

Построение монолитной 1D-структуры армированных пластиков с разными типами структур и свойствами

Construction of a monolithic 1D structure of reinforced plastics with different types of structures and properties

Д.А. ТРОФИМОВ¹, Д.А. ЕРМОЛАЕВ², С.И. ШАЛГУНОВ¹,
В.И. СОКОЛОВ¹, А.Н. ТРОФИМОВ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²
D.A. TROFIMOV¹, D.A. ERMOLAEV², S.I. SHALGUNOV¹,
V.I. SOKOLOV¹, A.N. TROFIMOV¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV²

¹ АО «НПО Стеклопластик», п. Андреевка, Московская обл., Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), Москва, Россия

¹ JSC NPO «Stekloplastik», Andreevka, Moscow Region, Russia

² MIREA – a Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
d.ermolaev@npostek.ru

АО «НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова» является стратегическим партнером кафедры «Химия и технология переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова) МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА) и уже более 30 лет ведет совместные научно-исследовательские работы в приоритетных направлениях по разработке инновационных технологий получения армированных полимерных композиционных стеклопластиков специального назначения, а также по подготовке молодых специалистов и кадров высшей категории – кандидатов и докторов наук.

В работе впервые показано, что единая монолитная структура армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) включает гетерогенную структуру из непрерывного волокна в пространстве, свободный объем и полимерную матрицу, состоящую из трех функциональных составляющих $(B + M) + \Theta$, что определяет их как технологические, так и эксплуатационные свойства. Установлена связь координационного числа гетерогенной структуры из непрерывного волокна (Z) с параметрами полимерной матрицы B и Θ , что позволило предложить новую классификацию АрПКМ по структурному принципу с использованием параметров Z и Θ , которая практически совпадает с данными ранее проведенной классификации по приведенному геометрическому параметру $a_{\text{ср.г}}/d_{\text{г}}$.

Содержание армирующего волокнистого наполнителя и составы АрПКМ для разных типов структур можно рассчитывать по предлагаемым формулам и структурным параметрам Z и Θ , что одновременно учитывает построение гетерогенной 1D-структуры из непрерывного волокна и полимерной матрицы.

Ключевые слова: армированные пластики, 1D-структура АрПКМ, параметры структуры, координационное число, обобщенные параметры, структура полимерной матрицы, классификация АрПКМ

For the first time, it has been shown that the unified structure of reinforced polymer composite materials (RPCM) includes a heterogeneous structure of continuous fiber in space, free volume and a polymer matrix consisting of three functional components $(B + M) + \Theta$, which determines both technological and operational properties. The relationship between the coordination number (Z) of the heterogeneous structure of continuous fiber and the parameters of the polymer matrix B and Θ has been established, which made it possible to propose a classification of RPCM by the structural principle using the parameters Z and Θ , which practically coincides with the data of the previously carried out classification by the reduced geometric parameter $a_{\text{ср.г}}/d_{\text{г}}$. The content of fibrous filler and the compositions of RPCM for different types of structures can be calculated using the proposed formulas and structural parameters Z and Θ , which simultaneously takes into account the construction of a heterogeneous 1D structure of continuous fiber and a polymer matrix.

Keywords: reinforced plastics, 1D structure of RPCM, structure parameters, coordination number, generalized parameters, polymer matrix structure, RPCM classification

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-53-56

Построение структуры армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) с заданными параметрами и их классификация по структурному принципу является фундаментальной основой для создания высокопрочных конструкционных изделий различного назначения [1–3].

Ранее нами в работах [4–6] было показано, что разработка алгоритма по созданию 1D-структуры разных типов с заданными свойствами из непрерывных волокон включает три основных этапа: этап 1 – построение гетерогенной структуры из непрерывных волокон в пространстве [5]; этап 2 – формирование и описание свободного объема в гетерогенной структуре из волокон; этап 3 – построение полимерной матрицы в монолитном АрПКМ.

