

А д г е з и я модифицированных эпоксидов к волокнам

Ю. А. Горбаткина

В. Г. Иванова-Мумжиева

Основные обозначения и сокращения

Обозначения

A	поверхностная активность ПАВ
C	количество введённого модификатора (относительно массы смолы) (концентрация)
d	диаметр волокна (подложки)
D	дисперсия значений адгезионной прочности
$E_{изг}$	модуль упругости при изгибе
E_p	модуль упругости при растяжении
F	сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения
G	модуль сдвига полимеров
k	чувствительность границы раздела к скорости приложения внешней нагрузки
K	относительная чувствительность границы раздела к скорости приложения внешней нагрузки
l	длина адгезионного соединения
ММ	молекулярная масса
n	общее число испытанных в опыте образцов
n_σ	число образцов, разрушившихся когезионно
n_τ	число образцов, разрушившихся адгезионно
pH	pH водных суспензий
Q	тепловой поток
r	радиус волокна, адгезия к которому определяется
R	универсальная газовая постоянная
S	площадь адгезионного соединения
$S_{уд}$	удельная поверхность дисперсных наполнителей
$t_{отв}$	время отверждения

T	температура испытания
T_c	температура стеклования адгезива
T_ϕ	температура формирования адгезионного соединения
W	водопоглощение
α	коэффициент линейного теплового расширения
$\alpha_{\text{отв}}$	степень отверждения смолы
β	степень превращения реакционноспособных групп
Γ_m	предельная адсорбция ПАВ
η	вязкость полимера
$\eta_{\text{пр}}$	приведённая вязкость
θ	краевой угол смачивания
ρ	плотность вещества
σ	поверхностное натяжение полимеров
σ_k	прочность композита
$\sigma_{\text{ост}}$	остаточное напряжение
τ	сдвиговая адгезионная прочность в системе «полимер–волокно»
τ_0	адгезионная прочность контрольных соединений (не подвергавшихся действию исследуемого фактора)
τ_t	адгезионная прочность соединений, пролежавших в течение времени t в жидкости
τ_T	температурные остаточные напряжения
$\tau_{\text{лок}}$	локальная адгезионная прочность
$\tau_{\text{ост}}$	остаточные напряжения, действующие на границе раздела «полимер–волокно»
$\tau_{\text{ср}}$	прочность на срез
τ_ϕ	время формирования адгезионного соединения
$\tau_{\text{эксп}}$	измеряемое в опытах значение адгезионной прочности

Сокращения

ДАДФС	диаминодифенилсульфон
DMA	динамический механический анализ
DMAA	диметилацетамид
DSC	дифференциальная сканирующая калориметрия
DЭГ	диэтиленгликоль

ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПАЭК	полиариленэфиркетон
ПСК	полисульфон клеевого назначения
ПСФ	полисульфон
ПЭИ	полиэфиримид
ПЭПА	полиэтиленполиамин
ТЭАТ	триэтаноламиноуглеродные нанотрубки
УНТ	углеродные нанотрубки
ФПАВ	фторсодержащее ПАВ
ФУНТ	функционализованные УНТ
ШН	шунгитовый наполнитель

Предисловие

В середине прошлого века в науке об адгезии возникло и стало бурно развиваться новое направление — адгезия полимеров к волокнам. Это произошло потому, что человечество стало активно использовать полимерные композиционные материалы и среди них — пластики, армированные волокнами. Применение этих материалов в самых разных областях промышленности и техники росло с каждым годом. Соответственно возникла настоятельная необходимость разработки научных основ создания композиционных материалов.

Очень скоро стало понятно, что свойства волокнистых композитов и процессы их разрушения определяются не только свойствами армирующих волокон и полимерных матриц, но и тем, что происходит на границе раздела «волокно–матрица», так как прочность границы раздела определяет возможность передачи напряжений через границу раздела, т. е. эффективность использования прочности армирующего (волокнистого) наполнителя. Чтобы создавать композиты с заданными свойствами и предвидеть, как будут меняться эти свойства, нужно было знать, как будет вести себя в соответствующих условиях прочность сцепления компонентов, прочность границы раздела.

Волокно вместе с прилегающим к нему слоем полимера представляет собой элементарную ячейку любого армированного волокнами пластика. Именно такие ячейки (а точнее их модели) стали использовать для определения прочности сцепления между компонентами волокнистых композитов.

Адгезионное соединение возникает на поверхности волокна, погружённого в слой адгезива. Геометрия соединения характеризуется длиной l , определяемой толщиной слоя полимера, и площадью S :

$$S = \pi d l ,$$

где d — диаметр волокна. Значения S , как правило, не превышают нескольких квадратных миллиметров.

В 1960–1980-х гг. исследование адгезии полимеров к волокнам проводилось в США, СССР, Франции, Финляндии, позднее — в Израиле и Германии. В это время была, в основном, создана экспериментально-техническая база для проведения измерений прочности сцепления в соединениях «полимер–волокно». В этих соединениях подложкой служили отрезки волокон, т. е. цилиндрические объекты малого (7–200 мкм) диаметра.

Эти «микросоединения» отличаются от других адгезионных соединений формой и размерами образцов. Именно их геометрия приводит к тому, что методики, приборы и приспособления, необходимые для изготовления и испытания подобных склеек, отличаются от соответствующих методик, используемых при испытании обычных клеевых соединений, подложкой в которых служат, как правило, плоские или слабоискривлённые поверхности с площадью десятки и сотни квадратных миллиметров.

Следует отметить, что создание экспериментальной базы для измерения адгезионной прочности в системах «волокнистый наполнитель–связующее» — постоянно развивающаяся область. Хронология её развития совпадает с хронологией появления новых видов волокон и связующих.

По мере создания методов измерения адгезионной прочности (τ) в системах «полимер–волокно» накапливались знания о значениях τ различных пар и о закономерностях изменения адгезионной прочности при различных условиях формирования и разрушения соединений.

Эти знания нужны были, прежде всего, тем, кто занимался созданием и эксплуатацией волокнистых композиционных материалов. Инженерам и технологам нужно было сравнивать значения τ различных пар, знать, как меняется прочность межфазной границы от изменения температурно-временных условий получения композитов и при различных условиях их эксплуатации (при изменении температуры, режимов нагружения, при хранении и т. п.). Поэтому из всех многочисленных фак-

торов, влияющих на адгезионную прочность, в первую очередь исследовались те, знать которые было необходимо для создания требуемых материалов.

Изучение адгезии полимеров к волокнам проводилось, как уже упоминалось, во многих странах, но особенно планомерно и систематически — в лаборатории армированных пластиков Института химической физики им. Н. Н. Семёнова (ИХФ) Академии наук СССР. Результаты, полученные к началу 1990-х гг., были описаны в двух монографиях:

Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. — М.: Химия, 1987, 192 с.;

Adhesive strength of fibre-polymer systems. — New York – London – Toronto: Ellis Horwood, 1992. 264 р.

Вторая книга — переработанный и дополненный вариант первой. В частности, для неё была специально написана глава об адгезии к волокнам линейных полимеров (полиолефинов и теплостойких линейных полимеров, таких как полисульфоны, полизэфирсульфоны, полизэфиримиды, полиариленэфиркетоны и т. д.). Эти две монографии, насколько нам известно, и до сих пор остаются единственными, целиком посвящёнными изложению основных закономерностей, которым подчиняется изменение адгезионной прочности в соединениях, где подложками служат волокна.

Данная книга — закономерное продолжение двух описанных. В ней изложены результаты, полученные в той же лаборатории армированных пластиков ИХФ РАН при изучении адгезионной прочности в соединениях «волокно–связующие» на основе модифицированных эпоксидных олигомеров.

Исследования проводились в сотрудничестве с целым рядом организаций, и авторы сердечно благодарят всех тех, кто принимал в них участие. Особую благодарность авторы выражают проф. М. Л. Кербера и проф. И. Ю. Горбуновой, сотрудникам кафедры технологии переработки пластических масс и эластомеров Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева. Авторы также искренне благодарят всех тех, кто своим трудом и знаниями помог появлению этой книги.

Данная монография посвящена изучению адгезии модифицированных эпоксидов к волокнам. В последние два десятилетия эти полимеры используются для создания армированных пластиков, обладающих не только высокими прочностью и жёсткостью, но и высокой вязкостью разрушения (трещиностойкостью), стойкостью к ударным нагрузкам и хорошими постударными характеристиками. В эти годы интенсивно исследовались структура и свойства модифицированных эпоксидных матриц и композитов, полученных на их основе.

Благодаря удачному сочетанию физико-механических, диэлектрических и химических свойств эпоксидные полимеры широко используются в промышленности, в частности при производстве армированных пластиков, клеев и заливочных компаундов. Однако в отверждённом состоянии эпоксиды — вещества достаточно хрупкие. Чтобы избавиться от этого недостатка и иметь возможность создавать на основе эпоксидных матриц конструкционные материалы с желаемым комплексом свойств, в эпоксидные олигомеры вводят различные модификаторы (полимеры, мономеры, мелкодисперсные порошки и т. п.).

Ранее проблему трещиностойкости и сопротивления ударным воздействиям решали, модифицируя эпоксидные матрицы низковязкими каучуками [1–7]. Однако при этом снижались прочностные и тепловые характеристики композитов.

В последнее время для решения этих проблем эпоксидные матрицы модифицируют гибко- и жёсткоцепными термопластами, дисперсными наполнителями, активными разбавителями [8–24]. В самые последние годы для этого стали использовать также смеси термопластов [25–27]. Влияние различных

модификаторов на структуру и свойства эпоксидов рассмотрено во многих работах. Наименее изученный аспект этой проблемы — адгезия модифицированных эпоксидов к твёрдым телам.

Вопрос о том, как влияет введение модификатора (минорного компонента) на взаимодействие эпоксидов с твёрдыми телами (в том числе с волокнами), действительно весьма важен. Адгезионная способность модификаторов, как правило, ниже, чем у эпоксидных смол: прочность сцепления дисперсных наполнителей с твёрдыми телами (без применения давления) практически равна нулю; прочность границы раздела «активный разбавитель — твёрдое тело» ничтожно мала; жёсткоцепные теплостойкие термопласти даже при формировании адгезионных соединений при оптимальных температурно-временных условиях (из расплава) образуют с твёрдыми телами соединения значительно менее прочные, чем эпоксиды.

Возникает естественный вопрос: не вызовет ли введение в эпоксидное связующее компонента с меньшей (или даже с нулевой) адгезионной способностью заметного падения прочности границы раздела между модифицированной матрицей и твёрдым телом? Для пластиков, армированных волокнами, хорошо известно [28, 29], что такое падение ведёт (при неидеальной адгезии) к ухудшению физико-механических характеристик композиционного материала.

В данной работе представлены результаты, позволяющие ответить на поставленный вопрос.

Мерой адгезии служила сдвиговая адгезионная прочность τ , определяемая при вытягивании волокна из слоя отверждённого связующего (метод pull-out):

$$\tau = \frac{F}{S}.$$

Здесь F — сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения; $S = \pi dl$ — его площадь (площадь соприкосновения смолы и волокна), где d — диаметр волокна, l — длина адгезионного соединения (участка волокна, погруженного в полимер).

Основой композиций, адгезия которых рассматривается, служат эпоксидиановые олигомеры ЭД-20 (аналог DGEBA) и ЭД-22. Измерения в большинстве случаев проведены на модельных образцах, в которых в качестве подложки (субстрата) использовалась стальная проволока диаметром 150 мкм.

Использовать высокопрочную стальную проволоку в качестве подложки весьма удобно. Диаметр проволоки вдоль длины с высокой степенью точности постоянен, площадь соединений при этом изменяется только за счёт изменения их длины l . Средняя нагрузка, необходимая для разрушения проволоки (при скорости нагружения 1 Н/с), равна 50 Н, поэтому соединения «стальное волокно – эпоксидное связующее» разрушаются, как правило, адгезионно, даже если площадь соединений S достигает $1,5\text{--}2,0 \text{ мм}^2$ ($l/d \geq 20\text{--}25$). При отсутствии образцов, разрушившихся когезионно (по волокну), точность измерений τ возрастает, а время, необходимое для проведения опыта, сокращается. Существенно и то, что, используя такую подложку, можно в максимально широком диапазоне варьировать площадь соединений.

Полученные соединения испытывали на адгезиометрах, созданных в лаборатории армированных пластиков ИХФ РАН, позволяющих проводить измерения при квазистатическом и динамическом нагружении при различных температурах и постоянной скорости роста напряжения на образце: $F = \text{const}$; $\dot{\tau} = \text{const}$.

Подробно методики изготовления образцов, проведения опытов и обработки результатов измерений описаны в [30, 31]. В некоторых случаях необходимые методические детали излагаются в приложениях.

Определяемое в опытах значение τ зависит от многих факторов. В работах [29, 32, 33] показано, что в качестве основных можно рассматривать 5 из них: энергию образующихся на границе раздела связей; количество этих связей; дефектность границы раздела; величину остаточных напряжений, действующих в соединении на границе раздела; структуру приповерхностных (межфазных) слоев.

Чтобы объяснить влияние модификации на прочность границы раздела, нужно рассмотреть, как изменяется каждый из перечисленных факторов при добавлении в эпоксидную смолу модификатора (минорного компонента). Соответственно, эти изменения должны быть известны (измерены экспериментально или оценены каким-либо способом).

Энергия связей, действующих через границу раздела, определяется природой адгезива и субстрата.

Число связей, образующихся на границе раздела, определяется числом активных центров на поверхности субстрата и тем, насколько эти центры могут участвовать во взаимодействии с адгезивом. Последнее зависит от того, как адгезив смачивает субстрат. Чем больше нарушений сплошности, различных дефектов, пузырьков воздуха появляется при смачивании на границе раздела, тем меньшее число активных центров может взаимодействовать с адгезивом.

Дефектность границы раздела, в первую очередь, также определяется способностью адгезива смачивать субстрат. Дефекты, возникающие при плохом смачивании на границе раздела формирующегося соединения, становятся в дальнейшем (при нагружении) концентраторами напряжения, т. е. источником падения адгезионной прочности. Таким образом, и с этой точки зрения хорошее смачивание — необходимое условие высокой прочности границы раздела.

Действующие на границе раздела «волокно-полимер» остаточные напряжения возникают в процессе формирования соединения и его последующего охлаждения от температуры формирования (отверждения) до температуры испытания T . Они зависят от разности механических и термических характеристик компонентов адгезионной пары и от того, насколько далеко температура измерения T отстоит от температуры стеклования адгезива T_c , т. е. в первом приближении, от величины $\Delta T = T_c - T$.

Структура приповерхностных слоёв определяет механизмы зарождения, развития и распространения дефектов (тре-

щин), ответственных за разрушение адгезионных соединений и, соответственно, за их межфазную прочность. Структура полимерного адгезива в объёме и в прилегающих к границе раздела слоях формируется в процессе отверждения. При этом одним из основных становится вопрос о том, какой структурой — однородной или гетерофазной — обладает адгезив после отверждения.

Из сказанного понятно, что для выяснения зависимости факторов, определяющих измеряемое значение τ , от природы и количества модификатора нужно исследовать целый ряд характеристик адгезива в жидким состоянии, в процессе отверждения и в твёрдом (после отверждения) состоянии. Нужно знать, как влияет модифицирование на равновесные краевые углы смачивания, которые характеризуют смачивающую способность адгезива, на его реологические характеристики до и в процессе отверждения, т. е. в первую очередь — на температурно-временные и концентрационные зависимости вязкости, на его температуру стеклования, на характер диаграмм $\sigma-\varepsilon$. По ним можно судить о величине модулей упругости, необходимых для оценки остаточных напряжений, и о развитии в матрице по мере добавления модификатора неупругих (в том числе пластических) деформаций, сведения о которых позволяют обсуждать процесс разрушения матриц и их адгезионных соединений. Кроме того, нужно знать, как меняются коэффициенты теплового расширения, также используемые при оценке остаточных напряжений, и как меняется по мере добавления минорного компонента структура смесевой матрицы. Последнее требует изучения оптической плотности в процессе отверждения, фазовых диаграмм, электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализа образцов.

Насколько нам известно, весь комплекс исследований не был выполнен ни для одной системы. Наиболее близко удалось приблизиться к «идеалу» при изучении адгезии эпоксидных смол, модифицированных полисульфоном.

К этому можно добавить следующее. Основная цель модификации эпоксидных матриц — создание композитов

с улучшенными физико-механическими характеристиками, в частности с более высокими прочностью при ударе и трещиностойкостью. Естественно поэтому, что изучение свойств матриц и границы раздела «волокно–матрица» должно сочетаться с исследованием свойств композитов, полученных на основе этих матриц. Только тогда можно судить об успешности выбранного вида модифицирования. Установление корреляций между свойствами композитов и свойствами матриц (объемных и поверхностных) открывает путь к направленному регулированию свойств композитов. Это значит, что те исследования, о которых говорилось выше, следует дополнить изучением физико-механических характеристик композитов, полученных на основе смесевых матриц.

Однако этот круг вопросов выходит за рамки данной работы. В ней мы ограничимся изложением того, как влияет модифицирование на прочность границы раздела и каковы механизмы, с которыми эти изменения связаны.

Эти вопросы рассмотрены в гл. 1–3. В гл. 4 изложены результаты, связанные с проблемой дальнейшего развития метода pull-out — основного метода, используемого при изучении прочности границы раздела в соединениях полимеров с волокнами.

Влияние природы и количества модификатора на адгезионную прочность соединений «ЭПОКСИД—ВОЛОКНО»

1.1 Адгезия эпоксидов, модифицированных активными разбавителями

Эпоксидные олигомеры модифицируют активными разбавителями для понижения вязкости и улучшения технологических характеристик исходных (жидких) композиций и для увеличения эластичности отверждённых смол.

В качестве активных разбавителей часто используются алифатические эпоксидные смолы — глицидные эфиры многоатомных спиртов небольшой молекулярной массы с высоким содержанием эпоксидных групп и низкой вязкостью. Они участвуют в образовании эпоксидного олигомера и включаются в его структуру.

Рассмотрим, как меняется адгезионная способность эпоксидного олигомера ЭД-20 при модификации его доступным и широко используемым активным разбавителем ДЭГ-1 — диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля.

Изменение прочности соединений «ЭД-20 + триэтаноламинотитанат (ТЭАТ)—стальная проволока» при добавлении в смолу ДЭГ-1 показано на рис. 1.1. Прежде всего отметим, что основа исследуемых композиций — немодифицированная смола ЭД-20 — образует при взаимодействии с проволокой одну из самых прочных (в сравнении с другими эпоксидными смолами) границ раздела. Прочность сцепления с той же проволокой минорного компонента ДЭГ-1 в 30–50 раз меньше. Однако добав-

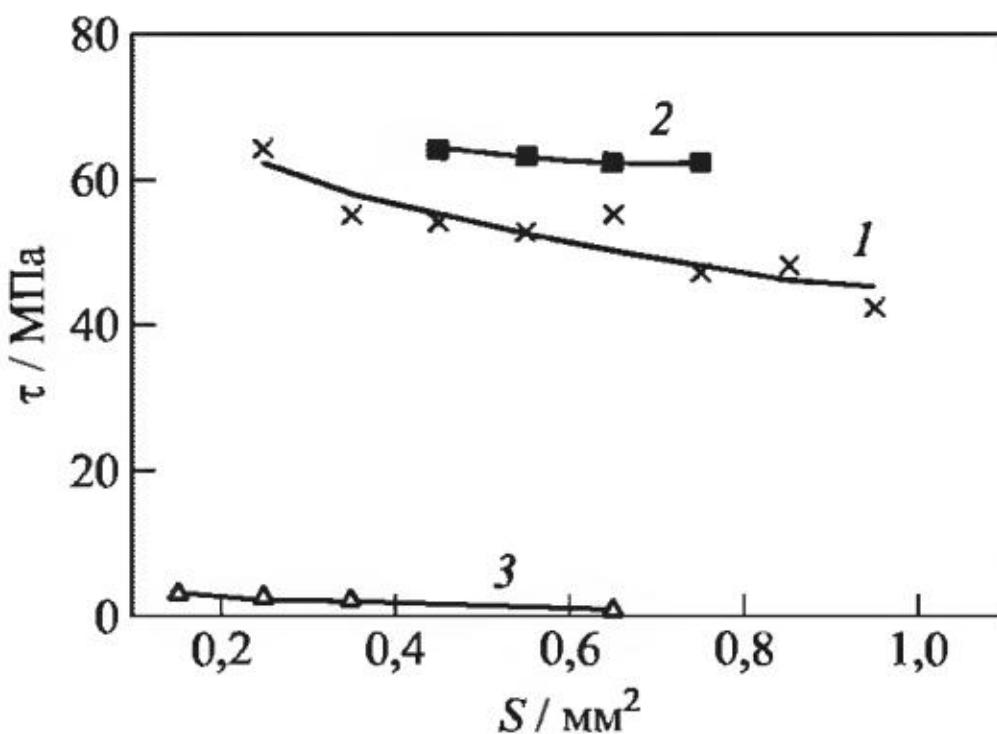


Рис. 1.1 Зависимость адгезионной прочности τ от площади соединений S для систем «ЭД-20 + ТЭАТ + ДЭГ-1 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» при различных концентрациях $C_{\text{ДЭГ-1}}$ в матрице: 1 — 0 % (масс.); 2 — 50; 3 — 100 % (масс.) («чистый» ДЭГ-1). О построении кривых τ - S см. приложение П1

ление его в смолу при концентрациях $C \leq 50$ % (масс.) увеличивает, а не уменьшает межфазную прочность: кривая τ - S системы «ЭД-20 + ТЭАТ» расположена ниже тех же кривых систем «ЭД-20 + ТЭАТ + ДЭГ-1» для соединений всех размеров. На рис. 1.1 это показано для адгезива, содержащего 50 % (масс.) ДЭГ-1. (Все значения адгезионной прочности, приводимые в этой главе, получены при комнатной температуре и скорости нагружения $\dot{F} = 1$ Н/с.)

Из того же рис. 1.1 ясно, что значения τ зависят от размеров соединения, монотонно и нелинейно уменьшаясь с ростом S . Такое снижение τ — явление общее. Оно наблюдается для соединений термореактивных и термопластичных полимеров с волокнами любой природы и любого диаметра, если измерения проведены при температурах T ниже температуры стеклования полимера T_c : $T < T_c$. Характер зависимости, как известно [30, 31, 34–46], отражает неравномерное распределение на границе раздела «волокно–полимер» касательных напряжений как внешних (приложенных), так и «внутренних» остаточных (прежде всего температурных), существующих в соединениях

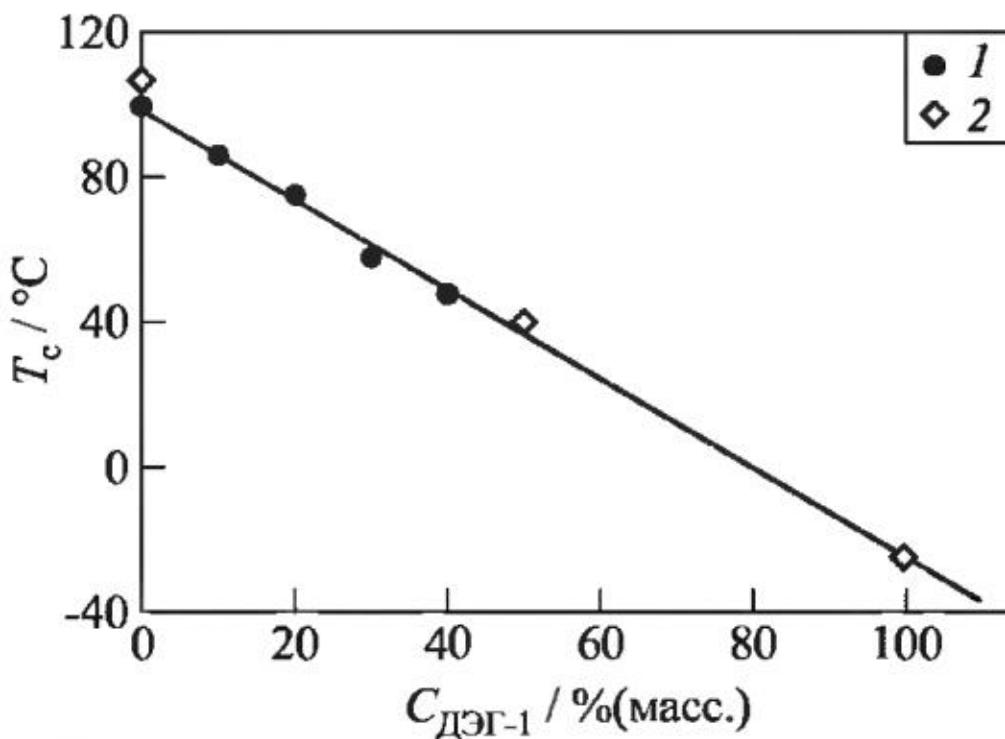


Рис. 1.2 Изменение температуры стеклования T_c при модификации эпоксидной смолы ЭД-20 диэтиленгликоля ДЭГ-1. Значения T_c определены из термомеханических кривых (1) и методом ДСК (2)

до их нагружения и, как уже упоминалось во введении, возникающих при изготовлении образцов и их охлаждении до температуры испытания T .

По мере увеличения количества введенного в матрицу активного разбавителя зависимость $\tau(S)$ становится менее выраженной, что представляется закономерным. Действительно, используемый для модификации диэтиленгликоль ДЭГ-1 пластифицирует эпоксидную матрицу: его введение снижает T_c (рис. 1.2). Так как величина действующих на межфазной границе остаточных напряжений в первом приближении пропорциональна $\Delta T = T_c - T$ (в нашем случае $T \approx 20$ °C), то при понижении T_c величина ΔT уменьшается, остаточные напряжения снижаются, их распределение становится более равномерным. Это и приводит к более пологой зависимости $\tau-S$.

Концентрационная зависимость адгезионной прочности исследуемых соединений (при $l/d \geq 6$) описывается кривой со слабо выраженным максимумом (рис. 1.3), который наблюдается при 40%–50% разбавителя. Рост значений τ в максимуме (относительно адгезионной прочности немодифицированной

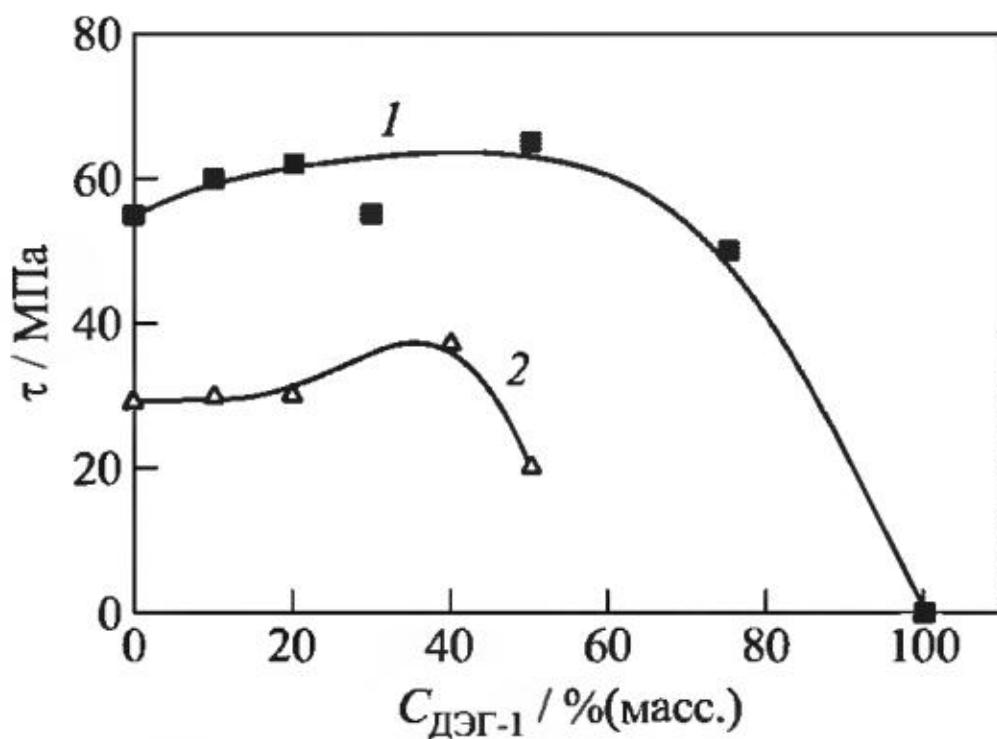


Рис. 1.3 Зависимость адгезионной прочности τ соединений «модифицированное эпоксидное связующее–стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от количества активного разбавителя ДЭГ-1: 1 — ЭД-20 + ТЭАТ + ДЭГ-1, $S = 0,55$ мм 2 ($l/d \approx 7,5$); 2 — ЭД-16 + ПЭПА + ДЭГ-1, $S = 0,95$ мм 2 ($l/d \approx 13$)

смолы) составляет 15%–20%. На рис. 1.3 приведена также концентрационная зависимость, полученная при введении активного разбавителя ДЭГ-1 в эпоксидаиновую смолу ЭД-16, отверждённую при комнатной температуре полиэтиленполиамином; зависимость $\tau-C$ тоже описывается кривой с максимумом, причем максимум также наблюдается при больших (~ 40 % (масс.)) концентрациях разбавителя.

Таким образом, пластифицирование смолы ЭД-20, обладающей высокой адгезионной способностью, диэтиленгликолем — компонентом с весьма низкой адгезионной способностью — прочность сцепления в соединениях с волокнами не понижает, а (в некотором интервале концентраций) повышает. Иными словами, при введении в ЭД-20 активного разбавителя ДЭГ-1 наблюдается синергизм адгезионной прочности.

Возникает вопрос: в силу каких причин? Чтобы ответить на него, рассмотрим, как меняются при пластифицировании факторы, от которых зависит измеряемое значение адгезионной прочности.

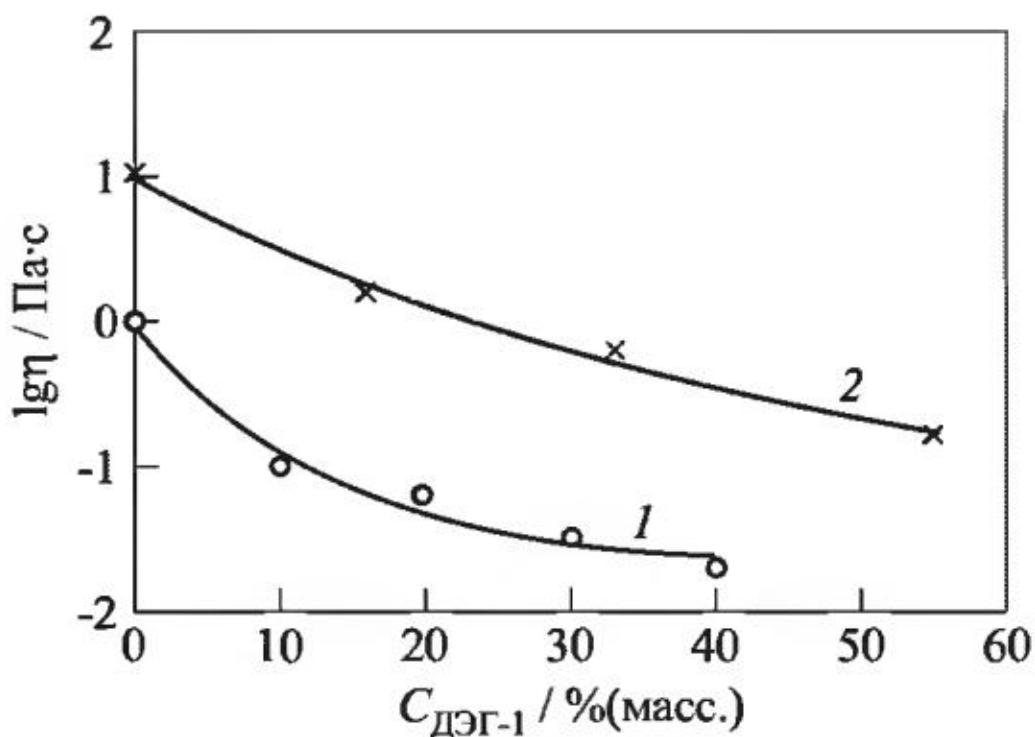


Рис. 1.4 Зависимость логарифма вязкости $\lg \eta$ эпоксидных композиций от количества C введённого активного разбавителя: 1 — ЭД-20 + ДЭГ-1 + ТЭАТ; 2 — ЭД-16 + ДЭГ-1 + ТЭАТ

Активный разбавитель ДЭГ-1 способен встраиваться в полимерную цепь. Его использование не изменяет природы связей, действующих на границе раздела «адгезив–волокно». Введение ДЭГ-1 весьма эффективно понижает вязкость (η): при добавлении 20% ДЭГ-1 в смолу ЭД-20 значения η уменьшаются почти на два порядка (рис. 1.4).

Снижение вязкости ускоряет растекание композиций по поверхности твёрдых тел и способствует уменьшению дефектности границы раздела. Однако смачивающая способность немодифицированной смолы ЭД-20 достаточно велика: например, равновесные краевые углы смачивания θ , образуемые ЭД-20 на стеклянных волокнах, не превышают 12° . Модификация уменьшает θ всего на 2° , поэтому площадь соприкосновения смолы и волокна у всех систем «ЭД-20 + ТЭАТ + ДЭГ-1» можно считать максимально возможной и практически одинаковой¹. Это значит, что модификация олигомера ЭД-20 активным разбавителем ДЭГ-1 не должно приводить к увеличе-

¹Измерения выполнены по методу Щербакова и Рязанцева [47, 48]; значения θ рассчитаны по параметрам малых капель, нанесённых непосредственно на волокна.

нию количества связей, устанавливающихся на границе раздела в процессе отверждения, и к заметному уменьшению дефектности межфазной границы. Соответственно эти факторы за рост адгезионной прочности отвечать не могут.

Системы «ЭД-20 + ДЭГ-1 + ТЭАТ» в процессе отверждения не расслаиваются и после отверждения остаются однофазными при любой концентрации ДЭГ-1. Об этом говорит и практически линейное понижение температуры стеклования (см. рис. 1.2) при введении в ЭД-20 диэтиленгликоля, и исследование процесса термодеструкции отвержденных полимеров [49], и прозрачность отверждённых образцов. Поэтому нет оснований связывать рост измеряемых значений адгезионной прочности с изменением структуры и свойств приповерхностных слоёв, а значит, и с изменением механизмов процесса разрушения.

Таким образом, основным фактором, определяющим изменение τ при модифицировании, следует, по-видимому, считать изменение существующих на границе раздела остаточных напряжений $\tau_{\text{ост}}$. Как указывалось выше, величина $\tau_{\text{ост}}$ в первом приближении пропорциональна разности $\Delta T = T_c - T$, которая в рассматриваемом случае, когда все измерения проводились при комнатной температуре, по мере роста количества введенного в смолу ДЭГ-1 уменьшается. Соответственно, должны уменьшаться значения $\tau_{\text{ост}}$, а их распределение становиться более равномерным, что и наблюдалось в экспериментах (см. рис. 1.1).

Уменьшение $\tau_{\text{ост}}$ ведет к плавному росту адгезионной прочности соединений исследуемых композиций с волокнами (см. рис. 1.3) до достаточно больших $C \cong 50\%$ (масс.).

Однако уменьшение (сужение) интервала ΔT означает также приближение температуры измерения к температуре стеклования связующего, а при этом значения адгезионной прочности уменьшаются (аналогично тому, как это происходит с когезионной прочностью полимеров).

Когда содержание ДЭГ-1 в системе «ЭД-20 + ДЭГ-1 + ТЭАТ» достигает 50 % (масс.), температура T_c приближается к комнатной. При больших концентрациях ДЭГ-1 композиции

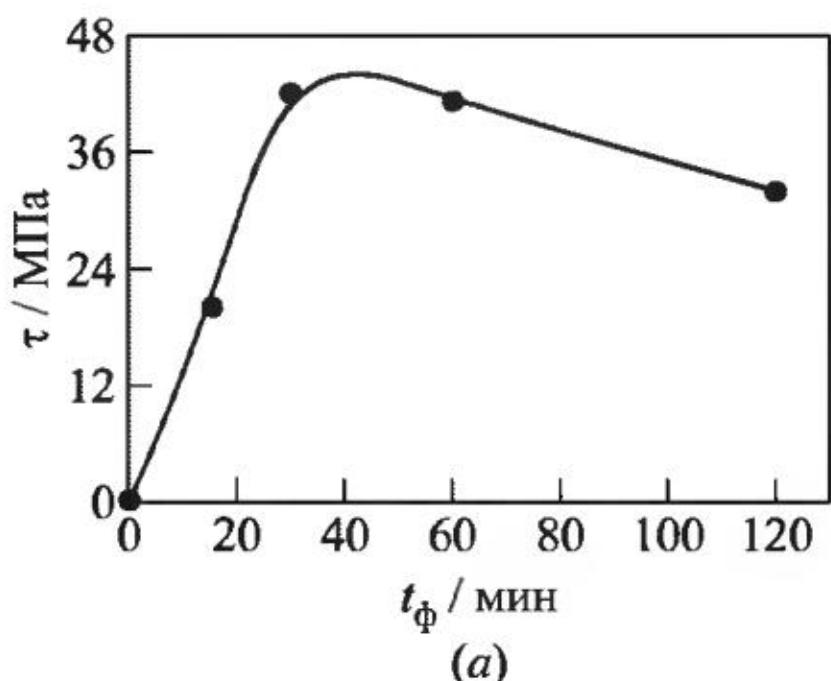
оказываются в высокоэластическом состоянии и значения адгезионной прочности выше T_c падают в десятки раз.

Таким образом, при модификации эпоксидного олигомера ЭД-20 активным разбавителем ДЭГ-1 максимум на концентрационной зависимости адгезионной прочности возникает вследствие пластификации эпоксидного связующего. Пластификация приводит, во-первых, к уменьшению действующих на границе раздела остаточных напряжений и, во-вторых, — к приближению температуры измерения к области перехода связующего из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Наложение этих двух конкурирующих процессов ведёт к появлению максимума на концентрационной зависимости адгезионной прочности и к синергизму прочности границы раздела.

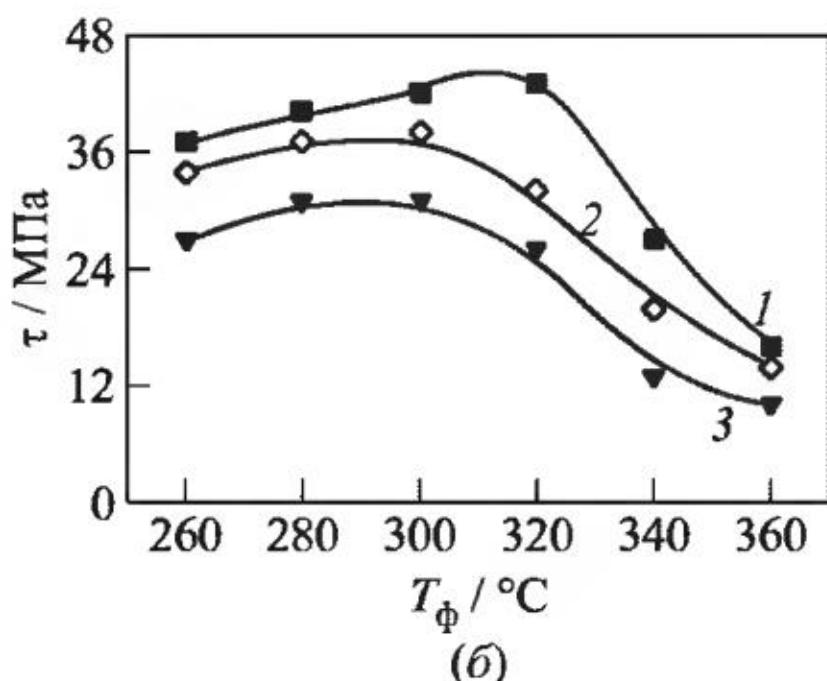
1.2 Адгезия эпоксидов, модифицированных теплостойкими термопластами

Модификация эпоксидов теплостойкими термопластами, широко практикуемое в настоящее время, позволяет получать полимерные смеси с повышенной трещиностойкостью и стойкостью к ударным нагрузкам, не ухудшая их теплостойкости. В эпоксидные смолы добавляют полисульфоны [11, 13–17, 50–57], полиэфирсульфоны [12, 18, 58–60], полиэфиркетоны [61, 62], полиэфиримиды [8, 10, 63–69] и др. [70–83]. Максимальное количество вводимого термопласта, как правило, не превышает 20%–25%, так как термопласти значительно увеличивают вязкость эпоксидных композиций и при большем их содержании смеси становятся нетехнологичными.

В исходном состоянии жёсткоцепные линейные полимеры — вещества твёрдые, существующие в виде порошков, гранул, плёнок и т. п. Для образования адгезионных соединений с твёрдыми телами (в том числе с волокнами) термопласти должны быть превращены в расплав, способный смачивать поверхность подложки. Без применения давления этого можно достигнуть только при достаточно высоких температурах и достаточно больших временах контакта адгезива с субстратом.



(a)



(б)

Рис. 1.5 Влияние времени t_{Φ} (а) и температуры T_{Φ} формирования на адгезионную прочность соединений «полисульфон – стальная проволока диаметром $d = 150$ мкм»: (а) $T_{\Phi} = 300$ °С; $S = 0,55$ мм 2 ; (б) $t_{\Phi} = 1$ ч (1 – $S = 0,55$ мм 2 ; 2 – $S = 0,75$; 3 – $S = 1,05$ мм 2)

Типичный пример приведён на рис. 1.5. Здесь показано, какова прочность сцепления полисульфона со стальной проволокой при разных температурно-временных условиях формирования адгезионных соединений. Видно, что для данной пары соединения с максимальными значениями прочности границы раздела могут быть сформированы при температурах 300–320 °С и временах контакта 30–60 мин. Ниже 260 °С сформировать качественную (без пор и нарушений сплошности) границу раздела не удается, так как ниже этой температуры однородный расплав полимера не образуется, смачивания — необходимого условия адгезии — не происходит; соответственно, практически не образуется связей между волокном и полимером.

При использовании эпоксиполисульфоновых смесей в качестве матриц волокнистых композитов их отверждают, как правило, при температурах 160–200 °С. При этом на межфазной границе образуются связи «волокно – эпоксидная смола», а связи «волокно–полисульфон», как следует из сказанного выше, образоваться не могут. Описанная картина справедлива и для других смесей «эпоксид – теплостойкий термопласт» (эпоксиполиэфиримидных, эпоксиполиариленэфиркетоновых и т. п.).

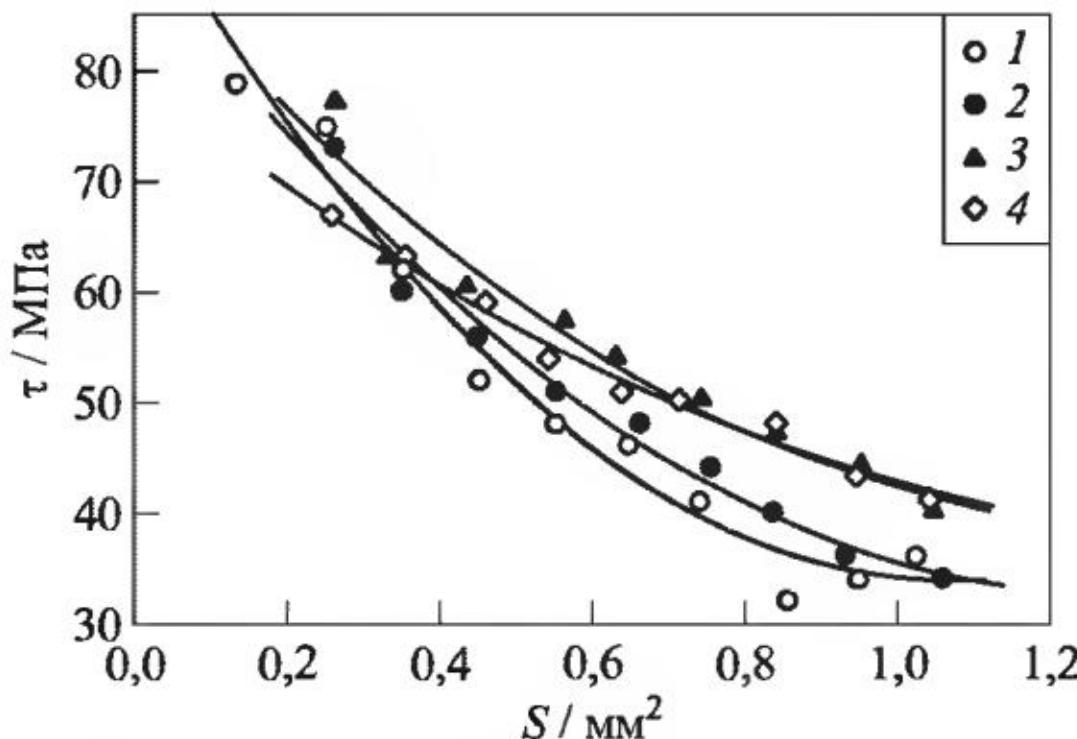


Рис. 1.6 Зависимость адгезионной прочности τ от площади соединений S для систем «ЭД-20 + ТЭАТ + ПСК-1 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от содержания ПСК-1 в матрице: 1 — $C = 0\%$ (масс.); 2 — 5; 3 — 10; 4 — $C = 20\%$ (масс.). Условия приготовления и отверждения смесей — см. приложение П2

Таким образом, при модифицировании эпоксидов жёсткоцепными термопластами к смоле добавляется компонент, адгезионная способность которого при температурно-временных условиях, используемых для отверждения эпоксидных смол, действительно близка к нулю.

Соответственно, использование смесей «эпоксид–теплостойкий термопласт» в качестве связующих при производстве армированных пластиков (прежде всего, на основе непрерывных волокнистых наполнителей) потребовало выяснения закономерностей, которым подчиняется изменение их адгезионных свойств при модификации, и механизмов, их регулирующих.

На рис. 1.6 и 1.7 показано, как на прочность границы раздела соединений смолы ЭД-20 со стальной проволокой влияет модификация смолы типичным представителем теплостойких жёсткоцепных термопластов — полисульфоном ПСК-1. Видно (см. рис. 1.6), что масштабные зависимости адгезионной прочности τ – S эпоксиполисульфоновых смесей описываются, как обычно, монотонно убывающими кривыми. Добавление по-

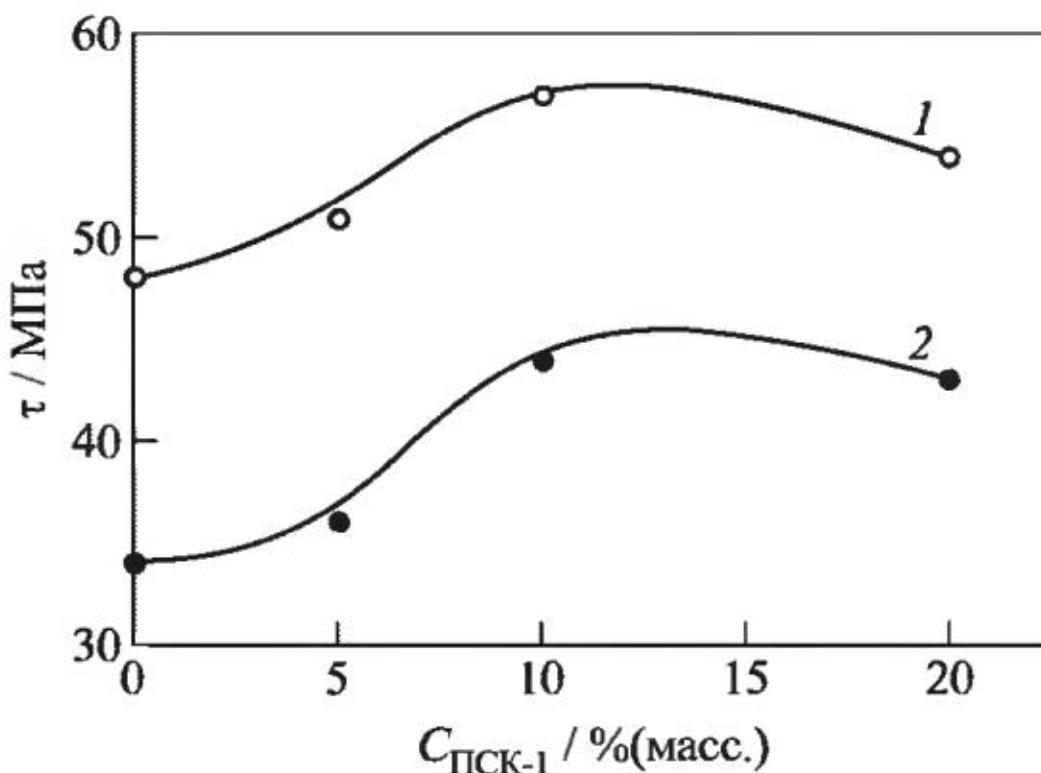


Рис. 1.7 Зависимость прочности сцепления τ в системе «ЭД-20 + ТЭАТ + ПСК-1 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от концентрации C модификатора ПСК-1. Площадь адгезионных соединений S : 1 — $0,55$ мм 2 ; 2 — $0,95$ мм 2

лисульфона увеличивает прочность границы раздела, причём увеличивает её в исследованном интервале концентраций немонотонно: значения τ 5%-ных эпоксиполисульфоновых смесей весьма близки к таковым для немодифицированной смолы, а кривая, описывающая зависимость τ - S для смеси с 20% ПСК-1, — к такой же кривой для 10%-ной смеси. Максимальное количество (20% (масс.)) введённого модификатора лимитируется вязкостью образующейся полимерной смеси и связанной с ней возможностью изготовить соединения с хорошо сформированной границей раздела.

Немонотонное изменение адгезионной прочности хорошо видно на рис. 1.7: концентрационные зависимости τ соединений «ЭД-20 + ПСК-1 + ТЭАТ – стальная проволока» описываются кривыми с максимумом. Характер кривых τ - C практически не зависит от размера образцов (при $l/d \geqslant 6-8$). Максимум во всех случаях наблюдается при добавлении в матрицу 10%–12% ПСК-1; прирост значений τ в максимуме достигает 25%–40% (относительно немодифицированной смолы ЭД-20).

Таким образом, при добавлении к эпоксидиановой смоле ЭД-20 небольших количеств жёсткоцепного линейного полисульфона ПСК-1 возникает синергизм адгезионной прочности: в некотором интервале концентраций адгезионная способность образующейся смеси выше, чем адгезионная способность суммы компонентов.

Модифицирование ЭД-20 полисульфоном позволяет получить связующие, обеспечивающие такую же высокую прочность сцепления с волокнами, как и модифицирование её активным разбавителем ДЭГ-1, т. е. связующие, чья адгезионная способность не уступает лучшим эпоксидным композициям (см. рис. 1.1 и 1.6).

Ранее было неоднократно показано [29–31, 85–87], что в случае, когда изменение адгезионной прочности под действием какого-либо фактора определяется, в основном, матрицей, закономерности, установленные при использовании в качестве подложки стальной проволоки, сохраняются и при адгезии к волокнам другой химической природы (с высокой энергией поверх-

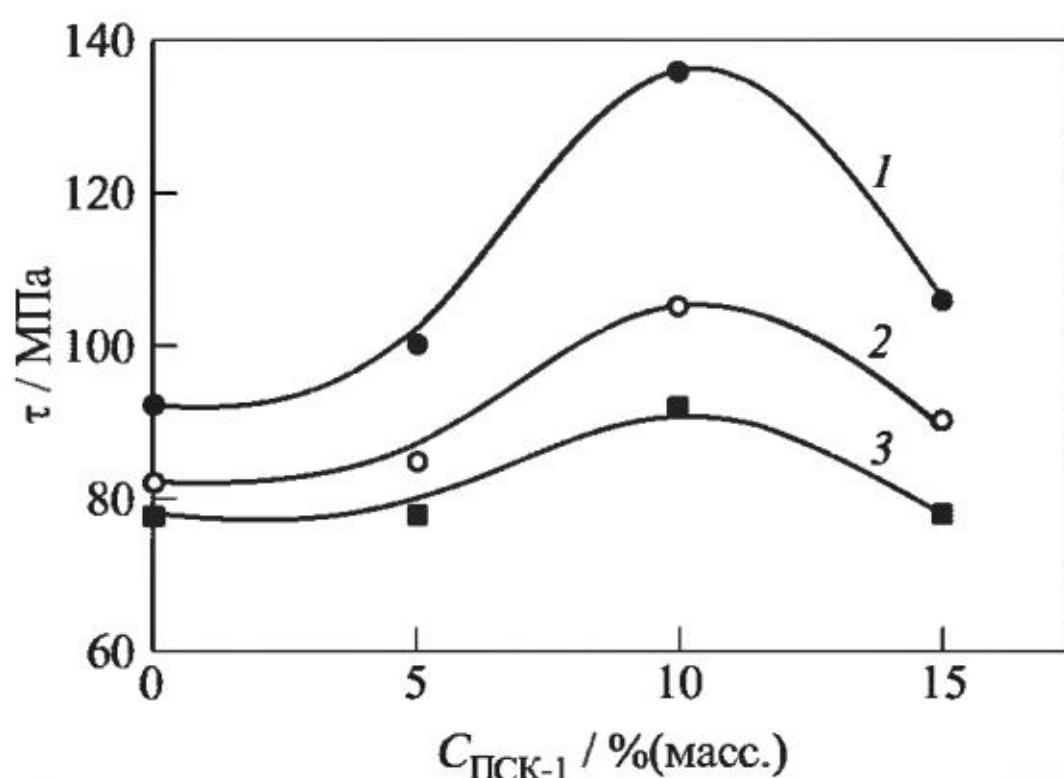


Рис. 1.8 Зависимость прочности сцепления τ в системе «ЭД-20 + ТЭАТ + ПСК-1 – стеклянное волокно ($d = 13\text{--}30$ мкм)» от концентрации C модификатора ПСК-1. Площади адгезионных соединений S : 1 — $2 \cdot 10^{-3}$ мм 2 ; 2 — $3 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4 \cdot 10^{-3}$ мм 2 . Скорость нагружения 10^{-3} Н/с

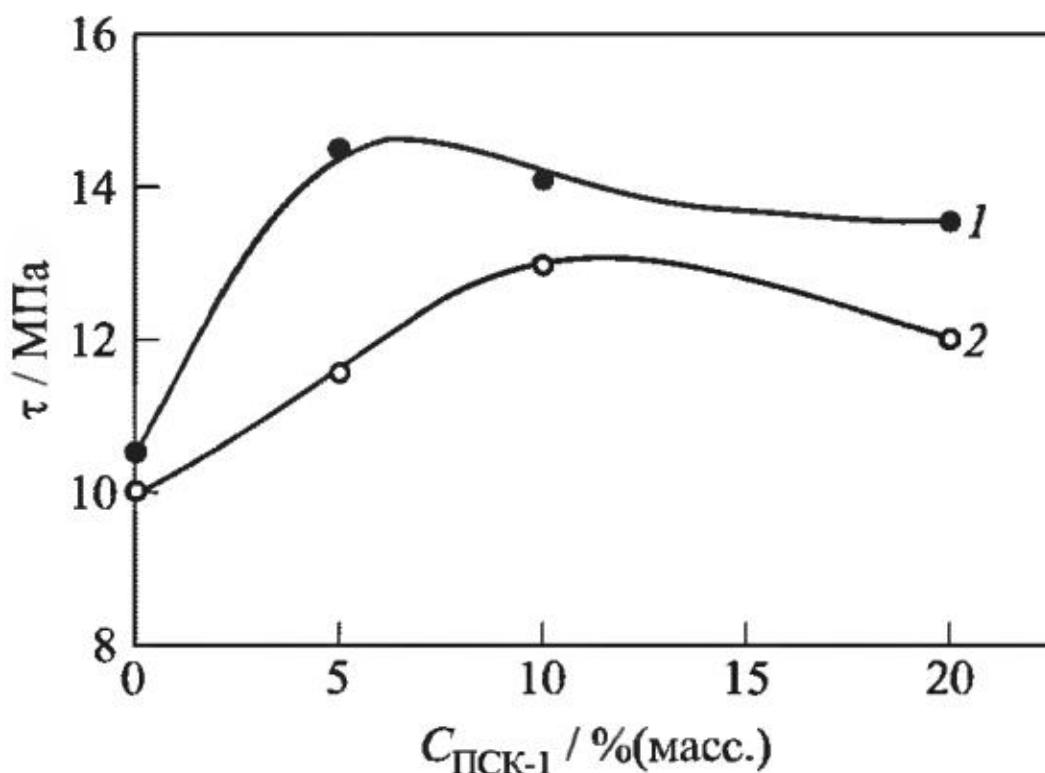


Рис. 1.9 Зависимость прочности сцепления τ в системе «ЭД-20 + ТЭАТ + ПСК-1 – капроновое волокно ($d = 200$ мкм)» от концентрации C модификатора ПСК-1. Площади адгезионных соединений: 1 — $S = 0,95 \text{ mm}^2$; 2 — $S = 1,05 \text{ mm}^2$

ности). Результаты, полученные для исследуемых смесей, эти заключения подтверждают.

Из рис. 1.8 и 1.9, где показано влияние количества введённого полисульфона на прочность границы раздела при взаимодействии смесей со стеклянными и полиамидными (капроновыми) волокнами (зависимости получены из кривых τ - S , аналогичных приведённым на рис. 1.6), следует, что природа волокна заметно влияет на уровень прочности образующихся соединений. Со стеклянными волокнами эпоксиполисульфоновые смеси образуют весьма прочные соединения, не уступающие соединениям со стальной проволокой (если значения τ измерены на образцах сравнимой геометрии, см. табл. 1.1). В соединениях с полиамидными волокнами прочность сцепления значительно меньше, чем со стальными и стеклянными. Вероятно, это связано с меньшей поверхностной энергией капроновых волокон.

Все характерные черты, наблюдавшиеся при адгезии к стальным волокнам, при взаимодействии со стеклянными и полиамидными сохраняются: при добавлении полисульфона к ЭД-20 адгезионная прочность в интервале концентраций

Таблица 1.1 Геометрические размеры соединений (при $l/d \cong 7$) и адгезионная прочность систем «ЭД-20 + ТЭАТ – волокно»

Волокна	Диаметр волокон d , мкм	Длина соединения l , мкм	Площадь соединения S , мм ²	τ , МПа
Стальные	150	1000	0,55	50
Стеклянные	~30	200	0,01	55
Полиамидные (капроновые)	200	1400	0,95	10

Таблица 1.2 Прирост адгезионной прочности при использовании в качестве адгезивов смесей «эпоксид – жёсткоцепной термопласт»

Эпоксидная смола	Отвердитель	Модификатор	C_{\max} , %	Интервал исследованных концентраций, %	$\Delta\tau/\tau_0$, %
ЭД-20	ТЭАТ	ПСК-1 (ММ = 60 000)	10–12	0–25	25–40
ЭД-20	ТЭАТ	Ультем-1000	15	0–15	25–30
ЭД-20	ДАДФС	ПАЭК-21	15	0–15	25–35
ЭД-22	ДАДФС	ПАЭК-21	30	0–30	60–80
ЭД-22	ДАДФС	ПАЭК-22-21	30	0–30	50–80

Замечания: C_{\max} — концентрация модификатора, при которой получено максимальное достигнутое значение адгезионной прочности τ_{\max} ; $\Delta\tau/\tau_0 = (\tau_{\max} - \tau_0)/\tau_0$, где τ_0 — значение τ для соединений с немодифицированной эпоксидной смолой; величина $\Delta\tau/\tau_0$ зависит от размеров адгезионного соединения.

5%–20% возрастает, т. е. возникает синергизм адгезионной прочности; значения τ проходят через максимум, который наблюдается при $C = 8\%-12\%$; прирост адгезионной прочности в максимуме достигает 25%–40% (см. рис. 1.8 и 1.9 и табл. 1.2).

Ни природа волокна, ни его диаметр, ни площадь адгезионных соединений не меняют характер концентрационной зависимости прочности границы раздела. Все это говорит о том, что основные изменения адгезионной прочности связаны именно с матрицей.

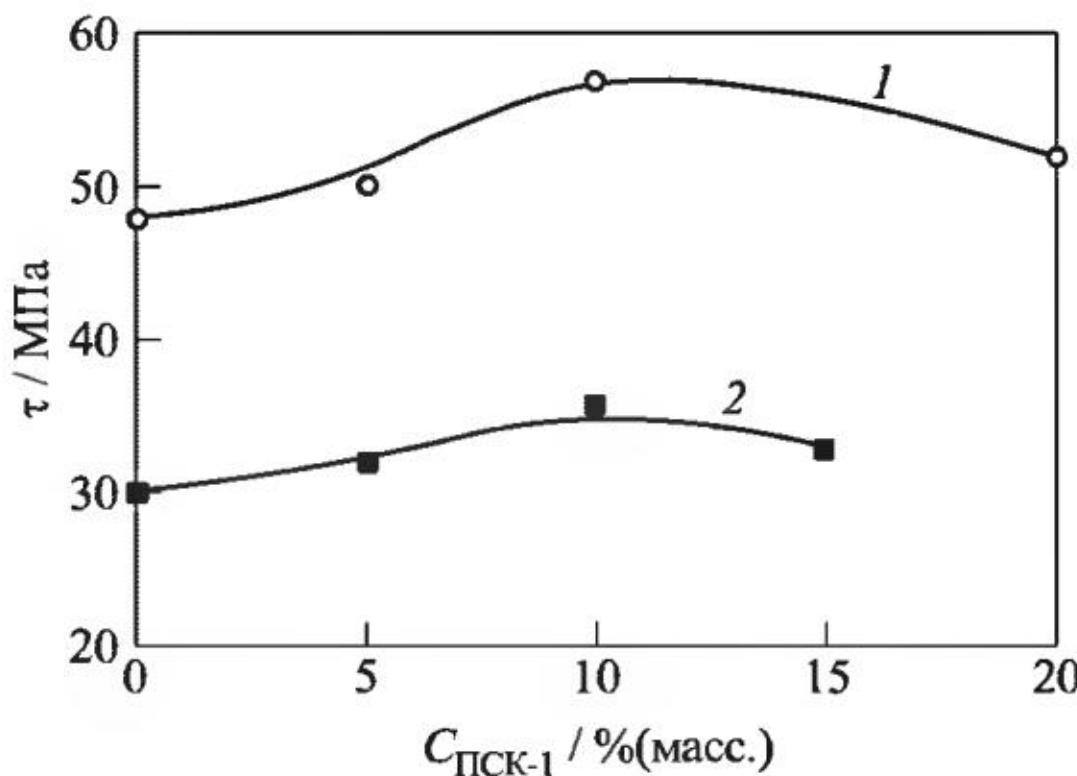


Рис. 1.10 Концентрационные зависимости адгезионной прочности соединений эпоксиполисульфоновых смесей со стальным волокном ($d = 150$ мкм). Режим формирования: 180 °C, 6 ч. Площадь соединений: $S = 0,55$ мм². Отвердители: 1 — ТЭАТ; 2 — ДАДФС

Не меняет характер концентрационной зависимости и замена одного аминного отвердителя на другой — ТЭАТ на диаминодифенилсульфон (ДАДФС) (рис. 1.10).

При использовании композиций, отверждённых ДАДФС, прочность границы раздела в соединениях с волокнами обычно несколько ниже, чем в соединениях с композициями, отверждёнными ТЭАТ. Это, по-видимому, связано с более высоким уровнем остаточных напряжений, возникающих (при прочих равных условиях) на границе раздела, при использовании более теплостойких (отверждённых ДАДФС) матриц.

Однако характер изменения адгезионной прочности при отверждении эпоксиполисульфоновых смесей ДАДФС остается прежним: возникает синергизм этой прочности, а при анализе кривых τ — S и τ — C легко просматриваются все основные черты, о которых подробно говорилось выше.

При использовании в качестве матричного компонента другой эпоксидиановой смолы — ЭД-22 — все закономерности, которым подчиняется изменение прочности границы раздела при адгезии смесей ЭД-22 + ПСК-1 + ТЭАТ и ЭД-22 + ПСК-1 +

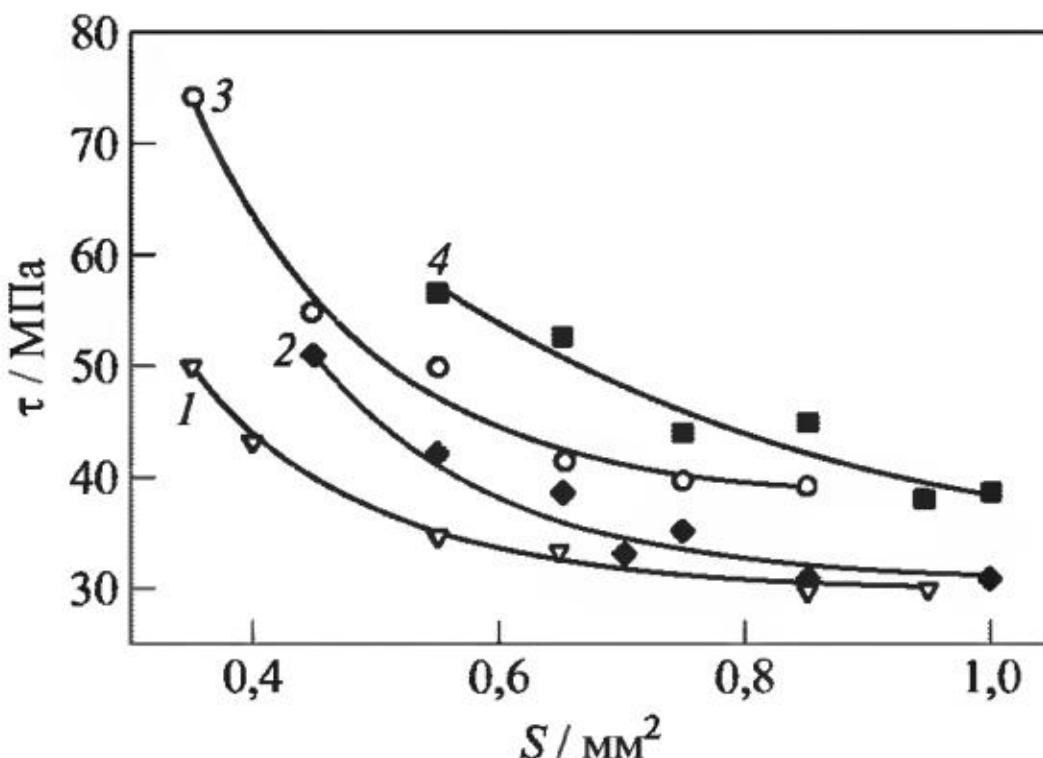


Рис. 1.11 Зависимость адгезионной прочности τ от площади соединений S для системы «ЭД-20 + ДАДФС + Ultem 1010 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» при различных количествах полиэфириамида в матрице: 1 — $C = 0\%$ (масс.); 2 — 10; 3 — 15; 4 — $C = 20\%$ (масс.)

+ ДАДФС к волокнам, не отличаются от тех, которые наблюдаются для смесей на основе олигомера ЭД-20 (см. рис. 3.33).

Таким образом, не только замена природы и геометрии подложки и одного аминного отвердителя другим, но и замена одного основного (эпоксидного) компонента матрицы другим не меняет характер изменения адгезионной прочности от количества введённого модификатора. Химическая природа компонентов соединения определяет только количественную величину наблюдаемого эффекта. (Заметим, что подобие кривых, описывающих зависимость межфазной прочности от исследуемого фактора, как раз и служит обоснованием возможности оценки адгезионной способности полимерных матриц при проведении экспериментов с весьма удобной в методическом отношении стальной проволокой.)

Рассмотрим теперь, как влияет на межфазную прочность природа вводимого термопласта. На рис. 1.11 и 1.12 показаны типичные масштабные и концентрационные зависимости адгезионной прочности при модифицировании олигомера ЭД-20 полиэфиримидом (ПЭИ) Ultem 1010. Наблюданная картина не

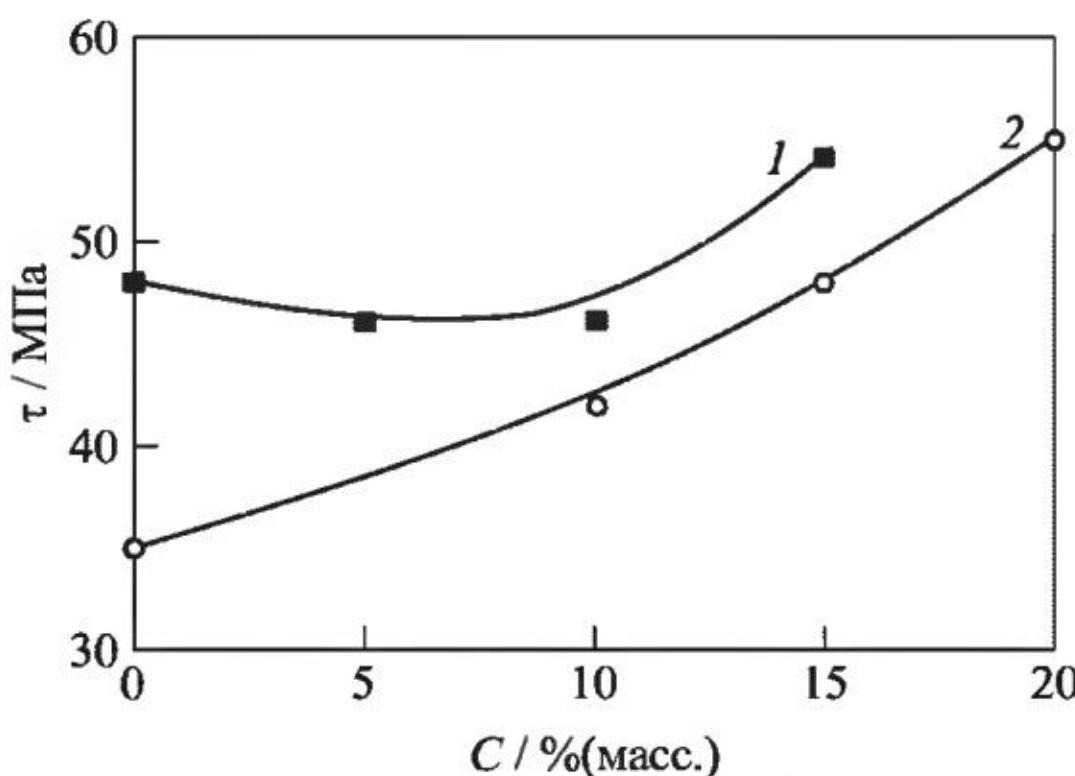


Рис. 1.12 Концентрационные зависимости адгезионной прочности соединений «эпоксиполиэфиримидная смесь–стальная проволока ($d = 150$ мкм); $S = 0,55$ мм 2 : 1 — ЭД-20 + ТЭАТ + Ultem 1010; 2 — ЭД-20 + ДАДФС + Ultem 1010

вполне совпадает с той, которая описана выше для эпоксиполисульфоновых адгезивов. Хотя вид кривых τ — S такой же, что и у систем, модифицированных полисульфоном (см. рис. 1.6), однако чем выше доля ПЭИ, тем выше расположены кривые τ — S , т. е. при модификации ПЭИ адгезионная прочность увеличивается монотонно. Это хорошо видно на рис. 1.12. Максимума на концентрационной зависимости достичь не удается, так как вязкость композиций при введении этого модификатора возрастает столь значительно, что при концентрациях $C \geq 15\text{--}20\%$ (масс.) получить образцы с хорошо сформированной границей раздела весьма затруднительно.

