

УДК 541.64:539.2

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ГРАНИЧНОГО СЛОЯ СВЯЗУЮЩЕГО ОТ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

© 2021 г. Г. В. Козлов^а, И. В. Долбин^{а, *}

^аКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, 360004 Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 25.04.2021 г.

Исследована взаимосвязь прочности граничного слоя и структуры поверхности наполнителя для суспензий углеродных волокон в растворе эпоксидной смолы с применением представлений фрактального анализа. Показано, что повышение фрактальной размерности поверхности волокон приводит к росту площади контакта компонент исследуемых суспензий. Предел текучести для суспензий зависит от размера частиц нанонаполнителя и увеличивается по мере снижения этого размера. В случае наночастиц наблюдается существенный рост межфазных взаимодействий, трактуемый как эффект наноадгезии. Предложенная модель позволяет прогнозировать уровень межфазной адгезии твердофазных композитов по результатам, полученным для суспензий.

Ключевые слова: суспензия, эпоксидная смола, углеродное волокно, межфазная адгезия, поверхность, структура, площадь контакта.

DOI: 10.31857/S1028096021100101

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействия полимерная матрица–нанонаполнитель оказывают существенное влияние на свойства полимерных композитов [1]. Так, авторы работы [2] показали, что для увеличения модуля упругости композитов E_k относительно этого же показателя для матричного полимера E_m требуется достаточно высокий уровень межфазной адгезии, а ее отсутствие приводит к условию $E_k < E_m$, нежелательному для практического применения композитов. В рамках общего постулата [3], заключающегося в том, что любое свойство полимерных материалов определяет их структурные характеристики, представляется очевидным, что структура поверхности наполнителя в полимерных композитах должна видоизменять структуру связующего на границе их раздела, что определяет, как структуру и свойства граничных слоев, так и свойства полимерных композитов в целом [1]. В настоящее время наиболее строго и точно структуру твердого тела можно охарактеризовать с помощью ее фрактальной размерности, которая дает распределение элементов структуры в пространстве [4]. Широкое распространение фрактального анализа для описания структуры полимерных композитов [5] обусловлено объективным фактором: большинство естественных и искусственных твердых тел обладают фрактальными свойствами [6].

Целью настоящей работы является исследование свойств граничного слоя как функции структурного состояния поверхности наполнителя (углеродных волокон) [7] с привлечением представлений фрактального анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные волокна (УВ) отечественного производства: Элур-0.08П, ЛУП-0.1, ЛУ-3 и ВМН-4. Их использовали в виде “непрерывных” образцов, а также в виде дискретных волокон, которые получали измельчением в шаровой мельнице с последующим просеиванием с коэффициентом вариации длины 25–32% [7].

В качестве связующего использовали спирто-ацетоновый раствор смолы ЭД-20 с отвердителем аминного типа. Прочность граничных слоев растворов этого связующего определяли методом “капиллярной трубки”, измеряя в режиме фильтрации предел текучести P_T . Величину удельной поверхности S_u углеродных волокон определяли методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции криптона на двух образцах, массой 1 г каждый. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной 0.185 нм^2 . Геометрическую поверхность волокон рассчитывали по данным измерений плотности и

Таблица 1. Физико-механические характеристики исследованных углеродных волокон

Наименование показателя	Углеродное волокно			
	ВМН-4	ЛУ-3	ЛУП-0.1	Элур-0.08П
Плотность, кг/м ³	1700	1700	1720	1730
Удельная поверхность, м ² /г	0.52	0.70	1.30	6.90
Диаметр, мкм	7.8	6.0	6.0	8.0
Геометрическая поверхность, м ² /г	0.30	0.39	0.39	0.29
Фрактальная размерность поверхности волокна	2.06	2.07	2.15	2.38

эквивалентного диаметра (волокна ЛУ-3 и ЛУП-0.1 имеют бобовидную форму поперечного сечения) [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [8], фрактальную размерность поверхности d_n углеродного волокна можно определить с помощью соотношения:

$$S_u = K (r_b)^{d_n - d}, \tag{1}$$

где S_u – удельная поверхность волокна (м²/г), K – константа, r_b – радиус волокна (нм), d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

