

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 541.64: 546.26

## МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОКОМПОЗИТОВ «ЭПОКСИПОЛИМЕР/РАСТИТЕЛЬНОЕ ВОЛОКНО»: ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

<sup>1</sup>Долбин И.В.\*, <sup>2</sup>Кудрова Е.Г., <sup>2</sup>Солодовник С.Г., <sup>2</sup>Астапенко А.В., <sup>1</sup>Козлов Г.В.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Российский государственный университет туризма и сервиса*

\*i\_dolbin@mail.ru

*Аннотация.* Исследованы межфазные эффекты в биокompозитах (композитах, армированных растительными волокнами) в рамках фрактального анализа. Показано, что использованные методы фрактального анализа позволяют дать достаточно точное количественное описание наиболее важных характеристик межфазного взаимодействия «полимерная матрица–растительное волокно», а именно прочности межфазного контакта на сдвиг и глубины проникновения (просачивания) матричного полимера в приповерхностный слой армирующего волокна.

**Ключевые слова:** композит, эпоксидная матрица, льняное волокно, прочность на сдвиг, глубина проникновения, фрактальный анализ

## AN INTERFACIAL CHARACTERISTICS OF BIOCOMPOSITES «EPOXY POLYMER/PLANT FIBRE»: A FRACTAL MODEL

<sup>1</sup>Dolbin I.V., <sup>2</sup>Kudrova E.G., <sup>2</sup>Solodovnik S.G., <sup>2</sup>Astapenko A.V., <sup>1</sup>Kozlov G.V.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*Russian State University of Tourism and Service*

*Abstract.* The interfacial effects in biocomposites (composites reinforced with plant fibres) were studied within the framework of fractal analysis. It has been shown that used methods of fractal analysis allow enough precise quantitative description of the most important characteristics of interfacial interaction polymer matrix-plant fiber, namely, shear strength of interfacial contact and depth of penetration (infiltration) of matrix polymer in superficial layer of reinforcing fiber. The fulfilled analysis corresponds fully to results for other types of reinforcing fibers, i.e. plant fibers cannot make in a separate class of reinforcing elements. Diameter of initial fiber serves as basic characteristic for analysis fulfillment.

**Keywords:** composite, epoxy matrix, flax fiber, shear strength, penetration depth, fractal analysis

## Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке биокomпозитов (композитов, армированных растительными волокнами), которые сочетают хорошие механические характеристики и не оказывают сильного вредного воздействия на окружающую среду [1–3]. Показаны экологические преимущества растительных (в частности, льняных) волокон, по сравнению со стекловолокном [2].

Очевидно, что межфазные эффекты оказывают большое влияние на характеристики полимерных биокomпозитов, и поэтому авторы [3] исследовали указанные эффекты в биокomпозитах «эпоксиполимер/льняное волокно» для двух типов волокон (Hermes и Electra) и предположили, что различие прочности на сдвиг межфазной границы для этих волокон обусловлено различием биохимического состава приповерхностного слоя волокон на глубине примерно 2 мкм, т. е. в пределах микрообъема, проникающего в волокно эпоксиполимера. Такой качественный вывод был сделан на основе экспериментальных исследований с помощью четырех экспериментальных методик – если три из них не показали существенных отличий структуры и состава эпоксиполимера, проникшего в приповерхностный слой волокон, то ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) указывает на несколько различий химического состава для двух исследуемых волокон. Предполагается также, что это обстоятельство может влиять на отслаивание ячеистой стенки волокна от эпоксидной матрицы. Такая трактовка выделяет растительные волокна в отдельный класс армирующих элементов для полимерных биокomпозитов. С целью решения этого вопроса в настоящей работе выполнен структурный анализ межфазных эффектов в системах «эпоксиполимер/льняное волокно» в рамках общих для армирующих волокон фрактальных моделей [4–6].

## Материалы и методы

Использованы льняные волокна марки Hermes и Electra, имеющие модуль Юнга  $67 \pm 16$  и  $51 \pm 15$  ГПа и прочность  $1057 \pm 462$  и  $808 \pm 342$  МПа соответственно. Диаметр волокон  $D_6$  приведен в табл. 1. В качестве матричного полимера использован эпоксидный олигомер диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА), отвержденный алифатическим амином в количестве 32 масс. % [3].

