

Оценка прочности адгезионной связи волокно — термопластичная матрица методом петли

© С.В. Котомин^{1,2}

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

²ФГБУ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, 119049, Россия

Прочность адгезионной связи волокно — матрица является важной характеристикой при разработке высокопрочных армированных пластиков. Оценка адгезии армирующих волокон, в частности арамидных, к термопластичным матрицам с помощью существующих методик сопряжена с большой трудоемкостью приготовления образцов, и кроме того, требуются дополнительные приспособления для испытаний. Предлагаемый способ определения прочности адгезионной связи волокно — матрица основан на использовании адгезионной ячейки в виде узла из петли на микропластике, полученном пропиткой комплексной нити или жгута расплавом термопласта. При подготовке образцов реализуется возможность регулирования давления в зоне формирования адгезионного контакта поверхности волокна с расплавом матрицы. Испытания проводятся на стандартных разрывных машинах без дополнительных приспособлений, что важно для использования в лабораториях и учебных заведениях. На примере арамидной нити Кевлар и полисульфона показана экстремальная зависимость прочности адгезионной связи волокно — термопластичная матрица от времени контакта и температуры расплава.

Ключевые слова: термопласты, армированные пластики, адгезия, арамидные волокна.

Введение. Высокопрочные волокна в армированных пластиках обеспечивают их высокие физико-механические свойства в направлении ориентации волокон, роль полимерной матрицы при этом заключается в распределении напряжений между отдельными волокнами и сохранении формоустойчивости изделия в целом. Прочность адгезионной связи (ПАС) волокно — полимер отвечает за передачу нагрузки на волокна вплоть до их разрушения, поэтому изучению адгезии при разработке композитов уделяется большое внимание [1].

Для реактопластов при исследовании ПАС волокно — матрица наибольшее распространение получил метод вытягивания моноволокна из блока полимера (в англоязычной литературе метод называется pull-out) [2]. Этот метод трудоемок, особенно для хрупких и тонких волокон, и малоприменим для высоковязких расплавов термопластичных связующих. Весьма трудоемки и существующие методы «трех волокон», а также изучение микрофрагментации и микротвердости [3–5], они требуют специального оборудования для проведения испытания и малоприменимы для испытания

таких армирующих волокон, как фибриллизирующиеся арамидные волокна Кевлар.

Предложенная относительно недавно методика вытягивания комплексной нити из блока связующего в виде керна [6, 7] по процедуре близка к методу pull-out, здесь также требуется специальная оснастка для приготовления и испытания образцов. В обоих методах невозможно контролировать давление при формировании адгезионного контакта.

Относительно простым испытанием, для проведения которого не требуются дополнительные приспособления, является вытягивание волокна из адгезионной ячейки в виде петли, затянутой в узел [8, 9]. Такая методика использовалась в СССР для исследования адгезии волокон к эпоксидным связующим в УкрНИИПМ (г. Донецк, Украина). В настоящее время есть примеры применения этой методики и для других видов терморезактивных связующих [10], однако для термопластов она не использовалась.

Цель настоящей работы заключается в разработке методики определения адгезии армирующее волокно — термопласт и исследовании влияния на этот параметр условий получения микропластиков (МП).

Объекты исследования. В качестве волокон для получения МП использовали комплексную нить Кевлар-29 (на основе поли-*п*-фенилентерефталамида) линейной плотностью 160 текс (некрученное, без замасливателя, производства DuPont, США) и стеклоровинг РБН 13-1260-76 (некрученный, девять сложений, без замасливателя, ГОСТ 17139–2000). Для получения более тонкой стеклонити из девяти сложений стеклоровинга выплетали одну комплексную нить 140 текс. Основные показатели применяемых в работе волокон представлены в таблице.

Характеристика нитей

Волокно	Плотность элементарного волокна, кг/м ³	Диаметр элементарного волокна, мкм	Линейная плотность комплексной нити и жгута, текс
Кевлар-29	1450	16	160
Стеклоровинг РБН 13-1260-76	2200	8–10	1260

В качестве термопласта использовали полисульфон марки ПСК-1 (производства ОАО «Институт пластмасс» с показателем текучести расплава 6,25 г за 10 мин (при $T = 300$ °С и нагрузке 2,16 кг).