Величину коэффициента K можно определить с помощью уравнения (1), используя геометрическую или евклидову удельную поверхность и соответствующую ей евклидову S_u рассматриваемых углеродных волокон, что приводит к росту d_n в интервале 2.06–2.38 (табл. 1). Увеличение размерности d_n (грубо говоря, шероховатости поверхности волокон) влечет за собой рост площади контакта S_k между волокном и связующим. Для фрактальных поверхностей площадь контакта $S_k^{фр}$ определяется следующим образом [9]:

$$S_k^{фр} = r_b^{d_n} a^{2 - d_n}, \tag{2}$$

где a – линейный масштаб, определяемый согласно соотношению [1]:

$$a = 0.02r_b. \tag{3}$$

На рис. 1 приведена зависимость площади контакта S_k для евклидовых поверхностей и $S_k^{фр}$ для фрактальных как функция размерности d_n для исследуемых углеродных волокон. Как следует из приведенных графиков, изменение структуры поверхности волокна, характеризуемой ее размерностью d_n , приводит к существенному (более чем в 4 раза) росту площади контакта волокно–связующее $S_k^{фр}$. Следует ожидать, что этот эффект существенно изменит характеристики гранично-

го слоя в области контакта, например, предел текучести P_T . На рис. 2 приведена зависимость предела текучести граничного слоя P_T от площади контакта $S_k^{фр}$ в логарифмических координатах для рассматриваемых систем. Как можно видеть, наблюдается линейное и достаточно сильное снижение P_T по мере роста $S_k^{фр}$, которое аналитически можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$P_T = 80.5 - 5.8 \ln S_k^{фр}, \text{ н/м}^2. \tag{4}$$

Отметим важный методологический аспект. Уравнение (4) имеет такую же функциональную форму, как и используемые для описания напряжения–сдвига в зоне контакта полимерная матрица–наполнитель τ_k соотношения для твердофазных композитов [1]:

$$\tau_k = A - B \ln S_k^{фр}, \text{ МПа}, \tag{5}$$

где коэффициенты A и B являются функцией характеристик каждой конкретной системы. Это обстоятельство будет использовано далее.

Согласно уравнению (4) максимальное значение $P_T = 8.29 \text{ н/м}^2$ достигается в случае евклидовой поверхности углеродного волокна или $d_n = 2.0$. Кроме того, уравнение (4) предсказывает, что для пористых поверхностей этих же волокон ($d_n < 2.0$) величина P_T будет еще выше вследствие снижения фрактальной площади контакта $S_k^{фр}$.

На рис. 3 приведена зависимость предела текучести P_T от размера частиц наполнителя r_b , рассчитанная согласно уравнениям (2) и (4). Указанную зависимость можно разделить на три участка: а) при $r_b \geq 3.0 \text{ мкм}$ наблюдается очень слабый рост P_T по мере снижения r_b , что соответствует интервалу размеров микрочастиц; б) в области от $r_0 = 3.0 \text{ мкм}$ до $r_b \approx 120 \text{ нм}$ указанный рост происходит гораздо быстрее (промежуточные размеры частиц наполнителя); в) при $r_b \leq 120 \text{ нм}$ наблюдается очень сильный рост P_T при снижении r_b . Напомним, что указанная граничная величина $r_b \approx 120 \text{ нм}$ хорошо согласуется с верхним граничным значе-

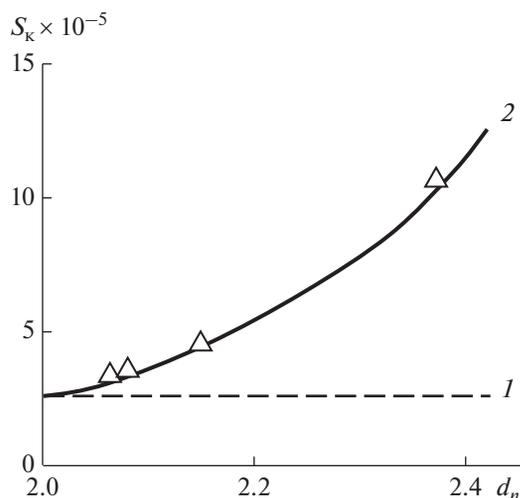


Рис. 1. Зависимость площади контакта волокно—связующее S_k от размерности поверхности волокна d_n для евклидовой (1) и фрактальной (2) поверхностей.