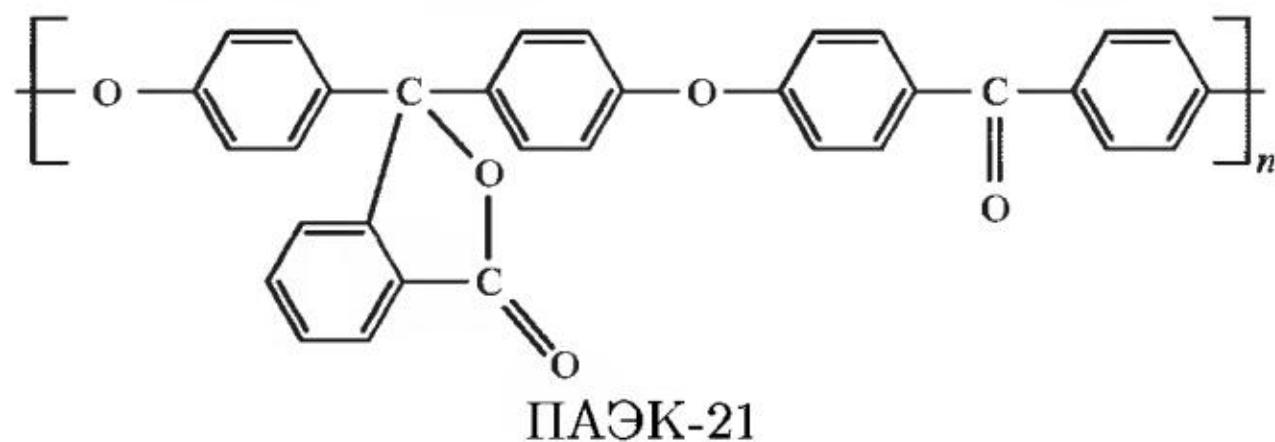
При отверждении эпоксиполиэфиримидных композиций ТЭАТ адгезионная прочность модифицированных композиций при $C > 10\%$ (масс.) (см. рис. 1.12) также выше, чем τ немодифицированной смолы, т. е. для системы «ЭД-20 + ПЭИ + ТЭАТ» также наблюдается синергизм адгезионной прочности. Максимум на кривой τ — C не достигается по тем же причинам, что и у смесей, отверждённых ДАДФС. Однако и при модификации смолы ЭД-20 полиэфиримидом можно гово-

рить о том, что зависимость τ - C описывается кривой с экстремумом.

Видимо, об этом можно говорить во всех случаях, когда при добавлении компонента с меньшей адгезионной способностью, чем у модифицируемой матрицы, наблюдается синергизм адгезионной прочности (в некотором интервале концентраций она возрастает). Действительно, при весьма больших концентрациях модификатора адгезионная прочность будет определяться его адгезионной способностью. Так как эта способность ниже, чем у немодифицированной смолы (при $C = 0$), то зависимость τ - C должна в этом случае представлять собой кривую с максимумом.

Наиболее термо- и теплостойкие термопласти, использованные для модификации эпоксидных смол — полиарилен-эфиркетоны (ПАЭК). Эти полимеры с разной молекулярной массой и химическим строением были синтезированы в ИНЭОС РАН.

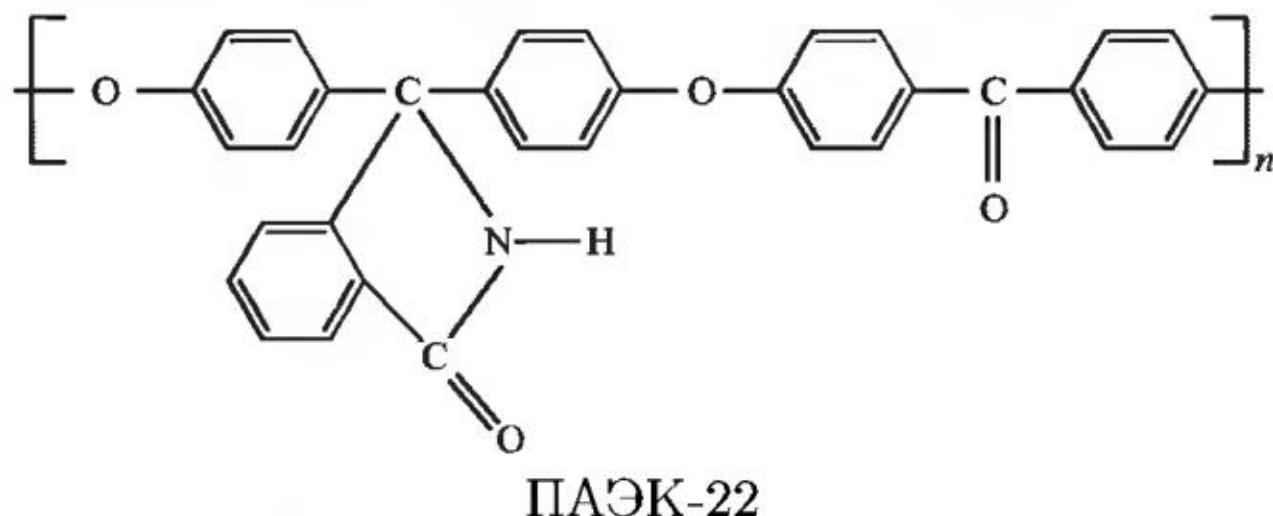
ПАЭК-21 — термопластичный прозрачный кардовый гомополимер, от тёмно-жёлтого до красно-коричневого цвета, получаемый по реакции поликонденсации 4,4'-дифторбензофенона с 3,3-бис-(4'-гидроксифенил) фталидом в диметилацетамид (ДМАА) в присутствии K_2CO_3 [88, 89]:



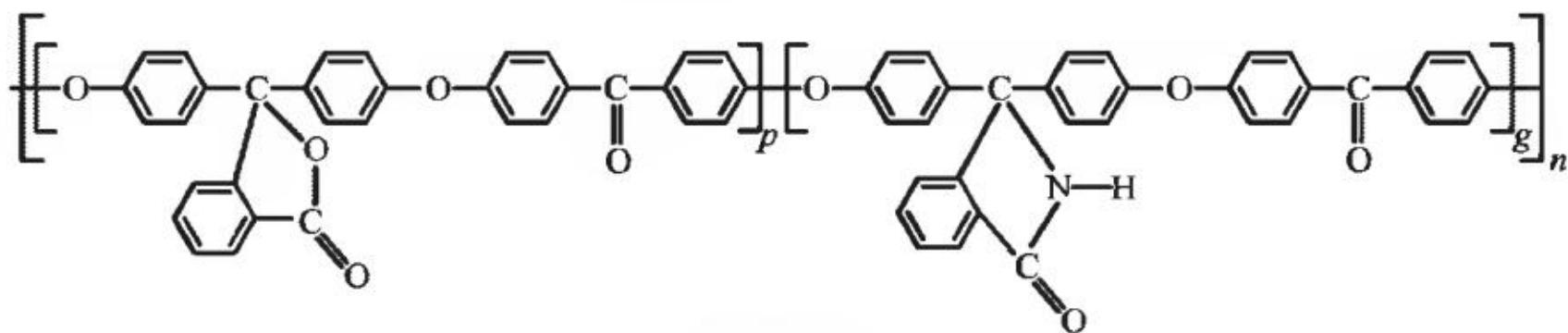
ПАЭК-21

Монолитные образцы полимера в виде кусочков плёнки толщиной 300–400 мкм или вспененных чешуек получали поливом из раствора на подложку. В зависимости от условий поликонденсации были приготовлены образцы ПАЭК-21 с различной молекулярной массой. В настоящей работе исследовались образцы ПАЭК-21 с различной приведённой вязкостью: $\eta_{pr} = 0,39$ дL/g (ПАЭК-21Н) и 0,68 дL/g (ПАЭК-21В).

ПАЭК-22 — гомополимер на основе 4,4'-дифторбензофенона и имида фенолфталеина, содержащий фталимидные группы, выделен в виде белого дисперсного порошка [90]:



ПАЭК-22-21 — сополимер на основе 4,4'-дифторбензофенона и смеси 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталида и 3,3-бис-(4'-гидроксифенил)фталимида, с фталидными и фталимидными группировками в соотношении 0,75 : 0,25. Сополимер представляет собой прозрачную плёнку толщиной 200–300 мкм или вспененные чешуйки светло-коричневого цвета, полученные методом полива из раствора в хлороформе:



ПАЭК-22-21

ПАЭК-41 — гомополимер на основе 4,4'-дифторбензофенона и фенолфталеина, содержащий активные карбоксильные группы, представляет собой белый мелкодисперсный порошок белого цвета [91]:

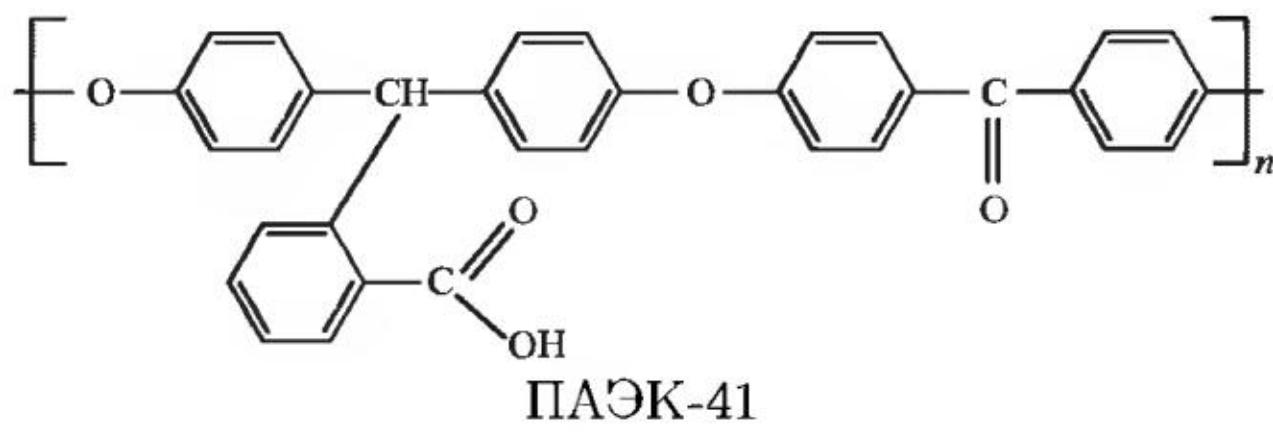


Таблица 1.3 Некоторые характеристики используемых полиариленэфиркетонов (по данным [92])

Полиарилен-эфиркетон	$M \cdot 10^{-3}$	Приведённая вязкость $\eta_{\text{пр}}$, дл/г (растворитель)	Температура начала размягчения, °C
ПАЭК-21Н	29	0,39 (CHCl_3)	210*
ПАЭК-21В	73	0,66 (CHCl_3)	235**
ПАЭК-22	—	0,56 (ДМАА)	260
ПАЭК-22-21	36	0,48 (ДМАА)	215–220*, 240**
ПАЭК-41	—	0,40 (ДМАА)	215

*Нагрузка на пуансон $P = 1000 \text{ Н/м}^2$.

**Нагрузка на пуансон $P = 10 \text{ Н/м}^2$.

Все ПАЭК при комнатной температуре растворимы в хлороформе, диэтиленгликоле и нерастворимы в воде. Некоторые из ПАЭК растворимы в ЭД-22 при нагревании до 115–120 °C, а некоторые при нагреве взаимодействуют с образованием частично спищих структур.

Некоторые характеристики исследованных ПАЭК представлены в табл. 1.3; условия совмещения ПАЭК с эпоксидными олигомерами и режим отверждения адгезионных соединений приведены в табл. П2.1 (см. приложение П2). Измерить прочность сцепления ПАЭК с волокнами удалось только для тех из них, которые были изготовлены в виде плёнок. Оказалось, что она весьма низка: для соединений «ПАЭК-21–стальная проволока» она составляет всего 2–6 МПа при любой молекулярной массе полимера. ПАЭК-21 химически активных групп не содержит. Адгезионная способность ПАЭК-22-21, содержащего небольшое количество фталимидных групп, несколько выше — 10–15 МПа (см. табл. 1.3 и рис. 1.13).

Оценить адгезионные свойства порошкообразных полиариленэфиркетонов ПАЭК-22 и ПАЭК-41 не удалось, так как не удалось получить однородный расплав этих полимеров и сформировать соединения с качественной границей раздела.

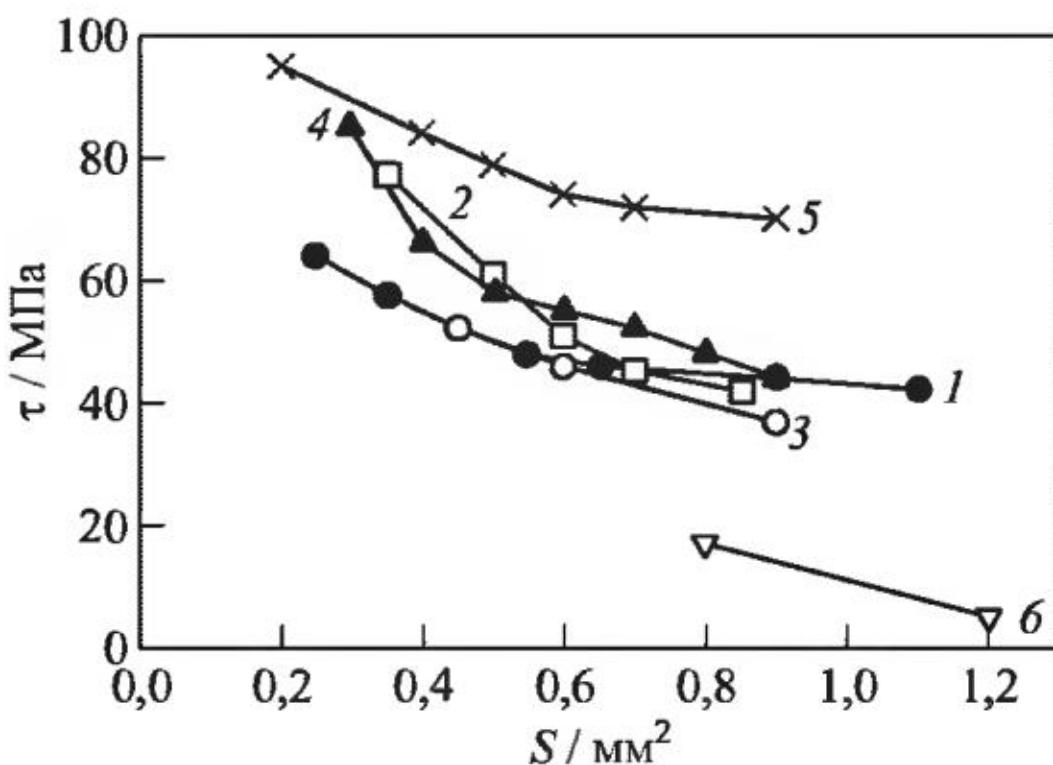


Рис. 1.13 Зависимость адгезионной прочности τ от площади соединений S для систем «ЭД-22 + ДАДФС + ПАЭК-22-21 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» при различном содержании модификатора ПАЭК-22-21 в матрице: 1 – 0 % (масс.); 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 30; 6 – 100 % (масс.) («чистый» ПАЭК-22-21)

На рис. 1.13 показаны типичные масштабные зависимости адгезионной прочности соединений «эпоксиполиариленэфиркетоновая смесь – волокно». Для всех исследованных пар значения τ с ростом S монотонно и нелинейно снижаются, как это наблюдалось и для эпоксиполисульфоновых и эпоксиполиэфиримидных смесей.

Таким образом, при использовании нового класса адгезивов — смесевых матриц «реактопласт–термопласт» — характер масштабной зависимости адгезионной прочности в соединениях с волокнами остаётся тем же, что и при использовании термореактивных и термопластичных полимеров [30, 31]. Это не только говорит о типичности и распространённости этой зависимости, но и показывает, что в её основе у всех самых разных систем лежат одни и те же физические причины (прежде всего — неравномерность поля напряжений на границе раздела).

При модификации смолы ЭД-22 ПАЭК-22-21 (см. рис. 1.13) кривые τ – S , соответствующие концентрациям 5–15 % (масс.), весьма близко расположены друг к другу и лишь

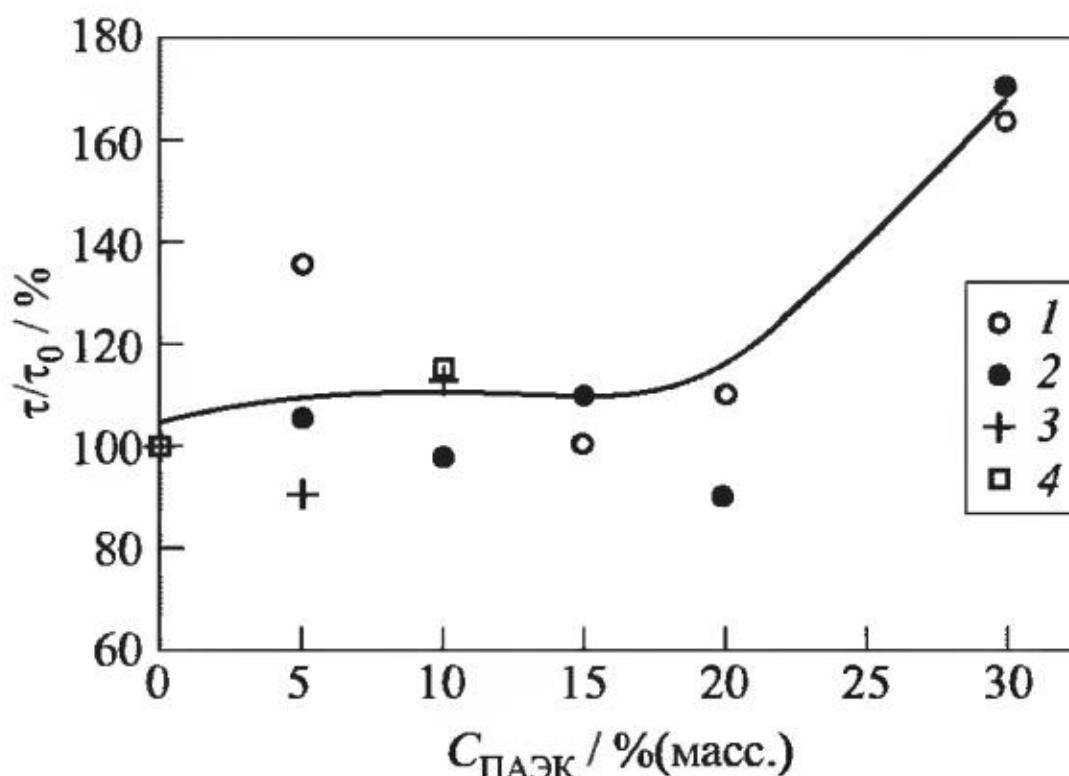


Рис. 1.14 Прирост адгезионной прочности в системах «ЭД-22 + ЛАДФС + ПАЭК – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: 1 – ПАЭК-21Н; 2 – ПАЭК-22-21; 3 – ПАЭК-41; 4 – ПАЭК-21В. Площадь контакта $S = 0,6$ мм²; τ_0 – адгезионная прочность при использовании в качестве адгезива немодифицированной смолы ЭД-22

при введении 30% (масс.) модификатора кривая $\tau-S$ поднимается вверх. Это означает, что заметный рост адгезионной прочности начинается при введении $\sim 30\%$ термопласта, что хорошо видно на рис. 1.13 и 1.14 и в табл. 1.2. Прирост адгезионной прочности при этом 60%–80% (в зависимости от геометрии соединения).

Для соединений, в которых адгезивом служит смола ЭД-22, модифицированная ПАЭК-21Н, адгезионная прочность при увеличении концентрации минорного компонента изменяется аналогично (см. рис. 1.14). В обоих случаях при увеличении концентрации до 30% адгезивы после отверждения теряют прозрачность. Вероятно, в процессе отверждения происходит фазовое расслоение эпоксиполиариленэфиркетоновых смесей.

Концентрации остальных ПАЭК в смоле ЭД-22, при которых удалось сформировать соединения, не превышали 10% (масс.). При таком содержании ПАЭК-21В и ПАЭК-41 адгезионная прочность увеличивалась всего на 10%–15% (см. рис. 1.14). Адгезивы остаются при этом прозрачными, т. е. фа-

зового расслоения смесей в процессе отверждения в этих случаях, видимо, не происходит.

Как и при модифицировании эпоксидных олигомеров полиэфириимидаами, экстремума на концентрационной зависимости адгезионной прочности в системах «эпоксиполиариленэфиркетоновая смесь – волокно» не наблюдалось. Однако, так как адгезионная способность ПАЭК значительно меньше, чем у эпоксидов (см. рис. 1.12), можно полагать, что при расширении интервала концентраций минорного компонента зависимость $\tau - C$ окажется зависимостью с максимумом.

Рассмотрим теперь, с чем может быть связано увеличение прочности границы раздела при модифицировании эпоксидных олигомеров термостойкими термопластами. Как и при обсуждении влияния активного разбавителя, оценим, как меняется при введении термопласта каждый из основных факторов, от которых зависит измеряемое значение адгезионной прочности.

Так как адгезионная способность термопластов ниже, чем у эпоксидной смолы, то замена одних взаимодействий другими (даже если бы она произошла) к росту значений τ вести не может.

Вязкость композиций по мере увеличения количества модификатора резко возрастает. Так, при температуре отверждения (180°C) для смолы ЭД-20 она равна $2 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а при добавлении 20 % (масс.) ПСК-1 или ПЭИ она составляет $180 \cdot 10^{-3}$ и $200 \cdot 10^{-3}$ Па·с соответственно, т. е. увеличивается почти на два порядка; скорость растекания уменьшается, краевые углы смачивания возрастают (см. также табл. 2.1 и приложение П3). Поэтому увеличить количество связей, образующихся на границе раздела при отверждении, и уменьшить дефектность границы раздела, которая определяется, прежде всего, способностью адгезива смачивать субстрат, введение термопласта также не может, а значит, эти факторы не могут быть ответственны за улучшение прочности сцепления между смесевой эпоксидной матрицей и волокнами.

Величина остаточных напряжений зависит, при прочих равных условиях, от значений модуля упругости и коэффициен-

Таблица 1.4 Физико-механические свойства эпоксиполисульфоновых адгезивов [87]

Концен-трация ПСФ, % (масс.)	T_c , °C	$\alpha \cdot 10^6$, град $^{-1}$		ρ , кг/м 3	σ_p , ГПа	E_p , ГПа	$E_{изг}$, ГПа	$\tau_{ср}$, МПа
		при $T = 60\text{--}85$ °C	при $T = 135\text{--}175$ °C					
0	93	72	176	1220	74	3,0	3,4	51
5	97	69	168	1190	74	2,6	3,35	53
10	99	70	180	1170	78	3,2	3,4	54
15	100	72	168	1150	59	2,9	3,2	55
100		48	55	1210	82	2,8	2,8	58

тов теплового расширения компонентов, а они при введении 20 % (масс.) термопласта (например, ПСК-1 или ПЭИ) в ЭД-20 меняются мало (табл. 1.4). При введении ПАЭК-21В — чуть больше. Небольшое уменьшение остаточных напряжений не может заметно увеличить прочность границы раздела, хотя и может способствовать некоторому её росту, поэтому остаточные напряжения не могут рассматриваться как основной фактор, регулирующий межфазную прочность в соединениях модифицированных термопластами эпоксидов с твёрдыми телами.

Следующий фактор, от которого зависит значение τ — структура приповерхностных (границых) слоёв. В этих слоях зарождаются и формируются ответственные за разрушение дефекты, стартуют и распространяются трещины, т. е. от их структурно-морфологической организации зависят механизмы разрушения адгезионных соединений. Структура приповерхностных слоёв формируется при отверждении соединений и зависит от происходящих при этом процессов фазового разделения.

Эволюция структуры смесей «эпоксид — теплостойкий термопласт» по мере увеличения концентрации введённого термопласта была подробно исследована на примере эпоксиполисульфоновых смесей [17, 99]. Оказалось, что смеси «эпоксид — термопласт», полностью совместимые в широком интервале температур до отверждения, в процессе отверждения рассла-

иваются. Характер расслоения зависит от количества термопласта, введённого в эпоксидный олигомер ЭД-20. Композиции, содержащие 5 % (масс.) полисульфона, образуют структуры типа матрица-включение: в эпоксидной смоле диспергированы отдельные «островки» (частицы) термопласта. При добавлении 10%–15% полисульфона в эпоксидной смоле возникают большие по размерам и более сложно организованные участки термопласта, образуется структура с так называемыми «сопротяжёнными» фазами. При ещё большем содержании модификатора наблюдается инверсия фаз. Структура матриц в приповерхностных слоях похожа на их структуру в объёме, но обогащена эпоксидной смолой. Это позволяет надеяться, что механизмы, контролирующие разрушение смесей в объёме, действуют и на границе раздела.

Увеличение зоны пластичности в вершине трещины по мере добавления термопласта должно вести к росту энергии, необходимой для развития и продвижения трещины, механических характеристик смеси и адгезионной прочности. Этому же должно способствовать изменение пути движения трещины при взаимодействии её с частицами второй фазы, т. е. синергизм адгезионной прочности, наблюдающийся для исследованных смесей «эпоксид–термопласт», можно связать, в первую очередь, с изменением процесса разрушения при изменении состава смеси, а также с изменением характера формирования и распространения трещин в приповерхностных (границы) слоях.

По всей вероятности, падение адгезионной прочности при достаточно больших количествах термопласта (явное — при модификации ПСК-1 или ожидаемое — при введении ПЭИ или ПАЭК) вызвано увеличением концентрации фазы с меньшей, чем у эпоксидов, адгезионной способностью.

Таким образом, увеличение количества термопласта увеличивает пластичность матрицы, изменяет механизм формирования и распространения трещин в приповерхностных слоях, уменьшает остаточные напряжения, в результате чего растёт межфазная прочность. Однако повышение концентрации компонента с меньшей, чем у эпоксидов, адгезионной способностью

способствует понижению прочности сцепления. Наложение этих двух процессов приводит к появлению максимума на концентрационной зависимости адгезионной прочности.

1.3 Адгезия эпоксидов, модифицированных мелкодисперсными минеральными наполнителями

Для регулирования физико-механических характеристик полимеров (и снижения их стоимости) широко используется введение в них мелкодисперсных минеральных наполнителей. В XXI в. большое внимание уделяется использованию и, соответственно, изучению влияния на свойства полимеров нано-наполнителей [100–109]. Однако как способ регулирования прочности границы раздела «полимер – твёрдое тело» модификация полимеров дисперсными наполнителями до сих пор не рассматривалось. Вероятно, это связано с интуитивным представлением о том, что такое модификация полимера может только снизить межфазную прочность в его соединениях с твёрдыми телами. Действительно, прочность сцепления частиц минеральных наполнителей с твёрдыми подложками практически равна нулю, как у любых твёрдых тел, контактирующих без применения внешнего давления. Кроме того, места соприкосновения частиц с твёрдой поверхностью могут стать центрами концентрации напряжений, местами формирования опасных, ответственных за разрушение дефектов. В результате прочность границы раздела между полимерами и твёрдыми телами при добавлении в полимеры мелкодисперсных минеральных порошков, казалось бы, должна уменьшаться.

Однако в работах [110, 111] было обнаружено, что при введении в полиолефины минеральных наполнителей адгезионная прочность τ в соединениях «наполненный полимер – волокно» может не только снижаться, но и повышаться: в ряде случаев зависимость τ от концентрации C наполнителя описывалась кривой с максимумом. Теоретическая и практическая важность наблюдавшегося эффекта потребовала его всестороннего исследования. Прежде всего, нужно было выяснить, наблюдается ли

подобный эффект при использовании в качестве адгезивов сетчатых полимеров.

Результаты, изложенные в предыдущем разделе, показывают, что присутствие в биполимерной матрице небольших количеств термопласта, образующего в эпоксидной смоле отдельную фазу, состоящую из органических частиц субмикронных размеров, часто ведёт к улучшению прочности сцепления матрицы с волокнами. Возникает вопрос: как будет влиять на адгезионную способность эпоксидных олигомеров модификация их неорганическими частицами малых размеров?

Ниже рассматривается, как меняется прочность границы раздела «волокно–связующее» при введении в эпоксидные смолы микронных, субмикронных и наноразмерных частиц (аэросила, диоксида алюминия, глины, сажи, шунгитового наполнителя (ШН), нанотрубок). Состав и некоторые характеристики наполнителей приведены в табл. 1.5–1.7.

На рис. 1.15 показаны типичные кривые $\tau-S$ для исходного (ненаполненного) и дисперсно-наполненных эпоксидных связующих.

Таблица 1.5 Характеристики дисперсных наполнителей

Наполнитель	Плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Размеры частиц		Химическая чистота	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Зольность, %
			Диаметр, нм	Длина, мкм			
Аэросил (A-380)*	2200	50	5–15	—	—	340–420	—
Промышленная сажа (УМ-66)	1600	300	70–130	—	—	150–175	—
Нанотрубки (МУНТ)	1600	86	40–60	5–15	≥ 95	40–70	≤ 1

* Массовая доля диоксида кремния 99,9%.

Таблица 1.6 Характеристика наноструктурных порошков оксида алюминия [94] (средний диаметр частиц — 4–6 мкм; средняя длина — 30–40 мкм)

Температура обработки, °C	Фазовый состав	Насыпная плотность*, кг/м ³	Пикнометрическая плотность**, кг/м ³	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер кристаллитов, нм
750	γ	460	2940	111	8,2
900	θ	480	3230	96–98	9–11
1200	α	540	3750	18	55

* Масса единицы объема (1 см³ или 1 м³), ГОСТ 27801-93.

** Определялась по ГОСТ 2211-90, в отличие от ГОСТа жидкой средой служил гексан.

Таблица 1.7 Состав (%(масс.)) и некоторые физико-химические свойства ШН [112]

Характеристика	ШН-1	ШН-3	ШН-5
C	98–99	28–32	2,1–4,4
SiO ₂	—	57–66,2	92,8–95,9
Al ₂ O ₃	—	3,2–4,45	0,11–0,79
TiO ₂	—	0,16–0,3	0,02
Fe ₂ O ₃ + FeO	—	1,0–2,3	0,1–0,9
MgO	—	0,4–0,8	0,37
CaO	—	0,07–0,3	—
K ₂ O	—	0,8–1,6	0,18
Na ₂ O	—	0,11–0,3	0,1
MnO	—	0,01–0,02	0,013
NiO	1,0	—	—
CoO	0,022	—	—
Cr ₂ O ₃	0,068	—	—
V ₂ O ₅	1,0	—	—
CuO	0,032	—	—
S	0,4–0,8	0,2–0,7	0,2–0,5
H ₂ O	0,4–1,0	0,2–0,5	0,1–0,3
Диаметр частиц <i>d</i> , мкм	4–40	2–8	1–20
pH	5,6–6,5	4,69–5,20	6,0–6,7
<i>S_{уд}</i> , м ² /г	14–30	30–50	30–40

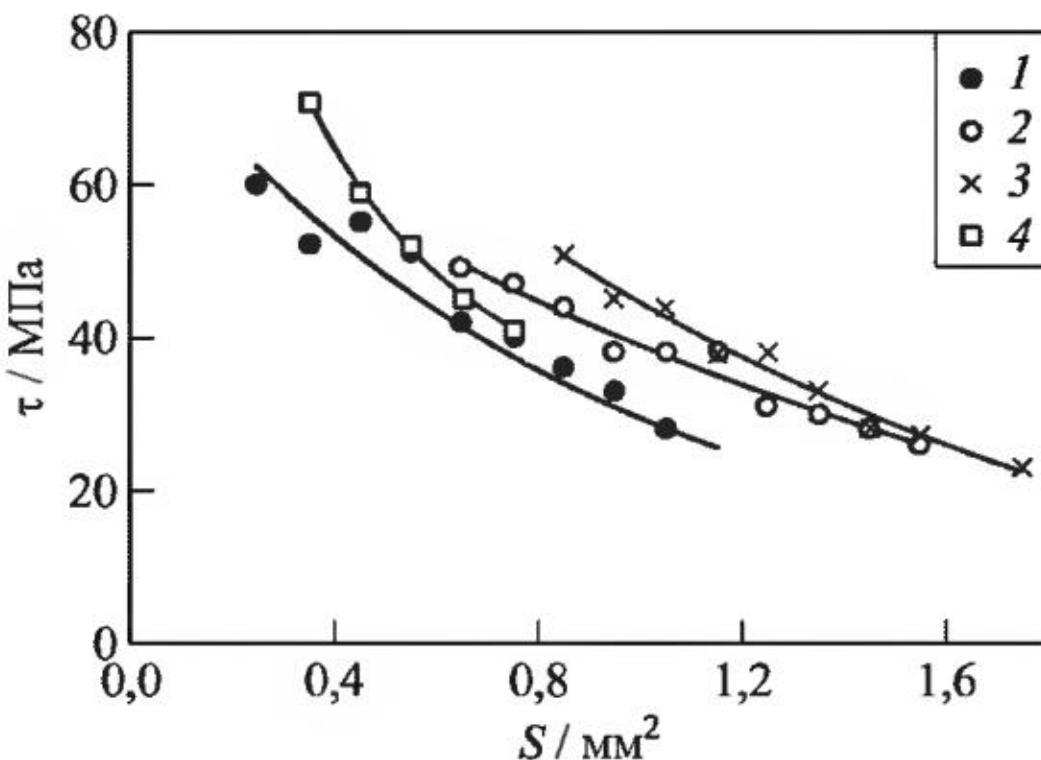


Рис. 1.15 Зависимость адгезионной прочности соединений «ЭД-22 + ТЭАТ + ШН – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от размеров соединений. Содержание шунгита (относительно массы ЭД-22): 1 — 0 % (масс.); 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30 % (масс.)

Видно, что при любых концентрациях наполнителя C увеличение размеров соединения обусловливает монотонное уменьшение адгезионной прочности (разрывная нагрузка при этом монотонно нелинейно растёт). Характер кривых почти не изменяется при добавлении наполнителя, что свидетельствует о малом изменении остаточных напряжений при таком модификациировании.

Концентрационные зависимости адгезионной прочности, наблюдаемые при введении в эпоксидную смолу различных минеральных порошков [94, 113], представлены на рис. 1.16.

Видно, что, вводя в эпоксиды мелкодисперсные наполнители, можно увеличить прочность сцепления адгезива с подложкой. Наблюдаемый эффект не зависит ни от формы частиц, ни от их размера. Адгезионная прочность растёт и при добавлении наноразмерных круглых частиц аэросила, и при добавлении плоских субмикронных частиц Ca^{++} -монтмориллонита, и при введении цилиндрических частиц нанокристаллических волокон $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Используемые в работе нанокристаллические волокна оксида алюминия (Al_2O_3) получали пропиткой гидратцеллюлоз-

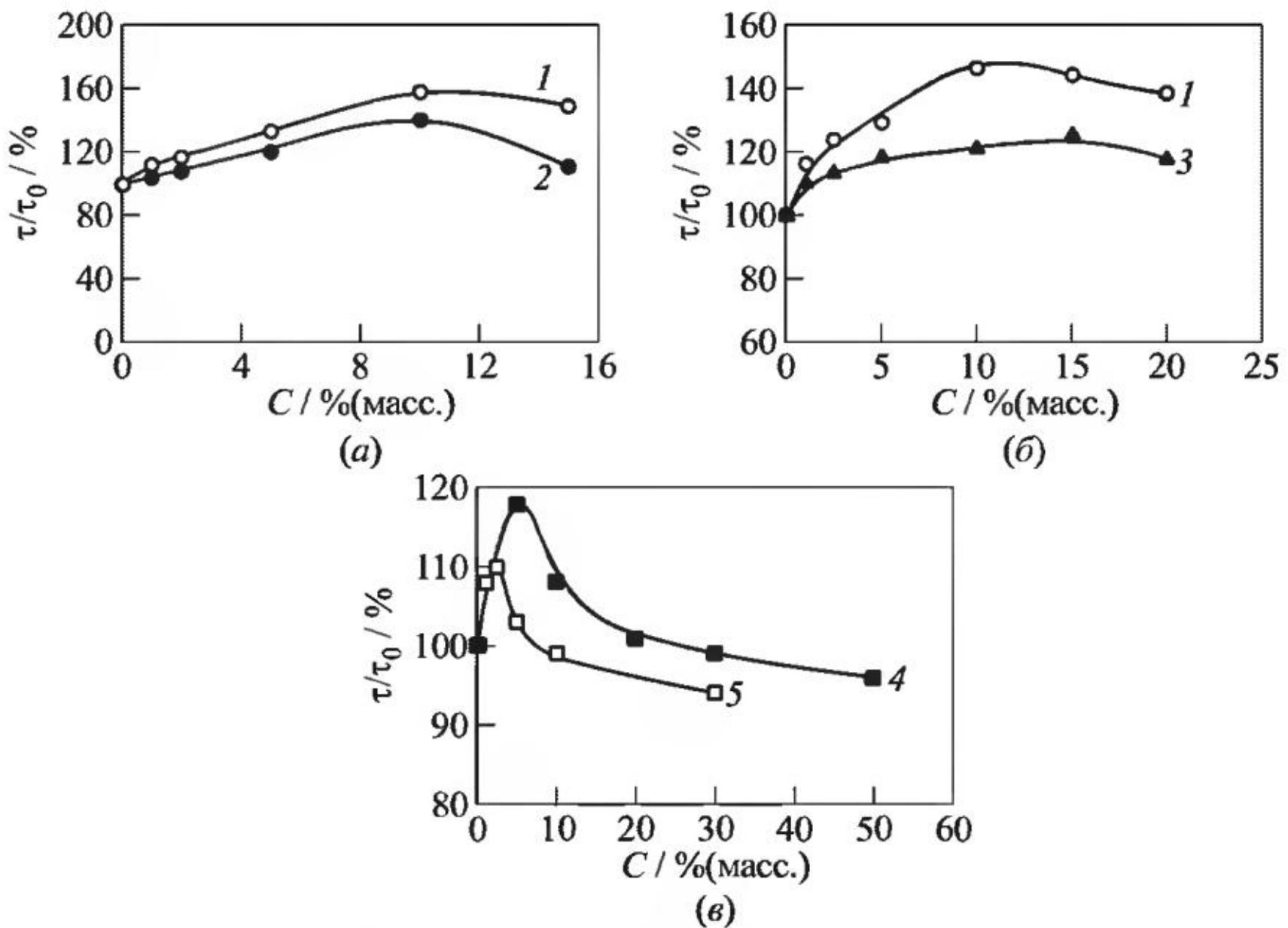


Рис. 1.16 Концентрационные зависимости адгезионной прочности τ соединений «дисперсно-наполненное эпоксидное связующее – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»; $\tau_0 = \tau$ при $C = 0$ для ЭД-20 + ТЭАТ + аэросил (а) и ЭД-22 + ТЭАТ + Ca⁺⁺-монтмориллонит (б); 1 — $S = 0,45$ мм²; 2 — 0,55; 3 — $S = 0,65$ мм²; (в) ЭД-22 + ТЭАТ + Al₂O₃, $S = 0,55$ мм²: 4 — θ -Al₂O₃; 5 — α -Al₂O₃

ных нитей раствором хлорида алюминия [114, 115]. В зависимости от режима термообработки оксид алюминия был получен в различных кристаллических формах (γ -, θ - и α -фазы). Полученные оксидные волокна размалывали в барабане с фарфоровыми шарами и рассеивали по фракциям. Измельчённые и просеянные через сито нанокристаллические волокна представляли собой порошки белого цвета с вытянутыми (приблизительно цилиндрическими) частицами диаметром 4–6 мкм и длиной 30–40 мкм. Их некоторые характеристики приведены в табл. 1.6.

Из данных рис. 1.16 следует, что зависимости τ – C во всех случаях описываются кривыми с более или менее чётко выра-

женным максимумом, т. е. во всех случаях наблюдается синергизм адгезионной прочности. Характер кривых практически не меняется с изменением величины S , т. е. с изменением размеров соединений. Положение максимума (концентрация наполнителя, обеспечивающая максимальное значение межфазной прочности) для разных наполнителей различно. При введении аэросила максимум достигается при $C = 10\%$ (масс.), при добавлении глины — при 12% (масс.), а для оксидов алюминия — при $2,5$ и $5,0\%$ (масс.). А вот рост значений τ в максимуме (по сравнению с ненаполненной матрицей) при добавлении всех наполнителей приблизительно одинаков и равен $20\%-30\%$.

На рис. 1.17 и 1.18 приведены концентрационные зависимости адгезионной прочности при введении в эпоксидный олигомер углеродсодержащих наполнителей (промышленной сажи, шунгита, углеродных нанотрубок (УНТ)) [112, 116, 117]. Видно, что добавление двух из них улучшает (в некотором интервале концентраций) прочность сцепления с подложкой (стальной проволокой): зависимости $\tau-C$, как и при введении минеральных наполнителей, описываются кривыми с максимумом. При добавлении промышленной сажи № 66 (электропроводный углерод-

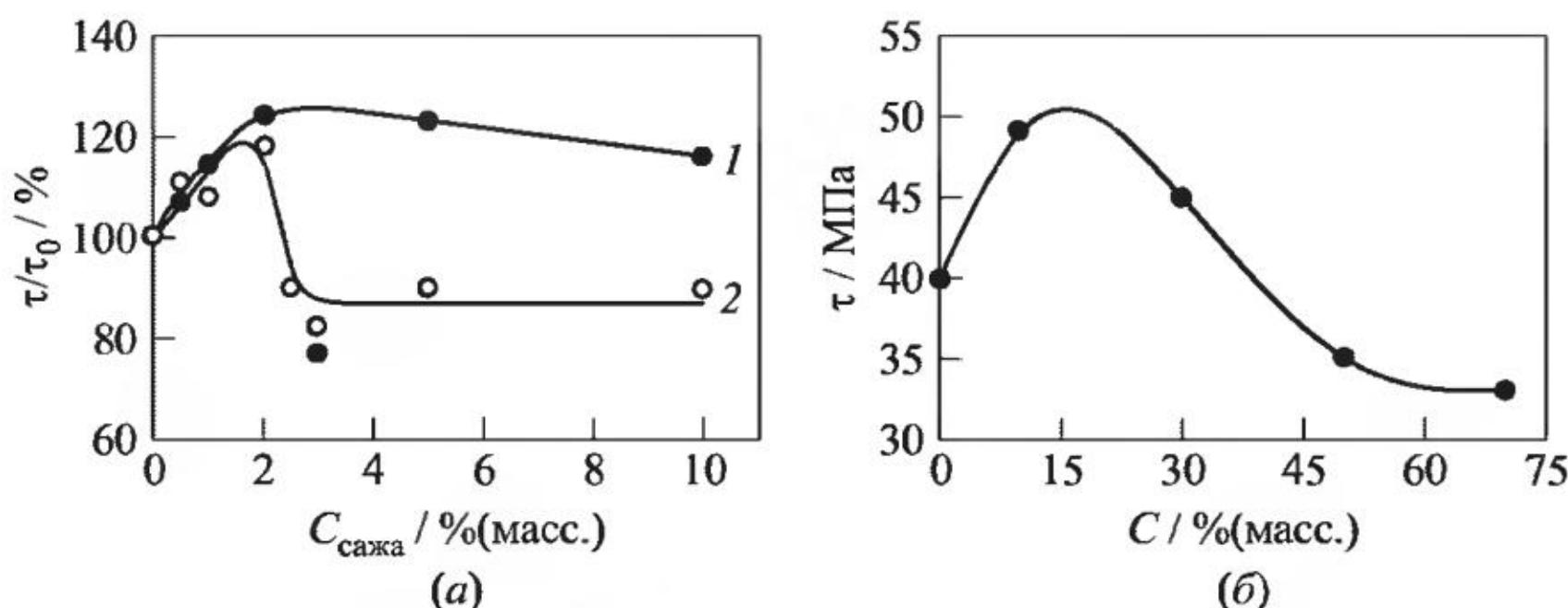


Рис. 1.17 Концентрационные зависимости адгезионной прочности τ соединений «дисперсно-наполненная эпоксидная смола – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: (а) ЭД-22 + ТЭАТ + сажа, $S = 0,45$ мм 2 , $\tau_0 = \tau$ при $C = 0$ (1 — сажа № 66; 2 — сажа № 76); (б) ЭД-22 + ТЭАТ + шунгит, $S = 0,65$ мм 2

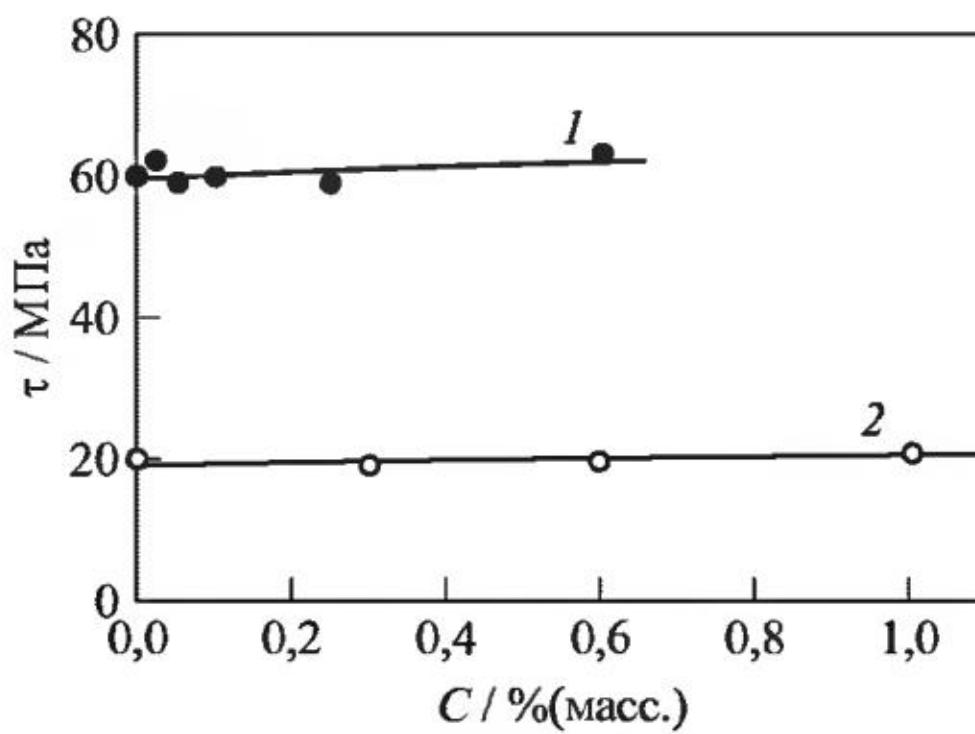


Рис. 1.18 Концентрационная зависимость адгезионной прочности τ соединений «наполненная УНТ эпоксидная смола – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: 1 — ЭД-20 + ТЭАТ + ФУНТ, $S = 0,4$ мм 2 ; 2 — ЭД-20 + ПЭПА + УНТ (MWCNT-40-60), $S = 0,55$ мм 2

ный материал УМ-66) или № 76 (технический углерод УМ-76) максимум наблюдается при $C = 2\%$ (масс.) (см. рис. 1.17, а). Оба углеродных наполнителя практически одинаково увеличивают прочность границы раздела при такой концентрации: восходящие ветви кривых τ – C для обоих видов сажи практически совпадают. По достижении максимума значения τ у систем, наполненных сажей № 66, резко падают: адгезионная прочность уже при $C = 2,5\%$ (масс.) оказывается ниже, чем в соединениях «немодифицированная смола – подложка». Для систем «ЭД-20 + ТЭАТ + сажа № 76» значения τ по достижении максимума уменьшаются весьма плавно. Не исключено, что резкое падение кривых τ – C после достижения максимума при модификации композиции сажей № 66 связано с несовершенством перемешивания связующего при введении наполнителей.

Как и при введении в эпоксидную смолу других наполнителей, максимальное увеличение адгезионной прочности составляет 20%–40% (относительно значений τ в соединениях с немодифицированной смолой).

На рис. 1.17, б показано изменение адгезионной прочности при использовании в качестве наполнителя шунгита [112]. Шун-

гитовый наполнитель относится к так называемым нетрадиционным наполнителям. Его получают измельчением шунгитовых горных пород [118–120]. Это минерал сложного состава, основные компоненты которого — некристаллический углерод с метастабильной структурой, алюмосиликаты и кварц, а также оксиды металлов в небольших количествах. Содержание углерода в шунгитах различных разновидностей колеблется от 2,5 до 98 % (масс.) (см. табл. 1.7).

Измельчённый шунгит хорошо смешивается с полярными и неполярными полимерами. У частиц этого наполнителя уникальная мозаичная структура поверхности с чередующимися минеральными и углеродными участками, что открывает широкие возможности для её модифицирования [120]. Разведанные запасы шунгитовых пород на территории России оцениваются в сотни миллионов тонн [118–120]. Введение шунгитов в полимеры обусловливает многие их полезные свойства (например, электропроводность), поэтому в последние годы свойства самих шунгитов и наполненных ими полимеров активно изучаются.

Частицы использованного ШН представляли собой пористые сферы со средним диаметром 4 мкм.

Из данных рис. 1.17, б видно, что, вводя в эпоксидаиновую смолу ШН, можно увеличить её прочность сцепления с волокном. С увеличением количества ШН адгезионная прочность изменяется немонотонно: на кривой τ -С имеется максимум. Максимальную прочность сцепления обеспечивают матрицы, содержащие 10%–20% ШН. Рост прочности сцепления в максимуме достигает ~ 20%. Значения τ модифицированной эпоксидной смолы падают ниже значений прочности сцепления ненаполненной смолы лишь при добавлении 35 % (масс.) наполнителя.

Совместное рассмотрение приведённых результатов и данных работ [110, 111] позволяет говорить о том, что ШН с успехом может применяться как средство, увеличивающее прочность сцепления между адгезивом и твёрдым телом (волокном) при использовании в качестве адгезивов как линейных (полиолефины), так и сетчатых (эпоксиды) полимеров, что служит ещё одним

свидетельством эффективности этого природного углеродсодержащего минерала.

Модификация эпоксидных олигомеров УНТ и с необработанной, и с обработанной поверхностью не привело к росту адгезионной способности композиций: типичные результаты приведены на рис. 1.18. Видно, что при добавлении функционализированных УНТ (ФУНТ) в ЭД-20 адгезионная прочность в соединениях со стальной проволокой сохраняется постоянной.

В литературе имеется много указаний на то, что улучшение свойств модифицированных нанотрубками эпоксидов наблюдается при малых (десятые и даже сотые доли процента от массы основного компонента) количествах УНТ (см., например, [121]). В рассматриваемом случае в связующее добавляли от 0,0125 до 0,6 % (масс.) ФУНТ. Однако не исключено, что для улучшения сцепления связующего ЭД-20 + ТЭАТ + УНТ с подложкой количество вводимых нанотрубок следует увеличить.

Заметим, что все композиции, результаты изучения адгезии которых к стальной проволоке приведены на рис. 1.16 и 1.17, отверждались ТЭАТ. Этот третичный ароматический амин обеспечивает при «горячем» отверждении эпоксидных смол высокую прочность сцепления с твёрдыми поверхностями (обладающими достаточно высокой поверхностной энергией). Рост значений τ на 20%–30%, как уже было отмечено, достигался по сравнению с этим высоким исходным уровнем. При модификации смолы ЭД-20 УНТ было исследовано также, как меняется прочность границы раздела при отверждении смолы ЭД-20 полиэтиленполиамином (ПЭПА), алифатическим амином, используемым при «холодном» отверждении эпоксидов. Прочность границы раздела в соединениях «ЭД-20 + ПЭПА – стальная проволока» значительно ниже, чем в соединениях «ЭД-20 + ТЭАТ – та же проволока» (см. рис. 1.18). Однако и в этом случае оказалось, что добавление УНТ в смолу ЭД-20 не меняет её адгезионную способность. Вопрос о том, почему модификация эпоксидаиновых смол нанотрубками не ведёт к возникновению синергизма межфазной прочности, пока остаётся открытым.

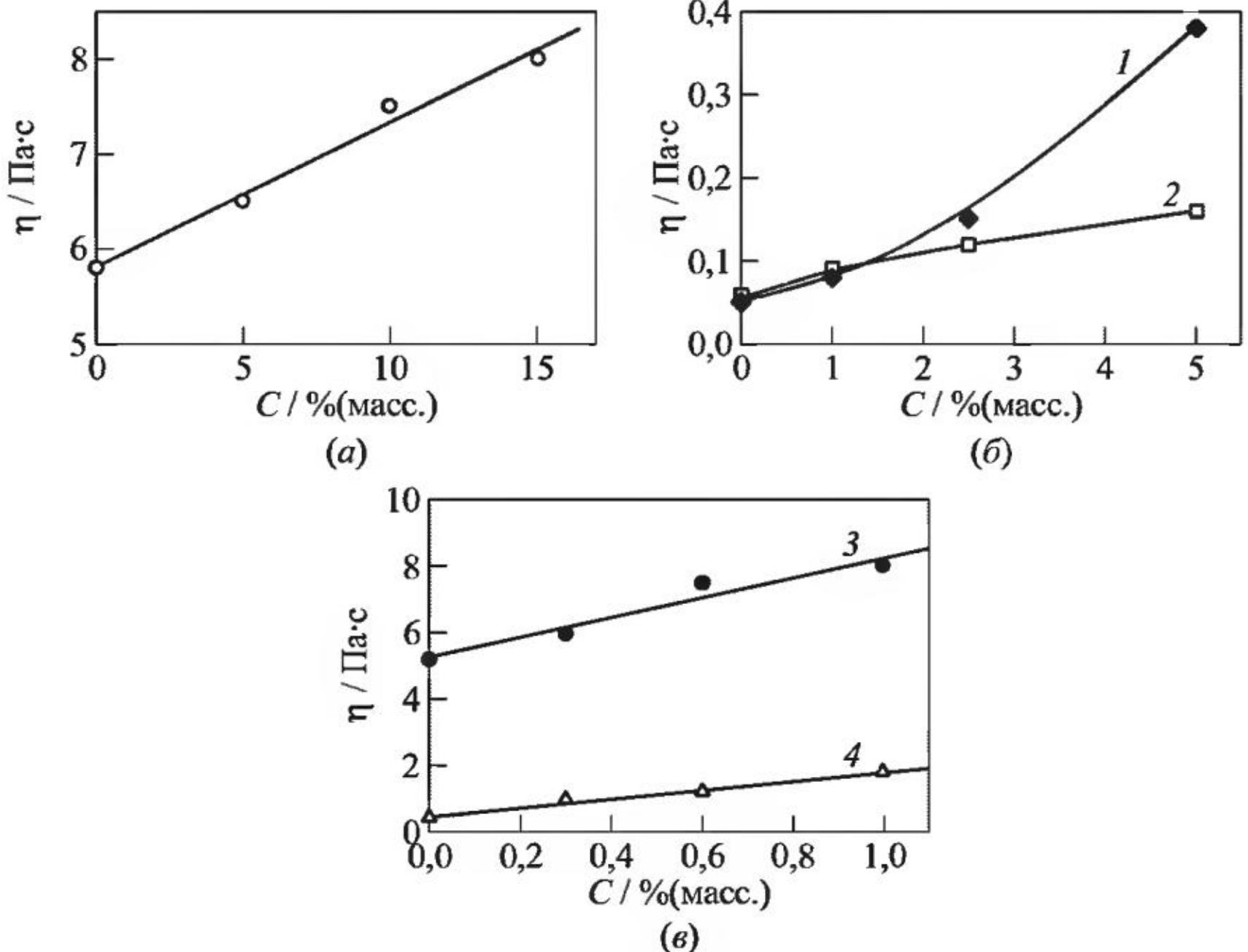


Рис. 1.19 Зависимость вязкости эпоксидного олигомера ЭД-20 от концентрации в нём шунгита при 20 °С (а); аэросила А-380 (1) и сажи УМ-66 (2) при 80 °С (б) и УНТ L-MWNT40-60 при 20 (3) и 50 °С (4) (в)

При объяснении механизмов, которые определяют синергизм адгезионной прочности, интересно сравнить, как влияет на основные факторы, от которых зависит измеряемое значение τ , модификация эпоксидов мелкодисперсными наполнителями и теплостойкими термопластами. Исследуемые минеральные порошки — это модификаторы, которые практически не взаимодействуют с волокнами и несколько увеличивают вязкость эпоксидных композиций (рис. 1.19).

Введение наполнителя приводит к изменению физико-механических характеристик полимера, в частности к увеличению его модуля упругости E и уменьшению коэффициента линейного

расширения α . В результате могут изменяться температурные остаточные напряжения, действующие на границе раздела «волокно–матрица», так как и рост модуля упругости, и уменьшение коэффициента расширения матрицы ведут к их снижению. В результате измеряемое в опытах значение адгезионной прочности может возрасти. Однако, как было отмечено при обсуждении кривых τ – S на рис. 1.15, в исследуемых системах остаточные напряжения при введении дисперсных наполнителей меняются мало и, следовательно, заметно увеличить значения адгезионной прочности они не могут.

Таким образом, основной фактор, с которым связано изменение адгезионной прочности при наполнении, как и при модифицировании термопластами, — структура приповерхностных слоёв, тех слоёв, в которых формируются трещины и происходят процессы разрушения.

Дисперсно-наполненные эпоксидные матрицы до и после отверждения — системы двухфазные в отличие от биполимерных эпоксидных матриц, которые однофазны до отверждения и могут стать двухфазными после него. Увеличение процентного содержания дисперсного наполнителя не приводит к качественному изменению структуры межфазных слоёв. Этим эпоксидные матрицы, модифицированные минеральными порошками, также отличаются от эпоксидов, модифицированных термопластами, в которых при $C \leq 10\%$ (масс.) термопластичная фаза существует в виде дисперсии органических частиц, а при $C \geq 10\text{--}20\%$ (масс.) — в виде более крупных и более сложных «сопротяжённых» структур. Введение мелкодисперсных минеральных порошков не увеличивает пластичности матриц, в то время как добавление термопластов сопровождается ростом пластичности эпоксидных композиций. Поэтому изменение значений τ в дисперсно-наполненных эпоксидах может быть связано только с процессом формирования дефектов (трещин) в присутствии частиц второй фазы и с изменением пути движения трещин при встрече с частицами. Наличие в смоле (адгезиве) диспергированных частиц с механическими свойствами, отличными от свойств полимера (смолы), может вести к изме-

нению процесса разрушения адгезионного соединения. Встречая на своём пути препятствие (частицу), трещина может затормозиться, остановиться, изменить путь, огибая это препятствие, разветвиться и т. п. Всё это замедляет процесс разрушения и, в конечном счёте, ведёт к росту τ . По всей вероятности, этот фактор — основная причина повышения межфазной прочности. При этом рост значений τ у дисперсно-наполненных матриц меньше, чем у модифицированных термопластами, где увеличение адгезионной прочности может происходить также за счёт появления значительных по величине пластических деформаций в вершине развивающейся трещины.

Падение адгезионной прочности (после прохождения максимума), по всей вероятности, связано с увеличением, по мере роста числа частиц, вероятности повреждения границы раздела, с образованием на границе «волокно–матрица» и в приповерхностных слоях дефектов, способствующих разрушению, т. е., как и при модификации термопластами, уменьшение значений τ связано с увеличением концентрации минорного компонента.

Таким образом, используя мелкодисперсные наполнители, можно не только уменьшать, но и увеличивать прочность соединений «волокно – эпоксидная матрица», а значит, этот вид модификации также можно рассматривать как способ регулирования адгезионной прочности.

В заключение необходимо сказать следующее. Как мы видели, при любом способе модификации в соединениях «модифицированная эпоксидная матрица – волокно» часто наблюдается синергизм адгезионной прочности. Распространённость явления синергизма указывает на существование общей фундаментальной причины, лежащей в основе явления и управляемой им.

Совокупность имеющихся на сегодня экспериментальных данных позволяет утверждать, что существование синергизма неразрывно связано со структурной организацией приповерхностных (межфазных) слоёв. Структура этих слоёв определяет развитие происходящих в них процессов разрушения адгезион-

ных соединений. Условно процесс разрушения можно разделить на три этапа: зарождение, формирование (докритический рост) и «катастрофическое» распространение ответственного за разрушение опасного дефекта (трещины). Развитие каждого из этапов зависит от того, какова структура межфазного слоя, формирующегося в процессе отверждения, поэтому одним из основных вопросов становится вопрос о том, как влияют тип и количество модификатора на структуру отверждающейся эпоксидной смолы, гомогенной или гетерогенной структурой обладает адгезив после отверждения.

Если структура полимера после отверждения остаётся гомогенной (смесь «эпоксид–модификатор» при отверждении не расслаивается), то все три этапа развития трещины в модифицированном полимере проходят, по сути, в тех же условиях, что и в немодифицированной смоле. Так обстоит дело при модификации эпоксидных олигомеров активными разбавителями, встраивающимися при отверждении в сетку полимера и не образующими отдельной фазы. При этом нет оснований ожидать сколько-нибудь заметного изменения прочности границы разделя. Оно составляет 15%–20% и связано с пластифицирующим действием модификатора (с понижением температуры стеклования и действующих на межфазной границе остаточных напряжений).

Если структура отверждённого адгезива гетерогенна, то возможны различные варианты развития процесса разрушения в зависимости от характера гетерогенности.

Если структура полимера представляет собой непрерывную фазу основного (эпоксидного) компонента, в которой распределено небольшое количество частиц модификатора (как это имеет место при введении в олигомер небольшого количества минеральных дисперсных наполнителей или термостойких термопластов), то первые два этапа развития трещины — зарождение и докритический рост — могут проходить практически в тех же условиях, что и в немодифицированной смоле: трещина может «не чувствовать» наполнителя. Однако третий этап — распространение трещины — происходит, вообще говоря, по-

другому, чем в немодифицированной смоле. Движущаяся трещина может встретить на своём пути частицу (препятствие). Это, как рассмотрено выше, может вести к росту прочности границы раздела. Эксперимент подтверждает, что в некотором интервале концентраций при этом растёт и межфазная прочность. Однако рост значений τ в этом случае невелик — до 20%–30% (относительно исходной смолы).

Если при введении минорного компонента он после отверждения образует в эпоксиде (основе композиции) достаточно протяжённые сложноорганизованные структуры (например, «сопротяжённые структуры» при модификации теплостойкими термопластами), то возникновение и докритический рост опасного дефекта (трещины) может происходить при присутствии в вершине растущей трещины полимерной фазы, обладающей пластичностью.

Распространение трещины также может включать прохождение через эту фазу. На развитие и продвижение трещины при этом затрачивается больше энергии, чем в гомогенном полимере или в полимере с малым количеством частиц модификатора. Соответственно, модификация в этом случае оказывается максимально эффективным. Максимален при этом и прирост прочности границы раздела. В некоторых случаях значения τ (при оптимальной концентрации) увеличивались на 50%–80% (см. табл. 1.2 и рис. 1.14).

Таким образом, в предлагаемой картине основная причина появления синергизма адгезионной прочности в соединениях «волокно – модифицированная эпоксидная матрица» — изменение структуры приповерхностных (межфазных) слоёв и, как следствие, изменение механизмов, контролирующих процесс разрушения.

1.4 Адгезия эпоксидных олигомеров к телам (материалам) с низкой энергией поверхности

У эпоксидных смол хорошая адгезия к стеклу, стали и другим материалам с высокой поверхностной энергией, превыша-

ющей многие десятки миллидюлей на 1 м², поэтому их успешно применяют во всевозможных kleевых соединениях, компаундах и композиционных материалах.

Однако при взаимодействии с материалами, поверхностная энергия которых невелика (менее 40 мДж/м²), обеспечить высокую прочность сцепления эпоксидные адгезивы не могут. Это связано, прежде всего, с тем, что они плохо смачивают такие поверхности из-за достаточно высокого собственного поверхностного натяжения σ . В среднем значения σ большинства эпоксидиановых смол лежат в интервале 45 ± 5 мН/м, поэтому композиции на основе эпоксидных смол не могут растекаться по поверхностям, поверхностное натяжение которых меньше этих значений. Один из способов улучшения смачивания и соответственно увеличения прочности сцепления с низкоэнергетическими поверхностями — понижение поверхностного натяжения эпоксидных композиций. Для этого широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ) [122].

В водных средах в качестве ПАВ часто используют вещества, молекулы которых асимметричны и содержат одну или несколько гидрофильных групп и один или несколько гидрофобных радикалов. Такая структура, называемая дифильной, обусловливает поверхностную адсорбционную активность ПАВ, т. е. их способность концентрироваться на межфазных поверхностях, изменяя их поверхностные свойства. Как правило, ПАВ используют в водных или водно-органических средах (дисперсии масел, эмульсии смазочных материалов в воде), значительно реже — в органических или малополярных средах. Необходимое условие для проявления поверхностно-активных свойств в малополярных средах — дифильная природа используемых ПАВ, т. е. наличие в них олеофильной и олеофобной частей. Примером таких соединений могут служить органосилоксаны, имеющие в структуре Si—O—Si-связи — хребет молекулы, которые придают ей олеофобность, тогда как боковые органические радикалы — олеофильность [123].

Наиболее активными ПАВ для органических сред служат соединения, содержащие концевые фторированные фрагменты.

Таблица 1.8 Строение и характеристики фторорганических соединений [127]

Соединение	σ , мН/м	ρ , кг/м ³
1. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	25,2	1750
2. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{O}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{12}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	28,3	1267
3. $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{H}$	28,2 (20 °C) 26,2 (50 °C)	1608

Такие соединения, обладая очень малым поверхностным натяжением σ (от 6 до 25 мН/м) [124], уже в незначительных концентрациях (приблизительно 1–2 % (масс.)) способны резко снижать поверхностное натяжение углеводородных соединений [125]. Так, например, добавление 1 % (масс.) частично фторированного ПАВ — пентадекафтордеканола $\text{C}_7\text{F}_{15}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ — в этиленгликоль более чем вдвое понижает σ последнего: от 43,6 до 21,1 мН/м [126].

Эта способность фторорганических ПАВ позволила надеяться, что их можно использовать и для улучшения адгезии эпоксидных связующих к низкоэнергетическим поверхностям. Впервые это было проверено в работах [127, 128].

Для исследования был использован эпоксидиановый олигомер ЭД-20, отвердителем служил полиэтиленполиамин.

В качестве фторсодержащих ПАВ (ФПАВ) были взяты эфиры фторсодержащего спирта-тегомера и глицидола, а также образец оксипропилированного фторсодержащего спирта-тегомера 1,1,7-тригидрофторпентанола. Структурные формулы фторорганических соединений и некоторые их характеристики приведены в табл. 1.8.

Соединение № 3 (см. табл. 1.8) не только удовлетворяет основному требованию — дифильности строения, но и, будучи реакционно-способным соединением, может участвовать в процессе отверждения эпоксидной смолы. Способность к сополимеризации — очень важная характеристика реакционно-способных ФПАВ, так как процесс их адсорбции на границах разделов

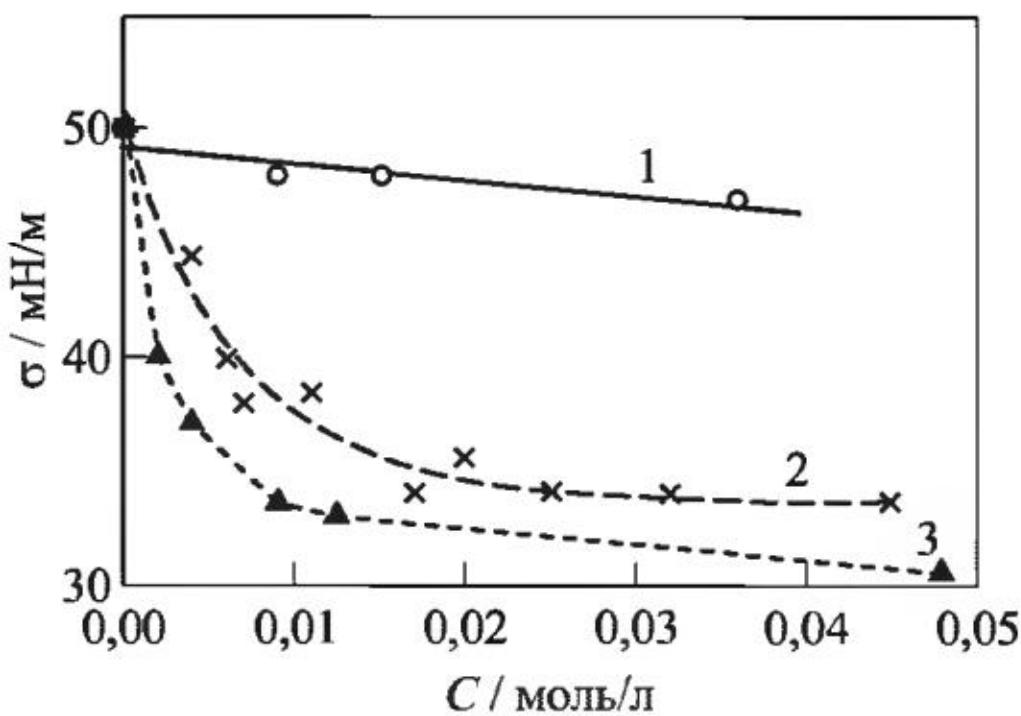


Рис. 1.20 Поверхностное натяжение в системе «эпоксидная смола ЭД-20 – фторсодержащее поверхностью-активное соединение»; номера кривых соответствуют номерам соединений в табл. 1.8. Температура измерений 50 °С. Методику измерений см. в приложении П4

фаз — процесс динамический, который может быть «заморожен» в процессе полимеризации (отверждения).

