

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ АРАМИДНОГО ВОЛОКНА НАНОТРУБКАМИ НА ПРОЧНОСТЬ ПРИ СДВИГЕ НА ГРАНИЦЕ МАТРИЦА/ВОЛОКНО

М.С. Шебанов¹, В.Г. Бова², Л.Б. Шиянова², В.Б. Иванов¹

¹ФГБУН Федеральный Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: Shebanov1989@gmail.com, ivb@chph.ras.ru

²АО НПП «Термотекс», ул. Заводская, д. 1, Хотьково, Российская Федерация, 141371

E-mail: Alex_Bova@mail.ru, shiyanova.i@mail.ru

Определены прочностные характеристики комплексной нити и единичных филаментов сополимерного арамидного волокна марки Русар С производства АО НПП «Термотекс» (Россия, Московская область) и изготовленного с его использованием микропластика на основе эпоксидной смолы марки КДА. Установлено, что обработка поверхности волокна в процессе его формирования суспензией многослойных углеродных нанотрубок производства ООО «Нанотехцентр» (Россия, г. Тамбов,) приводит к увеличению прочности нити, определяемой при зажимной длине 70 мм, на 4.4%. Увеличение прочности микропластика в тех же условиях составило 8.2%. Оцениваемое на основании анализа зависимости прочности единичного филамента от зажимной длины значение критической длины волокна после обработки нанотрубками уменьшилось с 0.59 до 0.43 мм, а прочность увеличилась на 28%, с 4.98 до 6.38 ГПа. Это приводит к возрастанию предела прочности при сдвиге матрицы на границе с арамидным волокном на 67.7%, с 72.8 до 122 МПа. Полученные результаты свидетельствуют о возможности значительного повышения прочности композиционного материала при использовании арамидного волокна, модифицированного многослойными нанотрубками. Отмечено, что корректное применение соотношений, связывающих пределы прочности при растяжении комплексной нити и изготовленного из нее микропластика возможно только в том случае, когда допустима аппроксимация экспериментальных данных распределением Вейбулла-Гнеденко. Гипотеза согласия экспериментальных данных для арамидных волокон, обработанных нанотрубками, с распределением Вейбулла-Гнеденко была проверена методами непараметрической статистики. Методом электронной микроскопии установлено, что поверхность волокна после обработки нанотрубками становится более шероховатой, что должно приводить к усилению адгезионного взаимодействия с матрицей.

Ключевые слова: предел прочности матрицы при сдвиге, углеродные нанотрубки, композитный материал, модификация волокна

EFFECT OF PROCESSING ARAMID FIBER WITH NANOTUBES ON SHEAR STRENGTH AT THE MATRIX/FIBER INTERFACE

M.S. Shebanov¹, V.G. Bova², L.B. Shiyanova², V.B. Ivanov¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for chemical physics Russian Academy of Science. Kosygin Street, 4, Moscow, Russia, 119991

E-mail: Shebanov1989@gmail.com, ivb@chph.ras.ru

²Research Department, JSC Scientific and Production Enterprise «Termoteks», Zavodskaya str., 1, Khotkovo, Moscow region, Russia, 141371

E-mail: Alex_Bova@mail.ru, shiyanova.i@mail.ru

The strengths of the complex thread and single filaments of the copolymer aramid fiber of the Rusar brand from the production of JSC Scientific and Production Enterprise «Termoteks»

(Russia, Moscow region) and microplastics based on epoxy resin of the KDA brand made with its use were determined. It was found that the treatment of the fiber surface during its formation with a suspension of multilayer carbon nanotubes produced by Nanotechcenter LLC (Russia, Tambov,) leads to an increase in the strength of the thread, determined at a clamping length of 70 mm, by 4.4%. The increase in the strength of microplastics under the same conditions was 8.2%. Estimated on the basis of the analysis of the dependence of the strength of a single filament on the clamping length, the value of the critical fiber length after treatment with nanotubes decreased from 0.59 to 0.43 mm, and the strength increased by 28%, from 4.98 to 6.38 GPa. This leads to an increase in the tensile strength when the matrix is shifted at the boundary with aramid fiber by 67.7%, from 72.8 to 122 MPa. The results obtained indicate the possibility of a significant increase in the strength of the composite material when using aramid fiber modified with multilayer nanotubes. It is noted that the correct application of the relations linking the tensile strength limits of a complex thread and a microplastic made from it is possible only if an approximation of the experimental data by the Weibull-Gnedenko distribution is acceptable. The hypothesis of agreement of experimental data for aramid fibers treated with nanotubes with the Weibull Gnedenko distribution was verified by nonparametric statistics methods. Electron microscopy has shown that the fiber surface becomes more rough after treatment with nanotubes, which should lead to increased adhesive interaction with the matrix.