Получение и испытание образцов. Измерение ПАС проводили по усовершенствованной методике вытягивания из петли, которую ранее использовали для терморезактивных связующих. Модификация методики применительно к термопластам заключалась в том, что петлю затягивали в узел не на «сухой» непропитанной нити, а на МП с тонкой полимерной оболочкой [11].

Микропластик получали путем пропитки комплексных нитей расплавом термопласта в соответствии с описанием [11] в камере капиллярного вискозиметра МВ-3М (рис. 1). Через заданные промежутки времени нить вытягивали из расплава сквозь калибрующий капилляр диаметром 1,16 мм,

вырезали из зоны пропитки участок длиной 10 см и взвешивали с точностью 0,001 г. Для расчета массы пропитавшего нить полимера из общей массы МП вычитали постоянные значения массы сухой нити и оболочки полимера. Массу оболочки рассчитывали аппроксимацией к начальному моменту пропитки.

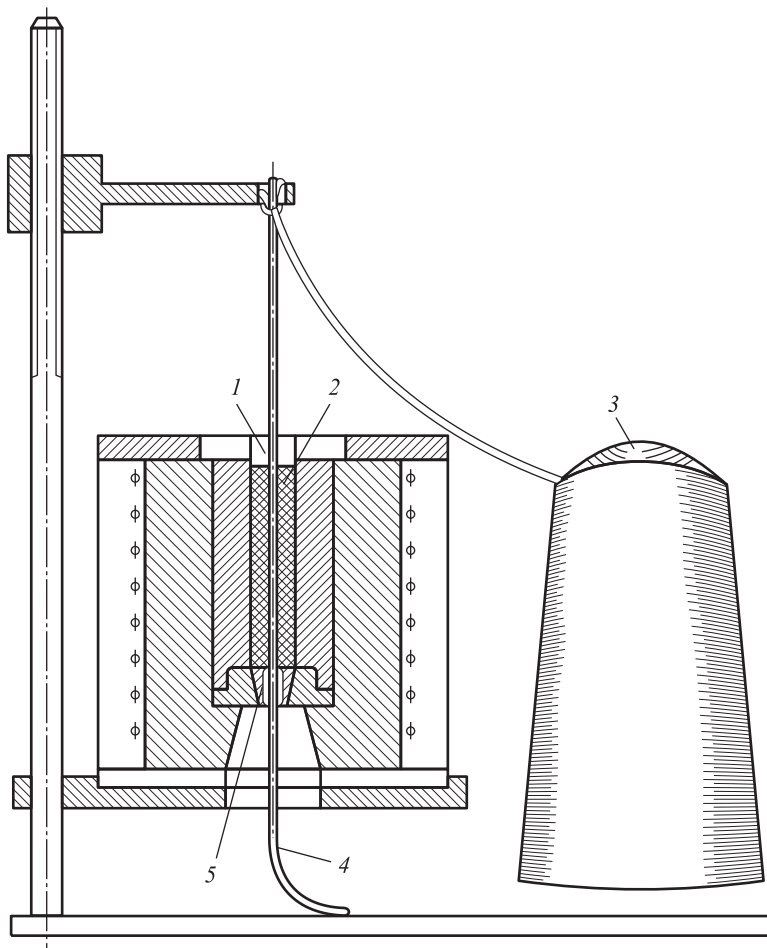


Рис. 1. Схема установки для пропитки нитей расплавами полимеров:

1 — нагревательная камера; 2 — расплав полимера; 3 — катушка с волокном; 4 — пропитанный образец; 5 — калибрующий капилляр

Для формирования адгезионного контакта образец МП 2, охваченный петлей из нити 1, помещали в термокамеру 3 капиллярного вискозиметра (рис. 2). Полимерная оболочка при плавлении связывает МП с петлей, при этом формируется адгезионный контакт волокно — полимер — волокно. Контроль усилия прижатия петли к МП обеспечивался грузом 4, подвешенным на нижнем конце нити 1, формирующей петлю. После необходимой выдержки при определенной температуре и под натяжением образец извле-

