

УДК 678.8

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ УГЛЕПЛАСТИКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ, ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ И УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕРМООКИСЛЕНИЮ

В. И. ДУБКОВА¹⁺, О. И. МАЕВСКАЯ², С. Ф. ЖАНДАРОВ³¹Научно-производственное общество с ограниченной ответственностью «МЕДБИОТЕХ», ул. Короля, 51, 220004, г. Минск, Беларусь²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь³Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Исследовано влияние дискретных фосфорсодержащих углеродных волокон на термохимические превращения феноло-формальдегидной смолы и свойства углепластиков. Установлено образование сильносшитого феноло-формальдегидного полимера с большой концентрацией узлов сетки, приводящее к повышению термостойкости и деформационной устойчивости композиции. Показаны перспективы использования дискретных фосфорсодержащих углеродных волокон и сополимера стирола с пипериленом для модифицирования полимерной матрицы углепластиков. Наблюдается повышение следующих показателей опытных образцов углепластиков: статическая прочность при межслойном сдвиге увеличивается на 27%; локальная и кажущаяся адгезионная прочность на границе раздела высокопрочное углеродное волокно – модифицированное связующее на 30% и 42% соответственно; разрушающее напряжение при изгибе на 46–85%; ударная вязкость на 46–110%; предел прочности при сдвиге в условиях растяжения клевого соединения отрезков высокопрочной углеродной ткани на 100%. Опытные образцы углепластиков с феноло-формальдегидной матрицей, модифицированной дискретными фосфорсодержащими углеродными волокнами и фосфорсодержащими углеродными волокнами совместно с сополимером, обладают высокой устойчивостью к термоокислению при длительном воздействии температур 500–700 °С, в то время как углепластики с немодифицированной полимерной матрицей в этих условиях полностью выгорают.

Ключевые слова: углепластик, элементосодержащие углеродные волокна, сополимер, феноло-формальдегидная смола, граница раздела фаз, взаимодействие, структура, свойства.

Введение

Среди полимерных материалов, армированных непрерывными волокнами, углепластики относятся к одним из наиболее востребованных [1, 2]. Первые образцы углепластиков были получены в середине 1960-х годов и сейчас они имеют невероятно широкую сферу применения [3–5]. Углеродные материалы и изделия из них можно встретить в самых разнообразных отраслях промышленности: в ракетостроении и химическом машиностроении, авиационной и космической технике, в транспорте и электронике, в строительных отраслях, в производстве спортивного инвентаря и товаров широкого потребления [6–7]. Благодаря высокой биологической совместимости углеволоконистые и углерод–углеродные композиции нашли применение в медицине, в частности, в ортопедии и травматологии [8, 9]. По степени удовлетво-

рения биохимических и физико-механических требований, предъявляемых к медицинским изделиям, углеродные имплантаты не имеют конкурентов [10].

В настоящее время в связи с возросшими требованиями к армированным материалам и необходимостью снижения массы с одновременным повышением прочности и выносливости сложных конструкций и различных технических средств, где углепластики считаются незаменимыми, потребность в углеродных материалах и в высококачественных углеволоконистых композитах значительно возросла. Во всём мире наблюдается большой всплеск в этой сфере промышленности, где пока лидируют США и Япония, стремительными темпами развивается Китай. Страны Таможенного союза стараются не отстать от мировых тенденций. В Республике Татарстан на новом ультрасовременном и вы-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: dubkovav52@gmail.com

сокотехнологичном заводе «Алабуга-Волокно» в 2015 г. запущена одна из крупнейших в мире линий по производству углеволокна с мощностью более тысячи тонн углеродных волокон (УВ) в год. Около 95% производимых УВ перерабатывается в углепластики. Рынок углеродных композиционных материалов развивается такими же высокими темпами, что и рынок УВ. По прогнозам, к 2020 г. потребление в мире УВ, относящегося к самым перспективным материалам XXI века, увеличится с нынешних 70 тыс. т. до 130 тыс. т. в год [1]. Таким образом, можно констатировать, что предвидения учёных и надежды производителей, стоящих у истоков развития промышленности УВ и полимерных композиционных материалов на их основе, оправдываются [11, 12]. А исследования, направленные на совершенствование их структуры и разработку новых видов углепластиков (УП) с улучшенными характеристиками приобретают особую актуальность.

Постановка задачи

Интенсивные исследования в области углеволокнистых композиций наряду с созданием большого числа материалов с широкой гаммой свойств обнажили огромные неиспользованные резервы, заложенные в этих современных материалах. УП присущ весь комплекс проблем и задач, связанных с разработкой полимерных композиционных материалов и физико-химическими основами их получения, детально описанных в [13, 14]. Хотя свойства УП определяются прежде всего характеристиками армирующих волокон, общепризнанно, что наиболее важным фактором качества УП является адгезионное соединение «полимерная матрица – волокно», так как прочность границы раздела определяет, насколько полно может быть реализована в материале прочность углеволокнистого наполнителя [15, 16]. В настоящее время эта проблема не решена. Недостаточная прочность при межслойном сдвиге и взаимосвязанные с ней невысокая прочность при сжатии, по сравнению с остальными прочностными показателями, так и остается самым слабым звеном в УП. Два указанных параметра определяются физико-химическими процессами, протекающими при взаимодействии контактирующих фаз в углеволокнистых композициях. Поэтому проблема реализации прочности УВ и других ценных их свойств в УП становится в настоящее время даже более актуальной, чем создание УВ с еще более высокими показателями.

При получении УП используются преимущественно термореактивные полимеры: эпоксидные олигомеры, ненасыщенные полиэферы, мочевино- и феноло-формальдегидные смолы, к основным недостаткам которых относят хрупкость и низкую ударную вязкость. Достаточно высокая плотность межмолекулярных «сшивков» обуславливает повышение химической стойкости материала, термостойкости, прочности и жесткости, однако снижает сопротивление материала ударному разрушению [17]. В настоящее время при производстве УП особое вни-

мание уделяют матрице, т.к. она, в основном, определяет долговечность материала. Роль матрицы, сформированной из связующего, чрезвычайно велика. Благодаря ее непрерывности и адгезионной связи с наполнителем прилагаемые к композиту напряжения распределяются по всему объему материала и воспринимаются высокопрочными волокнами. Матрица определяет такие важнейшие свойства композита, как тепло-, огне-, биостойкость, устойчивость к энергетическому и химическому воздействию [18]. Поэтому наряду с совершенствованием методов поверхностной активации УВ, для УП идет поиск новых эффективных методов модификации существующих полимерных матриц и разработки новых связующих. Для повышения деформационно-прочностных характеристик связующего вводят олигомерные модификаторы или используют модифицированные термореактивные смолы [19, 20]. Не обходят вниманием и продукты нанотехнологий. Полимерные матрицы конструкционных УП модифицируют наночастицами, фуллеренами, наноалмазами [21–25]. Углеродные наночастицы, обладая высокой энергией взаимодействия и огромной (до 1000 м²/г) удельной поверхностью, изменяют морфологию полимерной матрицы и показатели углепластиков существенно возрастают. В то же время остаются трудности технологического характера. Проблемой является равномерное их распределение по всему объему композиции. Для этого приходится прибегать к различным методам дезагрегации ассоциатов из наночастиц, фиксации и закрепления их в составе матрицы [26].

В 70-х годах прошлого столетия в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси были разработаны элементосодержащие (ЭУВ) с равномерно распределенными и жестко связанными с поверхностью моноволокон наночастицами металлов или их оксидов размером от 8–10 до 100 нм и УВ с функциональными группами [27]. Получаемые на основе того же сырья, что и промышленно выпускаемые ранее УВ марки «углен» [28], ЭУВ наряду с такими же физико-механическими показателями обладают комплексом свойств более разнообразным, чем обычные УВ. Показано, что ЭУВ со структурно-активными центрами на поверхностях моноволокон могут взаимодействовать с эпоксиолигомерным связующим с образованием прочной химической связи на границе раздела фаз и формированием граничного и межфазных слоёв с надмолекулярной структурой, отличающейся от структуры эпоксиполимера в объёме композиции. При этом реакции, начавшиеся на поверхностях ЭУВ, распространяются в свободную фазу олигомеров, превращая систему в полностью отверждённый материал без использования обычно применяемых для этих целей стандартных отверждающих агентов [29–32]. На основе эпоксидной матрицы и активных ЭУВ разработаны углеволокнистые композиты с различными, порой уникальными свойствами: с высокой надежностью и работоспособностью при использовании в качестве

тепловых экранов-поглотителей вакуумного криогенного насоса; с полирующей способностью, с более высокой стойкостью на термоудар по сравнению с известными УП при многократном термоструктурировании от $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+130\text{ }^{\circ}\text{C}$; с максимальной устойчивостью к воспламенению (кислородный индекс 100%, т. е. материал не воспламеняется в чистом кислороде); при полном отсутствии дымовыделения углеволокнистая эпоксидная композиция может выдерживать пламя газовой горелки в течение длительного времени с сохранением формы [33–36]. Представляет интерес рассмотреть возможность использования дискретных ЭУВ в качестве структурно-активного модификатора фенолоформальдегидного связующего углепластиков.

Цель работы — исследование влияния дискретных элементоуглеродных волокон на термохимические превращения феноло-формальдегидной смолы, адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз высокопрочное углеродное волокно — модифицированное феноло-формальдегидное связующее и изучение деформационно-прочностных и термических свойств углепластиков с модифицированной матрицей.

Материалы и методы исследования

Материалы. Объекты исследований: лента углеродная ЛО 22/20 на основе вязкозных волокон; углеродные волокнистые материалы марки Торнел 300 на основе ПАН волокон в виде нитей и ткани; фосфорсодержащие углеродные волокна, свинец и фосфорсодержащие углеродные волокна (ФУВ и Рb-ФУВ соответственно) с содержанием фосфора 5,4 мас.%. Элементосодержащие углеродные волокна получали на основе вязкозных волокон, как описано в [27]. Для сравнения применяли немодифицированные УВ, полученные в тех же условиях карбонизации, что и фосфорсодержащие. Для модифицирования ФФС использовали также сополимер стирола с пипериленом (СПП) с содержанием связанного стирола 75 мол.%. В качестве полимерного связующего УП во всех экспериментах использовали феноло-формальдегидную смолу резольного типа (ФФС). Элементосодержащие углеродные наполнители вводили в связующее в виде дискретных волокон, причем аспектное отношение (отношение длины моноволокна к диаметру) составляло $\approx 10\text{--}15$.

Методы исследований. Дифференциально-термический анализ с автоматической и одновременной регистрацией ДТА-, ТГ- и ДТГ-кривых. Исследования проводили на дериватографах OD-102 и Q-1000 системы Ф. Паулик, Й. Паулик и Л. Эрдей фирмы МОМ (Венгрия) в воздушной среде (атмосфера печи) и аргоне (скорость потока газа 40 мл/мин) в условиях динамического нагрева при постоянной и надёжно воспроизводимой скоростью подъема температуры 5 град/мин в специально изготовленных тиглях разового пользования, выполненных из термостойкого стекла, инертного по отношению к исследуемым материалам. С одной стороны, они считаются более

предпочтительными для проведения термического анализа полимерных и органических веществ по сравнению, например, с платиновыми, обладающими каталитической активностью по отношению к реакциям с участием исследуемых материалов. С другой стороны, возможность воспроизводства таких тиглей не ограничивала программу проведения эксперимента. Чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА составляла 1/3 и 1/5 соответственно. Эталонном служил прокаленный при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ порошок Al_2O_3 . Достоинством и эффективностью метода является быстрота выполнения и минимальный расход материала. Изменения (физические и химические), сопровождающиеся тепловыми эффектами, проявляются на термограмме в виде экзо- или эндотермических пиков [37, 38].