На рис. 1.20 приведены экспериментальные кривые, характеризующие изменение поверхностного натяжения эпоксидного олигомера ЭД-20 на границе раздела фаз воздух–жидкость в зависимости от концентрации фторсоединений. Вид кривой σ – C соединения № 1 говорит об отсутствии для него сколько-нибудь значительной поверхностной активности. Однако синтезированный на его основе эпоксиэфир (соединение № 3), имеющий дифильное строение, демонстрирует значительную поверхностную активность. Если при концентрациях 0,01 моль/л для соединения № 1 поверхностное натяжение эпоксидного олигомера падает менее чем на 2 мН/м, то при той же концентрации соединений № 2 и № 3 падение поверхностного натяжения ЭД-20 составляет 12 и 17 мН/м соответственно.

Концентрационные зависимости поверхностного натяжения (кривые σ – C) могут быть использованы для определения ряда термодинамических параметров ПАВ, например их поверхностной активности (A) и предельной адсорбции (Γ_m). Количественно поверхностную активность ПАВ характеризуют величиной

$$A = \lim_{C \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right).$$

Значения A для исследуемых соединений, определённые при экстраполяции к $C = 0$ кривых σ - C (см. рис. 1.20), представлены в табл. 1.9. Они подтверждают вывод о наибольшей поверхностной активности соединения № 3.

Количество ФПАВ, адсорбирующихся на границе раздела с жидким эпоксидным олигомером (Γ), может быть рассчитано по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C},$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура, при которой производят измерения.

Изотермы поверхностного натяжения, построенные в координатах σ - $\ln C$, приведены на рис. 1.21, а на рис. 1.22 приведены изотермы адсорбции Гиббса, рассчитанные из кривых σ - $\ln C$ с помощью уравнения Гиббса. Начальный криволинейный участок изотерм соответствует снижению поверхностного натяжения при адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз; адсорбция Γ при этом возрастает (см. рис. 1.22). В точке перехода от криволинейного к прямолинейному участку изотермы σ - $\ln C$ достигается предельная адсорбция $\Gamma = \Gamma_m = const$. Участки с неизменным значением $\Gamma = \Gamma_m$ отчётливо видны на изотермах адсорбции (см. рис. 1.22). Как известно, точка перехода к горизонтальному участку изотермы σ - $\ln C$ соответствует либо пре-

Таблица 1.9 Термодинамические параметры фторсодержащих соединений [127]

Фторсодержащие соединения	A^* , мН·л/(м·моль)	$\Gamma_m \cdot 10^4$, моль/м ²	$C_m \cdot 10^2$, моль/л
№ 1	50	—	—
№ 2	1500	19	2
№ 3	5700	22,5	5

*По данным рис. 1.20.

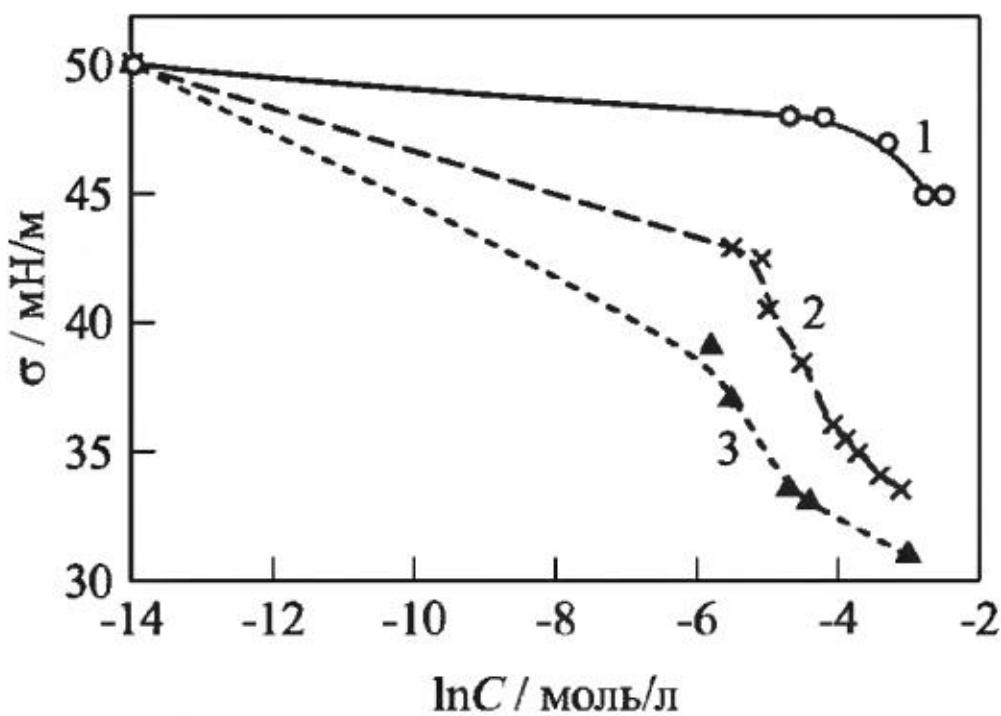


Рис. 1.21 Поверхностное натяжение системы «эпоксидная смола ЭД-20 – фторсодержащее поверхностью-активное соединение» в координатах σ – $\ln C$; номера кривых соответствуют номерам соединений в табл. 1.9. Температура измерений 50 °С

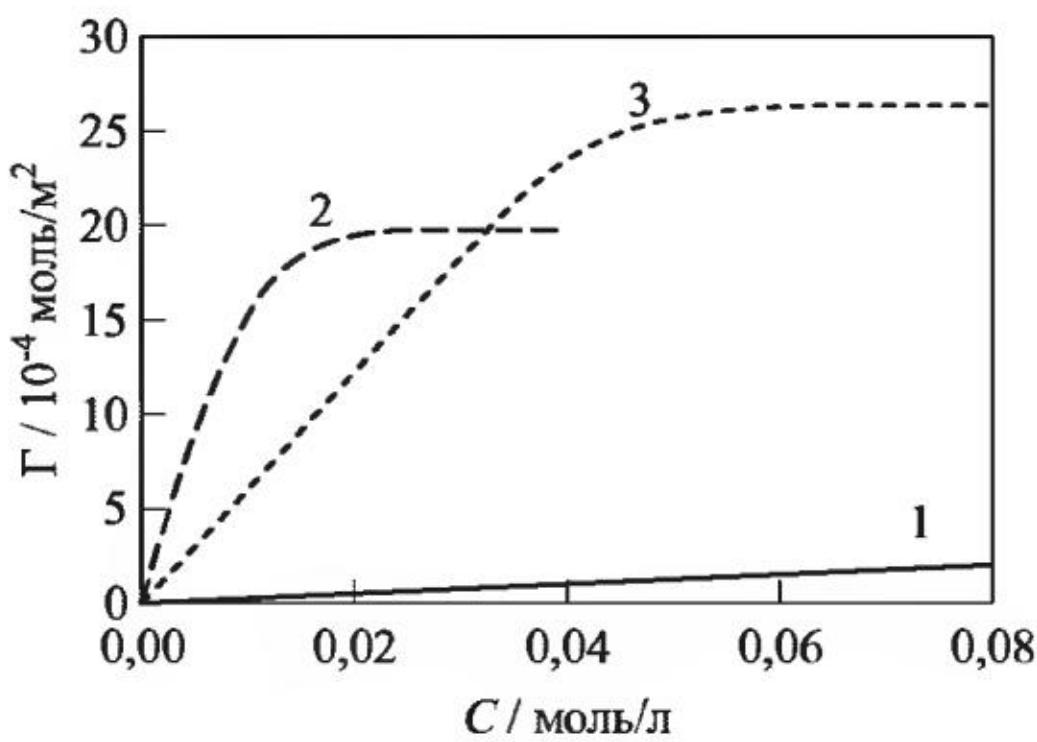


Рис. 1.22 Вид изотерм адсорбции Гиббса в координатах Γ – C (по данным рис. 1.21)

делу растворимости ПАВ, либо достижению критической концентрации мицеллообразования. После её достижения поверхностное натяжение не может понижаться.

После достижения предельной адсорбции вся поверхность жидкости занята сорбированными на ней молекулами ПАВ.

Дальнейшее добавление ПАВ в модифицированную жидкость (в рассматриваемом случае — в эпоксидный олигомер ЭД-20) не приводит к понижению поверхностного натяжения на границе раздела жидкость–воздух и, соответственно, нецелесообразно.

Следует иметь в виду, что дальнейшее увеличение ФПАВ ведёт к образованию гетерофазной системы, состоящей из ЭД-20 и мицелл ФПАВ.

Установив концентрацию, при которой достигается максимальное постоянное значение $\Gamma = \Gamma_m$, мы тем самым устанавливаем предельное количество ПАВ, которое следует вводить в данное вещество при данной температуре. Из рис. 1.20 и 1.22 отчётливо видно, что максимальные концентрации, необходимые для модификации олигомера ЭД-20 исследуемыми соединениями, не превышают 0,02–0,05 моль/л. Значения предельной адсорбции Γ_m и предельных концентраций C_m приведены в табл. 1.9.

Использование фторорганических соединений, содержащих реакционно-способную группу в строении углеродного фрагмента, позволяет не только понизить поверхностное натяжение жидкого эпоксидного олигомера, но и «закрепить» в процессе отверждения молекулы этих соединений на границах разделов фаз. Это приводит к изменению поверхностных свойств не только жидких, но и отверждённых композиций. Наличие модифицированного ФПАВ слоя на поверхности отверждённой эпоксидной смолы подтвердило измерение краевых углов смачивания данной поверхности водой.

Краевые углы при смачивании немодифицированной отверждённой смолы ЭД-20 водой составляли 65° – 67° . Измерения θ на поверхности отверждённой смолы, модифицированной соединениями № 2 и № 3, проводили дважды: сразу после отверждения и после обработки поверхности растворителем — фреоном 113. Результаты измерений представлены на рис. 1.23.

Видно, что при введении в эпоксидную смолу ФПАВ краевые углы смачивания, образуемые каплями воды, растут. Химическое строение фторсодержащих радикалов на характере

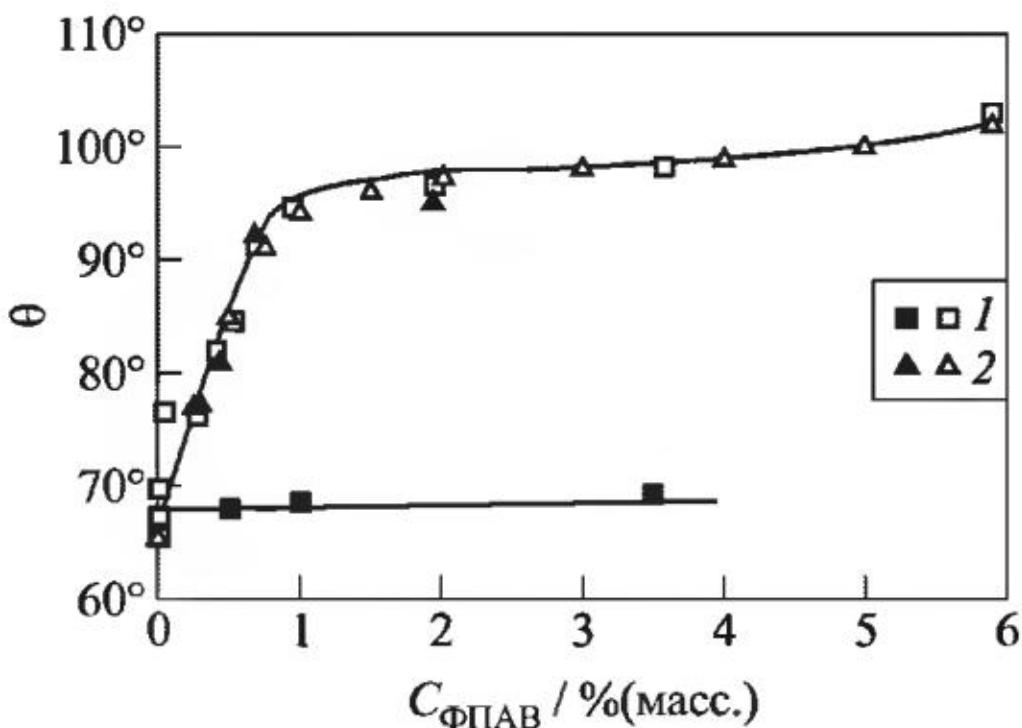


Рис. 1.23 Зависимость краевых углов смачивания θ , образуемых каплями воды на поверхности модифицированной ФПАВ отверждённой смолы ЭД-20, от количества (C) введенного ФПАВ: 1 — соединение № 1; 2 — соединение № 3. Значения θ определены сразу после отверждения образцов (пустые значки) и после обработки поверхности фреоном 113 (заливные значки). Методику измерений см. в приложении П5

роста не оказывается: при добавлении и соединения № 1 (без реакционноспособных групп), и соединения № 3 (содержащего реакционноспособные группы) значения θ практически одинаковы. Это говорит о том, что на границу с воздухом в отверждённой смоле в обоих случаях выходят одни и те же группы (фрагменты), по всей вероятности — концевой фторалкильный радикал.

Однако химическое строение вводимых в эпоксидные олигомеры ФПАВ существенно влияет на то, насколько прочно фторсоединение соединяется со смолой в процессе отверждения. Данные, приведённые на рис. 1.23, показывают, что только реакционноспособные ПАВ (фторсоединение № 3) сохраняются на поверхности образцов после обработки растворителем. Инертные ПАВ, связанные с поверхностью лишь слабыми адсорбционными силами, легко удаляются с поверхности: после обработки фреоном при любой концентрации введённого фторсоединения № 1 краевые углы равны значениям θ , измеренным на поверхности немодифицированной смолы.

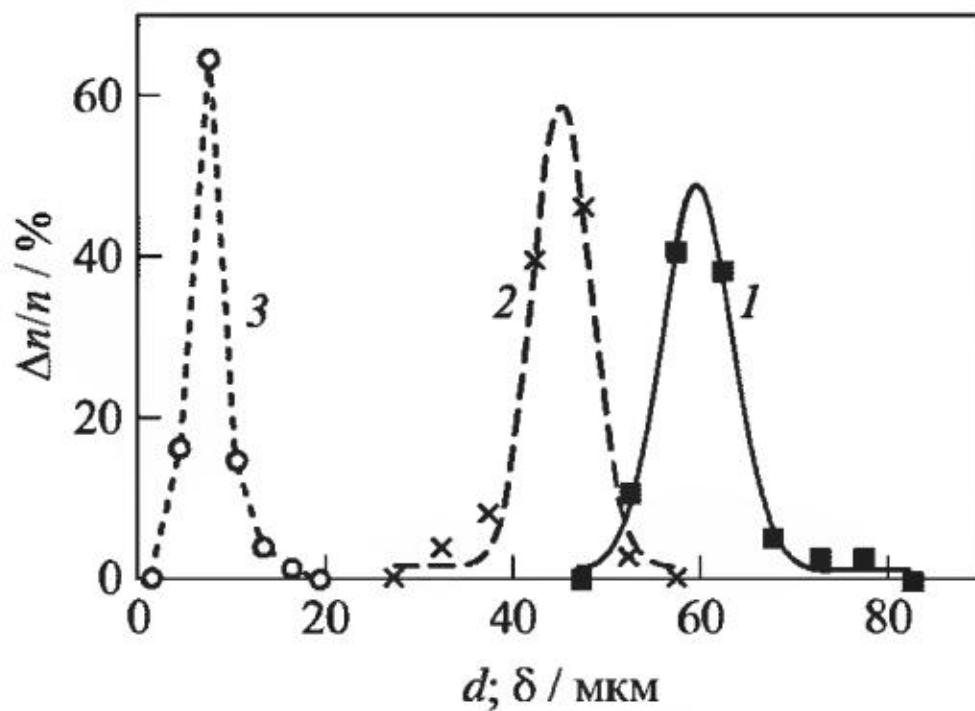
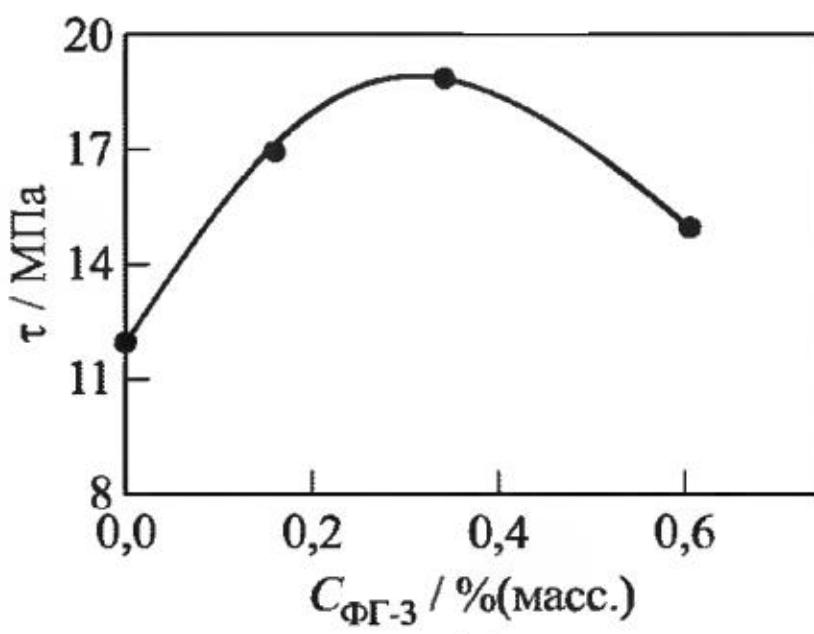


Рис. 1.24 Кривые распределения внешнего (1) и внутреннего (2) диаметров и толщины стенки δ (3) волокна П4МП-1

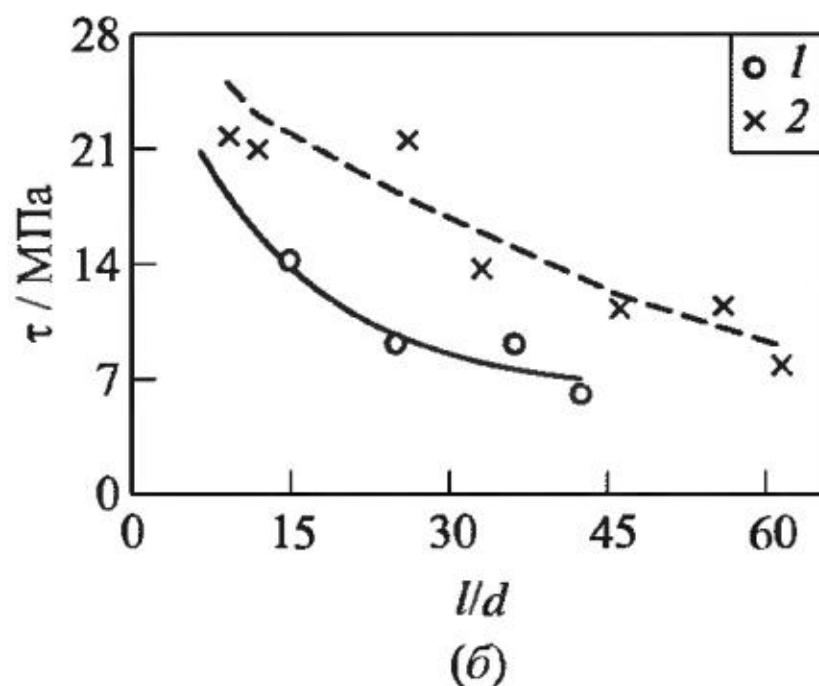
Результаты, полученные при изучении термодинамических характеристик реакционноспособных ФПАВ, показывают, что наибольшей поверхностной активностью обладает соединение № 3, которое в дальнейшем обозначается ФГ-3. Именно оно было использовано при проверке гипотезы о том, что с помощью ФПАВ можно повысить прочность сцепления эпоксидных композиций с материалами, поверхностная энергия которых ниже 35–40 мДж/м².

При изучении адгезионной прочности были использованы композиции ЭД-20 + ПЭПА + ФГ-3 в соединениях с полым органическим волокном поли-4-метилпентен-1 (П4МП-1). Его поверхностная энергия равна 25–28 мДж/м². Количество вводимого ФГ-3 составляло 0,16, 0,34, 0,6 и 2% (масс.). Измерение геометрических параметров волокна (рис. 1.24) показало, что среднее значение внешнего диаметра волокна 60 мкм, внутреннего — 45 мкм, а толщина стенки волокна составляет примерно 7,5 мкм.

Результаты, полученные при изучении адгезии смолы ЭД-20, модифицированной ПАВ ФГ-3, к волокнам П4МП-1, приведены на рис. 1.25. Видно, что и для немодифицированной, и для модифицированной смолы зависимость $\tau - S$ описывается монотонно убывающей нелинейной функцией, т. е. ни природа



(a)



(б)

Рис. 1.25 Зависимость адгезионной прочности в системе «ЭД-20 + ПЭПА + ФГ-3 – волокно П4МП-1» от количества введённого ФГ-3, $l/d \approx 25$ (а) и от масштабного фактора при $C_{\text{ФГ-3}} = 0$ (1) и 0,34 % (масс.) (2) (б)

волокна, ни способ модифицирования на характере масштабной зависимости адгезионной прочности не сказываются, и для нового класса соединений эта зависимость сохраняет обычный вид.

Зависимость адгезионной прочности от количества введённого в ЭД-20 модификатора (рис. 1.25, а) описывается кривой с максимумом, который соответствует введению 0,3 % (масс.) ФГ-3. Увеличение адгезионной прочности в максимуме составляет примерно 50%. Нужно, однако, отметить, что прочность сцепления немодифицированной смолы ЭД-20 с волокном П4МП-1 невелика, и такой заметный прирост значений τ наблюдается относительно этих низких значений адгезионной прочности.

Данные о зависимости адгезионной прочности в системе «ЭД-20 + ПЭПА + ФГ-3 – волокно П4МП-1» от количества введённого ФГ-3 (см. рис. 1.25, а) хорошо согласуются с результатами изучения предельной концентрации ПАВ: максимум на концентрационной зависимости адгезионной прочности наблюдается при концентрации 0,3 % (масс.), близкой к значению $C_m = 0,05$ моль/л (см. выше), что соответствует 0,26 % (масс.).

Улучшение смачивания исследуемого волокна при модификации эпоксидного олигомера ЭД-20 соединением с низкой поверхностной энергией увеличивает фактическую площадь контакта между адгезивом и субстратом, что и ведёт к увеличению числа связей, действующих через границу раздела, и адгезионной прочности.

Модификация олигомеров ПАВ заметно отличается от различных видов объёмного модифицирования, рассмотренных в предыдущих разделах. При нём изменяются все факторы, от которых зависит измеряемое значение адгезионной прочности. Присутствие на границе раздела ПАВ может изменить и природу связей, действующих через границу раздела, и их количество, и дефектность границы раздела. Оно не меняет объёмных свойств полимера (его температуры стеклования T_c , модуля упругости E , коэффициентов теплового расширения α), однако может изменять структуру и строение приповерхностных слоёв. Изменение первых трёх факторов способствует росту адгезионной прочности. В рассматриваемом случае изменение двух последних способствует снижению прочности сцепления.

Поскольку введение ПАВ не должно существенно изменять объёмные свойства полимера, оно, казалось бы, не должно скажаться на величине действующих на границе раздела остаточных напряжений. Действительно, максимально возможная величина этих напряжений (пропорциональная разности значений модулей упругости и коэффициентов линейного теплового расширения матрицы и волокна) остаётся неизменной. Однако по мере роста адгезионной прочности уровень напряжений, передаваемых от связующего к волокну, в том числе и остаточных, увеличивается.

Росту реально действующих на границе раздела напряжений, по-видимому, будет способствовать и изменение структуры приповерхностных слоёв, которая после введения ПАВ в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования, становится гетерогенной (см. выше).

В результате зависимость $\tau - C$ описывается кривой с максимумом. Таким образом, полученные данные подтверждают

предположение о том, что, вводя в эпоксидную смолу ФПАВ, можно улучшить адгезию этой смолы к твёрдым телам с низкой энергией поверхности. Оказалось, что при этом можно получить весьма заметный прирост адгезионной прочности. Для исследованной системы он составил 50%.

По-видимому, предложенный способ регулирования прочности сцепления — один из самых естественных, так как направлен на улучшение смачивания — необходимого условия хорошей адгезии.

Изменение адгезионных свойств эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами, в процессе отверждения

Адгезионные связи между субстратом и адгезивом образуются в процессе формирования соединения.

Ниже будет рассмотрено, как происходит процесс установления связей в системах, где адгезивами служат эпоксидные олигомеры, модифицированные термостойкими термопластами, а подложками — волокна.

Такие исследования полезны как для выяснения механизма адгезии, так и для направленного регулирования межфазной прочности. Их главная цель — найти ответ на вопросы: что нового вносит в процесс отверждения присутствие в адгезиве термопласта и каковы закономерности изменения адгезионных свойств в присутствии этих модификаторов?

Приводимые результаты получены при изучении отверждения адгезивов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отверждаемого ДАДФС, модифицированного тремя термостойкими термопластами: полисульфоном ПСК-1, полиэфиримидом Ультем 1010 и полиариленэфиркетоном ПАЭК. Состав композиций, условия их изготовления и отверждения, а также краткое описание методов исследования приведены в приложениях П2, П6–П8.

Для формирования прочного адгезионного соединения необходимое (хотя и недостаточное) условие — хорошее смачивание

Таблица 2.1 Значения вязкости и краевого угла смачивания композиций «ЭД-20 + ДАДФС + термопласт» перед началом процесса отверждения и после его окончания при температуре 180 °C [134]

Композиция	Началь- ная вяз- кость, Па·с	Краевые углы смачивания			
		Перед началом процесса отверж- дения (при $t \cong 0$)		После завер- шения процесса отверж- дения	
		θ	$\cos \theta$	θ	$\cos \theta$
ЭД-20 + ДАДФС	0,002	29°	0,87	25°	0,90
ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПСК-1	0,024	43°	0,73	40°	0,76
ЭД-20 + ДАДФС + 10% Ультем 1010	0,038	35°	0,82	28°	0,88
ЭД-20 + ДАДФС + 20% ПСК-1	0,182	53°	0,60	49°	0,65
ЭД-20 + ДАДФС + 20% Ультем 1010	0,202	52°	0,61	48°	0,66

Замечание: каждое значение θ — результат усреднения 10 измерений.

подложки полимером. О влиянии термопластичных модификаторов на смачивание стеклянных пластинок эпоксидным олигомером в процессе отверждения можно судить по результатам, представленным в табл. 2.1. Видно, что краевые углы смачивания θ , образуемые на стеклянной пластине каплями немодифицированной смолы ЭД-20 с отвердителем при 180 °C в момент нанесения, равны 29°, т. е. достаточно велики. Добавление в смолу термопластов приводит к росту этих значений: при 20 масс. ч. модификаторов θ увеличивается до 52°–53°.

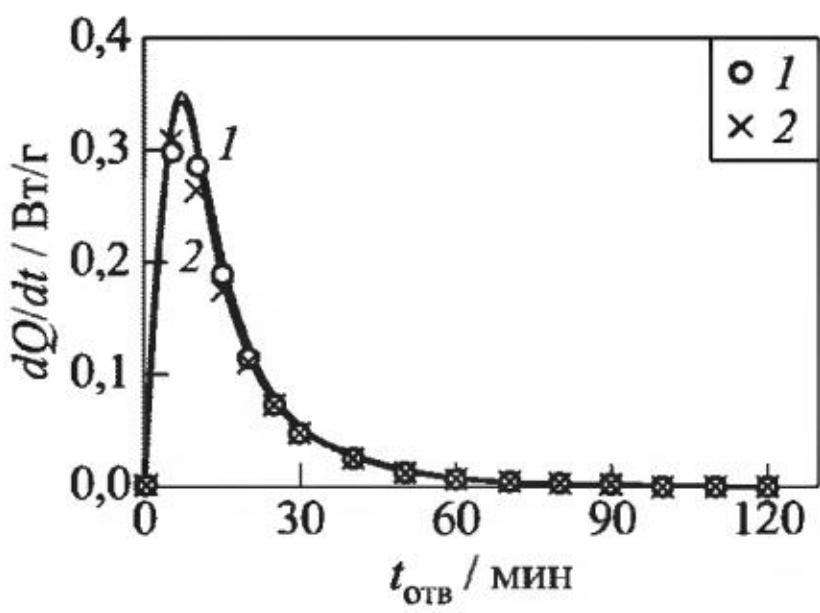
Приведённые в табл. 2.1 значения θ не характеризуют смачивающую способность исследуемых композиций, так как это значения неравновесного краевого угла. Но именно эти значения и кинетика их изменения важны для правильного представления и понимания процессов, происходящих при формировании адгезионных соединений. Измерить равновесный краевой угол смачивания $\theta_{\text{равн}}$ в процессе отверждения принципиально невозможно, так как сразу после нанесения капли на подложку, наряду с её растеканием (в результате которого должен установиться равновесный краевой угол), идёт процесс образова-

ния сетки (процесс отверждения), вязкость растёт, а скорость растекания уменьшается. После окончания процесса отверждения значения θ исследуемых систем оказались всего на несколько градусов (3° – 7°) меньше исходных. Разница в исходных и «окончательных» значениях краевых углов не зависит от природы и количества введённых модификаторов, т. е. она не зависит от той вязкости, которой обладают исследуемые системы перед началом процесса отверждения (значения вязкости также приведены в табл. 2.1).

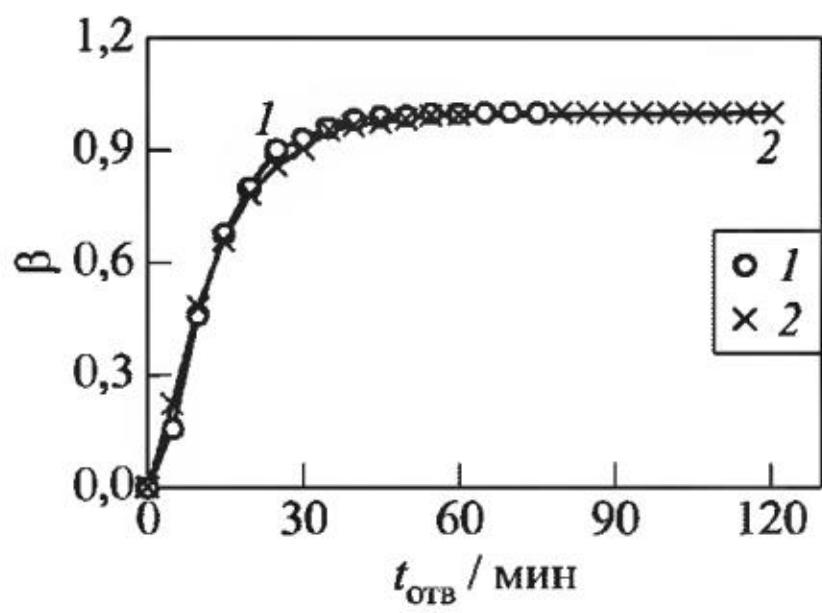
Видно, что при повышении содержания любого из модификаторов вязкость связующего значительно возрастает (примерно на два порядка), особенно при использовании полиэфиримида. Независимость изменения θ в процессе отверждения (при $180\text{ }^\circ\text{C}$) от исходных значений вязкости композиций, видимо, связана с весьма большой скоростью процесса образования сетки и малым влиянием вводимых модификаторов на эту скорость. Таким образом, присутствие термопластов ухудшает смачивание смолой ЭД-20 твёрдой (стеклянной) поверхности в момент нанесения, но мало влияет на изменение θ в процессе отверждения.

На рис. 2.1 представлены типичные кривые, отражающие кинетику процесса изотермического отверждения исследуемых композиций при 160 – $190\text{ }^\circ\text{C}$ [135–137]. Кривые получены наиболее распространённым методом исследования процессов отверждения реакционноспособных олигомеров — методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Из рис. 2.1 следует, что введение 10 % (масс.) теплостойкого термопласта на кинетике процесса формирования структуры сказывается весьма незначительно: у немодифицированного и модифицированных эпоксидов не только характер кривых dQ/dt – $t_{\text{отв}}$ и β – $t_{\text{отв}}$ один и тот же, но и значения dQ/dt и β при любом времени отверждения $t_{\text{отв}}$ близки. Однако некоторое замедление процесса отверждения на начальном участке при введении в ЭД-20 полисульфона ПСК-1 всё-таки следует отметить.

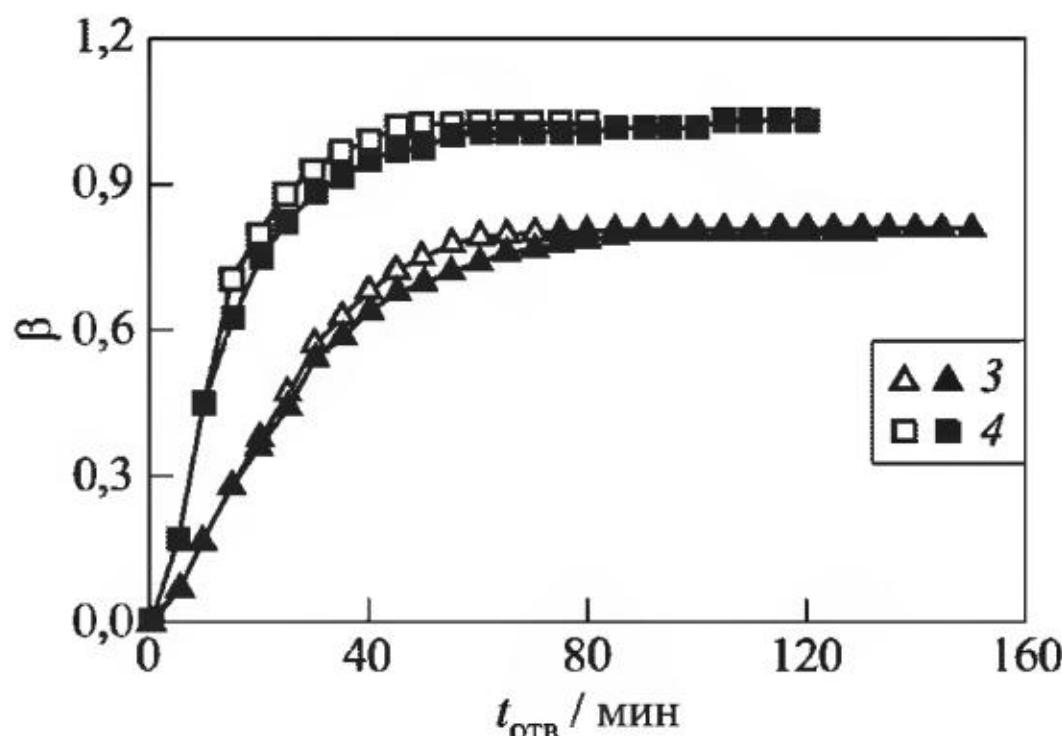
Из рис. 2.1 также ясно, что метод ДСК достаточно рано перестаёт фиксировать происходящие в системах изменения.



(а)



(б)



(в)

Рис. 2.1 Изменение скорости теплового потока dQ/dt (а) и степени превращения реакционноспособных групп β (б, в) в процессе изотермического отверждения модифицированной термопластами смолы ЭД-20: (а, б) температура отверждения 180 °С (1 — ЭД-20 + + ДАДФС; 2 — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПАЭК); (в) температура отверждения 160 (3) и 180 °С (4) (пустые значки — ЭД-20 + ДАДФС; залитые значки — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПСК-1)

И в немодифицированной эпоксидной смоле, и в эпоксиполисульфоновых смесях степень превращения остаётся практически неизменной через 60 мин, если отверждение происходит при 160 °С, и уже через 40 мин, если температура отверждения 180 °С. В эпоксиполиариленэфиркетоновых смесях значения β перестают меняться чуть позже: через 60 мин, если сетча-

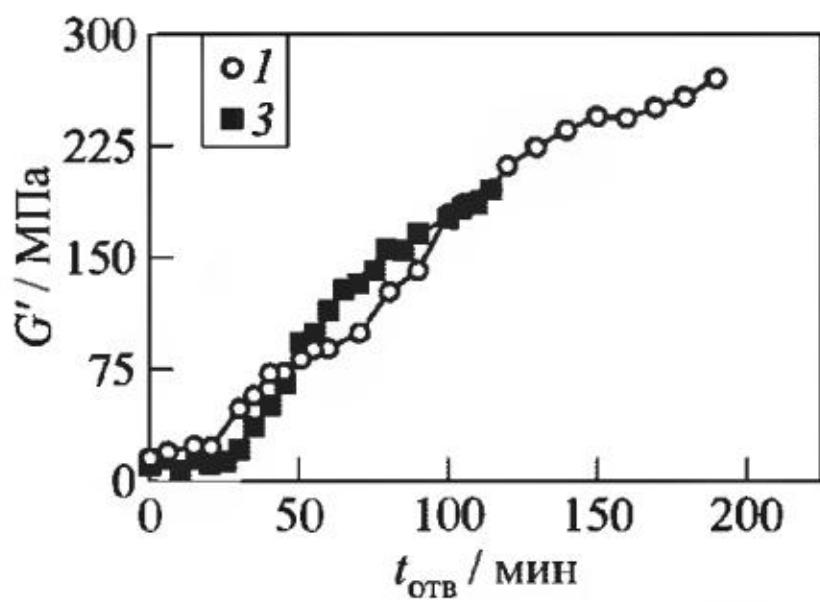
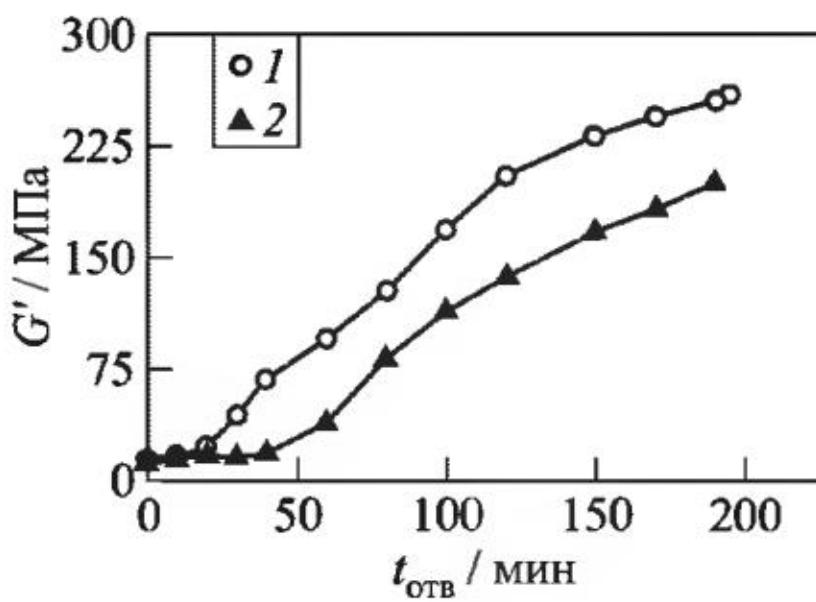


Рис. 2.2 Изменение модуля сдвига в процессе изотермического отверждения при 180 °С модифицированной термопластами смолы ЭД-20: 1 — ЭД-20 + ДАДФС; 2 — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПСК-1; 3 — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПАЭК

тая структура формируется при 180 °С. В связи с этим процесс отверждения эпоксиаминных смесей обычно исследуют также с помощью методов, фиксирующих изменение других свойств, например, используя динамический механический анализ (ДМА).

На рис. 2.2 показано, как меняется в процессе отверждения немодифицированной и модифицированной смолы ЭД-20 модуль сдвига G' . Характер кривых $G'-t_{\text{отв}}$ также свидетельствует о том, что введение полисульфона и полиариленэфиркетона приводит к замедлению процесса отверждения, которое проявляется гораздо нагляднее, чем при изучении процесса отверждения методом ДСК (см. рис. 2.1). Например, при введении ПАЭК не только через 1 ч, как об этом говорят данные ДСК (см. рис. 2.1, б), но и через 3 ч после начала процесса отверждения механические свойства эпоксиполиариленэфиркетоновой смеси продолжают изменяться. Таким образом, процесс установления свойств в системах «эпоксид – жёсткоцепной термопласт» нужно изучать в течение более длительного времени, чем это следует из данных ДСК.

Уменьшение скорости отверждения, фиксируемое обоими методами, обусловлено, по всей вероятности, тем, что при до-

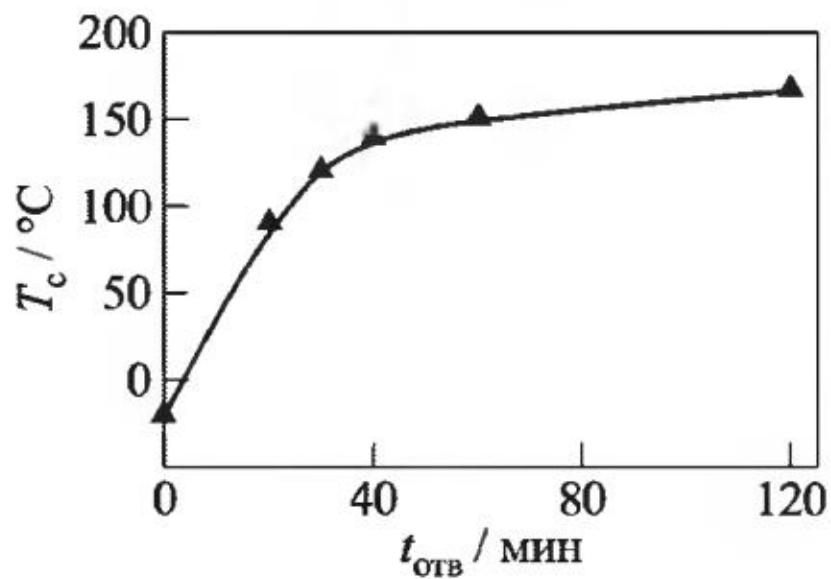


Рис. 2.3 Изменение температуры стеклования композиции ЭД-20 + + ДАДФС на начальном этапе процесса изотермического отверждения при 180 °C

ведены значения температур стеклования исследуемых систем, отверждённых при различных температурах до максимально возможной при каждой из этих температур глубины отверждения.

При повышении температуры отверждения композиции T_c возрастает. Вероятно, это объясняется большей глубиной протекания процесса отверждения. Также видно, что введение полисульфона незначительно снижает T_c композиции при температуре отверждения 160 °C, а введение полиариленэфиркетона

Таблица 2.2 Влияние температуры отверждения на температуры стеклования немодифицированных и модифицированных эпоксидных композиций

Композиция	Температура отверждения, °C							
	160		170		180		190	
	Температура стеклования, °C							
	ТМА	ДМА	ТМА	ДМА	ТМА	ДМА	ТМА	ДМА
ЭД-20 + ДАДФС	171	175	179	174	185	190	196	195
ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПСК-1	164	165	174	172	190	185	199	194
ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПАЭК	174	175	173	180	198	200	—	—

Замечание: температуры стеклования определены: ТМА — из термо-механических кривых; ДМА — по максимуму $\text{tg } \delta$.

бавлении термопластичного компонента повышается вязкость реакционной смеси и, кроме того, уменьшается концентрация реакционноспособных групп из-за «разбавления» отверждающейся композиции (эпоксидного олигомера) термопластом.

Типичная кривая изменения температуры стеклования эпоксиполисульфоновых смесей в первые часы отверждения представлена на рис. 2.3, а в табл. 2.2

её повышает. Согласно работам [138–140] значения T_c могут служить мерой степени отверждения материала. Однако из табл. 2.2 следует, что температуры стеклования исходной и модифицированной композиций могут различаться на 10–13 °C, в то время как степени превращения, определённые методом ДСК, близки (см. рис. 2.1).

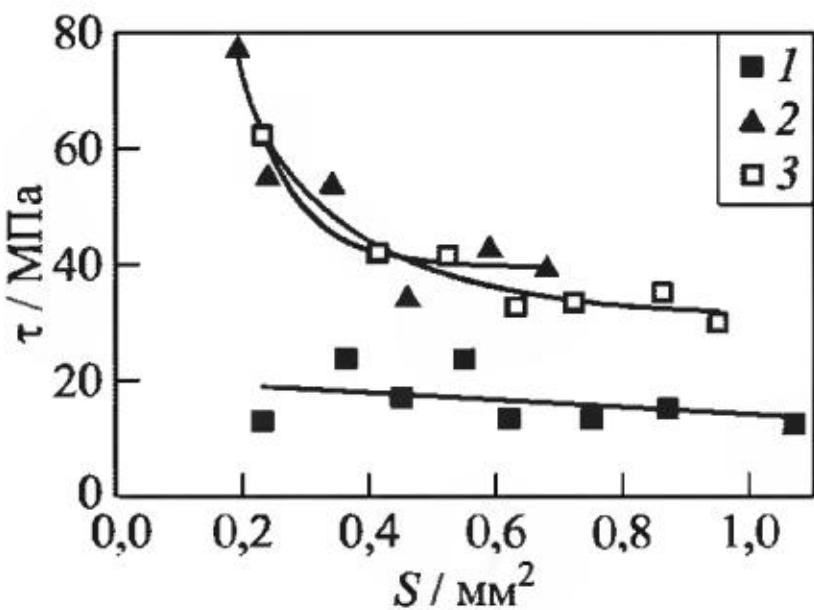
На температурных зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ отверждённых полимеров, содержащих ПСК-1, видны два максимума, что свидетельствует о фазовом разделении, произошедшем в системе [135].

Сравнение данных, приведённых в табл. 2.2, показывает, что использование в качестве модификаторов олигомера ЭД-20 полиариленэфиркетона обеспечивает получение эпоксидных композиций, теплостойкость которых на 10–15 °C выше, чем у композиций, модифицированных полисульфоном.

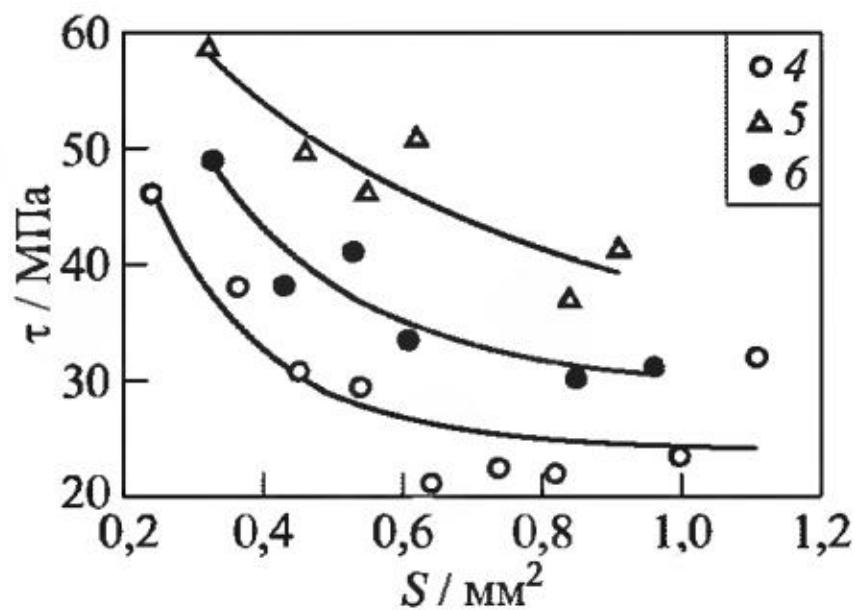
О характере установления адгезионной прочности в процессе отверждения можно судить по данным рис. 2.4–2.7.

Из зависимостей, представленных на рис. 2.4 и 2.5, видно, что для всех систем, модифицированных и немодифицированных, отверждённых в условиях, обеспечивающих достижение 70%–80%-ной степени конверсии реакционноспособных групп, адгезионная прочность τ , как обычно, уменьшается при увеличении площади контакта между полимером и волокном и что особенно резко значения τ снижаются при малых S (малых значениях l/d ; $S \leq 0,5 \text{ мм}^2$; $l/d \leq 6$).

В работах [30, 31] показано, что основная причина падения τ с ростом S — температурные остаточные напряжения $\tau_{\text{ост}}$. Как уже говорилось в гл. 1, они возникают на границе раздела вследствие разных механических и тепловых характеристик пары (адгезива и волокна). Их значения максимальны на концах адгезионного соединения, проходят через ноль в его середине и зависят от длины склейки l , увеличиваясь с ростом l . При нагружении соединения максимальные напряжения возникают в области приложения внешней силы. Здесь напряжения, создаваемые приложенной силой, складываются с существующими остаточными напряжениями. Если принять, что представле-

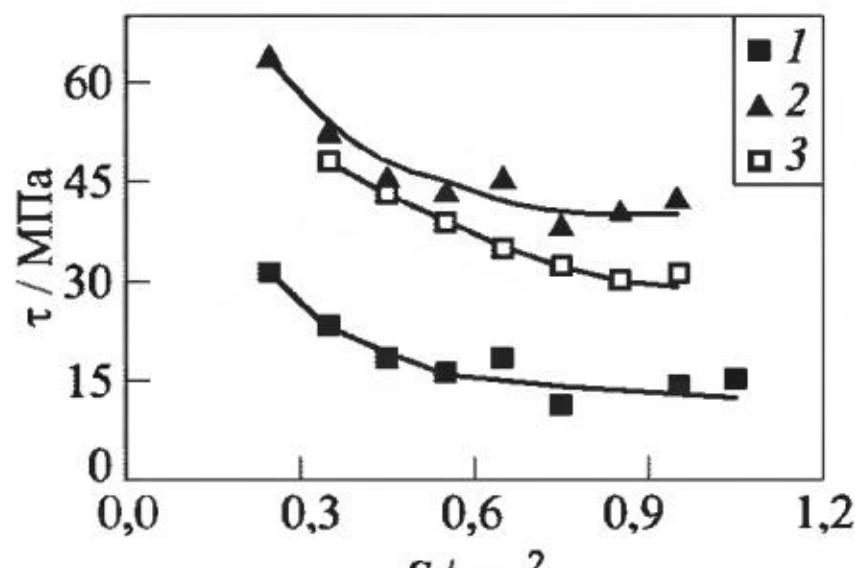


(a)

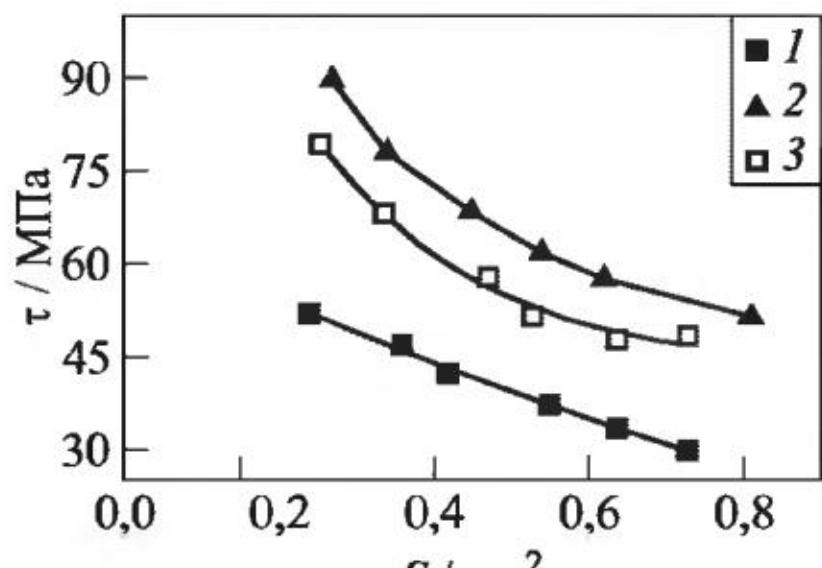


(b)

Рис. 2.4 Зависимость адгезионной прочности от площади контакта в системе «ЭД-20 + ДАДФС – стальная проволока ($d = 150$ мкм)». Температура отверждения: (а) 160 °C; (б) 180 °C. Время отверждения: 1 — 45 мин; 2 — 105; 3 — 600; 4 — 30; 5 — 60; 6 — 360 мин



(а)

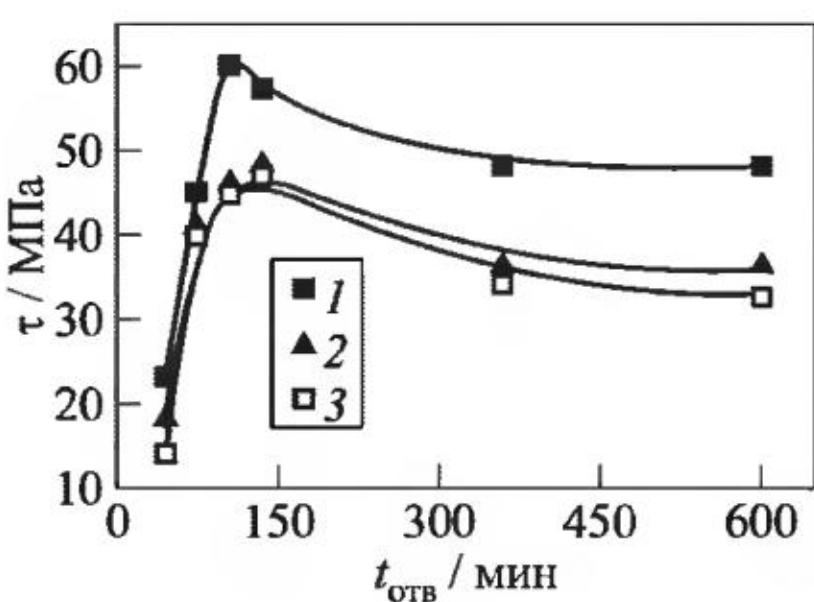


(б)

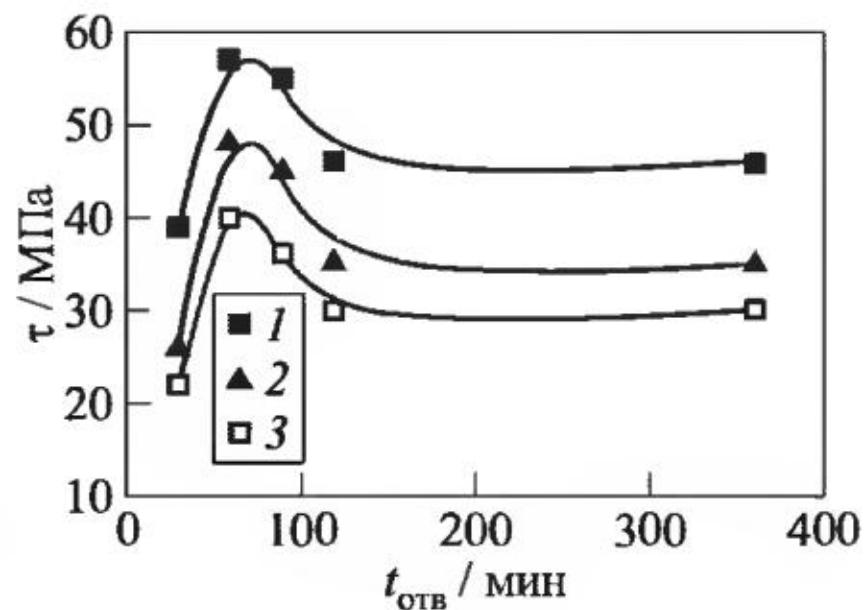
Рис. 2.5 Зависимость адгезионной прочности от площади контакта в соединениях «модифицированное эпоксидное связующее – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: (а) ЭД-20 + ДАДФС + 15% ПСК-1; (б) ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПАЭК. Температура отверждения 180 °C. Время отверждения: 1 — 30 мин; 2 — 90; 3 — 360 мин

ния, развивающиеся в работах [30, 31], справедливы и что разрушение наступает тогда, когда сумма всех напряжений, действующих в месте их максимальной концентрации, превысит локальную адгезионную прочность $\tau_{лок}$, то условие разрушения можно записать в виде:

$$\tau_{эксп} + \tau_{ост} = \tau_{лок}.$$

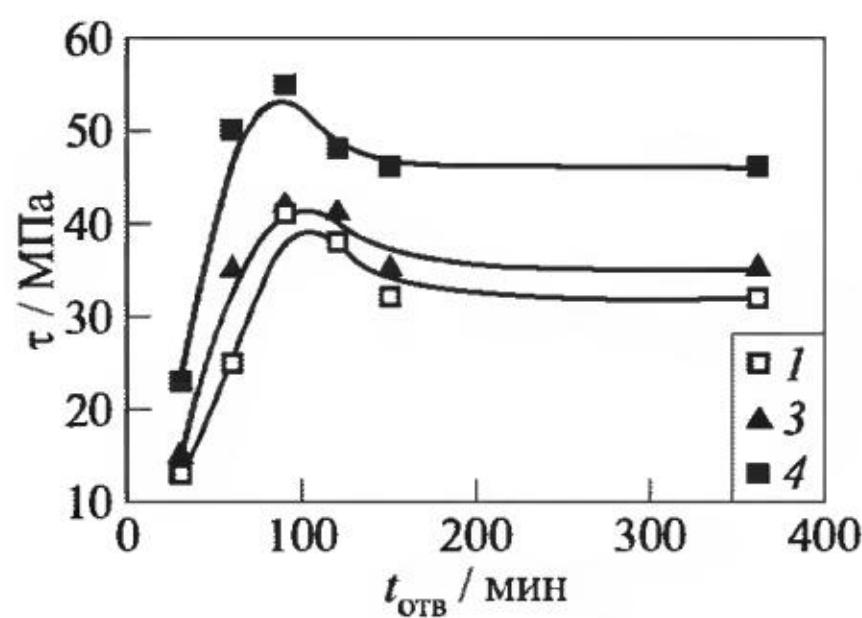


(a)

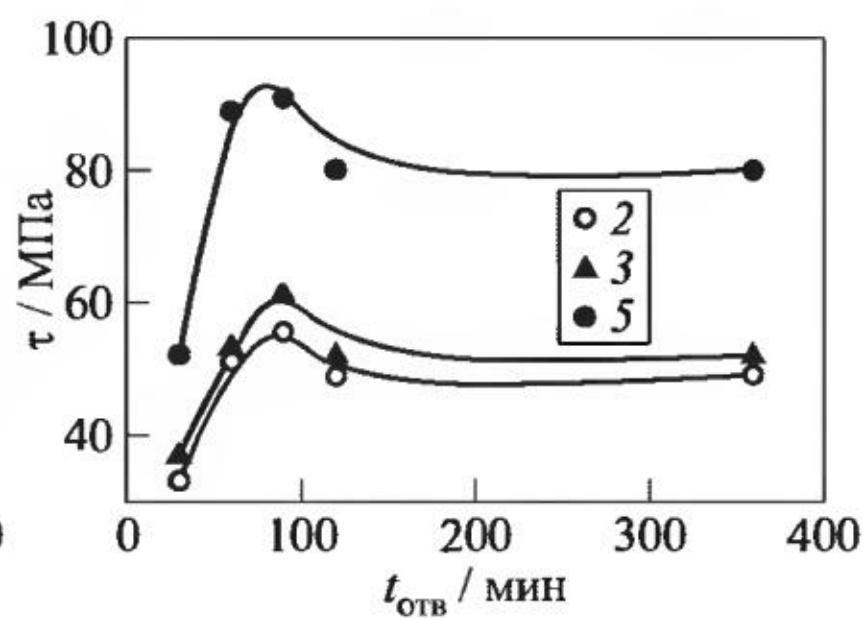


(b)

Рис. 2.6 Зависимость адгезионной прочности от времени отверждения в системе «ЭД-20 + ДАДФС – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: 1 — $S = 0,35$ мм 2 ; 2 — 0,55; 3 — $S = 0,85$ мм 2 . Температура отверждения: (а) 160 °C; (б) 180 °C



(а)



(б)

Рис. 2.7 Зависимость адгезионной прочности от времени отверждения в соединениях «модифицированное эпоксидное связующее – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: (а) ЭД-20 + ДАДФС + 15% ПСК-1; (б) ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПАЭК. Температура отверждения 180 °C. Площади адгезионных соединений: 1 — 0,85 мм 2 ; 2 — 0,65; 3 — 0,55; 4 — 0,35; 5 — 0,25 мм 2

Величина $\tau_{\text{лок}}$ определяется только физико-химическими взаимодействиями на границе раздела и не зависит от формы и размера образцов, условий их закрепления и т. д. Для данной взаимодействующей пары значение $\tau_{\text{лок}}$ — величина постоянная. Соответственно, чем больше значения остаточных напря-

жений, тем при меньших внешних нагрузках происходит разрушение по границе раздела. Как указывалось выше (при прочих равных условиях), значения $\tau_{\text{ост}}$ с увеличением S повышаются. В связи с этим измеряемые в опытах значения адгезионной прочности $\tau_{\text{эксп}}$ с ростом S уменьшаются.

Уже из данных, представленных на рис. 2.4 и 2.5, следует, что адгезионная прочность в процессе отверждения меняется немонотонно и для немодифицированного эпоксидного адгезива, и для эпоксиполисульфонового, и для эпоксиполиариленэфиркетонового (см. рис. 2.4, б и 2.5): кривые $\tau-S$, соответствующие временам отверждения 60 (или 90) мин, лежат выше, чем кривые $\tau-S$, полученные после отверждения соединений в течение 6 ч. Немонотонное изменение τ особенно чётко видно на рис. 2.6 и 2.7. Приведённые кривые типичны: для всех исследованных адгезивов зависимости $\tau-t_{\text{отв}}$ в соединениях с волокнами описываются кривыми с максимумом. Чем выше температура отверждения, тем быстрее (при прочих равных условиях) адгезионная прочность достигает максимального значения. При времени отверждения большем, чем время, при котором появляется максимум на кривой, адгезионная прочность несколько уменьшается, а затем остаётся практически постоянной, даже при длительном прогревании. Значения адгезионной прочности композиций, отверждённых до максимально возможной глубины при 160 и 180 °C, практически одинаковы (см. рис. 2.6).

С увеличением доли содержания термопласта характер кривых «прочность границы раздела – время отверждения» не меняется. Однако значения адгезионной прочности для систем, содержащих 10%–15% ПСК-1 или 10% ПАЭК, существенно выше, чем для «чистой» композиции (рис. 2.8).

Введение модификатора ПАЭК приводит также к некоторому увеличению времени, при котором наблюдается максимум на кривой $\tau-t_{\text{отв}}$: так, для немодифицированного адгезива максимум наблюдается через 75 мин после начала отверждения, для модифицированного ПАЭК — через ~ 100 мин. Динамику изменения положения максимума на кривой $\tau-t_{\text{отв}}$ также можно объяснить тем, что при введении модификатора наблюдается

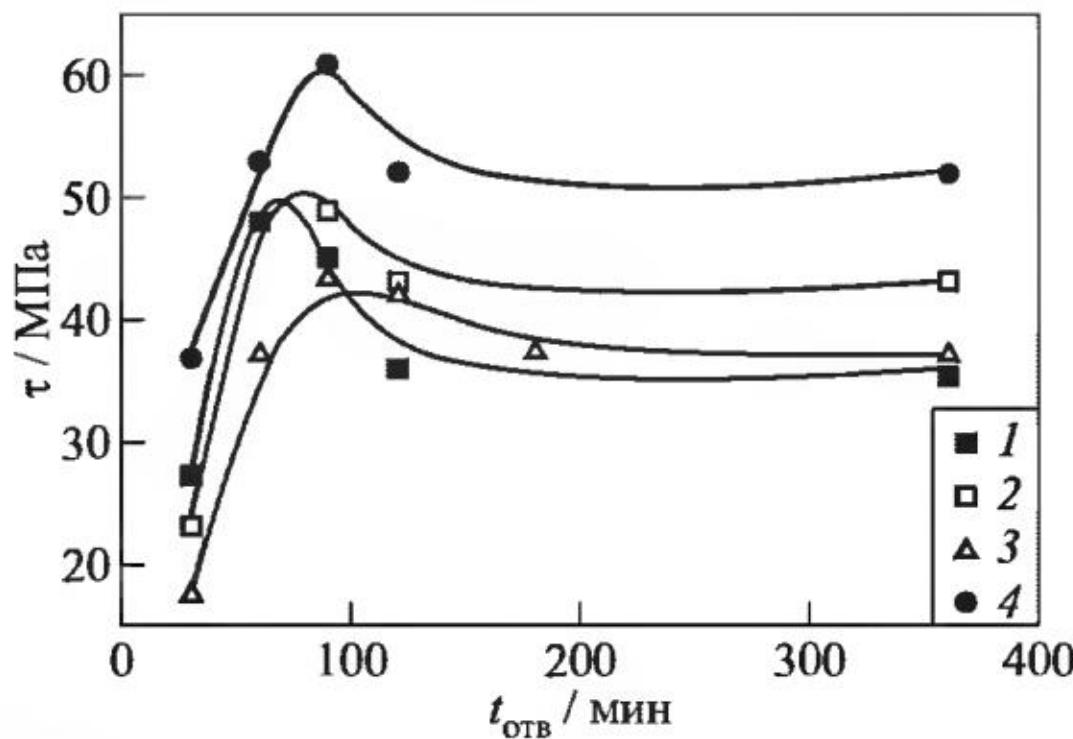


Рис. 2.8 Зависимость адгезионной прочности от времени отверждения для соединений эпоксидных связующих различного состава со стальной проволокой ($d = 150$ мкм): 1 — ЭД-20 + ДАДФС; 2 — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПСК-1; 3 — ЭД-20 + ДАДФС + 15% ПСК-1; 4 — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПАЭК. Температура отверждения $T_{\text{отв}} = 180$ °С. Площадь адгезионных соединений $S = 0,55$ мм²

существенный рост вязкости композиции, в результате чего несколько снижается скорость протекания реакции отверждения и затрудняется формирование контакта между полимером и волокном.

Кривые $\tau-t_{\text{отв}}$, подобные представленным на рис. 2.6–2.8, наблюдали ранее [30, 31] для различных эпоксидных смол: эпоксициановой, эпоксирезорциновой, эпоксианилиновой. Для соединений, в которых адгезив представляет собой смесь термореактивного и термопластичного полимеров, они были получены в работах [135–137, 141]. Так как характер кривых сохраняется и для этого класса материалов, это свидетельствует о том, что кинетика изменения адгезионной прочности соединений «полимер-волокно» в процессе отверждения в значительной степени контролируется физическими факторами (густотой сетки, остаточными напряжениями, процессами релаксации и т. д.) при отсутствии химического взаимодействия термопластичного модификатора с эпоксидным олигомером. Химическая природа компонентов адгезива, степень чистоты полимерных продуктов,

типы проходящих реакций и др. определяют только значение прочности границы раздела, а не характер кривых $\tau-t_{\text{отв}}$.

Кинетика изменения прочности на границе раздела при формировании соединений между волокнами и биполимерными смесями «эпоксид–термопласт» описана для систем, в которых субстратом служили стальные волокна. Однако в работах [30, 31], как упоминалось выше, зависимости $\tau-t_{\text{отв}}$ были изучены для целой гаммы эпоксидных связующих и показано, что характер закономерностей сохраняется, если использовать какие-либо другие волокна с высокой энергией поверхности. Поэтому можно предполагать, что установленные здесь закономерности также окажутся справедливыми при взаимодействии смесей «эпоксид–термопласт» с борными, стеклянными и тому подобными волокнами.

После того как вкратце рассмотрена кинетика формирования сетчатой структуры и механических свойств немодифицированной и модифицированных эпоксидных композиций, можно рассмотреть причины, определяющие изменение адгезионной прочности в процессе отверждения и приводящие к появлению максимума на кривой $\tau-t_{\text{отв}}$.

Характер зависимостей, приведённых на рис. 2.6 и 2.7, показывает, что адгезионная прочность системы «полимер–волокно» не устанавливается мгновенно: это процесс, развивающийся во времени. Как видно, кинетика изменения адгезионной прочности определяется, по крайней мере, двумя процессами, один из которых ответственен за рост значений τ , другой — за их снижение; наложение этих процессов и приводит к существованию кривых с максимумом.

Как отмечалось выше, на начальном участке кривой $\tau-t_{\text{отв}}$ значения τ пренебрежимо малы, т. е. процесс установления адгезионной прочности начинается с индукционного периода. В работах [30, 31] изменение прочности сцепления в процессе отверждения было подробно исследовано для соединений связующего ЭДТ-10 (на основе той же эпоксидацовой смолы ЭД-20, модифицированной диэтиленгликолем). Было показано, что существование индукционного периода — факт объективный. Он

связан не с используемым методом измерения, а с тем, что кинетика образования связей на границе раздела не совпадает с кинетикой образования связей в объёме полимера. Весьма малые значения адгезионной прочности, измеряемые во время индукционного периода, отражают тот факт, что количество связей на границе раздела ещё мало. По прошествии индукционного периода наблюдается быстрый рост значений адгезионной (межфазной) прочности; естественнее всего его можно связать с увеличением числа связей, действующих на границе раздела «волокно-связующее». Он наблюдается при тех же временах, при которых существенно возрастают глубина отверждения, температура стеклования и механические характеристики полимера (см. рис. 2.1–2.3).

Если причина роста адгезионной прочности — увеличение числа связей, формирующихся на границе раздела, то наиболее вероятная причина её падения состоит в росте возникающих на этой границе остаточных напряжений.

Как было показано, в процессе отверждения композиции формируется трёхмерная структура связующего, и по мере увеличения густоты образующейся сетки повышаются прочность и жёсткость полимера и изменяется его T_c . Соответственно должны увеличиваться термоупругие напряжения, возникающие на границе раздела при охлаждении системы от температуры отверждения ($160\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$) до температуры, при которой измеряется адгезионная прочность (в нашем случае — до комнатной температуры).

Эти остаточные напряжения на сегодня нельзя измерить непосредственно из-за отсутствия методов измерения. Общую картину их изменения под влиянием какого-либо фактора можно представить, измеряя их на плоских соединениях, например консольным методом (см. приложение П8).

