

DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-3-17-26

^{1,*}Валиев А.И., ²Старовойтова И.А., ¹Сулейманов А.М.¹Казанский государственный архитектурно-строительный университет²ООО «Научно-производственная фирма «Рекон»

*E-mail: tatcomposite@mail.ru

АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГИБРИДНОМ КОМПОЗИТЕ. СВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗ С ПРОЧНОСТЬЮ

Аннотация. Повышение жесткостных характеристик полимерных композитов обусловлено их полиармированием (содержащих в себе более одного вида армирующего непрерывного волокна) с обеспечением эффективной передачи напряжений от волокон к связующему через границу раздела фаз. Прочность адгезионного взаимодействия компонентов при этом может быть выражена через их энергетические характеристики. Исследование механизмов формирования адгезионного взаимодействия в полиармированном композите заключается в целенаправленном изменении энергетических характеристик фаз с целью достижения оптимального уровня адгезии, обеспечивающей высокую прочность композитов при обеспечении технологических и других факторов, прогнозирования их долговечности. В работе исследовалась связь энергетических характеристик контактирующих фаз с прочностью гибридного полимерного композита. Оптическим методом получены микрофотографии смачивания волокон различной природы жидкостями, по которым определены краевые углы смачивания, проведены испытания по определению предела прочности на изгиб полимерных композитов. Предложен и экспериментально подтвержден метод прогноза прочности на изгиб гибридных полимерных композитов, изготовленных методом вакуумной инфузии, заключающийся в связи адгезионного взаимодействия компонентов, структурных составляющих и прочности на изгиб путем определения изменения их энергетических характеристик наполнителя методом смачивания.

Ключевые слова: композит, замасливающая композиция, аппрет, адгезия, работа адгезии, свободная поверхностная энергия.

Введение. Согласно эссе Томаса Юнга о когезии жидкостей [1]: «Если притяжение частиц жидкости к твердому телу меньше, чем их притяжение друг к другу, наблюдается равновесие поверхностных сил, при котором поверхность жидкости образует с поверхностью твердого тела определенный угол. Одна из сил действует в направлении поверхности жидкости, вторая вдоль межфазной границы жидкости и твердого тела и третья вдоль поверхности твердого тела» и описывается формулой (1).

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cos\theta \quad (1)$$

где σ_s – поверхностное натяжение твердой фазы;

σ_l – поверхностное натяжение жидкой фазы;

σ_{sl} – межфазное натяжение;

θ – краевой угол смачивания.

В полимерных композитах формирование контакта волокон и связующего является самопроизвольным процессом, сродство фаз в котором можно оценить по величине краевого угла смачивания. Ключевыми свойствами контактирующих фаз, позволяющих провести прогноз величины адгезии, являются их удельные поверхностные энергии γ . Для межфазных границ «жидкость-газ», «жидкость-жидкость» величина удельной свободной поверхностной энергии равна и эквивалентна по физическому смыслу

поверхностному натяжению жидкости (σ) или межфазному натяжению соответственно. Поверхностное натяжение жидкости, межфазное натяжение, может быть интерпретировано двояко: помимо работы по образованию единицы поверхности в изотермических условиях, его можно рассматривать как силу, действующую касательно к поверхности жидкости (на единицу длины контура) и стремящуюся уменьшить эту поверхность.

Естественно, предположить, что для полного использования потенциала прочности волокон в связующем необходимо выполнение условия по формуле (2).

$$W_k - W_a = 0 \quad (2)$$

где W_a – термодинамическая работа адгезии, затрачиваемой на преодоление сил межмолекулярного взаимодействия электростатической природы, определяемая по уравнению Юнга-Дюпре путем объединения уравнения Томаса Юнга по формуле (1) и уравнения Атанаса Дюпре по формуле $W_a = (\sigma_l + \sigma_s) - \sigma_{ls}$ [2] и равна $W_a = \sigma_l(1 + \cos\theta)$ [3].

W_k – работа когезии волокна. Работой когезии считается работа против сил молекулярного притяжения, затрачиваемая для обратимого изотермического разделения на две части столбика конденсированной фазы единичной площади се-

чения и непосредственно связана с свободной поверхностной энергией (γ), которая приводит к сцеплению молекул в конденсированных фазах и определяется по формуле (3) [4].

$$W_k = 2\gamma_s \quad (3)$$

где γ_s – свободная поверхностная энергия волокна.

В определениях работы адгезии (W_a) и работы когезии (W_k) заложена обратимость процесса разделения одной или двух разных фаз. Сближение двух твердых фаз не сопровождается их полным слиянием, что в общем случае требует поправок в уравнении (3). Работа когезии при этом связана с макроскопическими характеристиками твердых тел: теоретической прочностью, модулем упругости. Сопоставление величин W_a и W_k является ключевой задачей при прогнозировании прочностных характеристик и механизма разрушения полимерных композитов.