Термическому анализу подвергали индивидуальные компоненты (отдельно взятые модификаторы, немодифицированные углеволокнистые материалы, ФФС) и их композиционные смеси до и после термообработки. Сравнение данных для различных составов проводили по результатам экспериментов, выполненных в идентичных условиях. В эксперименте во всех составах соблюдался принцип равенства массы: анализируемая навеска композиционной смеси ФФС и дискретных УВ составляла сумму навесок для отдельно анализируемых ингредиентов. Эксперименты проводили в следующей последовательности. Приготавливали механические смеси композиций ЭУВ с ФФС. При выборе навески образца для ДТА исходили из расчета содержания в нём ФФС в количестве 200 мг. Навеску образца загружали в стеклянный тигель и анализировали в интервале температур $20\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде при постоянной скорости подъема температуры 5 град/мин. После анализа композиционной смеси на воздухе тигель с образцом переносили в дериватограф Q-1000 и нагревали в среде аргона до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с той же скоростью подъема температуры нагрева.

Интерпретацию кривых ТГ проводили согласно проекту стандарта, разработанного международной комиссией по стандартизации ISO/TC/61. В соответствии с ним за температуру начала разложения принимали температуру, относящуюся к точке пересечения горизонтальной прямой, проведенной из точки О (начало) кривой ТГ, и касательной, проведенной к первому участку кривой уменьшения массы. Экспериментально полученные кривые термического анализа сопоставляли с кривыми, рассчитанными по правилу аддитивности свойств смесей. Характеристикой термостойкости отвержденных КМ, согласно В. В. Коршаку, служила температура, при которой полимер теряет 10 мас.% исходной массы, определённой при постоянной скорости нагревания по ТГ-кривым [39]. Погрешность измерения массы образца по ТГ-кривым составляла 0,1% относительно навески.

Термомеханические исследования. При нагревании опытных образцов углепластиков с постоянной скоростью (5 град/мин) в условиях сжатия и непрерывного воздействия постоянного усилия

0,6 МПа в направлении, соосном направлению усилия при получении углепластиков, проводили на модернизированном для этих целей консистометре Гепплера с углом вершины закалённого стального конуса $53^{\circ}10'$ (модель Hӧrplers Konsistometer, Дрезден, Германия). Испытания образцов размером $(10 \times 10 \times 5)$ мм со строго параллельными плоскостями проводили при комнатной температуре.

Электрические свойства плоских образцов углепластиков регистрировались измерителем иммитанса Е7-14 на рабочих частотах прибора 0,1, 1 и 10 кГц с погрешностью установки не более 0,01%. Средняя продолжительность одного одиночного измерения составляла не более 200 мс. В приборе предусмотрен режим усреднения результата за 10 или 100 измерительных циклов, а также автоматическая компенсация начальных параметров (коррекция нуля). Для измерения удельного объёмного электрического сопротивления материала ρ_v и средней толщины (d) плоских образцов была разработана специальная измерительная ячейка, в которой влияние краевых емкостей и остаточного импеданса системы электродов было уменьшено до пренебрежимо малой величины за счет использования охранного кольца. Характеристики системы легко определялись благодаря применению механизма тонкой регулировки зазора между электродами. Точность отсчета зазора между электродами достигала $\pm 0,005$ мм.

Статическая прочность при сдвиге определялась по ГОСТ 14759-69. Образец для испытаний представлял собой две полоски высокопрочной углеродной ткани шириной $1 \pm 0,2$ см, склеенные между собой внахлестку немодифицированной ФФС и с введенными модификаторами (ФУВ и ССП). Длина наклейки составляла $1 \pm 0,1$ см. Склеивание осуществляли под давлением 0,2 МПа и нагревании образцов в режиме получения углепластиков. Прочность при сдвиге определяли на испытательной машине, позволяющей проводить испытания на растяжение и измерять величину нагрузки с погрешностью не более $\pm 1\%$ от измеренной величины (ГОСТ 28840-90).

Измерение адгезионной прочности на границе раздела фаз. Адгезионную прочность на границе раздела между волокном и связующим определяли методом опорного вытягивания (microbond test), впервые предложенным в [40]. Образцы для испытаний изготавливали аналогично описанному в [41]. Типичный образец (рис. 1, а) представлял собой прямоугольную рамку 1 размерами 25×40 мм из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм. К рамке вдоль ее длинной оси приклеивали двумя каплями клея ПВА 2 исследуемое моноволокно 3. После отверждения клея в средней части волокна размещали с помощью иглы каплю 4 материала матрицы (подогретого до температуры около 60°C , чтобы не происходило разрыва волокна при удалении иглы вследствие вязкости материала). Затем производили термообработку соединений по заданному режиму.

Длину склейки (размер капель) измеряли с помощью оптического микроскопа NU-2 (Carl Zeiss Jena, Германия) при увеличении $20\times$, диаметр волокон определяли на том же микроскопе при увеличении $90\times$. Диаметр волокна составил $d_f = 7,3 \pm 0,2$ мкм, длина склейки была в пределах $l_e = 75 \dots 1400$ мкм.

Для экспериментов отбирали капли размером не более 600 мкм. Верхний конец рамки фиксировали в зажиме разрывной машины FO-1C (VEB Werkstoffprüfmaschinenbau, Leipzig, Германия). Каплю располагали так, что ее свободному движению препятствовала узкая щель ($15\text{--}40$ мкм) в нижнем зажиме б разрывной машины (рис. 1, б). Образец разрезали по линиям 5 и проводили испытание. Нагружение соединения осуществляли до сдвига капли относительно волокна или разрыва волокна и измеряли силу F_{\max} , необходимую для сдвига (стадия движения капли как целого или нестабильного роста межфазной трещины). Результатом измерений являлась зависимость максимальной силы F_{\max} от длины склейки l_e . Алгоритм оценки адгезионной прочности рассмотрен ниже в разделе «Результаты и их обсуждение».

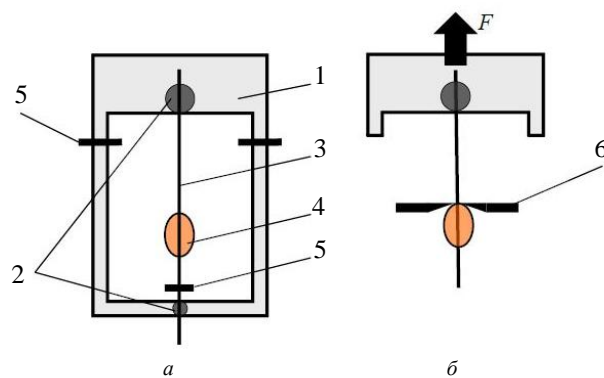


Рисунок 1 — Образец для испытаний (а) и схема его нагружения (б): 1 – алюминиевая рамка; 2 – клей ПВА; 3 – исследуемое волокно; 4 – капля материала матрицы; 5 – линии разреза; 6 – зажим разрывной машины с узкой щелью.

Испытания УП на ударную вязкость по Шарпи выполняли на образцах без надреза на копре маятниковом 2083 КМ 0,4 по ГОСТ 4647-80 (СТ СЭВ 1491-79). Расстояние между опорами 40 мм. Энергия удара 4 Дж. Скорость маятника в момент удара $2,9 \pm 10\%$ м/с. Погрешность измерения 1%. Ударная вязкость образцов определялась как отношение энергии удара, затраченной на разрушение образца, к площади сечения образца по его середине.

Испытания УП на трехточечный изгиб проводили по ГОСТ 4648-71 на универсальной испытательной машине Instron 1195. Расстояние между опорами 40 мм. Диаметр опор 5 мм. Скорость нагружения 1 мм/мин. Погрешность измерения нагрузки 1%.

Испытания статической прочности углепластиков при межслойном сдвиге проводили по ОСТ 1 901999-75. Образец для испытаний представляет собой брусок прямоугольного сечения с размерами:

ширина (b) – 6 мм, толщина (h) – $6,5 \pm 0,5$ мм, длина (L) – определяется из соотношения $L = l + 2h$, где l – расстояние между опорами, равное $5h$. Число образцов для испытаний должно быть не менее 5. Испытывали по 6 образцов каждого варианта УП.

Результаты и их обсуждение

Для изучения влияния дискретных фосфорсодержащих УВ на структурные превращения ФФС при совместном их нагревании и термические свойства отверждённых двухкомпонентных составов композиций использовали метод дифференциально-термического анализа (ДТА), заключающийся в измерениях разности температур между исследуемым образцом и «инертным» веществом при непрерывном нагреве с постоянной скоростью. Современные представления о природе и строении соединений, их взаимодействия во многом определяются данными этого метода [42, 43].

Анализ результатов термических исследований исходных компонентов и свежеприготовленных составов композиций на основе фосфорсодержащих УВ и ФФС показал следующее (рис. 2). При нагревании ненаполненной ФФС в интервале температур 55–100 °С наблюдается поглощение теплоты, затем развиваются процессы, сопровождающиеся интенсивным тепловыделением в области температур 110–215 °С с максимумом экзотермического эффекта при 170 °С (рис. 2, кр. 3). При последующем нагревании композиции выше 215 °С превращения, связанные с выделением или поглощением тепла, отсутствуют и ДТА-кривая выходит на плато. Такой ход кривой является типичным для ФФС резольного типа, которые, как известно, при воздействии высокой температуры отверждаются по реакции поликонденсации без введения в систему отвердителей, а переход в стадию пространственно-сшитого полимера сопровождается выделением значительного количества тепла [44].

При введении в ФФС ЭУВ характер её структурных превращений изменяется. При совместном нагревании ФФС с дискретными ФУВ и РЬ-ФУВ в обоих случаях на ДТА-кривых, в отличие от ДТА-кривой для ненаполненной ФФС, наблюдается две области тепловыделения: первая — в интервале температур 40–105 °С, вторая — в высокотемпературной области (рис. 2, кр. 4, 5). При этом для смешанных композиций имеются различия в интенсивности тепловыделения. В композиции ФФС с ФУВ более интенсивное тепловыделение наблюдается в области низких температур нагрева (40–100 °С) с максимумом при 70 °С (рис. 2, кр. 4). Второй экзотермический эффект (менее интенсивный) лежит в интервале температур нагрева композиции 130–205 °С с максимумом при 185 °С. После 225 °С кривая ДТА для состава композиции ФФС с ФУВ снова начинает подниматься вверх, то есть, в область тепловыделений. При введении в ФФС дискретных РЬ-ФУВ контур ДТА-кривых меняется по сравнению с композицией смолы с ФУВ (рис. 2, кр. 5). Менее ин-

тенсивное тепловыделение с широким экзотермическим эффектом без выраженного максимума наблюдается в низкотемпературной области (40–100 °С). Второй этап тепловыделения, проявляющийся в интервале температур 125–205 °С с максимумом экзотермического эффекта при температуре 180 °С, более интенсивный, чем для композиции с ФУВ в этой области температур (рис. 2, кр. 4), но по сравнению с ненаполненной ФФС количество выделяемого тепла уменьшается (рис. 2, кр. 3). После пологого участка в интервале температур 205–225 °С контур ДТА-кривой для композиции ФФС с РЬ-ФУВ уходит в область поглощения тепла.

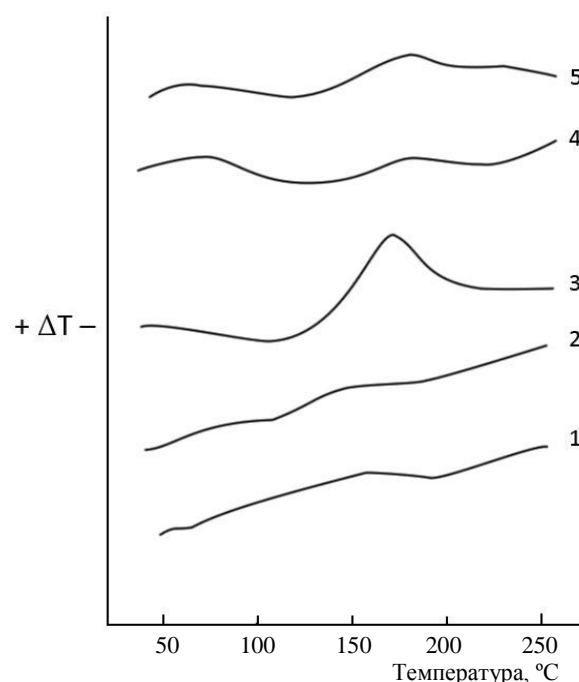


Рисунок 2 — ДТА-кривые немодиф. УВ (1), ФУВ (2), ненаполненной ФФС (3) и свежеприготовленной композиции ФФС с ФУВ (4) и ФФС с РЬ-ФУВ (5). Соотношение компонентов 1:1.