Однако первые два этапа относятся к созданию 1D-структуры из непрерывных волокон в пространстве и не затрагивают собственно получение монолитной структуры АрПКМ, в которой полимерная матрица заполняет свободный объем гетерогенной структуры волокнистого наполнителя и объединяет все элементы структуры композита в единое целое.

Используя основные закономерности по формированию гетерогенной 1D-структуры из непрерывных волокон и свободного объема, полученные ранее в работах [4–6], в настоящей статье рассматриваются вопросы формирования полимерной матрицы, ее функциональное деление на три основные составляющие и создание монолитного АрПКМ с разными типами структур и свойствами.

Предложенная классификация АрПКМ по упаковке непрерывных волокон в пространстве и координационному числу Z_m и Z_i [5], проектирование всех типов структур, начиная с максимально плотной упаковки с $Z_m = 5$, с последующим расширением (разбавлением) системы ($Z_i \rightarrow$ от 5 до 1), а также формирование свободного объема ($V_{св.общ}$), позволяют на количественном уровне в параметрической форме рассматривать построение полимерной матрицы и структуру АрПКМ как единое целое.

В отличие от дисперсного наполнителя, максимальное содержание (φ_{mf}) для волокон (стеклянные, кварцевые, углеродные, базальтовые, керамические и т.д.) при квадратной упаковке составляет 0,785 об.д. ($Z_m = 4$), треугольной – 0,905 об. д. ($Z_m = 6$), а на практике часто используют среднее значение – примерно 0,845 об.д. [5, 6], которое реализуется при $Z_m = 5$.

Общий свободный объем ($V_{св.общ}$) в гетерогенной 1D-структуре, построенной из непрерывных волокон в пространстве, включает, как показано в работе [3], две составляющие (рис. 1):

$V_{св1}$ – при $Z_m = 5$, максимальной упаковке (содержании) непрерывных волокон (φ_{mf}) и расстоянии между волокнами $a_{ср.f} = 0$;

$V_{св2}$ – при Z_i (от 4 до 1), разной упаковке (содержании) непрерывных волокон ($\varphi_f < \varphi_{mf}$) и расстоянии между волокнами $a_{ср.f} > 0$.

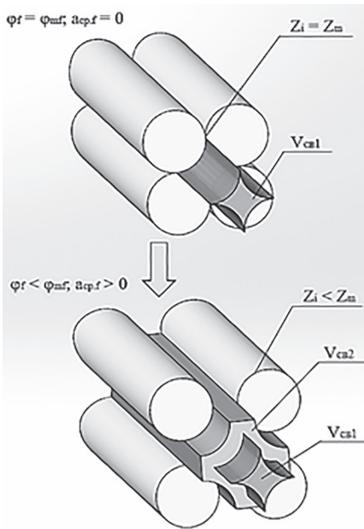


Рис. 1. Структура свободного объема в гетерогенной 1D-структуре из непрерывных волокон.

Общая доля свободного объема в 1D-структуре, построенной из непрерывных волокон в пространстве, составляет:

$$V_{св.общ} = V_{св1} + V_{св2} = (1 - \varphi_{mf}) + (\varphi_{mf} - \varphi_f), \quad (1)$$

где φ_{mf} – максимальная доля непрерывного волокна при максимальной упаковке с $Z_m = 5$;

φ_f – доля непрерывного волокна при Z_i .

При создании монолитного АрПКМ свободный объем занимает полимерная матрица (связующее на технологической стадии процесса пропитки) и образуется единая структура композиционного материала. Задача технолога на стадии заполнения свободного объема полимерным связующим заключается в получении непористой бездефектной структуры.

Структура свободного объема и ее основные составляющие ($V_{св1}$ и $V_{св2}$) диктуют условия для построения полимерной матрицы и ее деления на две функциональные составляющие.

При заполнении $V_{св1}$ доля полимерной матрицы B находится в замкнутом пространстве между плотноупакованными непрерывными волокнами при Z_m , φ_{mf} и $a_{ср.f} = 0$, что придает всей системе монолитность.