Условие (2) с учетом формул Юнга и Юнга-Дюпре можно преобразовать к виду:

$$1 + \cos\theta = 2k \frac{\gamma_s}{\gamma_l} \quad (4)$$

Важным компонентом этой формулы является коэффициент k , который характеризует степень приближения энергии взаимодействия на границе фаз (адгезия) к энергии когезии фазы, выбранной для сопоставления. Для полимерных композитов такой фазой сравнения является волокно. Отсюда, коэффициент k будет характеризовать степень приближения адгезионной энергии к энергии когезии волокна. При условии полного смачивания $\theta = 0^\circ$ коэффициент k численно равен соотношению поверхностных энергий жидкости (связующего) и твердого тела, т.е. показывает во сколько раз поверхностная энергия жидкости меньше поверхностной энергии твердого тела:

$$[k]_{\theta=0^\circ} = \gamma_l / \gamma_s \quad (5)$$

Известно большое количество способов регулирования краевого угла смачивания между волокном и связующим, заключающиеся в целенаправленном изменении их энергетических характеристик, которые включают в себя химическое, физико-химическое модифицирование поверхности армирующих волокон, связующего [5, 6]. Особое внимание при получении волокнистых материалов уделяется стадии замасливания, целью которой служит улучшение технологических свойств (соединение элементарных волокон в первичную нить, предотвращая слипание), защите от механических повреждений (истирания и разрушения в процессе изготовления волокон), в частности улучшению адгезии связующего к

волокну (за счет наличия на поверхности волокна различных функциональных групп). Замасливающая композиция (аппрет), как правило, представляет собой многокомпонентную систему из эмульгаторов, пленкообразующих и других компонентов, способствующих выравниванию и защите волокнистых материалов, улучшающих их смачиваемость [7]. Сведения о процессах замасливания волокон ограничены в виду того, что составы замасливающих композиций, условия их нанесения и последующей сушки волокон, как правило, являются предметом ноу хау [8].

В составах замасливающих композиций для неорганических волокон (стеклянных, базальтовых и др.) содержание пленкообразователей достигает 80–90 % (в пересчете на сухой остаток), а в аппретах для органических волокон (углеродных и др.) до 100 %. В качестве пленкообразователей и аппретов для обработки волокон различной природы чаще всего используются коллоидно-устойчивые, стабильные водные дисперсии органических смол (которые выбираются, исходя из близости по природе к связующим в волокнисто-армированных композитах) [9]. Преимуществами использования водных дисперсий органических смол в качестве пленкообразователей в составах замасливающих композиций является технологичность применения (хорошая совместимость с водой и другими компонентами, возможность регулирования основных характеристик – концентрации (сухого остатка), вязкости, pH, дисперсности, а также отсутствие или малое содержание органического растворителя [10–12].

Целью исследования является изучение связи энергетических характеристик фаз с прочностью гибридного полимерного композита.

Для достижения цели работы необходимо последовательно решить следующие задачи: 1) определить влияние вида пленкообразователя на свободную поверхностную энергию волокон и 2) установить зависимость прочности при изгибе композита и энергетических характеристик фаз.

Материалы и методы. Для определения изменения параметров свободной поверхностной энергии волокон различной природы с исследованием их смачивания использовались следующие материалы.

1. Волокнистые армирующие наполнители:

а) Однонаправленная углеродная ткань Fib Arm Tape 230 производства АО «Юматекс» (ТУ 1916-018-61664530-2013).

б) Однонаправленная стеклянная ткань (лента) Ortex 400 O 250 производства «БауТекс» (ТУ 13.20.46.000-006-52788109-2019).

2. Модифицированная эпоксидная смола для вакуумной инфузии «L».

3. Отвердитель «GL2» производства R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Германия (соотношение «Смола «L»-отвердитель «GL2»-100:30, вязкость при 25°C – 248±100 мПа·с).

4. Пленкообразователи торговой линейки Veimix® ВЭП (на основе эпоксидных смол (от жидких до полутвердых)) производства ООО «НПФ «Рекон»:

а) Veimix® ВЭП-70P – водная дисперсия полутвёрдой эпоксидной смолы, содержит органический растворитель;

б) Veimix® ВЭП-74/L водная эмульсия жидкой модифицированной эпоксидной смолы «L»;

в) ВЭС – водная дисперсия винилэфирной смолы.

Основные характеристики плёнкообразователей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики плёнкообразователей

Продукт	Основные характеристики			
	Массовая доля нелетучих, %	Эпоксидная эквивалентная масса (ЕЕW), г/экв	Вязкость при 25°C, мПа·сек	pH
Veimix® ВЭП-70P	65,8	230–270	20000–25000	6,5
Veimix® ВЭП-74/L	72,0	180–225	10000–12000	6,4
ВЭС	50,8	Не применимо	350–500	4,2

Прокаливание волокон с целью удаления исходной замазливашей композиции (аппрета) производилось в муфельной печи, предварительно разогретой до температуры +(400±5) °C для углеродного волокна, +(560±5) °C для стеклянного волокна согласно результатам оценки термических характеристик тканей.

Пропитка стеклянных и углеродных волокон осуществлялась растворами плёнкообразователей с концентрацией ~2-5 % следующим образом: ткань погружалась в свежеприготовленные растворы плёнкообразователей, выдерживалась в течении 15-20 секунд с последующей ступенчатой сушкой сначала при комнатной температуре +(20±2) °C, затем в печи при +(60±2) °C в течении 1 часа и +(120±2) °C также в течении 1 часа.

Оптическим методом с горизонтальным расположением упрощенного стереоскопического микроскопа МПСУ-1 (при увеличении оптической головки в 4,8^x) путем присоединения адаптера AmScore SLR/DSLR (с увеличением 2) совместимым с зеркальным фотоаппаратом Nikon D3100 (14,2 мегапикселей), общая кратность увеличения составила 9,6, получены микрофотографии смачивания стеклянных, углеродных и базальтовых элементарных волокон для различных тестовых жидкостей с известными параметрами свободной поверхностной энергии:

а) дистиллированная вода по ГОСТ Р 58144-2018;

б) анилин по ГОСТ 5819-78;

в) этиленгликоль по ГОСТ 10164-75.

Краевой угол смачивания определялся по видео и микрофотографиям мениска, зафиксированного при перемещении элементарного волокна, с использованием графической среды

«AutoCad», путем проведения касательной. Температура воздуха при испытании составила +(20±2) °C, влажность воздуха ~ 55 %.

