии»

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-21982 от 21 сентября 2005 г.

Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО «Сид».

Сдано в набор 15.12.2015. Подписано в печать 03.02.2016.

Формат 60×88 1/8. Печать цифровая. Усл.-печ. л. 5,82. Уч.-изд. л. 5,88. Тираж 110 экз. «Свободная цена».

Отпечатано в ООО «Сид»