Key words: matrix shear strength, carbon nanotubes, composite material, fiber modification

Для цитирования:

Шебанов М.С., Бова В.Г., Шиянова Л.Б., Иванов В.Б. Влияние обработки арамидного волокна нанотрубками на прочность при сдвиге на границе матрица/волокно. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 53–57. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.10.

For citation:

Shebanov M.S., Bova V.G., Shiyanova L.B., Ivanov V.B. Effect of processing aramid fiber with nanotubes on shear strength at the matrix/fiber interface. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 53–57. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.10.

ВВЕДЕНИЕ

Арамидное волокно обладает комплексом свойств, которые позволяют использовать его для изготовления композиционных материалов (КМ) для использования в наиболее ответственных узлах авиационно-космической техники, в машиностроении и других высокотехнологических отраслях [1–3]. При исследованиях растяжения КМ было обнаружено, что дробление филаментов волокнистого наполнителя происходит до определённого минимального размера. Этот размер было предложено называть критической длиной. Критическая длина δ_0 , прочность филамента σ , предел прочности при сдвиге матрицы на границе с волокном τ и диаметр филамента d_f связаны между собой соотношением:

$$\tau = \frac{\sigma * d_f}{2 \delta_0} \quad (1)$$

Значения этих параметров в настоящее время можно определить только экспериментально. Прочность органических волокон зависит от зажимной длины, следовательно, значение σ

уравнении (1) должно быть определено при зажимной длине, равной δ_0 . Типичное значение этого параметра менее 1 мм и определение прочности на такой зажимной длине проблематично.

Численное значение критической длины может быть определено по уравнению (2), рекомендованному для органопластиков [4]:

$$\delta_0 = L * \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_M} \right)^\beta \quad (2),$$

где L – зажимная длина, σ_L – прочность комплексной нити, измеренной на зажимной длине L , σ_M – прочность микропластика, β – параметр формы распределения Вейбулла для прочности комплексной нити, определённой на зажимной длине L . В работе [5] было проведено исследование взаимодействия арамидных волокон Русар-С, Русар-НТ, Русар ВМ-600 и Армос с эпоксидной смолой. Определение сдвиговых характеристик матрицы на границе арамидного волокна возможно либо с использованием уникальных методик микромеханики [3, 7], либо сочетанием уравнений (1) и (2) с экспериментальным определением части входя-

щих в них неизвестных, как это было сделано в работе [8]. Совокупность прочностных измерений для единичных филаментов, микропластика и комплексной нити в сочетании с уравнениями (1) и (2) позволяет в конечном итоге определить искомое значение величины прочности при сдвиге матрицы на границе с волокном. В работе [9] предлагается следующая классификация способов повышения этого показателя: 1) химическая модификация поверхности, 2) физическая модификация, 3) нанесение покрытий, 4) нанесение на поверхность различных наночастиц, например, углеродных нанотрубок или наноразмерных порошков оксидов цинка, кремния или титана. Примером реализации первого способа является активизация поверхности арамидного волокна Twaron обработкой кислотами [10]. В обзоре [11] рассмотрены способы нанесения на поверхность волокна различных углеродных наночастиц, графенов, однослойных (УНТ) и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). В работе [12] приводятся результаты повышения прочности комплексных нитей и единичных филаментов арамидного волокна Русар при обработке поверхности нитей водной суспензией МУНТ. Показано, что при таком способе нанесения наночастиц на поверхность волокна увеличивается стабильность прочностных свойств волокна [13]. Обнаружено также, что некоторые характеристические линии ИК и Раман спектров арамидного волокна Русар при нанесении окисленных МУНТ смещаются, что свидетельствует о физико-химическом взаимодействии поверхности волокна и МУНТ [14].