Используя теорию Ванн Осса-Чедери-Гуда с использованием пространственного метода определены значения свободной поверхностной энергии волокон различной природы. Вычисление коэффициентов, построение аппроксимированных плоскостей производилось автоматически в программе «STATISTICA».

По ГОСТ Р 56805-2015 проведены испытания на трехточечный изгиб. С этой целью изготавливались полимерные композитные пластины, в том числе гибридные методом вакуумной инфузии с использованием мобильной установки для инфузии МВС-20-01 (с цифровым вакуумметром, поддерживающим заданное давление). Ширина образца составила 13 мм, пролет 140 мм, толщина пластин за счет предварительной обработки и герметизации вакуумным мешком (разницы давлений) имело незначительную разнотолщинность в пределах нормы и составила для углепластиков в среднем 2,9 мм, для гибридов 2,7 мм, размеры образцов на межслоевой сдвиг определены по формулам ГОСТ 32659-2014. Постотверждение изделий выполнялось при температуре 40°C в течении 15 часов в климатической камере ПКА, резка на станке ЧПУ с целью подготовки образцов, конденсации по ГОСТ 12423 и ГОСТ 56762.

Рассмотрены следующие варианты полимерных композитных пластин:

1. Пластина из углепластика из 10 слоев углеродной ткани с различной обработкой поверхности;

2. Гибридная пластина из угле-стеклопластика с толщиной углепластика по 1 слою (всего

2 слоя углеродной ткани с различной поверхностной обработкой, 8 слоев исходной стеклянной ткани), симметрично относительно нейтральной оси.

Основная часть. Нанос пленкообразователей на волокнах после удаления исходных замас-

ливающих композиций с поверхности стеклянного волокна (при $+(560\pm 5)$ °C), аппарата с поверхности углеродного волокна (при $+(400\pm 5)$ °C) составил в пределах от 1,0 % до 1,8 %. Результаты потери масс, определения наноса аппарата на примере углеродных тканей представлено в табл. 2.

Таблица 2

Результаты потери масс, определения наноса аппарата на примере углеродных тканей

Исходная масса тканей, %	Остаточная масса тканей после отжига (при (400 ± 10) °C, 20 минут), %	Остаточная масса тканей после выдержки отоженных тканей в растворах пленкообразователей в течении 15-20 секунд, с последующей сушкой при $+(20\pm 2)$ °C, 20 часов, %		Остаточная масса ступенчатой сушки после 20 часов при $+(60\pm 2)$ °C, 1 час и при $+(120\pm 2)$ °C, 1 час, %	Остаточная масса после повторного отжига тканей с нанесенными пленкообразователями, %
		ВЭС	ВЭП-70P		
100	98 (-2)	ВЭС	99,4 (+1,4)	99,2 (-0,2)	98,2 (-1%)
		ВЭП-70P	99,8 (+1,8)	99,7 (-0,1)	97,9 (-1,8%)
		ВЭП-74/L	99,7 (+1,7)	99,3 (-0,4)	97,9 (-1,4)

Оптическим методом проанализированы картины смачивания стеклянных и углеродных элементарных волокон с нанесенными пленкообразователями (табл. 3) тестовыми жидкостями с известными параметрами свободной поверхностной энергии с последующим определением по

теории Ванн Осса-Чедери-Гуда параметров свободной поверхностной энергии элементарных волокон (табл. 4). Погрешность измерений до 10-15% (например, для угла $\sim 10^\circ$ погрешность $\pm 1^\circ$, для углов $\sim 20-25^\circ \pm (2\div 3)^\circ$).

Таблица 3

Краевые углы смачивания волокон тестовыми жидкостями

Поверхность	Краевой угол смачивания, θ , °		
	ВЭС	Veimix® ВЭП-70P	Veimix® ВЭП-74/L
Стеклянное моноволокно	Дистиллированная вода		
	16±1	15±1	13±1
	Этиленгликоль		
	25±3	18±2	17±2
	Анилин		
	16±1	16±1	19±2
Углеродное моноволокно	Дистиллированная вода		
	15±1	11±1	22±3
	Этиленгликоль		
	12±1	13±1	14±1
	Анилин		
	25±3	19±2	16±1

Таблица 4

Свободная поверхностная энергия и ее составляющие для различных волокон

Поверхность	γ_s , мДж/м ²	γ_s^d	$\gamma_s^{ab} = 2\sqrt{\gamma_s^+}\sqrt{\gamma_s^-}$	γ_s^+	γ_s^-	
Стеклянное моноволокно	исходная	38,31	5,6	32,71	116,5	2,3
	после отжига	32,45	5,17	27,28	133,68	1,39
	ВЭС	13,02	3,39	9,63	161,65	3,39
	Veimix® ВЭП-70P	26,47	4,52	21,95	140,43	0,86
	Veimix® ВЭП-74/L	29,51	4,36	25,15	139,01	1,14
Углеродное моноволокно	исходная	18,72	4,31	14,41	147,94	0,35
	после отжига	14,54	2,19	12,35	169,92	0,22
	ВЭС	41,69	5,1	36,59	118,0	2,84
	Veimix® ВЭП-70P	33,77	4,68	29,09	133,72	1,58
	Veimix® ВЭП-74/L	35,15	6,44	28,71	113,84	1,81