Отличительной особенностью процесса отверждения ФФС в присутствии ФУВ и РЬ-ФУВ является также то, что образование пространственно-сшитого полимера протекает с гораздо более меньшей потерей массы. Если при нагревании ненаполненной ФФС до температуры 180 °С потеря массы составляет 12 мас.% (рис. 3, а, б, кр. 1), то для композиции ФФС с ФУВ и с РЬ-ФУВ при этой температуре потеря массы 3,5 мас.% и 2,8 мас.% соответственно (рис. 3, а, б, кр. 3). На более глубокие структурные превращения ФФС в присутствии дискретных ФУВ и РЬ-ФУВ указывает также тот факт, что ТГ-кривые для композиций ЭУВ с ФФС не совпадают с аддитивными (рис. 3, а, б, кр. 4) и лежат значительно выше их при всех температурах нагревания в отличие от композиции ФФС с немодифицированными УВ, где экспериментальная и аддитивная ТГ-кривые практически совпадают (рис. 3, в, кр. 3, 4 соответственно).

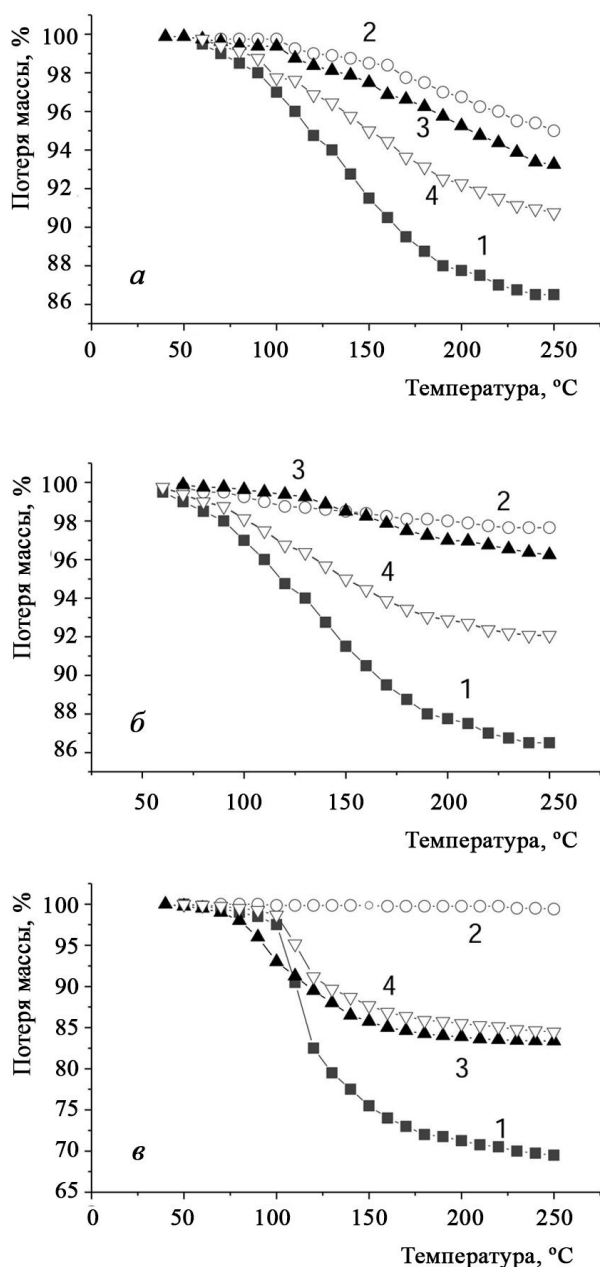


Рисунок 3 — Термогравиметрические кривые ненаполненной ФФС (1, а, б, в), ФУВ (2, а), Рb-ФУВ (2, б), немодиф. УВ (2, в) и двухкомпонентных составов ФФС+ФУВ (3, а), ФФС+Рb-ФУВ (3, б), ФФС+немодиф. УВ (3, в); аддитивная ТГ-кривая (4, а, б, в). Среда — воздух.

Полученные результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализов указывают на эффективное влияние фосфорнокислых групп дискретных ФУВ и Рb-ФУВ на процесс образования пространственно-сшитого полимера при совместном их нагревании с ФФС и согласуются с известными данными о применении фосфатов и сульфатов в качестве катализаторов (ускорителей) отверждения ФФС.

Кислотному катализу подвержены все основные реакции, идущие при поликонденсации фенола с формальдегидом. Это гидроксиметилирование и конденсация, протекающая с участием метилольных производных. Сущность кислотного катализа гид-

роксиметилирования — повышение электрофильности формальдегида за счет его протонирования. Реакции протекают легко при довольно низких температурах и сопровождаются значительным выделением тепла [44]. Можно полагать, что активные фосфорнокислые группы, равномерно распределённые по поверхности дискретных УВ, при нагревании смесевых составов воздействуют на процессы отверждения ФФС также по принципу катализа. Подтверждением этому служат описанные выше два этапа тепловыделения при нагревании ФФС в присутствии ФУВ и Рb-ФУВ, смещение начала тепловыделения в сторону более низких температур (рис. 2, кр. 4, 5). На это указывает также изменённый характер тепловыделения, регистрируемый на ДТА-кривых, при частичном замещении фосфорнокислых групп металлом (рис. 2, кр. 5), и термогравиметрический анализ.

О непосредственном участии активных фосфорнокислых групп дискретных УВ в процессе образования пространственно-сшитого полимера на стадии формирования композиционного материала свидетельствуют и результаты термического анализа образцов композиций ФФС с ФУВ и Рb-ФУВ, отвержденных при нагревании в OD-102 дериватографе, при последующем высокотемпературном их нагреве в инертной среде. Из табл. 1 видно, что процессы термической деструкции в композиции ФФС с ФУВ и Рb-ФУВ начинаются раньше, чем в ненаполненной ФФС после её отверждения в дериватографе. Это, с одной стороны, можно объяснить пониженной термостойкостью самих дискретных УВ с функциональными группами на поверхности (рис. 4, а, б, кр. 2) и, с другой стороны, неодинаковой структурой образовавшегося феноло-формальдегидного полимера в граничном слое и в объёме композиции, что характерно для полимерных композиционных материалов, армированных волокнистыми наполнителями [15]. При последующем нагревании композиции ФФС с ФУВ процессы термораспада замедляются. И, несмотря на снижение температуры начала термораспада, термостойкость композиций ФФС с ФУВ и Рb-ФУВ выше, чем термостойкость ФФС, отвержденной в отсутствие углеволокнистого наполнителя. Потери массы композиций ФФС с ФУВ и Рb-ФУВ при нагревании в аргоне до 500 °C уменьшаются по сравнению с отвержденной ненаполненной ФФС (табл. 1, рис. 4 (а, б, кр. 3 и 1 соответственно)).

Следует отметить, что поликонденсация формальдегида с фенолом — это вообще сложная совокупность последовательных и параллельных реакций. Введение активных ФУВ вносит дополнительный вклад в эту совокупность — может изменяться скорость реакций и их направление. Поэтому механизм реакций образования пространственно-сшитого феноло-формальдегидного полимера в присутствии дискретных ФУВ становится ещё более сложным. Для его изучения требуются дополнительные исследования.

сти от содержания выбранных модификаторов полимерной матрицы опытных образцов углеволоконитов представлены на рис. 5. Видно, что введение в феноло-формальдегидное связующее 5 мас.% дискретных ФУВ и 15 мас.% ССП приводит к повышению ударной вязкости образцов до 110%. Прочность при изгибе при введении в ФФС 10 мас.% дискретных ФУВ и 15 мас.% ССП увеличивается на 46% и 85% соответственно. Феноло-формальдегидные смолы, как известно, используются для получения широко применяемых в промышленности клеёв. Так как прочность клевого соединения определяется когезионными свойствами самого связующего и его адгезией к склеиваемым поверхностям, то был поставлен эксперимент по определению статической прочности при сдвиге клевого соединения, полученного на основе модифицированной ФФС. Образцы, предназначенные для испытаний, представляли собой две полоски углеродной ткани из высокопрочных углеродных нитей на основе ПАН, склеенные между собой внахлестку феноло-формальдегидным связующим без добавок и с введенными структурирующими добавками (дискретными ФУВ и раствором ССП). Величина разрушающего напряжения при сдвиге вычисляли как отношение величины разрушающей нагрузки при сдвиге к площади склеивания.

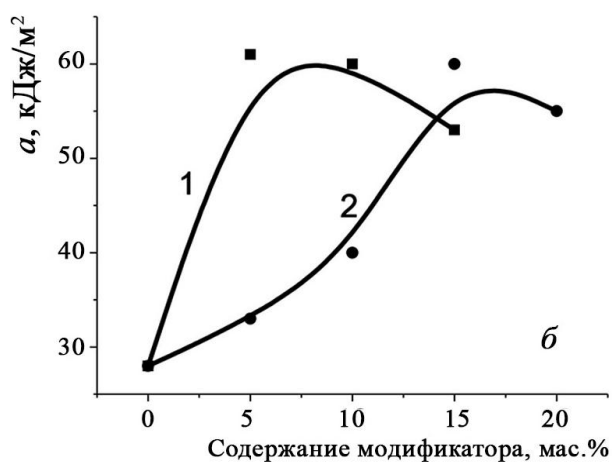
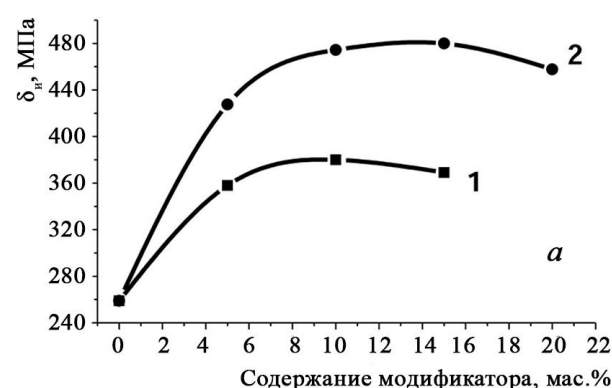


Рисунок 5 — Разрушающее напряжение при изгибе (а) и ударная вязкость (б) углеволоконитов в зависимости от содержания дискретных ФУВ (1) и ССП (2) в феноло-формальдегидном связующем.

Результаты исследований, представленные на рис. 6, показывают, что при введении в феноло-формальдегидное связующее 15 мас.ч. ССП сдвиговая прочность клевого соединения возрастает в 1,3 раза, а при содержании в ФФС 5 мас.ч. дискретных ФУВ сдвиговая прочность клевого соединения увеличивается на 100%, то есть в 2 раза по сравнению с ФФС без модификаторов. Наблюдаемое можно объяснить более высоким адгезионным взаимодействием модифицированного дискретными ФУВ феноло-формальдегидного связующего со склеиваемыми поверхностями, в качестве которых применяли отрезки высокопрочной углеродной ткани.