О характере роста этих напряжений при формировании сетки в модифицированных эпоксидных композициях можно судить по результатам, представленным на рис. 2.9. Видно, что для всех исследованных систем остаточные напряжения монотонно растут. Время, при котором напряжения становятся постоян-

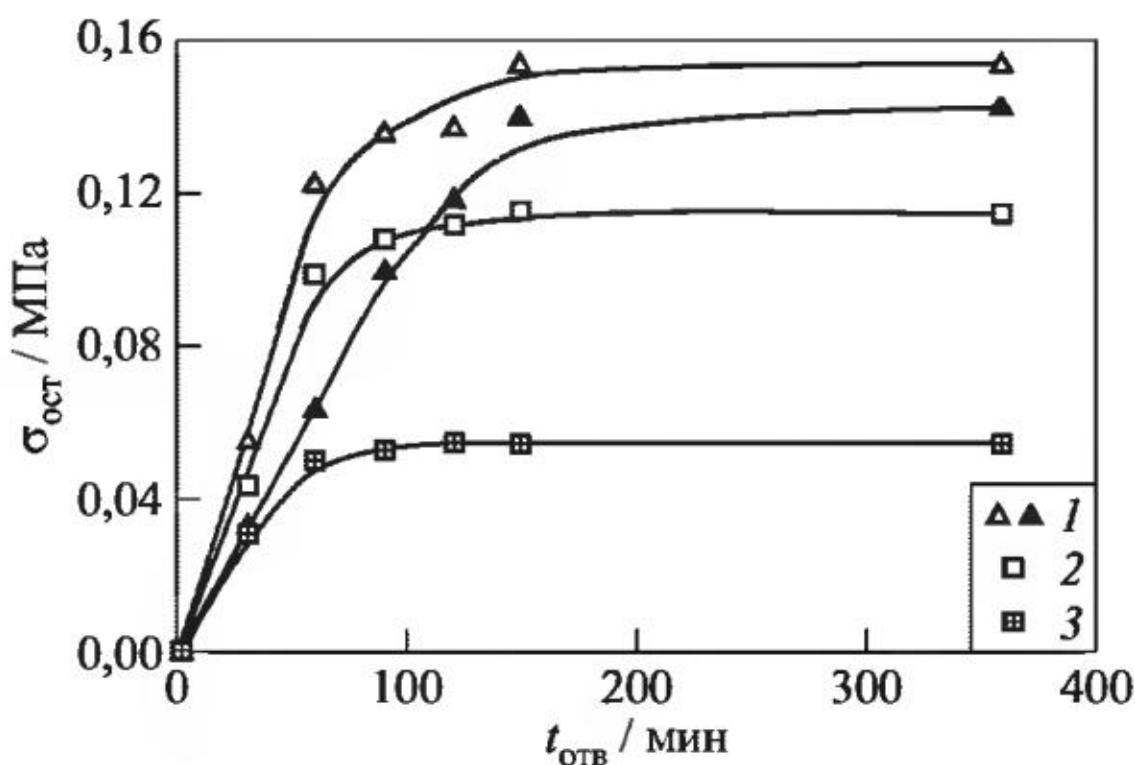


Рис. 2.9 Зависимость остаточных напряжений, измеренных методом консольного изгиба, от времени отверждения для различных композиций и температур отверждения: 1 — ЭД-20 + ДАДФС (пустые значки — $T_{\text{отв}} = 180^{\circ}\text{C}$; залитые значки — $T_{\text{отв}} = 160^{\circ}\text{C}$); 2 — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПСК-1; 3 — ЭД-20 + ДАДФС + 10% ПАЭК

ными, близко ко времени, когда перестают изменяться значения адгезионной прочности. Установившиеся значения остаточных напряжений зависят от состава смеси. Они максимальны для немодифицированного связующего, уменьшаются на 27%–33% для матриц, содержащих 10–15 % (масс.) полисульфона. Модификация эпоксидианового олигомера ПАЭК уменьшает величину напряжений ещё заметнее — на 62%. Общий вид кривых $\sigma_{\text{ост}} - t_{\text{отв}}$ при введении в эпоксидный олигомер различных термопластов (ПАЭК и ПСК-1) не меняется. Падение остаточных напряжений ведёт к росту измеряемых значений адгезионной прочности [30, 31]. Поэтому естественно, что максимальные значения τ на кривой $\tau - t_{\text{отв}}$ наблюдаются у эпоксидного олигомера, модифицированного полиариленэфиркетоном (см. рис. 2.8).

Данные, представленные на рис. 2.9, получены методом консольного изгиба (см. приложение П8). Соответственно они показывают лишь общий характер изменения остаточных напряжений в процессе отверждения, так как получены на образцах, форма и размеры которых отличаются от тех, которыми обла-

дают исследуемые в настоящей работе склейки полимеров с волокнами.

Закономерности, которым подчиняется изменение прочности границы раздела в соединениях «полимер–волокно» в процессе отверждения эпоксиполиарленэфиркетоновой и эпокси–полисульфоновой смесей, похожи: и в том, и в другом случае зависимости $\tau - t_{\text{отв}}$ («адгезионная прочность – время отверждения») описываются кривыми с максимумом, причём значения τ в максимуме оказываются выше, чем у немодифицированной эпоксидной смолы; в процессе отверждения наблюдается рост остаточных напряжений, который происходит по кривой с насыщением; установившиеся значения остаточных напряжений для смесей меньше, чем для немодифицированной эпоксидной смолы; масштабные зависимости адгезионной прочности для всех систем описываются плавными, монотонно убывающими кривыми.

Таким образом, можно говорить об общих закономерностях, которым подчиняется изменение адгезионной прочности в процессе отверждения смесей «эпоксид – теплостойкий термопласт». Механизмы, ведущие к наблюдаемым закономерностям, по всей вероятности, одни и те же. Рост адгезионной прочности на начальном этапе отверждения связан с формированием на границе раздела связей, ответственных за межфазные взаимодействия. Падение адгезионной прочности (после достижения максимума) определяется формированием (возникновением и ростом) остаточных напряжений.

Выше было показано, что закономерности, которым подчиняется изменение адгезионной прочности в процессе отверждения, у немодифицированных и модифицированных эпоксидных смол одни и те же. Соответственно, результаты, полученные при изучении изменения прочности границы раздела эпоксидов, модифицированных теплостойкими термопластами, подтверждают сделанные ранее [30, 31] выводы о том, что кинетика изменения прочности границы раздела в соединениях «полимер–волокно» при отверждении в значительной степени контролируется физическими, а не химическими факторами.

Адгезионная прочность соединений «волокно – модифицированная эпоксидная матрица» в условиях эксплуатации

В первой главе было подробно рассмотрено поведение границы раздела в соединениях «волокно–полимер» для случаев, когда в качестве адгезива используются эпоксидные олигомеры, модифицированные различным количеством активного разбавителя, теплостойкого термопласта или мелкодисперсного наполнителя. Все приведённые значения адгезионной прочности были получены при комнатной температуре и постоянной скорости нагружения $\dot{F} = 1 \text{ H/c}$.

Однако волокнистые композиты на основе эпоксидных матриц часто эксплуатируются при различных температурах и не только при квазистатическом, но и при динамическом нагружении. Кроме того, композиционные материалы могут храниться и эксплуатироваться в различных жидкких и газообразных средах. Соответственно, для успешного создания таких композитов нужно знать, как в подобных условиях ведёт себя прочность сцепления компонентов в системе «волокно–матрица», т.е. в модели элементарной ячейки армированного волокнами пластика.

Некоторые сведения об адгезионной прочности соединений «волокно – модифицированный эпоксид» в подобных условиях будут приведены в данной главе.

3.1 Влияние температуры испытания

Поведение границы раздела соединений полимеров с волокнами при изменении температуры испытания T было достаточно подробно описано и обсуждено в монографиях [30, 31]. Анализ температурных зависимостей адгезионной прочности, полученных для целого ряда термореактивных (эпоксидных, эпоксифенольных, фенолоформальдегидных, бутварофенольных, полиэфирных, полисилоксановых) и термопластичных (в основном — полиолефиновых) матриц при их взаимодействии со стеклянными, углеродными, стальными, борными, полигетероариленовыми волокнами позволил сформулировать общие физические закономерности, которым подчиняется изменение межфазной прочности таких соединений.

1. В широком интервале температур, охватывающем и стеклообразное, и высокоэластическое состояние адгезива, не только значения адгезионной прочности τ , но и вид кривых $\tau-T$ зависят от размеров соединений (от площади S , от их длины l , от отношения l/d).
2. Значение локальной адгезионной прочности $\tau_{лок}$, которое характеризует данную взаимодействующую пару волокно-матрица и определяется только физико-химическими взаимодействиями через границу раздела, с повышением температуры монотонно снижается. Кривая $\tau_{лок}-T$ чётко делится на 3 участка: в области стеклообразного состояния адгезива значения $\tau_{лок}$ понижаются с повышением температуры относительно медленно; в области размягчения адгезива скорость падения $\tau_{лок}$ максимальна, а выше этой области очень мала (близка к нулю).

Таков же характер падения адгезионной прочности τ при повышении температуры у соединений с малой площадью, когда $l/d \approx 2-5$. У соединений больших размеров ($l/d \geq 7-20$) прочность границы раздела с повышением температуры изменяется по кривым с максимумом. При этом максимум выражен тем более чётко, чем больше размеры образца (отношение l/d).

3. Основная причина сложного характера температурной зависимости измеряемых значений адгезионной прочности в склейках с $l/d \geq 7-20$ заключается в действии на межфазной границе температурных остаточных напряжений τ_T .
4. Характер температурной зависимости локальной адгезионной прочности аналогичен таковому для когезионной прочности полимерного адгезива. При $T < T_c$ адгезива изменения $\tau_{лок}$ системы «полимер–волокно», как и изменение когезионной прочности полимера, определяются термофлуктуационным механизмом. Сходство закономерностей свидетельствует, по-видимому, в пользу единой природы адгезионной и когезионной прочности.
5. Сохранение высокой прочности сцепления волокнистого наполнителя с матрицей возможно при температурах, при которых полимер находится в стеклообразном состоянии. Соответственно, создание более теплостойких адгезивов требует создания более теплостойких матриц.

Обобщения, приведённые выше, сделаны при анализе многих самых различных адгезионных пар. Однако исследование каждой новой пары по-прежнему представляет интерес, так как показывает, насколько установленные закономерности справедливы для других систем, и тем самым подтверждает их общность или указывает на их ограниченность.

Ниже приведены результаты изучения температурной зависимости адгезионной прочности теплостойкой многокомпонентной эпоксидной композиции, состоящей из эпоксиноволачной смолы УП-643 и эпоксиаминной смолы УП-610, модифицированной реакционно-способным активным разбавителем ДЭГ-1, в соединениях с волокнами. Отвердителем служил ДАДФС. Методику измерений см. в П9.

На рис. 3.1 представлены типичные зависимости адгезионной прочности исследуемых соединений от их размеров при 20°C , когда адгезив находится в стеклообразном состоянии, при 200°C — в области перехода и при 250°C — на верхней границе области размягчения адгезива, при переходе его в высоко-

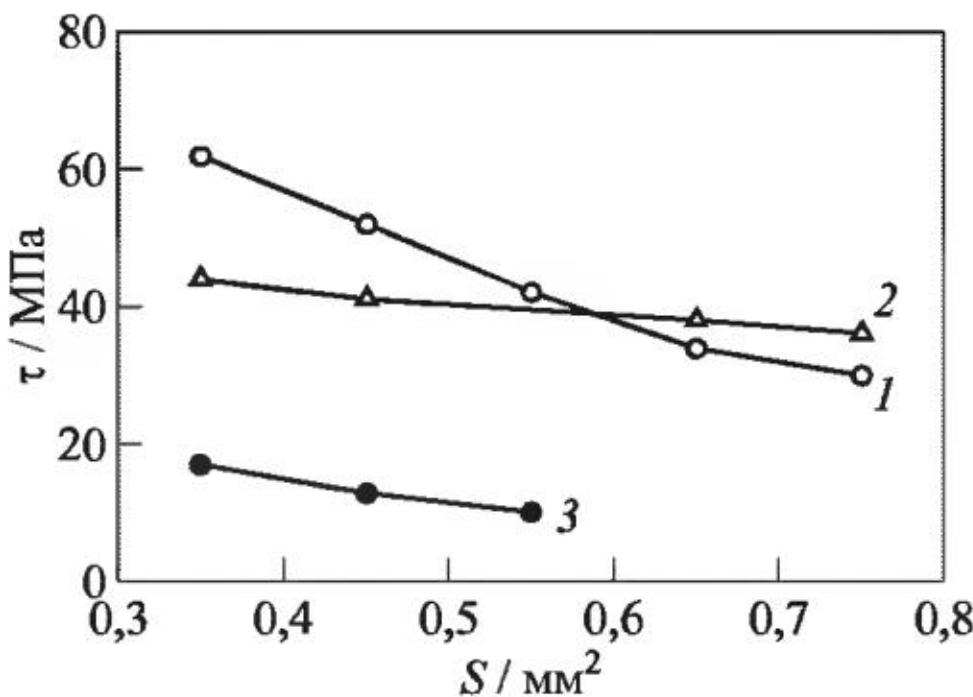


Рис. 3.1 Зависимость адгезионной прочности системы «эпоксиаминная композиция – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от площади соединений при различных температурах испытания: 1 — 20 °C; 2 — 200 °C; 3 — 250 °C

эластическое состояние. (Температура стеклования адгезива, определённая методом ДМА, равна 215 °C.)

Видно, что при комнатной температуре исходная (немодифицированная) композиция обеспечивает весьма высокую, на уровне лучших эпоксидных смол, прочность границы раздела τ .

С увеличением площади соединений значения τ падают, как это обычно наблюдается для соединений «волокно–матрица». Чем ниже температура измерения, тем более резко значения τ падают с ростом S . Так, увеличение площади соединений от 0,3 до 0,6 мм^2 (l/d изменяется при этом от 4 до 8) ведёт при комнатной температуре к уменьшению межфазной прочности на ~ 30 МПа, а при 200 и 250 °C оно составляет всего 9–11 МПа (см. рис. 3.1). В падении адгезионной прочности по мере роста площади соприкосновения адгезива и волокна проявляется, как об этом уже говорилось, существование на границе раздела неравномерного поля остаточных напряжений, прежде всего термических. При повышении температуры испытания (при приближении её к области размягчения адгезива) остаточные напряжения уменьшаются, поэтому с повышением температуры изменяются не только значения адгезионной прочности, но и ослабевает, делается менее выраженной, зависимость τ от S (см. рис. 3.1).

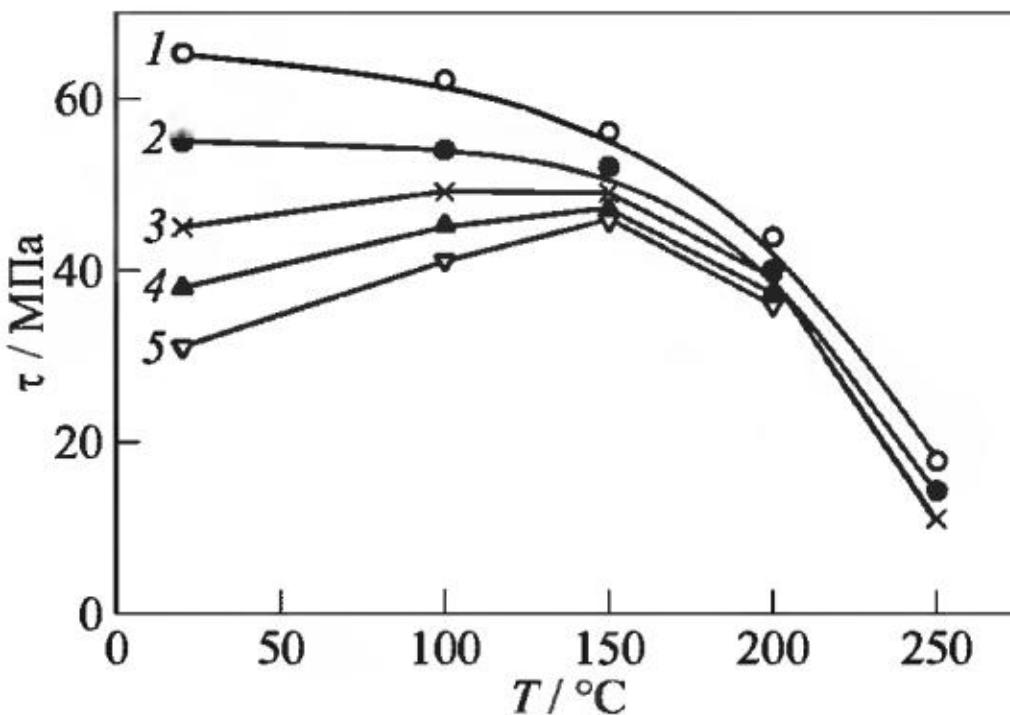
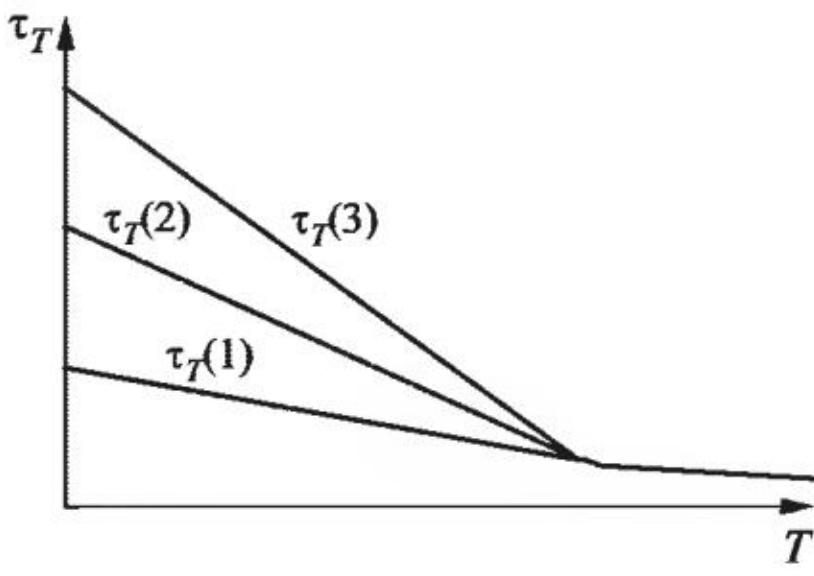


Рис. 3.2 Влияние температуры испытания на адгезионную прочность соединений «эпоксиаминная композиция – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: 1 — $S = 0,35$ мм 2 ; 2 — 0,45; 3 — 0,55; 4 — 0,65; 5 — $S = 0,75$ мм 2

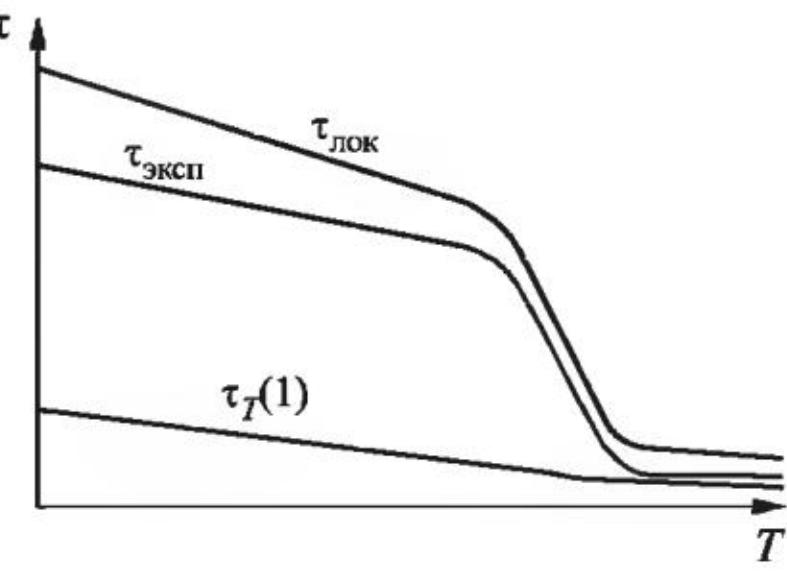
Существование на межфазной границе температурных остаточных напряжений особенно чётко проявляется в зависимости характера кривых τ – T от размера соединений (рис. 3.2). Выше области стеклования измеренные в эксперименте значения адгезионной прочности τ для образцов любых размеров весьма малы. Рост значений τ наблюдается при охлаждении образцов, при переходе матрицы (адгезива) в стеклообразное состояние. При этом у соединений с малой площадью (в нашем случае при $S = 0,35$ мм 2 ; $l/d \approx 4\text{--}5$) значения τ с понижением температуры монотонно растут; у соединений с $l/d \approx 6\text{--}7$ ($S = 0,45$ мм 2) τ от температуры не зависят, а у соединений с $l/d \geq 7$ ($S \geq 0,55$ мм 2) — изменяются по кривым с максимумом. Таким образом, для одной и той же адгезионной пары можно наблюдать самый разный вид кривых τ – T , причём характер кривых закономерно меняется с изменением размеров соединений.

Схематически картина возникновения различного вида кривых τ – T представлена на рис. 3.3.

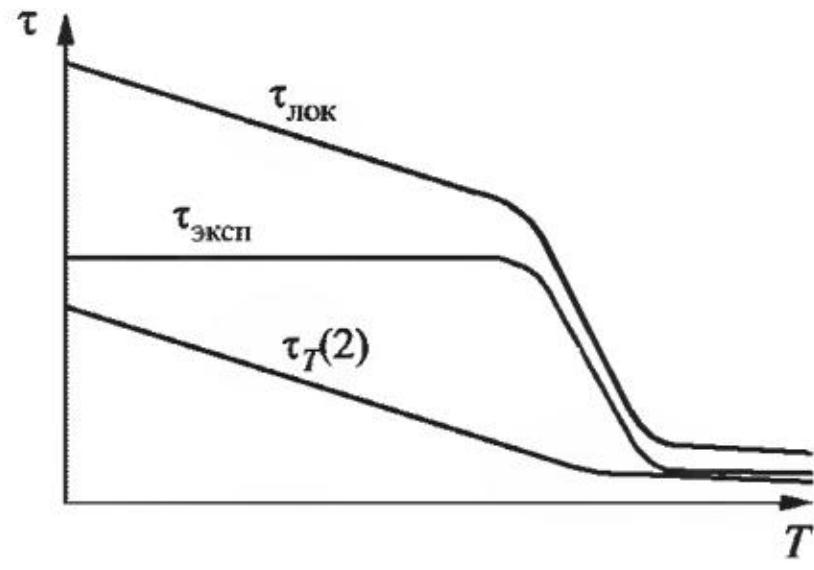
Здесь используется введённое в [30, 31] понятие о локальной адгезионной прочности ($\tau_{лок}$) и предложенный там же крите-



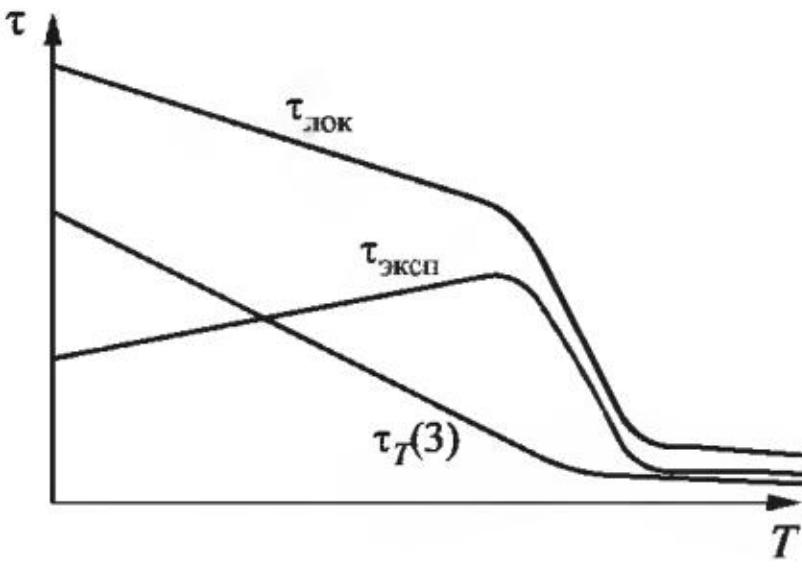
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3.3 Схемы возникновения различных видов температурных зависимостей адгезионной прочности соединений полимеров с волокнами: (а) температурные остаточные напряжения τ_T ; $\tau_T(1)$, $\tau_T(2)$ и $\tau_T(3)$ относятся, соответственно, к соединениям с площадями контакта $S_1 < S_2 < S_3$; (б), (в), (г) температурные зависимости $\tau_{\text{лок}}$, τ_T и $\tau_{\text{эксп}} = \tau_{\text{лок}} - \tau_T$

рий разрушения адгезионных соединений «полимер–волокно». Предполагается, что разрушение адгезионного соединения наступает тогда, когда сумма всех касательных напряжений, действующих на границе раздела приложенных внешних (измеряемых в эксперименте) и имеющихся на межфазной границе до приложения нагрузки (остаточных), становится равной локальной адгезионной прочности:

$$\tau_{\text{эксп}} + \tau_{\text{ост}} \approx \tau_{\text{лок}}.$$

При построении схемы на рис. 3.3 принято во внимание, что локальная адгезионная прочность $\tau_{\text{лок}}$ с понижением температуры увеличивается монотонно (этот факт экспериментально установлен в [30, 31]) и что у адгезивов, находящихся в застеклованном (твёрдом) состоянии, значения τ_T приблизительно линейно растут по мере охлаждения. Последнее утверждение следует из теоретического рассмотрения температурных остаточных напряжений, проведённого в [30, 31]; его экспериментальное подтверждение приведено там же.

Схемы, приведённые на рис. 3.3, показывают, что измеряемые в опыте кривые $\tau_{\text{эксп}} - T$ могут иметь самый разный вид. В стеклообразном состоянии при повышении температуры значения $\tau_{\text{эксп}}$ могут монотонно уменьшаться (см. рис. 3.3, б), оставаться постоянными (см. рис. 3.3, в), проходить через максимум (см. рис. 3.3, г). Как показано выше (см. рис. 3.2), все три типа кривых наблюдались в экспериментах. В соответствии со схемами рис. 3.3 в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое измеряемые значения $\tau_{\text{эксп}}$ должны заметно падать. Опыты это подтверждают (см. рис. 3.2).

Таким образом, полученные новые экспериментальные данные согласуются с картиной разрушения адгезионных соединений «полимер–волокно», предложенной ранее. Они демонстрируют роль температурных остаточных напряжений в испытаниях типа pull-out и ещё раз показывают плодотворность использования понятия локальной адгезионной прочности.

Картина изменения прочности границы раздела между исследуемым эпоксидным связующим и стальными волокнами в широком интервале температур хорошо совпадает с наблюдавшей ранее для целого ряда систем. Для примера на рис. 3.4 показано влияние температуры на адгезионную прочность эпоксидированного связующего ЭДТ-10.

Видно, что кривые $\tau - T$ на рис. 3.2 и на рис. 3.4 действительно похожи. Более низкая теплостойкость смолы ЭДТ-10 ($T_c = 80^\circ\text{C}$) отражается в том, что максимумы на рис. 3.4 наблюдаются при $\sim 30^\circ\text{C}$, в то время как для более теплостойкого немодифицированного исследуемого связующего они

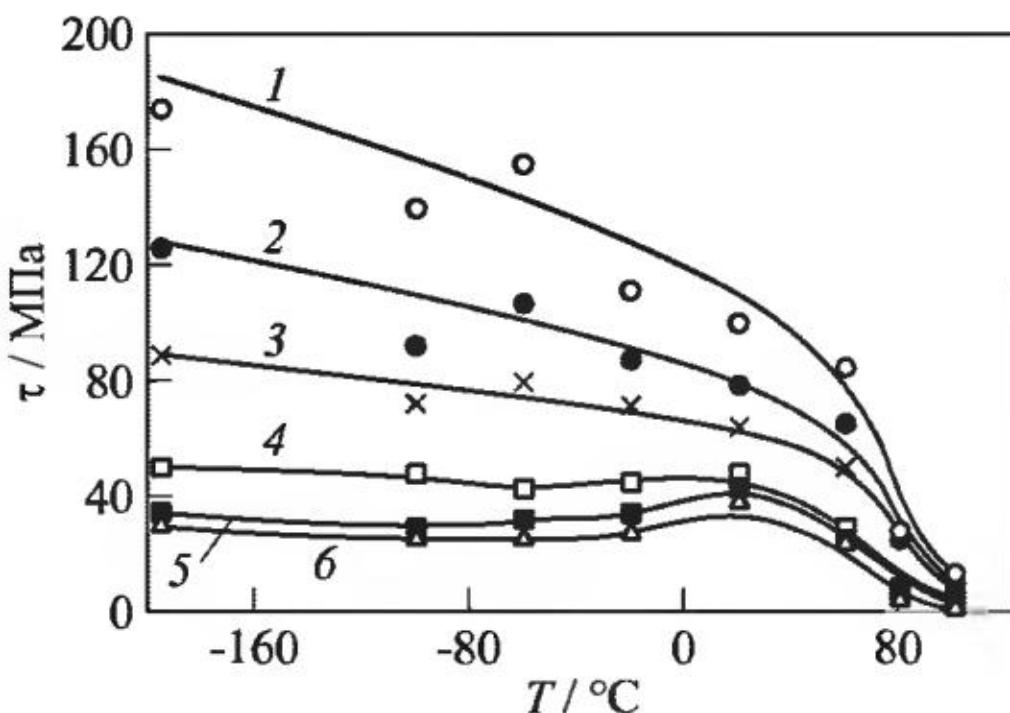
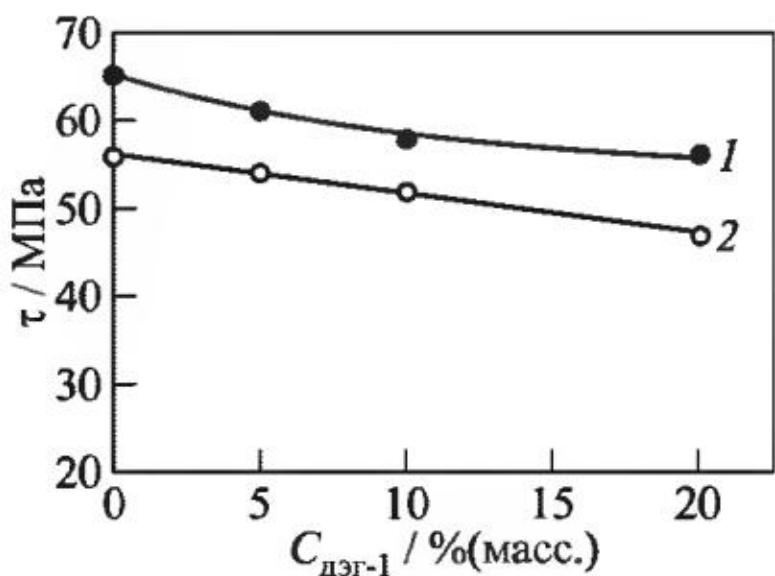


Рис. 3.4 Температурная зависимость адгезионной прочности системы «связующее ЭДТ-10 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: 1 — $S = 0$ ($\tau = \tau_{\text{лок}}$); 2 — $S = 0,15$ мм 2 ; 3 — 0,25; 4 — 0,55; 5 — 0,95; 6 — $S = 1,15$ мм 2 [30, 31]. Значение $\tau_{\text{лок}}$ определено из экспериментальных данных при экстраполяции к нулю кривой $\tau(S)$: $\tau_{\text{лок}} = \lim_{S \rightarrow 0} \tau_{\text{эксп}} = \lim_{S \rightarrow 0} (F/S)$

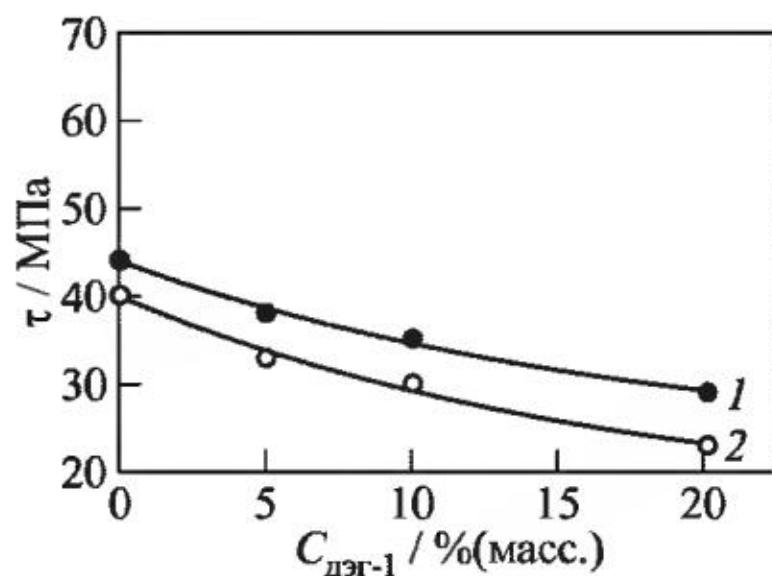
наблюдаются при 150 °C. Введение в исходную композицию реакционноспособного глицидила содержащего активного разбавителя ДЭГ-1 (до 20 % (масс.)) ведёт к её пластифицированию, к понижению температуры стеклования. Значения T_c снижаются с ростом концентрации ДЭГ-1 линейно, уменьшаясь на ~ 25 °C при добавлении каждого 10 % (масс.) модификатора. С ростом количества введённого модификатора значения τ монотонно уменьшаются (рис. 3.5).

Это наблюдается и при 20 °C, когда все композиции находятся в стеклообразном состоянии, и при температуре 200 °C, при которой две из них (немодифицированная и содержащая 5 % (масс.) ДЭГ-1) находятся в области перехода, и две других (содержащих 10 и 20 % (масс.) ДЭГ-1) — у верхней границы этой области. Соответственно, при комнатной температуре падение значений τ невелико — 10%–15% относительно значений τ немодифицированной смолы, а при 200 °C оно достигает 35%–42%.

Причины уменьшения значений τ при модифицировании эпоксидиановых смол активным разбавителем ДЭГ-1 подробно



(a)



(б)

Рис. 3.5 Зависимость адгезионной прочности соединений «модифицированное эпоксиаминное связующее–стальная проволока ($d = 150$ мкм)» (1 — $S = 0,35$ мм 2 ; 2 — $S = 0,45$ мм 2) от концентрации C модификатора ДЭГ-1 в адгезиве при различных температурах: (а) 20 °C; (б) 200 °C

рассмотрены в разд. 1.1. Там было показано, что увеличение количества пластификатора равносильно повышению температуры измерения, при котором, как известно [30, 31], адгезионная прочность (у соединений малых размеров с $l/d \leq 6\text{--}7$) понижается.

Общий характер температурных кривых адгезионной прочности у соединений «модифицированная эпоксидная смола–стальная проволока» в широком интервале температур остаётся тем же, что и у соединений с немодифицированной смолой. Однако так как и температура стеклования, и область перехода адгезива из стеклообразного в высокоэластическое состояние по мере добавления ДЭГ-1 снижаются, то и область резкого падения адгезионной прочности при росте концентрации введённого в композицию ДЭГ-1 происходит при более низких температурах (рис. 3.6); положение максимума на температурных кривых адгезионной прочности также зависит от концентрации пластификатора: для немодифицированной композиции максимум τ наблюдается при 150 °C, т. е. на 65 °C ниже их температуры стеклования; для композиций, модифицированных 20 % (масс.) ДЭГ-1, максимум наблюдается при 100 °C (ср. рис. 3.2

и рис. 3.6), т. е. также приблизительно на 65°C ниже T_c , которая для этих композиций равна $T_c \approx 167^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, данные, полученные при изучении влияния температуры испытания на адгезию к волокнам пластифицированного эпоксиаминного связующего, состоящего из большого числа компонентов и обладающего большей теплостойкостью, чем исследованные в [30, 31] эпоксидные матрицы, хорошо согласуются с установленными прежде закономерностями и тем самым подтверждают общность этих закономерностей. Они ещё раз показывают, что в то время как величина измеряемых значений адгезионной прочности τ зависит от химической природы компонентов, образующих пару, характер изменения прочности границы раздела определяется, в первую очередь, закономерностями физико-химических процессов, происходящих в системе при изменении температуры. Эти процессы связаны с неравномерным распределением напряжений на границе раздела, с существованием на этой границе остаточных напряжений, с релаксацией напряжений и т. п.

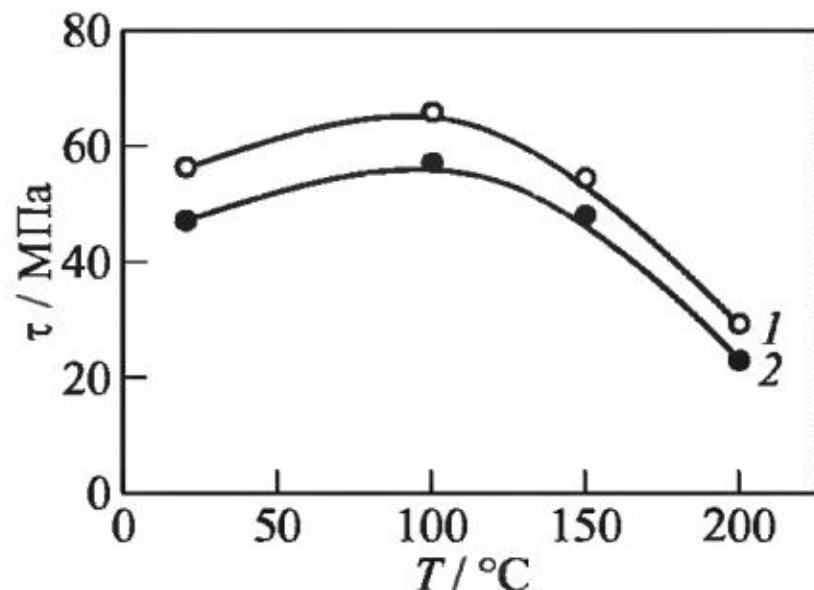


Рис. 3.6 Температурные зависимости адгезионной прочности соединений эпоксиаминного связующего, модифицированного 20 % (масс.) ДЭГ-1 со стальной проволокой ($d = 150$ мкм). Площадь соединений: 1 — $0,35\text{ mm}^2$; 2 — $0,45\text{ mm}^2$

3.2 Влияние скорости нагружения на прочность границы раздела соединений «волокно — модифицированная эпоксидная матрица»

В работах [30, 31] при изучении взаимодействия адгезивов различной природы (эпоксидных, фенольных, полиэфирных и т. д.) с волокнами было установлено, что адгезионная проч-

ность в соединениях «волокно – термореактивная матрица» при малых скоростях нагружения $\dot{F} \leq 1$ Н/с зависит от скорости приложения внешней нагрузки, увеличиваясь с ростом скорости. О том, как влияет скорость нагружения на прочность границы раздела, если в адгезиве изменяется концентрация одного из компонентов, насколько нам известно, в литературе до сих пор не сообщалось.

Ниже это будет рассмотрено для эпоксидиановых олигомеров, модифицируемых различным количеством активного разбавителя или термостойкого термопласта.

3.2.1 Прочность границы раздела в системах «волокно – эпоксид, модифицированный активным разбавителем», при квазистатическом нагружении

На рис. 3.7 приведены типичные масштабные зависимости адгезионной прочности системы «ЭД-20 + ТЭАТ + ДЭГ-1 – стальная проволока» при весьма малых скоростях нагружения.

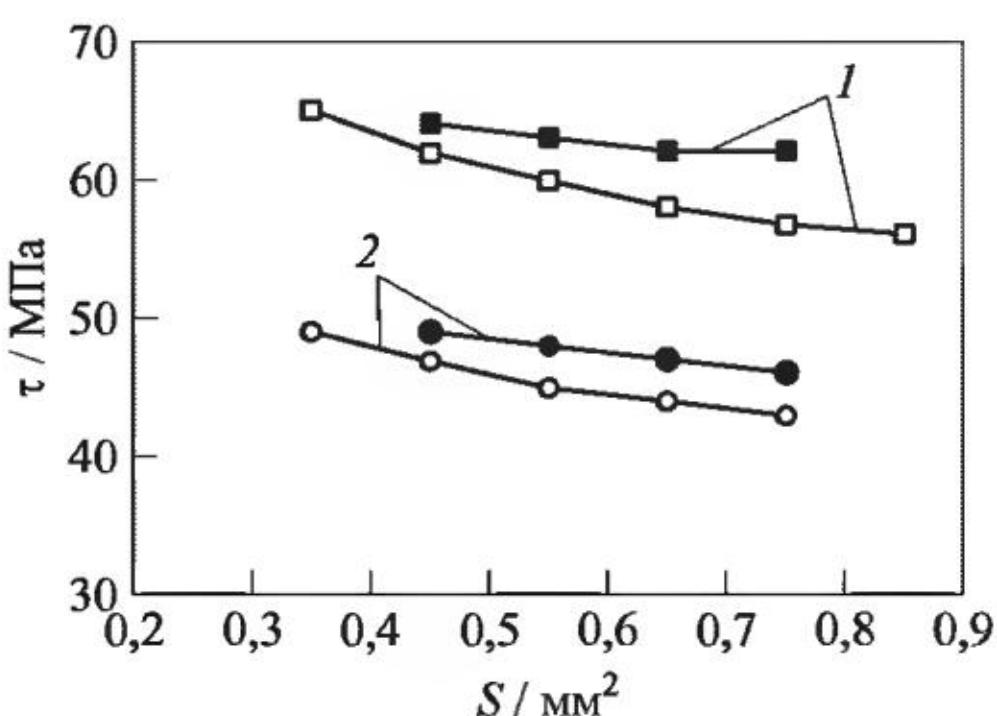


Рис. 3.7 Зависимость адгезионной прочности τ от площади соединений S для систем «модифицированная эпоксидная смола ЭД-20 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» при различных концентрациях ДЭГ-1 в матрице (заливные значки — $C = 50\%$ (масс.); пустые значки — $C = 30\%$ (масс.)) и разных скоростях нагружения (1 — $\dot{F} = 1$ Н/с; 2 — $\dot{F} = 0,01$ Н/с)

Видно, что уменьшение скорости ведёт к уменьшению измеряемых значений τ , однако не меняет вида кривых τ - S : прочность сцепления монотонно и нелинейно падает с увеличением размеров соединений.

Кривые τ - S , относящиеся к разным скоростям нагружения, приблизительно параллельны. Вопрос о том, как влияет на вид кривых τ - S изменение скорости внешнего воздействия, рассматривался в [30, 31]. Было показано, что измеряемое значение адгезионной прочности для соединений с площадью контакта S может быть записано в виде:

$$\tau(S) = \tau_{\text{лок}} - \tau_T(S). \quad (3.1)$$

Как уже говорилось в разд. 3.1, значение локальной адгезионной прочности $\tau_{\text{лок}}$ определяется только физико-химическим взаимодействием на границе раздела и не зависит от геометрии образцов, условий их закрепления и некоторых других деталей эксперимента. Именно оно представляет собой характеристику данной взаимодействующей пары.

Величина остаточных напряжений $\tau_T(S)$ в (3.1) зависит от физико-механических характеристик адгезива и субстрата и от размера соединений, увеличиваясь с ростом S . Эти напряжения формируются в процессе изготовления соединений при температурной обработке и дальнейшем охлаждении до комнатной температуры. Они существуют в образцах до приложения к ним внешней нагрузки и соответственно от скорости нагружения не зависят. Поэтому (3.1) для двух различных скоростей нагружения можно записать:

$$\tau_1 = \tau_{\text{лок}1} - \tau_T; \quad \tau_2 = \tau_{\text{лок}2} - \tau_T.$$

Отсюда $\tau_1 - \tau_2 = \tau_{\text{лок}1} - \tau_{\text{лок}2}$ или, обозначив $\tau_1 - \tau_2 = \Delta\tau$, имеем:

$$\Delta\tau = \tau_{\text{лок}1} - \tau_{\text{лок}2} = \text{const}. \quad (3.2)$$

Соотношение (3.2) справедливо для соединений любых размеров. Таким образом, если развивающие представления верны, то при любых S адгезионная прочность при двух различных

скоростях нагружения должна отличаться на одну и ту же величину $\Delta\tau$; соответственно кривые $\tau-S$, относящиеся к этим скоростям, должны быть параллельны. Однако из рис. 3.7 видно, что кривые $\tau-S$ параллельны только приближённо. Отсутствие строгой параллельности объясняется тем, что неоднородность поля сдвиговых напряжений на границе раздела обусловлена не только неравномерным распределением «внутренних» напряжений, о которых говорилось выше, но и неоднородностью поля внешних (приложенных) напряжений. Поскольку внешняя нагрузка прикладывается с различной скоростью, соотношение (3.2) справедливо только приближённо.

Можно отметить, что кривые $\tau-S$, близкие к параллельным, наблюдались ранее [30, 31] для соединений эпоксициановой, фенолформальдегидной и полизифирной матриц с той же стальной проволокой диаметром 150 мкм.

Концентрационные зависимости прочности границы раздела соединений «ЭД-20 + ТЭАТ + ДЭГ-1 – стальная проволока» при квазистатическом нагружении показаны на рис. 3.8. Из него следует, что при обеих скоростях, отличающихся в 100 раз, наблюдается синергизм адгезионной прочности.

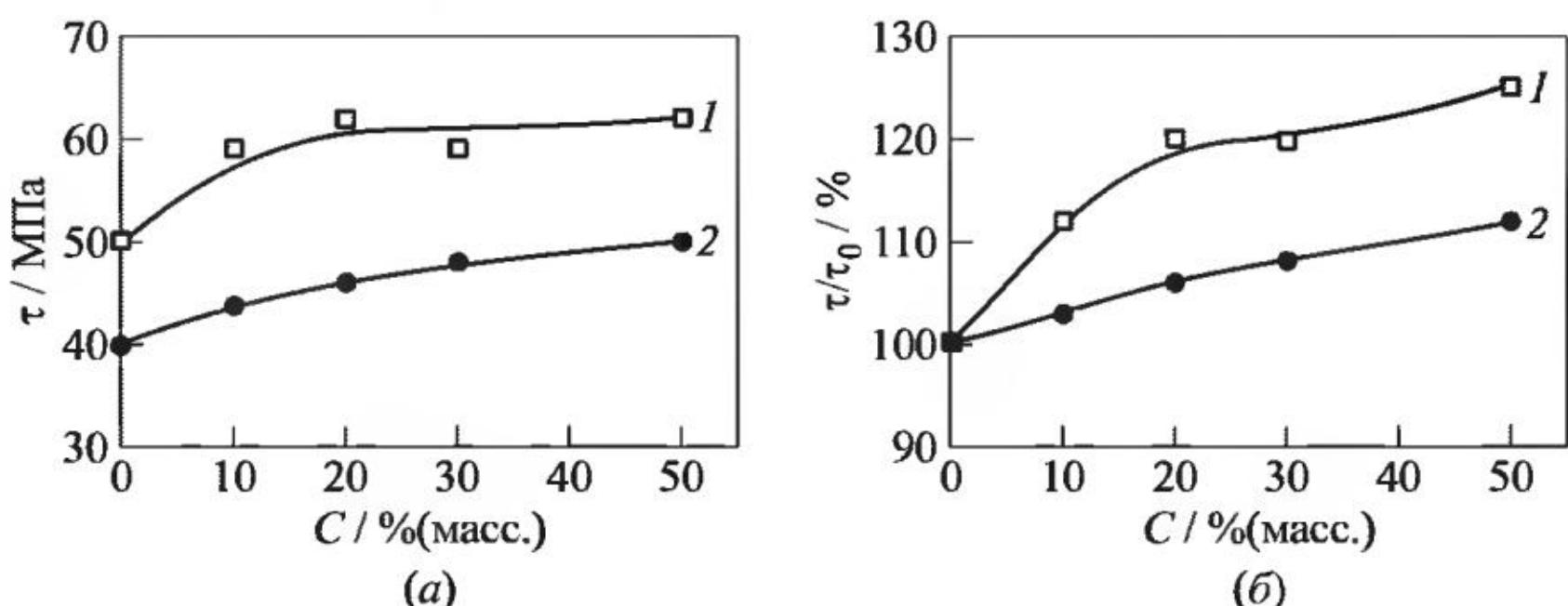


Рис. 3.8 Зависимость адгезионной прочности τ соединений «модифицированная эпоксидная смола ЭД-20 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от концентрации C введённого в смолу ДЭГ-1 в абсолютных (а) и в относительных (б) единицах ($\tau_0 = \tau$ при $\lg \dot{\tau} = 2$; $S = 0,65$ мм²): 1 — $\dot{F} = 1$ Н/с; 2 — $\dot{F} = 0,01$ Н/с

Значения τ монотонно растут при увеличении концентрации активного разбавителя до 50 % (масс.). Рост τ при добавлении диэтиленгликоля с понижением \dot{F} уменьшается. Так, при $\dot{F} = 1$ Н/с значения τ в соединениях с модифицированной матрицей могут быть на 25% выше, чем в соединениях с исходной, а при $\dot{F} = 0,01$ Н/с рост τ не превышает $\sim 15\%$. Причины роста адгезионной прочности при модификации смолы ЭД-20 диэтиленгликолем подробно рассмотрены в разд. 1.1.

Измерение адгезионной прочности при разных скоростях нагружения позволяет оценить чувствительность границы раздела к скорости приложения внешнего воздействия. Количественно её можно характеризовать абсолютным или относительным изменением τ при изменении скорости роста напряжения на порядок, т. е. величинами $k = d\tau/d \lg \dot{\tau}$ или $K = k/\tau^\circ$, где τ° — значение адгезионной прочности τ при произвольно выбранной скорости роста напряжения в данном интервале скоростей (например, при максимальной). Величину K удобно использовать при сравнении между собой различных систем. Оказалось, что коэффициент k в исследованном интервале площадей остаётся практически постоянным (рис. 3.9). Однако он немонотонно меняется при увеличении концентрации ДЭГ-1 в составе связующего (рис. 3.10, *a*). Максимальная чувствительность наблюдается для матриц, содержащих 10%–20% диэтиленгликоля. При этих концентрациях чувствительность в 1,7–1,9 раза выше, чем у немодифицированной матрицы.

Зависимость коэффициента K от концентрации модификатора (рис. 3.10, *b*) показывает, что относительная чувствитель-

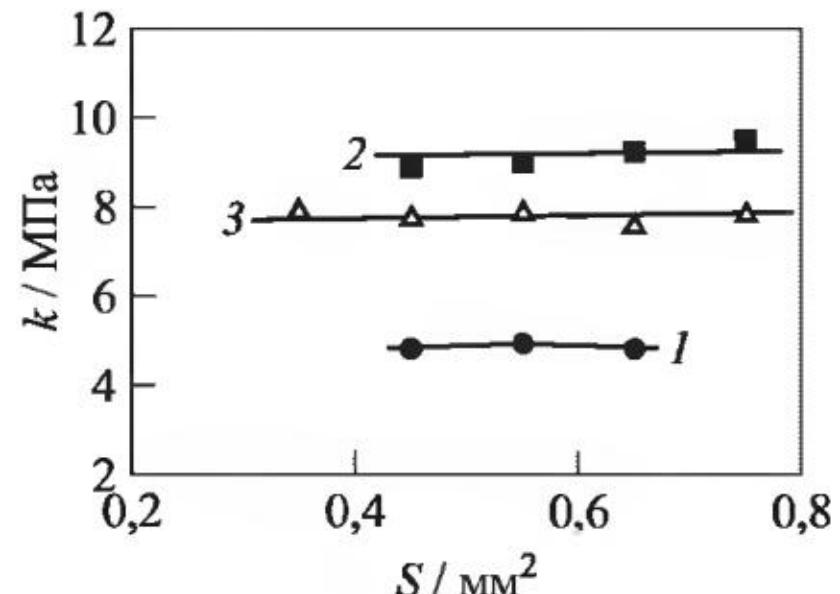
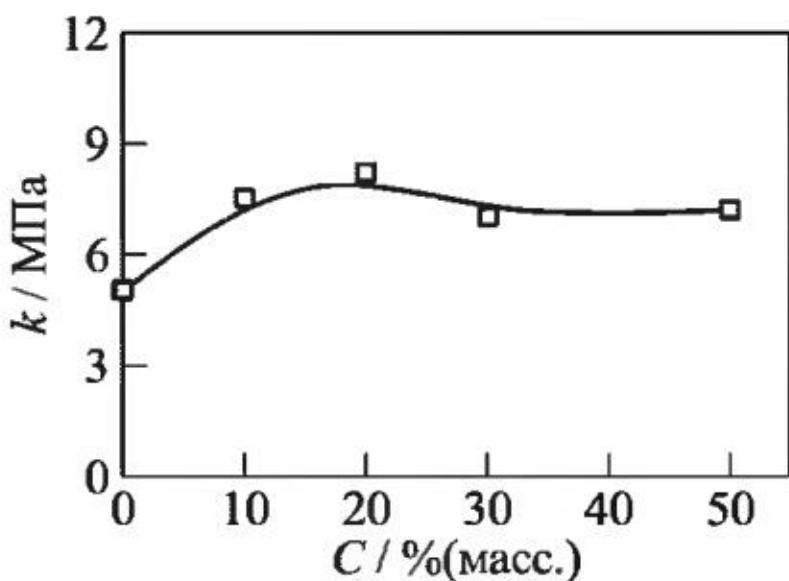
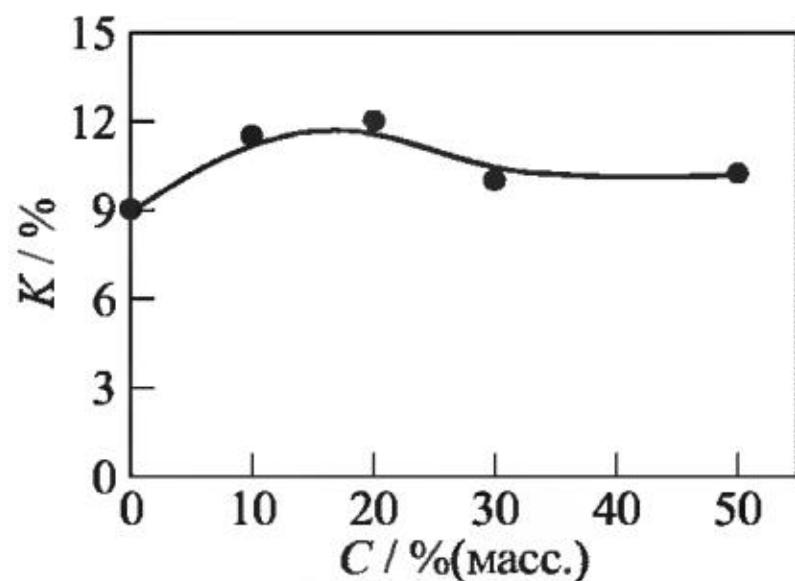


Рис. 3.9 Зависимость коэффициента k от площади адгезионного соединения S . Концентрация диэтиленгликоля в ЭД-20: 1 — 0 % (масс.); 2 — 20; 3 — 30 % (масс.)



(a)



(б)

Рис. 3.10 Чувствительность границы раздела к скорости приложения внешней нагрузки для соединений с разным содержанием активного разбавителя ДЭГ-1 в матрице в абсолютных (а) и в относительных (б) единицах

ность к скорости приложения нагрузки также максимальна у связующих, содержащих 10%–20% ДЭГ-1: для них $K = 12\%–12,5\%$. Таким образом, изучение адгезионной прочности в соединениях «волокно–матрица» показывает, что введение активного разбавителя в эпоксидиановое связующее может изменить чувствительность межфазной границы к скорости приложения внешней нагрузки примерно в 1,3 раза.

Для матрицы, содержащей 10% ДЭГ-1, ранее [142] была измерена адгезионная прочность в соединениях со стеклянными и углеродными волокнами, непосредственно используемыми для изготовления стекло- и углепластиков. Эксперименты были проведены при различных скоростях нагружения, охватывающих три десятичных порядка. Оказалось, что, хотя абсолютные значения прочности границы раздела в соединениях заметно отличаются (табл. 3.1), чувствительность к изменению скорости в рассматриваемых системах практически одинакова: $K = 10\%–12\%$. Там же для сравнения приведено значение коэффициента K , полученное в [143] при исследовании адгезии этой матрицы к стальной проволоке. Равенство коэффициентов K при адгезии к волокнам различной химической природы и разных диаметров позволяет говорить о том, что чувствительность к скорости приложения внешнего воздействия в элементарной

Таблица 3.1 Адгезионная прочность и чувствительность к скорости нагружения соединений «волокно – модифицированная эпоксидная матрица»

Волокна	d , мкм	l , мкм	$S \cdot 10^3$, мм ²	k , МПа	K , %	τ^{**} , МПа
Углеродные*	7,1	56,5	1,2	10,5	12	68
Стеклянные*	13,5	165	7,0	4,5	10	38
Стальные	150	1300	650	8,5	12,5	56

* По данным [142].

** При $\lg \dot{\tau} = 0$.

ячейке пластика, армированного волокнами, определяется главным образом природой матрицы.

Для матриц с иным количеством ДЭГ-1 прямых измерений адгезионной прочности в соединениях со стеклянными и углеродными волокнами проведено не было. Однако нет никаких оснований полагать, что полученные при таких экспериментах закономерности будут отличаться от наблюдавшихся для композиции с 10 % (масс.) ДЭГ-1. Поэтому можно считать, что и при адгезии к промышленным стеклянным и углеродным волокнам прочность сцепления растёт с увеличением количества введенного модификатора, а чувствительность к скорости приложения внешней нагрузки изменяется по кривой с максимумом.

3.2.2 Прочность границы раздела в системах «волокно – эпоксид, модифицированный теплостойким термопластом», при квазистатическом нагружении и малоскоростном ударе

В разд. 1.2 было показано, что наиболее чёткая картина изменения адгезионной прочности при модификации эпоксидных олигомеров жёсткоцепными термопластами наблюдается в соединениях «волокно – эпоксиполисульфоновые смеси». На примере этих соединений рассмотрим, как влияет на межфазную прочность изменение скорости приложения внешнего воздействия при квазистатическом и при динамическом нагружении (при малоскоростном ударе).

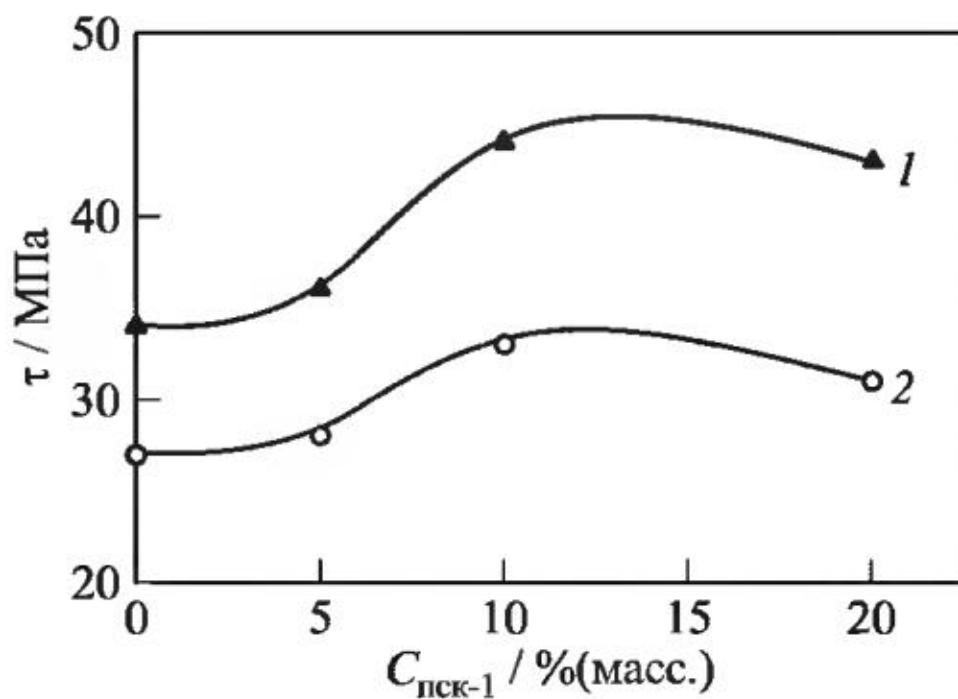


Рис. 3.11 Концентрационные зависимости адгезионной прочности τ системы «ЭД-20 + ПСК-1 + ТЭАТ – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» в квазистатических условиях; $S = 0,95$ мм². Скорость нагружения: 1 — 1 Н/с; 2 — 0,01 Н/с

Оказалось, что изменение скорости нагружения изменяет значения τ , но не меняет характера масштабных зависимостей адгезионной прочности, как и при квазистатическом нагружении соединений эпоксидов, модифицированных активным разбавителем.

Концентрационные зависимости адгезионной прочности при квазистатическом нагружении приведены на рис. 3.11. Они показывают, что снижение скорости ведёт к понижению значений τ . Однако характер зависимости τ — C и при скорости на два порядка меньшей не меняется: при добавлении термопласта кривая τ — C проходит через максимум, который наблюдается при 10 % (масс.) ПСК-1; возникает синергизм межфазной прочности. Чувствительность границы раздела к скорости нагружения (при весьма малых скоростях) слабо зависит от размера соединений: значения коэффициента $K = 10\%–16\%$.

Для определения прочности соединений «полимер – волокно» при ударном нагружении была создана установка, позволяющая регистрировать осцилограммы ударного импульса при выдергивании волокна из матрицы с последующей передачей их на компьютер. Описание установки см. в П10.

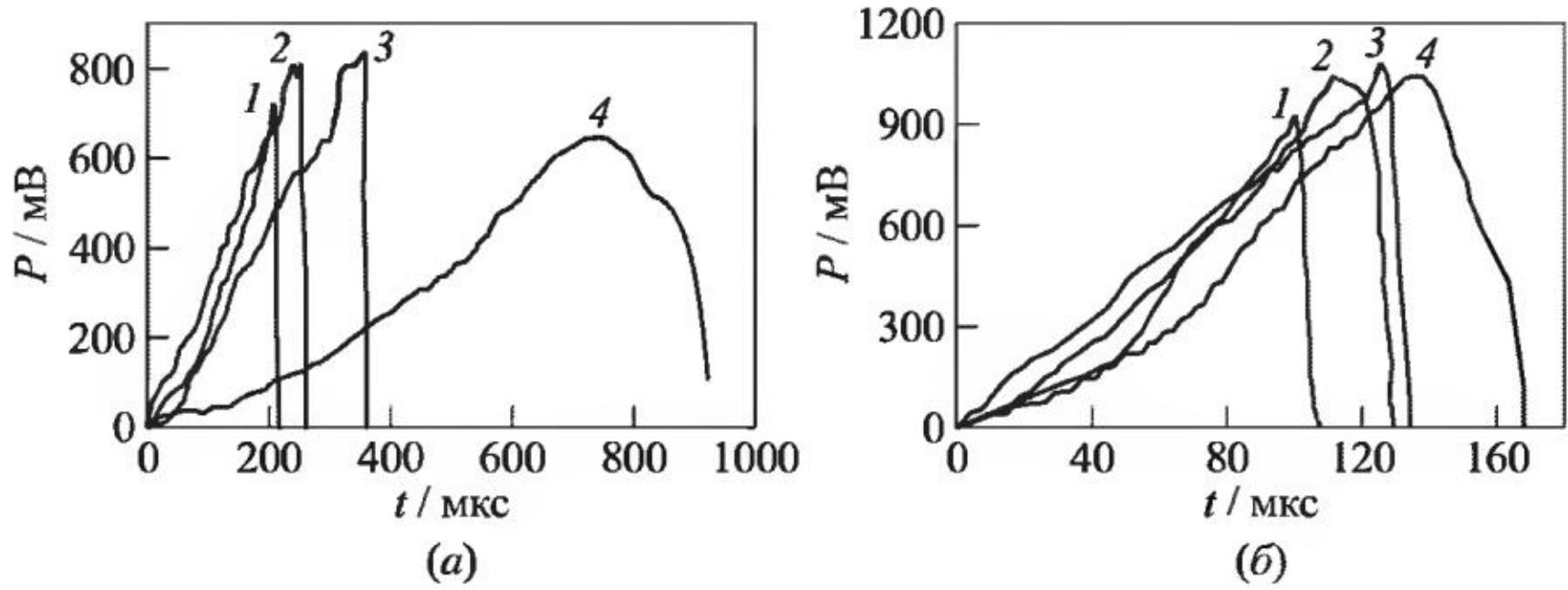
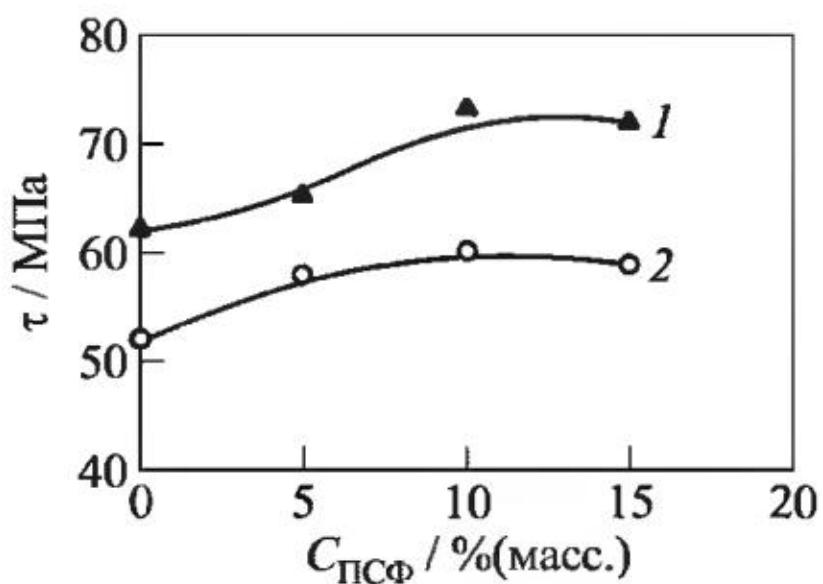


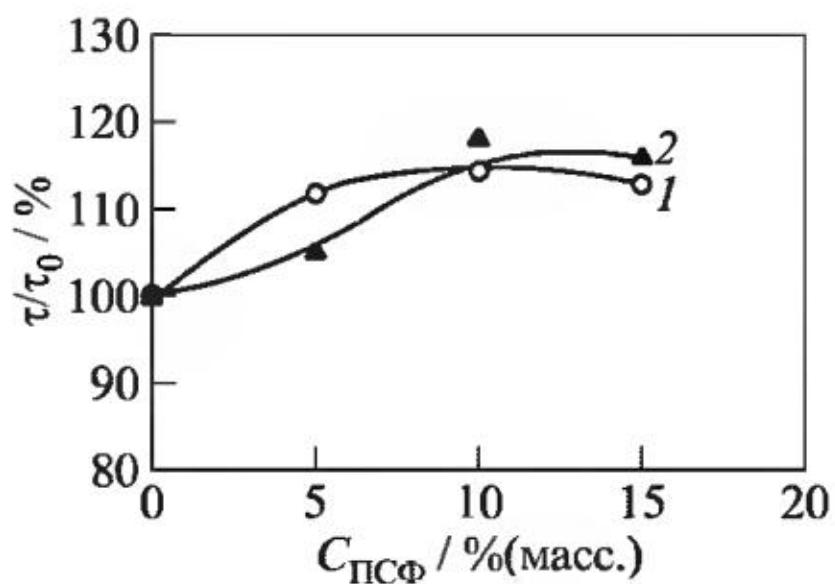
Рис. 3.12 Типичные диаграммы нагружения системы «ЭД-20 + ПСК-1 + ТЭАТ – стальная проволока ($d = 150$ мкм); $S = 0,55$ мм 2 . Скорость нагружения: (а) $\sim 10^3$ Н/с; (б) $\sim 10^4$ Н/с. Содержание ПСК-1: 1 — 0 % (масс.); 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20 % (масс.)

Типичные осциллограммы для двух скоростей нагружения, отличающихся на порядок, приведены на рис. 3.12. Они дают дополнительную информацию о том, как влияет количество ПСК-1, вводимого в ЭД-20, на сопротивление соединений ударным нагрузкам и на процесс разрушения границы раздела. Восходящие ветви кривых F - t (P - t) линейны практически до разрушения, т. е. системы деформируются упруго; разрушение происходит «мгновенно», сила сразу падает до нуля. По мере увеличения количества ПСК-1 в матрице характер кривых F - t (P - t) меняется, перед разрушением на них появляется нелинейный участок, т. е. в системе перед разрушением появляются неупругие деформации (по всей вероятности — пластические). Особенно отчетливо это демонстрируют, как и следовало ожидать, соединения «стальное волокно — полисульфон» (рис. 3.12).

Разрушение таких соединений сопровождается значительной диссиpацией энергии. Время разрушения (после достижения силой её максимального значения) составляет 10%–15% от всего времени опыта. Чем больше скорость приложения внешнего воздействия, тем меньше диссиpация энергии, тем меньше время разрушения, тем меньше доля неупругих деформаций (ср. рис. 3.12, а и 3.12, б).



(a)



(б)

Рис. 3.13 Прочность сцепления на границе «смесевая матрица – волокно» при различном содержании полисульфона в абсолютных (а) и относительных (б) единицах. Отвердитель — ТЭАТ; $S = 0,55 \text{ мм}^2$. Скорость нагружения: 1 — 10^3 Н/с ; 2 — 10^4 Н/с

При динамическом нагружении рост концентрации модификатора ведет, так же как при квазистатическом, к упрочнению границы раздела; наблюдается синергизм адгезионной прочности (рис. 3.13). Изменение скорости не меняет вида концентрационной зависимости: кривые $\tau - S$ — это снова кривые

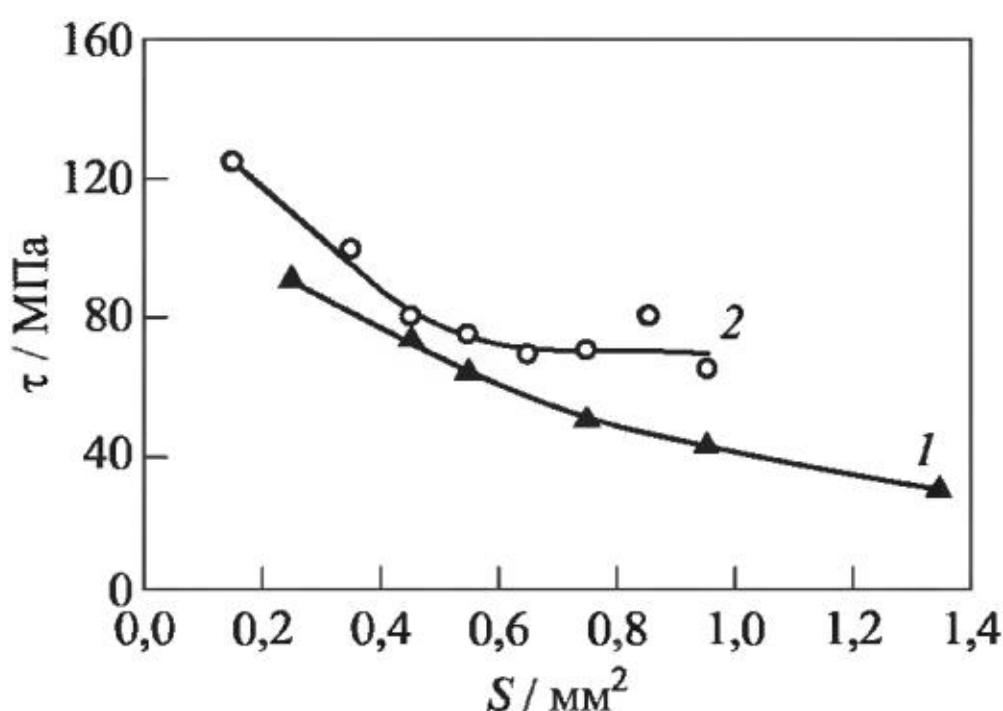


Рис. 3.14 Зависимость адгезионной прочности τ системы «ЭД-20 + + 10% ПСК-1 + ТЭАТ – стальная проволока ($d = 150 \text{ мкм}$)» от площади склейки S при ударном нагружении. Скорость нагружения: 1 — 10^3 Н/с ; 2 — 10^4 Н/с

с максимумом при $C \cong 10\%$ (масс.). Сохраняется при малоскоростном ударе и характер масштабной зависимости адгезионной прочности (рис. 3.14).