нием интервала наночастиц (хотя и достаточно условным), а именно: $r_b = 100$ нм [10]. Следует указать, согласно уравнению (5), последний эффект определяется приблизительным критерием $S_k^{\text{фр}} < 1.0$, что приводит к изменению знака перед членом $B \ln S_k^{\text{фр}}$ на противоположный, и при выполнении этого условия уравнение (5) можно записать следующим образом:

$$\tau_k = A + B \ln S_k^{\text{фр}}, \text{ МПа.} \quad (6)$$

Следовательно, указанный эффект резкого увеличения контактной прочности при $r_b \leq 120$ нм, т.е. в интервале размеров наночастиц, является хорошо известным размерным эффектом адгезионных характеристик [11] или наноэффектом [1], который авторы [8] обозначили как наноадгезия.

Уравнение (4) по аналогии с формулой (5) можно переписать в следующей обобщенной форме:

$$P_T = C - D \ln S_k^{\text{фр}}, \text{ Па,} \quad (7)$$

где C и D — коэффициенты, зависящие от характеристик конкретной системы.

Сочетание уравнений (5) и (7) позволяет получить следующую взаимосвязь параметров τ_k и P_T :

$$\tau_k = \frac{B}{D}(P_T - C) + A, \quad (8)$$

где τ_k дается в МПа, а P_T — в Па с целью упрощения математических действий.

Оценки, согласно уравнению (8), для системы эпоксиполимер/углеродное волокно в предположении, что поведение суспензии этой системы подчиняется формуле (4), дают величины

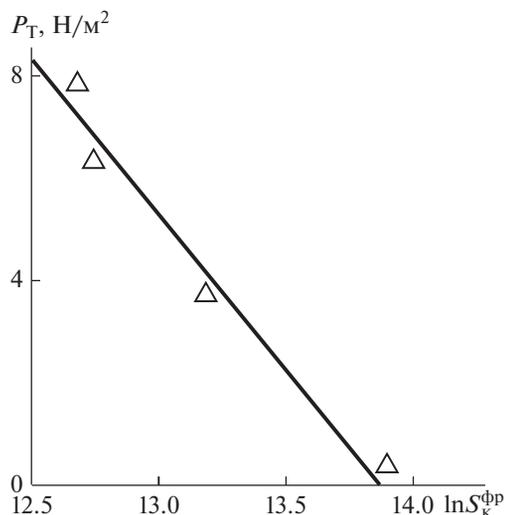


Рис. 2. Зависимость предела текучести P_T от фрактальной площади контакта $S_k^{\text{фр}}$ в логарифмических координатах для суспензий углеродных волокон.

$\tau_k = 125$ – 143 МПа, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [1].

Уравнение (8) предполагает, что величину τ_k для твердофазных композитов можно прогнозировать по результатам испытаний суспензий, используя значения P_T . Учитывая, что экспериментальные методики определения τ_k достаточно сложны и трудоемки [12], приведенный метод позволяет избежать их и ограничиться теоретическим расчетом. Укажем также, что параметр τ_k для адгезии полимерных пар описывается по существу аналогичным соотношением, в котором

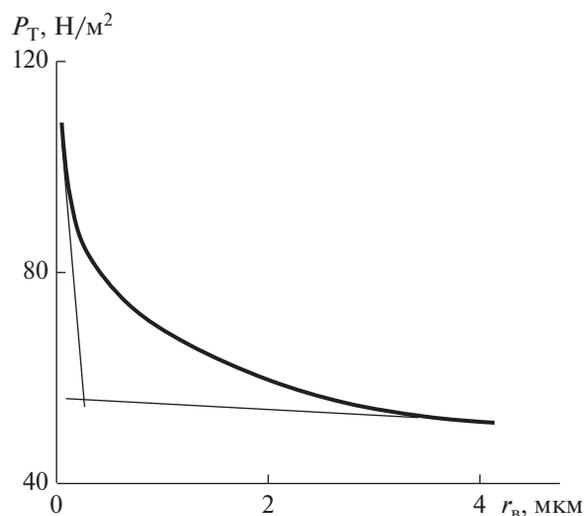


Рис. 3. Зависимость предела текучести P_T от размера частиц наполнителя r_b , рассчитанная согласно уравнениям (2) и (4).