Долю полимерной матрицы B в структуре АрПКМ можно рассчитать по формуле [7, 8]:

$$B = \left[\frac{(1 - \varphi_{mf})}{\varphi_{mf}} \right] \cdot f^2 \varphi_f, \quad (2)$$

где $f^2 = \left(1 + \frac{2\delta}{d_f} \right)$ – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру волокна (d_f).

При контакте двух фаз (волокно–полимер) на границе раздела всегда формируется граничный (межфазный) слой, который по структуре и свойствам отличается от исходных компонентов.

Долю полимерной матрицы в граничном слое M рассчитывают как:

$$M = (f^2 - 1) \cdot \varphi_f \quad (3)$$

С учетом граничного слоя доля полимерной матрицы для заполнения свободного объема $V_{св1}$ при Z_m , φ_{mf} и $a_{ср.f} = 0$ составит:

$$V_{св1} = (B + M) \quad (4)$$

Проектирование АрПКМ с различными типами структур с Z_i от 6–5–4 до 1 сопровождается при $\varphi_f < \varphi_{mf}$ раздвижкой непрерывных волокон до $a_{ср.f} > 0$, а образующийся свободный объем между непрерывными волокнами ($V_{св2}$) заполняет полимерная матрица, доля θ которой составляет [7, 8]:

$$\theta = \frac{(\varphi_{mf} - f^2 \cdot \varphi_f)}{\varphi_{mf}} \quad (5)$$

Для армированных пластиков с диаметром волокна более 5 мкм значение коэффициента f^2 можно принять равным единице ($f^2 = 1$), тогда приведенные формулы (2 и 5) существенно упрощаются.

Таким образом, общую структуру полимерной матрицы в АрПКМ можно разделить по функциональному признаку на три составляющие: $(B + M) + \theta$, которые выполняют разную роль, как в технологическом процессе получения, так и при эксплуатации армированных пластиков.

Полимерную матрицу $[(B + M) + \theta]$ в АрПКМ формирует гетерогенная структура из непрерывного волокна ($a_{ср.f}$, $a_{ср.f}/d_f$, Z_m , $Z_i = 6-5-4...1$, φ_{mf} и φ_f) и свободный объем, образованный элементами армирования ($V_{св1}$ и $V_{св2}$). Предложенные уравнения связывают обобщенные параметры $(B + M)$ и θ с геометрическим параметром $a_{ср.f}/d_f$ (формулы (6) и (7)), координационным числом Z_m , Z_i (формулы (8) и (9)), что позволяет проводить расчеты параметров структуры полимерной матрицы, учитывая характеристики волокнистого наполнителя, его диаметр, содержание и тип гетерогенной структуры.

$$(B + M) = \frac{1 - \varphi_{mf}}{((a_{ср.f}/d_f) + 1)^2} \quad (6)$$

$$\theta = \frac{(a_{ср.f}/d_f)^2 + 2(a_{ср.f}/d_f)}{((a_{ср.f}/d_f) + 1)^2} \quad (7)$$

$$(B + M) = \frac{(1 - \varphi_{mf})}{Z_m} \cdot Z_i \quad (8)$$

$$\theta = 1 - \frac{Z_i}{Z_m} \quad (9)$$

На рис. 2 приведены зависимости обобщенных параметров θ и $(B + M)$ от содержания волокна φ_f (а) и координационного числа Z_m и Z_i (б), а также проведена классификация по значению параметра Z_i при $Z_m = 6-5-4$.