По результатам определения свободной поверхностной энергии волокон различной природы после отжига, модифицирования различными составами пленкообразователей наблюдается для элементарных стеклянных волокон снижение свободной поверхностной энергии после отжига на 15,3 %, с ВЭС на 66 %, с ВЭП-70Р на 30,9 %, с ВЭП-74/Л на 23%; для элементарных углеродных волокон снижение свободной поверхностной энергии после отжига на 22,3 %, увеличение на 55,1 % с ВЭС, на 44,5 % с ВЭП-70Р, на 46,7 % с ВЭП-74/Л относительно исходных волокон; уменьшение дисперсионной составляющей (γ_s^d) на 34,4 % с ВЭС, 12,6 % с ВЭП-70Р, 15,7 % с ВЭП-74/Л для стеклянных волокон и увеличение на 57,1 % с ВЭС, 53,2 % с ВЭП-70Р, 66 % с ВЭП-74/Л для углеродных волокон относительно отожженных; уменьшение полярной составляющей (γ_s^{ab}) на 64,7 % с ВЭС, 19,5 % с ВЭП-70Р, 7,8 % с ВЭП-74/Л для стеклянных волокон и увеличение на 66,2 % с ВЭС, 57,5 % с ВЭП-70Р, 57 % с ВЭП-74/Л для углеродных волокон относи-

тельно отожженных; увеличение электроноакцепторных (кислотных) взаимодействий (γ_s^+) на 17,3 % с ВЭС, 4,8 % с ВЭП-70Р, 3,8 % с ВЭП-74/Л для стеклянных и уменьшение на 30,6 % с ВЭС, 21,3 % с ВЭП-70Р, 33 % с ВЭП-74/Л для углеродных волокон относительно отожженных; увеличение электронодонорных (основных) взаимодействий (γ_s^-) на 59% с ВЭС, уменьшение на 38,1 % с ВЭП-70Р, 18% с ВЭП-74/Л для стеклянных волокон и увеличение на 92,3 % с ВЭС, 86,1 % с ВЭП-70Р, 87,8 % с ВЭП-74/Л для углеродных волокон относительно отожженных.

В табл. 5 приведены результаты смачивания элементарных волокон различной природы с эпоксидной смолой «L» и системой «L» + отвердитель «GL2», определены коэффициенты k для вычисленных значений γ_s (табл. 4) по формуле (4), работы адгезии ($W_a = \sigma_l(1 + \cos\theta)$, мДж/м²) при известных значениях поверхностного натяжения эпоксидной смолы «L» ($\sigma_l = 44,54$ мН/м), связующего «L+GL2» ($\sigma_l = 37,36$ мН/м).

Таблица 5

Краевые углы смачивания волокон со связующим, коэффициенты k , работы адгезии

Поверхность		Краевой угол смачивания, θ , °		k_L	k_{L+GL2}	$W_{a(L)}$	$W_{a(L+GL2)}$
		L	L+GL2				
Стекло- моноволокно	исходная	9±1	4±1	1,16	0,97	88,53	74,63
	после отжига	10±1	5±1	1,36	1,15	88,40	74,58
	ВЭС	12±1	6±1	3,38	2,86	88,11	74,52
	Veimix® ВЭП-70Р	11±1	6±1	1,67	1,41	88,26	74,52
	Veimix® ВЭП-74/Л	11±1	5±1	1,50	1,26	88,26	74,58
Углеродное моноволокно	исходная	16±2	3±1	2,33	1,99	87,35	74,67
	после отжига	19±3	4±1	2,98	2,57	86,65	74,63
	ВЭС	13±1	4±1	1,05	0,90	87,94	74,63
	Veimix® ВЭП-70Р	14±1	4±1	1,30	1,10	87,76	74,63
	Veimix® ВЭП-74/Л	12±1	3±1	1,25	1,06	88,11	74,67

За счет окисления поверхности углеродных волокон в атмосфере воздуха изменяется число их парамагнитных центров. Парамагнитные центры характеризуют количество активных атомов углерода с некомпенсированной валентностью в виде неспаренных электронов, которые стабилизируются системой полисопряжения. Увеличение количества активных атомов связано с деструкцией наиболее неустойчивых участков поверхности (пропорционально удельной поверхности углеродного волокна).

Окисление с последующим замасливанием поверхности углеродных волокон приводит к:

- увеличению числа парамагнитных центров, удельной поверхности;
- увеличению количества реакционноспособных функциональных групп, которые повышают полярность поверхности, способность к

химическому взаимодействию с реакционноспособными функциональными группами матрицы.

За счет отрицательного влияния пиролиза на прочность стеклянных волокон (снижение прочности на ~98,5%) и понижения их свободной поверхностной энергии после модифицирования различными составами пленкообразователей, удовлетворительном значении коэффициента k (1,16 с эпоксидной смолой «L», 0,97 для связующего «L+GL2»), было принято решение изготовить углепластики, гибридные полимерные композиты на основе сочетания стеклянных волокон с исходными замасливающими композициями, отожженных углеродных волокон, обработанных составами пленкообразователей на основе винилэфирной смолы (ВЭС), модифицированной эпоксидной смолы «L» (ВЭП-74). Результаты испытаний прочности полимерных композитов на изгиб приведены на рис. 1.