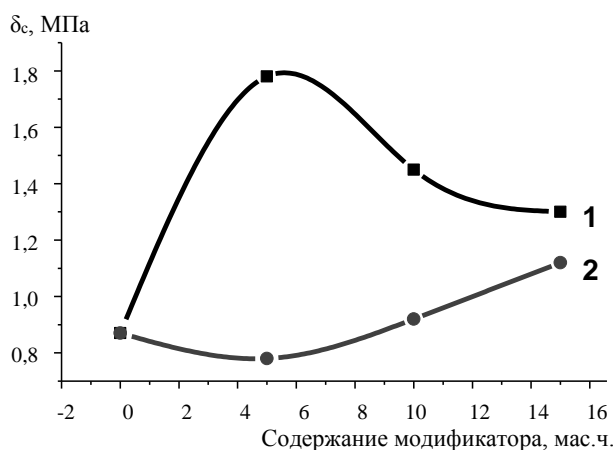


Рисунок 6 — Предел прочности при сдвиге в условиях растяжения адгезионных соединений внахлестку отрезков углеродной ткани при склеивании образцов ФФС, модифицированного дискретными ФУВ (1) и ССП (2).

Полученные данные подтверждают вышесказанное, что повышение прочностных показателей углеволоконитов и клевого соединения обусловлено образованием более прочной связи на границе раздела фаз высокопрочное УВ – связующее. Поэтому были поставлены эксперименты по определению адгезионной прочности УВ к связующему непосредственно в соединении.

Оценка кажущейся и локальной адгезионной прочности на границе раздела. Зависимости максимальной силы F_{max} от длины склейки l_e для всех исследованных систем представлены на рис. 7. Прежде всего следует отметить, что для всех систем значительная (55% и более) доля образцов под нагрузкой разрушалась когезионно — вместо вытягивания волокна из матрицы происходил его разрыв. Этот факт объясняется тем, что при нагружении образца происходит конкуренция адгезионного (по границе раздела фаз) и когезионного (по волокну) механизмов разрушения [46]. Оба процесса носят статистический характер, но при малых длинах склейки преобладает адгезионное разрушение (вытягивание волокна), а с увеличением l_e прочности волокна уже не хватает для успешного его вытягивания и оно разрушается. Очевидно, сила, при которой разрушается волокно, определяется только его

строением (и в некоторой степени длиной нагружаемой части волокна, но она во всех экспериментах была примерно одинакова) и не зависит от природы матрицы и длины склейки. Это дает возможность определить прочность волокна.

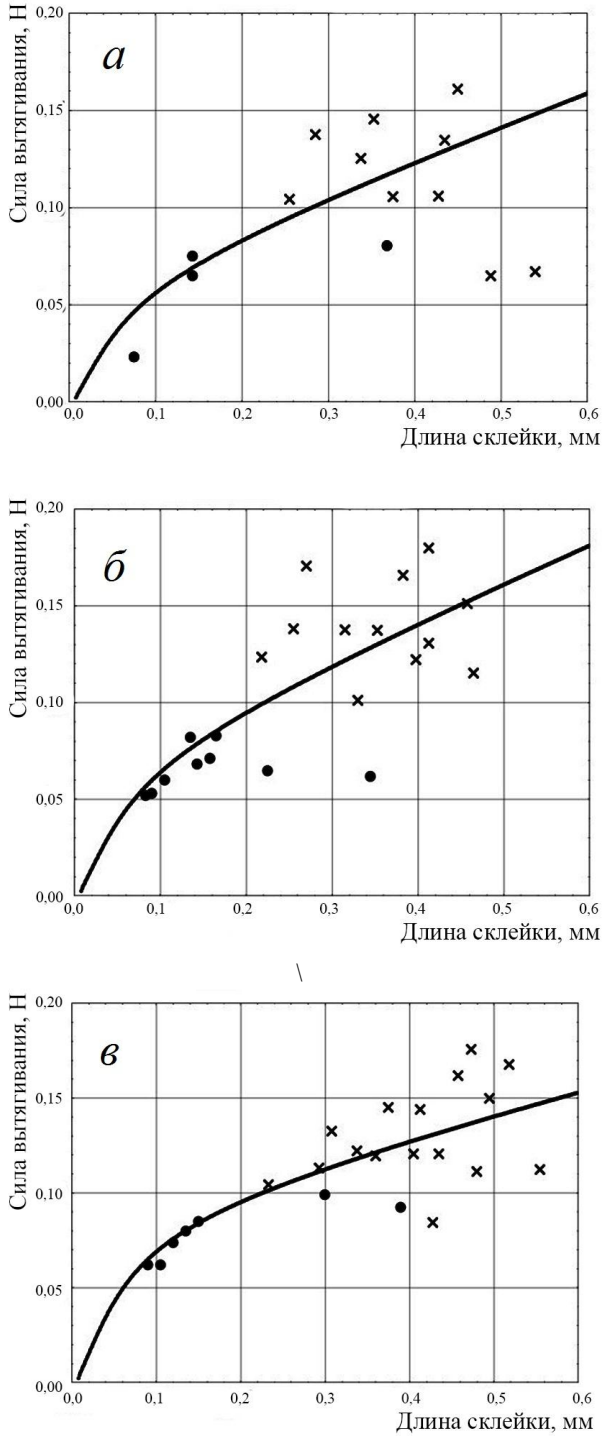


Рисунок 7 — Зависимость максимальной силы вытягивания волокна F_{\max} из матриц ФС (а), ФС+ССП (б), ФС+ФУВ (в) от длины склейки: • – адгезионное разрушение; × – разрыв волокна; сплошная линия – оптимальная теоретическая кривая. Параметры теоретических кривых (локальная адгезионная прочность τ_d и напряжение межфазного трения τ_f) представлены в табл. 2.

На рис. 8 представлена зависимость прочности УВ, рассчитанной по формуле $\sigma_p = 4F_{\max} / (\pi d_f^2)$, от длины склейки для всех когезионно разрушившихся образцов. Как видно из рисунка, значения σ_p действительно не зависят от l_e и варьируют только в связи со статистическим разбросом. Усреднение полученных результатов дает $\sigma_p = 3,11 \pm 0,66$ ГПа.

Простейшим и наиболее популярным методом оценки адгезионной прочности является вычисление эффективной (кажущейся) адгезионной прочности τ_{app} , определяемой как отношение максимальной силы вытягивания к площади склейки [40, 46]:

$$\tau_{app} = \frac{F_{\max}}{\pi d_f l_e} \quad (1)$$

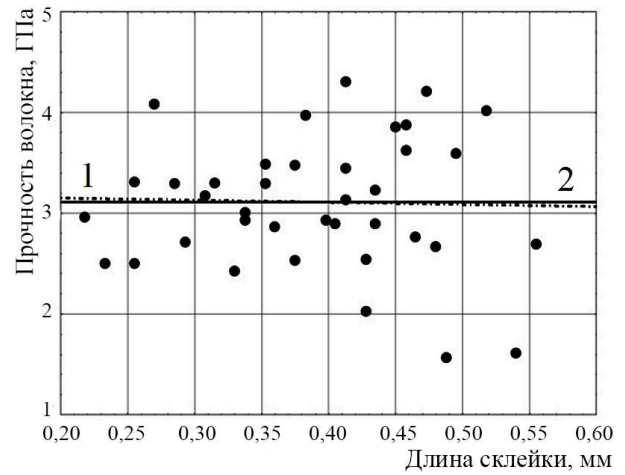


Рисунок 8 — Зависимость прочности волокна от длины склейки: • – экспериментальные точки (когезионное разрушение); 1 – линейное приближение; 2 – среднее значение (3,11 ГПа).

Графики зависимостей $\tau_{app}(l_e)$ приведены на рис. 9. Как видно, кажущаяся адгезионная прочность для всех систем резко уменьшается с длиной склейки. Этот факт неоднократно отмечался в литературе [46–48]. Основной причиной такого поведения τ_{app} признана неравномерность распределения касательных напряжений по длине волокна. Таким образом, кажущаяся адгезионная прочность зависит от геометрии образца и не может быть абсолютной (зависящей только от природы матрицы и волокна и условий формирования композита) мерой адгезии. Для сравнения интенсивности адгезионного взаимодействия в различных парах волокно – матрица иногда используют средние значения кажущейся адгезионной прочности в одном и том же относительно узком диапазоне длин склейки [46, 49], в особенности если диаметры волокон в этих системах отличаются незначительно. Очевидно, что учитывать следует только адгезионно разрушившиеся образцы. В данной работе мы выбрали диапазон $75 \leq l_e \leq 200$ мкм, внутри которого

разрушение всех образцов для всех исследованных систем происходило путем вытягивания волокна. Результаты расчета представлены в табл. 2. Они демонстрируют, что модифицирование матрицы ФФС добавками ССП и, в особенности, дискретными ФУВ приводит к интенсификации адгезионного взаимодействия между волокном и связующим, что выражается в увеличении средних значений τ_{app} . Однако следует иметь в виду, что этот вывод носит лишь качественный характер, что обусловлено двумя основными причинами: 1) выбранный диапазон длин склейки все же недостаточно узок (значения l_e внутри него могут различаться более чем вдвое, соответственно различаются и измеренные значения τ_{app}); 2) коли-

чество учитываемых образцов во всех случаях мало (3...7), что явно недостаточно для надежного статистического анализа. Казалось бы, можно было испытать большее число образцов с необходимой малой длиной склейки, но этому препятствовал сам способ их изготовления. При нанесении на волокно капли материала матрицы с помощью иглы размер капли получался случайным и при этом достаточно большим (как правило, больше 250 мкм). Такие соединения разрушались преимущественно по волокну, и лишь в немногих удачных образцах имело место вытягивание волокна. Таким образом, средние значения τ_{app} в табл. 2 являются лишь грубо приближенными величинами.

Таблица 2 — Адгезионная прочность соединений высокопрочных УВ на основе ПАН с феноло-формальдегидным связующим

Система	Образцы		τ_{app} , МПа	τ_d , МПа	τ_f , МПа
	Характеристика	Количество			
УВ+ФФС	Адгезионные	4	—	71,8	7,0
	В т. ч. $75 \leq l_e \leq 200$ мкм	3	$19,0 \pm 4,7$		
	Все	14	—		
УВ+(ФФС+ССП)	Адгезионные	9	$24,1 \pm 3,1$	82,1	8,1
	В т. ч. $75 \leq l_e \leq 200$ мкм	7			
	Все	21			
УВ+(ФФС+ФУВ)	Адгезионные	7	$26,9 \pm 2,1$	93,6	4,5
	В т. ч. $75 \leq l_e \leq 200$ мкм	5			
	Все	23			

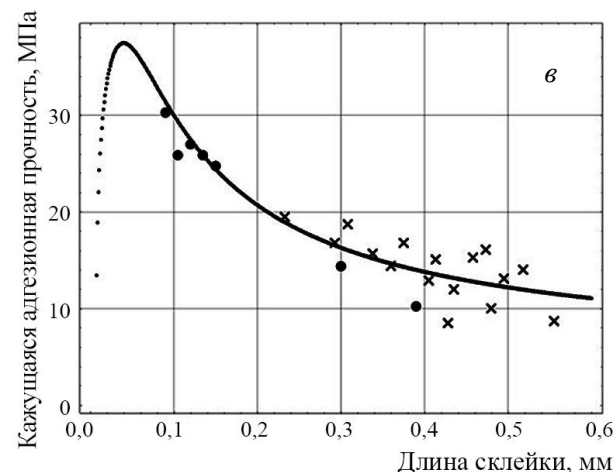
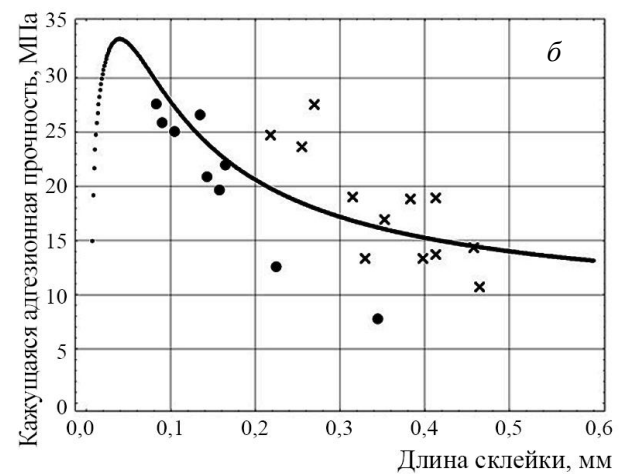
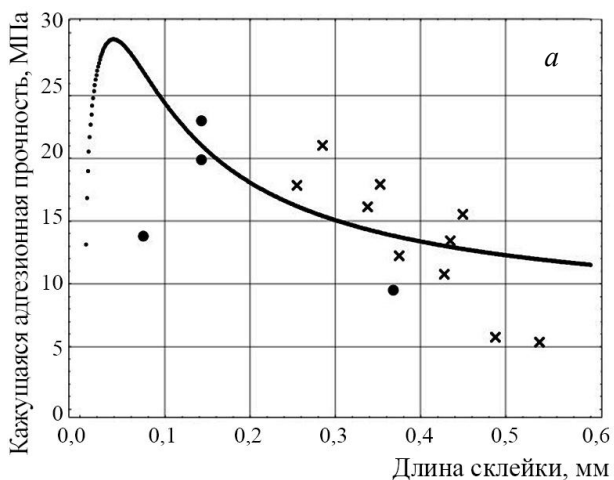


Рисунок 9 — Зависимость кажущейся адгезионной прочности τ_{app} для соединений углеродных волокон с матрицами ФФС (а), ФФС+ССП (б), ФФС+ФУВ (в) от длины склейки: • — адгезионное разрушение; × — разрыв волокна; сплошная линия — оптимальная теоретическая кривая. Параметры теоретических кривых (локальная адгезионная прочность τ_d и напряжение межфазного трения τ_f) представлены в таблице 2.