Рост межфазной прочности с увеличением скорости роста нагрузки на образце качественно согласуется с термофлуктуационной (кинетической) теорией прочности [145]. Эта теория была развита для описания поведения гомогенных изотропных материалов под нагрузкой при растяжении. В работах [30, 31, 143] было показано, что она способна описывать закономерности изменения прочности таких сложных систем, как адгезионные соединения полимеров с волокнами (в которых существует граница раздела, поле напряжений неоднородно, а разрушение зависит, главным образом, от напряжений сдвига), если правильно учитывать остаточные напряжения, действующие на границе раздела. Согласно кинетической теории прочность во всём интервале скоростей нагружения должна описываться единой прямой в полулогарифмических координатах $\tau - \lg \dot{\tau}$. На рис. 3.15 в этих координатах представлены результаты, полученные при «быстрым» и «медленном» нагружении для соеди-

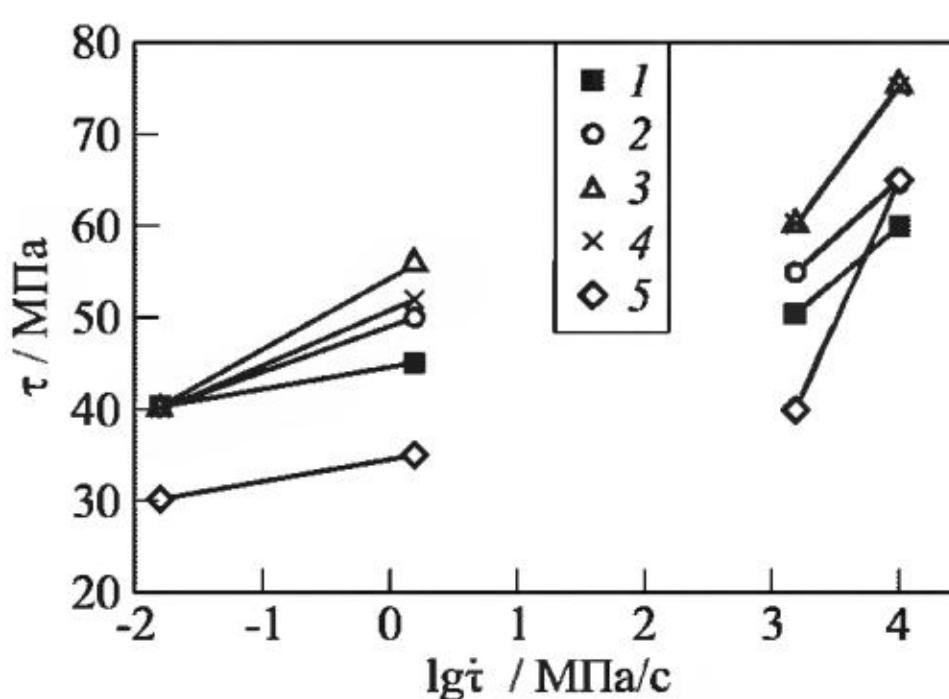


Рис. 3.15 Зависимость адгезионной прочности τ системы «ЭД-20 + ПСК-1 + ТЭАТ – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от скорости нагружения $\lg \dot{\tau}$. Площадь адгезионного соединения $S = 0,55$ мм 2 . Содержание полисульфона: 1 — 0 % (масс.); 2 — 5; 3 — 10; 4 — 15; 5 — 100 % (масс.)

нений «ЭД-20 + ТЭАТ + ПСК-1 – стальная проволока». Видно, что при широком варьировании скорости зависимость описывается отрезками двух прямых, имеющих разные наклоны. Чувствительность прочности границы раздела при динамическом нагружении больше, чем при квазистатическом. Вывод этот пока только качественный. Говорить о количественном значении коэффициента K полученные данные не позволяют, так как скорости нагружения при малоскоростном ударе отличались всего на один порядок. Изучение межфазной прочности соединений «полимер–волокно» при высоких скоростях нагружения (при ударных нагрузках) — дело будущего.

3.3 Влияние жидкой среды на прочность границы раздела соединений «полимер–волокно»

В работах [30, 31] было установлено, что межфазная прочность в системах «сетчатый полимер–волокно» долгое время сохраняется практически неизменной при хранении соединений в нормальных условиях, если адгезив отверждён до максимально возможной глубины. Постоянство значений τ было продемонстрировано для самых разных смол — эпоксидной, фенольной, полиэфирной и др. при их взаимодействии со стеклянными, стальными и высокопрочными органическими волокнами. Сведения о систематических исследованиях прочности границы раздела подобных систем при хранении и, тем более, при нагружении их в жидких средах (прежде всего — в воде), насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Между тем, вопросы эти интересны и для теоретиков, и для практиков.

С теоретической точки зрения это важно потому, что механизмы действия влаги в композитах и их модельных соединениях до сих пор до конца не ясны.

Практическое значение определяется тем, что композиционные материалы часто эксплуатируются в различных жидких средах.

Ниже будет показано, как влияет хранение в воде на прочность соединений «модифицированная эпоксидная смола – волок-

на различной химической природы» и как меняется адгезионная прочность модифицированной эпоксидной смолы и её компонентов в соединениях с волокнами различной природы при испытании образцов непосредственно в жидкостях.

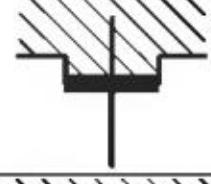
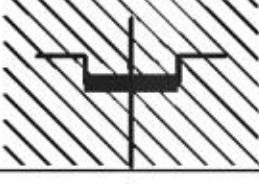
3.3.1 Изменение адгезионной прочности при хранении соединений «волокно – эпоксидное связующее» в воде

Влияние времени нахождения в воде на прочность сцепления между модифицированной эпоксидной смолой и волокном было изучено для соединений, адгезивом в которых служила композиция «ЭД-20 + ТЭАТ + ДЭГ-1», обладающая одной из самых прочных границ раздела (при адгезии к волокнам с высокой энергией поверхности) [146]. Режим отверждения (160°C , 8 ч) обеспечивал максимально возможную степень отверждения. Время нахождения образцов в воде варьировали от 1 дня до 9 мес.

Субстратом в соединениях служили стальные волокна диаметром $d = 150$ мкм, борные волокна диаметром $d = 140$ мкм и стеклянные волокна из стекла бесщелочного состава (аналог Е-стекла) диаметром $d = 10\text{--}30$ мкм. Основные измерения проведены с борными волокнами, так как прочность стеклянных волокон в воде со временем заметно падает, а стальные (из-за коррозии) очень быстро её теряют вовсе.

Чтобы выяснить механизмы проникновения жидкости в адгезионное соединение, желательно исследовать образцы, в которые жидкость может проникать различными путями. Такая ситуация возможна, если исследовать прочность соединений полимеров с волокнами диаметром $d \geqslant 80$ мкм и использовать образцы, изготовленные в алюминиевых чашечках (см. рис. П1.1). Возможный контакт таких образцов с жидкостью и возможные пути проникновения жидкости на границу раздела показаны в табл. 3.2. Образцы в чашечках могут плавать на поверхности жидкости (№ 2 и № 3) или быть погружены в неё (№ 4); чтобы получить образцы, в которых поверхность смолы полностью доступна для проникновения жидкости (№ 6 и № 7), алюминиевые

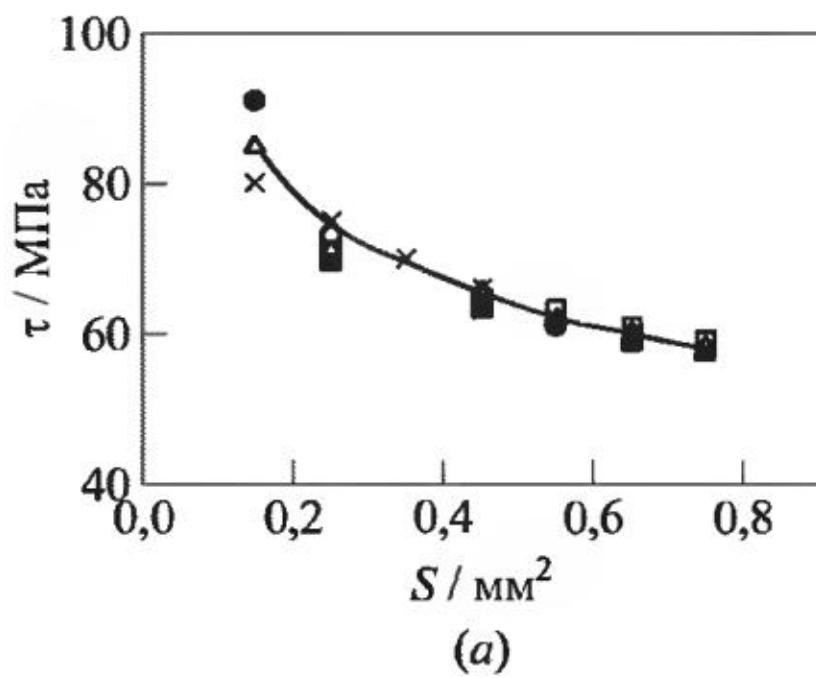
Таблица 3.2 Способы экспозиции образцов в воде (соединения: «борное волокно – модифицированная эпоксидная смола ЭД-20»)

№	Положение образцов	Обозначения на рис. 3.16 и 3.17	Возможные пути проникновения воды	
			Вдоль границы раздела	Через слой смолы
1*		•	—	—
2		○	Снизу	—
3		▲	Сверху	Сверху
4		×	Снизу и сверху	Сверху
5*		□	—	—
6		△	Снизу	Снизу
7		■	Снизу и сверху	Снизу и сверху

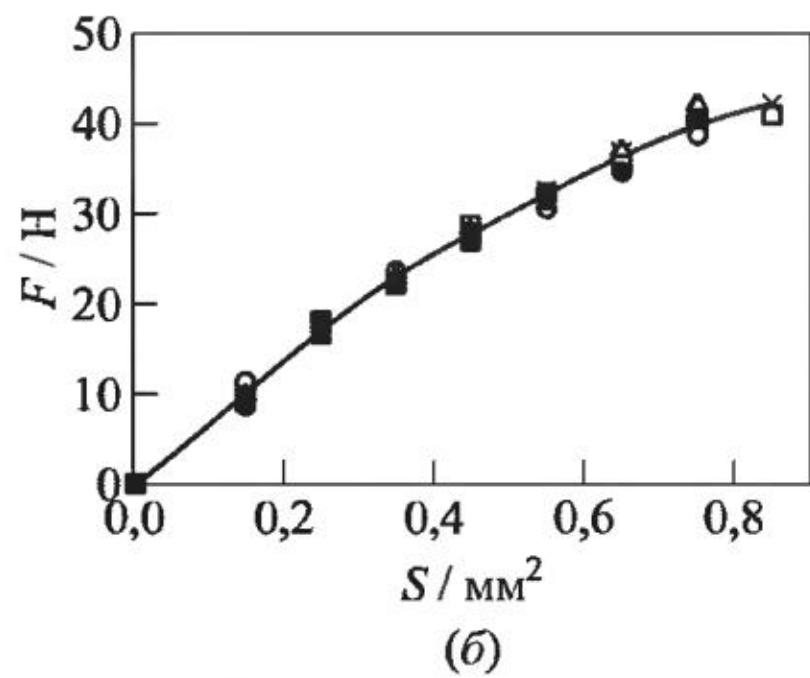
*Контрольные образцы, хранящиеся на воздухе.

чашечки перед проведением опыта были обработаны антиадгезивом (силиконом) и после отверждения соединений их можно было легко удалить (№№ 5–7).

Данные, представленные на рис. 3.16–3.19, отражают кинетику изменения адгезионной прочности при старении соединений в воде. Видно, что после короткой экспозиции (1 день) адгезионная прочность всех систем остаётся практически неизменной (см. рис. 3.16).



(a)



(б)

Рис. 3.16 Зависимость адгезионной прочности τ (а) и силы F , необходимой для разрушения соединений «борное волокно – модифицированная смола ЭД-20» (б), от площади соединений. Время экспозиции соединений в воде — 1 день. Обозначения см. в табл. 3.2

Значения τ мало меняются и после 10-дневного хранения (см. рис. 3.18). Затем прочность границы раздела начинает уменьшаться. В соединениях с борными волокнами заметные изменения наступают через 3 мес. (см. рис. 3.17 и 3.18). Из рис. 3.17 следует, что кинетика потери прочности зависит от пути диффузии воды в образец. Для системы № 2, в которую вода (жидкость) может попадать на границу раздела только вдоль волокна, потери прочности начинаются лишь через 1,5 мес. после начала хранения. В системах № 3 и № 4, в которых вода проникает к границе раздела и вдоль волокна, и через толщу смолы, в первые недели наблюдается более быстрая потеря прочности. Пути проникновения жидкости в эти системы (№ 3 и № 4) практи-

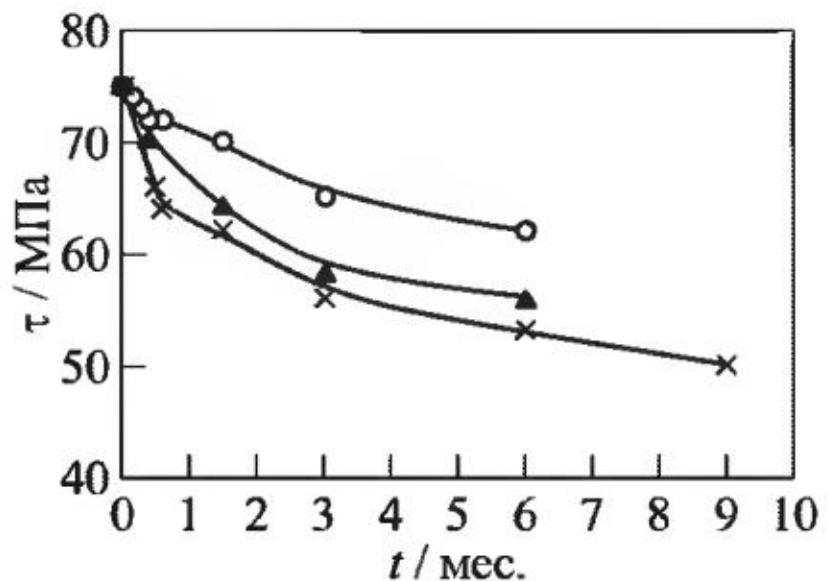
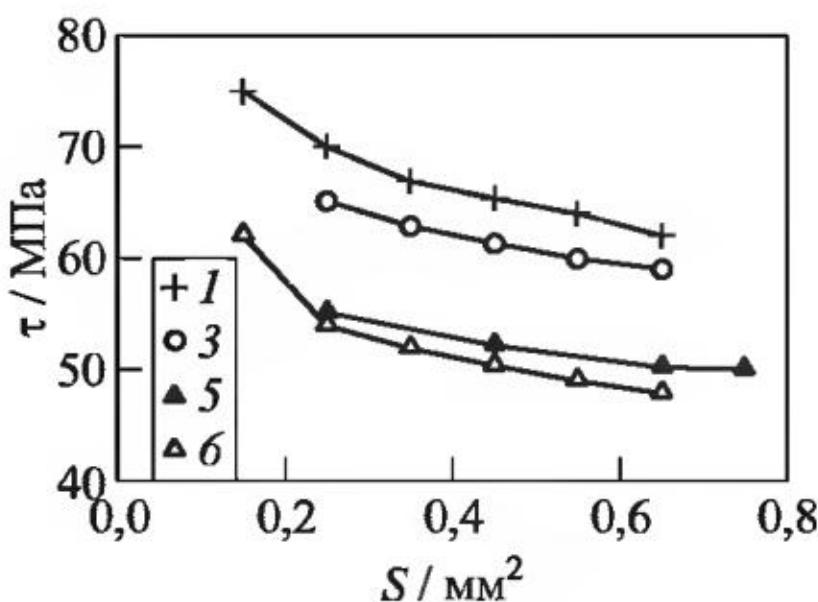
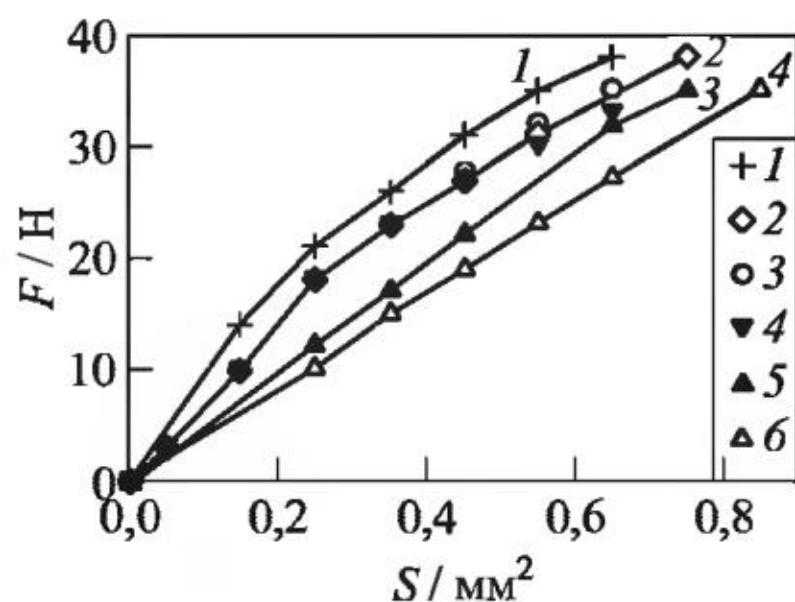


Рис. 3.17 Адгезионная прочность соединений «борное волокно – модифицированная эпоксидная смола ЭД-20» после экспозиции в воде. Площадь соединений $S = 0,25 \text{ мм}^2$. Обозначения см. в табл. 3.2

кически различны (см. табл. 3.2). Система № 2 имеет один волоконный путь проникновения жидкости в смолу, в то время как в системах № 3 и № 4 вода может проникать в смолу как вдоль волокна, так и в перпендикулярном направлении.



(a)



(б)

Рис. 3.18 Влияние времени хранения соединений «ЭД-20 + + ДЭГ-1 + ТЭАТ – борное волокно» в воде на адгезионную прочность τ (а) и силу F , необходимую для разрушения соединений (б). Система № 4 (см. табл. 3.2). Время хранения: 1 — контрольные образцы; 2 — 10 дней; 3 — 3 недели; 4 — 7 недель; 5 — 3 мес.; 6 — 6 мес.

чески одни и те же. Кинетика изменения прочности в первые 1,5–2 мес. у них также похожа. (Заметим, что разброс результатов в опытах составляет 8%–10%. Различие между системами только незначительно выходит за эти рамки, поэтому с уверенностью можно говорить только о тенденциях изменения.)

Из рис. 3.17 и 3.18 следует, что максимальные потери адгезионной прочности при экспозиции в воде соединений «модифицированное эпоксидное связующее – борное волокно» не превышает 15%–20% (относительно прочности контрольных образцов, хранящихся на воздухе при нормальных условиях). Потери максимальны для систем № 4 и № 7. При экспозиции в воде соединений того же связующего со стальной проволокой прочность сцепления на границе раздела (как и прочность в соединениях с борными волокнами) в течение первых 10 дней практически не меняется (см. рис. 3.19). После двухнедельной выдержки в воде значения τ определить не удается, так как из-за коррозии проволоки при нагружении соединений большинство из них разрушается когезионно — по волокну.

При старении в воде соединений со стеклянными волокнами монотонное уменьшение прочности начинается после десяти-

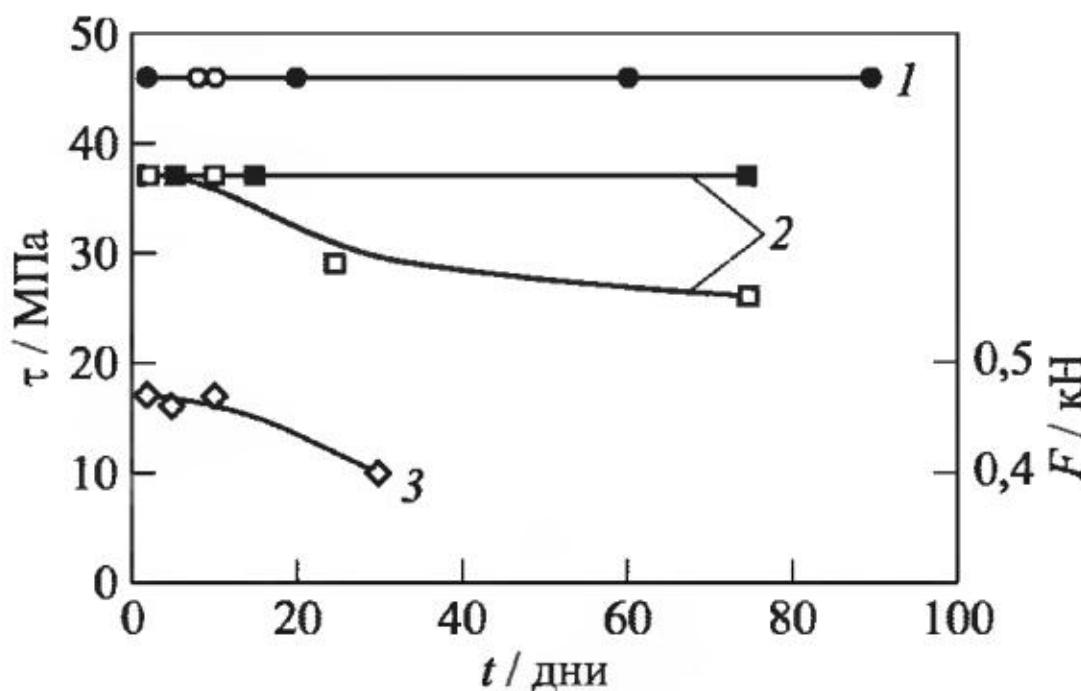


Рис. 3.19 Адгезионная прочность соединений «волокно – модифицированная эпоксидная смола ЭД-20» (1 — соединения со стальной проволокой, $d = 150$ мкм, $S = 0,95$ мм 2 ; 2 — соединения со стеклянными волокнами, $d = 10\text{--}13$ мкм, $S = 0,008$ мм 2) и прочность микропластиков, полученных на том же связующем и бесщелочных стеклянных волокнах (3), после старения на воздухе (залитые значки) и в воде (пустые значки)

дневной экспозиции. К концу 2,5 месяцев потери τ составляют 43% (табл. 3.3). Следует отметить, что при хранении меняется соотношение числа образцов, разрушившихся адгезионно (n_τ) и когезионно (n_σ); значение n_τ/n_σ заметно возрастает (см. табл. 3.3). Такое увеличение естественно, так как под действием воды прочность волокна уменьшается меньше, чем прочность границы раздела.

Нужно подчеркнуть, что исследуемые образцы находятся в самых невыгодных условиях: длина соединений очень мала — 200–240 мкм в склейках со стеклянными волокнами и 1–2 мм в склейках с борными и стальными. Поэтому жидкость может проникать к границе раздела вдоль волокна и через толщу смолы.

В реальных волокнистых композитах потери прочности в процессе старения должны быть меньше, чем в элементарных ячейках, которые мы рассматриваем. Анализ ряда работ, в которых исследовалась водостойкость армированных пластиков, показывает, что это действительно так.

Таблица 3.3 Адгезионная прочность соединений «модифицированная эпоксидная смола – бесщелочное стеклянное волокно» ($d = 10\text{--}13 \mu\text{м}$) после хранения в воде

Время экспозиции, дни	$\alpha^*, \%$	n_τ	n_σ	$\tau_0, \text{МПа}^{**}$	n_τ/n_σ
0 (контрольные)	92	56	47	35,5	1,12
10	92	39	48	36,6	0,81
30	91	43	23	23,8	1,90
75	93	45	16	20,3	2,80

* α — степень отверждения смолы; значения α определены методом аргентометрического титрования.

** $S = 0,008 \text{ мм}^2$.

На рис. 3.20 показано, как адсорбируют влагу отливки смолы и пропитанные той же смолой пучки волокон. Видно, что насыщение смолы влагой достигается за 2,5–3 мес. Сравнение потерь адгезионной прочности (величины $\Delta\tau/\tau_0 = (\tau_0 - \tau_t)/\tau_0$,

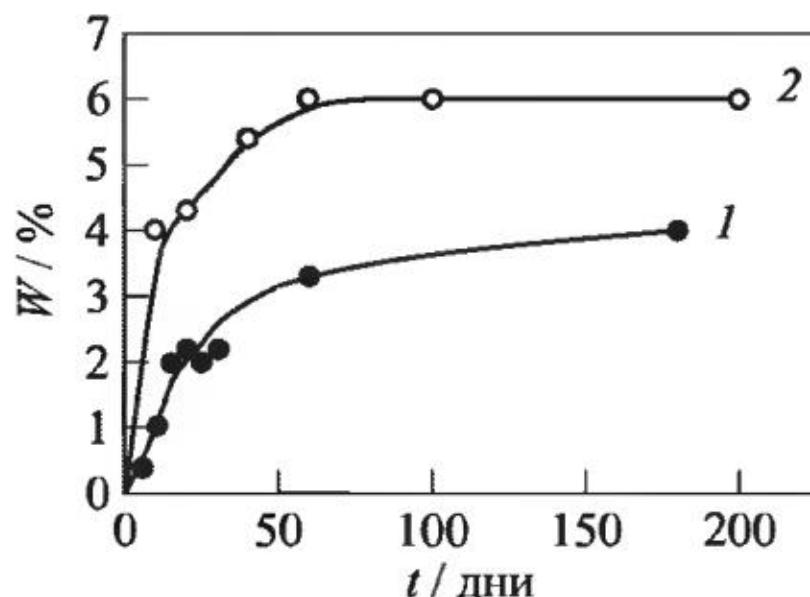


Рис. 3.20 Количество воды, адсорбированное эпоксидной смолой (1) и микропластиками на основе той же смолы (2) при экспозиции образцов в воде при 20°C . При построении кривой 2 количество сорбированной воды отнесено к массе смолы

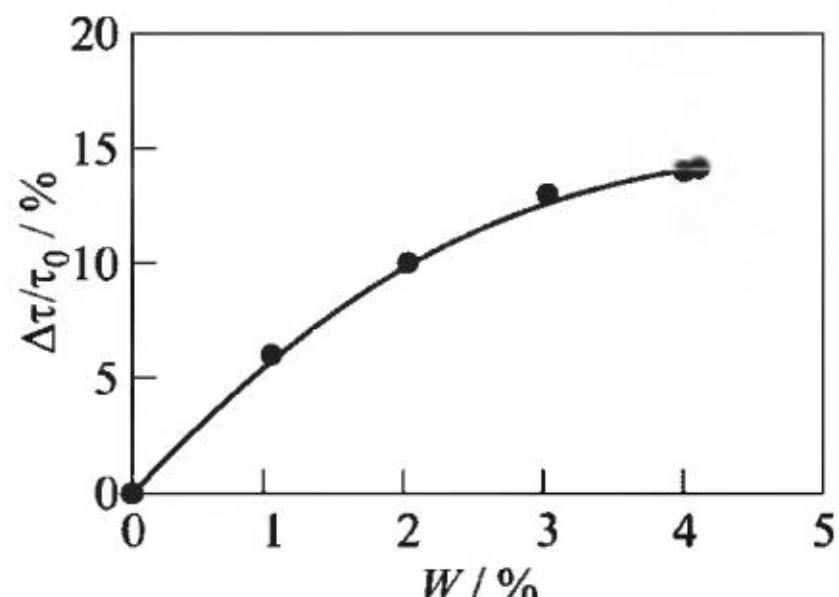


Рис. 3.21 Падение адгезионной прочности соединений «борновое волокно – модифицированная смола ЭД-20» по мере увеличения количества сорбированной смолой воды. Система № 7 (см. табл. 3.2)

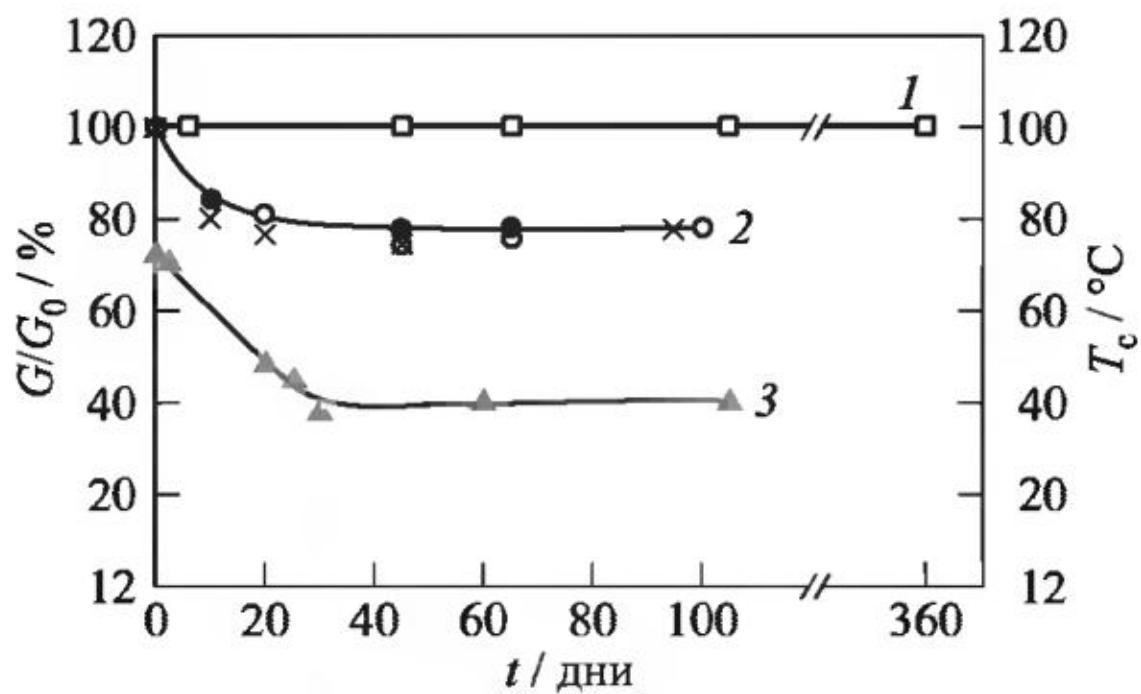


Рис. 3.22 Влияние времени хранения на воздухе (1) и в воде (2, 3) на жёсткость эпоксидных микропластиков (1, 2) и на температуру стеклования смолы (3). Различные значки на кривой 2 относятся к образцам с различной начальной жёсткостью

где τ_0 и τ_t — значения адгезионной прочности в исходных соединениях и в соединениях, пролежавших в течение времени t в воде, соответственно) с количеством сорбированной за это время влаги (W) показывает коррелированность этих величин (рис. 3.21). Микропластики практически прекращают сорбировать воду через 1,5–2 мес. после начала хранения (см. рис. 3.20). За это время перестают изменяться и механические характеристики смолы, и её температура стеклования (рис. 3.22). Жёсткость и прочность образцов микропластиков, насыщенных влагой, на 20%–25% ниже, чем у сухих (хранящихся на воздухе) образцов; их температура стеклования ниже, чем T_c исходных, на 32–35 °С.

Из рис. 3.19 и 3.22 также следует, что характер кривых, описывающих потери жёсткости (и прочности) в стеклопластиках и адгезионной прочности в их элементарных ячейках один и тот же.

Используя приведённые данные, можно попытаться ответить на вопрос: с чем могут быть связаны потери прочности границы раздела при хранении соединений в жидкости?

Рассмотрим для этого возможные причины потерь.

1. Ниже температуры стеклования полимера на межфазной границе волокно – полимер существует неоднородное (неравномерное) поле остаточных напряжений. Эти напряжения действуют в течение всего процесса старения. Известно [145], что длительное действие напряжений ведёт к потере прочности. Если потери адгезионной прочности в основном зависят от действия остаточных напряжений, то уменьшение значений τ при старении соединений в воде не должно превышать потерю прочности границы раздела при хранении соединений на воздухе, так как адсорбция воды вызывает уменьшение остаточных напряжений (см. ниже). Данные рис. 3.19 говорят о том, что при хранении на воздухе прочность адгезионных соединений не меняется, т. е. остаточные напряжения не могут рассматриваться как главный фактор уменьшения межфазной прочности.

2. В процессе хранения может меняться структура полимера в результате дальнейшего образования и разрушения связей. Процесс образования и разрыва связей в массе полимера может, вообще говоря, сопровождаться их формированием и разрушением на границе раздела. Структурные изменения могут вести к изменению физико-механических свойств (объёмных и поверхностных), остаточных напряжений и, как следствие, прочности сцепления в системе «волокно–полимер». В рассматриваемом случае образцы были отверждены до максимально возможной глубины. Никаких изменений степени отверждения полимера не наблюдалось (см. табл. 3.2) ни при хранении на воздухе, ни при хранении в воде. Соответственно, падение прочности сцепления при хранении соединений в воде не может сколько-нибудь заметно зависеть от изменения химической структуры полимера.

3. Когда соединения «волокно–полимер» находятся в жидкости, молекулы жидкости диффундируют в толщу полимера и вдоль волокна. Находясь на границе раздела, они могут адсорбироваться на ней и (или) вытеснять с границы молекулы смолы (преимущественная адсорбция). Это может вести к уменьшению значений τ . Более того, проникая к межфазной границе,

жидкость может оказывать расклинивающее давление. Это также может вызывать разрушение связей, увеличивать дефектность межфазной границы и вызывать падение прочности соединений. Однако предположение о том, что главный фактор, определяющий потери адгезионной прочности, — присутствие на межфазной границе молекул жидкости — не согласуется с данными о зависимости кинетики уменьшения τ от пути проникновения влаги (см. рис. 3.17). Действительно, как уже говорилось, молекулы жидкости попадают на границу раздела и через толщу смолы, и вдоль волокна. Тогда, чтобы объяснить результаты рис. 3.17, следует предположить, что граница раздела не может служить путём «облегчённого» проникновения жидкости, каналом, вдоль которого свободно движутся молекулы воды, и что диффузия из объёма смолы к границе раздела происходит со скоростью, которая в любом случае не меньше, чем скорость распространения вдоль волокна.

Если молекулы воды могут достигать границы раздела не только вдоль волокна, но и из смолы, то потери адгезионной прочности в системах №№ 3, 4, 6 и 7 начнутся значительно раньше, чем в системе № 2, в которой возможна только поверхностная диффузия.

Предположение о низкой скорости диффузии молекул воды вдоль границы раздела противоречит литературным данным: в работе [147] сообщалось, что скорость распространения молекул воды вдоль волокнистых наполнителей (по границе раздела «стеклянное волокно – полимер») в 10^3 – 10^4 раз выше, чем в полимерную матрицу.

Нужно добавить следующее.

Нижний конец исследуемых нами соединений, т. е. тот конец, к которому при нагружении приложена внешняя сила, — это место максимальной концентрации напряжений. Было показано [148], что в окрестностях этой точки (при приложении внешней нагрузки) имеется «особенность», т. е. этот конец можно рассматривать как место опасного дефекта. Можно показать, что эта «особенность» возникает из-за действия температурных остаточных напряжений.

Если предположить, как это обычно делается, что разрушение начинается в месте, где напряжения максимальны, то условия, которые существуют в этом месте (опасного дефекта), становятся важны особенно.

С этой точки зрения в рассматриваемом случае адгезионная прочность и кинетика её изменения будут определяться присутствием молекул воды в месте, где волокно выходит из соединения. В этом месте во всех системах, кроме № 3, молекулы жидкости присутствуют с самого начала хранения (экспозиции). Поэтому кинетика изменения τ во всех системах, исключая систему № 3, должна быть одинаковой. Если скорость диффузии молекул воды вдоль границы раздела высока, то кинетика потери адгезионной прочности в системе № 3 не будет отличаться от таковой во всех других системах. Но если эта скорость низка, то в системе № 3 значения τ в течение длительного времени должны оставаться неизменными. Как мы видим (см. рис. 3.17), эксперимент говорит о другом.

Таким образом, полученные результаты не могут быть объяснены только присутствием молекул жидкости на межфазной границе.

4. Проникая в полимер, жидкость может его пластифицировать. Пластификация эпоксидных матриц водой изучалась весьма подробно [149–153]. Как известно, пластификация понижает температуру стеклования полимера. При этом могут понижаться адгезионная прочность и физико-механические характеристики полимера, измеренные при комнатной температуре, так как температура измерения оказывается ближе к температуре перехода, а при приближении к области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние физико-механические характеристики (включая адгезионную прочность в соединениях с любыми субстратами) уменьшаются [30, 31]. С другой стороны, пластификация понижает жёсткость полимера, его модуль упругости, а следовательно, и остаточные напряжения, действующие на границе раздела [43]. А их уменьшение ведёт к росту адгезионной прочности соединений «полимер–волокно». Не следует исключать также и возможность

образования связей непосредственно между молекулами пластификатора и субстрата, которые могут вносить свой вклад в рост прочности границы раздела.

Таким образом, три конкурирующих механизма действуют при пластификации. Один из них вызывает уменьшение значений τ , два других — их рост. В результате значения τ могут изменяться сложным образом, например по кривой с максимумом, как мы видели это при модифицировании эпоксидных олигомеров активными разбавителями (см. гл. 1). Эффект пластификации показывают данные на рис. 3.17 и прямая связь между потерями адгезионной прочности и количеством сорбированной воды (см. рис. 3.21). Количество воды в адгезиве в большей степени зависит от диффузии через толщу смолы, нежели от капиллярного проникновения влаги вдоль границы раздела. Это было наглядно продемонстрировано в работе [154], авторы которой изучали процесс проникновения воды в соединения «Al–эпоксидная смола–Al» с помощью меченых атомов. Они нашли, что вода проникает в соединения преимущественно благодаря диффузии через слой смолы, а диффузия по границе раздела заметного вклада в количество поглощённой воды не вносит.

Чтобы доказать, что потери τ могут быть связаны только с изменением физико-механических характеристик адгезива (в результате его пластификации) и могут наблюдаться без активного взаимодействия молекул воды с границей раздела, следует провести независимый эксперимент, в котором будут наблюдаться эквивалентные изменения физико-механических характеристик полимера, а природа сил, действующих на границе раздела, будет оставаться неизменной.

Как пример довольно близкой модели такого эксперимента рассмотрим изменение физико-механических свойств исследуемого адгезива и его адгезионной прочности при изменении температуры испытаний. Такие данные представлены на рис. 3.23. Из них следует, что в интервале температур 5–150 °С адгезионная прочность в соединениях модифицированного эпоксидного полимера со стеклянными и борными волокнами изменяется так

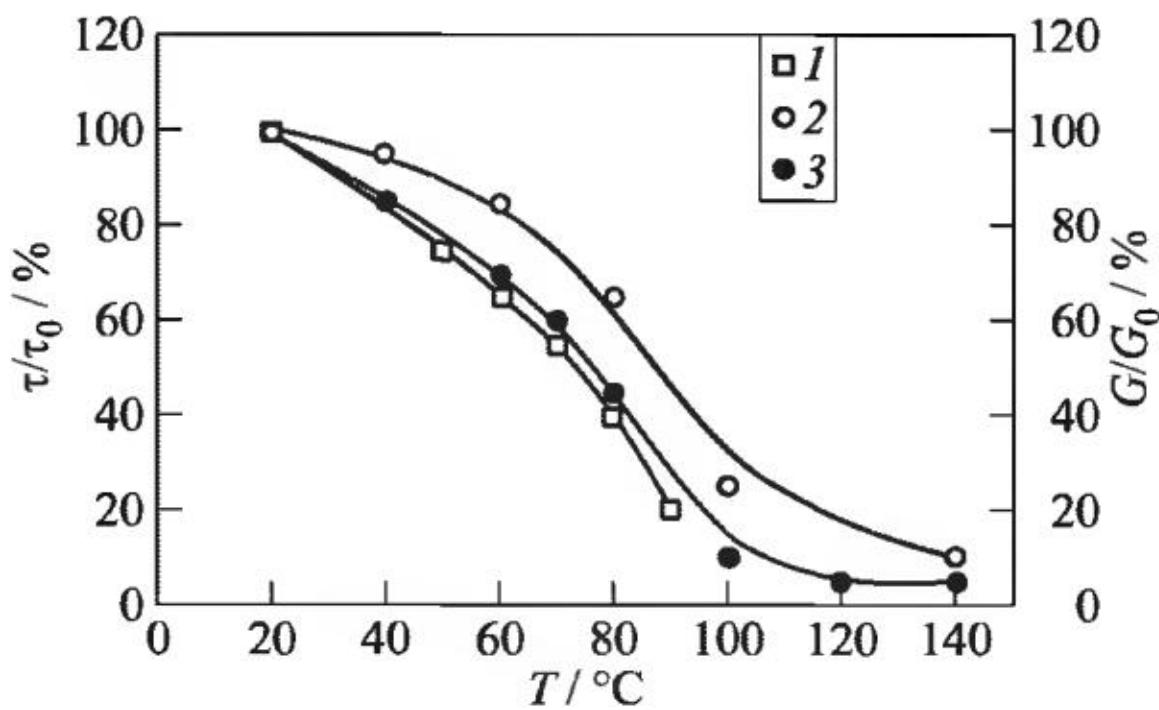


Рис. 3.23 Температурная зависимость адгезионной прочности соединений «волокно – модифицированная смола ЭД-20» (1 — с борными волокнами; 2 — с бесщелочными стеклянными волокнами) и жёсткости микропластиков на основе того же связующего и бесщелочных стеклянных волокон (3). Значения τ и G при 20 °C приняты равными 100%

же, как жёсткость микропластиков, полученных на основе этого полимера и стеклянных волокон. Одинаковый характер изменения адгезионной прочности и механических свойств полимеров наблюдался также в работах [30, 31].

Как было показано (см. рис. 3.22), пластификация полимера при выдержке в воде понижает температуру стеклования с 73 до 38 °C. Такое понижение эквивалентно увеличению на 35 °C температуры измерения. Из рис. 3.23 следует, что при таком росте температуры потери адгезионной прочности в соединениях с борными волокнами составляют 25%–28%. Жёсткость полимера падает практически на ту же величину. Максимальные потери τ при длительном старении в воде не превышают (для рассматриваемой системы) 20% (см. рис. 3.17 и 3.18). Таким образом, изменение одних механических свойств полимера (без какого-либо дополнительного изменения взаимодействий на границе раздела) может объяснить эффект влияния влаги.

Конечно, изменение механических характеристик полимера при повышении температуры не идентично их изменению при

пластификации водой. Однако, по нашему мнению, представленные результаты довольно очевидно свидетельствуют в пользу определяющей роли пластификации. Сделанные выводы справедливы, когда речь идёт о старении в воде соединений модифицированного эпоксидного связующего с борными волокнами. Свойства этих волокон слабо зависят от действия влаги. После 160-дневного старения в воде прочность борных волокон остаётся практически неизменной.

После длительного старения в воде соединений того же связующего с бесщелочными стеклянными волокнами потери адгезионной прочности достигали 43% (см. табл. 3.2). Однако из рис. 3.23 следует, что падение адгезионной прочности, соответствующее росту температуры стеклования (а значит, и температуры измерения) на те же 35 °С, составляет всего 17%. Вероятно, в этом случае существенную роль играет влияние воды на свойства самих волокон. (Известно, что длительное действие влаги вызывает химическое «повреждение» поверхности стекла, его выщелачивание.)

Таким образом, изучение влияния времени хранения соединений различных волокон (стеклянных, стальных, борных) с модифицированной эпоксидацновой смолой ЭД-20, а также исследование физико-механических характеристик эпоксидных микропластиков на основе бесщелочных стеклянных волокон показало, что

- (1) кинетика изменения адгезионной прочности в системах «полимер–волокно» зависит от пути проникновения влаги в соединение;
- (2) потери адгезионной прочности растут с увеличением количества поглощённой воды;
- (3) кинетика изменения прочности микропластиков и адгезионной прочности подобны;
- (4) главный фактор, который определяет потери адгезионной прочности при хранении соединений в воде, — пластификация эпоксидной смолы водой.

3.3.2 Прочность соединений «полимер–волокно» при испытаниях в жидкких средах

Использование соединений полимеров с волокнами позволило выяснить, как влияют на прочность границы раздела различные факторы, действующие при образовании, хранении и испытании соединений, прежде всего природа волокон, обработка их поверхности, строение и состав полимерного адгезива, условия изготовления соединений, форма и размеры образцов и т. п.

Поведение соединений при нагружении в жидкких средах до последнего времени практически не изучалось. Между тем исследовать такое поведение интересно как с теоретической, так и с практической точек зрения: присутствие жидкости может изменить кинетику зарождения и развития дефектов, ответственных за разрушение границы раздела. Соответственно, могут измениться и механизм разрушения, и прочность сцепления.

Хорошо известно, что присутствие окружающей жидкости может заметно понизить прочность твёрдых тел. Это явление обстоятельно исследовалось П. А. Ребиндером, его коллегами и учениками [155, 156]. В настоящее время оно известно как эффект Ребиндера. Согласно Ребиндеру и его школе, проблема, по существу, заключается в следующем: молекулы окружающей жидкости могут адсорбироваться на поверхности твёрдого тела и уменьшить его поверхностную энергию, а также могут проникать в дефекты поверхности и способствовать развитию трещин. Как результат, прочность твёрдых тел при нагружении в жидкких средах может быть ниже, чем прочность при нагружении в сухом воздухе или вакууме. Снижение наиболее заметно при статическом и квазистатическом (медленном) нагружении.

Эффект Ребиндера тщательно изучен для твёрдых тел. Влияние окружающей жидкости на свойства адгезионных соединений до последнего времени не исследовалось, хотя поведение границы раздела при различной комбинации условий нагружения в жидкости интересно и учёным, и технологам: в первую очередь, тем, кто занят созданием и эксплуатацией различных

композиционных материалов, дисперсно-наполненных и армированных волокнами.

Хорошо известно, что процесс разрушения и физико-механические свойства композитов существенно зависят от прочности сцепления их компонентов. Если прочность сцепления на границе раздела низка, граница раздела может стать «слабым звеном» композита и фактором, контролирующим его прочность [28]. Поэтому для того, чтобы создавать композиты, с успехом эксплуатирующиеся в определённых условиях, необходимо знать влияние этих условий не только на поведение волокон и матриц, но также на поведение границы раздела между ними. Окружающая жидкость может быть одним из таких условий. В результате следует ответить на вопросы: «Существует ли эффект Ребиндера для адгезионных соединений, и какие факторы его контролируют?»

Влияние окружающей жидкости на межфазную прочность является фундаментальной проблемой и для «чистой» науки. Присутствие жидкой среды может изменить кинетику формирования и прорастания трещин, ответственных за разрушение соединений так же, как это имеет место в твёрдых телах. Однако поведение адгезионных соединений имеет свои особенности: в соединениях трещина возникает и прорастает между материалами различной природы. Это — первая особенность соединений. Вторая особенность соединений заключается в проникновении жидкости к границе раздела. Когда твёрдое тело помещено в жидкую среду, эта среда контактирует со всей поверхностью твёрдого тела и, соответственно, со всеми дефектами, имеющимися на поверхности. В случае адгезионных соединений жидкость непосредственно контактирует с соединениями только по краям соединения. Жидкость может проникнуть ко всей межфазной поверхности только путём диффузии. Эти особенности усложняют исследование эффекта Ребиндера для адгезионных соединений.

Изучение поведения соединений «полимер–волокно» при нагружении в жидких средах было начато в ИХФ РАН [157–159]. Ниже будут представлены результаты экспериментов, в кото-

рых в качестве адгезивов использованы не только многокомпонентные (модифицированные) эпоксидные матрицы, но и отдельные составляющие этих матриц.

3.3.2.1 Нагружение в жидкости соединений «волокно – эпоксидная смола» и «волокно – теплостойкий термопласт»

На рис. 3.24 показано, как меняется при нагружении в полярных жидкостях (воде и этаноле) прочность сцепления типичного представителя эпоксидных смол — эпоксидаинового связующего ЭДТ-10 — со стальной проволокой.

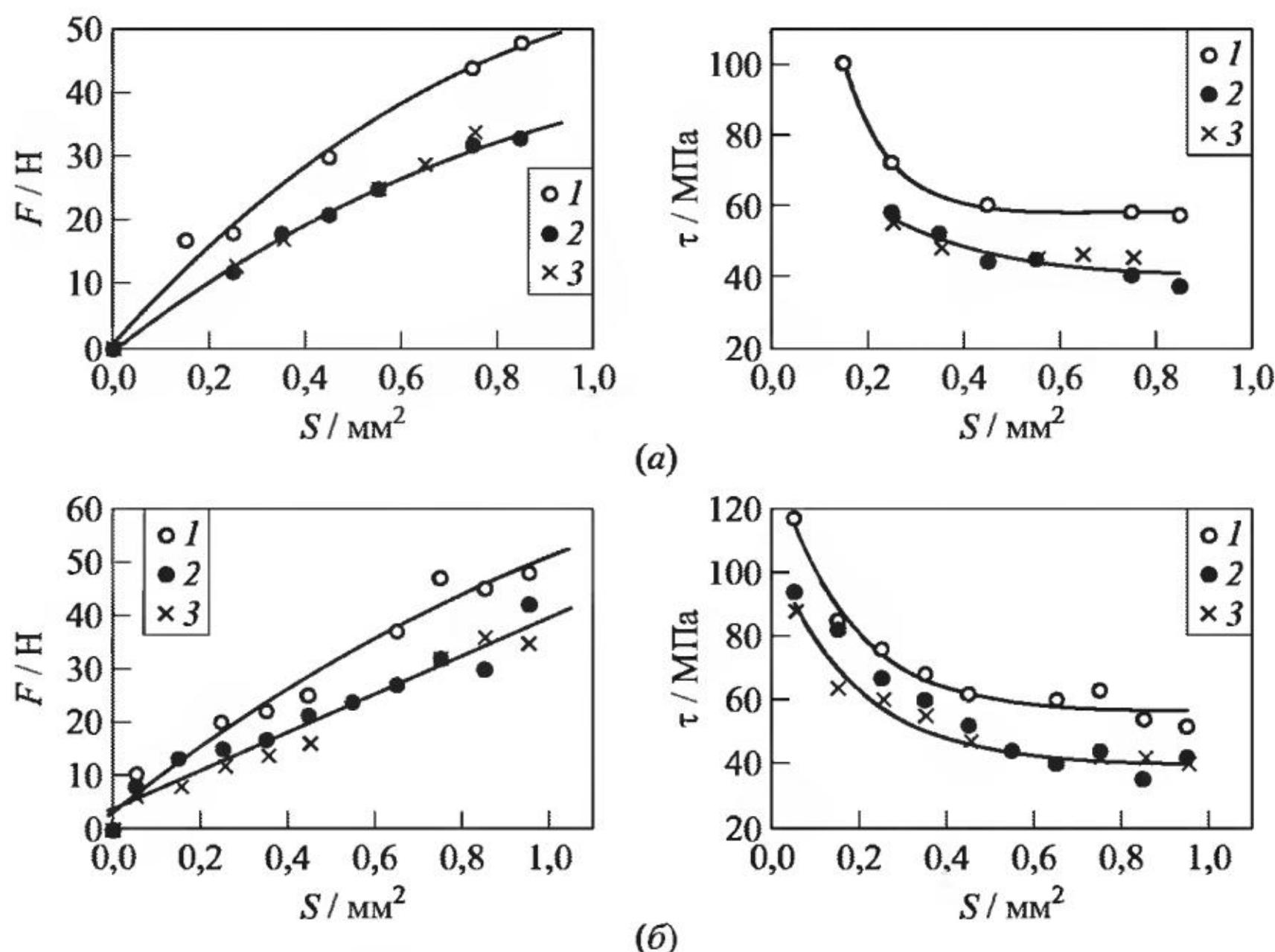


Рис. 3.24 Силы (левый столбец), необходимые для разрушения соединений эпоксидного связующего ЭДТ-10 со стальной проволокой, и их адгезионная прочность (правый столбец) при нагружении на воздухе (1), в воде (2) и в этаноле (3). Соединения отверждены при 160 °C в течение 8 (а) и 12 ч (б)

Температурная обработка образцов осуществлялась в термошкафах в изотермических условиях без приложения давления при 160 °С в течение 8 или 12 ч. Ранее было показано [30,31], что при таких условиях связующее оказывается отверждённым полностью, степень конверсии реакционно-способных эпоксидных групп достигает максимума (96%). Соответственно, прочность границы раздела исследуемых соединений при нагружении на воздухе весьма высока (см. рис. 3.24).

Полученные соединения испытывали на воздухе и в жидкости на усовершенствованной модели адгезиометра (на микроразрывной машине), разработанной в Институте химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН.

Можно видеть, что при нагружении соединений в воде и в спирте (см. рис. 3.24) силы, необходимые для их разрушения, и прочности их границы раздела оказываются меньшими, чем соответствующие характеристики контрольных соединений (испытанных на воздухе). Падение прочности наблюдается для соединений любых размеров. Степень падения может достигать 25%–30%. При этом потеря адгезионной прочности мало меняется при изменении прочности межфазной границы (рис. 3.25).

Кривые $\tau - S$ для соединений, испытанных в воде и спирте, оказались близкими (см. рис. 3.24). Между тем, поверхностное натяжение этих двух жидкостей отличается весьма значительно: 72 и 23,5 мН/м соответственно. Таким образом, при комнатной температуре процесс разрушения границы раздела «волокно – эпоксидный полимер» мало зависит от величины поверхностного натяжения жидкости.

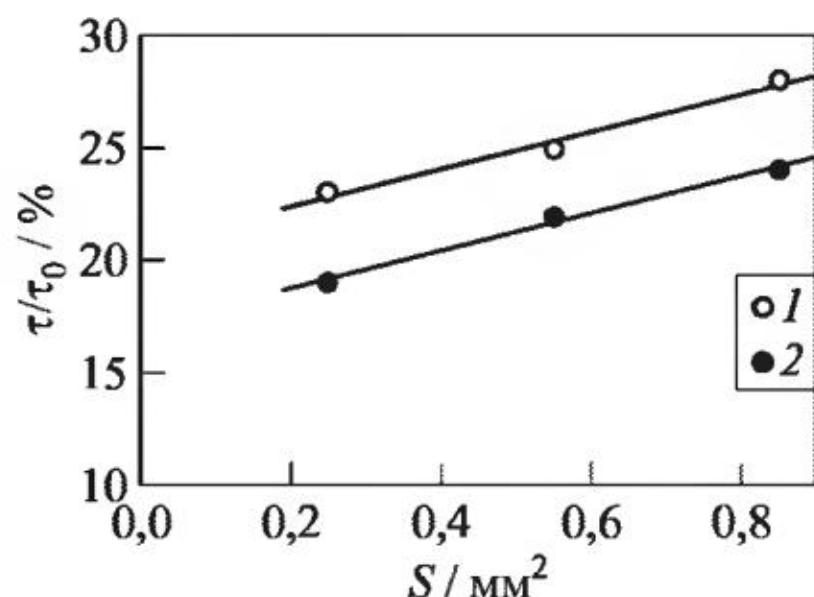
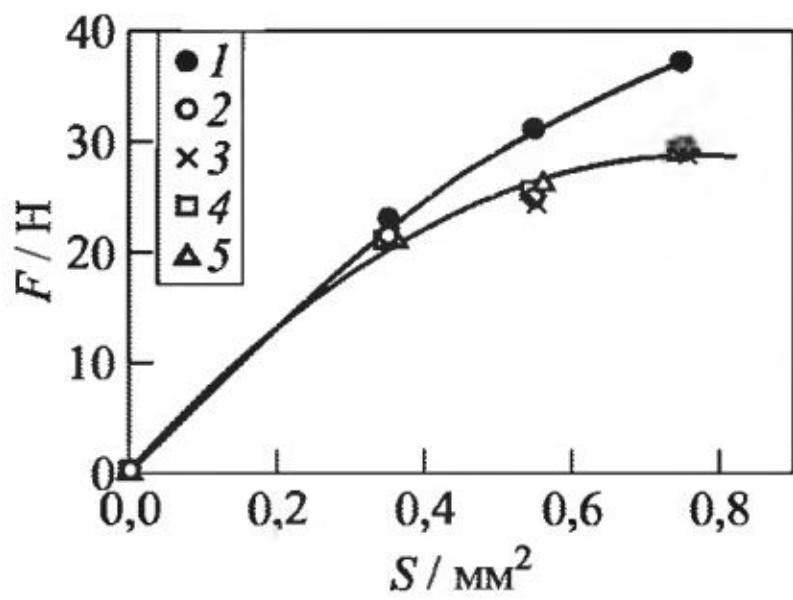
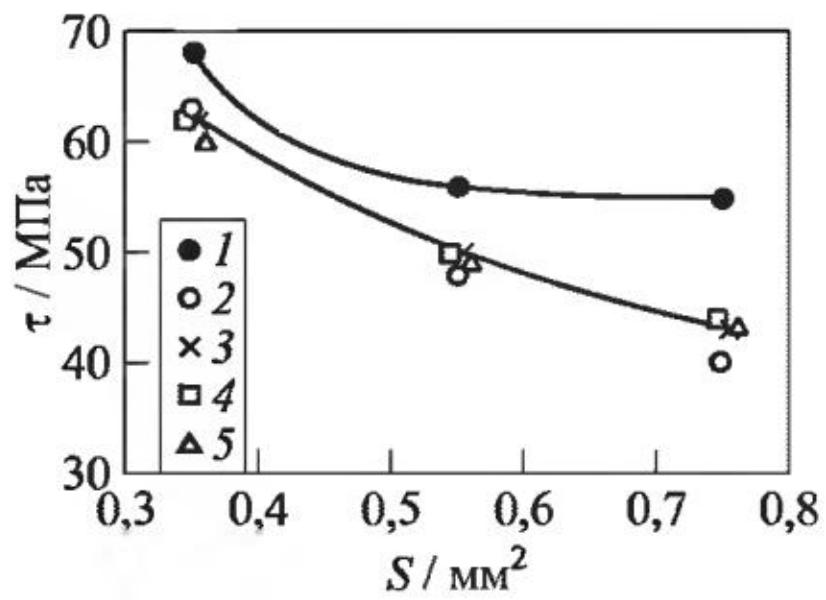


Рис. 3.25 Относительное падение адгезионной прочности при нагружении в воде соединений «эпоксидное связующее ЭДТ-10 – стальная проволока». Время отверждения: 1 — 8 ч; 2 — 12 ч



(a)



(б)

Рис. 3.26 Силы (а), необходимые для разрушения соединений «эпоксидное связующее ЭДТ-10 со стальной проволокой», и их адгезионная прочность (б) при нагружении их на воздухе (1), в воде (2), этаноле (3) и в водно-этаноловых смесях различной концентрации: 4 — 4,4%; 5 — 15,5%

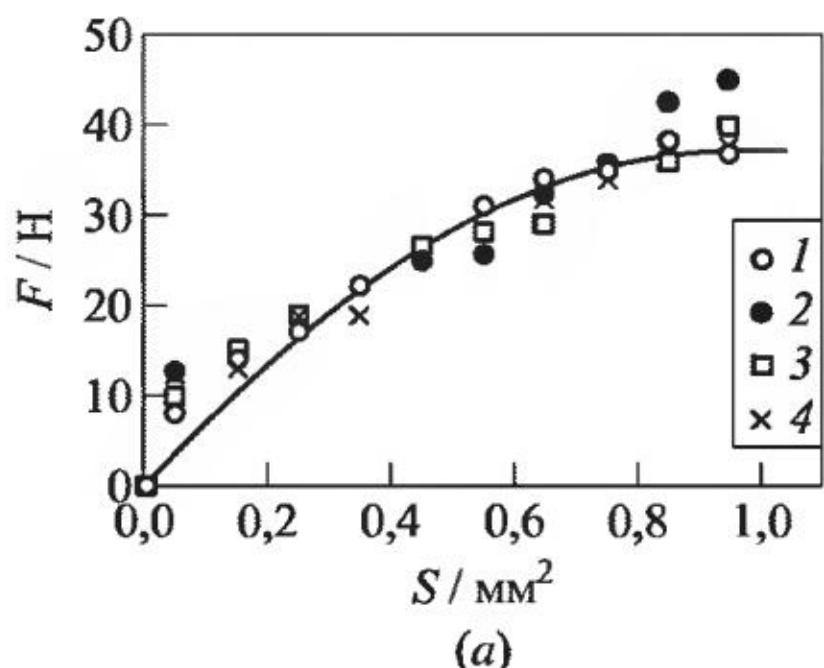
Оказалось также, что изменение условий отверждения (увеличение времени термообработки с 8 до 12 ч) не меняет качественной картины поведения соединений в жидкостях, если степень конверсии реакционно-способных групп достаточно высока (ср. рис. 3.24, а и 3.24, б). Значения τ у соединений, отверждённых в течение 8 и 12 ч, практически одни и те же; близки также и потери прочности при нагружении в полярных жидкостях: значение $\Delta\tau/\tau_k \approx 20\%-30\%$ и слабо зависит от площади соединений ($\Delta\tau = \tau_k - \tau$, где τ_k и τ — адгезионная прочность контрольных образцов, испытанных на воздухе, и образцов, испытанных в жидкости, соответственно).

Независимость прочности сцепления соединений «эпоксидное связующее — стальная проволока» при нагружении их в полярных жидкостях от поверхностного натяжения этих жидкостей демонстрируют и данные, представленные на рис. 3.26. Здесь показана прочность соединений при нагружении их в водно-спиртовых смесях различной концентрации. Видно, что в то время как поверхностное натяжение смесей с увеличением концентрации этанола монотонно уменьшается (см. также табл. 3.4), значение τ остаётся практически неизменным. Это справедливо для соединений любых размеров.

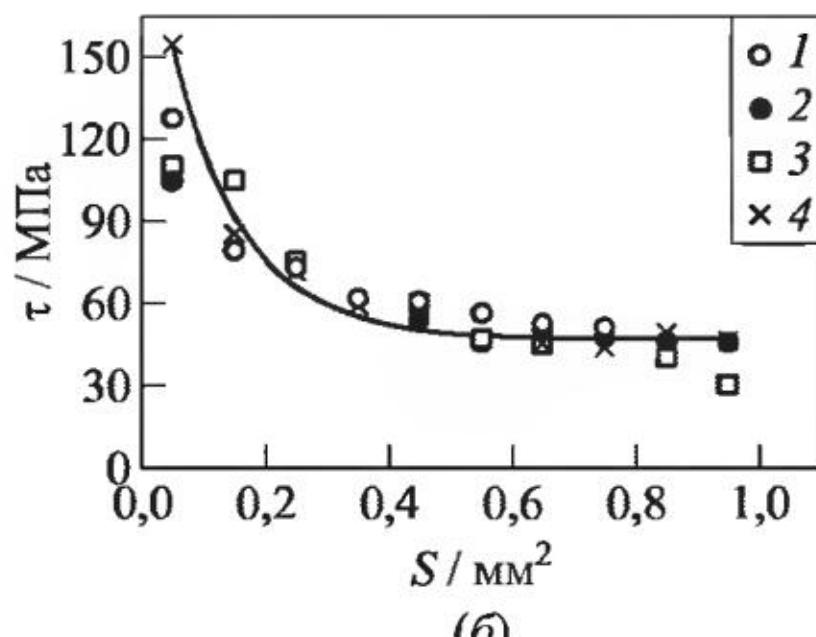
Таблица 3.4 Поверхностное натяжение водно-этаноловых смесей различной концентрации и свойства границы раздела нагружаемых в них соединений эпоксидного связующего ЭДТ-10 со стальной проволокой

Концентрация этанола, % (масс.)	Поверхностное натяжение, мН/м	Разрушающая нагрузка*, Н	Адгезионная прочность*, МПа
0,0	72,5	27,5	50
4,4	55,5	27,0	50
8,4	47,0	27,0	49
15,5	33,5	26,0	48
100,0	23,5	27,0	50

* $S = 0,55 \text{ мм}^2$.



(а)

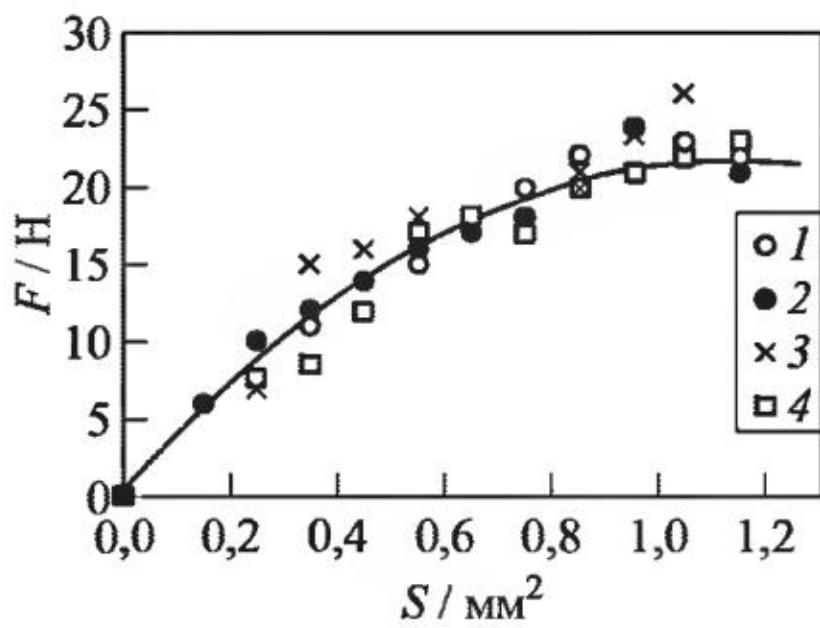


(б)

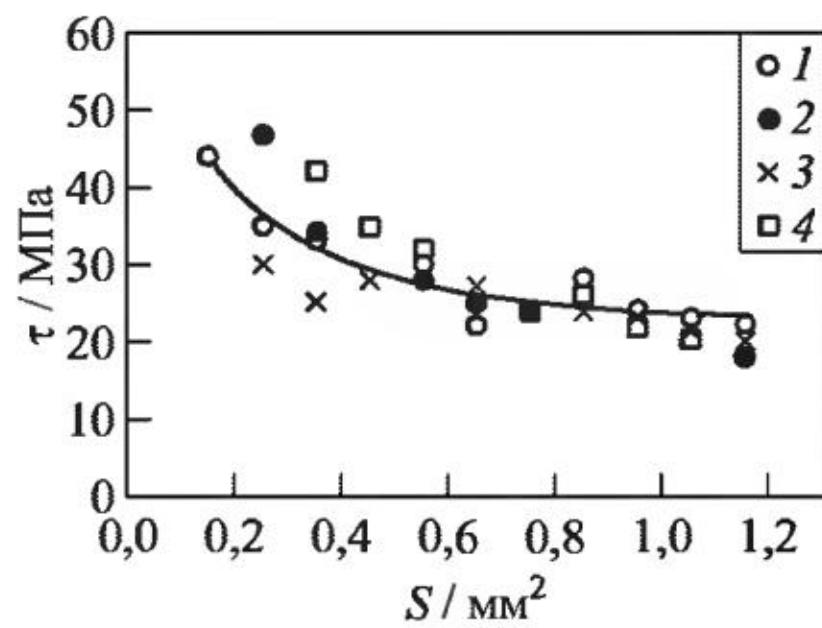
Рис. 3.27 Испытание тех же соединений, что и на рис. 3.26, на воздухе (1), в глицерине (2), гексане (3) и в силиконовом масле (полидиметилсилоксане) (4)

При испытании тех же соединений в неполярных жидкостях и глицерине картина другая (рис. 3.27): прочность границы раздела в присутствии окружающей жидкости (гексана, силиконового масла, глицерина) не меняется.

При испытании в жидкости соединений типичного теплостойкого термопласта (ПСК-1) со стальной проволокой их адгезионная прочность остаётся такой же, как при испытании



(а)



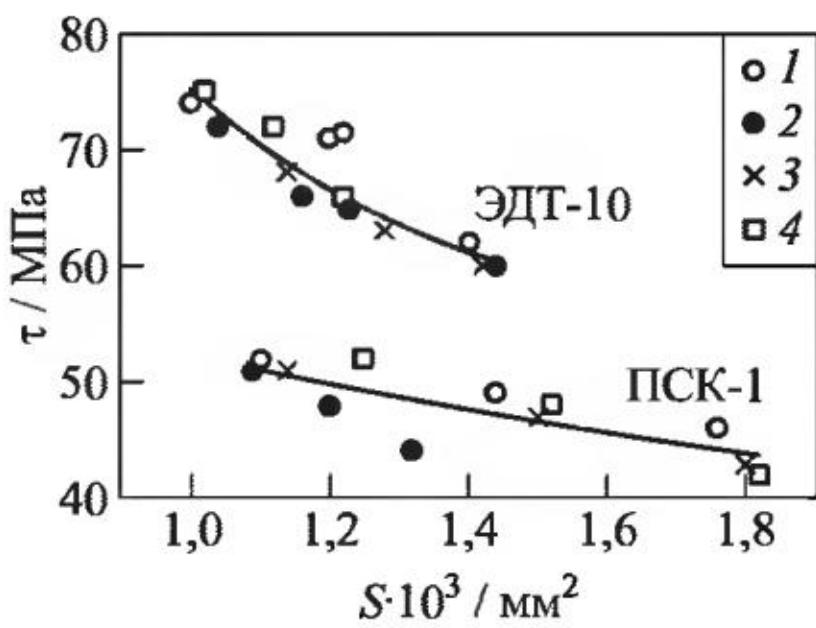
(б)

Рис. 3.28 Силы (а), необходимые для разрушения соединений полиариленсульфона ПСК-1 со стальной проволокой, и их адгезионная прочность (б) при нагружении на воздухе (1), в воде (2), в этаноле (3) и в силиконовом масле (полидиметилсилоксане) (4)

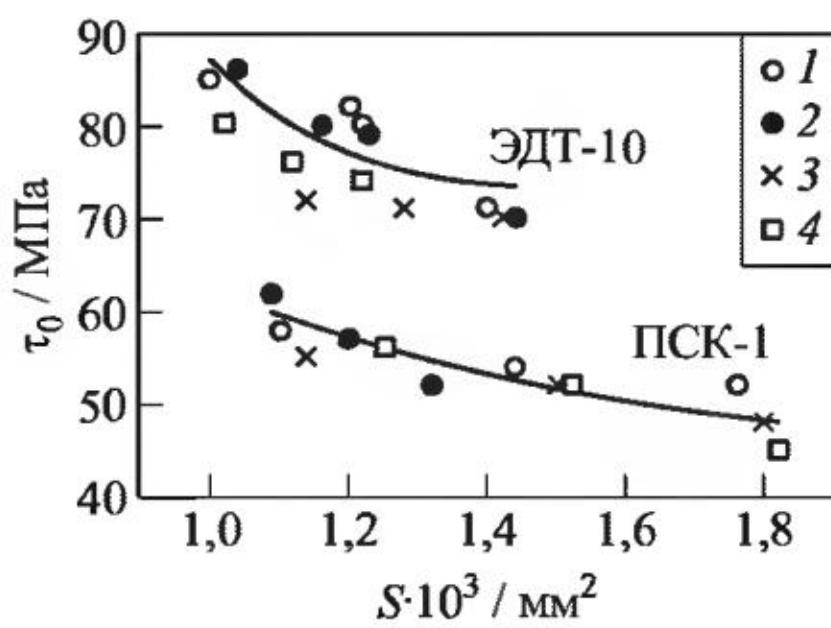
на воздухе вне зависимости от полярности используемой жидкости. На рис. 3.28 показаны адгезионные характеристики образцов, сформированных при 300 °C в течение 30 мин. Как известно [31, 160], прочность соединений представителей этого класса полимеров с волокнами при формировании образцов в воздушной среде существенно зависит от времени t_{ϕ} и температуры T_{ϕ} формирования, причём зависимости $\tau-t_{\phi}$ и $\tau-T_{\phi}$ описываются кривыми с максимумом. Образцы, чья адгезионная прочность приведена на рис. 3.28, сформированы при условиях, обеспечивающих максимальную прочность границы раздела.