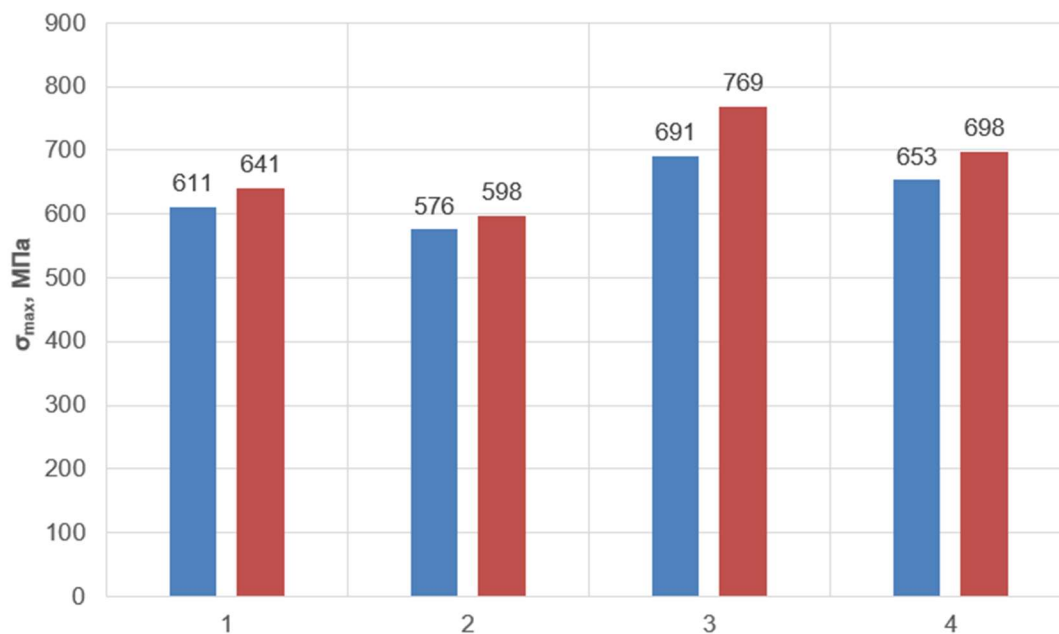
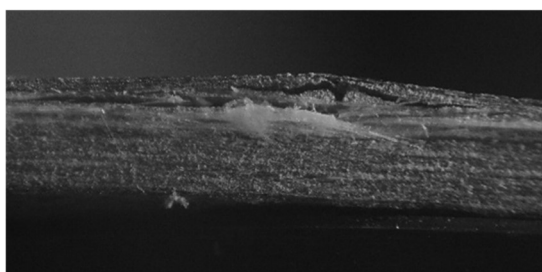


Рис. 1. Результаты определения предела прочности на трехточечный изгиб углепластиков (синия), гибридных композитов на основе исходной стеклянной ткани (красная), углеродных тканей с : 1 – исходным аппретом; 2 – удаленным аппретом; удалением аппрета и модифицированием; 3 – ВЭС; 4 – ВЭП-74/L

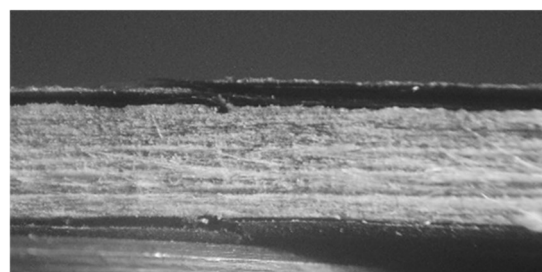
По результатам испытаний на изгиб наблюдается изменение прочности: для углепластиков с отожженным наполнителем снижение на 5,6 %, с ВЭС увеличение на 11,7 %, с ВЭП-74/L увеличение на 6,5 % относительно композита с волокнами на основе исходного аппрета; для гибридных композитов после отжига наполнителя на 6,7 %, с ВЭС увеличение на 16,7 %, с ВЭП-74/L на 8,2 % относительно композита с волокнами на основе исходных аппретов. По ранее проведенным исследованиям предел прочности на изгиб стеклопластиков на основе исходных замасливающих композиций составила $\sigma_{max} = 815$ МПа, при этом небольшое по содержанию углеродное волокно симметрично относительно срединной плоскости в составе полимерного композита увеличивает модуль упругости на ~40 % [13]. Фото

разрушения гибридных композитов представлено на рис. 2. Разрушение гибридных полимерных композитов с наполнителями на основе волокон различной природы с исходными замасливающими композициями (аппретами) произошло как в зоне углепластика, так и с последующим разрушением стеклопластика, для гибридного полимерного композита на основе сочетания стеклянных волокон с исходными замасливающими композициями и отожженных углеродных волокон, обработанных составами пленкообразователей только в зоне углепластика.

Связь коэффициента k для эпоксидной смолы «L», связующего «L+GL2» и прочностью углепластика на изгиб представлено на рис. 3.



а)



б)

Рис. 2. Фото разрушения гибридных композитов при трехточечной схеме нагружения: а) на основе волокон с исходными замасливающими композициями (аппретами) б) на основе исходной замасливающей композицией стеклянных волокон и модифицированных углеродных волокон составами пленкообразователей (продольное направление съемки)