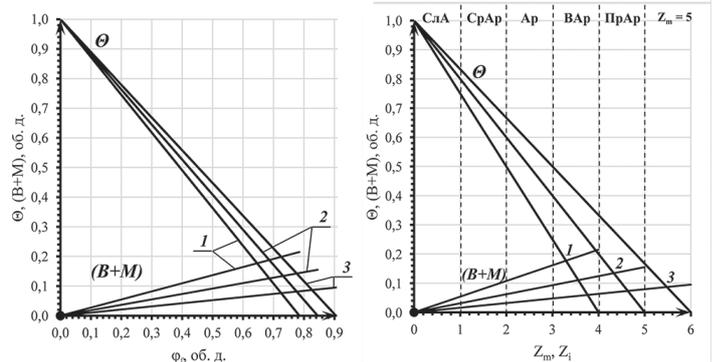


Рис. 2. Зависимость обобщенных параметров θ и $(B + M)$ от содержания волокна φ_f (а) и координационного числа Z_m , Z_i (б) при максимальном содержании волокна φ_{mf} : 1 – 0,785 об.д.; 2 – 0,854 об.д.; 3 – 0,905 об.д.

По мере уменьшения содержания армирующего наполнителя до определенного значения φ_f в структуре АрПКМ начинает преобладать доля полимерной матрицы $B + M$, заключенная в пространстве между волокнами, после чего вследствие расширения (перестроения) системы и уменьшения числа касаний армирующих элементов от Z_m до Z_i возрастает роль объемной доли θ полимерной матрицы.

На зависимостях (рис. 2) наблюдается переход при $(\theta/(B + M) \approx 1)$ для систем с максимальным содержанием армирующего наполнителя φ_{mf} :

Таблица 1. Параметры 1D-структуры и классификация АрПКМ по структурному принципу с учетом координационного числа.

№ п/п	Тип структуры АрПКМ	Классификация по геометрическому параметру $a_{ср,г}/d_f$ [4]		Классификация по координационному числу $Z_m = 5$ и Z_i [5]		Обобщенный параметр, об.д.	
		$a_{ср,г}/d_f$	φ_f , об.д.	Z_m, Z_i	φ_f , об.д.	$(B + M)$, об.д.	Θ , об.д.
1	Предельно-армированные (ПрАр)	0 – 0,125	$\varphi_{f, m} - 0,65$	5 – 4	0,845 – 0,68	0,15 – 0,12	0 – 0,23
2	Высоко-армированные (ВАр)	0,125 – 0,25	0,65 – 0,50	4 – 3	0,68 – 0,50	0,12 – 0,10	0,23 – 0,40
3	Армированные (Ар)	0,250 – 0,50	0,50 – 0,35	3 – 2	0,50 – 0,34	0,10 – 0,05	0,40 – 0,60
4	Средне-армированные (СрАр)	0,50 – 1,0	0,35 – 0,20	2 – 1	0,34 – 0,17	0,05 – 0,03	0,60 – 0,80
5	Слабо-армированные (СлАр)	1,0 – 3,0	0,20 – 0,05	1 – 0	0,17 – 0,05	0,03 – 0,01	0,80 – 0,94
6	Неармированные (НАр)	$a_{ср,г}/d_f > 3,0$	$\varphi_f < 0,05$	$\rightarrow 0$	$\varphi_f < 0,05$	$\leq 0,01$	$\geq 0,94$

при $\varphi_{mf} = 0,785$ об.д. и $Z_m = 4$; Θ и $(B + M) \approx 0,18$ об.д.;

$\varphi_f \approx 0,64$ об.д.; $Z_i = 4-3$;

при $\varphi_{mf} = 0,854$ об.д. и $Z_m = 5$; Θ и $(B + M) \approx 0,135$ об.д.;

$\varphi_f \approx 0,73$ об.д.; $Z_i = 5-4$;

при $\varphi_{mf} = 0,905$ об.д. и $Z_m = 6$; Θ и $(B + M) \approx 0,085$ об.д.;

$\varphi_f \approx 0,83$ об.д.; $Z_i = 6-5$.

Полимерная матрица Θ обеспечивает раздвижку непрерывных волокон на расстояние $a_{ср,г} > 0$ и, соответственно, улучшает подвижность, пропитку и формуемость АрПКМ.

На рис. 3 приведена зависимость геометрического приведенного параметра $a_{ср,г}/d_f$ от координационного числа Z_i с указанием типа структуры АрПКМ при $Z_m = 5$ согласно ранее предложенной классификации [4, 5].