Со времени изобретения методов вытягивания более полувека назад [50] в литературе не прекращается дискуссия о наиболее адекватном способе оценки адгезионной прочности при испытании этими методами. В настоящее время можно считать общепризнанным, что кажущаяся адгезионная прочность не может являться истинной характеристикой адгезионного взаимодействия на границе раздела волокно–матрица. Во-первых, она существенно зависит от длины склейки, резко увеличиваясь при $l_e \rightarrow 0$ [46, 47, 51]. Во-вторых, разрушение адгезионного контакта при вытягивании волокна происходит не одномоментно, а постепенно, путем прорастания межфазной трещины [52–55], вследствие чего максимальная сила вытягивания F_{\max} содержит вклад сил трения в уже отслоенных зонах, который при больших длинах склейки может даже превышать вклад чисто адгезионных сил [48, 52]. Для оценки интенсивности адгезионного взаимодействия в системах матрица–волокно в последние годы все чаще применяют локальную, или «истинную», адгезионную прочность τ_d [46, 48, 51, 52, 56], представляющую собой межфазное сдвиговое напряжение, при котором происходит локальное нарушение адгезионного контакта (в грубом приближении — сдвиговое напряжение вблизи вершины растущей межфазной трещины). Значения τ_d не зависят от геометрии образца (а только от физико-химической природы компонентов и условий формирования адгезионного соединения) и, как правило, превышают кажущуюся адгезионную прочность во всех экспериментально значимых диапазонах длин склейки [46, 51, 56].

Оценку локальной адгезионной прочности в образце производят на основе экспериментально измеренной силы F_d , при которой инициируется межфазная трещина [57]. Существуют многочисленные теоретические модели, представляющие τ_d в функции F_d [46, 51, 53, 58–61]. Однако иногда определить силу F_d не представляется возможным, как, например, в данной работе, где доступно было только измерение максимальной силы вытягивания F_{\max} (см. раздел «Методика»). Для таких случаев был разработан косвенный метод определения локальной адгезионной прочности [52, 56], основанный на измерении силы F_{\max} в широком диапазоне длин склейки и анализе зависимости $F_{\max}(l_e)$. Более того, этот метод позволяет отдельно оценить и напряжение межфазного трения τ_f на отслоенных участках. Основное уравнение, полученное в рамках данной модели и выражающее F_{\max} как функцию длины склейки, представлено в Приложении. Максимальная сила F_{\max} зависит, кроме физико-механических свойств волокна и матрицы и геометрии образца, от двух межфазных параметров: локальной адгезионной прочности τ_d и напряжения трения на отслоенных участках τ_f . Приближая экспериментальные зависимости $F_{\max}(l_e)$ для каждой системы этим уравнением, мы определили наилучшие значения τ_d и τ_f методом наименьших квадратов. Процедура

приближения подробно описана, например, в [56]; технически она была реализована в программной среде *Wolfram Mathematica 9* [64]. Точные значения физико-механических свойств волокна и матрицы (модули упругости волокна и матрицы, коэффициенты термического расширения и др.) были нам неизвестны, поэтому мы воспользовались их типичными значениями из литературы [65] для УВ и [66] для ФФС. Ранее было показано [61], что небольшие отклонения свойств волокна и матрицы практически не влияют на рассчитываемые значения локальной адгезионной прочности.

Оптимальные теоретические зависимости максимальной силы вытягивания и кажущейся адгезионной прочности от длины склейки для каждой системы показаны на рис. 9 квазиплоскими кривыми (на самом деле состоящими из мелких точек). В отличие от вычисления кажущейся адгезионной прочности, где учитывались только адгезионно разрушившиеся соединения, при оценке τ_d и τ_f мы принимали во внимание все испытанные образцы. Это, конечно, внесло определенную погрешность в оцениваемое значение локальной адгезионной прочности и привело к занижению значения напряжения трения τ_f , которое определяет поведение кривых $F_{\max}(l_e)$ при больших длинах склейки, где тангенс угла наклона кривых примерно пропорционален напряжению трения. Однако эта погрешность весьма невелика, что усматривается из того факта, что оптимальные кривые удовлетворительно ложатся и на чисто адгезионную область графиков. Найденные значения τ_d и τ_f для исследованных систем приведены в табл. 2. Как и следовало ожидать, локальная адгезионная прочность τ_d значительно превышает кажущуюся адгезионную прочность для соответствующих систем, что отмечалось ранее для других пар волокон — полимерная матрица [46, 52, 56]. Так как адгезионное взаимодействие на границе раздела для всех исследованных систем очень интенсивно (что подтверждается короткими длинами склейки, при которых начинается когезионное разрушение, и значительной долей когезионно разрушившихся образцов), то значения τ_d должны быть близки к сдвиговой прочности матрицы. Из таблицы видно, что локальная адгезионная прочность на границе раздела углеродное волокно — матрица для ФФС, модифицированной добавкой ССП, и в особенности для системы ФФС+ФУВ, превышает значение τ_d для чистой ФФС, как и в случае кажущейся адгезионной прочности τ_{app} . Это может быть обусловлено как более интенсивным физико-химическим взаимодействием на границе раздела фаз, так и большей сдвиговой прочностью матриц, которая, в конечном счете, также определяется физико-химическими взаимодействиями, но внутри самого связующего. Увеличение локальной адгезионной прочности для системы УВ+(ФФС+ССП), по сравнению с исходной УВ+ФФС, составляет 14%, а кажущейся адгезионной прочности — 27%. Для системы УВ+(ФФС+ФУВ) соответствующие цифры составляют 30% и 42%.

Исследование влияния модификаторов полимерной матрицы на свойства УП. Полученные результаты исследований дают основание полагать, что модифицирование феноло-формальдегидного связующего выбранными добавками может быть эффективным для повышения деформационно-прочностных характеристик углетекстолитов. С этой целью на основе отрезков высокопрочной углеродной ткани и ФФС, модифицированной дискретными ФУВ и ССП по отдельности и комбинированным модификатором, то есть, одновременно содержащим дискретные ФУВ и ССП, были изготовлены опытные образцы углетекстолитов путём последовательного наложения друг на друга пропитанных связующим отрезков углеродной ткани и последующего отверждения набранного пакета в условиях компрессионного прессования. Для сравнения изготавливали образцы углетекстолитов с использованием немодифицированной ФФС и ФФС, содержащей дискретные немодифицированные ФУВ, полученные на той же вязкой основе и в тех же условиях карбонизации, что и ФУВ. Для получения сопоставимых результатов все подготовленные композиционные материалы отверждали в одних и тех же условиях термокомпрессионного прессования.

Углетекстолиты были исследованы методом термомеханического анализа, который считается наиболее информативным для исследования влияния силового и теплового воздействия на состояние полимеров посредством наблюдения их деформации в широком температурном интервале. Большие возмож-

ности применения этого метода обусловлены высокой чувствительностью параметров термомеханической кривой к изменениям строения макромолекул, а также к изменениям межмолекулярных взаимодействий при введении в полимер других веществ [67].

На рис. 10 приведены ТМА-кривые отвержденных образцов углетекстолитов, приготовленных с использованием немодифицированной ФФС и содержащей дискретные ФУВ и ССП. Полученные результаты показывают, что ТМА-кривая для углетекстолита с немодифицированной матрицей (рис. 10, кр. 1) является типичной для слабосшитого аморфного полимера: релаксационный спектр ограничивается стеклообразным и высокоэластическим состоянием [68]. В сетчатых полимерах вязкое течение не наблюдается даже при высоких температурах, а верхней границей области высокоэластичности становится температура химического разложения полимера. Регистрируемая практически с самого начала нагрева деформация в образце углетекстолита на основе немодифицированной ФФС указывает на присутствие большого количества исходных непрореагировавших функциональных групп смолы, которые могут входить как в состав образовавшегося сетчатого полимера в виде свободных концов, так и в состав исходного олигомера [69]. Подвижность свободных концов или молекул олигомера, наложенная на молекулярную подвижность элементов сетки, и обуславливает наблюдаемую деформацию для образца углетекстолита с немодифицированной матрицей (рис. 10, кр. 1).

Приложение. Зависимость максимальной силы вытягивания F_{\max} от длины склейки (погруженной длины) l_e приводим в том виде, как оно было представлено в [52]:

$$F_{\max}(l_e) = \begin{cases} \frac{2\pi r_f}{\beta} \left[\tau_d \tanh(\beta l_e) - \tau_T \tanh(\beta l_e) \tanh\left(\frac{\beta l_e}{2}\right) \right], & \beta l_e < \ln(u + \sqrt{u^2 + 1}); \\ \frac{2\pi r_f}{\beta} \left\{ \tau_d \frac{u}{\sqrt{u^2 + 1}} - \tau_T \left(1 - \frac{1}{\sqrt{u^2 + 1}} \right) + \tau_f \left[\beta l_e - \ln(u + \sqrt{u^2 + 1}) \right] \right\}, & \beta l_e \geq \ln(u + \sqrt{u^2 + 1}), \end{cases} \quad (\text{П1})$$

где

$$u = \frac{\sqrt{\tau_T^2 + 4\tau_f(\tau_d - \tau_f)} - \tau_T}{2\tau_f} \quad (\text{П2})$$

$$\tau_T = \frac{\beta r_f E_A}{2} (\alpha_A - \alpha_m) \Delta T. \quad (\text{П3})$$

Здесь E_A — аксиальный модуль упругости волокна, α_A — аксиальный коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) волокна, α_m — КЛТР матрицы, ΔT — разность между температурой испытания и температурой, при которой отсутствуют остаточные сдвиговые напряжения [62], β — параметр передачи нагрузки по Нейфи [53]:

$$\beta^2 = \frac{2}{r_f^2 E_A E_m} \left[\frac{E_A V_f + E_m V_m}{\frac{V_m}{4G_A} + \frac{1}{2G_m} \left(\frac{1}{V_m} \ln \frac{1}{V_f} - 1 - \frac{V_f}{2} \right)} \right]. \quad (\text{П4})$$

В свою очередь, в формуле (П4) E_m — модуль упругости матрицы, G_A — аксиальный модуль сдвига волокна, G_m — модуль сдвига матрицы, V_f и V_m соответственно — объемные доли волокна и матрицы в объеме капли.