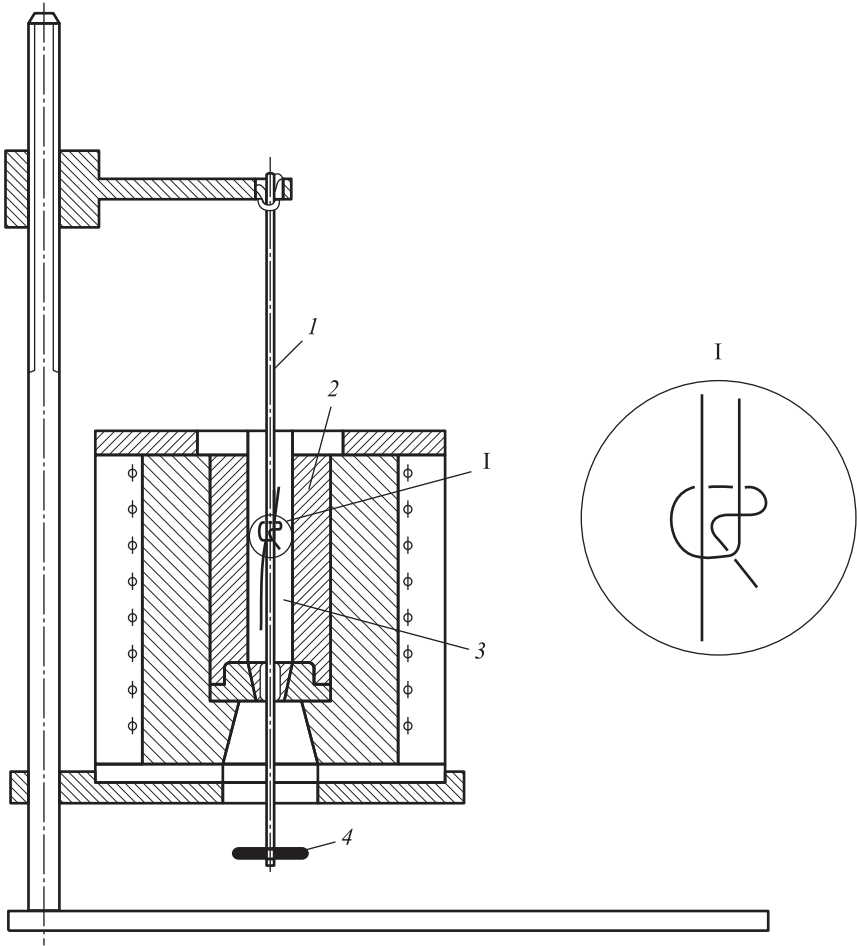


Рис. 2. Схема получения образца для определения ПАС между волокнами и термопластичным связующим на МП:

1 — нить, образующая петлю; 2 — МП; 3 — рабочая камера вискозиметра; 4 — груз

кали и испытывали на растяжение. Образец закрепляли в зажимы разрывной машины: в одном зажиме фиксировали конец МП, а в другом — конец нити, образующей петлю (рис. 3). При достижении напряжением сдвига уровня прочности связи полимер — волокно происходит отрыв МП от охватывающей его петли, что сопровождается резким снижением усилия растяжения до уровня силы трения по поверхности МП (рис. 4). Расчет ПАС между волокнами и связующим проводили по значению максимального усилия P , отнесенного к линейной плотности нити (текс). Для вычисления среднего значения P использовали результаты не менее 10 измерений. Скорость перемещения зажимов при испытании составляла 10 мм/мин.

Площадь склейки для образца пропорциональна линейной плотности нити, что позволяет нормализовать значение усилия разрушения относительно линейной плотности нити (в единицах сН/текс). Для получения МП

и формирования петли и узла, как правило, использовали однотипные по химическому составу и линейной плотности нити.



Рис. 3. Фотография образца для определения адгезии волокна к связующему методом вытягивания из петли

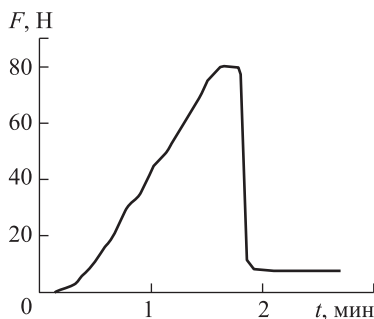


Рис. 4. Зависимость усилия F от времени нагружения t при вытягивании МП из петли, образованной нитью Кевлар-29

Испытания образцов на растяжение проводили на разрывной машине ИНСТРОН 1122 в соответствии с ГОСТ 28007–88, погрешность измерений разрывной нагрузки составляла 10...15 %.