Цель данной работы – оценить влияние модификации многослойными нанотрубками на прочность при сдвиге на границе матрица/волокно, принципиально важного параметра, характеризующего физические свойства КМ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе использовали комплексную нить Русар С производства АО НПП “Термотекс”. Для изучения морфологических особенностей поверхности исходного и обработанного МУНТ арамидного волокна был использован метод сканирующей электронной микроскопии (микроскоп модели MIRA3 фирмы Tescan, Чехия, с автоэмиссионным катодом Шоттки).

Для изготовления микропластика применяли композицию на основе эпоксидной смолы КДА. Определение прочности комплексной нити и микропластика проводили при одной и той же зажимной длине 70 мм на разрывной машине Favigraph. Были проведены измерения прочности

филаментов для зажимных длин 10, 20 и 30 мм. Для каждой зажимной длины проводили по 30 параллельных измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено выше, предел прочности при сдвиге матрицы на границе с волокном зависит от прочности филамента, его диаметра и критической длины (соотношение 1). Для определения прочности филамента σ , которая входит в уравнение (1) использовали экстраполяцию зависимости логарифма прочности филамента от логарифма зажимной длины.

Способ определения значения τ , изложенный в статье [8] и используемый в настоящей работе предполагает, что для распределения прочности комплексных нитей, единичных филаментов возможно использовать двухпараметрическое распределение Вейбулла:

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{m_a} \right)^\beta \right] \quad (3),$$

где m_a – параметр масштаба, β – параметр формы. В работах [15–17] показано, что это возможно, как для исходного волокна, так и для волокна, обработанного суспензией МУНТ в широком диапазоне концентраций.

При обработке экспериментальных данных получено следующее аппроксимационное соотношение прочности единичных филаментов исходного волокна [ГПа] от зажимной длины [мм] в логарифмических координатах:

$$\ln(\sigma) = -0.0399 * \ln(L) + 1.6275 \quad (4)$$

Для единичных филаментов волокна, обработанного суспензией нанотрубок зависимость логарифма прочности от логарифма зажимной длины имеет вид:

$$\ln(\sigma) = -0.0638 * \ln(L) + 1.8002 \quad (5)$$

При подстановке в уравнение (2) получаем следующие значения критических длин $\delta_0 = 0.588$ мм (для волокна без обработки) и $\delta_0 = 0.425$ мм (для волокна с обработкой УНТ). Средний диаметр филамента для волокна равен 16,03 микрон (для волокна без обработки) и 16,48 микрон (для волокна с обработкой УНТ). Подстановкой полученных значений в уравнение (1) получили значение прочности матрицы при сдвиге на границе с волокном для исходного волокна Русар С 72.8 МПа и для волокна обработанного УНТ Таунит - 122.1 МПа.

На полученных микрофотографиях (рисунок) видно, что исходные волокна имеют гладкую поверхность, а поверхность волокна, обработанного УНТ, в отличие от исходного волокна Русар С, приобрела шероховатую структуру, что позволяет надеяться на улучшение адгезионных свойств.

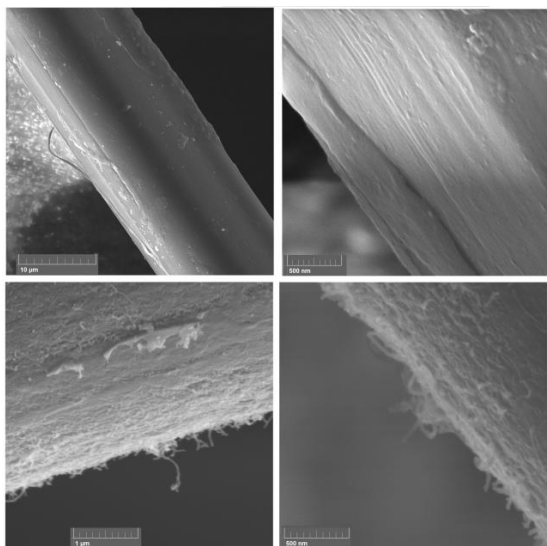


Рисунок. Морфологический облик поверхности филамента арамидного волокна Русар С без обработки МУНТ (верхние снимки) и обработанные УНТ (нижние снимки).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что разработанная ранее методика оценки предела прочности при сдвиге на границе матрицы с волокном применима и при использовании арамидного волокна, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками.

2. Полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного увеличения прочности при сдвиге при использовании модифицированных арамидных волокон. При модификации многослойными нанотрубками марки Таунит рассчитанное значение прочности при сдвиге на границе матрица/волокно для КМ на основе смолы КДА составляет 122 МПа, а для немодифицированного волокна марки Русар С при тех же условиях - 73 МПа.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований РФ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Железина Г. Ф., Гуляев И. Н., Соловьева Н. А. *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 5. С. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
2. Tikhonov I. V., Tokarev A. V., Shorin S. V., Shchetinin V. M., Chernykh T. E., Bova V. G. *Fibre Chemistry*. 2013. V. 45. N 1. P. 1–8.
3. Pitkethly M.J., Favre J.P., Gaur U., Jakubowski J., Mudrich S.F., Caldwell D.L., Drzal L.T., Nardin M., Wagner H.D., Landro L. Di, Hampe A., Armistead J.P., Desaegeer M., Verpoest I. *Composites Science and Technology*. 1993. V. 48. N 1–4. P. 205–214. DOI: [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(93\)90138-7](https://doi.org/10.1016/0266-3538(93)90138-7).
4. Баженов С.Л., Берлин А.А., Зеленский Э.С., Куперман А.М. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 1995. Т. 1. № 2. С. 1–12.
5. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Герасимов В.К., Будылин Н.Ю., Антипов И.В., Пахомов К.В. *Структура и динамика молекулярных систем*. 2018. С. 373–383.
6. Palola S., Vuorinen J., Noordermeer J.W.M., Sarlin E. *Coatings*. 2020. V. 10 N 6. P. 556. DOI: 10.3390/coatings10060556.
7. Palola S., Javanshour F., Azari S.K., Koutsos V., Sarlin E. *Polymers*. 2021. V. 13 N 18. P. 3114. DOI: 10.3390/polym13183114.
8. Shebanov M. S., Bova V. G., Shiyanova L. B., Kalinina I. G. *Fibre Chemistry*. 2022. V. 54 N 4. P. 240–242. DOI: 10.1007/s10692-023-10385-y.
9. Zhang B., Jia L., Tian M., Ning N., Zhang L., Wang W. *European Polymer Journal*. 2021. V. 147. P. 110352. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110352.

REFERENCES

1. Zhelezina G.F., Gulyaev I.N., Solovyova N.A. *Aviation Materials and Technologies*. 2017. N 5. P. 368–378.
2. Tikhonov I. V., Tokarev A. V., Shorin S. V., Shchetinin V. M., Chernykh T. E., Bova V. G. *Fibre Chemistry*. 2013. V. 45. N 1. P. 1–8.
3. Pitkethly M.J., Favre J.P., Gaur U., Jakubowski J., Mudrich S.F., Caldwell D.L., Drzal L.T., Nardin M., Wagner H.D., Landro L. Di, Hampe A., Armistead J.P., Desaegeer M., Verpoest I. *Composites Science and Technology*. 1993. V. 48. N 1–4. P. 205–214. DOI: [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(93\)90138-7](https://doi.org/10.1016/0266-3538(93)90138-7).
4. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Zelensky E.S., Kuperman A.M. *Mechanics of composite materials and structures*. 1995. V. 1. N 2. P. 1–12.
5. Chalykh A.E., Aliyev A.D., Gerasimov V.K., Budylin N.Yu., Antipov I.V., Pakhomov K.V. *Structure and dynamics of molecular systems*. 2018. P. 373–383.
6. Palola S., Vuorinen J., Noordermeer J.W.M., Sarlin E. *Coatings*. 2020. V. 10 N 6. P. 556. DOI: 10.3390/coatings10060556.
7. Palola S., Javanshour F., Azari S.K., Koutsos V., Sarlin E. *Polymers*. 2021. V. 13 N 18. P. 3114. DOI: 10.3390/polym13183114.
8. Shebanov M. S., Bova V. G., Shiyanova L. B., Kalinina I. G. *Fibre Chemistry*. 2022. V. 54 N 4. P. 240–242. DOI: 10.1007/s10692-023-10385-y.
9. Zhang B., Jia L., Tian M., Ning N., Zhang L., Wang W. *European Polymer Journal*. 2021. V. 147. P. 110352. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110352.