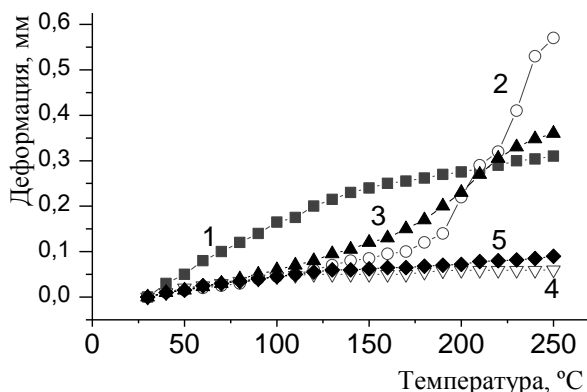


Рисунок 10 — Термомеханические кривые углепластиков на основе высокопрочной углеродной ткани и феноло-формальдегидного связующего без модификаторов (1) и модифицированного ССП (2), дискретными ФУВ (3), ССП+ФУВ (4) и ССП+РЬ-ФУВ (5).

При введении в ФФС модификаторов как полимерного (ССП), так и дискретных ФУВ деформируемость образцов УП в области температур 25–180 °С значительно уменьшается (рис. 10, кр 2, 3). Это свидетельствует об образовании более высокой плотности сшивки ФФС, отверждаемой в присутствии обоих модификаторов, и означает, что модуль упругости полимера возрастает с увеличением концентрации узлов сетки. При последующем нагревании наблюдается переход полимера в высокоэластическое состояние и повышение деформируемости, плавное для образцов с матрицей, модифицированной ФУВ (рис. 10, кр.3), и наблюдаемый выше 180 °С крутой подъём с резким возрастанием деформации УП с матрицей, модифицированной ССП (рис. 10, кр. 2). При введении в ФФС обоих модификаторов (совместно дискретных ФУВ и ССП) полученные на их основе образцы углепластиков обладают очень высокой деформационной устойчивостью (рис. 10, кр. 4, 5). Наблюдаемый для них ход кривых ТМА присущ для сильносшитых полимерных матриц [68]. Во всём исследуемом интервале температур до 250 °С деформация минимальная, ТМА-кривые выше температуры 100 °С практически параллельны горизонтальной оси координат, переход в высокоэластическое состояние отсутствует. Это свидетельствует об очень большой концентрации как химических, так и физических узлов сетки феноло-формальдегидного полимера, отверждаемого в присутствии модификаторов, и вырождении сегментального движения в исследуемом интервале температур. Таким образом, проявление релаксационных процессов для опытных образцов УП с феноло-формальдегидной матрицей, модифицированной дискретными ФУВ совместно с ССП, ограничивается лишь стеклообразным состоянием вплоть до температуры 250 °С. Согласно [69], температура размораживания сегментальной подвижности таких жестко связанных полимеров может быть выше, чем та, при которой начинается интенсивная термическая деструкция.

Результаты ТМА коррелируют с данными ис-

следований электрических свойств опытных образцов УП. Электрофизические измерения относятся к структурно-чувствительным методам исследований, так как практически все электрические показатели чувствительны к внутренним изменениям в молекулярной структуре полимеров, происходящим при формировании композитов [70]. На рис. 11 приведены зависимости удельного электрического сопротивления образцов опытных образцов углеволоконитов на основе модифицированного феноло-формальдегидного связующего с использованием однонаправленной углеродной ленты из вискозных волокон и углетекстолитов на основе углеродной ткани из высокопрочных ПАН волокон (рис. 12). Видно, что оба типа УП характеризуются более высоким удельным объёмным электрическим сопротивлением при модифицировании феноло-формальдегидного связующего ФУВ и ССП по отдельности и совместно по сравнению с образцами, полученными на основе немодифицированного феноло-формальдегидного связующего (рис.11, кр. 1).

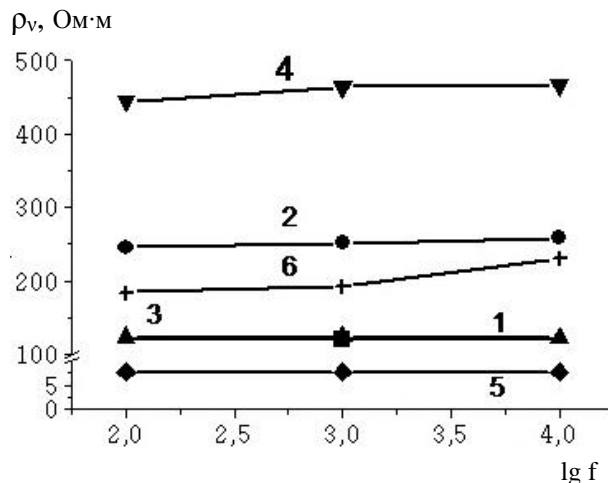


Рисунок 11 — Частотная зависимость удельного объёмного электрического сопротивления углеволоконитов с полимерной матрицей без модификаторов (1) и модифицированной 10 мас.ч. дискретными ФУВ (2); 10 мас.ч. ССП (3), 20 мас.ч. ССП (6); 10 мас.ч. дискретными немодиф. УВ (5); композицией, содержащей 10 мас.ч. ФУВ и 10 мас.ч. ССП (4).

Повышение удельного объёмного электрического сопротивления ρ_v в углепластиках с модифицированным фенолоформальдегидным связующим обусловлено уменьшением подвижности структурных элементов полимерной матрицы вследствие глубокой сшивки длинных полимерных цепей поперечными связями, создающими трехмерную сетку (рис. 11, кр. 2, 6). Ещё в более значительной степени увеличение ρ_v наблюдается при совместном использовании в феноло-формальдегидном связующем обоих модификаторов, а именно, композиционной смеси из дискретных ФУВ и ССП (рис. 11, кр. 4). Наблюдаемое подтверждает образование сильносшитой сетчатой структуры полимерной матрицы УП при активном участии вводимых в ФФС модификаторов, обеспечивая ему повышенную деформационную

устойчивость. Подтверждением физико-химического взаимодействия активных ФУВ с ФФС при формировании пространственно-сшитого полимера является тот факт, что при введении в ФФС дискретных немодифицированных УВ, подвижность полимерных цепей связующей матрицы, наоборот, увеличивается, что указывает на образование слабосвязанной структуры полимера вследствие индифферентности немодифицированных УВ по отношению к связующей матрице (рис. 11, кр. 5) [15, 71]. На рис. 12 представлены значения ρ_v углетекстолитов при различном содержании вводимых в полимерную матрицу модификаторов. Видно, что если для дискретных ФУВ наблюдается чёткая зависимость в сторону увеличения ρ_v при повышении концентрации вводимого модификатора, то при введении в ФФС ССП выше 10 мас.ч. удельное объёмное электрическое сопротивление понижается, подвижность структурных элементов полимерной матрицы увеличивается, т. е. избытки сополимера могут приводить к пластификации полимерной матрицы УП.

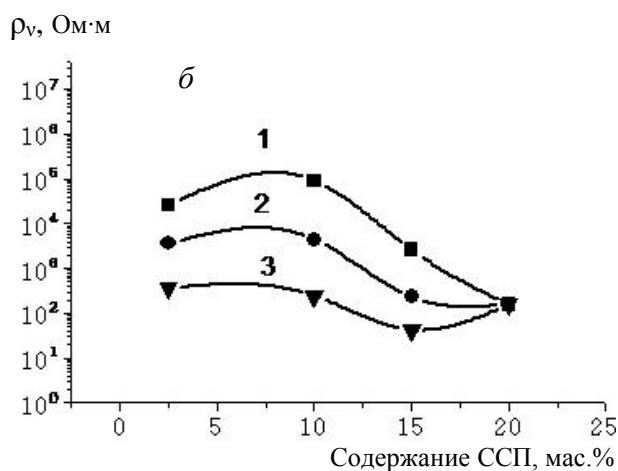
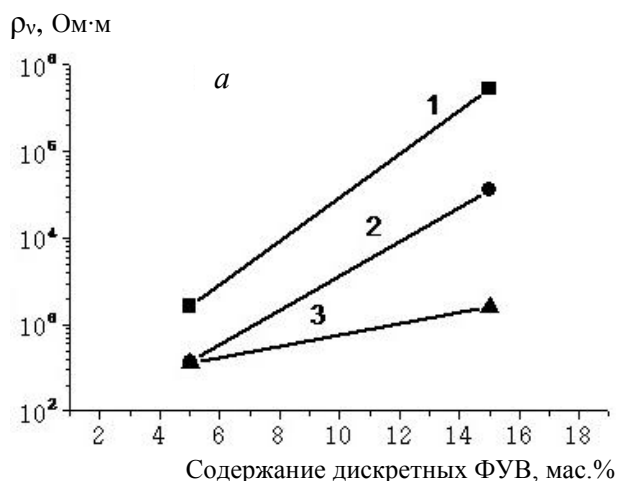


Рисунок 12 — Удельное объёмное электрическое сопротивление углетекстолитов на основе высокопрочной углеродной ткани и модифицированной ФФС в зависимости от содержания дискретных ФУВ (а) и ССП (б) в полимерной матрице при измерении на частотах 100 Гц (1), 1 кГц (2) и 10 кГц (3).

Исследование физико-механических свойств УП.

Опытные образцы УП были испытаны в аккредитованном Центре исследований и испытаний материалов ИПМ НАН Беларуси. Результаты испытаний на трехточечный изгиб и ударную вязкость по Шарпи приведены в табл. 3, из которой видно, что при модификации феноло-формальдегидного связующего дискретными ФУВ ударная вязкость и разрушающее напряжение при изгибе углетекстолитов увеличиваются на 46% и 59% соответственно, полимерным модификатором (ССП) на 38% и 72% соответственно. При комбинированном сочетании двух типов модификаторов ФФС увеличение вышеуказанных показателей составляет 30% и 51% соответственно.

Таблица 3 — Влияние модификаторов феноло-формальдегидного связующего на физико-механические свойства углетекстолитов

Модификатор связующего		Ударная вязкость, a , кДж/м ²	Разрушающее напряжение при изгибе, $\delta_{из}$, МПа
Наименование	Содержание, мас.ч.		
—	—	65	390
Немодифицированные УВ	10,0	60	560
ФУВ	10,0	95	620
ССП	10,0	90	670
ФУВ+ССП	10,0	85	590

Для опытных образцов углетекстолитов на основе ФФС без добавок и модифицированного 10 мас.ч. ФУВ провели испытания статической прочности при межслойном сдвиге по ОСТ 1901999-75. Стандарт распространяется на слоистые композиционные материалы на полимерной матрице типа угле-, боро- и стеклопластики и устанавливает метод определения статической прочности при межслойном сдвиге композиционного материала путем испытания на изгиб образца в виде короткой балки при нормальной, пониженных и повышенных температурах (от -196 °С до $+400$ °С). Получаемая характеристика прочности зависит от соотношения упруго-прочностных характеристик полимерной матрицы и армирующего наполнителя, структуры композиции, и рассматривается как основная характеристика, предназначенная для сравнительной оценки композиционных материалов. Результаты исследований, проводимые при температуре 25 °С, показали, что при введении 10 мас.ч. ФУВ в феноло-формальдегидное связующее статическая прочность при межслойном сдвиге углепластиков повышается на 27,3%. Если для образцов композитов на основе ФФС без добавок среднее значение прочности при межслойном сдвиге было 33 МПа, то для образцов углепластиков с модифицированным дискретными ФУВ связующим оно составляло 42 МПа. Таким образом, проведенные эксперименты подтвердили эффективность использования выбранных модификаторов для повышения деформационно-прочностных свойств УП.

Исследование устойчивости опытных образцов УП к термоокислению.