константы могут быть оценены теоретически, а это означает, что такой подход открывает возможность теоретического прогнозирования τ_k и P_T в полном объеме [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложена новая методика теоретической оценки прочности граничного слоя для суспензий “полимерный раствор–наполнитель” с использованием представлений фрактального анализа. Результаты настоящей работы продемонстрировали, что увеличение фрактальной размерности структуры поверхности углеродных волокон означает рост поверхности контакта волокно–связующее. Это обстоятельство определяет сильное (более чем в четыре раза) различие площадей указанного контакта для объектов одного размера с фрактальной и евклидовой поверхностями. Предел текучести суспензии снижается по мере роста поверхности контакта в рамках общих соотношений такого рода. Между контактной прочностью на сдвиг волокно–связующее и пределом текучести получено простое функциональное соотношение. Величина предела текучести является функцией размера частиц наполнителя и в случае наночастиц наблюдается сильный рост межфазных взаимодействий или эффект наноадгезии. Прочность на сдвиг исследуемого контакта демонстрирует сильный масштабный эффект, особенно в размерном интервале наночастиц. Предложенная модель позволяет прогнозировать уровень межфазной адгезии в твердофазных композитах по данным для полимерных суспензий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 96. <https://doi.org/10.7868/S02073528116020062>
2. *Кнуныц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю.* // Механика композитных материалов. 1986. Т. 22. № 2. С. 231. <https://doi.org/10.1007/BF00610317>
3. *Бартевев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
4. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 97. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080080>
5. *Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н.* Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянс-трансатом, 2008. 363 с.
6. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 81. <https://doi.org/10.1134/S1028096019110116>
7. *Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Malysheva G.V.* // Polymer Science. Series D. 2016. V. 9. № 3. P. 286. <https://doi.org/10.1134/S1995421216030187>
8. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
9. *Van Damme H., Levitz P., Beraya F., Alcover J.F., Catincau L., Fripiat J.J.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 1. P. 616.
10. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419.
11. *Фрейдун А.С., Турусов Р.А.* Свойства и расчет адгезионных соединений. М.: Химия, 1990. 256 с.
12. *Nelyub V.B.* // Polymer Science. Series D. 2015. V. 8. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1134/S1995421215010116>
13. *Yakhyaeva Kh.Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M.* // Polymer Science – Series D. 2013. V. 6. № 2. P. 93–95. <https://doi.org/10.1134/S1995421213020160>

The Dependence of Strength of Boundary Layer of Binder of Structure of Surface of Carbon Fibers

G. V. Kozlov¹, I. V. Dolbin¹, *

¹*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Kabardino-Balkarian Republic, Nalchik, 360004 Russia*

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

The interconnection of strength of boundary layer and structure of filler surface for suspensions of carbon fibers in solution of epoxy resin was studied with application of the fractal analysis notions. It has been shown that enhancement of fractal dimension of fiber surface leads to growth of contact area of studied suspensions components. This circumstance defines strong (larger than four times) difference of areas of the indicated contact for objects having the same size, but with fractal and Euclidean surfaces. The yield strength for suspensions depends on size of filler particles and increases at this size reduction. The simple functional relationship was obtained between shearing contact strength fiber – binder and yield strength. In the case of nanoparticles essential growth of interfacial interactions, treated as effect of nanoadhesion is observed. The shearing strength of the studied contact demonstrated strong scaling effect, particularly in the range of nanoparticle sizes. The proposed model allows to predict the level of interphase adhesion of solid-phase composites according to results, obtained ones for suspensions.

Keywords: suspension, epoxy resin, carbon fiber, interfacial adhesion, surface, structure, contact area.