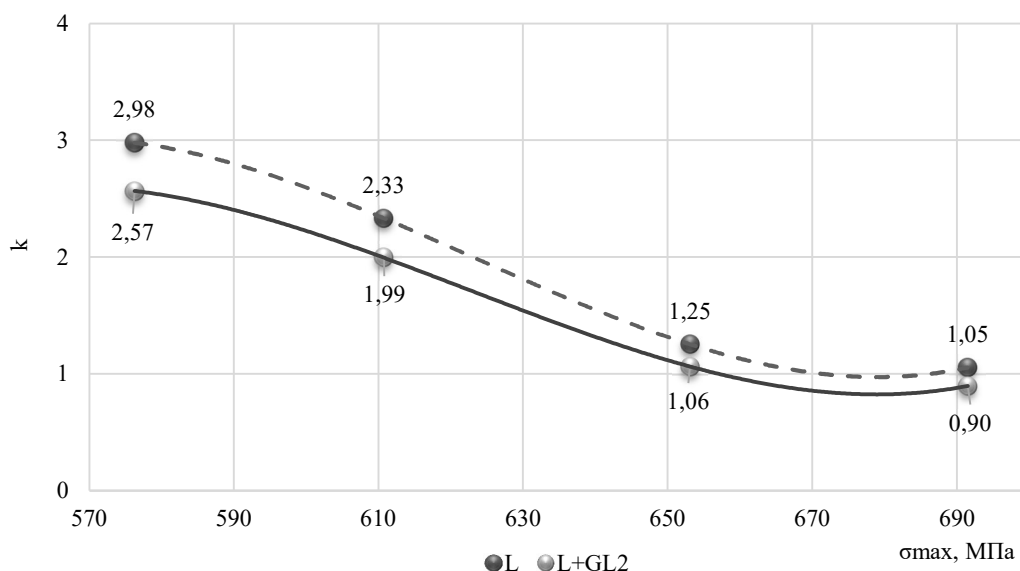


Рис. 3. Связь коэффициента k с прочностью углепластика на изгиб

По результатам можно заключить, что коэффициент k имеет хорошую корреляцию с пределом прочности при изгибе углепластика.

Связь коэффициента k (из условия $k = \frac{k^c + k^y}{2}$, k^c, k^y – для стеклянного и углеродного волокна соответственно) для эпоксидной смолы

«L», для связующего «L+GL2» и прочностью гибридного полимерного композита на изгиб представлено на рис. 4.

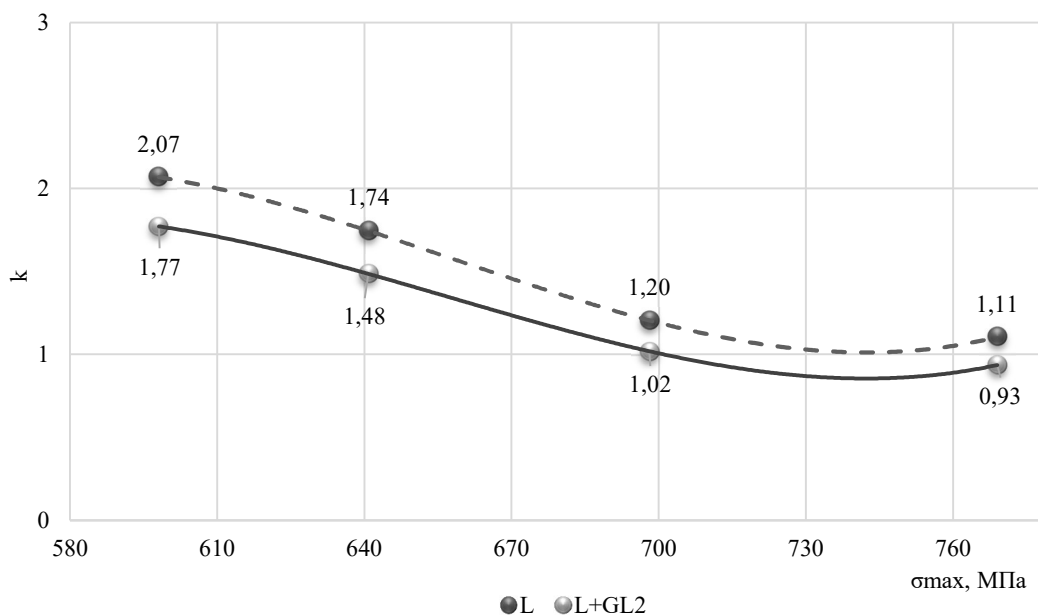


Рис. 4. Связь коэффициента k с прочностью гибридного полимерного композита на изгиб

Из представленных графиков можно сделать вывод, что при достижении коэффициента $k \sim 1$ возможно достижение полного использования потенциала прочности волокон различной природы в связующем с максимальной прочностью полимерного композита при изгибе.

Сила адгезионного взаимодействия между волокнами и матрицей в общем случае определяется множеством факторов:

- механической связью, которая заключается в увеличении шероховатости поверхности наполнителя в субмикронном диапазоне;
- химической связью, которая предполагает наличие на поверхности волокон и полимерной/олигомерной цепи связующего функциональных гидроксильных и эпоксидных (для матрицы) групп.

Прогнозирование адгезионного взаимодействия фаз в композиционных материалах в целях достижения оптимума могут также выполняться на основе моделирования с использованием различных методик, которые ускоряют разработку конструкционных материалов [14]. Статистический анализ показал, что машинное обучение позволяет анализировать большое количество информации, изучать, выявлять закономерности и корреляции данных между входными и выходными данными путем оптимизации выбранной модели обучения [15–17].

Выводы

В работе представлены результаты связи энергетических характеристик фаз и прочности при изгибе полимерных композитов:

1. Предложен и экспериментально подтвержден метод прогноза прочности на изгиб гибридных полимерных композитов, изготовленных методом вакуумной инфузии, заключающийся в связи адгезионного взаимодействия компонентов, структурных составляющих и прочности на изгиб путем определения изменения их энергетических характеристик методом смачивания. Увеличение свободной поверхностной энергии углеродных волокон коррелирует с прочностью на изгиб углепластиков, гибридных композитов (стеклянная ткань с исходной замасливающей композицией) с модифицированными отожженными углеродными волокнами составами различных пленкообразователей, получено увеличение прочности композитов на 6–17 %;