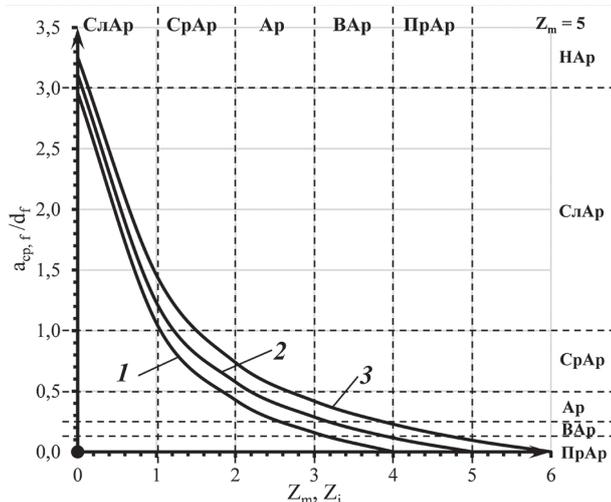


Рис. 3. Зависимость геометрического приведенного параметра $a_{ср,г}/d_f$ от координационного числа Z_m, Z_i при максимальном содержании волокна φ_{mf} : 1 – 0,785 об.д.; 2 – 0,854 об.д.; 3 – 0,905 об.д.

Полученные зависимости (рис. 2 и 3) устанавливают связь между параметрами гетерогенной структуры из непрерывного волокна: координационным числом (Z_i), геометрическим параметром $a_{ср,г}/d_f$ и параметрами полимерной матрицы $(B + M)$ и Θ , что позволяет предложить обобщенную классификацию АрПКМ по структурному принципу с использованием параметров Z_m, Z_i ; $a_{ср,г}/d_f$ и $(B + M)$, Θ (табл. 1).

Как видно из табл. 1, представленные данные хорошо коррелируют с ранее проведенной классификацией [4] по приведенному геометрическому параметру $a_{ср,г}/d_f$.

Новый подход к описанию и классификации структуры АрПКМ учитывает как пространственную гетерогенную структуру в рамках решетчатой модели (по сечению) упаковки волокон, так и образование свободного объема и функциональное построение полимерной матрицы.

Технологические и эксплуатационные свойства армированных пластиков зависят от типа структуры и изменяются в характерных точках при её перестроении, что связано с параметром Z_i .

Зависимости свойств композиционных материалов от содержания армирующего волокна (φ_f) не дают представления о структуре армированного пластика и ее перестройках с увеличением содержания волокна.

В работе [9] приведены экспериментальные данные по прочностным характеристикам АрПКМ 1D-структуры, которые были нами пересчитаны в зависимости от параметров гетерогенной структуры ($a_{ср,г}/d_f, Z_m, Z_i$) и полимерной матрицы ($\Theta, (B + M)$) (рис. 4).