Так как одной из важных эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов является термостабильность, то полученные опытные образцы углетекстолитов с модифицированной полимерной матрицей были исследованы на термоокислительное старение в условиях длительного воздействия высоких температур в воздушной среде. Образцы УП одинаковых размеров помещали в лабораторную муфельную электропечь SNOL 7,2/1100 (АО «UMEGA», департамент SNOL, Литва) с нагревом в воздушной среде и выдерживали от одного до 3-х часов в интервале температур 500–900 °С. Через каждый час проводили взвешивание на аналитических весах и регистрировали потерю веса образцов. Результаты исследований приведены в табл. 4. Если принять за температуру полураспада углепластика температуру, при которой потеря веса образца за 40–45 минут нагрева в вышеприведенных условиях составляет 50%, согласно принятому в работе [72], то такому показателю соответствовали образцы УП на основе феноло-формальдегидного связующего, модифицированного дискретными ФУВ отдельно или совместно с ССП при нагревании 600 °С. Образцы углепластиков с немодифицированной матрицей и с вводимыми в ФФС дискретными немодифицированными УВ в этих условиях практически полностью выгорали. Из табл. 4 видно, что в условиях нагрева углепластиков при 500 °С в течение 1 и 3 часов выходы коксовых остатков при введении в полимерную матрицу дискретных ФУВ составляли 86,8% и 70% соответственно; для образцов с модификатором ССП, совмещённым с дискретными ФУВ, коксовые остатки 76,6% и 64,4% соответственно. Следует также отметить, что для образцов углепластиков с феноло-формальдегидной матрицей, модифицированной дискретными ФУВ, наблюдаются ощутимые коксовые остатки и при температурах их нагрева до 700 °С и 800 °С (табл. 4). Как отмечается в работе [73], повышение устойчивости наполненных полимерных систем к термической и термоокислительной деструкции определяется формированием пространственных химических структур полимера, приводящих к повышению жесткости макромолекул, что и наблюдалось при исследовании УП с модифицированной дискретными ФУВ и ССП полимерной матрицей.

Выводы

Исследовано влияние дискретных фосфорсодержащих углеродных волокон на термохимические превращения феноло-формальдегидной смолы при совместном их нагревании. Установлено, что активные центры фосфорсодержащих волокон, равномерно распределённые по всей поверхности моноуглеволокон, каталитически воздействуют на реакции образования полимера и непосредственно в них участвуют, способствуя образованию густосетчатого пространственно-сшитого феноло-формальдегидного полимера с повышенной термостойкостью и прочностью.

Исследовано адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз высокопрочное углеродное волокно — феноло-формальдегидное связующее, модифицированное дискретными фосфорсодержащими волокнами и сополимером стирола с пипериленом. Установлено увеличение локальной адгезионной прочности для системы высокопрочное УВ+(ФФС+ССП) на 14%, а кажущейся адгезионной прочности на 27% по сравнению с исходной УВ+ФФС без модификаторов. Для системы высокопрочное УВ+(ФФС+ФУВ) увеличение локальной и кажущейся адгезионной прочности составляет 30% и 42% соответственно. Показано повышение предела прочности при сдвиге на 30% и 100% в условиях растяжения адгезионных соединений внахлестку при склеивании отрезков высокопрочной углеродной ткани фенолоформальдегидным связующим, модифицированным сополимером стирола с пипериленом и дискретными фосфорсодержащими углеродными волокнами соответственно.

Исследовано влияние дискретных фосфорсодержащих углеродных волокон и сополимера стирола с пипериленом на структуру и свойства углепластиков при использовании их в качестве модификаторов феноло-формальдегидного связующего. Изготовлены опытные образцы углепластиков с модифицированной полимерной матрицей и исследованы деформационно-прочностные их характеристики. Установлено, что при введении 10 мас.ч. дискретных фосфорсодержащих углеродных волокон в феноло-формальдегидное связующее статическая прочность при межслойном сдвиге углетекстолитов повышается на 27,3%. Показано, что модифицирование фенолоформальдегидного связующего углепластиков дискретными фосфорсодержащими углеродными волокнами и сополимером стирола с пипериленом по отдельности или совместно приводит к значительному увеличению ударной вязкости (до 110% для углеволоконитов и до 46% для углетекстолитов) и разрушающего напряжения при изгибе (до 85% для углеволоконитов и до 72% для углетекстолитов).

Установлена высокая деформационная устойчивость углетекстолитов с модифицированной полимерной матрицей при нагревании углетекстолитов в интервале температур 25–250 °С. Показано, что модифицирование феноло-формальдегидной смолы дискретными фосфорсодержащими волокнами и сополимером стирола с пипериленом по отдельности приводит к значительному снижению интенсивности процесса α -релаксации, уменьшению подвижности структурных элементов феноло-формальдегидной смолы вследствие образования большой концентрации узлов полимерной сетки, а при совместном использовании модификаторов наблюдается вырождение сегментального движения во всём исследуемом интервале температур. Вплоть до 250 °С углепластики с феноло-формальдегидной матрицей, модифицированной композицией дискретных фосфорсодержащих углеродных волокон с сополимером стирола с пипериленом, находятся в стеклообразном состоянии, что расширяет температурную область их применения.

Таблица 4 — Влияние модифицирования полимерной матрицы на устойчивость углепластиков к термоокислению

Модификатор связующего	Выход коксового остатка, мас.%, при температуре нагрева, °С												
	500			600			700			800			900
	Время нагрева, ч												
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
Немодиф. ФФС	16,4	3,4	0,7	0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
ССП	36,1	0,3	0,2	1,3	0,13	0,1	0,2	0,1	–	–	–	–	–
ФУВ	86,8	72,3	70,0	47,4	24,9	13,1	33,4	12,8	5,0	17,8	1,8	1,7	1,9
ССП+ФУВ	76,6	67,5	64,4	45,3	9,9	4,2	8,3	3,3	1,6	1,5	1,0	0,3	0,1
Немодиф. УВ	2,1	0,1	–	0,3	0,2	0,1	–	–	–	–	–	–	–

Показано, что модифицирование фенолоформальдегидного связующего дискретными фосфорсодержащими углеродными волокнами приводит к значительному повышению устойчивости углепластиков к термоокислению в условиях длительного воздействия высоких температур: выходы коксовых остатков при их нагревании в воздушной среде в течение 1 и 3 часов при температуре 500 °С составляют 87% и 67%, при 600 °С (1 ч) и 700 °С (1 ч) коксовые остатки 47,5% и 33,4% соответственно, в то время как углепластики с немодифицированной полимерной матрицей в эти условия полностью выгорают.

Высокая стойкость к термоокислительной деструкции опытных образцов углетекстолитов, также как и повышенные деформационно-прочностные показатели, обусловлены интенсивным физико-химическим взаимодействием модификаторов с феноло-формальдегидным связующим, приводящим, с одной стороны, к глубокому его структурированию в процессе отверждения и, соответственно, упрочнению полимерной матрицы и, с другой стороны, повышению адгезионной прочности на границе раздела высокопрочное углеродное волокно – модифицированное связующее, что в совокупности приводит к образованию жестко связанной системы на стадии формирования углепластика.

Термоокислительная устойчивость является одной из важных эксплуатационных характеристик углепластиков. Поскольку высокопрочные углеродные волокна обладают высокой термостойкостью, то значительное повышение устойчивости к термоокислению опытных образцов углепластиков с модифицированной дискретными фосфорсодержащими углеродными волокнами и полимерной матрицей, сформированной дискретными фосфорсодержащими волокнами и сополимером стирола с пипериленом, при одновременном повышении статической прочности при межслойном сдвиге углепластиков, адгезионной прочности на границе раздела фаз и улучшении их деформационно-прочностных характеристик, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к углепластикам [19, 20, 25], имеет принципиально важное значение и открывает широкие возможности практического использования разработанных материалов.

Обозначения

ДТА — дифференциальный термический анализ; ССП — сополимер стирола с пипериленом; ТМА — термомеханический анализ; УВ — углеродные волокна; ФУВ — фосфорсодержащие углеродные волокна; ФФС — феноло-формальдегидная смола; ЭУВ — элементосодержащие углеродные волокна; a , кДж/м² — ударная вязкость; b — ширина бруска для испытаний на статическую прочность; d , мм — средняя толщина плоских образцов; d_f , мкм — диаметр волокна; h , мм — толщина бруска для испытаний на статическую прочность; L , мм — длина бруска для испытаний на статическую прочность; l , мм — расстояние между опорами; l_e , мкм — длина склейки; F_{max} , Н — сила, необходимая для сдвига; Рв-ФУВ — свинец и фосфорсодержащие углеродные волокна; T , °С — температура; δ_n , МПа — разрушающее напряжение при изгибе; δ_c , МПа — прочность при сдвиге в условиях растяжения адгезионных соединений; ρ_v , Ом·м — удельное объемное электрическое сопротивление; σ_p , ГПа — прочность углеволокна; τ_{app} , МПа — кажущаяся адгезионная прочность; τ_d , МПа — локальная адгезионная прочность; τ_f , МПа — напряжение межфазного трения.

Литература

1. Ким С. Сырьё. Композиты. Углеволокно // The Chemical Journal. – 2014. – № 10. – С. 64–73.
2. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А. [и др.] Армированные пластики — современные конструкционные материал // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV. – № 2. – С. 56–74.
3. Симамура С. Углеродные волокна / под ред. С. Симамуры, пер. с япон. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
4. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
5. Фитцер Э.М. Углеродные волокна и углепластики / под ред. Э.М. Фитцера. – М.: Наука, 1988. – 332 с.
6. Зорин В.А. Опыт применения композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники (обзор) // Конструкции из композиционных материалов. – 2011. – № 4. – С. 44–59.
7. Параничева Н.В., Назмеева Т.В. Усиление строительных конструкций с помощью углеродных композиционных материалов // Инженерно-строительный журнал. – 2010. – № 2. – С. 19–22.
8. Патент 171824 РФ. Полезная модель. Имплантат для замещения костных тканей / В.И. Шевцов, И.М. Белов, С.К. Гордеев [и др.]. МПК А61F2/44. Оpubл. 2017. – Бюл. № 17.