10. Rodríguez-Uicab O., Avilés F., Gonzalez-Chi P.I., Cancé-Escamilla G., Duarte-Aranda S., Yazdani-Pedram M., Toro P., Gamboa F., Mazo M.A., Nistal A., Rubio J. *Applied Surface Science*. 2016. V. 385. P. 379–390. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.05.037.
11. Islam M. H., Afroj S., Uddin M. A., Andreeva D. V., Novoselov K. S., Karim N. *Advanced Functional Materials*. 2022. V. 32. N 40. P. 2205723. DOI: 10.1002/adfm.202205723.
12. Shebanov S.M., Novikov I.K., Gumargalieva K.Z., Pavlikov A.V. *Mechanics of Composite Materials*. 2017. V. 53. P. 267–270. DOI: 10.1007/s11029-017-9659-7.
13. Shebanov S.M. *Mechanics of Composite Materials*. 2021. V. 57. N 2. P. 269–272. DOI: 10.1007/s11029-021-09951-4.
14. Shebanov S.M., Ivanov V.B., Pavlikov A.V., Shebanov M. S., Bova V.G., Kalinina I.G., Novikov I.K., Shiyanova L.B. *Fibre Chemistry*. 2021. V. 53. N 4. P. 283–286. DOI: 10.1007/s10692-022-10285-7.
15. Shebanov S.M., Novikov I.K., Kalinina I.G., Shebanov M. S. *Fibre Chemistry*. 2021. V. 53. N 4. P. 277–282. DOI: 10.1007/s10692-022-10284-8.
16. Shebanov M.S., Bova V.G., Shiyanova L.B., Kalinina I. G. *Fibre Chemistry*. 2022. V. 54. N 1. P. 21–24. DOI: 10.1007/s10692-022-10333-2.
17. Shebanov M.S., Ivanov V.B., Kalinina I.G., Bova V.G., Shiyanova L.B. *Russian Journal of General Chemistry*. 2022. V. 92. N 3. P. 526–529. DOI: 10.1134/S1070363222030227.
10. Rodríguez-Uicab O., Avilés F., Gonzalez-Chi P.I., Cancé-Escamilla G., Duarte-Aranda S., Yazdani-Pedram M., Toro P., Gamboa F., Mazo M.A., Nistal A., Rubio J. *Applied Surface Science*. 2016. V. 385. P. 379–390. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.05.037.
11. Islam M. H., Afroj S., Uddin M. A., Andreeva D. V., Novoselov K. S., Karim N. *Advanced Functional Materials*. 2022. V. 32. N 40. P. 2205723. DOI: 10.1002/adfm.202205723.
12. Shebanov S.M., Novikov I.K., Gumargalieva K.Z., Pavlikov A.V. *Mechanics of Composite Materials*. 2017. V. 53. P. 267–270. DOI: 10.1007/s11029-017-9659-7.
13. Shebanov S.M. *Mechanics of Composite Materials*. 2021. V. 57. N 2. P. 269–272. DOI: 10.1007/s11029-021-09951-4.
14. Shebanov S.M., Ivanov V.B., Pavlikov A.V., Shebanov M. S., Bova V.G., Kalinina I.G., Novikov I.K., Shiyanova L.B. *Fibre Chemistry*. 2021. V. 53. N 4. P. 283–286. DOI: 10.1007/s10692-022-10285-7.
15. Shebanov S.M., Novikov I.K., Kalinina I.G., Shebanov M. S. *Fibre Chemistry*. 2021. V. 53. N 4. P. 277–282. DOI: 10.1007/s10692-022-10284-8.
16. Shebanov M.S., Bova V.G., Shiyanova L.B., Kalinina I. G. *Fibre Chemistry*. 2022. V. 54. N 1. P. 21–24. DOI: 10.1007/s10692-022-10333-2.
17. Shebanov M.S., Ivanov V.B., Kalinina I.G., Bova V.G., Shiyanova L.B. *Russian Journal of General Chemistry*. 2022. V. 92. N 3. P. 526–529. DOI: 10.1134/S1070363222030227.

Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 13.12.2023

Received 05.06.2023
Accepted 13.12.2023