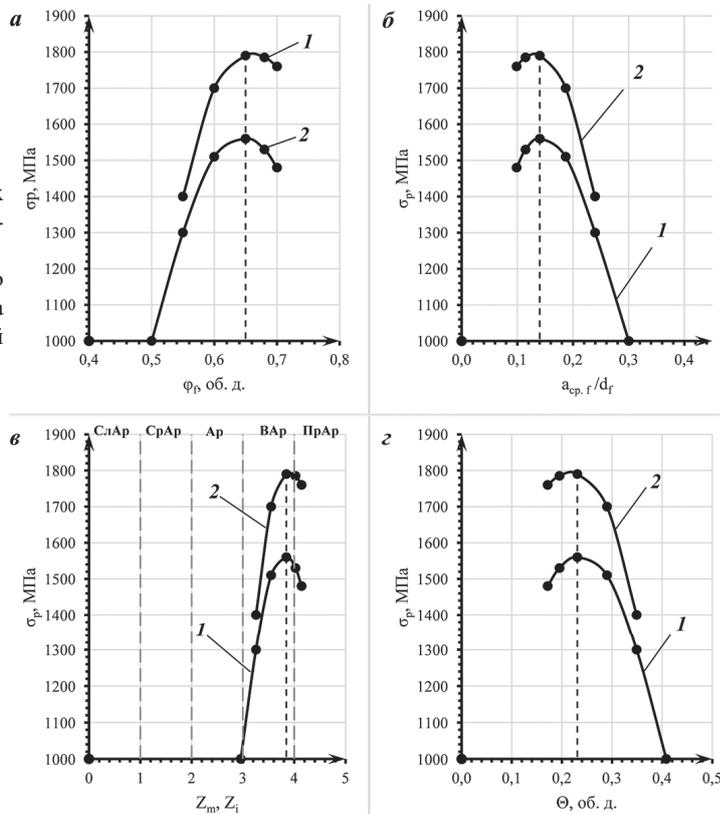


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного стеклопластика на основе жгута ЖС-24/4 (1) и первичной нити (2) от содержания волокна φ_f (а), геометрического приведенного параметра $a_{ср,г}/d_f$ (б), координационного числа Z_m и Z_i (в) и обобщенного параметра Θ (г).

Пластики с $a_{ср,г}/d_f \geq 3,0$; $Z_i \rightarrow 0$ и небольшой долей армирующего волокна со структурой типа НАр практически не используются на практике и в дальнейшем не рассматриваются. Сверхвысокоармированные системы (СВАр) с $a_{ср,г}/d_f < 0,0$; $Z_i \rightarrow Z_m$ сложно формуруются и характеризуются высокой пористостью, также на практике не используются.

Наибольший интерес всегда представляют АрПКМ с максимальными прочностными характеристиками.

Согласно экспериментальным зависимостям (рис. 4) разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного стеклопластика на основе эпоксидного олигомера при использовании жгута марки ЖС-24/4 (кривая 1) и первичной нити (кривая 2), максимальное значение прочности АрПКМ достигается при структуре типа ВАр с $a_{ср,г}/d_f \approx 0,14$; $Z_i = 4 - 3$ ($Z_m = 5$); $\Theta \approx 0,25$ об.д. и содержании волокнистого наполнителя около 65 об.%.
Практически максимальная прочность в АрПКМ реализуется при соотношении доли полимерной матрицы в пространстве между волокнами $(B + M)$ и в прослойках между волокнами (Θ), равном $\Theta/(B + M) \approx 2$.

Дальнейшее расширение системы, увеличение расстояния $a_{ср,г}$ ($a_{ср,г}/d_f$), уменьшение Z_i и доли полимерной матрицы Θ приводит к снижению прочностных характеристик армированных пластиков (рис. 4).

В табл. 2 представлены физико-механические характеристики углепластиков на эпоксидной матрице и проведена их классификация по структурному принципу с использованием параметров Z_i и Θ [8].

Таблица 2. Свойства армированных углепластиков на эпоксидной матрице с разными типами структур ($\sigma_f = 3000$ МПа, $E_f = 450$ ГПа, $\sigma_{z0} = 100$ МПа, $E_{z0} = 3$ ГПа)*.

Параметры структуры и свойства АрПКМ	Типы структур АрПКМ				
	ПрАр	ВАр	Ар	СрАр	СлАр
Z_m и Z_i	5–4*	4–3	3–2	2–1	1–0
$a_{cp.f} / d_f$	0,0–0,125	0,125–0,25	0,25–0,50	0,50–1,0	1,0–3,0
$a_{cp1.f} / d_f$	0,40–0,525	0,525–0,65	0,65–0,90	0,90–1,4	1,4–3,4
$(B + M)$, об. д.	0,15–0,12	0,12–0,09	0,09–0,06	0,06–0,04	0,04–0,01
Θ , об. д.	0,05–0,23	0,23–0,41	0,41–0,59	0,59–0,76	0,76–0,94
Содержание волокна, об. %.	80–65	65–50	50–35	20–35	20–5
Прочность при растяжении, МПа	1950–2250	2250–1500	1500–1050	1050–600	600–150
Модуль упругости при растяжении, ГПа	295–340	340–225	225–160	160–95	95–25

* выделенные значения соответствуют максимальным физико-механическим характеристикам армированных углепластиков при $Z_i = 4$ ($Z_m = 5$) и $\Theta \approx 0,25$ об. д.