Описанная процедура позволяет контролировать давление в зоне адгезионного контакта в отличие от методов, основанных на извлечении одиночной или комплексной нити (керны) из блока связующего. Точные значения площади адгезионной склейки по данной методике не рассчитывали, поскольку для сравнения адгезии связующих к одному виду волокна в большинстве случаев это не требуется.

Обсуждение результатов. На рис. 5 представлены зависимости ПАС от времени при различных усилиях затягивания петли и постоянной температуре. На графиках видно, что усилие 1 Н оказывается недостаточным для достижения максимальной ПАС, а увеличение усилия до 5 Н приводит к быстрому снижению адгезионной прочности, вероятной причиной которого может быть отжим полимера из контактной области (появление так называемой голодной склейки). В дальнейшем при формировании образцов для испытаний использовали усилие 2 Н.

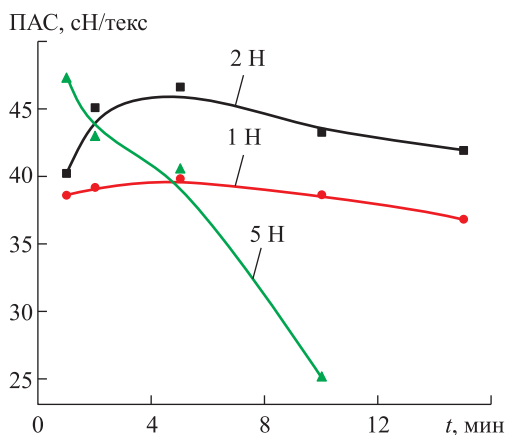


Рис. 5. Зависимости ПАС нить Кевлар-29 — полисульфон от времени контакта при 280 °C и различных усилиях затягивания петли

На рис. 6 представлены зависимости ПАС от времени контакта для МП из нити Кевлар-29 и стеклонити. На графиках видно, что зависимость ПАС от времени носит экстремальный характер и после достижения максимума ПАС постепенно снижается.

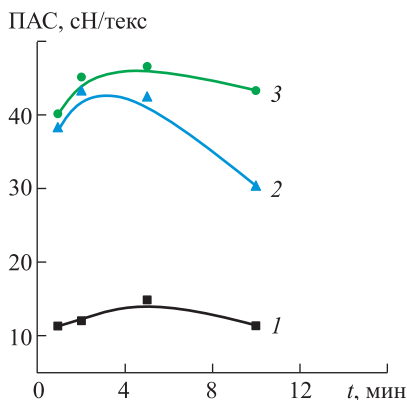


Рис. 6. Зависимости ПАС от времени контакта t при температуре 280 °C (1, 2) и 300 °C (3) для МП из стеклонити (1) и нити Кевлар (2, 3)

Во всех случаях наблюдается максимум на кривой зависимости ПАС от времени формирования адгезионного контакта, что совпадает с данными, приведенными в работах [12–14] по адгезии полисульфона к стальной проволоке и стекловолокну. В этих работах наличие максимума ПАС объясняется термодеструкцией полимера матрицы, что пригодно и для объяснения характера изменений ПАС в данной работе.