На рис. 3.28 видно, что кривые $F-S$ и $\tau-S$, полученные при нагружении образцов в воздухе, воде, этаноле и силиконовом масле (диметилсилоксане), т. е. и в полярных, и в неполярных жидкостях, практически совпадают. Таким образом, поведение соединений «полимер–волокно» в жидкостях существенно зависит от природы адгезива.

Характер влияния жидкой среды на прочность соединений «полимер–волокно» может меняться не только при изменении природы адгезива, но и при изменении природы субстрата. На



(a)



(б)

Рис. 3.29 Зависимость адгезионной прочности от площади образцов для соединений углеродных волокон УКН-5000 с эпоксидным связующим ЭДТ-10 и полиариленсульфоном ПСК-1 при испытаниях на воздухе (1), в воде (2), в этаноле (3) и в гексане (4). О смысле величин τ и τ_0 см. текст

рис. 3.29 показано, как оказывается присутствие жидкости на прочности сцепления, если подложкой служит не стальная проволока, а углеродное волокно (УВ) марки УКН-5000 (Россия), а адгезивами те же эпоксидаиновое связующее ЭДТ-10 и термостойкий термопласт ПСК-1. Методика изготовления образцов и обработки результатов подробно изложена в [161]. Видно, что использование субстрата другой природы изменяет картину, наблюдающуюся при разрушении этих соединений в жидкости. При нагружении в любых исследованных жидкостях их присутствие не оказывается на значении прочности границы раздела.

Так как при испытании соединений полимеров с УВ образцы разрушались не только адгезионно (по границе раздела), но и когезионно (по волокну), и число когезионно разрушившихся образцов достаточно велико (табл. 3.5), на рис. 3.29 представлены не только значения τ , рассчитываемые непосредственно из результатов эксперимента как среднее арифметическое прочности всех адгезионно разрушившихся образцов, но и значение $\tau_0 = \tau + \Delta\tau$, где $\Delta\tau$ — поправка, связанная с наличием образцов, разрушившихся когезионно. (Необходимость введения поправки $\Delta\tau$ обсуждалась в [30,31], там же приведён алгоритм для её рас-

Таблица 3.5 Адгезионная прочность соединений углеродных волокон УКН-5000 с ЭДТ-10 или ПСК-1 при нагружении в жидкостях (n_τ и n_σ — число соединений, разрушившихся адгезионно и когезионно, соответственно)

Жидкая среда	ЭДТ-10					ПСК-1				
	d , мкм	$S \cdot 10^3$, мм^2	n_τ	n_σ	τ_0^* , МПа	d , мкм	$S \cdot 10^3$, мм^2	n_τ	n_σ	τ_0^* , МПа
Воздух	7,1	1,19	67	33	80	7,1	1,76	175	91	57
Вода	7,2	1,24	67	33	78	7,2	1,20	32	18	57
Этанол	7,5	1,29	63	37	71	7,2	1,50	32	18	55
Гексан	6,8	1,11	35	15	75	6,8	1,52	34	16	59

$$*S = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2.$$

чёта.) Из рис. 3.29 следует, что присутствие жидкости в исследуемых системах не изменяет ни значения τ_0 , ни значения $\Delta\tau$. Нужно заметить, что эти результаты подтверждают сделанный ранее [30, 31] вывод о том, что введение поправки увеличивает измеряемое значение этой прочности, но не меняет характера зависимости адгезионной прочности от исследуемого фактора.

Данные о влиянии окружающей жидкой среды на прочность испытанных в ней адгезионных соединений суммированы в табл. 3.6. Видно, что присутствие жидкости изменяет прочность сцепления компонентов только в 5 из 17 систем.

Результаты, приведённые на рис. 3.24–3.29, показывают, что значения адгезионной прочности заметно зависят от площади границы раздела не только при нагружении соединений в воздухе, но и при нагружении их в жидкости. Присутствие жидкости не изменяет масштабного эффекта адгезионной прочности и в случае сшитых (ЭДТ-10), и в случае теплостойких линейных (ПСК-1) полимеров: кривые τ – S при испытании на воздухе и в жидкости идут практически параллельно друг другу. Этот факт ещё раз подтверждает, что масштабный эффект в соединениях «полимер–волокно» связан, прежде всего, с термическими остаточными напряжениями. Как уже говорилось, эти напряжения существуют на границе раздела до приложения

Таблица 3.6 Изменение адгезионной прочности соединений «полимер-волокно» при нагружении в жидкости

Жидкости, в которых происходит нагружение	ЭДТ-10		ПСК-1	
	Стальное волокно	Углеродное волокно	Стальное волокно	Углеродное волокно
Вода	Умень- шается	Не меня- ется	Не меня- ется	Не меня- ется
Этанол	Умень- шается	Не меня- ется	Не меня- ется	Не меня- ется
Водно-этаноловые смеси трёх концентраций	Умень- шается	—	—	—
Гексан	Не меня- ется	Не меня- ется	—	Не меня- ется
Глицерин	Не меня- ется	—	—	—
Силиконовое масло (диметилсилоксан)	Не меня- ется	—	Не меня- ется	—

внешних сил и, следовательно, не зависят от условий нагружения. Поэтому характер масштабной зависимости адгезионной прочности должен быть одинаковым при нагружении соединений в воздухе и в различных жидкостях, что и наблюдается в опытах.

Окружающая жидкость может изменять состояние границы раздела до нагружения, а также возникновение и рост опасного дефекта в процессе нагружения. Второй процесс представляется более вероятной причиной влияния жидкости. Действительно, выше было показано (см. рис. 3.19), что при хранении соединений «стальная проволока – эпоксидный компаунд ЭДТ-10» в воде при 20 °C их адгезионная прочность остаётся неизменной в течение 10 дней. Специальные опыты показали, что при хранении этих соединений в этаноле их прочность в течение 10 дней также не меняется. Это показывает, что даже такой длительный контакт этих соединений с исследуемыми жидкостями

ствами до испытания не влияет на поведение опасного дефекта при последующем нагружении.

В данных опытах время нагружения образца до разрушения не превышало 50 с, а полное время контакта образца с жидкостью было меньше 2 мин. Следовательно, вода и спирт, в которые погружаются образцы до приложения внешней силы, не оказывают существенного влияния на процесс зарождения опасного дефекта. Сказанное справедливо для любой другой жидкости, имеющей близкую скорость диффузии в полимер.

Присутствие жидкости не создаёт на границе раздела дефектов нового типа. Об этом свидетельствует анализ кривых

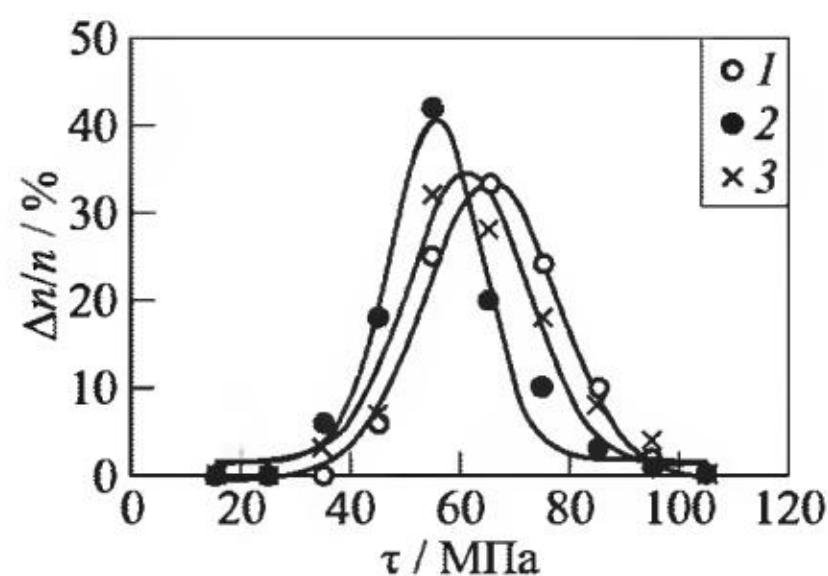


Рис. 3.30 Кривые распределения адгезионной прочности при нагружении соединений «стальная проволока – эпоксидное связующее ЭДТ-10» на воздухе (1), в воде (2) и в этаноле (3)

распределения адгезионной прочности. На рис. 3.30 такие кривые представлены для соединений с довольно узким распределением площадей. Видно, что и при разрушении образцов на воздухе, и при разрушении их в жидкой среде форма кривой распределения не меняется, кривая остаётся одномодальной.

Сравнительно небольшое снижение τ (не более 30%) наводит на мысль о том, что зарождение и рост трещины

происходит при напряжениях, близких к предельным, и происходит весьма быстро. Это подтвердили прямые опыты, в которых исследовалось влияние на прочность границы раздела предварительного нагружения образцов. В них большое количество отверждённых образцов было разделено на 4 партии. Образцы из первой и второй партий были испытаны в воздухе и в воде обычным образом — до разрушения. По результатам испытаний были построены зависимости $F-S$ и $\tau-S$, из которых были определены силы F , составляющие 0,8 от разрушающих F_p ;

Таблица 3.7 Влияние однократного нагружения на адгезионную прочность соединений «стальная проволока диаметром $d = 150$ мкм – эпоксидное связующее ЭДТ-10»

Образцы	$S, \text{мм}^2$		$S, \text{мм}^2$	
	0,25	0,55	0,25	0,55
Разрушающая нагрузка, Н			Адгезионная прочность, МПа	
Контрольные	15,5	23,0	62,0	42,0
После нагружения до 80% от разрушающего напряжения	15,0	22,0	60,0	40,0

$F = 0,8F_p$. Образцы из третьей и четвёртой партий нагружались до этих значений (на воздухе и в воде, соответственно) на том же адгезиометре, разгружались с той же скоростью приложения силы $\dot{F} = 1 \text{ Н/с}$ и вновь нагружались — уже до разрушения. Оказалось, что однократное предварительное нагружение соединений до $F = 0,8F_p$ на значении адгезионной прочности не сказывается (табл. 3.7).

Таким образом, нагружение образцов до напряжения, составляющего 80% от разрушающего, не ведёт к существенному увеличению дефектности границы раздела и не вызывает необратимого прорастания дефектов. Весь процесс разрушения развивается на последнем этапе нагружения. И только на этом этапе окружающая образец жидкость может влиять на процесс его разрушения. Этим, по-видимому, и определяется относительно небольшое изменение адгезионной прочности, наблюдавшееся при нагружении соединений в воде и в этаноле.

Надёжного физико-механического объяснения влияния жидкой среды на адгезионную прочность на сегодня не существует. Можно предложить два взаимосвязанных механизма.

Нижний конец исследуемых нами соединений, т. е. тот конец, к которому приложена внешняя сила (например, точка E на рис. 3.31), представляет собой место максимальной концентрации напряжений. Этот конец может рассматриваться как место

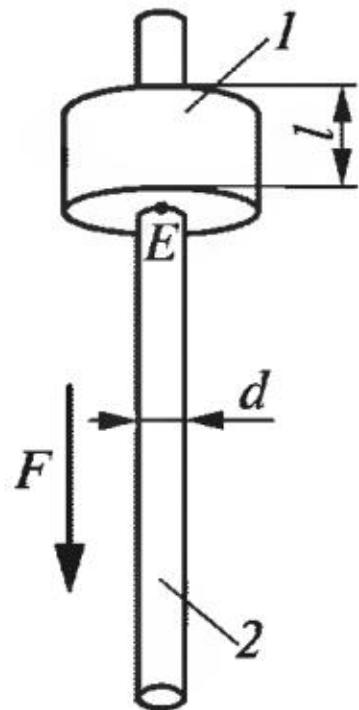


Рис. 3.31 Образец для определения сдвиговой адгезионной прочности в соединениях «волокно – полимер»: 1 — слой полимера толщиной l ; 2 — волокно диаметром d

локализации опасного дефекта [148]. Жидкость присутствует у этого конца с начала опыта и до разрушения соединения. (Возникновение опасного дефекта в других местах границы раздела маловероятно.) Находясь в контакте с опасным дефектом, жидкость может проникать в вершину трещины и оказывать расклинивающее давление. Это давление складывается с напряжениями, действующими на границе раздела. При этом разрушение наступает при меньших нагрузках F , чем при испытаниях на воздухе. Способность жидкости проникать в устье трещины определяется её способностью смачивать компоненты соединения и её поверхностным натяжением.

Полиариленсульфон — это гидрофобный полимер и водой практически

не смачивается. В этом случае прочность соединений не меняется. Эпоксидные связующие менее гидрофобны и частично смачиваются. Соответственно, мы наблюдаем падение F и τ при нагружении в жидкости их соединений со стальными волокнами.

Казалось бы, предложенное объяснение, основанное на представлении о том, что жидкость, в которой испытывается соединение «полимер–волокно», изменяет прочность границы раздела, оказывая расклинивающее давление в зоне опасного дефекта, качественно описывает все наблюдаемые результаты. Однако жидкость, проникшую в трещину, можно уподобить жидкости в капилляре. Если это так, то величина расклинивающего давления должна быть приблизительно пропорциональна поверхностному натяжению жидкости. Но, как мы видели (см. рис. 3.27 и табл. 3.4), изменение поверхностного натяжения от 23,5 до 72 мН/м (при изменении состава водно-этаноловых

смесей) не оказывает сколько-нибудь заметного эффекта на уменьшение силы, необходимой для разрушения соединений и уменьшения межфазной прочности. Поэтому расклинивающее давление нельзя, по-видимому, рассматривать как основной фактор, контролирующий понижение межфазной прочности.

Второй возможный механизм, объясняющий влияние окружающей жидкости на значение прочности границы раздела в системе «полимер–волокно», — молекулярная абсорбция на стенках трещины. Такая сорбция может понизить поверхностную энергию веществ, формирующих стенки трещины, и, следовательно, может уменьшить работу, необходимую для образования новой поверхности. Если это так, то измеряемое значение прочности может быть меньше, чем при нагружении на воздухе. Вполне возможно, что этот второй механизм (который весьма близок к механизму эффекта Ребиндера в твёрдых телах) и есть основной механизм, контролирующий потери межфазной прочности при нагружении соединений «полимер–волокно» в жидкой среде.

Однако чтобы утверждать что-либо более определённо, требуются дальнейшие исследования. Например, нужно исследовать смачивание волокон и отверждённых полимеров жидкостями, кинетику процесса разрушения (нагружение при разных \dot{F}), влияние обработки поверхности волокон на изменение прочности границы раздела при нагружении в жидкости и др.

3.3.2.2 Нагружение в жидкости соединений «волокно – эпоксиполисульфоновая матрица»

Как уже упоминалось, смеси «реактопласт–термопласт» всё шире используются на практике. Применение их в качестве матриц композитов (в первую очередь односторонних) позволяет получать материалы, обладающие наряду с высокой прочностью и жёсткостью высокой вязкостью разрушения, трещиностойкостью, постударными характеристиками. Естественно поэтому, что поведение подобных систем в условиях эксплуатации, в частности при действии жидких сред, представляет особый интерес.

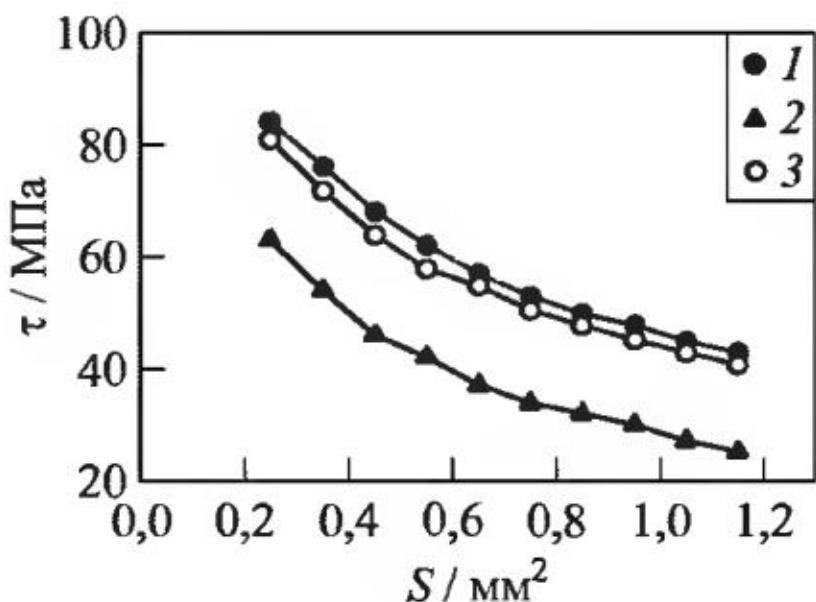
Как было показано выше, соединения полисульфона с волокнами разной природы при нагружении в полярных и неполярных жидкостях сохраняют прочность границы раздела неизменной. Это позволяет предполагать, что добавление полисульфона в эпоксидную смолу не только улучшает её адгезионные свойства (см. рис. 1.6–1.9), но и будет способствовать сохранению этих свойств при нагружении соединений модифицированной эпоксидной смолы в полярных жидкостях, где у соединений без модификатора адгезионная прочность падает.

На рис. 3.32 показано, как меняется при испытании в полярной и неполярной жидкости прочность границы раздела в соединениях типичного представителя эпоксидов — олигомера ЭД-22 — со стальной проволокой при введении в композицию 5–20 % (масс.) полисульфона ПСК-1.

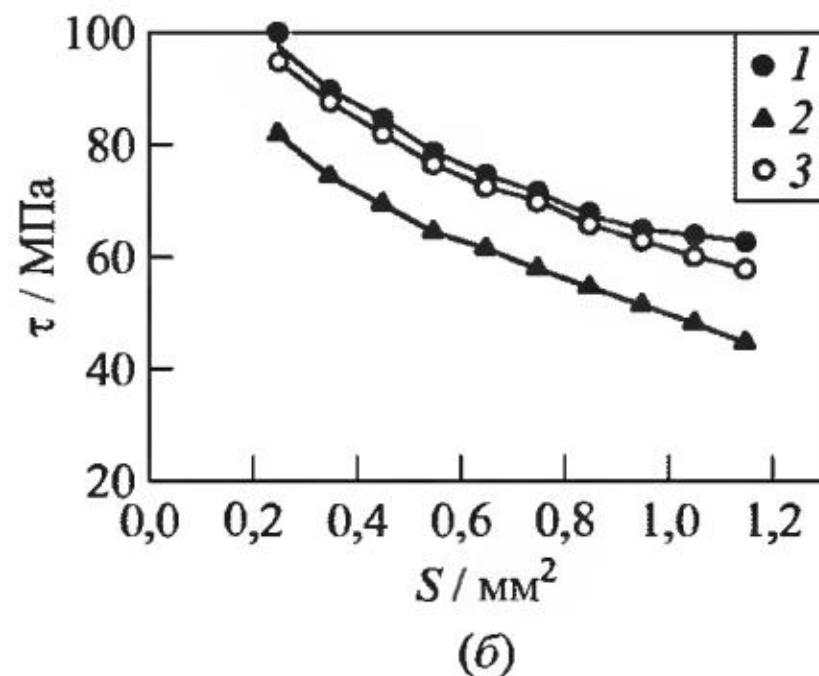
Видно, что при нагружении в воде соединений немодифицированной эпоксидной смолы прочность их границы раздела оказывается меньшей, чем прочность контрольных соединений (испытанных на воздухе). Падение прочности наблюдается для склеек любых размеров. Степень падения может достигать 20%–25%. При этом падение адгезионной прочности мало меняется при изменении площади межфазной границы.

Все эти закономерности наблюдались и при нагружении в воде соединений эпоксидаинового связующего ЭДТ-10 (см. рис. 3.24).

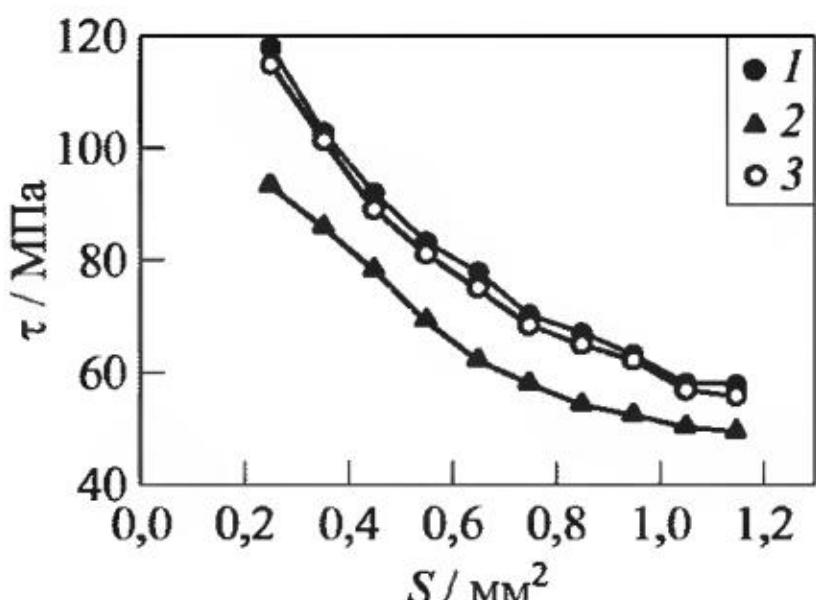
Добавление в ЭД-22 полиариленсульфона закономерно уменьшает падение адгезионной прочности (см. рис. 3.32, б – 3.32, д); расстояние между кривыми τ – S , описывающими поведение соединений под нагрузкой на воздухе и в воде, с ростом концентрации ПСК-1 уменьшается. Если для немодифицированной смолы в воде сохраняется только 65% прочности сцепления, то при введении 10 % (масс.) ПСК-1 доля сохранения увеличивается до 80%, а при добавлении 20% полисульфона — до 90%. Как и для немодифицированной смолы, кривые τ – S примерно параллельны друг другу. Это ещё раз подтверждает предположение о том, что основная причина существования зависимости τ от S — температурные остаточные напряжения (см.



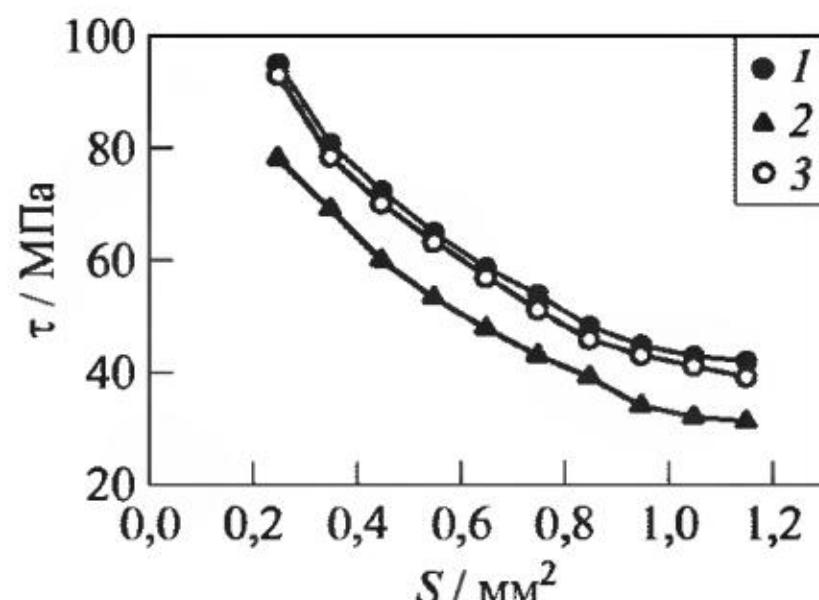
(a)



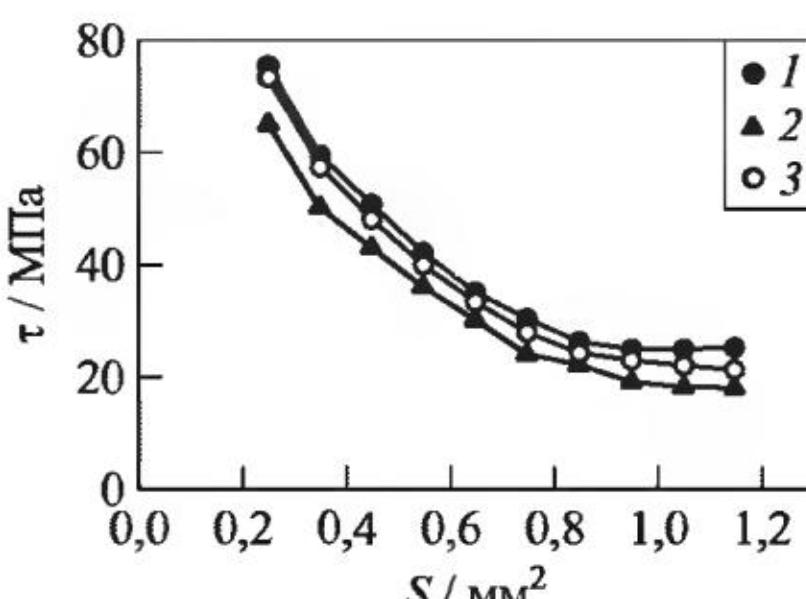
(б)



(в)



(г)



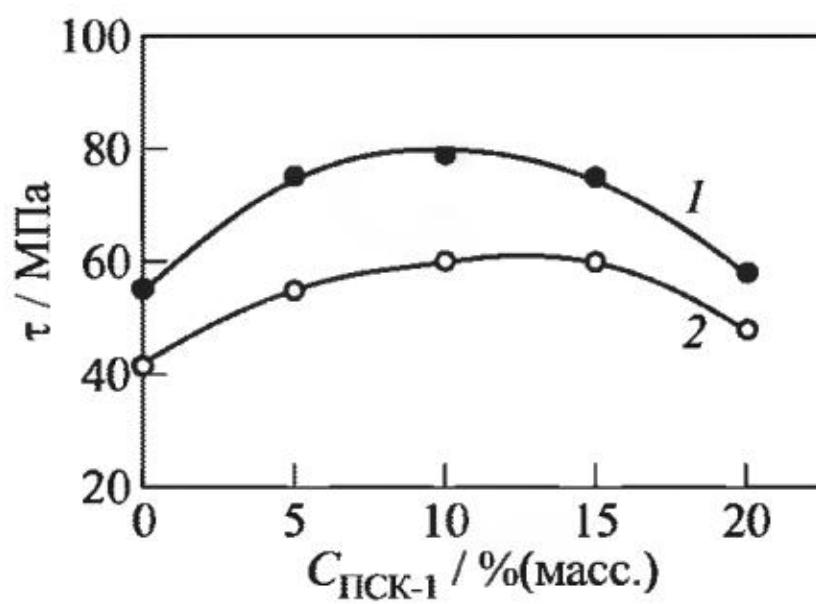
(д)

Рис. 3.32 Прочность границы раздела соединений «ЭД-22 + ТЭАТ + ПСК-1 – стальная проволока» при нагружении на воздухе (1), в воде (2) и в силиконовом масле (3). Содержание термопласта: (а) 0 % (масс.); (б) 5; (в) 10; (г) 15; (д) 20 % (масс.)

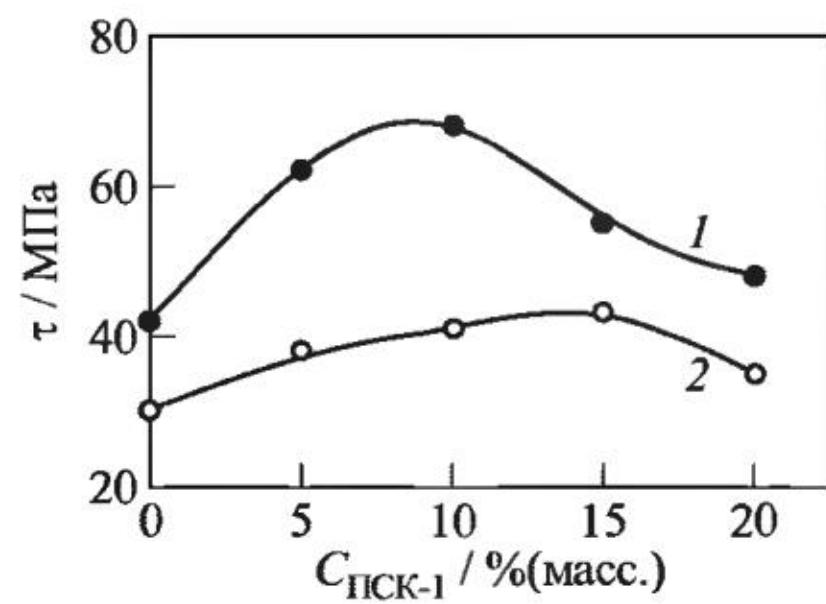
п. 3.3.2.1). Падение прочности наблюдается для соединений любых размеров.

Из приведённых на рис. 3.32 зависимостей следует, что при добавлении в термореактивную смолу ЭД-22 линейного термопластика (полиариленсульфона) прочность границы раздела как на воздухе, так и в воде изменяется немонотонно. Это чётко видно на рис. 3.33, где показаны концентрационные зависимости адгезионной прочности эпоксиполисульфоновых смесей в соединениях со стальными волокнами. При нагружении на воздухе закономерности изменения прочности границы раздела у исследуемых соединений ничем не отличаются от тех, которые наблюдались при нагружении на воздухе соединений смесей ЭД-20 + ТЭАТ + ПСК-1 с волокнами различной природы (см. разд. 1.2).

Введение ПСК-1 в небольших количествах (до 20 % (масс.)) способствует увеличению прочности сцепления: на концентрационной зависимости адгезионной прочности есть максимум. Увеличение адгезионной прочности в максимуме (на воздухе и в воде) достигает 40% от прочности сцепления систем с немодифицированной (исходной) эпоксидной матрицей. Положение максимума слабо зависит от размера испытываемого образца.



(a)



(б)

Рис. 3.33 Зависимость прочности соединений «ЭД-22 + ТЭАТ + ПСК-1 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)» от концентрации модификатора при разных площадях склейки на воздухе (a) и в воде (б): 1 — $S = 0,55$ мм²; 2 — $S = 0,95$ мм²

Так, например, для соединений с площадью склейки $S = 0,35$ и $0,55 \text{ мм}^2$ он наблюдается при 10 % (масс.) ПСК-1 (на воздухе и в воде), а для соединений с площадью $S = 0,95 \text{ мм}^2$ — при 15 % (масс.) модификатора в тех же средах.

Таким образом, при эксплуатации соединений в агрессивной среде (в нашем случае — в воде) целесообразно использовать смеси, содержащие 10–20 % (масс.) ПСК-1, но, поскольку увеличение содержания термопластичного полимера значительно снижает технологические свойства связующего (увеличивает его вязкость), оптимальными следует считать матрицы, содержащие 10 % (масс.) ПСК-1, обеспечивающие рост прочности границы раздела на 25%–40%.

Во всех адгезионных соединениях, поведение которых при испытаниях на воздухе и в жидкости было рассмотрено в этом разделе, эпоксиполисульфоновые смеси отверждались ТЭАТ. Оказалось, что замена одного аминного отвердителя другим — ДАДФС, позволяющим получать полимеры с большей теплостойкостью, — не меняет поведения соединений «волокно — полисульфоновая матрица» не только при испытании на воздухе, но и при нагружении в жидкой среде. Изменение адгезионной прочности соединений «волокно — ЭД-22 + ПСК-1 + ДАДФС» и при нагружении на воздухе, и при нагружении в полярной среде (в воде) при добавлении термопласта описывается кривой с максимумом; как и для матриц, отверждённых ТЭАТ, максимум наблюдается при небольшом (приблизительно 10 % (масс.)) количестве модификатора. Введение ПСК-1 заметно повышает долю сохранения прочности при нагружении в воде, и тем в большей степени, чем выше концентрация ПСК-1. При введении 20 % (масс.) потери прочности при нагружении в воде оказываются меньше 10%.

Таким образом, при нагружении в полярных жидкостях вид аминного отвердителя не влияет на характер зависимости τ от C и, по-видимому, не изменяет механизма разрушения границы раздела.

При нагружении соединений «эпоксиполисульфоновое связующее — волокно» в неполярных жидкостях (в полидиметил-

силоксане) адгезионная прочность остаётся той же, что и при нагружении на воздухе. Это справедливо и при отверждении адгезивов ТЭАТ, и при отверждении их ДАДФС, т. е. как при использовании в качестве адгезивов теплостойких линейных полимеров (полисульфон), так и при использовании смесевых матриц (ЭДТ-10, эпоксиполисульфоновые смеси с различной концентрацией полисульфона) нагружение соединений в неполярных жидкостях к потере прочности границы раздела не приводит.

Дальнейшее развитие метода pull-out

Большинство данных об адгезионной прочности в системах «полимер–волокно» получено методом “pull-out” при вытягивании волокна из слоя полимера. Развитию этого метода посвящено весьма большое число работ (см., например, [30–32, 35–40, 43–46, 92, 146, 161–180]). Методы фрагментации (“single fibre composite”) [170, 171, 175, 176, 181–210] и выталкивания (“indentation”) [167, 171, 211] столь широкого распространения не получили.

Из приведённого довольно обширного, хотя и далеко не полного списка работ, ясно, что основные исследования, посвящённые развитию экспериментально-методической базы для определения прочности границы раздела соединений «полимер–волокно», были проведены до 1990-х гг. Однако и сегодня методику измерений нельзя считать окончательно завершённой. Многие вопросы, связанные с интерпретацией полученных данных, с экспериментальным обоснованием предпосылок, лежащих в основе расчёта результатов, с описанием процесса разрушения соединений «полимер–волокно», далеки от окончательного решения.

В данной главе описаны работы, выполненные в лаборатории армированных пластиков ИХФ РАН, которые вносят вклад в решение отмеченных проблем при использовании метода pull-out и служат дальнейшему развитию этого метода.

4.1 Об интерпретации результатов, полученных при изучении методом pull-out адгезии полимеров к волокнам разных диаметров

Метод “pull-out” предназначен для измерения адгезионной прочности в соединениях полимеров с волокнами любых диаметров, от самых тонких диаметром $d = 7\text{--}9$ мкм (например, углеродных, стеклянных, базальтовых) до самых толстых диаметром $d = 300\text{--}400$ мкм (например, капроновых, металлических). Схемы основных экспериментальных вариантов метода, позволяющие получать соединения во всём диапазоне диаметров волокон, представлены на рис. 4.1–4.3.

Для всех вариантов характерно, что в слой полимера погружается участок волокна весьма малой длины l , обычно не превышающей 10–20 диаметров волокна d ($l/d \leqslant 10\text{--}20$). Только соединения с такой малой длиной и, соответственно, с малой площадью S соприкосновения полимера с волокном могут быть разрушены адгезионно, т. е. при приложении к ним нагрузки волокно можно вытянуть из слоя матрицы. Соединения с большим отношением l/d разрушаются когезионно: при их нагружении рвутся волокна или происходит разрушение по слою матрицы.

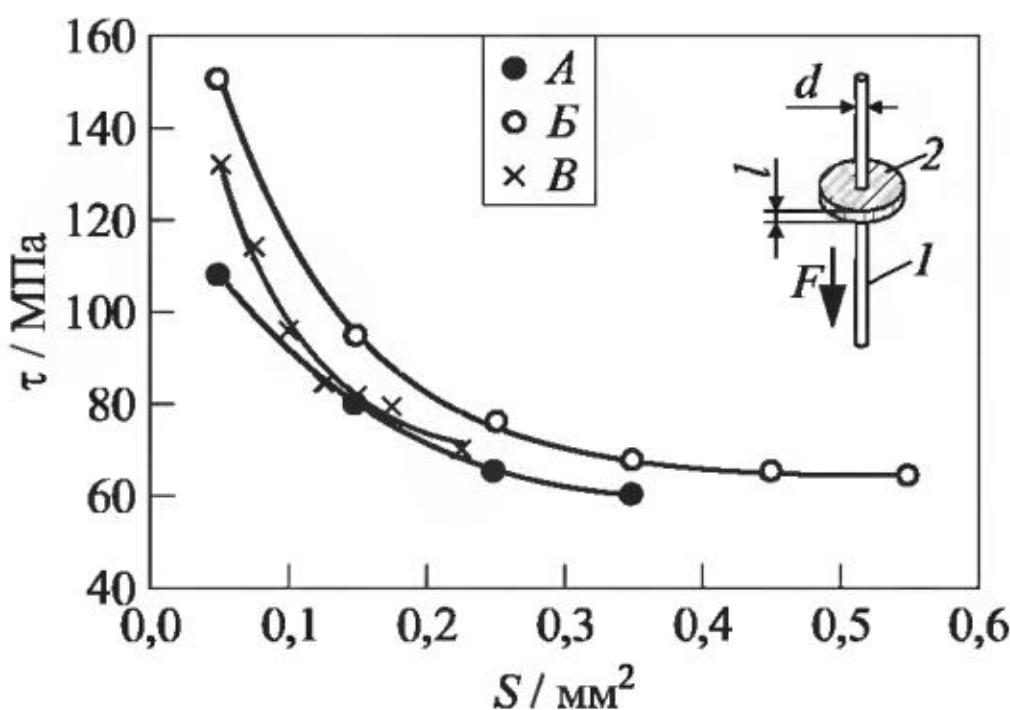


Рис. 4.1 Адгезия связующего ЭДТ-10 к борным волокнам диаметром 95 (A) и 135 мкм (B) и к волокнам карбида кремния диаметром 100 мкм (B). Классический метод pull-out: 1 — волокно диаметром d ; 2 — слой полимера толщиной l

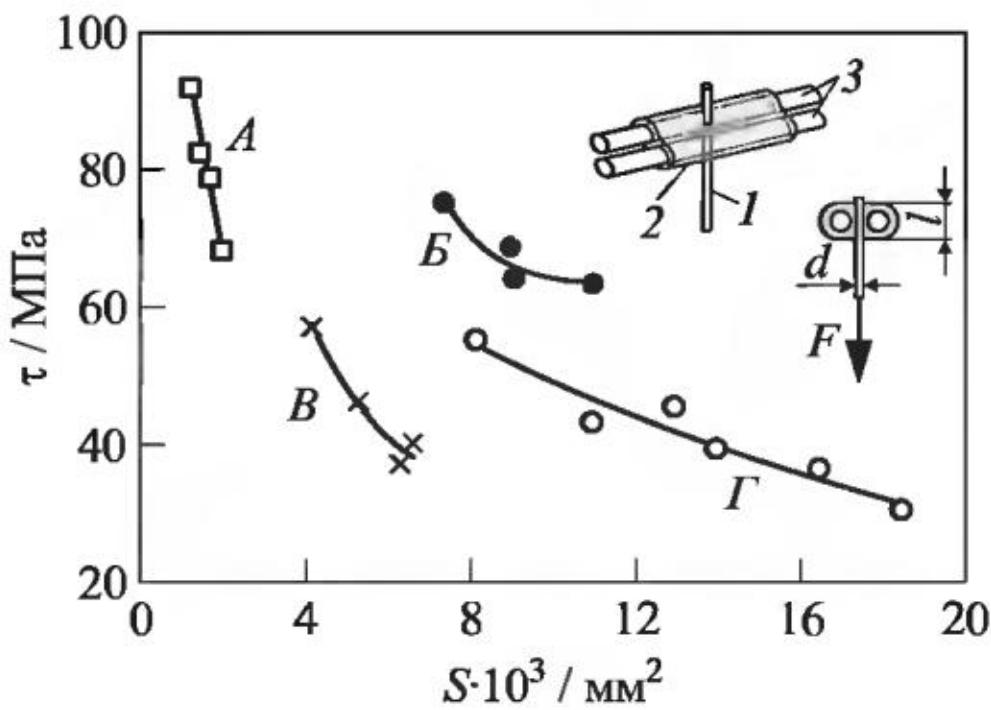


Рис. 4.2 Адгезия связующего ЭДТ-10 к углеродным волокнам УКН-5000П диаметром 7,5 мкм (A), к волокнам Терлон диаметром 17,7 мкм (B) и к бесщелочным стеклянным волокнам диаметром 9,6 (B) и 22,5 мкм (Г). Метод pull-out в варианте трёх волокон: 1 — «тонкое» волокно диаметром d ; 2 — слой полимера длиной l ; 3 — два толстых волокна — «носители» смолы

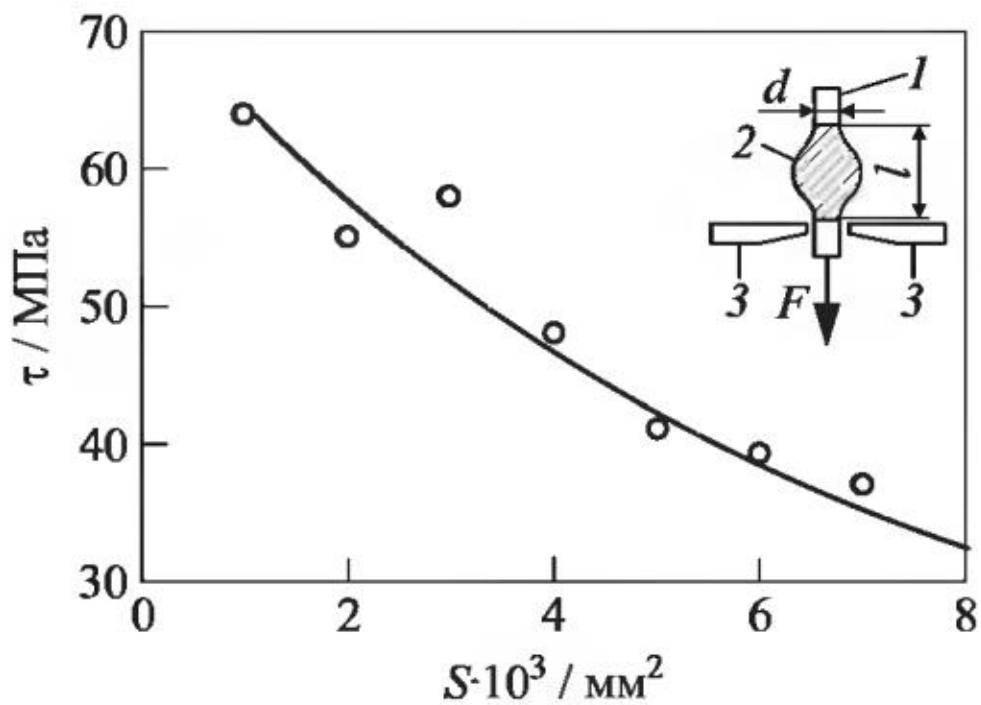


Рис. 4.3 Адгезия эпоксидной смолы Epon-828 к волокнам Кевлар-49 диаметром 11,4 мкм (по данным [39]). Метод «капли»: 1 — волокно диаметром d ; 2 — капля полимера длины l ; 3 — лезвия бритвы

Испытывать приготовленные склейки (во всяком случае, в нормальных условиях) можно на тех же разрывных машинах, на которых испытывают волокна, или на специально сконструированных адгезиометрах (микроразрывных машинах) [30, 31]. Соответственно, для склеек полимеров с волокнами любых ди-

метров можно определить значения разрывных нагрузок и рассчитать значение адгезионной прочности. А вот ответа на вопрос, как сравнивать значения адгезионной прочности, полученные при исследовании соединений, подложками в которых служат волокна различного диаметра, до сих пор нет, т. е. проблема интерпретации полученных результатов остаётся до сих пор не решённой.

Во всех вариантах метода выдергивания (pull-out, micro-bond) значение сдвиговой адгезионной прочности τ_i каждого испытанного (i -того) соединения рассчитывается по формуле:

$$\tau_i = \frac{F_i}{S_i}. \quad (4.1)$$

Здесь F_i — нагрузка, необходимая для выдергивания волокна из слоя полимера (разрушающая нагрузка); S_i — площадь данного соединения, площадь соприкосновения полимера и волокна:

$$S_i = \pi d_i l_i, \quad (4.2)$$

где d_i и l_i — диаметр волокна и длина адгезионного соединения, т. е. длина участка волокна, погруженного в полимер.

Использование этой формулы предполагает равномерное распределение напряжений на границе раздела. Однако если адгезионная прочность измеряется при температурах ниже температуры стеклования T_c матрицы (полимера), это предположение заведомо не выполняется. Как было показано в предыдущих главах, неравномерность распределения сдвиговых (касательных) напряжений вдоль границы раздела проявляется в зависимости измеряемых значений адгезионной прочности от размера соединений. Если для определения адгезионной прочности использовать волокна постоянного диаметра, то размер соединения определяется длиной l участка волокна, погруженного в слой полимера (матрицы). В этом случае при температурах ниже температуры стеклования полимера адгезионная прочность τ монотонно и нелинейно уменьшается с увеличением длины l или, соответственно, площади S , $\tau = \tau(S) = \tau(l)$ (см. рис. 4.1–4.3).

Такой характер зависимости τ от S типичен. Он наблюдается для волокон любого диаметра, любой химической природы, любой прочности при их взаимодействии как с сетчатыми, так и с линейными полимерными матрицами. При этом не имеет принципиального значения, в каком из вариантов используется метод выдёргивания. Для примера на рис. 4.1–4.3 приведены кривые τ – S , полученные методом pull-out во всех вариантах при испытании соединений типичных представителей эпоксидных связующих с различными волокнами. Проведённое в последнее время изучение адгезии новых классов полимеров к волокнам для всех без исключения систем подтвердило существование описанной зависимости τ от S .

Из сказанного ясно, что сравнивать прочность границы раздела в соединениях «полимер–волокно» следует на образцах с одинаковой геометрией. Это относительно просто осуществить, если исследуется адгезия различных связующих к волокнам одного диаметра. В этом случае каждой адгезионной паре «полимер–волокно» соответствует одна кривая τ – S : $\tau = \tau(S) = \tau(l)$ при $d = const$. Соединения с одинаковой геометрией — это соединения с одинаковой длиной.

Взаимное расположение кривых τ – S позволяет сравнивать связующие между собой, а значения τ при $S = const$ (или $l = const$) позволяют количественно оценивать (сравнивать) прочность соединений различных пар.

Именно такие сравнения проводились в большинстве случаев во всех предыдущих главах.

Если при измерении прочности границы раздела используются волокна различных диаметров, то измеряемые значения адгезионной прочности τ оказываются не только функцией l , но и функцией d : $\tau = \tau(S) = \tau(l, d)$, а кривые τ – S , полученные при исследовании адгезии одного и того же полимера к волокнам одного химического состава, но разных диаметров d , не совпадают.

Для примера на рис. 4.4 представлены результаты измерений адгезионной прочности в соединениях эпоксиданового связующего ЭДТ-10 со стеклянными волокнами диаметром 9, 13, 22

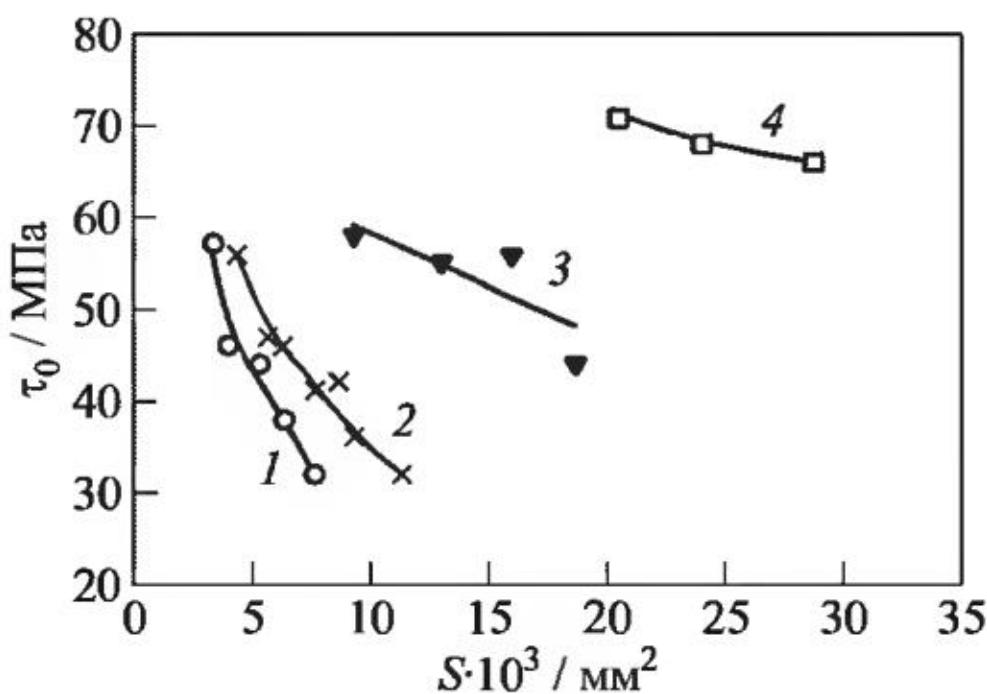


Рис. 4.4 Зависимость прочности границы раздела в соединениях «стеклянное волокно–эпоксидная матрица» от площади соединений. Диаметр волокон: 1 — 9 мкм; 2 — 13; 3 — 22; 4 — 40 мкм

и 40 мкм. Измерения выполнены методом “pull-out” в варианте трёх волокон (см. рис. 4.2). Из рис. 4.4 видно, что адгезионная прочность — убывающая функция площади соединения и при этом функция неоднозначная: при разных d зависимость τ_0-S представляется отрезками 4-х различных кривых.

В опытах, результаты которых приведены на рис. 4.4, соединения разрушались не только по границе раздела — адгезионно, но и когезионно — по волокну. Поэтому на оси ординат отложены средние значения τ_0 , рассчитанные (для каждого узкого интервала ΔS) по формуле $\tau_0 = \tau + \Delta\tau$. О смысле величин τ_0 , τ и $\Delta\tau$ уже говорилось выше.

Данные рис. 4.4 показывают, что одна и та же адгезионная пара характеризуется несколькими кривыми $\tau-S$. При этом возникает вопрос о том, какие образцы можно считать образцами с одинаковой геометрией и как сравнивать между собой прочности межфазных границ соединений «полимер–волокно», если адгезию нужно исследовать к волокнам разных диаметров.

Выше неоднократно отмечалось, что существование масштабного эффекта адгезионной прочности (зависимость τ от геометрических параметров соединений) связано с неравномерностью распределения напряжений, возникающих при приложе-

нии внешней нагрузки (при испытании соединений) и с неравномерностью распределения действующих на границе раздела остаточных напряжений, в первую очередь — термических.

Аналитически распределение остаточных напряжений в соединениях «полимер—волокно» было рассмотрено в [30, 31], где был выполнен упрощённый, претендующий лишь на качественное описание явления, простой сдвиговой анализ. Он показал, что основной источник неравномерности касательных напряжений, действующих на межфазной границе — температурные остаточные напряжения.

При температурах более высоких, чем температура стеклования адгезива T_c , остаточные напряжения могут релаксировать; ниже T_c они практически линейно растут с понижением температуры. Они максимальны на концах соединения (склейки), проходят через ноль в его середине, зависят от размеров образца и представляют собой функцию l/d : $\tau_T = f(l/d)$.

Зависимость напряжений τ_T от безразмерного параметра l/d наводит на мысль о том, что данные об адгезионной прочности следует представлять не как функцию площади соединения S (или его длины l), а как функцию безразмерного отношения l/d .

На рис. 4.5 представлены данные рис. 4.4 в координатах $\tau_0 - l/d$. Для построения графика на рис. 4.5 весь интервал значений l/d был разделён на субинтервалы аналогично тому, как это описано выше для площадей склеек S . Видно, что в предложенных координатах экспериментальные результаты, действительно, удовлетворительно описываются единой кривой. Сопоставление подобных кривых позволяет (в первом приближении) сравнивать адгезионную прочность различных пар.

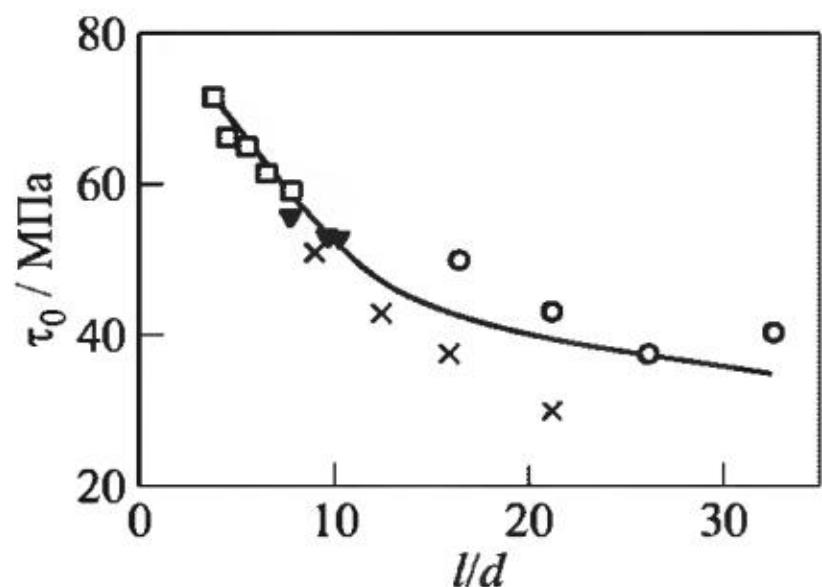


Рис. 4.5 Данные рис. 4.4 в координатах $\tau_0 - l/d$

Кроме того, существование единой кривой $\tau_0 = \tau(l/d)$ наглядно свидетельствует, что основным фактором, определяющим масштабный эффект адгезионной прочности, действительно служат остаточные напряжения.

Таким образом, показано, что результаты, полученные при изучении адгезии полимеров к волокнам различных диаметров, следует сравнивать в координатах $\tau_0 - l/d$. Это открывает возможности для более полного обсуждения экспериментальных данных. (Заметим, что именно таким образом сравнивались в соответствующих случаях результаты в предыдущих главах (см., например, разд. 1.2, табл. 1.1; разд. 3.2.1, табл. 3.1)).

4.2 Использование масштабных зависимостей адгезионной прочности и её дисперсии для изучения процесса разрушения соединений «полимер–волокно»

Как было показано в предыдущих главах, на сегодняшний день известно, как меняется адгезионная прочность соединений «полимер–волокно» при действии самых различных факторов: температуры испытания и скорости нагружения, геометрии образцов, природы окружающей жидкости, температурно-временных условий формирования и др.

Практически все экспериментальные данные получены методом pull-out. При объяснении наблюдаемых закономерностей часто (явно или неявно) используются развитые в [30, 31, 212] представления о том, что разрушение системы «полимер–волокно» начинается тогда, когда сумма всех напряжений, действующих в месте их максимальной концентрации (в очаге разрушения), превосходит некоторый предел, который был назван «локальной адгезионной прочностью» — $\tau_{лок}$. Величина $\tau_{лок}$ определяется только физико-химическим взаимодействием на границе раздела, т. е. природой компонентов соединения и температурно-временными условиями его формирования. Соответственно, значения $\tau_{лок}$ не зависят от геометрии соединения, а также от способа закрепления образца и некоторых других деталей эксперимента. Именно $\tau_{лок}$ характеризует данную взаи-

модействующую пару, в то время как экспериментально измеренное значение адгезионной прочности τ_i (формула (4.1)) характеризует некоторое конкретное соединение этой пары.

В работах [30, 31] было показано, что значение $\tau_{лок}$ можно определить из экспериментальных данных, если известны зависимость τ от S и закон экстраполяции этой зависимости к $S = 0$ (к весьма малым площадям соединения). Вопрос о том, где на границе раздела находится место максимальной концентрации напряжений, был подробно исследован теоретически при анализе масштабного эффекта адгезионной прочности.

Сам эффект и его возможные причины рассматривались во многих работах (см., например, [30–32, 35–46, 92]). Расчёты выполнены на основе различных моделей с различной степенью строгости.

Расчёт напряжений простым приближённым методом (простым сдвиговым анализом), предложенный Коксом [213] и модифицированный Келли и Макмилланом [214], показал, что напряжения сдвига, вызванные приложенной внешней силой F , максимальны у нижнего конца соединения, т. е. у конца, где приложена сила. Было также показано, что термические остаточные напряжения максимальны у обоих концов соединения. Вывод о том, что максимум концентрации напряжений достигается вблизи нагружаемого конца соединения, был сделан и при изучении поля напряжений на межфазной границе методом «промежуточного слоя» [215, 216].

Представления о том, что нижний конец соединения — это действительно та область, с которой начинается разрушение, использовались при объяснении закономерностей, полученных при изучении влияния различных факторов на величину адгезионной прочности, измеряемой методом pull-out. Поэтому любые экспериментальные, пусть косвенные, доказательства правильности этой гипотезы были весьма желательны.

Они были особенно актуальны до тех пор, пока не появились прямые наблюдения процесса возникновения и развития дефектов (трещин) у нагружаемого конца соединений «полимер–волокно».

Таблица 4.1 Адгезия эпоксидного связующего ЭДТ-10 к волокнам. Количество испытанных образцов и размеры соединений

Волокна	Диаметр волокна d , мкм	Средняя разрушающая нагрузка, Н	Количество испытанных образцов	Длина соединений l , мм	Площадь соединений S , мм^2
Стальные	150	500	1269	0,08–2,5	0,03–1,2
Борные	135	370	334	0,1–1,4	0,04–0,6

Такие наблюдения в камере электронного микроскопа были выполнены в работах [217, 218]. Они будут рассмотрены в следующем разделе.

Косвенные экспериментальные доказательства правильности описанной картины разрушения соединений «полимер–волокно» были приведены в [219, 220]. В них предложен новый подход к проблеме разрушения таких соединений, основанный на анализе масштабных зависимостей измеряемых значений адгезионной прочности и её дисперсии.

Подход был продемонстрирован при исследовании адгезии эпоксидного связующего ЭДТ-10 к стальной проволоке и борным волокнам. Метод изготовления соединений описан ранее [30, 31] (см. приложение П1). Сведения о размерах соединений и количестве испытанных образцов приведены в табл. 4.1.

Используемые в опытах в качестве субстратов стальная проволока и волокна бора обладают практически постоянным диаметром. Поэтому площадь соединений S изменялась за счёт длины l адгезионного соединения (за счёт разного количества жидкого связующего, заливаемого в чашечки при формировании образцов). Соединения отверждались при $160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Такой режим обеспечивает максимально возможную глубину отверждения, что (при прочих равных условиях) способствует получению соединений с высокими и хорошо воспроизводимыми значениями прочности границы раздела.

Для построения масштабных зависимостей разрушающей силы $F = F(S)$, прочности $\tau = \tau(S)$ и дисперсии $D = D(S)$

весь интервал площадей был разделён на субинтервалы, каждый площадью $0,1 \text{ мм}^2$. Заметим, что именно интервал шириной $0,1 \text{ мм}^2$ обычно используется нами при обработке результатов, полученных при исследовании адгезии полимеров к волокнам диаметром 100–200 мкм (см., например, [30, 31, 33]).

В соответствии с делением всего интервала площадей на узкие интервалы для нумерации испытываемых образцов использовали 2 индекса: один из них — m — обозначал номер интервала, другой — i — номер образца, площадь которого попадала в m -тый интервал. Для каждого интервала ΔS_m рассчитывалось среднее значение разрушающей нагрузки \bar{F}_m , адгезионной прочности $\bar{\tau}_m$ и абсолютной дисперсии D_m :

$$\begin{aligned}\bar{F}_m &= \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} F_i; \\ \bar{\tau}_m &= \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^{N_m} \tau_i;\end{aligned}\quad (4.3)$$

$$D_m = \frac{1}{N_m - 1} \sum_{i=1}^{N_m} (\bar{\tau}_m - \tau_{m,i})^2. \quad (4.4)$$

Точность определения дисперсии ΔD_m рассчитывалась по формуле:

$$\Delta D_m = \sqrt{\frac{1}{N_m - 4} (M_{4m} - D_m^2)}, \quad (4.5)$$

где $M_{4m} = (1/N_m) \sum_{i=1}^{N_m} (\bar{\tau}_m - \tau_{m,i})^4$ (см., например, [221]). Источник ошибки ΔD в конечности числа испытанных образцов.

При построении кривых $\bar{F}_m - S$, $\bar{\tau}_m - S$ и $D_m - S$ значения \bar{F}_m , $\bar{\tau}_m$ и D_m относились к середине интервала ΔS_m .

Для анализа масштабной зависимости адгезионной прочности и её дисперсии необходимо, в максимально широких пределах варьировать площадь соединения. Для этого нужно готовить и испытывать большое количество образцов, так как,

чтобы иметь возможность рассчитать значение D_m с достаточной точностью, необходимо, чтобы в каждый интервал ΔS_m попадало не менее нескольких десятков образцов. Поэтому весьма желательно использовать для измерений систему, в которой все образцы разрушаются по границе раздела (адгезионно) и в которой отсутствуют образцы, разрушающиеся по волокну и (или) по адгезиву (когезионно).

Желательно также использовать соединения с хорошо сформированной границей раздела, что позволяет получать от опыта к опыту хорошо воспроизводимые результаты. Как сказано выше, выполнение последнего условия обеспечил режим, использованный для отверждения соединений. Именно поэтому в качестве основного субстрата была использована высокопрочная стальная проволока. Нагрузка, необходимая для разрушения этой проволоки, выше, чем средняя разрушающая нагрузка других волокон того же диаметра, например борных, карбидокремниевых, стеклянных (см. табл. 4.1). Поэтому соединения со стальной проволокой, которые при нагружении разрушаются по межфазной границе, могут иметь максимально широкий диапазон площадей (по сравнению с соединениями того же адгезива с другими субстратами). Кроме того, малая дисперсия прочности использованной проволоки и высокая стабильность значений её диаметра вдоль длины способствуют хорошей воспроизводимости результатов.

В данных опытах все испытанные соединения связующего ЭДТ-10 со стальной проволокой разрушились адгезионно. Когезионного разрушения образцов (по проволоке) не наблюдалось.

Выбор интервала разбиения ΔS_m

Так как адгезионная прочность зависит от площади соединения $\tau = \tau(S)$, то и значения дисперсии D , и точность её определения могут зависеть от величины интервала ΔS , в котором проводилось усреднение. Соответственно, этот интервал должен быть выбран так, чтобы его изменение не приводило бы к заметному уменьшению точности определения дисперсии.

При бесконечном числе образцов уменьшение интервала разбиения должно вести к повышению точности определения дисперсии, так как при этом уменьшается разброс значений τ_i относительно среднего значения $\bar{\tau}_m$ в интервале. Однако в реальных опытах уменьшение интервала ΔS может вести как к повышению, так и к понижению точности определения дисперсии D_m . Повышение точности опять-таки связано с уменьшением разброса значений τ_i относительно $\bar{\tau}_m$. Однако при конечном числе образцов уменьшение ΔS_m ведёт к уменьшению числа образцов, используемых для расчёта среднего значения D_m в интервале, а это может привести к уменьшению точности определения D_m .

Чтобы проверить, насколько удачно выбран интервал разбиения в описываемом опыте, и оценить, как скажется уменьшение этого интервала на величине дисперсии и точности её определения, было исследовано, как меняются величины D_τ и ΔD_τ при делении выбранного интервала ΔS на две части.

Пусть $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{N-1}, \tau_N, \tau_{N+1}, \dots, \tau_{2N}$ — значения адгезионной прочности в некотором интервале ΔS (символ m для простоты опускаем); среднее значение адгезионной прочности в этом интервале:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{2N} \tau_i. \quad (4.6)$$

Разделим этот интервал на две части ΔS_1 и ΔS_2 так, чтобы в каждую из них попадало одинаковое число образцов N . Средние значения адгезионной прочности в каждом из новых интервалов равны:

$$\bar{\tau}_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i; \quad \bar{\tau}_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=N+1}^{2N} \tau_i,$$

а значения дисперсий величин $\bar{\tau}_1$ и $\bar{\tau}_2$ равны, соответственно:

$$D_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{\tau}_1 - \tau_i)^2; \quad D_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=N+1}^{2N} (\bar{\tau}_2 - \tau_i)^2.$$

(Для простоты расчёта мы пользовались смешённой оценкой величины дисперсии. При достаточно большом числе образцов она практически совпадает с величиной несмешённой оценки [221].)

Обозначив

$$\bar{\tau}_1 - \bar{\tau}_2 = 2\Delta\tau$$

и учтя, что

$$\bar{\tau}_1 + \bar{\tau}_2 = 2\bar{\tau}$$

(см. уравнение (4.6)), имеем:

$$\bar{\tau}_1 = \bar{\tau} + \Delta\tau; \quad (4.7)$$

$$\bar{\tau}_2 = \bar{\tau} - \Delta\tau. \quad (4.8)$$

Подставив значения $\bar{\tau}_1$ и $\bar{\tau}_2$, выраженные формулами (4.7) и (4.8), в выражения дисперсий D_1 и D_2 и проведя простые вычисления, получим:

$$D_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{\tau}_1 - \tau_i)^2 + (\Delta\tau)^2; \quad (4.9)$$

$$D_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=N+1}^{2N} (\bar{\tau}_2 - \tau_i)^2 + (\Delta\tau)^2. \quad (4.10)$$

Выразим значение дисперсии D в первоначальном интервале ΔS (до разбиения) через дисперсии D_1 и D_2 в интервалах ΔS_1 и ΔS_2 (после разбиения):

$$D = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^{2N} (\bar{\tau} - \tau_i)^2.$$

Используя (4.9), (4.10) и (4.7), (4.8), имеем:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (\bar{\tau}_1 - \tau_i)^2 + \frac{1}{2N} \sum_{i=N+1}^{2N} (\bar{\tau}_2 - \tau_i)^2 = \\ &= \frac{D_1 + D_2}{2} + (\Delta\tau)^2. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Величина $(\Delta\tau)^2$ характеризует ту часть дисперсии, которая связана с зависимостью τ от S . Разбиение интервала ΔS на более узкие интервалы можно считать целесообразным, если дисперсия значений τ в каждом из вновь образуемых интервалов не превосходит дисперсии в первоначальном интервале ΔS (в интервале, который делят).

Из выражения (4.11) следует, что когда величина $(\Delta\tau)^2$ мала по сравнению с D :

$$(\Delta\tau)^2 \ll D, \quad (4.12)$$

то

$$D \approx \frac{D_1 + D_2}{2}.$$

Это значит, что разбиение на меньшие интервалы не меняет значения дисперсии и, соответственно, дальнейшее разбиение не имеет смысла, так как не ведёт к уточнению определения D . Другими словами, использование первоначально избранного интервала разбиения ΔS не вносит сколько-нибудь существенной

Таблица 4.2 К выбору интервала разбиения ΔS

S , мм ²	N	$\bar{\tau}$, МПа	$\Delta\tau$, МПа	D , МПа ²	$D - \frac{D_1 + D_2}{2}$, МПа ²	ΔD , МПа ²	$(\Delta\tau)^2$, МПа ²	$\frac{(\Delta\tau)^2}{D} \cdot 10^3$
0,3–0,4	150	63,7	0,75	72	3	9	0,56	8
0,3–0,35	73	64,3		79				
0,35–0,4	77	62,8		58				
0,4–0,5	173	60,2	0,85	72	-8	9	0,72	12
0,4–0,45	85	61,5		86				
0,45–0,5	88	59,8		73				
0,7–0,8	87	47,8	4,0	99	16	14	16	166
0,7–0,75	43	51,9		68				
0,75–0,8	44	43,8		99				
0,9–1,0	65	41,1	3,2	64	10	10	10,6	166
0,9–0,95	33	44,3		38				
0,95–1,0	32	37,8		70				

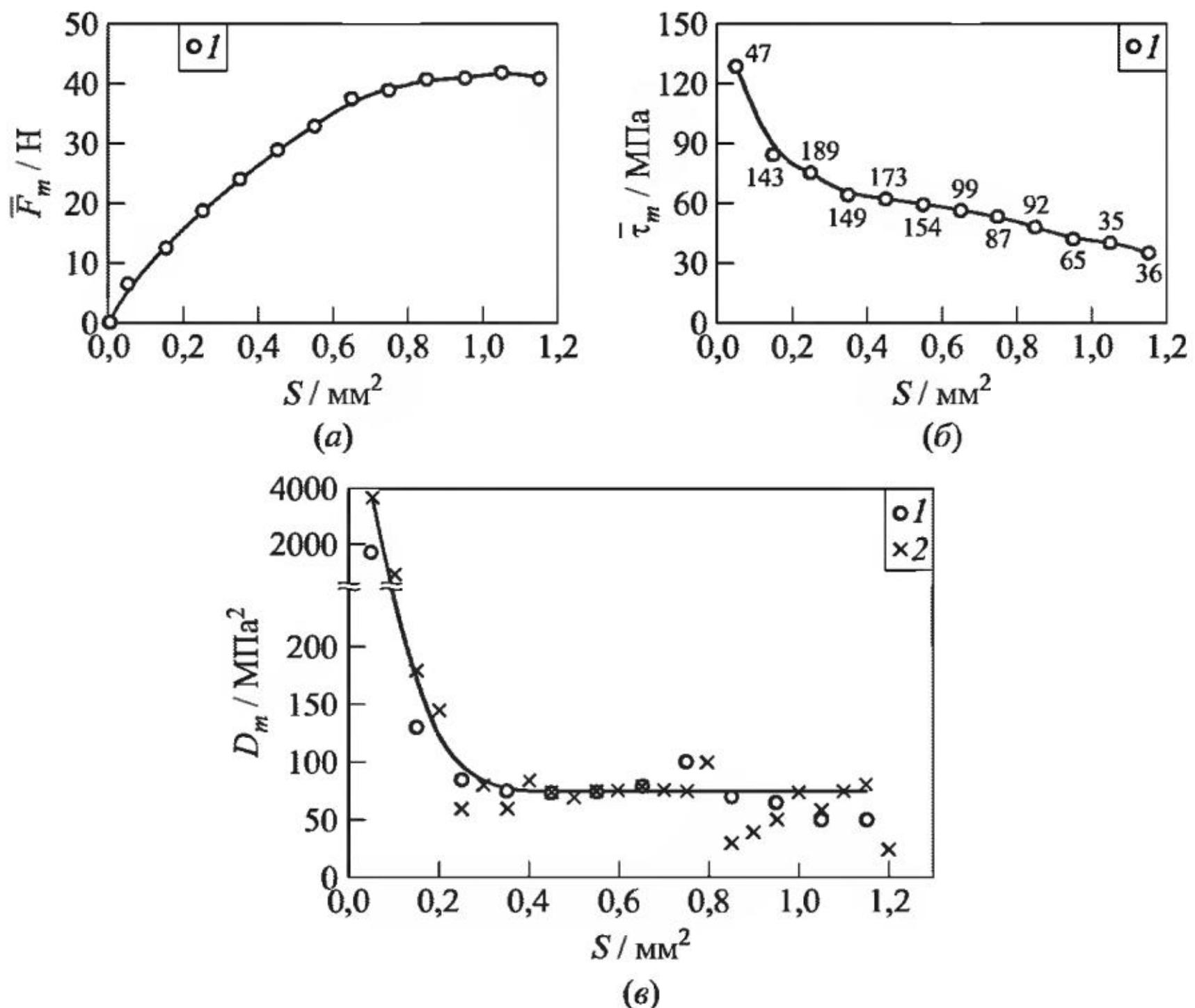


Рис. 4.6 Зависимость разрушающей силы F (а), сдвиговой адгезионной прочности τ (б) и дисперсии адгезионной прочности D ($n = 1269$) (в) от площади соединения S для системы «связующее ЭДТ-10 – стальная проволока ($d = 150$ мкм)»: 1 — $\Delta S = 0,1$ мм²; 2 — $\Delta S = 0,05$ мм². Объяснения в тексте

погрешности в значение дисперсии D . Поэтому условие (4.12) может быть использовано для оценки правильности выбора интервала разбиения. Это условие — математическое выражение критерия разбиения. Примеры выбора интервала разбиения представлены в табл. 4.2.