9. Dubkova V.I., Mayevskaya O.I., Chudakov O.P., Glinnik A.V. Structure and properties polymer-carbon implantates intended for replacement of osseous tissue // Material of the III Symposium Inzynieria Ortopedyczna I Protetyczna, IOP 2001 Bialystok (25–27 czerwca 2001). – P. 29–35.
10. Шевцов В., Мушкин А., Сергеев К. [и др.] Углерод — новые грани его использования в медицине // Медицинская газета. – 2014. – № 86. – С. 8. – Ст. 2–3.
11. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композитов. – Киев: Наук. думка, 1984. – 136 с.
12. Серков А.Т. Углеродные волокна в Мытищах // Хим. волокна. – 2001. – № 2. – С. 41–45.
13. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина, 4-е изд., испр. и дополн. – М.: ЦОП Профессия, 2014. – 592 с. – ISBN: 978-5-91884-051-1.
14. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. – М.: МГУ, 2010. – 98 с.
15. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наук. думка, 1980. – 260 с.
16. Fitzer E., Geige K., Huthe W., Weiss R. Chemical interactions between the carbon fiber surface and epoxy resins // Carbon. – 1980. – Vol. 18, № 6. – P. 389–393.
17. Баштанник П.И., Якименко Ю.Г., Овчаренко В.Г. О путях повышения ударной вязкости углепластиков // Вопр. химии и хим. технологии. – Харьков, 1984. – № 74. – С. 67–70.
18. Мэттьюс Ф., Роллингс Р. Композитные материалы. Механика и технология / пер. с англ. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
19. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – С. 231–242.
20. Томильчик А.Я., Осипов П.В., Смотрова С.А., Осипчик В.С. Исследование деформационно-прочностных свойств модифицированных углепластиков // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24, № 4 (109). – С. 77–81.
21. Анисимов Ю.Н., Савин С.Н. Армированные углеродной тканью композиты на основе модифицированных эпоксидных смол и прогнозирование прочностных свойств // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, Вып. 6. – С. 1015–1018.
22. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Мансурова И.А., Минаков В.Т. Исследование механизма влияния углеродных нанотрубок на физико-механические свойства нанокомпозитов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – С. 353–359.
23. Апаньева Е.С., Маркин В.Б. Перспективы применения углепластиков комбинированного наполнения в авиакосмической технике // Ползуновский вестник. – 2009. – № 4. – С. 223–226.
24. Федорова Е.Н., Окаб Д., Маркин В.Б., Апаньева Е.С. Анализ механического поведения и микроструктуры эпоксидного связующего, упрочненного наночастицами // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер-2009): материалы III Всероссийской науч.-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных 29–30 мая 2009 г. / Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Алт. гос. техн. ун-т. – 2009. – С. 96–104.
25. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – С. 277–286. – ISSN 2071-9140.
26. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8, № 3–4. – С. 24.
27. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. – Минск: Наука и техника, 1982. – 736 с.
28. Казаков М.Е. Основные направления исследований в области получения углеволокнистых материалов на основе гидратцеллюлозных волокон // Химические волокна. – 1991. – № 3. – С. 24–26.
29. Дубкова В.И., Ермоленко И.Н., Амбразевич М.Н. Образование переходного слоя при отверждении эпоксидолигомеров фосфорсодержащими углеродными волокнами // Формирование поверхности и межфазные взаимодействия в композитах: Тез. докл. Всесоюз. конф. – Ижевск, 1987. – С. 27–28.
30. Dubkova V.I. Element-containing fibers with epoxy binders: structures and properties of hardened compositions // Polymer Characterization. Macromolecular Symposia. (University of North Texas. Denton, Texas, January 4–8, 1999). – 1999. – Vol. 148. – P. 241–261. – ISBN 3–527–29908–4.
31. Дубкова В.И., Маевская О.И., Неверович М.М., Матур Г.Н., Сараф М.Н. Взаимодействие на границах раздела фаз фосфоруглеродные волокна – DGEBA олигомер // Механика композитных материалов. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 551–562.
32. Dubkova V.I. Nanoparticles of metals and oxides on surface of carbon fibers are effective catalysts of chemical transformations of epoxy oligomers // Hydrogen Material Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / T.N. Veziroglu et.al. – NATO Science Series, Netherlands. – 2004. – Vol. 172. – P. 363–374.
33. Дубкова В.И., Ермоленко И.Н., Галков В.С., Зубченкова Н.П. Полимерный композит для волнового метода полирования оптических деталей // Труды науч.-практич. конф. «Новые химические материалы и технологии. Химия – Универсал-95». – Минск. – 1995. – С. 44.
34. Евсеева Л.Е., Танаева С.А., Дубкова В.И., Маевская О.И. Влияние термоциклирования на теплофизические свойства эпоксидных композиций, отверждённых фосфоруглеродными волокнами // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т. 76. – № 1. – С. 188–190.
35. Дубкова В.И. Негорючие полимерные композиты на основе дискретных элементоуглеродных волокон // Научное обеспечение пожарной безопасности: Материалы II международной науч.-практич. конф. «Пожарная безопасность». – Минск: РНПЦ ПБ. – 1997. – Вып. 4. – С. 110–112.
36. Dubkova V.I. New materials and employment of polymer composites on base of element containing carbon fibers // Proceeding of 4th DAAAM International Conference on Advanced Technologies for Developing Countries. September 21–24, 2005, Slavovski Brod, Croatia. – 2005. – P. 237–242.
37. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твёрдых неорганических веществ / пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
38. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ.; под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
39. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. – 409 с.
40. Miller B.A., Muri P., Rebenfeld L. Microbond method for determination of the shear strength of a fiber-resin interface // Compos. Sci. Technol. – 1987. – Vol. 28. – P. 17–32.
41. Жандаров С.Ф., Серафимович В.В., Шелестова В.А., Гракович П.Н. Прибор для измерения адгезионной прочности соединений моноволокон с полимерными связующими // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2009. – № 4. – С. 96–102.
42. Павлова С.-С.А., Журавлёва И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии). – М.: Химия, 1983. – 120 с.
43. Ки Б. Дифференциальный термический анализ // Новейшие методы исследования полимеров. – М.: Мир, 1966. – С. 280–340.
44. Барг Э.И., Marti R.W., Николаев А.Ф. [и др.] Фенолоформальдегидные смолы // Энциклопедия полимеров / гл. ред. В.А. Кабанов. В 3 т. – М.: Советская энциклопедия. – Т. 3. – 1977. – С. 710–720.
45. Состав для получения абразивного инструмента на гибкой основе: пат 1336 Респ. Беларусь, МПК6 В 24D 3/34 / Клубович В.В., Луцко В.Ф., Еремеев А.С., Амбразевич Н.М., Дубкова В.И., Ермоленко И.Н. [и др.]; заявитель Институт технической акустики НАНБ, ПО по выпуску промышленного швейного оборудования, ИОНХ НАНБ – № 145-4896059, заявл. 02.09.1993; опубл. 16.03.1996 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1996. – № 3. – С. 119.
46. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. – М.: Химия, 1987.
47. Désarmot G., Favre J.-P. Advances in pull-out testing and data analysis // Compos. Sci. Technol. – 1991. – Vol. 42. – P. 151–187.
48. Zhandarov S., Mäder E. An alternative method of determining the local interfacial shear strength from force-displacement curves in the pull-out and microbond tests // Int. J. Adhesion Adhesives. – 2014. – Vol. 55. – P. 37–42.
49. Mäder E., Gao S.L., Plonka R. Static and dynamic properties of single and multifiber/epoxy composites modified by sizings // Compos. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 67. – P. 1105–1115.

50. Ширяева Г.В., Андреевская Г.Д. Способ определения адгезии смолы к поверхности стеклянного волокна // Пласт. массы. – 1962. – № 4. – С. 43–46.
51. Greszczuk L. B. Theoretical studies of the mechanisms of the fibre–matrix interface // In: Interfaces in Composites. ASTM STP 452. – American Society for Testing and Materials. – Philadelphia, PA, 1969. – P. 42–48.
52. Zhandarov S., Mäder E. Peak force as function of the embedded length in pull-out and microbond tests: effect of specimen geometry // J. Adhesion Sci. Technol. – 2005. – Vol. 19, № 10. – P. 817–855.
53. Kerans R.J., Parthasarathy T.A. Theoretical analysis of the fiber pullout and pushout tests // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – Vol. 74. – P. 1585–1596.
54. Liu C.H., Naim J.A. Analytical fracture mechanics of the microbond test including the effects of friction and thermal stresses // Int. J. Adhesion Adhesives. – 1999. – Vol. 19. – P. 59–70.
55. Zhandarov S., Pisanova E., Schneider K. Fiber-stretching test: a new technique for characterizing the fiber–matrix interface using direct observation of crack initiation and propagation // J. Adhesion Sci. Technol. – 2000. – Vol. 14. – P. 381–398.
56. Zhandarov S.F., Mäder E., Yurkevich O.R. Indirect estimation of fiber/polymer bond strength and interfacial friction from maximum load values recorded in the microbond and pull-out tests. Part I: local bond strength // J. Adhesion Sci. Technol. – 2002. – Vol. 16. – № 9. – P. 1171–1200.
57. Pisanova E., Zhandarov S., Mäder E., Ahmad I., Young R. J. Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer–fibre systems // Composites: Part A. – 2001. – Vol. 32. – P. 435–443.
58. Favre J.-P., Désarmot G., Sudre O., Vassel A. Were McGarry or Shiriajeva right to measure glass–fiber adhesion? // Compos. Interfaces. – 1997. – Vol. 4. – P. 313–326.
59. Leung C.K.Y., Li V.C. New strength-based model for the debonding of discontinuous fibers in an elastic matrix // J. Mater. Sci. – 1991. – Vol. 26. – P. 5996–6010.
60. Yue C.Y., Looi H.C., Quek M.Y. Assessment of fibre–matrix adhesion and interfacial properties using the pull-out test // Int. J. Adhesion Adhesives. – 1995. – Vol. 15. – P. 73–80.
61. Zhandarov S., Pisanova E., Mäder E. Is there any contradiction between the stress and energy failure criteria in micromechanical tests? Part II. Crack propagation: Effect of friction on force–displacement curves // Compos. Interfaces. – 2000. – Vol. 7. – № 3. – P. 149–185.
62. Wagner H.D., Naim J.A., Detassis M. Toughness of interfaces from initial fiber-matrix debonding in a single-fiber composite fragmentation test // Appl. Compos. Mater. – 1995. – Vol. 2. – № 2. – P. 107–117.
63. Nayfeh A.H. Thermomechanically induced interfacial stresses in fibrous composites // Fibre Sci. Technol. – 1977. – Vol. 10. – P. 195–209.
64. Wolfram Language & System Documentation Center [Электронный ресурс]. – Точка доступа: <http://reference.wolfram.com/language>.
65. Zhandarov S., Mäder E. Determining the interfacial toughness from force–displacement curves in the pull-out and microbond tests using the alternative method // Int. J. Adhesion Adhesives. – 2016. – Vol. 65. – P. 11–18.
66. Кузьмин К.Л. Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон. – Диссертация канд. хим. наук. – Москва, 2017. – 148 с.
67. Каргин В.А., Соголова Т.И., Слонимский Г.Л. Термомеханический метод исследования полимеров // В кн. «Энциклопедия полимеров»; гл. ред. В.А. Кабанов. В 3 т. – М.: Советская энциклопедия. – Т. 3. – 1977. – С. 619–623.
68. Черникова Е.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В., Аржаков М.С. [и др.] Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Часть 1 (Теория) / под ред. проф. В.П. Шибаева. – М.: МГУ, 2013. – С. 47–55.
69. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). – М.: Наука, 1979. – 248 с.
70. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
71. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
72. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / пер. с англ.; под ред. д. х. н. С. П. Рафикова. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
73. Брык М.Т., Чубарь Т.В., Карданов В.К. Термическая и термоокислительная деструкция наполненных полимеров // Итоги науки и техники. Серия: Химия и технология высокомолекулярных соединений. – М.: ВИНТИ, 1982. – Т. 17. – С. 225–249.

V.I. Dubkova, O.I. Maevskaya, S.F. Zhandarov

Modification of polymer matrix for carbon fiber reinforced plastic aimed at the increase of interfacial bond strength, deformation-strength properties and stability to thermal-oxidative destruction

The influence of the discrete phosphorus containing carbon fibers on the thermo-chemical conversions of a phenol-formaldehyde resin and the properties of the carbon plastics was investigated. The formation of heavily joint phenol-formaldehyde polymer with the big concentration of nodes of network, leading to increase of thermal stability and deformation stability of the compositions was determined. The outlook of use of the discrete phosphorus containing carbon fibers and styrene copolymer with piperylene for modifying of the polymeric matrix of the carbon plastics was shown. The increase of the following indexes of the experiment specimens of the carbon plastics was observed. A static strength at an interlaminar shear increases to 27%; local and an adhesion strength on interface a high-strength carbon fibers – modified binding to 30% and 42% accordingly; breaking stress at a flexure to 46–85%; impact strength to 46–110%; shear strength in the conditions of a distention of a bonded pieces of a high-strength carbon fabric up to 100%. The experiment specimens of the carbon plastics with phenol-formaldehyde resin modified by the discrete phosphorus containing carbon fibers possess a high stability to thermooxidation at long influence of the temperatures of 500 °C–700 °C. The carbon plastics with non modified polymeric matrix burn out completely in these conditions.

Keywords: carbon plastics, elementcontaining carbon fibers, copolymer, a phenol-formaldehyde resin, phase boundary, interaction, structure, properties.

Поступила в редакцию 13.11.2017

© В.И. Дубкова, О.И. Маевская, С.Ф. Жандаров, 2017