Выводы. Предложенный способ испытания прочности адгезионной связи волокно — термопластичная матрица на микропластике методом вытягивания из петли отличается простотой проведения, для него не требуется дополнительного оборудования и оснастки. Продемонстрирована экстремальная зависимость прочности адгезионной связи арамидной нити и полисульфоновой матрицы от температуры адгезионного контакта и времени его формирования. Методика оценки прочности адгезионной связи, основанная на данном способе, может быть использована как в научно-исследовательских работах, так и для учебных целей при проведении лабораторных работ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горбаткина Ю.А. *Адгезионная прочность в системах полимер — волокно*. Москва, Химия, 1987, 192 с.
- [2] Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кравченко Т.П., Кербер М.Л. Адгезионная прочность при взаимодействии полиамидов с арамидными волокнами. *Химические волокна*, 1997, № 5, с. 51–55.
- [3] Довгяло В.А., Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. (СССР). *Способ изготовления образца для определения адгезии волокна к термопластичному полимеру*. А.с. 1779984 СССР, опубл. 07.12.92, бюл. № 45, 5 с.
- [4] Шуль Г.С., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Щукина Л.А., Сегищева Н.П., Захарова Т.Ю., Зеленский Э.С. (СССР). *Образец для определения адгезии углеродного волокна к полимерному материалу*. А.с. 1388771 СССР, опубл. 15.04.88, бюл. № 14, 2 с.
- [5] Писанова Е.В., Жандаров С.Ф., Довгяло В.А. Адгезионная прочность в системах термопластичный полимер — тонкое волокно. Зависимость измеряемого значения от метода испытания. *Механика композитных материалов*, 1993, т. 29, № 2, с. 232–239.
- [6] Кудинов В.В., Крылов И.К., Абдуллин И.Ш., Корнеева Н.В., Мамонов В.И., Геров М.В. Исследование методом full pull-out взаимного влияния и свойств волокон на прочность их соединения с полимерной матрицей композиционного материала. *Физика и химия обработки материалов*, 2010, № 6, с. 77–80.
- [7] Кудинов В.В., Крылов И.К., Корнеева Н.В., Мамонов В.И., Геров М.В., Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г. Моделирование межфазного взаимодействия волокна с матрицей в полимерных композиционных материалах при их получении и разрушении. *Физика и химия обработки материалов*, 2009, № 5, с. 65–69.
- [8] Котомин С.В., Шевяков Л.П. (СССР). *Образец для определения адгезии волокна к связующему*. А.с. 1280499 СССР, опубл. 30.12.86, бюл. № 48, 2 с.
- [9] Котомин С.В. *Предельно-армированные пластики на основе композитных волокон*. Saarbrücken: LAP Publishing, 2012, с. 96.

- [10] Карзов И.М. *Влияние полиамидокислоты на адгезионные свойства эпоксиповолачного связующего и прочность полимерных композитов на его основе*. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, МГУ, 2011, 113 с.
- [11] Котомин С.В., Авдеев Н.Н. Смачивание химических волокон расплавами термопластов при капиллярной пропитке комплексных нитей. *Коллоидный журнал*, 1999, т. 61, № 3, с. 336–343.
- [12] Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. Адгезия эпоксиполисульфоновых смесей к волокнам. *Механика композитных материалов*, 2001, т. 37, № 1, с. 3–12.
- [13] Болотина Л.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Корнеева Н.В. Влияние молекулярной массы полисульфонов на их адгезию к волокнам. *Высокомолекулярные соединения*, 2002, сер. Б, т. 44, № 8, с. 1427–1432.
- [14] Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Неделькин В.И., Болотина Л.М. Адгезия термопластичных матриц с различной молекулярной массой к волокнам. *Механика композитных материалов*, 2002, т. 38, № 4, с. 433–444.

Статья поступила в редакцию 26.10.2015

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Котомин С.В. Оценка прочности адгезионной связи волокно — термопластичная матрица методом петли. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2015, вып. 12. URL: <http://engjournal.ru/catalog/msm/pmcm/1426.html>

Котомин Сергей Владимирович окончил МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1974 г. Д-р хим. наук, профессор кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, ведущий научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Автор 120 научных работ в области физической химии и переработки полимеров и композитов. e-mail svk1952@gmail.com

Evaluating fiber-thermoplastic matrix adhesive bond strength using “loop” method

© S.V. Kotomin^{1,2}

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

²FSFS Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, 119049, Russia

The fiber-matrix adhesion bond strength is an important feature in the development of high-strength reinforced plastics. Evaluation of the adhesion of the reinforcing fibers, such as aramid ones, to thermoplastic matrix using existing techniques involve high complexity sample preparation, and in addition, require additional tools for testing. The article discusses the method of determining the fiber-matrix adhesive bond strength based on using an adhesion cell in the form of a node of the loop on microplastic obtained by impregnating multifilament thread or bungle of threads with thermoplastic melt. In the process of preparing samples the possibility of pressure adjustment in the area of adhesive contact between fiber surface and matrix melt is realized. Tests are carried out on a standard tensile testing machine without additional equipment, which is important for use in laboratories and educational institutions. The extreme dependence of fiber-thermoplastic matrix adhesive bond strength on the contact time and the temperature of the melt are shown by the example of Kevlar aramid thread and polysulfone.