2. Наблюдается увеличение свободной поверхностной энергии при модифицировании исходных углеродных волокон различными составами пленкообразователей на 47–55 %, при этом улучшается смачивание волокон со связующим, что связано с увеличением удельной поверхности углеродных волокон при повышении ее полярности за счет увеличения количества реакционноспособных функциональных групп. Для исходных стеклянных волокон с большой потерей прочности, модифицированных различными составами пленкообразователей, наблюдается понижение свободной поверхностной энергии на 23–66 %, что, предполагаем, обусловлено использованием в исходных замасливающих композициях помимо пленкообразователя других компонентов, способствующих появлению на поверхности стекловолокна различных функциональных групп и химической прививке пленкообразователя к поверхности стекла при участии некоторых добавок, в частности аminosиланов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. An Essay on the Cohesion of Fluids – by Thomas Yong 1805 Philosophical Transactions of the Royal Society of London, pp.65–87.
2. Theorie mecanique de la chaleur. by Athanase M. Dupre, Paul Dupre. Publication date 1869. Publisher Gauthier-Villars. 517 p.
3. Старостина, И. А., Стоянов О.В., Краус Э. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 4. С. 58–68.
4. Karzov I.M., Alentiev A. Yu., Bogdanova Yu.G., Kostiina Yu.V., Shapagin A.V. The influence of «fiber-matrix interface energetic characteristics on the polymer composite strength // Moscow University Chemistry Bulletin. 2010. Vol. 51. № 6. Pp. 462–470.
5. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers – a review // Procedia Technology. 2014. Vol. 14. Pp. 505–512.
6. Mahltig B., Kyosev Y. Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications. Woodhead Publishing. 2018. 343 p.
7. Валуева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И. Подготовка волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей. Труды ВИАМ. №10 (58). 2017. С. 79–89.
8. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Разработка и исследование аппретирующих составов для термопластичных углепластиков // Труды ВИАМ. 2016. №12 (46). С. 65–73. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-9-9.
9. Пат. 2699100 Российской Федерации, МПК C09D 163/00, C09D 5/02, C08L 63/00, C08J 3/03. Способ получения водной эпоксидной дисперсии / Семенов А.Н., Старовойтова И.А.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «НПФ «Рекон». Заявка № 2019109528, 01.04.2019, опублик. 03.09.2019. Бюл. №25. 9 с.
10. Thomason, J., Nagel U., Yang L., Bryce D. A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures // In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 30 Jun 2019. Vol.121. Pp. 56–63. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.03.013.
11. Thomason, J. A review of the analysis and characterisation of polymeric glass fibre sizings // Polymer Testing. February 2020. Vol. 85. Pp. 1–24. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2020.106421.
12. Bryce D., Liu Y., Thomason J. An investigation of fibre sizing on the interfacial strength of glass-fibre epoxy composites // Contribution to conference - Mechanical And Aerospace Engineering. 24 June 2018. Pp. 1–8.

13. Валиев А.И., Шакирзянов Ф.Р., Сулейманов А.М., Низамов Р.К. Оценка напряженно-деформированного состояния гибридных полимерных композитов, изготовленных методом вакуумной инфузии // Известия КГАСУ. 2023. №4(66). С. 241–25. DOI: 10.52409/20731523_2023_4_241, EDN: QQUTHA

14. Chen C., Gu G. Machine learning for composite materials // MRS Communications. 2019. № 9. Pp. 1–11. DOI: 10.1557/mrc.2019.32.

15. Baran I., Cinar K., Ersoy N., Akkerman R., Hattel J. A Review on the Mechanical Modeling of

Composite Manufacturing Processes // Arch Computation Methods Eng. 2016. № 24. Pp. 365–395. DOI: 10.1007/s11831-016-9167-2.

16. Ramprasad R., Batra R., Pilia G., Manodi-Kanakkithodi A., Kim C. Machine learning in materials informatics: Recent applications and prospects // NPJ Computational Materials. 2017. Pp. 1–27. № 3. DOI:10.1038/s41524-017-0056-5.

17. Yang C., Kim Y., Ryu S., Gu G. Prediction of composite microstructure stress-strain curves using convolutional neural networks // Materials & Design. 2020. Pp. 1–9. № 189. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108509.

Информация об авторах

Валиев Алмаз Илсурович, аспирант кафедры строительных материалов. E-mail: tatcomposite@mail.ru. Казанский государственный архитектурно-строительный университет. Россия, 420043, Казань, ул. Зеленая, д. 1.

Старовойтова Ирина Анатольевна, кандидат технических наук. E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru. ООО «НПФ «Рекоп». Россия, 420095, Казань, ул. Васильченко, д. 7Б.

Сулейманов Альфред Мидхатович, доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов. E-mail: alfred-sulejmanov@yandex.ru. Казанский государственный архитектурно-строительный университет. Россия, 420043, Казань, ул. Зеленая, д. 1.

Поступила 03.03.2024 г.

© Валиев А.И., Старовойтова И.А., Сулейманов А.М., 2024

^{1,*}Valiev A.I., ²Starovoitova I.A., ¹Suleimanov A.M.
¹Kazan State University of Architecture and Civil Engineering
²LCC «Rekon»
 *E-mail: tatcomposite@mail.ru

ADHESION INTERACTION IN HYBRID COMPOSITE. RELATION OF ENERGY CHARACTERISTICS OF PHASES WITH STRENGTH

Abstract. The increase of stiffness characteristics of polymer composites is caused by their polyarming (containing more than one type of reinforcing continuous fiber) with the provision of effective stress transfer from fibers to binder through the interface. The strength of adhesive interaction of components can be expressed through their energy characteristics. The study of mechanisms of formation of adhesive interaction in polyarmy composite consists in purposeful change of energy characteristics of phases with the purpose of achievement of optimum level of adhesion providing high strength of composites at maintenance of technological and other factors, forecasting of their durability. In this work, the relationship between the energy characteristics of the contacting phases and the strength of the hybrid polymer composite was investigated. Microphotographs of wetting of fibers of different nature by liquids were obtained by the optical method, by which the edge angles of wetting were determined, tests were carried out to determine the bending strength of polymer composites. A method for predicting the flexural strength of hybrid polymer composites made by vacuum infusion method has been proposed and experimentally confirmed, which consists in linking the adhesive interaction of components, structural components and flexural strength by determining the change in their energy characteristics of the filler by wetting method.