На рис. 4.6 показаны масштабные зависимости, полученные при изучении адгезии связующего ЭДТ-10 к стальным (наиболее прочным) волокнам. Цифры у точек на кривой $\bar{\tau}_m - S$ обозна-

чают число образцов, в результате усреднения прочностей которых получено данное значение адгезионной прочности. Видно, что кривые $\bar{F}_m - S$ и $\bar{\tau}_m - S$ вполне типичны. При широком варьировании S сила, необходимая для разрушения образца, и сдвиговая адгезионная прочность оказываются нелинейными функциями площади соединений. Чем больше интервал площадей, в котором измеряется адгезионная прочность, тем более отчётливо выражена нелинейность. Значения τ и F у соединений больших и малых размеров отличаются в 3–4 раза. Следует отметить, что если интервал изменения площадей невелик, то нелинейность τ и F выражена слабо. В этом случае зависимость F от S может быть аппроксимирована отрезками прямой линии, а значения τ , соответственно, можно считать постоянными. Именно так часто обстоит дело при определении адгезии полимерных связующих к тонким (диаметром 7–20 мкм) волокнам — углеродным, стеклянным, полимерным (см. рис. 4.6, б), и, видимо, поэтому авторы иногда говорят о постоянных и независящих от площади соединения значениях адгезионной прочности.

На рис. 4.6, в показано, как меняется при изменении площади соединения дисперсия адгезионной прочности. Значения D в каждом интервале S_m рассчитаны по формуле (4.4). Видно, что, за исключением дисперсий, относящихся к соединениям весьма малых размеров ($l/d \leq 2\text{--}3$), значения D_m при изменении площади S (длины l) практически не меняются.

На рис. 4.6, в крестиками показаны значения дисперсий, полученных для случая, когда интервал разбиения ΔS_m равен не 0,1, а 0,05 мм^2 . Точки хорошо ложатся на кривые $D_m - S$, построенные при первоначальном разбиении. Совпадение тем лучше, чем больше образцов испытано в данном интервале (чем больше выборка). То же подтверждает проверка по критерию (4.12).

Некоторые величины, использованные для расчёта, приведены в табл. 4.2. Видно, что значение $(\Delta\tau_m)^2$ много меньше, чем значения дисперсии D_m . И опять-таки: при большом числе образцов в интервалах площадей $\Delta S = (0,3\text{--}0,4) \text{ мм}^2$ и $\Delta S =$

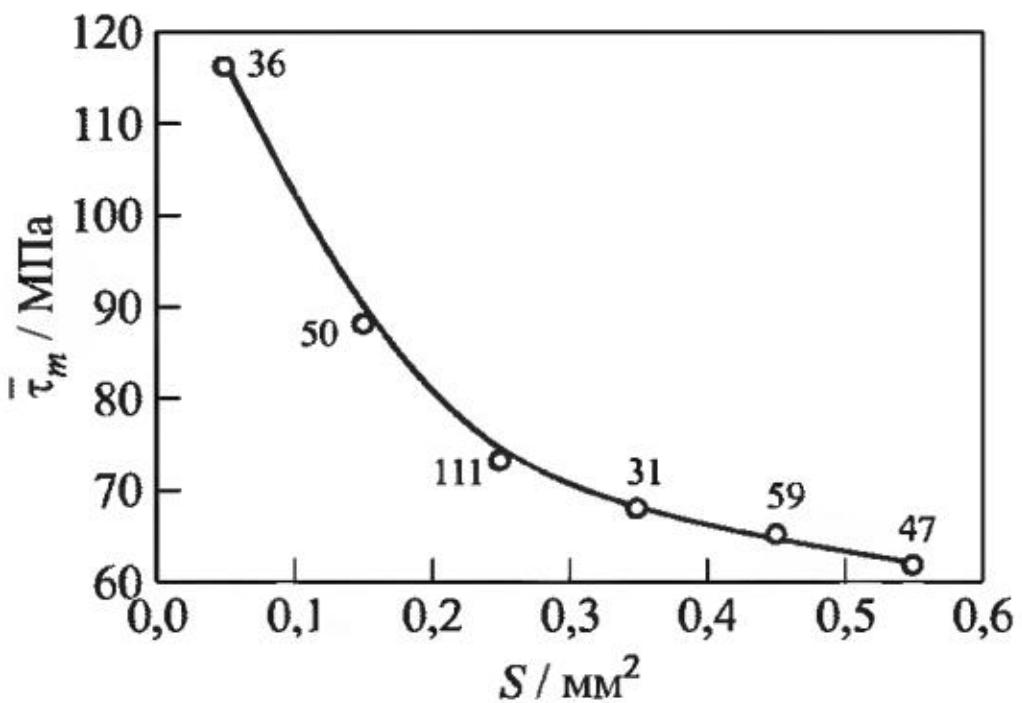


Рис. 4.7 Зависимость адгезионной прочности $\bar{\tau}_m$ от площади контакта S для соединений связующего ЭДТ-10 с борными волокнами ($d = 135$ мкм). Цифры около точек показывают число образцов, которые были испытаны в данном интервале ΔS_m

$= (0,4\text{--}0,5) \text{ мм}^2$ отношение $(\Delta\tau_m)^2/D_m$ составляет несколько тысячных, а при относительно небольших их количествах в интервале $S = (0,9\text{--}1,0) \text{ мм}^2$ оно увеличивается в 15–20 раз.

Из формулы (4.11) следует, что разность $D - (D_1 + D_2)/2$ всегда положительна. Однако данные в табл. 4.2 показывают, что в интервале $\Delta S = (0,4\text{--}0,5) \text{ мм}^2$ эта разность отрицательна. По всей видимости, это связано с разбросом в определении значений D_m . Некоторые значения ΔD_m , рассчитанные по формуле (4.5), приведены в той же табл. 4.2. Ясно, что значения ΔD и $D - (D_1 + D_2)/2$ во всех случаях достаточно близки.

Таким образом, выбранный при обработке результатов способ разбиения площадей адгезионных соединений на интервалы $\Delta S_m = 0,1 \text{ мм}^2$ не вносит сколько-нибудь существенной погрешности в определение дисперсии D , т. е. выбран правильно.

Масштабные зависимости адгезионной прочности и её дисперсии для соединений того же связующего ЭДТ-10 с волокнами бора приведены на рис. 4.7 и 4.8.

Рисунок 4.7 показывает, что прочность границы раздела в этих соединениях весьма высока: она ничуть не уступает таковой в соединениях со стальной проволокой. Средняя разруша-

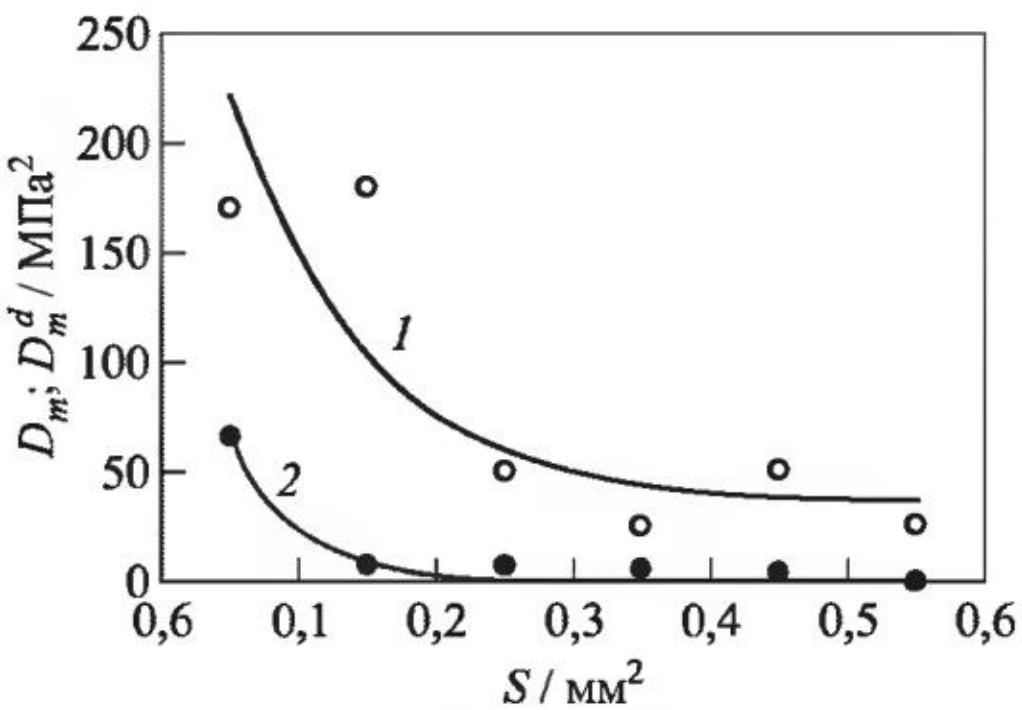


Рис. 4.8 Зависимость дисперсии D_m (1) измеряемых значений адгезионной прочности и дисперсии D_m^d (2), определяемой ошибками приборов, от площади адгезионных соединений для системы, представленной на рис. 4.7. Значения D_m^d рассчитаны по формулам (4.13) и (4.14)

ющая нагрузка для борных волокон меньше, чем для стальных. Соответственно, диапазон площадей исследованных соединений невелик: значения S не превышают $0,6 \text{ mm}^2$. Оказалось, что именно в этом диапазоне количество образцов, разрушившихся когезионно (по волокну), не превышает 5% всего количества исследованных образцов. Как показано ранее [30, 31], при таком соотношении соединений с адгезионным и когезионным характером разрушения при обработке результатов эксперимента можно не принимать во внимание данные о прочности когезионно разрушившихся соединений и использовать для расчёта адгезионной прочности и её дисперсии формулы (4.3) и (4.4). Из рис. 4.7 видно, что кривая $\bar{\tau}_m - S$ также вполне типична: сдвиговая адгезионная прочность монотонно и нелинейно убывает с ростом площади соединения.

Значения дисперсии адгезионной прочности исследуемой системы (см. рис. 4.8), за исключением значений, относящихся к соединениям весьма малых размеров ($S < 0,2 \text{ mm}^2$, $l/d \leq 2-3$), от S практически не зависят, как это наблюдалось и при адгезии ЭДТ-10 к стальной проволоке. Таким образом, характер

масштабных зависимостей дисперсии адгезионной прочности типичного эпоксидианового связующего ЭДТ-10 при адгезии к волокнам различной химической природы — стальным и борным — одинаков. Следует подчеркнуть, что речь идёт об измерении адгезионной прочности в соединениях с высокопрочными волокнами большого диаметра в условиях, когда когезионным разрушением по волокну можно пренебречь.

Нужно отметить, что дисперсии D_m измеряемых значений адгезионной прочности намного превосходят дисперсии D_m^d , обусловленные погрешностями приборов. Это хорошо видно при сопоставлении данных, представленных на рис. 4.8. Значения D_m^d были рассчитаны по формуле:

$$D_m^d = (\delta\bar{\tau}_m)^2, \quad (4.13)$$

где $\delta\bar{\tau}_m$ — относительная ошибка измеряемых значений адгезионной прочности, равная в соответствии с формулами (4.1) и (4.2):

$$\delta\bar{\tau}_m = \delta d + \delta l_m + \delta\bar{F}_m, \quad (4.14)$$

где δd , δl_m , и $\delta\bar{F}_m$ — относительные ошибки при измерении диаметра волокна, длины адгезионного соединения и разрушающей силы соответственно. Второе и третье слагаемые в формуле (4.14) зависят от размеров соединений: при прочих равных условиях значения δl_m и $\delta\bar{F}_m$ монотонно растут при уменьшении l и F , причём особенно резкий рост наблюдается, когда длина соединений l становится сравнимой с диаметром волокна d (при $l/d \approx 2-3$). В этой области приборная ошибка возрастает больше, чем на порядок (см. рис. 4.8). Это одна из причин, из-за которых область малых площадей S не следует использовать при рассмотрении масштабных зависимостей адгезионной прочности и её дисперсии. Вне этой области, т. е. при $l/d \geq 2-3$ ($S > 0,2 \text{ мм}^2$), дисперсия значений $\bar{\tau}_m$, связанная с неточностью используемых приборов, в 10–25 раз меньше, чем дисперсия экспериментально измеряемых значений $\bar{\tau}_m$.

Полученные данные позволяют обсуждать некоторые вопросы, связанные с механизмом процесса разрушения адгезионных соединений полимеров с волокнами.

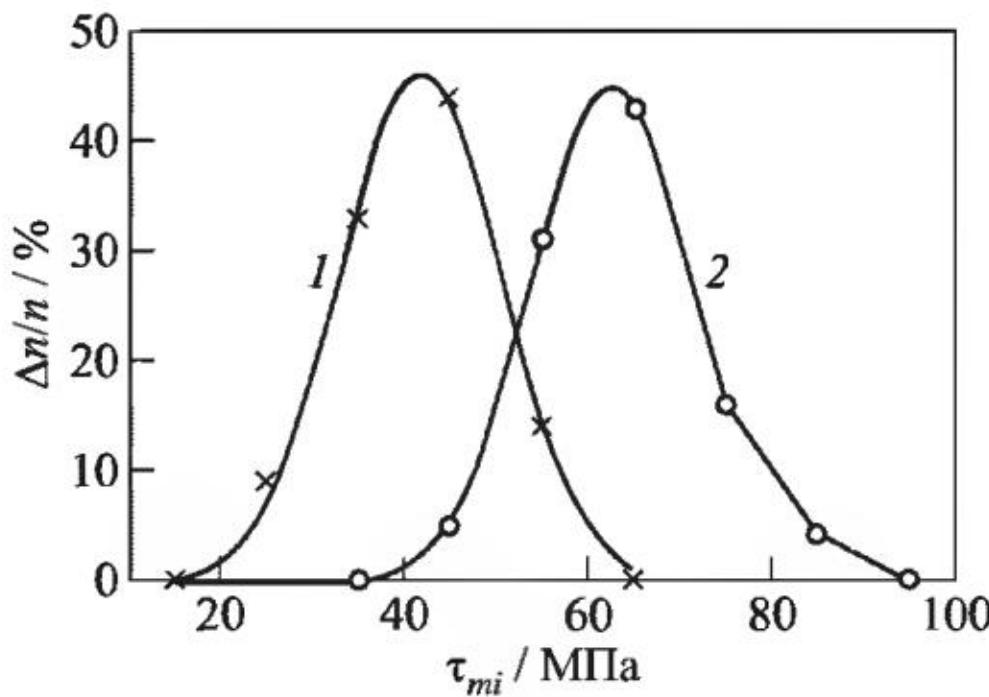


Рис. 4.9 Распределение значений адгезионной прочности в интервалах площадей $S = 0,9\text{--}1,0 \text{ мм}^2$ (1) и $S = 0,3\text{--}0,4 \text{ мм}^2$ (2) для системы «ЭДТ-10 – стальная проволока ($d = 150 \text{ мкм}$)»

Как отмечалось выше, при измерении адгезионной прочности всегда наблюдается дисперсия её значений, причём разброс значений τ_i всегда превосходит погрешности приборов. Из данных, приведённых на рис. 4.6 и 4.7, следует, что разброс значений τ_i может быть связан с имеющимся разбросом площадей соединений S_i . Однако принципиально разбросом площадей он не определяется. Об этом говорит очень малое значение отношения $(\Delta\tau^2)/D$ (см. табл. 4.2), так как именно величина $(\Delta\tau)^2$ отражает ту часть дисперсии адгезионной прочности, которая определяется существованием зависимости $\tau-S$. Об этом же свидетельствует характер кривых распределения значения τ_i в узких интервалах ΔS_m . Вполне чётко выраженное распределение прочности наблюдается даже у образцов, различие длин которых весьма мало. Это хорошо видно на рис. 4.9, где представлены кривые распределения измеряемых значений адгезионной прочности соединений стальных волокон со связующим ЭДТ-10 в интервалах площадей $\Delta S_m = 0,1 \text{ мм}^2$, т. е. соединений, длины которых Δl_m отличаются не более чем на 0,2 мм, т. е. на 1,3 диаметра волокна, адгезию к которому определяют. При этом форма распределения по внешнему виду не отличается от нормальной (Гаусс), и для различных интервалов ΔS_m эти кривые весьма похожи.

Приведённые на рис. 4.9 данные лишний раз показывают, что адгезионная прочность, как и любая прочность, — величина статистическая. Она определяется случайным распределением дефектов, ответственных за разрушение исследуемого объекта. Естественно считать, что это те дефекты, которые расположены в области, где возникают максимальные внешние и внутренние напряжения. Именно они с наибольшей вероятностью становятся опасными при нагружении, и именно в области локализации этих дефектов начинается разрушение.

Соединения полимеров с волокнами отличаются тем, что место расположения очага разрушения в них задано. У всех образцов оно находится вблизи конца соединения (в месте максимальной концентрации напряжений). Этим исследуемые соединения отличаются от образцов с однородным полем напряжений, в которых с увеличением размеров объекта увеличивается вероятность встречи опасного (ответственного за формирование очага разрушения) дефекта, а место расположения этого дефекта, вообще говоря, произвольно.

По концепции, развиваемой в работах [30, 31, 106, 165, 176, 212], разрушение системы «полимер–волокно» начинается тогда, когда сумма всех напряжений, действующих в месте их максимальной концентрации (в очаге разрушения), превосходит некоторый предел, который был назван «локальной адгезионной прочностью» — $\tau_{\text{лок}}$.

Сказанное можно записать в виде:

$$\tau_{mi} + \tau_R = \tau_{\text{лок}}{}_{mi}. \quad (4.15)$$

Здесь τ_{mi} — экспериментально измеренное значение адгезионной прочности, рассчитанное по формуле (4.1); $\tau_{\text{лок}}{}_{mi}$ — значение локальной адгезионной прочности данного образца, о которой говорилось выше; τ_R — все остальные напряжения, действующие вблизи конца соединения, прежде всего — термические остаточные напряжения.

(По своему смыслу значение локальной адгезионной прочности не зависит от номера интервала m ; появление индекса m

в формуле (4.15) связано с принятой здесь нумерацией образцов.)

Уравнение (4.15) — уравнение линейное. Поэтому из него следует, что дисперсия экспериментально измеряемых значений адгезионной прочности определяется дисперсией локальной адгезионной прочности $D_{\tau \text{лок}}$ и дисперсией остаточных напряжений.

Напряжения τ_R зависят от макроскопических — механических и тепловых — свойств компонентов соединений, таких как модули упругости, коэффициенты линейного расширения, коэффициенты Пуассона и пр. Дисперсия этих макроскопических величин не связана с распределением дефектов на границе раздела и поэтому, по крайней мере в образцах, приготовленных из одной партии материалов при одних и тех же условиях отверждения, не должна быть сколько-нибудь заметной. Соответственно, в первом приближении ею можно пренебречь. Тогда из уравнения (4.15) следует, что наблюдаемая дисперсия экспериментально измеренных значений адгезионной прочности D_m определяется величиной $D_{\tau \text{лок}}$:

$$D_m = D_{\tau \text{лок}}. \quad (4.16)$$

Дисперсия значений $D_{\tau \text{лок}}$ определяется распределением дефектов на границе раздела в области концентрации напряжений вблизи конца соединения. Это распределение возникает в процессе образования соединения. Оно не может зависеть от его размера, так как установление связей на границе раздела у конца соединения не зависит от их установления в других местах. Естественно поэтому, что величина абсолютной дисперсии D_m значений адгезионной прочности $\bar{\tau}_m$ не должна сколько-нибудь заметно зависеть от размеров соединения. Это и наблюдалось на опыте (см. рис. 4.6, в и 4.8).

В рассуждениях, на которых основано уравнение (4.16), подразумевалось, что область, где формируется очаг разрушения (поверхность границы раздела около нагруженного конца волокна), мала по сравнению со всей площадью соединения S . Зависимость D от S в области малых длин (площадей) соединений

(см. рис. 4.6, в и 4.8) следует, видимо, объяснить нарушением этого условия. Это ещё один довод в пользу того, что при исследовании масштабной зависимости адгезионной прочности и её дисперсии область малых S следует исключать из рассмотрения. Данные, приведённые на рис. 4.6, в и 4.8, показывают, что протяжённость области, в которой формируется очаг разрушения, сравнима с диаметром волокна.

Из уравнения (4.16) следует, что распределения экспериментальных значений адгезионной прочности относительно их среднего (т. е. распределение величины $\Delta\tau_{mi} = \bar{\tau}_m - \tau_{mi}$), построенные для разных интервалов измерения ΔS_m , должны совпадать.

Действительно, записав

$$\bar{\tau}_m = \bar{\tau}_{\text{лок}} - \bar{\tau}_R; \quad \tau_{mi} = \tau_{\text{лок} mi} - \tau_{R mi}$$

и вычтя одно уравнение из другого, имеем:

$$\Delta\tau_{mi} = \bar{\tau}_m - \tau_{mi} = \bar{\tau}_{\text{лок}} - \tau_{\text{лок} mi}. \quad (4.17)$$

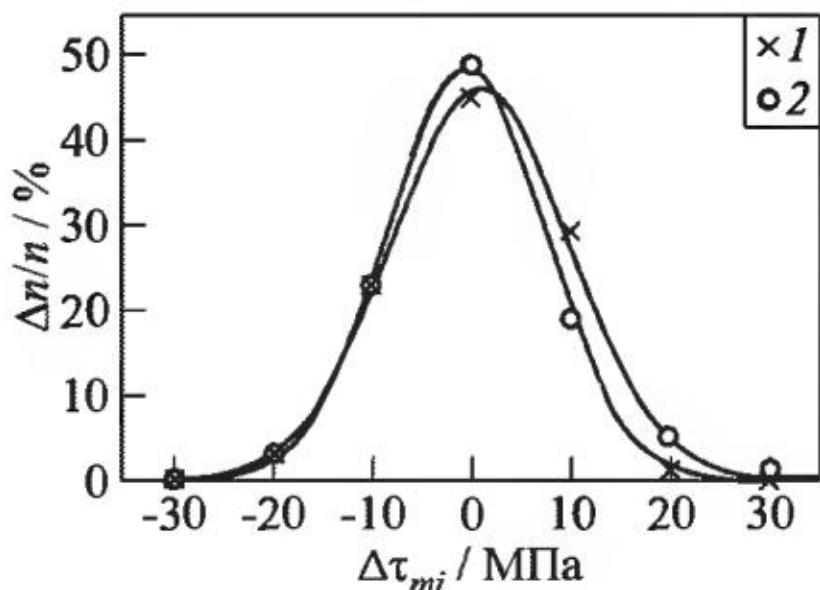
(Здесь учтено, что $\bar{\tau}_R = \tau_{R mi}$.)

Несколько распределений величины $\Delta\tau_{mi}$ представлено на рис. 4.10, а. Они построены для результатов, приведённых на рис. 4.9. Видно, что распределения эти действительно близки.

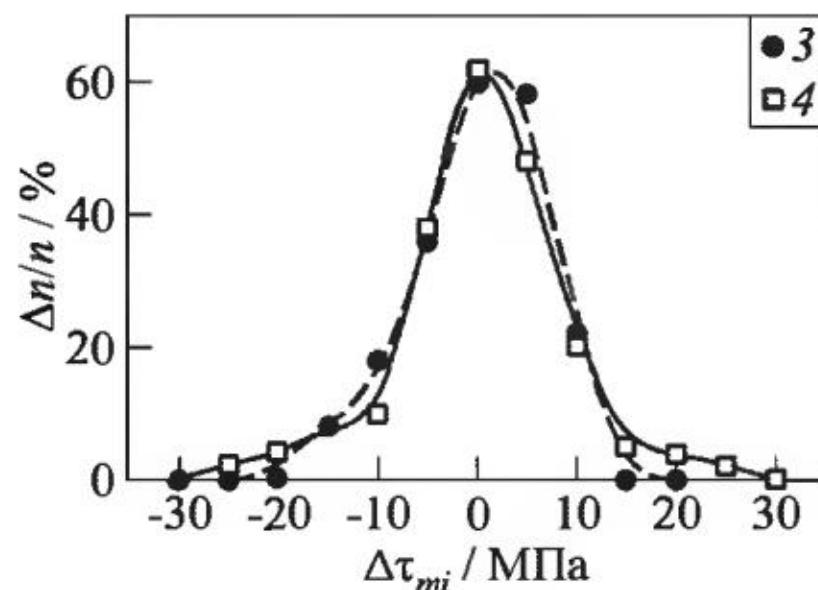
Кривые распределения величин $\Delta\tau_{mi}$, полученные при изучении адгезии того же связующего ЭДТ-10 к борным волокнам, даны на рис. 4.10, б. Видно, что и в этом случае распределения, относящиеся к разным интервалам, мало различимы.

Наблюдаемое совпадение ещё раз свидетельствует в пользу того, что не разные размеры образцов, а статистическая природа адгезионной прочности определяет дисперсию её значений.

Таким образом, независимость значений D от S , а также одинаковый вид кривых распределения $\Delta\tau_{mi}$ (см. формулу (4.17)) для соединений различных размеров экспериментально подтверждают предположение о том, что область вблизи того конца соединения «полимер–волокно», к которому приложена внешняя сила, служит концентратором напряжений, мес-



(a)



(б)

Рис. 4.10 Распределение значений $\Delta\tau_{mi} = \tau_m - \tau_{mi}$ для систем (а) «ЭДТ-10–стальная проволока», $\Delta S = 0,9–1,0 \text{ мм}^2$ (1) и $\Delta S = 0,3–0,4 \text{ мм}^2$ (2) (см. рис. 4.9) и (б) «ЭДТ-10–борное волокно», $\Delta S = 0,5–0,6 \text{ мм}^2$ (3) и $\Delta S = 0,2–0,3 \text{ мм}^2$ (4)

том локализации опасного дефекта, очагом, с которого начинается процесс разрушения границы раздела. Одинаковый вид кривых $D-S$ для соединений эпоксидного полимера с волокнами разной химической природы (см. рис. 4.6, в и 4.8) свидетельствует об одинаковом механизме их разрушения.

Эпоксидное связующее ЭДТ-10 — типичный представитель термореактивных матриц. Можно надеяться, что и при адгезии других термореактивных смол к волокнам с высокой поверхностной энергией также будет наблюдаться независимость дисперсии адгезионной прочности от размеров соединения, т. е. вывод о локализации очага разрушения у того конца образца, к которому приложена внешняя сила, — достаточно общий, он справедлив для широкого круга пар.

4.3 Электронно-микроскопическое исследование возникновения и развития трещин на границе раздела «связующее–волокно»

Опыты, в которых на электронно-микроскопическом уровне исследуется кинетика зарождения и распространения трещин,

ответственных за разрушение границы раздела, до последнего времени отсутствовали. Между тем, как об этом говорилось в разд. 4.2, прямое экспериментальное изучение появления и роста трещин на межфазной границе позволяет проверить имеющееся во многих работах представление о том, что исходная трещина появляется у нагружаемого внешней силой конца соединения, в месте максимальной концентрации напряжений, а также яснее представить процессы, происходящие при разрушении композитов. Отсутствие упомянутых данных связано с трудностью постановки соответствующих опытов.

В работах [217, 218] была предпринята попытка наблюдения за процессом разрушения границы соединения «волокно–матрица», нагружаемого непосредственно в камере растрового электронного микроскопа (РЭМ). Склейка содержала полигетероариленовое органическое волокно СВМ диаметром 13–14 мкм и эпоксидное связующее ЭДТ-10. Образцы были изготовлены по методу трёх волокон (см. рис. 4.2).

На рис. 4.11, *a* показана схема нагружения образца в камере электронного микроскопа, а на рис. 4.11, *б* — устройство для нагружения. Предложенная конструкция позволяет наблюдать образец, поворачивая его вокруг оси нагружения на 360°. Детали методики описаны в работах [222, 223].

Образец нагружался в камере РЭМ при постоянной скорости увеличения нагрузки. Аналогичная схема нагружения используется в адгезиометрах [30, 31].

В видеосигнал РЭМ добавлялся счёт кадровых импульсов. Наблюдаемый процесс записывался на видеомагнитофон для последующего анализа.

Рисунок 4.12 хорошо иллюстрирует тот факт, что трещины, возникающие на границе раздела, малодоступны для наблюдения: то, что происходит на границе раздела, скрыто слоем связующего.

На рис. 4.12, *a* показан исследуемый образец. Два стеклянных волокна диаметром 100 мкм определяют длину склейки. Волокно СВМ диаметром 13,6 мкм, адгезия к которому исследуется, вклеено между толстыми волокнами. На рис. 4.12, *в*

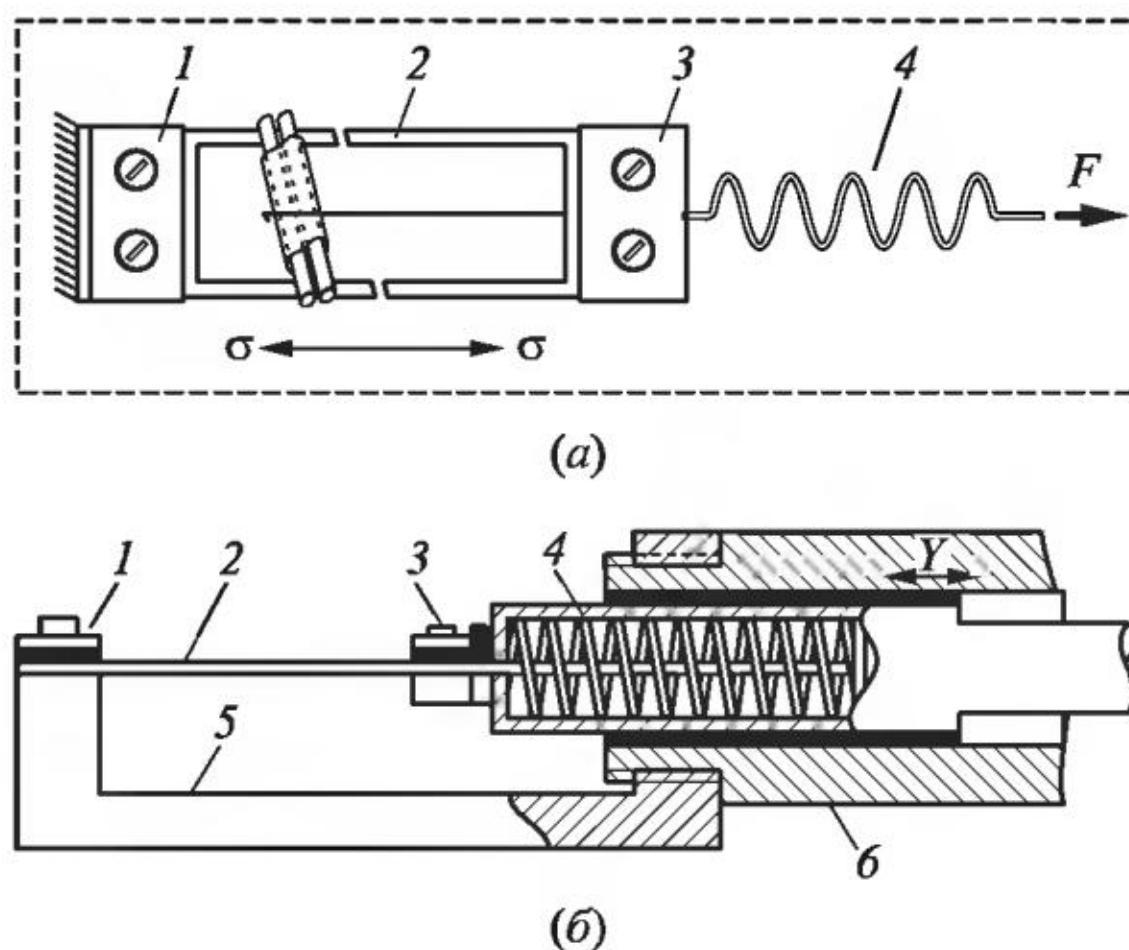


Рис. 4.11 Схемы нагружения образца (а) и нагружающего устройства (б): 1 — неподвижный зажим нагружающего устройства; 2 — исследуемый образец; 3 — подвижный зажим нагружающего устройства; 4 — пружина, задающая усилие; 5 и 6 — детали корпуса

при большем увеличении показан небольшой мениск, образуемый адгезивом у конца адгезионного соединения.

На рис. 4.13 приведены 6 характерных кадров видеозаписи последовательного развития кольцевой трещины в мениске у тонкого волокна при большем увеличении. Это наблюдение наглядно показывает, что исходная трещина появляется у нагружаемого внешней силой конца соединения, где концентрация напряжений максимальна.

В данном эксперименте с момента возникновения и до конца развития кольцевой трещины прошло около 2 с. Еще около 2 с продолжалось расширение трещины вдоль волокна и окончательное выдергивание волокна.

Прочность границы раздела исследуемой пары весьма высока. Это отражено в табл. 4.3. Для сравнения в таблице приведены адгезионные прочности ещё двух пар. Одно соединение образуется при взаимодействии того же эпоксидианового



(а)



(б)



(в)

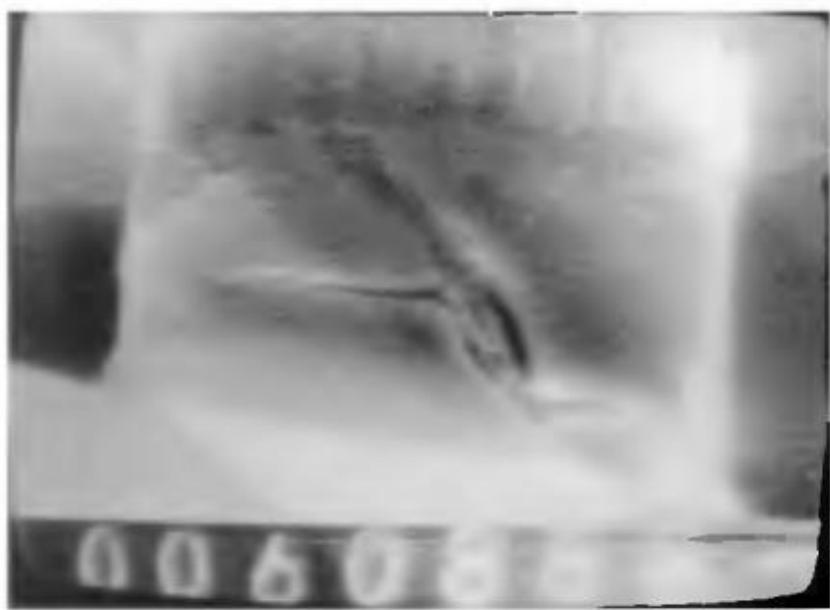
Рис. 4.12 Вид исследуемого образца при изучении в камере РЭМ (до нагружения) (а) и при нагружении в камере РЭМ (б, в) при среднем увеличении

связующего ЭДТ-10 с полигетероариленовым волокном Кевлар американской фирмы Дюпон. Другая пара образована связующим ЭДТ-10 с бесщелочным стеклянным волокном, аналогом стекла «Е». Видно, что при одинаковых размерах соединений прочность сцепления в исследуемой системе заметно (примерно на 30%) выше, чем в двух других.

На рис. 4.14, а слева показан конец волокна СВМ после описанного испытания. Видна кольцевая часть мениска, оставшаяся на волокне. Чистая, вырванная из склейки часть говорит об адгезионном характере разрушения. На рис. 4.14, б наблюдается чистое отверстие в склейке после испытания. Следует отметить, что после адгезионного разрушения соединений круг-



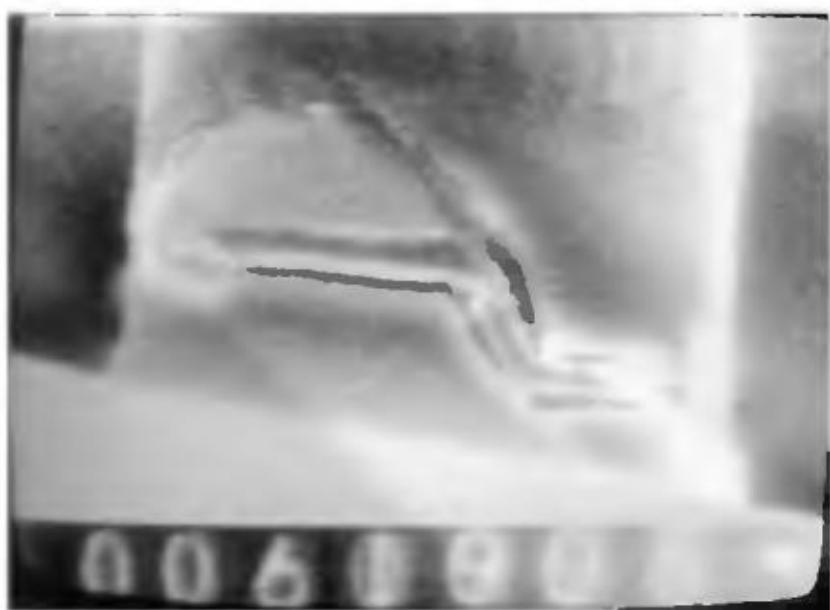
(а)



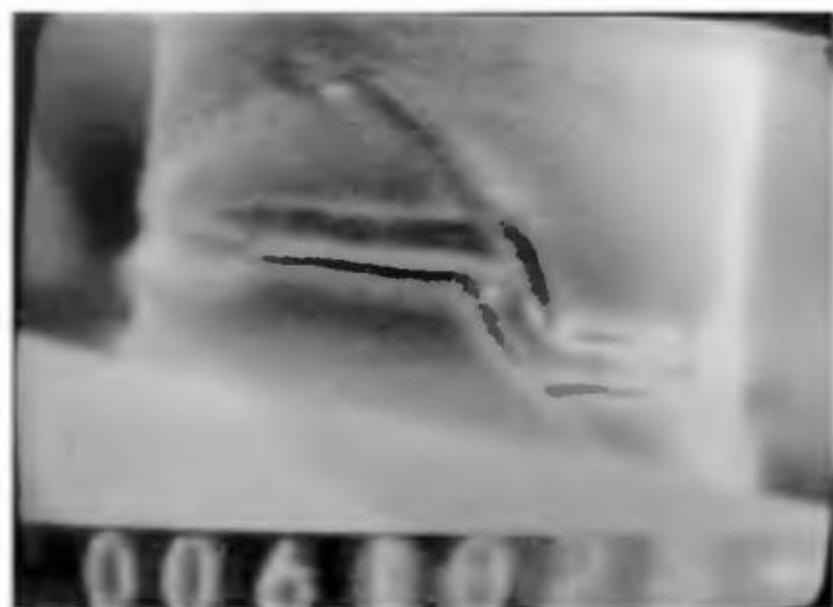
(б)



(в)



(г)



(д)



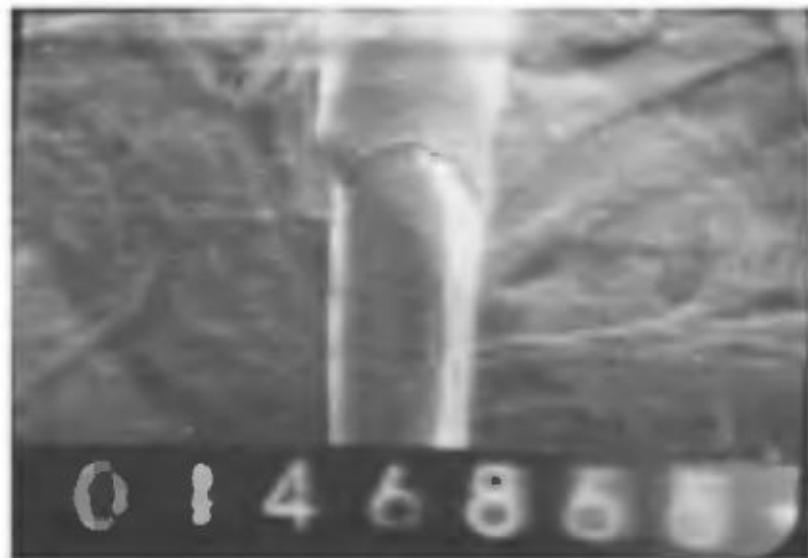
(е)

Рис. 4.13 Характерные кадры видеозаписи последовательного развития кольцевой трещины в мениске у тонкого волокна

Таблица 4.3 Адгезионная прочность при взаимодействии эпоксидного связующего ЭДТ-10 с органическими и стеклянными волокнами диаметром 13–13,5 мкм ($S = 6 \cdot 10^{-3}$ мм²)

Тип волокна	n_τ	n_σ	n	τ_0 , МПа
СВМ	40	52	92	57,0
Стекло	129	157	286	43,0
Кевлар	39	60	99	44,0

Замечания: n_τ — число образцов, разрушившихся адгезионно; n_σ — число образцов, разрушившихся когезионно (по волокну); n — общее число испытанных в эксперименте образцов; $\tau_0 = \tau + \Delta\tau$, где $\Delta\tau$ — поправка, связанная с наличием образцов, разрушившихся когезионно.



(a)

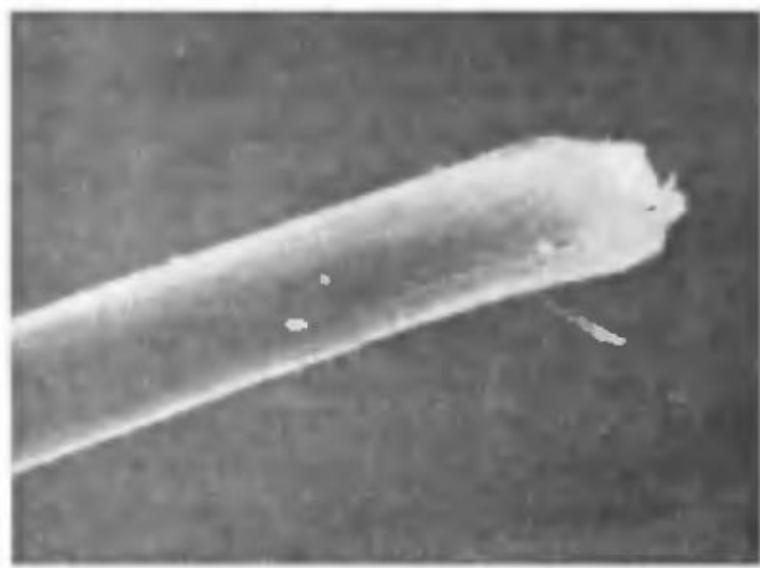
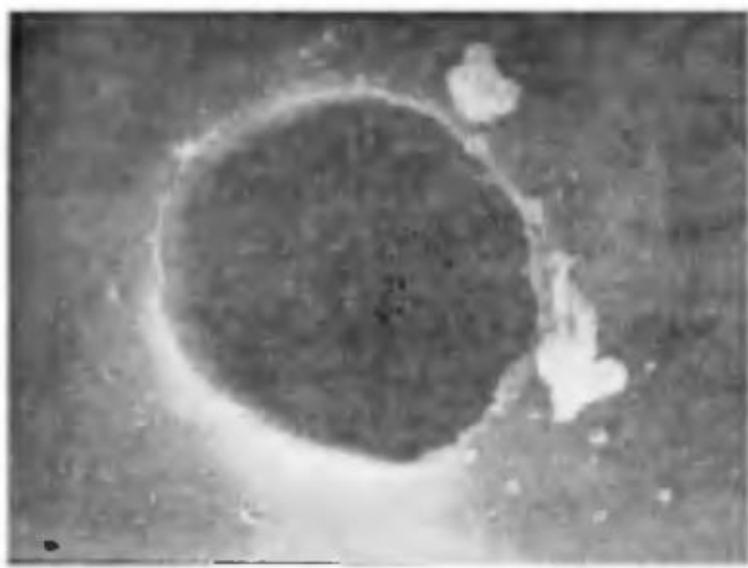


(б)

Рис. 4.14 Конец волокна СВМ (а) и чистое отверстие в склейке после испытания (б)

лое, с ровными краями, отверстие в адгезиве наблюдается не всегда. Оно типично при разрушении соединений полимеров с теми волокнами, в которые невозможна диффузия полимера.

Такие соединения образуются со стеклянными, базальтовыми, металлическими, углеродными и другими аналогичными волокнами. Используемое в работе высокопрочное, высокомодульное полимерное волокно СВМ состоит из фибрилл, слабо связанных между собой в поперечном направлении. В процессе формирования соединения компоненты связующего могут диф-



(а)



(б)

Рис. 4.15 Характер разрушения адгезионных соединений: (а) чистое адгезионное разрушение в склейке; (б) «метёлка» волокна и «усы» в отверстии условного адгезионного разрушения [45]

функционировать в такое волокно, поэтому связующее взаимодействует с волокном не только по границе раздела, но и в объёме. В результате после разрушения соединений встречаются образцы, у которых в адгезиве наблюдается круглое отверстие с торчащими из него «усами». Эти «усы», по всей вероятности, представляют собой группы фибрилл, отщепившихся от волокна. Примеры подобных случаев представлены на рис. 4.15.

Строго говоря, при этом речь должна идти о смешанном разрушении соединений. Однако площадь границы раздела мало меняется при отщеплении поверхностных фибрилл. Следовательно, разрушение подобных образцов можно отнести к адгезионному, но условно.

Таким образом, создание методики нагружения адгезионных соединений «волокно-связующее» непосредственно в камере РЭМ впервые позволило следить за развитием процесса разрушения соединений и исследовать кинетику на электронно-микроскопическом уровне. Обнаружено, что при некотором уровне нагрузки в мениске у конца соединения образуется трещина. Мениск расположен на том конце волокна, где приложена внешняя сила. Трещина за короткое время становится кольцевой. Она расширяется и растёт внутрь склейки, скорее всего из-за роста нагрузки. Тем самым экспериментально показано, что трещина, ответственная за разрушение, возникает в месте максимальной концентрации напряжений.

Вместо послесловия. Развитие работ по адгезии в лаборатории армированных пластиков ИХФ РАН

Все основные результаты, представленные в данной монографии, получены в группе адгезии лаборатории армированных пластиков Отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН. Эта группа была создана заведующей лабораторией Галей Дмитриевной Андреевской в 1959 г. Исследования адгезии к волокнам начаты в том же году Г.Д. Андреевской и её аспиранткой Г.В. Ширяевой, и с тех пор, вот уже 60 лет, изучение адгезии — одно из приоритетных направлений в работе лаборатории.

Интерес к явлениям, происходящим на границе раздела «волокно–полимер», возник в связи с тем, что в жизнь вошли волокнистые композиционные материалы. Очень скоро стало ясно: чтобы создавать такие материалы, направленно регулировать их свойства, предсказывать, как эти свойства будут меняться при действии различных эксплуатационных факторов, необходимо знать не только свойства и закономерности изменения свойств волокон и полимерных матриц, но и свойства (в первую очередь — прочность) границы раздела между ними.

Первая работа, в которой исследовалась адгезионная прочность в соединениях «полимер–волокно», появилась в мировой литературе в 1959 г. Её автор — McGaggy — предложил методику определения прочности сцепления между полимерами и так называемыми «толстыми» волокнами, т.е. волокнами диаметром 100–200 мкм [224]. В то время в качестве армирующих наполнителей использовались только стеклянные волок-

на. Определению адгезии к стеклянным волокнам и была посвящена работа McGarry.

В лаборатории армированных пластиков в это время уже также работали над созданием методики определения прочности сцепления между стеклянным волокном и полимером. Но в отличие от McGarry усилия были направлены на измерение адгезии к поверхности волокон, которые непосредственно использовались при производстве стеклопластиков, т. е. к «тонким» волокнам диаметром 10–20 мкм. Речь шла о том, чтобы «придумать» принцип и сконструировать приспособления, которые позволили бы при образовании соединения обеспечить контакт смолы и волокна на такой малой длине l , чтобы при разрушении этого соединения волокно можно было бы вытянуть из склейки, не разорвав его.

Такая методика была создана (в конструировании принимали участие А. Д. Бернацкий и Э. С. Зеленский). И в 1962–1963 гг. в лаборатории впервые измерили адгезионную прочность в системе «полимер – тонкое волокно», и, соответственно, появились первые публикации об этом [225–227]. Вот с этих пор и надолго лаборатория заняла одно из ведущих мест в изучении адгезии полимеров к волокнам. Основные результаты, полученные с 1960 до 1990 гг., суммированы в монографиях [30, 31].

Все 1960-е гг. — это годы бурного исследования стеклопластиков. В группе адгезии, как и во всём мире, изучали адгезию сетчатых термореактивных связующих (в основном, эпоксидных, фенолоформальдегидных, полиэфирных и кремнийорганических), «чистых» и модифицированных к стеклянным волокнам различного химического состава. Кроме стеклопластиков в 1960-е гг. производили и исследовали базальтопластики и металлокластики. И, соответственно, изучали адгезию к базальтовым волокнам и металлической проволоке. При измерении прочности сцепления с проволокой диаметром $d \geq 100$ мкм использовали модернизированную, приспособленную для изготовления большого количества образцов методику McGarry.

Основное пожелание того времени — повышение прочности границы раздела. Предполагалось, что при этом возрастут

и физико-механические характеристики стеклопластиков. Наша лаборатория работала над созданием композиционных материалов конструкционного назначения, т. е. высокопрочных односторонних композитов. Для таких материалов создание прочной границы раздела было особенно существенно. И нередко к нам обращались с просьбой «повысить адгезию в 2 раза»!!

Изменить прочность сцепления можно (при прочих равных условиях), либо модифицируя поверхность волокон, либо модифицируя саму полимерную матрицу, либо изменяя режим отверждения. В 1960-е гг. (да и в дальнейшем тоже) огромные усилия были потрачены на создание всевозможных аппретов и замасливателей, прежде всего на основе винил- и аминосилианов. И очень большое число публикаций было посвящено исследованию адгезионной прочности при взаимодействии термореактивных связующих с волокнами, поверхность которых обработана этими соединениями.

Постепенно выяснилось, что увеличение адгезии в 2–3 раза (для смол с хорошей адгезией) практически невозможно, да, вероятно, и нецелесообразно.

Действительно, схематически связь прочности волокнистого композита σ_k с прочностью сцепления компонентов, его образующих, $\tau_{адг}$ можно представить следующим образом (см. схему).

Если адгезия отсутствует, то композит не существует. Существует просто пучок волокон, и прочность «армированного пластика» равна прочности этого пучка. При небольших значениях адгезии (участок I) граница раздела может оказаться «слабым звеном композиционного материала», с неё начнётся процесс разрушения. При высоких значениях адгезионной прочности (участок II) прочность композита от прочности границы

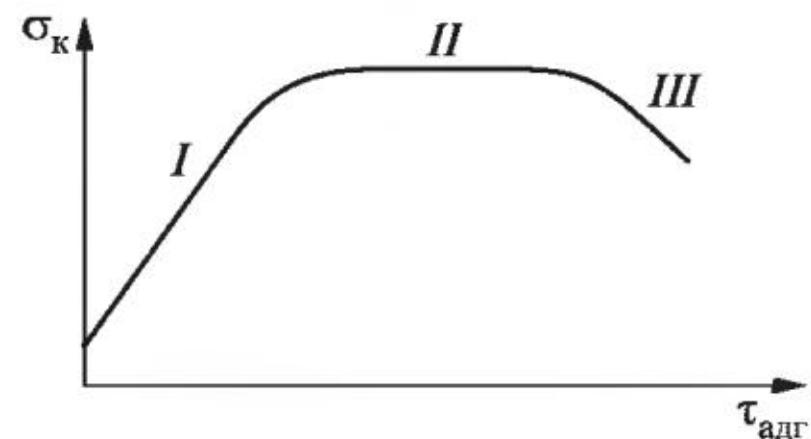


Схема зависимости прочности композитов σ_k от адгезионной прочности соединений «волокно–матрица» $\tau_{адг}$

раздела может не зависеть. Тут слабым звеном окажется либо матрица, либо волокно. Выше значения $\tau_{0\max}$ адгезионную прочность, вероятно, повышать не следует (участок III твёрдого экспериментального подтверждения пока не имеет).

Экспериментально вид зависимости « $\sigma_k - \tau_{adg}$ » и оценка её справедливости для композитов на основе волокон различной химической природы были установлены гораздо позже. (Данные обобщены в работе [28].) А в 1960-е гг. было показано, что прочность стеклопластиков действительно растёт, если растёт адгезионная прочность, т. е. связь « $\sigma_k - \tau_{adg}$ » описывается участком I кривой на схеме. При этом рост может оказаться весьма существенным.

Таким образом, основные факторы, влияние которых на величину адгезионной прочности исследовалось в 1960-е гг., были следующие:

- (1) природа связующего;
- (2) обработка поверхности стеклянных волокон.

Шестидесятые годы XX в. — годы создания методической базы для изучения прочности границы раздела в системе «волокно–полимер». Особенno это касается способа изготовления образцов. Кроме СССР в эти годы различные способы изготовления образцов предлагались учёными в разных странах: во Франции, в Финляндии, в Америке. В дальнейшем методики измерения прочности соединений полимеров с волокнами развивались также в Германии и Израиле. В это первое десятилетие интенсивного изучения адгезионной прочности в системе «стеклянное волокно – полимер» стало понятно, что методику изготовления соединений полимеров с волокнами нельзя регламентировать и, соответственно, на определение величины τ_{adg} нельзя создать стандартов. Действительно, при производстве композитов используются волокна различной природы, диаметра и прочности и связующие, представляющие собой жидкости различной вязкости, порошки, плёнки.

Для успешного определения адгезионной прочности всего многообразия используемых пар (т. е. для получения для каждой из этих пар образцов с достаточно малой длиной склейки)

в методику изготовления соединений часто приходится вносить изменения, которые нельзя предусмотреть заранее.

А вот условия испытания регламентировать можно, если иметь стандартные, типовые микроразрывные машины. Таких машин в то время не было: наиболее распространёнными были немецкие машины типа Шоппер. В 1960-е гг. в лаборатории был создан комплекс адгезиометров, который позволял испытывать соединения «волокно–полимер» не только при комнатной температуре, но и в широком (от -200 до $+200$ °C) интервале температур при различных скоростях нагружения (три десятичных порядка) и в различных жидкких (и газообразных) средах.

В создание адгезиометров и отработке методики работы на них было вложено много труда и любви, прежде всего В. Г. Ивановой-Мумжиевой и З. А. Павловой. Эти приборы оказались надёжными, удобными и долговечными. Их усовершенствованые модели служат нам до сих пор. С их созданием мы смогли исследовать температурно-временные и температурно-скоростные зависимости адгезионной прочности соединений «волокно–полимер» и, соответственно, исследовать природу адгезионной прочности. В то время С. Н. Журков и его сотрудники интенсивно и успешно развивали термофлуктуационную (кинетическую) теорию прочности твёрдых тел, в том числе полимеров в застеклованном состоянии (и композитов). Исследуя закономерности изменения адгезионной прочности под действием температуры и скорости нагружения, мы показали, что механизм адгезионного разрушения также имеет кинетическую (термофлуктуационную) природу. Было показано также, что присутствие границы раздела (тот факт, что речь идёт о прочности и разрушении соединений, состоящих из двух различных твёрдых веществ) вносит свои особенности в закономерности: присутствие границы раздела приводит к усложнению зависимости прочности от температуры и от времени (скорости) нагружения. Наблюдаемое усложнение закономерностей связано, прежде всего, с тем, что поле напряжений в образцах (соединениях «полимер–волокно») неоднородно. Экспериментально это проявляется в том, что значение адгезионной прочности τ , рассчи-

танное как $\tau = F/S$, оказалось зависимым от формы и размеров образца. Для образцов, в которых используется волокно одного и того же диаметра, значения τ зависят от длины соединения l (от S), монотонно уменьшаясь с ростом l , а разрушающая нагрузка монотонно, но нелинейно растёт с ростом S .

В конце 1960-х и в начале 1970-х гг., особенно когда стали доступны электронно-вычислительные машины, поле напряжений в малых соединениях «полимер–волокно» исследовалось весьма обстоятельно и интенсивно. Исследования велись разными методами (на разных уровнях строгости): аналитически, методом конечных элементов. В нашей лаборатории Р. А. Турусов предложил использовать для расчёта прочности метод пограничного слоя [215, 216].

Расчёты поля напряжений продолжались и в дальнейшем. Была установлена природа масштабной зависимости прочности границы раздела, величины, которые следует использовать при обсуждении природы адгезионной прочности и при исследовании связи прочности армированного волокнами пластика с адгезионной прочностью в его элементарной ячейке. Были получены новые экспериментальные кривые $\sigma_k - \tau_{\text{адг}}$.

К концу 1960-х гг. была решена и другая проблема — проблема обработки результатов измерений прочности в соединениях «полимер–волокно».

При изучении прочности межфазной границы между волокном и связующим возникает принципиальная трудность: чем выше адгезия, тем труднее её измерить, так как при высокой адгезии при нагружении соединений волокна рвутся, а не вытаскиваются из склейки, т. е. происходит не адгезионное, а когезионное разрушение соединений. При этом чем выше адгезия, тем (при прочих равных условиях) большее число образцов будет рваться когезионно. Среди этих образцов будут и те, у которых значения τ весьма высоки. Соответственно среднеарифметическое значение прочности τ всех адгезионно разрушившихся соединений:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{n_\tau} \sum_{i=1}^{n_\tau} \tau_i$$

(даже при весьма большом количестве адгезионно разрушающихся образцов n_τ) — не определяет «истинного» среднего значения исследуемой пары τ_0 . Для смол с высокой адгезией, как правило, $\bar{\tau} < \tau_0$.

Эту ситуацию нельзя исправить увеличением количества испытанных образцов. Она принципиальна и определяется статистической природой адгезионной прочности (и конечной прочностью волокон). Именно поэтому даже при достаточно малой длине склеек наблюдаются конкурирующие (либо адгезионный, либо когезионный) процессы разрушения.

Нами были выведены соотношения, позволяющие определять истинное среднее значение τ_0 , не зависящее от когезионной прочности компонентов (волокна и связующего), из результатов опытов, в которых наблюдается и адгезионное, и когезионное разрушение образцов. На основании выведенных соотношений составлены программы для обработки экспериментов с конкурирующими процессами разрушения. Эти программы успешно использовались в дальнейшем.

К сожалению, предложенный алгоритм широкого распространения не получил. И до сих пор в ряде работ, в которых исследуется адгезионная прочность соединений полимеров с волокнами, образцы, разрушившиеся когезионно, без всякого анализа просто исключаются из рассмотрения, и, соответственно, прочность границы раздела исследуемых пар характеризуется заниженными значениями.

В 1970-е гг. появились УВ промышленного производства. Их диаметр меньше, чем у стеклянных волокон, — 5–9 мкм. Изучение адгезии к этим тонким и хрупким волокнам началось, опять-таки, с создания экспериментальной базы. В методики, применяемые при работе со стеклянными волокнами, были внесены изменения, затрагивающие, в основном, способы изготовления образцов.

Отметим, что весь дальнейший опыт изучения адгезии в системах «полимер–волокно» показал, что успех изучения определяется, как правило, возможностью изготовить достаточное количество образцов с хорошо сформированной границей

раздела. Эта возможность определяется прочностью волокна, его диаметром и гибкостью.

Методики изготовления соединений полимеров с волокнами диаметром от 5–10 до 40–50 мкм отличаются друг от друга не принципиально, а только деталями. И изменение методик часто сводится к поиску и отработке этих деталей.

Изготовление качественных соединений с УВ требует гораздо больше труда и времени и более высокой квалификации, чем со стеклянными. Поэтому работы, в которых исследуется адгезия к УВ, встречаются в литературе гораздо реже, чем работы, в которых рассматривается адгезия к волокнам стеклянным. Это справедливо и для работ, вышедших из нашей лаборатории.

Круг вопросов, которые исследовались при появлении каждого нового типа волокон, оставался примерно одним и тем же: изучались факторы, влияющие на физико-механические характеристики композиционных материалов, в которых эти волокна служат армирующим наполнителем. В качестве основных рассматривались природа и состав матрицы, состояние поверхности волокон, условия отверждения и условия эксплуатации (температура, скорость нагружения, окружающая среда и др.).

Углеродные волокна — волокна теплостойкие, поэтому при изучении влияния на прочность сцепления природы матрицы, наряду с эпоксидными, фенольными и другими смолами, использовались более теплостойкие матрицы, прежде всего полимиидные.

Как и для стеклянных волокон, исследовалось влияние обработки поверхности волокна на прочность границы раздела. Было выяснено, что для обработки поверхности УВ наиболее эффективно не аппретирование, как у стеклянного волокна, а окислительная обработка, в результате чего на поверхности образуются карбонильные и карбоксильные группы.

Прочность сцепления связующих с хорошо обработанной поверхностью УВ оказалась не ниже, чем с поверхностью стеклянных, хотя исходная поверхность этих волокон инертна и адгезия к ней мала.

Довольно скоро было получено много фактических данных об адгезионной прочности соединений «УВ-полимер», и, как и для стеклянных волокон, появилась возможность построить кривые $\sigma_k - \tau_{\text{адг.}}$.

К концу 1970-х гг. в связи с появлением высокопрочных высокомодульных органических арамидных волокон (СВМ, Кевлар, терлон) и органопластиков на их основе исследовались адгезия к этим волокнам и связь прочности этих композитов с прочностью сцепления компонентов.

Обработка поверхности арамидных волокон используется редко. Адгезия изменяется, как правило, при изменении природы связующего или/и температурно-временного режима формирования материала. Для этих волокон существенными оказались вопросы, связанные с диффузией жидкого полимерного связующего в полимерное же волокно: диффузия изменяет структуру материала, его механизм разрушения и прочность.

В дальнейшем — в конце 1980-х и 1990-х гг. — были разработаны другие виды арамидных волокон — например, армос, Русар и полибензотиазольные органические волокна с повышенной теплостойкостью. Соответственно, исследовалась адгезия к ним эпоксидных, модифицированных эпоксидных связующих и связующих с повышенной теплостойкостью и с лучшим химическим сродством — например, бисмалеимидных.

В начале 1980-х гг. было много исследований, посвящённых свойствам борных волокон, а также волокон карбида кремния и композитам на их основе. Диаметр этих волокон ~ 100 мкм. И используются они, в основном, для создания материалов и конструкций, работающих на сжатие. При изучении адгезии к ним исследовался тот же круг вопросов: какова адгезия связующих различной природы, как можно её регулировать? Оказалось, что, как и при использовании углеродных армирующих наполнителей, наибольшая прочность сцепления получается при модификации поверхности волокон окислительной обработкой (азотной кислотой). Исследовалось также влияние на межфазную прочность масштабного фактора, температурно-временных условий получения соединений и температуры испытания.

В эти же годы были начаты исследования адгезионной прочности полиолефинов и других линейных полимеров.

К началу 1980-х гг. было окончательно сформулировано понятие «локальная адгезионная прочность».

Предварительно были подробно рассмотрены возможные причины масштабного эффекта адгезионной прочности. Было показано, что неравномерное распределение касательных напряжений на границе раздела «волокно–полимер», которое определяет зависимость τ от площади соединений, связано и с неравномерным распределением касательных напряжений, возникающих при приложении внешней нагрузки, и главное — с действием остаточных (прежде всего, температурных) напряжений, возникающих при формировании соединения и при его дальнейшем охлаждении до температуры испытания, т. е. существующих в образце до его нагружения. Были выведены соотношения, связывающие температурные остаточные напряжения с размерами образца, и показано, что полученные соотношения хорошо описывают экспериментальные данные.

Несколько позже было выяснено, что классический статистический масштабный фактор (увеличение вероятности появления опасного дефекта при увеличении размера образца) для соединений полимеров с волокнами практически роли не играет, так как место локализации опасного дефекта (место максимальной концентрации напряжений) в них не зависит от размеров образцов. Оно определяется их формой и схемой нагружения и всегда находится вблизи того конца соединения, к которому приложена внешняя сила.

Понимание того, что измеряемое значение адгезионной прочности τ определяется не только физико-химическими взаимодействиями на межфазной границе, но и механическими свойствами компонентов и размером образцов, и характеризует, соответственно, не данную взаимодействующую пару, а определённое соединение этой пары, привело к введению весьма важного понятия «локальная адгезионная прочность» $\tau_{лок}$ как меры адгезионной прочности:

$$\tau_{лок} = \lim_{S \rightarrow 0} \tau(S).$$

Значение $\tau_{лок}$ не зависит от неравномерного распределения касательных напряжений на границе раздела («свободно» от действия остаточных напряжений), определяется только физико-химическими взаимодействиями через границу раздела, т. е. характеризует данную пару. Была разработана процедура определения значения $\tau_{лок}$ из экспериментальных кривых τ - S . При этом предполагалось, что разрушение соединения наступает тогда, когда сумма остаточных и приложенных внешних напряжений достигает величины локальной адгезионной прочности $\tau_{лок}$.

В дальнейшем на этой картине разрушения основывалось обсуждение всех получаемых экспериментальных данных.

В конце 1980-х и в 1990-х гг. была установлена связь прочности σ_k однородных волокнистых композитов при разных напряженных состояниях и прочности сцепления $\tau_{адг}$ их компонентов.

Важность и значение корреляционных кривых σ_k - $\tau_{адг}$ заключается в том, что их характер позволяет обнаружить локализацию «слабого звена» в материале и, соответственно, наметить пути улучшения свойств композита. Однако экспериментальных работ, в которых рассматривается связь между σ_k и $\tau_{адг}$ — считанные единицы. Это связано с тем, что прочность композитов при любых видах испытаний, так же как и прочность адгезионных соединений, зависит от технологии получения и условий испытания. Поэтому необходимо следить за тем, чтобы при построении каждой зависимости σ_k - $\tau_{адг}$ и образцы композита, и адгезионные соединения были изготовлены и испытаны в одинаковых условиях. Обычно этого можно достичь лишь в специально поставленных опытах. Использовать для построения кривых σ_k - $\tau_{адг}$ литературные данные можно лишь с большой осторожностью.

Нам удалось достаточно полно исследовать зависимость прочности однородных волокнистых композитов от прочности сцепления компонентов в их элементарных ячейках, так как в нашей лаборатории традиционно комплексно изучаются как технология получения и свойства самих армированных

пластиков, так и свойства их компонентов (волокон, матриц и граница раздела «матрица–волокно») [28].

Было установлено, что прочность стекло-, угле- и боропластиков практически линейно возрастает с увеличением межфазной прочности. Такое поведение наблюдается при любых условиях нагружения (при сдвиге, сжатии, изгибе и растяжении). Иногда небольшое (10%–20%) увеличение адгезионной прочности обуславливает значительный (50%–70%) рост прочности материала. В этих композитах «слабым звеном» оказалась граница раздела. Улучшение их свойств связано с повышением прочности сцепления компонентов.

Вид кривых $\sigma_k - \tau_{adg}$ для композитов, полученных на основе высокопрочных и высокомодульных арамидных волокон и различных термореактивных матриц, зависит от природы волокна и типа напряжённого состояния. Во многих случаях прочность композита от межфазной прочности не зависит. В этих случаях «слабым звеном» композита оказываются сами волокна, прочность лимитирует слабая связь волоконных фибрилл в поперечном направлении. Пути повышения физико-механических характеристик этих пластиков связаны с совершенствованием свойств волокон и температурно-временных условий формирования композита.

В мире в 1980-е гг. развивались и другие методики определения адгезии к волокнам: метод фрагментации, метод капли — разновидность метода pull-out. Мы также отдали им дань. Но основным методом исследования прочности границы раздела в нашей лаборатории остался метод pull-out: в классическом варианте при изучении адгезии к «толстым» волокнам (диаметром $d \geq 100$ мкм) и в варианте «трёх волокон» при измерении адгезии к тонким ($d \leq 40$ мкм) волокнам.

В 1990-е гг. в качестве связующих стали использоваться теплостойкие линейные полимеры. С их помощью надеялись получить пластики, обладающие не только высокой прочностью и жёсткостью, но и высокой вязкостью разрушения. Перед исследователями адгезии возникли новые задачи, прежде всего — методические.

Во-первых, все эти полимеры в состоянии поставки — вещества твёрдые (гранулы, порошки, плёнки). С волокнами могут взаимодействовать лишь их расплавы или растворы. Однако последнее нежелательно, так как растворители обычно вызывают понижение адгезии.