Keywords: thermoplastics, reinforced plastics, adhesion, aramid fibers.

REFERENCES

- [1] Gorbatkina Yu.A. *Adgezionnaya prochnost v sistemakh polimer-voлокno* [Adhesive Strength in Polymer-Fiber Systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 192 p.
- [2] Brantseva T.V., Gorbatkina Yu.A., Kravchenko T.P., Kerber M.L. *Khimicheskie volokna — Chemical fibers*, 1997, no. 5, pp. 51–55.
- [3] Dovgyalo V.A., Zhandarov S.F., Pisanova E.V. *Sposob izgotovleniya obraztsa dlya opredeleniya adgezii volokna k termicheskomu polimeru* [A method of manufacturing a sample for measuring fiber adhesion to thermal polymer]. USSR inventor's certificate no. 1779984 G 01N 19/04 1991, published 07.12.1992, bull. no. 45, 5 p.
- [4] Shul' G.S., Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhiyeva V.G., Shchukina L.A., Selishcheva N.P., Zakharova T.Yu., Zelenskiy E.S. *Obrazets dlya opredeleniya adgezii uglerodnogo volokna k polimernomu materialu* [The sample for the determination of adhesion of the carbon fibers to the polymeric material]. USSR inventor's certificate no. 1388771 G 01N 19/04 1986, published 15.04.1988, bull. No. 14, 2 p.
- [5] Pisanova E.V., Zhandarov S.F., Dovgyalo V.A. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 1993, vol. 29, no. 2, pp. 232–239.
- [6] Kudinov V.V., Krylov I.K., Abdullin I.Sh., et al. *Fizika i khimiya obrabotki materialov — Physics and Chemistry of Material Treatment*, 2010, no. 6, pp. 77–80.
- [7] Kudinov V.V., Krylov I.K., Korneeva N.V., et al. *Fizika i khimiya obrabotki materialov — Physics and Chemistry of Material Treatment*, 2009, no. 5, pp. 65–69.
- [8] Kotomin S.V., Shevyakov L.P. *Obrazets dlya opredeleniya adgezii volokna k svyazuyushchemu* [The sample for the determination of adhesion to the binder fiber]. USSR inventor's certificate no. 1280499, published 30.12.1986, bull. 48, 2 p.

- [9] Kotomin S.V. *Predelno-armirovannyye plastiki na osnove kompozitnykh volokon* [Maximum-reinforced plastics based on composite fibers]. Saarbrücken: LAP Publishing 2012, pp. 96. ISBN 976-3-559-14853-8.
- [10] Karzov I.M. *Vliyaniye poliamidokisloty na adgezionnyye svoystva epoksinovolochnogo svyazuyushchego i prochnost polimernykh kompozitov na ego osnove*. Cand. chem. sci. diss. [Effect of polyamide acid on adhesion properties of the epoxy binder and strength of polymer composites based on it]. Candidate of Chemical Sciences Thesis. Moscow, MGU Publ., 2011, 113 p.
- [11] Kotomin S.V., Avdeev N.N. *Kolloidnyy Zhurnal — Colloid Journal*, 1999, vol. 61, no. 3, pp. 336–343.
- [12] Brantseva T.V., Gorbatkina Yu.A., Kerber M.L. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov — Mechanics of composite materials*, 2001, vol. 37, no. 1, pp. 3–12.
- [13] Bolotina L.M., Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Korneeva N.V. *Vysokomolekulyarnyye soedineniya — High Molecular Weight Compounds*, 2002, Series B, vol. 44, no. 8, pp. 1427–1432.
- [14] Korneeva N.V., Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Nedelkin V.I., Bolotina L.M. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 2002, vol. 38, no. 4, pp. 433–444.

Kotomin S.V. graduated from Mendeleev Moscow Institute of Chemical Technology in 1974. Dr. Sci. (Chemistry), Professor at the Department of Chemistry in Bauman Moscow State Technical University. Senior Staff Scientist in the Institute of Petrochemical Synthesis, RAS. Author of 120 research publications in the field of physical chemistry and processing polymers and composites. e-mail: svk1952@gmail.com