Схема. Классификация армированных (1D - структура) полимерных композиционных материалов (АрПКМ) по структурному принципу



Рис. 5. Классификация армированных (1D-структура) полимерных композиционных материалов по структурному принципу.

На рис. 5 представлена обобщенная классификация армированных пластиков 1D-структуры, которая включает структуру армирующего волокна в пространстве (левая колонка), структуру свободного объема в армирующей системе с $Z_m = 5$ и $Z_i = 4...1$, структуру полимерной матрицы (правая колонка), объединяющая все элементы в единую структуру АрПКМ разных типов: ПрАр; ВАр; Ар; СрАр; СлАр; НАр. Причем реперные точки для деления АрПКМ на отдельные типы структур установлены на основе научно обоснованного анализа построения решеток с заданным координационным числом ($Z_m = 5$ и $Z_i = 4...1$) и обобщения огромного многолетнего опыта создания армированных пластиков с комплексом заданных свойств [1–8].

Алгоритм проектирования составов АрПКМ с заданным типом структуры, а, следовательно, с требуемым уровнем технологических и эксплуатационных свойств основан на предложенной выше классификации (рис. 5) и предполагает проведение расчета составов (содержания армирующего наполнителя ϕ_{mf}) по значениям основных параметров структуры $Z_m = 5$ и $Z_i = 4...1$, ϕ_{mf} , $a_{cp.f} / d_f$ и Θ .

Обобщенная классификация армированных пластиков (1D-структура) по структурному принципу наиболее полно отражает процессы поэтапного формирования структуры (армирующий наполнитель → свободное пространство → полимерная матрица), изменение параметров (Z_m и Z_i , $a_{cp.f} / d_f$, ϕ_{mf} и Θ) и, как следствие, свойств АрПКМ, что подтверждается большим объемом экспериментальных данных, представленных в научно-технической и патентной литературе.

Литература

1. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые композиты., СПб.: НОТ. 2009. 380 с. ISBN 978-5-91703-009-8.
2. Головкин Г.С., Бунаков В.А., Машинская Г.П. и др. Армированные пластики: справочное пособие / под ред. проф. Г.С. Головкина и В.И. Семенова. М.: Издательство МАИ. 1997. 404 с.

3. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии /под. ред. акад. А.А. Берлина / СПб.: Профессия. 2008. 558 с. ISBN 978-5-93913-130-8.
4. Симонов-Емельянов И.Д. Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости // Пластические массы. 2016. №5–6. С. 3–8. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2016-5-6-3-8>.
5. Трофимов Д.А., Ермолаев Д.А., Симонов-Емельянов И.Д. Построение гетерогенной 1D-структуры из элементарных волокон в пространстве и классификация армированных полимерных композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2025. №2. С. 3–8. DOI: 10.52190/2073-2562-2025-2-3.
6. Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И. Модель и анализ построения свободного пространства в армирующем материале и оптимизации технологии получения конструкционных изделий из полимерных композитов // Конструкции из композиционных материалов. 2022. №3 (167). С. 18–24. DOI: 10.52190/2073-2562-2022-3-10.
7. Симонов-Емельянов И.Д., Алексимов Н.В., Шалгунов С.И. Обобщенные параметры структуры армированных пластиков, их классификация и свойства // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55, №4. С. 545–556. DOI: 10.31857/S0040357121040151.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Шалгунов С.И. Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия // Пластические массы. 2022. №1–2. С. 5–9. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-1-2-5-9>.
9. Кортен Х.Л. Разрушение армированных пластиков / под ред. Ю.М. Тарнопольского, пер. с англ. под ред. Т.Я. Киндаса. М.: Химия. 1967. С. 92–97.