Keywords: composite, oiling composition, appret, adhesion, adhesion work, free surface energy.

REFERENCES

1. An Essay on the Cohesion of Fluids – by Thomas Yong 1805 Philosophical Transactions of the Royal Society of London, pp.65–87.

2. Theorie mecanique de la chaleur. by Athanase M. Dupre, Paul Dupre. Publication date 1869. Publisher Gauthier-Villars. 517 p.

3. Starostina I.A., Stoyanov O.V. Development of methods for evaluation of surface acid-base properties of polymeric materials [Razvitie metodov ocenki poverhnostnykh kislotno-osnovnykh svojstv polimernykh materialov]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2010. No. 4. Pp. 58–68. (rus)

4. Karzov I.M., Alentiev A. Yu., Bogdanova Yu.G., Kostina Yu.V., Shapagin A.V. The influence of «fiber-matrix interface energetic characteristics on the polymer composite strength. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2010. V.51. No. 6. Pp. 462–470.
5. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers – a review. *Procedia Technology*. 2014. Vol. 14. Pp. 505–512.
6. Mahltig B., Kyosev Y. *Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications*. Woodhead Publishing. 2018. 343 p.
7. Valueva M.I., Zelenina I.V., Haskov M.A., Gulyaev A.I. Fiber preparation for interphase coating for ceramic matrix composites [Podgotovka volokna k naneseniyu interfaznogo pokrytiya dlya kompozicionnykh materialov s keramicheskoy matricей]. *Trudy VIAM*. No. 10 (58). 2017. Pp. 79–89. (rus)
8. Petrova G.N., Bejder E.Ya. Development and research of application compositions for thermoplastic carbon plastics [Razrabotka i issledovanie appetiruyushchih sostavov dlya termoplastichnykh ugleplastikov]. *Trudy VIAM*. 2016. No. 12 (46). Pp. 65–73. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-9-9. (rus)
9. Patent RF 2699100. Method of preparation of aqueous epoxy dispersion [Sposob polucheniya vodnoi epoksidnoi dispersii]. Semenov A.N., Starovoitova I.A. Declared 01.04.2019. Published 03.09.2019. (rus)
10. Thomason, J., Nagel U., Yang L., Bryce D. A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 30 Jun 2019. Vol.121. Pp. 56–63. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.03.013.
11. Thomason, J. A review of the analysis and characterisation of polymeric glass fibre sizings. *Polymer Testing*. February 2020. Vol. 85. Pp. 1–24. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106421.
12. Bryce D., Liu Y., Thomason J. An investigation of fibre sizing on the interfacial strength of glass-fibre epoxy composites. Contribution to conference - Mechanical And Aerospace Engineering. 24 June 2018. Pp. 1–8.
13. Valiev A.I., Shakirzyanov F.R., Suleymanov A.M., Nizamov R.K. Estimation of stress-strain state of hybrid polymer composites manufactured by vacuum infusion method [Ocenka napryazhenno-deformirovannogo sostoyaniya gibridnykh polimernykh kompozitov, izgotovlennykh metodom vakuumnoy infuzii]. *News KSUAE*. 2023. No. 4(66). Pp. 241–254. DOI: 10.52409/20731523_2023_4_241. (rus)
14. Chen C., Gu G. Machine learning for composite materials. *MRS Communications*. 2019. No. 9. Pp. 1–11. DOI: 10.1557/mrc.2019.32.
15. Baran I., Cinar K., Ersoy N., Akkerman R., Hattel J. A Review on the Mechanical Modeling of Composite Manufacturing Processes. *Arch Computation Methods Eng*. 2016. No. 24. Pp. 365–395. DOI: 10.1007/s11831-016-9167-2.
16. Ramprasad R., Batra R., Paliana G., Manodi-Kanakkithodi A., Kim C. Machine learning in materials informatics: Recent applications and prospects. *NPJ Computational Materials*. 2017. No. 3. Pp. 1–27. DOI:10.1038/s41524-017-0056-5.
17. Yang C., Kim Y., Ryu S., Gu G. Prediction of composite microstructure stress-strain curves using convolutional neural networks. *Materials & Design*. 2020. Pp. 1–9. No. 189. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108509.

Information about the authors

Valiev, Almaz I. Postgraduate student. E-mail: tatcomposite@mail.ru. Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. Russia, 420043, Kazan, st. Zelenaya, 1.

Starovoitova, Irina A. PhD. E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru. LCC «Rekon». Russia, 420095, Kazan, st. Vasilchenko, 7B.

Suleymanov, Alfred M. DSc, Professor. E-mail: alfred-sulejmanov@yandex.ru. Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. Russia, 420043, Kazan, st. Zelenaya, 1.

Received 03.03.2024

Для цитирования:

Валиев А.И., Старовойтова И.А., Сулейманов А.М. Адгезионное взаимодействие в гибридном композите. Связь энергетических характеристик фаз с прочностью // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. №3. С. 17–26. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-3-17-26

For citation:

Suleymanov K.A., Lesovik V.S., Pogorelova I.A., Ryabchevskiy I.S. Study of the macroporous structure of cellular concrete. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2024. No. 3. Pp. 17–26. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-3-17-26