Соответственно, нужно было разработать новые варианты методик изготовления соединений «полимер–волокно». Особен-но сложным оказалось изготовление соединений порошкообразных термопластов с УВ. Однако именно углепластики на основе этих связующих представлялись наиболее перспективными.

Во-вторых, некоторые преимущества термопластов должны были проявляться не при нормальных условиях, а при повышении температуры, поэтому нужно было модернизировать существующие адгезиометры, чтобы они обеспечили измерение адгезионной прочности не до 200–250 °C, а до 400–500 °C.

После решения этих методических задач была исследована адгезия целого ряда термопластов (ПС, ПК, ПЭС, ПЭИ, ПФСС, ПЭЭК, ПАЭК) промышленных и специально синтезированных. Были определены оптимальные (обеспечивающие максимальные значения τ) условия формирования соединений, измерены температурные зависимости адгезионной прочности термопластов в широком интервале температур. Это обеспечило возможность выбора необходимых адгезивов. Но главное, это позволило сравнить закономерности, которыми описывается при изменении температуры прочность соединений волокон с термопластичными (жёсткоцепными) и термореактивными (изученными ранее) адгезивами. В дальнейшем жёсткоцепные линейные полимеры стали широко использоваться в качестве одного из компонентов смесевых многокомпонентных матриц.

До 1990-х гг. развитие исследований адгезии полимеров к волокнам стимулировало появление волокон нового типа (новой природы). Так было при появлении углеродных, борных, карбидокремниевых волокон, различных высокопрочных органических волокон (СВМ, Кевлара, терлона, Армоса).

В 1990-х гг. и в нынешнем столетии развитие этих работ диктуется, прежде всего, необходимостью изучения адгезии

к высокопрочным высокомодульным волокнистым наполнителям новых, как правило многокомпонентных, смесевых матриц. Речь идёт не о создании полимеров новой природы, а о матрицах, полученных при различных способах модификации уже известных смол.

С конца 1990-х гг. основные работы группы адгезии связаны с изучением адгезии к волокнам модифицированных эпоксидных связующих.

Рассматриваются три способа модификации: активными разбавителями, теплостойкими термопластами и мелкодисперсными (в том числе — наноразмерными) наполнителями.

В связи с новыми требованиями к композитам — высокая трещиностойкость, хорошие постударные свойства, высокая вязкость разрушения — необходимо было выяснить, как ведёт себя граница раздела при ударном нагружении, при циклических нагрузках и др.

В 1990-х гг. был создан динамический адгезиометр, позволивший увеличить скорости нагружения на 5–6 порядков, изучать свойства соединений «полимер–волокно» при малоскоростном ударе. Также было создано специальное устройство, которое присоединяется к адгезиометрам и позволяет испытывать образцы при многократных циклах «нагрузка–разгрузка». Первые результаты подтвердили термофлуктуационную (кинетическую) теорию адгезионной прочности (механизма разрушения связей на границе раздела) и дали возможность полнее рассмотреть процесс зарождения и развития опасных дефектов и развитие процесса адгезионного разрушения.

При изучении адгезии модифицированных эпоксидных смол основное внимание было уделено исследованию концентрационных зависимостей адгезионной прочности, т. е. выяснению того, как влияют на значения τ тип и количество введённого модификатора. Для многих систем был обнаружен синергизм адгезионной прочности и рассмотрены причины, его определяющие.

Жёсткоцепные термопласти и дисперсные наполнители заметно увеличивают вязкость эпоксидных связующих, поэтому

систематически исследовалась вязкость композиций, её зависимость от температуры, времени и кинетики отверждения. Результаты исследования вязкости были использованы также при установлении технологических регламентов получения композиционных материалов методами мокрой намотки.

Попытки объяснить синергизм адгезионной прочности в соединениях, где адгезивами служат смеси «термопласт–эпоксид», потребовали изучения структуры этих смесей после отверждения. Дело в том, что смеси, гомогенные до отверждения, в процессе отверждения часто расслаиваются. Структура образующихся полимеров существенно зависит от количества введённого в эпоксид термопласта. Было показано, что именно эволюция структуры определяет изменение процесса разрушения соединений и синергизм адгезионной прочности.

В эти же годы было установлено, что модифицирование может заметно (в несколько раз) увеличить трещиностойкость самих матриц и трещиностойкость однонаправленных волокнистых композитов, полученных на основе смесевых матриц (эпоксиполисульфоновых, эпоксиполиэфиримидных, эпоксиполиариленэфиркетоновых).

Хочется упомянуть ещё один новый класс полимеров, адгезия которого была исследована в последние годы. Речь идёт о лестничных полимерах [228, 229]. Температура стеклования этих уникальных по теплостойкости полимеров выше их температуры разложения. При комнатной температуре прочность сцепления лестничных полимеров с волокнами невысока. Чтобы показать их преимущества, были исследованы температурные зависимости прочности границы раздела в соединениях со стальной проволокой в интервале 20–450 °С. Граница раздела (как и сам полимер) остаётся работоспособной вплоть до 400 °С, когда все другие полимеры теряют способность передавать напряжения.

В заключение отметим следующее.

Группа адгезии существует уже 60 лет. И всё это время в ней изучается адгезия полимеров к волокнам. По-видимому, нельзя назвать ни одной группы (в нашей стране или в других

странах), в которых так длительно и так систематически изучались бы самые различные аспекты прочности межфазной границы «волокнистый наполнитель – матрица». Большое количество фактических (экспериментальных) данных о прочности границы раздела всевозможных пар «адгезив–волокно» позволило в дальнейшем использовать эти результаты для различных обобщений.

Очень важно, что группа всегда работала в лаборатории армированных пластиков, входящей в состав академического института. Поэтому во главу угла всегда ставилось не решение отдельных прикладных задач, а выяснение общих физических закономерностей, которые описывают то или иное явление на границе раздела, и причин, их определяющих. Эта направленность — отличительная особенность работ группы адгезии.

Постоянное внимание к методической (измерительной) базе, к методам расчёта и обработки результатов измерений позволило сотрудникам группы быть в числе исследователей, первыми включавшихся в решение возникающих задач (прикладных и теоретических).

Работы группы отражают все этапы изучения адгезионных явлений на границе раздела «волокно–полимер». Они в значительной степени способствовали формированию нового направления в науке об адгезии: «Адгезия полимеров к волокнам».

Работы, выполненные сотрудниками группы, опубликованы в многочисленных статьях (около 300). Кроме того, основные результаты, полученные в 1960–1980-х гг., опубликованы в двух монографиях:

1. Горбаткина Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. — М.: Химия, 1987. 192 с.
2. Gorbatkina Yu. A. Adhesive Strength of Fibre-polymer systems. — New York–London–Toronto: Ellis Horwood, 1992. 264 р.

В данной книге суммированы результаты изучения адгезии многокомпонентных эпоксидных матриц к волокнам, полученные после 1990-х гг.

Определение адгезионной прочности соединений «Эпоксидная матрица – стальная проволока диаметром $d \geq 100$ мкм»

Вид используемых образцов показан на рис. П1.1. В каждом опыте испытывали несколько десятков образцов, площади которых S изменились от 0,1 до 0,9–1,1 мм^2 . Разброс диаметров используемой проволоки не превышает 1%, поэтому наблюдаемый в опытах разброс значений S связан с изменением длины l соединений, с тем, что при их формировании в алюминиевые чашечки помещали разное количество полимера.

Обычно при обработке результатов измерений весь интервал площадей делили на субинтервалы ΔS каждый с площадью 0,1 мм^2 , подобно тому, как это сделано на рис. 1.1. Для каждого субинтервала с площадью от S_m до $S_m + \Delta S$ рассчитывали среднее значение разрушающей нагрузки \bar{F} и адгезионной прочности $\bar{\tau}$. Полученные значения \bar{F} и $\bar{\tau}$ относили к середине соответствующего субинтервала $[S_m, S_m + \Delta S]$ и использовали для выяснения зависимости разрушающей нагрузки и адгезионной прочности (прочности межфазной границы) от размеров соединений. Как правило, для построения кривой $\tau-S$ ($F-S$) в опыте испытывали не менее 40 образцов.

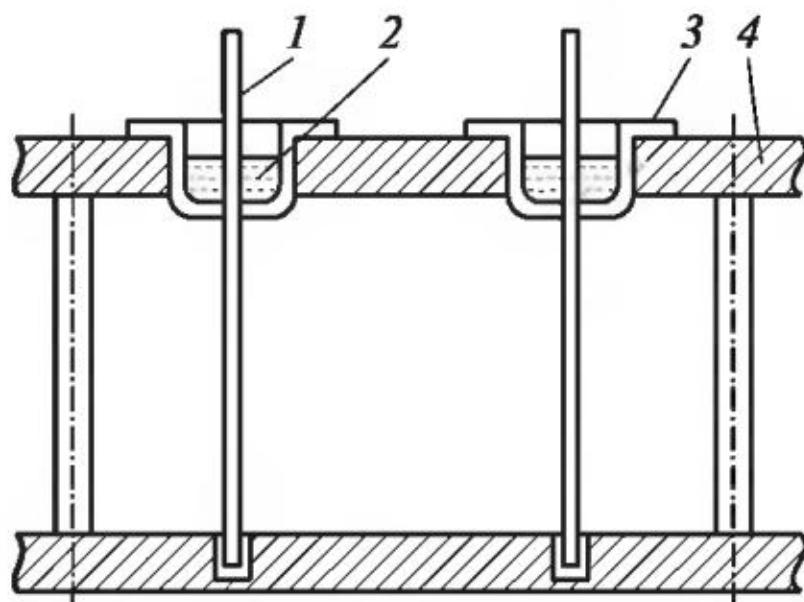


Рис. П1.1 Схема образца, используемого для определения адгезионной прочности соединений полимеров с волокнами диаметром $d \geq 80\text{--}100$ мкм методом выдергивания (pull-out): 1 — волокно; 2 — полимер; 3 — алюминиевая чашечка; 4 — приспособление для приготовления образцов

Как правило, для построения кривой $\tau-S$ ($F-S$) в опыте испытывали не менее 40 образцов.

ПРИЛОЖЕНИЕ П2

Приготовление композиций «Эпоксид – термостойкий термопласт»

В композициях на основе эпоксидных олигомеров ЭД-20 и ЭД-22 [84] модификаторами служили: полисульфон марки ПСК-1, ПЭИ марки Ультем 1010 (Ultem 1010) и ПАЭК. Модификаторы растворяли в эпоксидном олигомере при непрерывном перемешивании без добавления растворителей. Условия совмещения (до полного растворения) указаны в табл. П2.1.

Полученные смеси при хранении в нормальных условиях не расслаиваются. По мере необходимости в них добавляли отвердитель и готовили образцы для всех видов испытаний. Отвердителями служили ТЭАТ и ДАДФС, которые вводили, соответственно, в количестве 10 и 30 масс. ч. от массы эпоксидного олигомера. Условия отверждения даны в табл. П2.2.

Таблица П2.1 Условия совмещения смесей

Модификатор	Количество модификатора, % (масс.)	Условия приготовления смесей	
		Время, ч	Температура, °C
ПСК-1	5–20	24–72	110
		2–14	120
		5	140
ПЭИ	5–20	5	140
ПАЭК*	5–30	2–24	120–130

* Максимальное количество ПАЭК, которое удалось ввести в эпоксидную смолу, зависело от его химического строения.

Таблица П2.2 Условия отверждения смесей

Модификатор	Отвердитель ТЭАТ	Отвердитель ДАДФС
ПСК-1	160 °C — 8 ч	180 °C — 6 ч
ПЭИ	160 °C — 8 ч	180 °C — 6 ч
ПАЭК	—	180 °C — 5,5 ч

ПРИЛОЖЕНИЕ П3

Приготовление композиций «ЭПОКСИД – мелкодисперсный наполнитель»

Для измерений использовались эпоксидиановый олигомер ЭД-20 [84], нанопорошки (аэросил марки А-380 [93] и оксиды алюминия [94]), промышленные сажи № 66 и № 76 (электропроводящий углеродный материал УМ-66 и технический углерод УМ-76 [95–97], УНТ (многостенные УНТ марки L-MWNT 40-60 производства Shenzhen Nanotech Port Co., Китай). См. также табл. 1.5.

Необходимое количество порошков шунгита и оксидов алюминия добавляли в олигомер ЭД-20 с введённым в него отвердителем при непрерывном перемешивании.

Для равномерного распределения частиц аэросила и сажи в ЭД-20 при приготовлении наполненных композиций использовалась высокоскоростная (~ 2000 об/мин) мешалка; температура смешения ~ 50 °C; время смешения — 5–10 мин.

При использовании в качестве наполнителя нанотрубок их сначала в течение 30 мин дезагрегировали с помощью ультразвукового излучателя (аппарат серии «Волна М» мощностью 100 Вт) [98] в хлороформе. Затем в полученную суспензию нанотрубок в растворителе добавляли эпоксидный олигомер, снова в течение некоторого времени (~ 2 ч) обрабатывали ультразвуком и вакуумировали для удаления растворителя (при остаточном давлении 15–20 мм рт. ст. при температуре 60–65 °C в течение 15–30 мин (до прекращения пенообразования)).

ПРИЛОЖЕНИЕ П4

Измерение поверхностного натяжения жидких эпоксидных смол

Для измерения поверхностного натяжения исходной и модифицированной поверхностью-активными фторсоединениями эпоксидной смолы использовали метод П. А. Ребиндера (метод максимального давления в газовом пузырьке) [129]. Метод основан на измерении критического давления, при котором происходит отрыв газового пузырька от капилляра, приведённого в соприкосновение с жидкостью, поверхностное натяжение которой определяется. При введении в ЭД-20 соединения № 1 измерения проводили при комнатной температуре; опыты с соединениями № 2 и № 3 — при 50 °С (для снижения вязкости ЭД-20 и получения истинных растворов этих соединений в ЭД-20 при концентрациях ПАВ, превышающих 0,02 моль/л).

ПРИЛОЖЕНИЕ П5

Оценка смачиваемости модифицированных фторсоединениями отверждённых эпоксидных смол

При изготовлении образцов отверждённой смолы исходная композиция вакуумировалась при 60 °С в течение 2,5 ч при остаточном давлении 0,01 мм рт. ст. для удаления низкомолекулярных соединений. На один эпоксиэквивалент ЭД-20 брали 0,07 эквивалента спирталомера и 0,07 эквивалента третичного амина. Отверждение проводили при 80–110 °С в течение 120 мин. Отверждённые композиции представляли собой пластины размером 25 × 15 × 3 мм, на поверхности которых определяли значения краевых углов смачивания θ с помощью микроскопа МБС-2, снабжённого гониометрической приставкой. Измерения проводили при комнатной температуре.

ПРИЛОЖЕНИЕ П6

Измерение вязкости и краевых углов смачивания

Вязкость исследуемых композиций измеряли на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус-плоскость при различных температурах отверждения.

Для проведения испытаний при температурах выше комнатной измерительное устройство терmostатировали с помощью жидкостного циркуляционного термостата.

Напряжение сдвига τ и вязкость η рассчитывали по формулам:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3}; \quad \eta = \frac{\tau}{\gamma}.$$

Здесь M — вращающий момент; R — радиус конуса; γ — скорость сдвига, $\gamma = \omega / \operatorname{tg} \varphi$, где ω — скорость вращения конуса, φ — угол клинообразной щели между неподвижной пластиной и конусом, $\varphi = 0,3^\circ$ [130–132].

Исследовались связующие с отвердителем и без него.

Смачивающую способность композиций характеризовали величиной краевого угла смачивания θ , который измеряли методом лежачей капли и рассчитывали по высоте h и диаметру основания d капель:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2};$$

значения h и d определяли с помощью катетометра.

Исследуемую композицию наносили на стеклянную пластину и помещали в термокамеру с прозрачными боковыми стенками, нагретую до температуры отверждения. Измерение параметров капель проводили непосредственно в процессе отверждения (при 180 °C).

Исследование процесса отверждения

Процесс отверждения изучали методом ДМА на крутильном маятнике МК-3 в режиме свободно-затухающих колебаний с определением тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и динамического модуля упругости G' , а также методом ДСК на дифференциальном калориметре «Mettler Toledo 822e» с определением теплового эффекта химической реакции. Степень превращения β рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{Q}{Q_{\max}},$$

где Q — теплота процесса при изотермическом режиме отверждения; Q_{\max} — максимальная теплота процесса в сканирующем режиме отверждения при скорости 1 град/мин.

Температуру стеклования T_c определяли методом ДМА по максимуму $\operatorname{tg} \delta$ и на консистометре Хепплера. В последнем случае образец имел форму таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм, скорость нагревания образца 1 град/мин.

Измерение остаточных напряжений

«Внутренние» (остаточные) напряжения, возникающие на границе раздела «полимер – твёрдое тело», измеряли консольным методом [133].

Исследуемую композицию наносили на стеклянную подложку, которая закреплялась в специальном зажиме параллельно его железной (или стальной) пластине. Зажим не только обеспечивает крепление стеклянной подложки, но также предотвращает её перекос. При помощи микроскопа измеряли начальное расстояние между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Зажим с закреплённой на нём стеклянной пластиной помещали в термошкаф на 30 мин, после чего охлаждали и вновь измеряли расстояние между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Далее процесс повторяли до полного отверждения исследуемой композиции (с интервалом 30 мин в течение первых 2 ч и с интервалом 1 ч вплоть до 8 ч).

Остаточные напряжения $\sigma_{\text{ост}}$ определяли по величине отклонения стеклянной пластины и рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{hE\delta_1^3}{3l^2(1 - \mu^2)(\delta_1 + \delta_2)\delta_2},$$

где E — модуль упругости стекла (73 200 МПа); δ_1 — толщина стеклянной пластины ($\sim 0,1$ мм); δ_2 — толщина плёнки связующего ($\sim 0,3$ мм); μ — коэффициент Пуассона стекла ($\sim 0,2$); l — длина свободного конца образца (~ 70 мм); h — отклонение свободного конца пластины.

Измерение температурной зависимости адгезионной прочности соединений «эпоксидная матрица – стальная проволока диаметром $d \geq 100$ мкм»

Адгезионные соединения формировались в воздушной среде при атмосферном давлении.

Разрушающие нагрузки определяли на усовершенствованной модели адгезиометра (микроразрывной машины), разработанной в Институте химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН [30,31]. Скорость нагружения во всех испытаниях оставалась постоянной, равной 1 Н/с. Температура в камере фиксировалась с помощью термопары и регулировалась автоматически с точностью ± 2 °С.

ПРИЛОЖЕНИЕ П10

Ударное нагружение

Для определения прочности соединений «волокно–полимер» при ударном нагружении была создана установка, позволяющая регистрировать осциллограммы ударного импульса при выдергивании волокна из матрицы (метод “pull-out”), при этом скорость роста нагрузки F на образце составляет 10^3 – 10^4 Н/с.

Основные элементы установки показаны на блок-схеме (рис. П10.1). Собственно адгезиометр 1 смонтирован на базе пружинного копра типа КПС-2. В состав установки входят также: фотодатчик 2, предназначенный для синхронизации запуска развертки

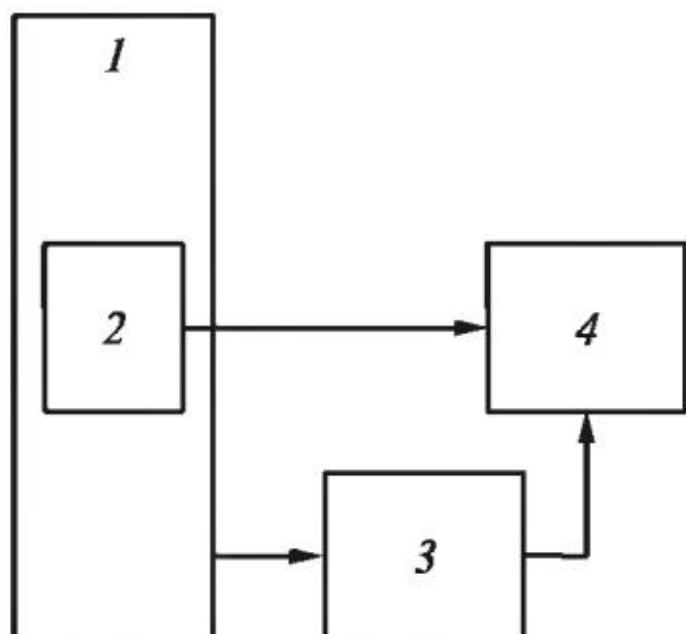


Рис. П10.1 Блок-схема установки испытаний адгезионных модельных систем при ударе: 1 — динамический адгезиометр; 2 — фотодатчик; 3 — пьезоэлектрический преобразователь; 4 — осциллограф [144]

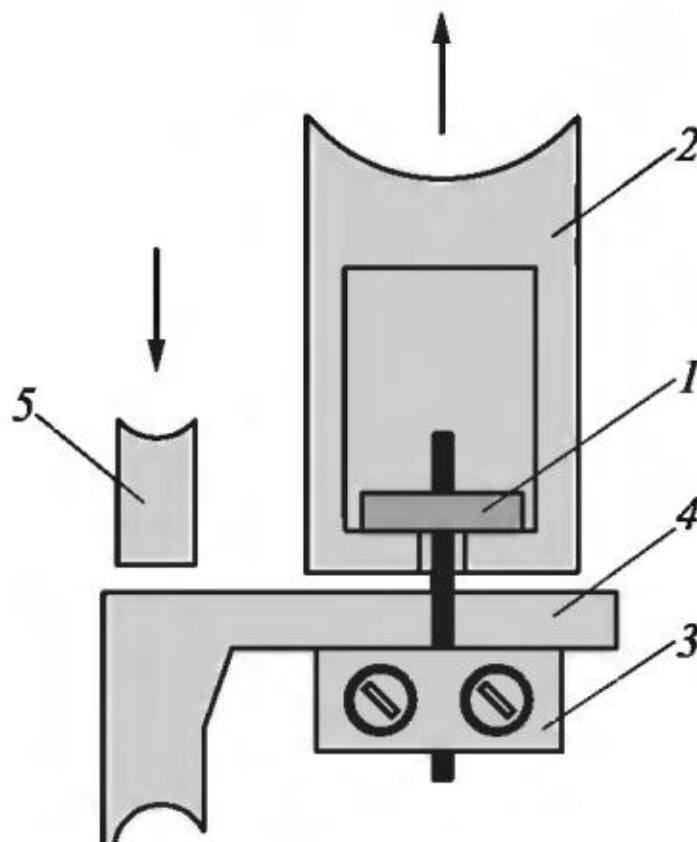


Рис. П10.2 Схема закрепления образца в динамическом адгезиометре: 1 — образец; 2 — направляющий элемент для зажима; 3 — зажим; 4 — передаточная планка; 5 — ударник [144]

осциллографа с моментом начала импульсного нагружения образца, пьезоэлектрический датчик 3, совмещенный с захватом для крепления испытуемого образца, и электронный запоминающий осциллограф 4 типа С9-16. На рис. П10.2 приведена схема крепления образца. Образец 1 устанавливается в захват 2, совмещенный с пьезодатчиком. Волокно закрепляется в зажиме 3. Нагружение осуществляется импульсным воздействием ударника 5 на зажим посредством передачи ударного импульса от ударника через планку 4 к зажиму 3.

Конструкция установки предусматривает регулировку скорости нагружения с помощью натяжения или ослабления дополнительных пружин, тормозящих движение планки 4 в момент нагружения. Число возможных скоростей нагружения определялось количеством ступеней натяжения разгонных пружин.

В установке для регистрации ударного импульса используется пьезодатчик, который позволяет регистрировать сигнал существенно большей частоты, чем при использовании тензодатчика, а следовательно, позволяет проводить измерения при более высоких скоростях.

Конструкция зажима позволяет широко варьировать тип армирующих волокон. Измерительный комплекс установки обеспечивает компьютеризированное считывание и обработку результатов испытаний.

Сигнал пьезодатчика регистрируется запоминающим осциллографом и одновременно в цифровом виде передаётся на компьютер. По максимальному значению импульса с помощью тарировочной диаграммы находят значение разрушающего усилия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hunston D. L., Bascom W. D.* Failure behavior of rubber-toughened epoxies in bulk, adhesive, and composite geometries // Rubber-modified thermoset resins / Eds. C. K. Riew, J. K. Gillham. — Advances in chemistry ser. — American Chemical Society, 1984. Vol. 208. Ch. 7. P. 83–99.
2. *Yamanaka K., Inoue T.* Phase separation mechanism of rubber-modified epoxy // J. Mater. Sci., 1990. Vol. 25. Part 1A. P. 241–245.
3. *Козий В. В., Розенберг Б. А.* Механизмы диссипации энергии в наполненных эластомерами термореактивных полимерных матрицах и композитах на их основе // Высокомолекулярные соединения, 1992. Т. 34А. № 11. С. 3–52.
4. *Кочнова З. А., Жаворонок Е. С., Котова А. В.* Особенности получения эпоксидно-каучуковых композиций на основе жидкых бутидиеннитрильных каучуков и эпоксидных олигомеров // Лакокрасочные материалы и их применение, 1998. № 11. С. 27–28.
5. *Бологов Д. В., Куперман А. М., Карпман М. Г.* Влияние модификации эпоксидного связующего нитрильным каучуком на физико-механические свойства одностороннего углепластика // Механика композиционных материалов и конструкций. 1999. Т. 5. № 4. С. 33–41.
6. *Кочнова З. А., Жаворонок Е. С.* Соконденсаты жидких карбоксилатодержащих бутидиеннитрильных каучуков и низкомолекулярных эпоксидных олигомеров // Лакокрасочные материалы и их применение, 1999. № 1. С. 30–33.
7. *Ratna D.* Phase separation in liquid rubber modified epoxy mixture // Polymer, 2001. Vol. 42. No. 6. P. 4209–4218.
8. *Hourston D. J., Lane J. M.* The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends // Polymer, 1992. Vol. 33. No. 7. P. 1379–1383.

9. Джавадян Э. А., Иванова-Мумжисеева В. Г., Горбаткина Ю. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Влияние разбавителя на физико-механические свойства эпоксидных связующих и композитов на их основе // Высокомолекулярные соединения, 1994. Т. 36А. № 8. С. 1349–1352.
10. Chen M. C., Hourston D. J., Sun W. B. The morphology and fracture behaviour of a miscible epoxy resin–polyetherimide blend // Eur. Polym. J., 1995. Vol. 31. No. 2. P. 199–201.
11. Yoon T. H., Priddy D. B., Jr., Lyle G. D., McGrath J. E. Mechanism and morphological investigation of reactive polysulfone toughened epoxy networks // Macromol. Symp., 1995. Vol. 68. P. 673–686.
12. Kim B. S., Chiba T., Inoue T. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: Morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups // Polymer, 1995. Vol. 36. P. 43–47.
13. Pisanova E. V., Zhandarov S. F., Yurkevich O. R. Epoxy-polysulphone networks as advanced matrices for composite materials // J. Adhesion, 1997. Vol. 64. P. 111–129.
14. Ratna D., Patri M., Chakraborty B. C., Deb P. C. Amine-terminated polysulfone as modifier of epoxy resin // J. Appl. Polym. Sci., 1997. Vol. 65. No. 5. P. 901–907.
15. Hayes B. S., Sefelus J. C. Variable temperature cure polyetherimide epoxy-based prepreg systems // Polym. Eng. Sci., 1998. Vol. 38. No. 2. P. 357–370.
16. Robertson J. E., Ward T. C., Hill A. J. Thermal, mechanical, physical, and transport properties of blends of novel oligomer and thermoplastic polysulfone // Polymer, 2000. Vol. 41. P. 6251–6262.
17. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Бухтеев А. Е., Шапагин А. В., Кудрякова Г. В., Бранцева Т. В., Горбаткина Ю. А., Кербер М. Л. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т. 45А. № 7. С. 1148–1159.
18. Zheng S., Guo Q., Mi Y. Miscibility and phase behavior in blends of phenolphthalein poly(ether sulfone) and poly(hydroxyether of bisphenol A) // Polymer, 2003. Vol. 44. P. 867–876.
19. Gojny F. H., Schulte K. Functionalization effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites // Compos. Sci. Technol., 2004. Vol. 64. No. 15. P. 2303–2308.

20. *Lui L., Wagner H. D.* Rubbery and glass epoxy resins reinforced with carbon nanotubes // Compos. Sci. Technol., 2005. Vol. 65. No. 11-12. P. 1861–1868.
21. *Song Y. S., Youn J. R.* Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites // Carbon, 2005. Vol. 43. P. 1378–1385.
22. *Fidelus J. D., Wiesel E., Goyny F. H., Schulte K., Wagner H. D.* Thermomechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites // Compos. Part A Appl. S., 2005. Vol. 36. P. 1555–1561.
23. *Tjong S. C.* Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // Mat. Sci. Eng. R, 2006. Vol. 53. P. 73–197.
24. *Бородулин А. С.* Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2012. № 6. С. 51–57.
25. *Сопотов Р. И., Зюкин С. В., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Дорошенко Ю. Е., Кравченко Т. П., Ильин В. И., Тузова С. Ю.* Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы, 2015. № 11-12. С. 7–9.
26. *Аринина М. П., Ильин С. О., Макарова В. В., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Куличихин В. Г.* Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидаинового олигомера с ароматическими полиэфирами // Высокомолекулярные соединения, 2015. Т. 57A. № 2. С. 152–161.
27. *Сопотов Р. И., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Дорошенко Ю. Е., Борносуз Н. В.* Исследование влияния полисульфона и полиэфирсульфона на реокинетические закономерности процесса отверждения эпоксиаминного связующего // Химическая промышленность сегодня, 2016. № 4. С. 30–39.
28. *Горбаткина Ю. А.* Связь прочности пластиков, армированных волокнами, с адгезионной прочностью соединений волокно–матрица // Механика композитных материалов, 2000. Т. 36. № 3. С. 291–304.
29. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология // Под общ. ред. А. А. Берлина. — 4-е изд. — СПб.: Профессия, 2014. 592 с.

30. Горбаткина Ю. А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. — М.: Химия, 1987. 192 с.
31. Gorbatkina Yu. A. Adhesive strength of fibre-polymer systems. — New York – London – Toronto: Ellis Horwood, 1992. 264 p.
32. Горбаткина Ю. А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Ч. 1. Общие представления // Клеи, герметики, технологии, 2004. № 4. С. 18–23.
33. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Куперман А. М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // Высокомолекулярные соединения, 2016. Т. 58А. № 5. С. 439–447.
34. Хромов М. К. Способ определения прочности связи резины с кордом при статическом нагружении // Каучук и резина, 1974. Т. 12. С. 42–44.
35. Jarvela P., Laitinen K. W., Purola J., Tormala P. The three-fibre method for measuring glass fibre resin bond strength // Int. J. Adhes. Adhes., 1983. Vol. 3. No. 3. P. 141–147.
36. Piggott M. R., Chua P. S., Andison D. The interface between glass and carbon fibers and thermosetting polymers // Polym. Composite., 1985. Vol. 6. P. 242–248.
37. Piggott M. R., Sanadi A., Chua P. S., Andison D. Mechanical interactions in the interfacial region of fiber reinforced thermosets // Composite interfaces / Eds. H. Ishida. J. L. Koenig. — Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 109.
38. Miller B., Muri P., Rebenfeld L. A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface // Compos. Sci. Technol., 1987. Vol. 28. P. 17–32.
39. Gaur U., Miller B. Microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface: Evaluation of experimental parameters // Compos. Sci. Technol., 1989. Vol. 34. P. 35–51.
40. Довгяло В. А., Жандаров С. Ф., Писанова Е. В. Определение адгезионной прочности в системе термопласт – тонкое волокно // Механика композитных материалов, 1990. Т. 26. № 1. С. 9–12.
41. Shul' G. S., Gorbatkina J. A. Effect of temperature on the adhesion strength of fiber/ROLIVSAN joints // 3rd Symposium (International) on Mechanics of Polymer Composites Proceedings. — Prague, 1991. P. 183.

42. *Desarmot G., Favre J. P.* Advances in pull-out testing and data analysis // Compos. Sci. Technol., 1991. Vol. 42(2). P. 151.
43. *Chou C. T., Gaur U., Miller B.* The effect of microvise gap width on microbond pull-out test // Compos. Sci. Technol., 1994. Vol. 51(2). P. 111–116.
44. *Qian L. L., Bruce F. A., Kellar J. J., Winter R. M.* An instrument for testing interfacial shear strength in polymer matrix composites // Meas. Sci. Technol., 1995. Vol. 6. P. 1009–1016.
45. *Иванова-Мумжиеева В. Г., Горбаткина Ю. А., Шуль Г. С., Гаранина С. Д., Волошинова Р. З., Горенберг А. Я.* Адгезионная прочность соединений арамидных и полибензотиазольных волокон с термореактивными матрицами // Механика композитных материалов, 1995. Т. 31. № 2. С. 147–155.
46. *Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mumjieva V. G.* Adhesive strength of fibre/polymer joints upon loading in liquids: Effect of liquid surface tension // Int. J. Adhes. Adhes., 1997. Vol. 17. No. 4. P. 329–332.
47. *Щербаков Л. М., Рязанцев П. П.* Об одном методе измерения краевых углов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твёрдых фазах. — Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. С. 230–234.
48. *Байбаков В. С., Рязанцев П. П., Сафонов В. П., Щербаков Л. М.* Исследования в области поверхностных сил. — М.: Наука, 1967. 154 с.
49. *Волкова Н. Н., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н., Горбаткина Ю. А.* Кинетические закономерности термодеструкции и структура эпоксидианового связующего, модифицированного активным пластификатором // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 2006. Т. 48. № 4. С. 714–719.
50. *Haung P., Zheng S., Huang J., Guo Q., Zhu W.* Miscibility and mechanical properties of epoxy resin/polysulfone blends // Polymer, 1997. Vol. 38. No. 22. P. 5565–5571.
51. *Yoon T., Kim B. S., Lee D. S.* Structure development via reaction induced phase separation in tetrafuncional epoxy/polysulfone blends // J. Appl. Polym. Sci., 1997. Vol. 66. No. 12. P. 2233–2242.
52. *Pisanova E. V., Zhandarov S. F., Yurkevich O. R.* Epoxy-polysulfone networks as advanced matrices for composite materials // J. Adhesion, 1997. Vol. 64. No. 1-4. P. 111–129.

53. *Oyanguren P. A., Riccardi C. C., Williams R. J.* Mondragon phase separation induced by a chain polymerization: Polysulfone-modified epoxy/anhydride systems // *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 1998. Vol. 36. No. 8. P. 1349–1359.
54. *Min H. S., Kim S. C.* Fracture toughness of polysulfone/epoxy semi-IPN with morphology spectrum // *Polym. Bull.*, 1999. Vol. 42. No. 2. P. 221–227.
55. *Oyanguren P. A., Galante M. J., Andromaque K., Frontini P. M., Williams R. J.* Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends // *Polymer*, 1999. Vol. 40. No. 19. P. 5249–5255.
56. *Martinez I., Martin M. D., Eceiza F., Oyanguren P., Mandragon I.* Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relation between curing conditions, morphology and ultimate behavior // *Polymer*, 2000. Vol. 41. P. 1027–1035.
57. *Лобанов М. В., Гуляев А. И., Бабин А. Н.* Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б, 2016. Т. 58. № 1. С. 3–15.
58. *Breach C. D., Folkes M. J., Barton J. M.* Physical ageing an epoxy resin/polyethersulfone blend // *Polymer*, 1992. Vol. 33. No. 14. P. 3080–3082.
59. *Kishi H., Shi Y.-B., Huang J., Yee A. F.* Shear ductility and toughness study of highly cross-linked epoxy/polyethersulfone // *J. Mater. Sci.*, 1997. Vol. 32. P. 761–771.
60. *Mimura K., Ito H., Fujioka H.* Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins // *Polymer*, 2000. Vol. 41. P. 4451–4459.
61. *Zhong Z., Zheng S., Huang J., et al.* Phase behaviour and mechanical properties of epoxy resin containing phenolphthalein poly(ether ether ketone) // *Polymer*, 1998. Vol. 39. No. 5. P. 1075–1080.
62. *Francis B., Poel G. V., Posada F., et al.* Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resin with poly(ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups // *Polymer*, 2003. Vol. 44. No. 13. P. 3687–3699.

63. *Bucknall C. B., Gilbert A. H.* Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide // *Polymer*, 1989. Vol. 30. P. 213–217.
64. *Jang J., Lee W.* Polyetherimide-modified high performance epoxy resin // *Polym. J.*, 1994. Vol. 26. P. 513–525.
65. *Jang J., Shin S.* Toughness improvement of tetrafunctional epoxy resin by using hydrolysed poly(ether imide) // *Polymer*, 1995. Vol. 36. No. 6. P. 1199–1207.
66. *Chen C., Hourston D. J., Schafer F.-U.* Miscibility and fracture behaviour of epoxy resin — nitrated polyetherimide blends // *Polymer*, 1995. Vol. 36. No. 17. P. 3287–3293.
67. *Kimoto M., Mizutani K.* Blends of thermoplastic polyimide with epoxy resin // *J. Mater. Sci.*, 1997. Vol. 32. P. 2479–2483.
68. *Barral L., Cano J., Lopez J., Lopez-Bueno I., Nogueira P., Torres A.* Cure kinetics of amino-cured diglycidil ether of bisphenol A epoxy-blended poly(ether imide) // *Thermochim. Acta*, 2000. Vol. 344. P. 127–136.
69. *Sidhammali S. K.* Phase separation behavior in poly(ether imide)-modified epoxy blends // *Polym. Plast. Technol.*, 2000. Vol. 39. No. 4. P. 699–710.
70. *Min B.-G., Stachurski Z. H., Hodgkin J. H.* Microstructural effects and the toughening of thermoplastic modified epoxy resin // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993. Vol. 50. No. 9. P. 1551–1518.
71. *Bong S. K., Chiba T., Inoue T.* Phase separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset/thermoplastic blend // *Polymer*, 1995. Vol. 36. No. 1. P. 67–71.
72. *Teng K.-C., Chang F.-C.* Single-phase and multi-phase thermoplastic/thermoset polyblends: 2. Morphologies and mechanical properties of phenoxy/epoxy blends // *Polymer*, 1996. Vol. 37. No. 12. P. 2385–2394.
73. *Ijima T., Miura S., Fujumaki M., Tagushi T.* Toughening of aromatic diamine-cured epoxy resin by poly(butylene phtalate)s and related copolyesters // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996. No. 61. P. 163–175.
74. *Куперман А. М., Зеленский Э. С., Кербер М. Л.* Стеклопластики на основе матриц совмещающих термо- и реактопласты // *Механика композитных материалов*, 1996. Т. 32. № 1. С. 111–117.

75. *Venderbosch R. W., Peijs A. A. J. M., Meijer H. E. H., Lemstra P.* J. Fibre-reinforced composites with tailored interphases using PPE/epoxy blends as a matrix system // Compos. Part A Appl. S., 1996. Vol. 27. P. 895–905.
76. *Saalbrink A., Mureau M., Peijs A. A. J. M.* Blends of poly(ethylene terephthalate) and epoxy resin as matrix material for continuous fibre-reinforced composites // 11th Conference (International) on Composite Materials Proceedings. Gold Coast, Queensland, Australia, 1997 / Ed. M. L. Scott. — Cambridge: Woodhead, 1997. Vol. 4. P. 263–270.
77. *Rong M., Zeng H.* Polycarbonate-epoxy semi-interpenetrating polymer network: 2. Phase separation and morphology // Polymer, 1997. Vol. 38. No. 2. P. 269–277.
78. *Di Pasquale G., Motta O., Rocca A., et al.* New high-performance thermoplastic toughened epoxy thermosets // Polymer, 1997. Vol. 38. No. 17. P. 4345–4348.
79. *Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J. P., et al.* Reaction-induced phase separation mechanisms in modified thermosets // Polymer, 1998. Vol. 39. No. 11. P. 2269–2280.
80. *Bonnaud L., Pascault J. P., Sautereau H.* Thermoplastic modified epoxy networks and their composites: Relationship between morphology and mechanical properties // SAMPE Students Conference (International). — Paris, 1999.
81. *Li S., Hsu B.-L., Li F., Li C. Y., Harris F. W., Cheng S. Z. D.* A study of polyimide thermoplastics used as toughens in epoxy resins — structure and solubility relationships // Thermochim. Acta, 1999. Vol. 340. No. 1. P. 221.
82. *Varley R. J., Hodgkin J. H., Hawthorne D. G., et al.* Toughening of a trifunctional epoxy system. Part III. Kinetic and morphological study of the thermoplastic modified cure process // Polymer, 2000. Vol. 41. P. 3425–3436.
83. Полимерные смеси / Под ред. Д. Р. Пола, К. Б. Бакнелла; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнёва. — СПб.: Научные основы и технологии. 2009. Т. 1. 618 с. (Polymer blends / Eds. D. R. Paul, C. B. Bucknall. — Wiley, 2000. Vol. 1. 608 p.)
84. ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотверждённые. Технические условия.

85. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиеva B. Г., Кербер М. Л. Адгезия смесей полисульфон – жидкокристаллический полимер к волокнам // Механика композитных материалов, 1997. Т. 33. № 4. С. 433–442.
86. Горбаткина Ю. А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Ч. 2. Эпоксидаиновые олигомеры // Клеи, герметики, технологии, 2004. № 5. С. 24–29.
87. Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mutjieva V. G., Lebedeva O. V. Adhesion of modified polymers to fibres: Maxima on adhesive strength-modifier amount curves and the causes of their appearance // Int. J. Adhes. Adhes., 2009. Vol. 29. No. 1. P. 9–17.
88. Шапошникова В. В., Салазкин С. Н., Донецкий К. И., Горшков Г. В., Аскадский А. А., Бычко К. А., Казанцева В. В., Саморядов А. В., Краснов А. П., Лиознов Б. С., Афоничева О. В., Светлова Н. А., Коган А. С., Ткаченко А. С. Закономерности синтеза и свойства карбовых полиариленэфиркетонов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 1999. Т. 41. № 2. С. 217–225.
89. Шапошникова В. В., Салазкин С. Н., Донецкий К. И., Горшков Г. В., Шарапов Д. С., Мамедова И. А., Петровский П. В., Аскадский А. А., Бычко К. А., Казанцева В. В., Краснов А. П., Афоничева О. В., Ткаченко А. С., Генина М. М. Синтез и свойства аморфных карбовых сополиариленэфиркетонов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2002. Т. 44. № 6. С. 925–932.
90. Салазкин С. Н., Донецкий К. И. Ароматические простые полиэфиры с боковыми реакционноспособными группами во фталimidиновых циклах // Докл. РАН, 1998. Т. 362. № 6. С. 789–790.
91. Донецкий К. И., Салазкин С. Н., Горшков Г. В., Шапошникова В. В. Ароматические простые полиэфиры (полиариленэфирсульфоны и полиариленэфиркетоны), содержащие боковые карбоксильные группы // Докл. РАН, 1996. Т. 350. № 2. С. 213–215.
92. Волков А. С., Горбаткина Ю. А., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Салазкин С. Н., Шапошникова В. В. Влияние полиариленэфиркетонов различного химического строения на адгезионные свойства эпоксиаминного связующего // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2007. Т. 49. № 5. С. 843–850.
93. ГОСТ 14922-77. Аэросил. Технические условия.

94. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжисеева В. Г., Ульянова Т. М. Адгезионная способность эпоксидианового олигомера, наполненного порошками оксида алюминия // Клей, герметики, технологии, 2006. № 11. С. 18–23.
95. Горбаткина Ю. А. О некоторых параметрах, определяющих прочность границы раздела в системах полимер–волокно // Клей, герметики, технологии, 2008. № 10. С. 17–19.
96. ТУ 38 10001-94. Электропроводный технический углерод УМ-66.
97. ТУ 38 10002-94. Электропроводный технический углерод УМ-76.
98. Хмелёв В. Н., Леонов Г. В., Барсуков Р. В. и др. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве. — Барнаул: АлтГТУ, 2007. 416 с.
99. Будылин Н. Ю., Шапагин А. В., Чалых А. Е. Сравнительные исследования взаимодиффузии и фазовых состояний в смесях эпоксидных олигомеров с полисульфонами и полиэфирсульфонами // Сб. статей XIX Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». — М.: ИФХЭ РАН, 2012. Т. 2. С. 192–195.
100. Перминов В. П., Модянова А. Г., Рябков Ю. Н. и др. Модификация эпоксидного композиционного материала нанодисперсными наполнителями // Ж. прикладной химии, 2002. Т. 75. Вып. 4. С. 650–654.
101. Зеленкова-Мышкова М., Зеленка Ю., Шпачек В., Соча Ф. Свойства эпоксидных систем с глиносодержащими нанокомпозитами // Механика композитных материалов, 2003. Т. 39. № 2. С. 177–182.
102. Ganguli S., Bhuyan M., Allie L. Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the fracture behavior of a tetrafunctional epoxy // J. Mater. Sci., 2005. Vol. 40. P. 3593–3595.
103. Gauthier C., Chazeau L., Prasse T., Cavaille Y. Reinforcement effects of vapor grown carbon nanofibers as fillers in rubbery matrices // Compos. Sci. Technol., 2005. Vol. 65. P. 335–343.
104. Lau K.-T., Lam C.-K., Cheung H.-Y., Sheng F.-L., Li H.-L. / Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion // Compos. Sci. Technol., 2005. Vol. 65. P. 719–725.

105. *Liu W., Hoa S. V., Pugh M.* Fracture toughness and water uptake of high performance epoxy/nanoclay nanocomposites // Compos. Sci. Technol., 2005. Vol. 65. P. 2364–2373.
106. *Fiedler B., Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Nolte M. C. M., Schulte K.* Fundamental aspect of nano-reinforced composites // Compos. Sci. Technol., 2006. Vol. 66. P. 3115–3125.
107. *Wichmann M. H. G., Sumfleth J., Fiedler B., Gojny F. H., Schulte K.* Multiwall carbon nanotube/epoxy composites produced by a masterbatch process // Mech. Compos. Mater., 2006. Vol. 42. P. 395–406.
108. *Faulkner S. D., Kwon Y. W., Bartlett S., Rasmussen E. A.* Study of composite joint strength with carbon nanotube reinforcement // J. Mater. Sci., 2009. Vol. 44. P. 2858–2864.
109. *Nikje M. M. A., Garmarudi A. B., Haghshenas M.* Nanosilica reinforced epoxy floor coating composites: Preparation and thermophysical characterization // Curr. Chem. Lett., 2012. Vol. 1. P. 13–20.
110. *Хеладзе Н. Д., Горбаткина Ю. А., Батиашвили М. С., Адамия Р. Ш.* Исследование адгезии в системах наполненный полиолефин – волокно // Механика композитных материалов, 1990. № 2. С. 343–346.
111. *Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Соловьёва А. Б., Кедрина Н. Ф., Тимофеева В. А.* Адгезионные свойства полипропилена, наполненного шунгитом // Ж. физ. химии, 2001. Т. 75. № 12. С. 2206–2211.
112. *Горбаткина Ю. А., Захарова Т. Ю., Иванова-Мумжиева В. Г., Солодилов В. И.* Регулирование адгезионных свойств эпоксидного олигомера шунгитовым наполнителем // Клей, герметики, технологии, 2005. № 4. С. 10–13.
113. *Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Путятина А. С., Ульянова Т. М.* Прочность границы раздела в соединениях дисперсно-наполненных эпоксидных связующих с волокнами // Механика композитных материалов, 2007. Т. 43. № 1. С. 3–14.
114. *Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Витязь П. А., Титова Л. В., Медиченко С. В.* Особенности формирования структуры тугоплавких соединений на основе ZrO₂, Al₂O₃ // Докл. НАН Беларуси, 2004. Т. 48. С. 103–108.

115. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Титова Л. В., Медиченко С. В., Паэмурд Е. С., Калмычкова О. Ю. Волокна тугоплавких оксидов: получение, свойства, применение // Хим. волокна, 2005. № 5. С. 16–20.
116. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г. Адгезионная способность саженаполненных эпоксидов // Клей, герметики, технологии, 2008. № 11. С. 2–5.
117. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г. Адгезия дисперсно-наполненных эпоксидов к твёрдым телам // Механика композитных материалов, 2012. Т. 48. № 2. С. 235–248.
118. Шунгиты новое углеродистое сырьё / Под ред. Ю. К. Калинина. — Петрозаводск: Карелия. 1984. С. 182.
119. Калинин Ю. К. Шунгитовые породы: структура, свойства и области практического использования // Записки Всесоюзного минералогического общества, 1990. Ч. 119. Вып. 5. С. 1–8.
120. Buseck P. R., Goldobina L. P., Kovalevski V. V., Rozhkova N. N., Valley J. W., Zaidenberg A. Z. Shungites: The C-rich rocks of Karelia, Russia // Can. Mineral., 1997. Vol. 35. No. 6. P. 1363–1378.
121. Gojny F. H., Wichmann M. H. G., Köpke U., Fiedler B., Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites — enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube contents // Compos. Sci. Technol., 2004. Vol. 64. P. 2363–2371.
122. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества // Ж. Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, 1959. Т. 4. № 5. С. 554–565.
123. Michael J. Industrial applications of surface activity of polydimethylsiloxanes // Brit. Polym. J., 1975. Vol. 7. P. 235–245.
124. Hare E. F., Shafrin E. G., Zisman W. A. Properties of films of adsorbed fluorinated acids // J. Phys. Chem., 1954. Vol. 58. P. 236–239.
125. Питтман А. Поверхностные свойства фторуглеродных полимеров // Фторполимеры / Под ред. Л. А. Уолла; пер. с англ. под ред. И. Л. Кнуянц, В. А. Пономаренко. — М.: Мир, 1975. С. 341–364. (Pittman A. G. Surface properties of fluocarbon polymers // Fluoropolymers / Ed. L. A. Wall. — New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1972. P. 419–449.)
126. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. — Л.: Химия, 1979. С. 258.

127. *Бехли Л. С., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Ляпунов А. Я.* Использование фторсодержащих соединений для улучшения адгезии эпоксидных олигомеров к материалам с низкой энергией поверхности // Клей, герметики, технологии, 2007. № 1. С. 17–22.
128. *Bekhli L. S., Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mumzhieva V. G., Lyapunov A. Ya.* Fluorine-containing compounds improving adhesion of epoxy oligomers to materials with low surface energy // Polym. Sci. Ser. C. 2007. Vol. 49. No. 3. P. 264–268.
129. Метод Ребиндера (метод определения максимального давления в пузырьке) // Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. — Л.: Химия, 1984. С. 168. <http://fizportal.ru/method-capillary>.
130. *Малкин А. Я., Чалых А. Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. — М.: Химия, 1979. 281 с.
131. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии. — М: КолосС, 2003. 312 с.
132. *Малкин А. Я., Исаев А. И.* Реология. Концепции, методы, приложения. — СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
133. *Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И.* Внутренние напряжения в покрытиях // Высокомолекулярные соединения, 1960. Т. 2. № 11. С. 1703–1708.
134. *Горбаткина Ю. А., Горбунова И. Ю., Иванова-Мумжиева В. Г., Кербер М. Л., Зюкин С. В.* Адгезионные свойства композиций на основе эпоксидной смолы, модифицированной полиэфиридиом или полисульфоном // Механика композиционных материалов и конструкций, 2014. Т. 20. № 2. С. 207–218.
135. *Горбаткина Ю. А., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л., Шустов М. В.* Изменение адгезионных свойств эпоксиполисульфоновых смесей в процессе отверждения // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2005. Т. 47. № 7. С. 1160–1168.
136. *Горбаткина Ю. А., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л.* Изменение адгезионных свойств эпоксидного олигомера, модифицированного полиариленэфиркетоном, в процессе отверждения // Клей, герметики, технологии, 2010. № 9. С. 18–24.

137. *Gorbatkina Yu. A., Gorbunova I. Yu., and Kerber M. L.* Change of adhesion properties of epoxide oligomer modified by polyarylene ether ketone in the process of hardening // Polym. Sci. Ser. D, 2011. Vol. 4. No. 2. P. 95–101.
138. *Wisanrakkit G., Gillham J. K.* The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversation for a high- T_g amine/epoxy systems: Chemical and diffusion-controlled reaction kinetics // J. Coating Technol., 1990. Vol. 62. No. 783. P. 35–50.
139. *Wisanrakkit G., Gillham J. K.* Continuous heating transformation (CHT) cure diagram of an aromatic amine/epoxy system at constant heating rates // Am. Chem. S. Polym. Prepr., 1990. Vol. 31. No. 1. P. 293–295.
140. *Wang X., Gillham J. K.* Analysis of crosslinking in amine-cured epoxy systems: The one-to-one relationship between T_g and conversion // J. Appl. Polym. Sci., 1992. Vol. 46. No. 10. P. 2127–2143.
141. *Горбунова И. Ю., Шустов М. В., Кербер М. Л.* Влияние термопластичных модификаторов на свойства и процесс отверждения эпоксидных полимеров // Инженерно-физический ж., 2003. Т. 76. № 3. С. 84–87.
142. *Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Горенберг А. Я.* Адгезионная прочность соединений полимеров с углеродными волокнами при различных скоростях нагружения // Хим. волокна, 1999. № 5. С. 54–57.
143. *Горбаткина Ю. А., Солодилов В. И.* Влияние скорости нагружения и концентрации активного разбавителя на прочность эпоксидных композитов и модельных адгезионных соединений // Инженерно-физический ж., 2003. Т. 76. № 3. С. 106–111.
144. *Бранцева Т. В.* Адгезионное взаимодействие в системе модифицированная эпоксидная матрица/волокно при различных режимах нагружения. Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2003.
145. *Регель В. Р., Служкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твёрдых тел. — М.: Наука, 1974. 560 с.
146. *Gorbatkina J. A., Shaidurova N. K.* The effect of aging in water on the strength of fiber-polymer systems // J. Adhesion, 1991. Vol. 35. P. 203–215.
147. *Новикова О. А., Сергеев В. П.* Модификация поверхности армирующих волокон в композиционных материалах. — Киев: Нauкова думка, 1989. 217 с.

148. *Маневич Л. И., Павленко А. В.* Об учёте структурной неоднородности композита при оценке адгезионной прочности // Ж. прикладной механики и технической физики, 1982. № 3(133). С. 140–145.
149. *McKague E. L., Jr., Reynolds J. D., Halkais J. E.* Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments // J. Appl. Polym. Sci., 1978. Vol. 22. P. 1643.
150. *Morgan R. J., O'Neal J. E., Fanter D. L.* The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies // J. Mater. Sci., 1980. Vol. 15. P. 751.
151. *Старцева Л. Т., Перепечко И. И.* Вязкоупругие свойства и структура системы полимерный композит – вода // Механика композитных материалов, 1984. № 1. С. 145–148.
152. *Кулик Т. А., Прядко А. Ф.* Механизм влияния воды на свойства эпоксиполимеров // Пластические массы, 1985. № 11. С. 29–31.
153. *Aminabhavi T. M.* Liquid diffusion into epoxy resin composites // J. Appl. Polym. Sci., 1988. Vol. 35. P. 1251–1256.
154. *Brewis D. M., Comyn J., Moloney A. C., Tegg J. L.* The use of isotopically labelled water to monitor the ingress of water into adhesive joints // Eur. Polym. J., 1981. Vol. 17. No. 2. P. 127–130.
155. *Ребиндер П. А.* Успехи коллоидной химии. — М.: Наука, 1973. 367 с.
156. *Ребиндер П. А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. — М.: Наука, 1979. 381 с.
157. *Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Пучков Л. В., Суляева З. П.* Прочность соединений полимер – твёрдое тело при испытаниях в жидкости // Механика композиционных материалов и конструкций, 1995. Т. 1. № 1. С. 116–124.
158. *Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Пучков Л. В., Суляева З. П.* Влияние окружающей жидкости на прочность границы раздела полимер–волокно // Докл. РАН, 1996. Т. 347. № 4. С. 486–488.
159. *Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mumjieva V. G.* Adhesive strength of fibre/polymer joints upon loading in liquids: Effect of liquid surface tension // Int. J. Adhes. Adhes., 1997. Vol. 17. No. 4. P. 329–332.
160. *Gorbatkina Y. A.* Study of adhesion between thermoplastics and fibers // Adhesion science and technology: Adhesion Symposium

(International) Proceedings / Ed. H. Mizumachi. — Gordon and Breach Science Publs., 1994. P. 589–606.

161. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжисеева В. Г., Шуль Г. С. Адгезия термопластичных матриц к углеродным волокнам // Хим. волокна, 1995. № 4. С. 33–37.
162. Favre J. P., Perrin J. Carbon fibre adhesion to organic matrices // J. Mater. Sci., 1972. Vol. 7. No. 10. P. 1113–1118.
163. Subramanian R. V., Wang T. J. Y., Austin H. E. Reinforcement of polymers by basalt fibers // SAMPE Quart., 1977. No. 2. P. 1–10.
164. Subramanian R. V., Jakubowski J. J., Williams F. D. Interfacial aspects of polymer coating by electropolymerization // J. Adhesion, 1978. Vol. 9. P. 185–195.
165. Piggott M. R. Load-bearing fibre composites. — Oxford, England: Pergamon Press, 1980. 277 p.
166. Drzal L. T., Rich M. J., Lloyd P. F. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrix: 1. The role of fiber surface treatment // J. Adhesion, 1983. Vol. 16. No. 1. P. 1–30.
167. Narkis M., Chen E. J. H., Pipes R. B. Review of methods for characterization of interfacial fiber-matrix polymer composites // Polym. Composite., 1988. Vol. 9. No. 4 P. 254–261.
168. Hampe A., Boro Y., Schumacher K. Bestimmung der haftung zwischen faser und matrix // Forsch. Acctuell, 1990. No. 27-29. P. 21–23.
169. Miller B., Gaur U., Hirt D.E. Measurement and mechanical aspects of the microbond pull-out technique for obtaining fiber/resin interfacial shear strength // Compos. Sci. Technol., 1991. Vol. 42. No. 3. P. 207–219.
170. Rao V., Herrera-Franco P. J., Ozzello A. D., Drzal L. T. A direct comparison of the fragmentation test and the microbond pull-out test for determining the interfacial shear strength // J. Adhesion, 1991. Vol. 34. No. 1. P. 65–77.
171. Herrera-Franco P. J., Drzal L. T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites // Composites, 1992. Vol. 23. No. 6. P. 2–27.
172. Chua P. S., Dai S. R., Piggott M. R. The glass fibre-polymer interface. II. Work of fracture and shear stresses // J. Mater. Sci., 1992. Vol. 27. P. 913–918.

173. Писанова Е. В., Жандаров С. Ф., Довгяло В. А. Адгезионная прочность в системах термопластичный полимер – тонкое волокно. Зависимость измеряемого значения от метода испытания // Механика композитных материалов, 1993. Т. 29. № 2. С. 232–239.
174. Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mumjieva V. G., Shul' G. S. Adhesion of thermoplastic matrices to carbon fibers // Fibre Chem., 1995. Vol. 27. No. 4. P. 259–263.
175. Pisanova E. V., Zhandarov S. F. On the mechanism of failure in microcomposites consisting of single glass fibres in a thermoplastic matrix // Compos. Sci. Technol., 1997. Vol. 57. No. 11. P. 937–943.
176. Zhandarov S. F., Pisanova E. V. The local bond strength and its determination by fragmentation and pull-out tests // Compos. Sci. Technol., 1997. Vol. 57. P. 957–964.
177. Шуль Г. С., Горбаткина Ю. А., Машинская Г. П. Влияние химической природы матрицы на прочность сцепления с арамидными волокнами Армос // Механика композитных материалов, 1998. Т. 31. № 3. С. 391–406.
178. Дучк В., Писанова Е., Жандаров С., Лауке Б. Адгезия и адгезионная прочность в полимерных волокнистых композитах // Механика композитных материалов, 1998. Т. 34. № 6. С. 431–460.
179. Zhandarov S., Pisanova E., Mäder E., Nairn J. A. Investigation of load transfer between the fiber and the matrix in pull-out tests with fibers having different diameters // J. Adhes. Sci. Technol., 2000. Vol. 15. P. 205–222.
180. Zhandarov S., Mäder E. Characterization of fiber/matrix interface strength: Applicability of different tests, approaches and parameters // Compos. Sci. Technol., 2005. Vol. 65. P. 149–160.
181. Ohsava T., Nakayama A., Miwa M., Hasegawa A. Temperature dependence of critical fiber length for glass fiber-reinforced thermosetting resins // J. Appl. Polym. Sci., 1978. Vol. 22. No. 11. P. 3202–3212.
182. Drzal L. T., Rich M. J., Camping J. D., Park W. J. Interfacial shear strength and failure mechanisms in graphite fiber composites // 35th Annual Technical Conference on Reinforced Plastics/Composites Proceedings, 1982. Paper No. 20C.

183. Drzal L. T., Rich M. J., Koenig M. F., Lloyd P. F. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrix. II. Effect of fiber finish // *J. Adhesion*, 1983. Vol. 16. No. 2. P. 133–152.
184. Narisawa N., Oba H. An evaluation of acoustic emission from fibre-reinforced composites // *J. Mater. Sci.*, 1984. Vol. 19. No. 11. P. 1777–1786.
185. Di Benedetto A. T. Evaluation of fiber surface treatments in composite materials // *Pure Appl. Chem.*, 1985. Vol. 57. No. 11. P. 1659–1666.
186. Drzal L. T., Rich M. J., Koenig M. F. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices. III. The effect of hydrothermal exposure // *J. Adhesion*, 1985. Vol. 18. No. 1. P. 49–72.
187. Clarke D. A., Bader M. G. Direct observation of fibre fracture in a model composite // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1986. Vol. 5. No. 9. P. 903–904.
188. Baskom W. D., Jensen R. M. Stress transfer in single fiber/resin tensile tests // *J. Adhesion*, 1986. Vol. 19. No. 3-4. P. 219–226.
189. Di Benedetto A. T., Nicolais L., Ambrosio L., Groeger J. Stress transfer and fracture in single fiber/epoxy composites // 1st Conference (International) on Composite Interfaces Proceedings. — New York, NY, USA, 1986. P. 47–54.
190. Di Landro L., Pegorato M. Carbon fibre-thermoplastic matrix adhesion // *J. Mater. Sci.*, 1987. Vol. 22. P. 1980–1986.
191. Baskom W. D., Jensen R. M., Cordner L. W. The adhesion of carbon fibers to thermoplastic polymers // 6th Conference (International) on Composite Materials combined with 2nd European Conference on Composite Materials Proceedings. — London–New York, 1987. Vol. 5. P. 424–438.
192. Jacques D., Favre J. P. Determination of the interfacial shear strength by fibre fragmentation in resinsystems with a small rupture strain // 6th Conference (International) on Composite Materials combined with 2nd European Conference on Composite Materials Proceedings. — London–New York, 1987. Vol. 5. P. 471–480.
193. Crasto A. S., Own S. H., Subramanian R. V. The influence of the interphase on composite properties: Poly(ethylene-co-acrylic acid) and poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) electrodeposited on graphite fibers // *J. Polym. Composite.*, 1988. Vol. 9. No. 1. P. 78–82.

194. *Di Landro L., Di Benedetto A. T., Groeger J.* The effect of fiber-matrix stress transfer on the strength of fiber-reinforced composite materials // *J. Polym. Composite.*, 1988. Vol. 9. No. 3. P. 209.
195. *Di Landro L., Pegorato M.* Interfacial adhesion between carbon fibers and PEEK thermoplastic matrix // *Chim. Ind. Milan*, 1988. Vol. 70. No. 6. P. 86–89.
196. *Folkes M.J., Wong W.K., Ward R.W.* Determination of interfacial bond strength in fibre thermoplastic composites // *Physics Conference (International) Proceedings*. — Bristol, PA, USA, 1988. P. 111–116.
197. *Jacques D., Favre J. P.* Modélisation statistique du processus de fragmentation dans les composites modèles à monofilament // *Comptes Rendus des Journees Nationales sur les Composites Proceedings*. — Paris, 1988. P. 169–182.
198. *Rouby D.* Application de l'émission acoustique à la caractérisation micromécanique de l'interface fibre-matrice // *Comptes Rendus des Journees Nationales sur les Composites Proceedings*. — Paris, 1988. P. 183–194.
199. *Asloun E. M., Nardin M., Schultz J.* Stress transfer in single-fibre composites: Effect of adhesion, elastic modulus of fibre and matrix and polymer chain mobility // *J. Mater. Sci.*, 1989. Vol. 24. No. 3. P. 1835–1844.
200. *Wagner H. D., Steenbakkers L. W.* Microdamage analysis of fibrous composite microlayers under tensile stress // *Mater. Sci.*, 1989. Vol. 24. P. 3956–3975.
201. *Wimolkatisak A. S., Bell J. P.* Interfacial shear strength and failure modes of interphase-modified graphite/epoxy composites // *Polym. Composite.*, 1989. Vol. 10. No. 3. P. 162–172.
202. *Netravali A. N., Henstenburg R. B., Phoenix S. L., Schwartz P.* Interfacial shear strength studies using the single-filament-composite test. I. Experiments on graphite fibers in epoxy // *Polym. Composite.*, 1989. Vol. 10. No. 4. P. 226–241.
203. *Netravali A. N., Schwartz P., Phoenix S. L.* Study of interfaces of high performance glass fibres and DGEBA based epoxy resins using single-fibre composite test // *Polym. Composite.*, 1989. Vol. 10. No. 6. P. 385–388.
204. *Yavin B., Gallis H. E., Scherif J., Eitan A., Wagner H. D.* Continuous monitoring of the fragmentation phenomenon in single fiber

composite materials // Polym. Composite., 1991. Vol. 12. No. 6. P. 436–446.

205. Тамуж В. П., Корабельников Ю. Г., Рацкован И. А., Карклиns A. A., Горбаткина Ю. А., Захарова Т. Ю. Определение масштабной зависимости прочности волокнистых наполнителей и оценка их адгезии к матрице по результатам испытаний элементарных волокон в блоке полимера // Механика композитных материалов, 1991. № 4. С. 641–647.
206. Favre J.-P, Sigety P., Jacques D. Stress transfer by shear in carbon fibre model composites. Pt. II: Computer simulation of the fragmentation test // J. Mater. Sci., 1991. Vol. 26. P. 189–195.
207. Жандаров С. Ф., Писанова Е. В., Довгяло В. А. Фрагментация моноволокна при растяжении в матрице как метод определения адгезии // Механика композитных материалов, 1992. № 3. С. 384–403.
208. Feillard P., Desarmot G., Favre J. P. A critical assessment of the fragmentation test for glass/epoxy systems // Compos. Sci. Technol., 1993. Vol. 49. P. 109–119.
209. Горбаткина Ю. А., Корабельников Ю. Г., Тамуж В. П., Захарова Т. Ю., Рацкован И. А., Карклиns A. A. Некоторые особенности использования метода акустической эмиссии при изучении фрагментации одиночных волокон в полимерной матрице // Механика композитных материалов, 1993. Т. 29. № 6. С. 734–740.
210. Cho K., Kong T., Lee D. Interfacial adhesion strength between fibers of liquid crystalline polymer and thermoplastic matrix // Polymer J., 1997. Vol. 29. No. 11. P. 904–909.
211. Mandel J. F., Grande D. H., Tsiang T.-H., McGarry F. G. Microdebonding test for direct in situ fiber/matrix bond strength determination in fiber composites // 7th Conference on Composite Materials: Testing and Design Proceedings. — Philadelphia, PA, USA, 1986. P. 87–107.
212. Жандаров С. Ф., Писанова Е. В. Два подхода к расчёту адгезионной прочности по результатам испытания композита с моноволокном // Механика композитных материалов, 1995. Т. 31 № 4. С. 446–461.
213. Cox H.I. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials // Brit. J. Appl. Phys., 1952. Vol. 3. P. 72–85.

214. *Kelly A., Macmillan N. H.* Strong solids. — 3rd ed. — Oxford: Clarendon Press, 1986. 437 p.
215. *Фрейдин А. С., Турусов Р. А.* Свойства и расчёт адгезионных соединений. — М.: Химия, 1990. 256 с.
216. *Турусов Р. А.* Адгезионная механика. — М.: НИУ МГСУ, 2016. 232 с.
217. *Горбаткина Ю. А., Горенберг А. Я., Горенберг Д. А., Иванова-Мумжиеева В. Г.* Прямое наблюдение разрушения поверхности контакта волокно/матрица // Тр. конф. «Современные проблемы химической и радиационной физики». — Черноголовка, 2009. С. 364–367.
218. *Горбаткина Ю. А., Горенберг А. Я., Горенберг Д. А., Иванова-Мумжиеева В. Г.* Электронно-микроскопическое исследование трещин на границе раздела связующее–волокно // Сб. тезисов научн. конф. «Полимеры-2009». — М., 2009. С. 174–176.
219. *Gorbatkina Yu. A., Ivanova-Mutjieva V. G.* Variance of adhesive strength and fracture mechanism of fibre/matrix joints // Int. J. Adhes. Adhes., 2001. Vol. 21. Iss. 1. P. 41–48.
220. *Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиеева В. Г.* Анализ дисперсии адгезионной прочности соединений эпоксидное связующее–борное волокно // Механика композитных материалов, 2004. Т. 36. № 4. С. 435–444.
221. *Ван-дер-Варден Б. Л.* Математическая статистика / Пер. с нем. — М.: ИЛ, 1960. 434 с. (*Van der Waerden B. L. Mathematische statistik.* — Berlin: Springer, 1957. 369 p.)
222. *Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В.* / Краткий курс математической статистики для технических приложений. — Физматлит, 1959. 434 с.
223. *Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В.* Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. — М.: Наука, 1969. 512 с.
224. *McGarry F. I.* Resin-glass bond characteristics // ASTM Bull., 1959. No. 235. P. 63–68.
225. *Ширяева Г. В., Андреевская Г. Д.* Метод определения адгезии смол к поверхности стеклянного волокна // Пластические массы, 1962. № 4. С. 42–43.

226. *Андреевская Г.Д., Ширяева Г.В., Иванова-Мумжиева В.Г.* Влияние обработки стеклянных волокон аппретурами на адгезию эпоксидно-фенольной смолы // Высокомолекулярные соединения. Адгезия полимеров, 1963. С. 99–102.
227. *Андреевская Г.Д., Ширяева Г.В., Ильинский А.М.* Образцы для массового испытания при определении адгезии полимеров // Стандартизация, 1964. № 11. С. 13–16.
228. *Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М., Пономарёв И.И., Сидоренко В.И.* Адгезионная способность термостойкого лестничного полимера и прочность углепластиков на его основе // Механика композитных материалов, 2008. Т. 44. № 4. С. 535–546.
229. *Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М., Пономарёв И.И.* Влияние термического старения лестничных полимеров на адгезионную прочность их соединений с волокнами и свойства односторонних углепластиков на их основе // Механика композитных материалов, 2010. Т. 46. № 1. С. 95–104.