Таблица 1

Полученные экспериментально и рассчитанные теоретически характеристики льняных волокон

Волокно	$l_{np}$ , мкм	$\tau_k$ , МПа	$S_u$ , м <sup>2</sup> /Г	$d_n$	$S_k$ , мм <sup>2</sup>	$S_k^{fp}$ , отн. ед.	$l_{np}^T$ , мкм	$\tau_k^T$ , МПа	$D_6$ , мкм
Hermes	$1,7 \pm 0,7$	$22,5 \pm 1,5$	246	2,18	$5,42 \times 10^{-3}$	608	1,19	26,3	21,0
Electra	$2,2 \pm 0,8$	$13,2 \pm 3,2$	177	2,16	$7,95 \times 10^{-3}$	1172	1,43	18,7	29,2

Уровень межфазной адгезии характеризовался прочностью на сдвиг  $\tau_k$  межфазного контакта, определенный по методу выдергивания (pull-out) волокна на установке и подробно описанный в работе [7]. Измерение глубины проникновения (просачивания) эпоксиполимера в приповерхностный слой волокон измерено лазерной конфокальной микроскопией с использованием лазерного сканирующего микроскопа модели Zeiss LSM510 при увеличении 40×. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены на приборе SCIENTA SES-200. Анализ микрообъема поверхности волокон в рамках ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье выполнен на спектрометре Nicolet FT-IR на глубину 1–3 мкм [3].

## Результаты и обсуждение

Уровень межфазной адгезии, характеризуемый прочностью межфазного контакта на сдвиг  $\tau_k$ , для рассматриваемых систем, относительно невысок – величина  $\tau_k$  варьируется в пределах 13,2–22,5 МПа при диаметре льняного волокна ~ 20–30 мкм [3]. Отметим, что для системы полисульфон-органическое волокно на основе поли-п-амидобензимидазола (ПСФ-СВМ) величина  $\tau_k$  варьируется в диапазоне 30–70 МПа при диаметре волокон несколько микрон [8], а для углеродных нанотрубок значение  $\tau_k$  может достигать ~ 400 МПа при их диаметре несколько десятков нанометров [9]. Эти данные предполагают, что неболь-

шие значения  $\tau_k$  для растительного (например, льняного) волокна в биокomпозитах обусловлены наличием масштабного эффекта, который заключается в сильном снижении контактной прочности на сдвиг по мере увеличения площади контакта [10]. Такое увеличение может быть реализовано как за счет повышения диаметра волокна  $D_g$  [11], так и за счет роста длины контакта [12]. Поэтому рассмотрим наблюдаемые в биокomпозитах эффекты межфазной прочности в рамках фрактальной модели адгезионных явлений в полимерных системах [12].

Удельную поверхность  $S_u$  растительных волокон Hermes и Electra можно определить согласно хорошо известной формуле [13]

$$S_u = \frac{6}{\rho_g D_g}, \quad (1)$$

где  $\rho_g$  – плотность волокна, принятая равной 1150 кг/м<sup>3</sup> [3].

Полученные согласно уравнению (1) величины  $S_u$ , равные 246 м<sup>2</sup>/г для волокна Hermes и 177 м<sup>2</sup>/г для волокна Electra соответствует аналогичным величинам для льняных волокон (150–230 м<sup>2</sup>/г [3]). Далее можно определить фрактальную размерность поверхности  $d_n$  рассматриваемых волокон с помощью следующего соотношения [12]:

$$S_u = 1,7 \times 10^3 \left( \frac{D_g}{2} \right)^{d_n - d}, \quad (2)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ), а  $D_g$  дается в нанометрах.

Оценки согласно уравнению (2) дали значения  $d_n \approx 2,20$  (см. таблицу) для волокон Hermes и Electra, что и следовало ожидать в силу их большого диаметра [14]. Затем была определена фрактальная площадь контакта волокно-эпоксиполимер  $S_k^{\phi p}$  согласно следующему уравнению [12]:

$$S_k^{\phi p} = D_g^{d_n} a^{2-d_n}, \quad (3)$$

где  $a$  – линейный масштаб, который может варьироваться в следующих пределах [15]:

$$r < a < L, \quad (4)$$

где  $r$  и  $L$  – предельные масштабы фрактального поведения.

Поскольку величина  $a$  точно не определена, то в настоящей работе, следуя [12], была выбрана следующая аппроксимация:

$$a = 0,2 D_g. \quad (5)$$

В свою очередь, площадь контакта  $S_k$  в евклидовом приближении можно определить согласно уравнению [2]:

$$\tau_k = \frac{P}{S_k}, \quad (6)$$

где  $P$  – максимальная величина нагрузки при выдергивании волокна из эпоксидной матрицы, которая равна 0,125 Н для волокна Hermes и 0,102 – для Electra. В табл. 1 приведены значения  $S_k$  для рассматриваемых волокон: увеличение диаметра волокна  $D_g$  от 21,0 до 29,2 мкм приводит к повышению  $S_k$  примерно в 1,5 раза и соответствующему снижению  $\tau_k$ , что и ожидалось [11]. В этой же таблице приведены значения  $S_k^{\phi p}$ , полученные в рамках фрактальной модели (уравнение (3)), откуда следует повышение  $S_k^{\phi p}$  примерно в два раза, обусловленное фрактальной природой поверхности волокна, при изменении  $D_g$  от 21,0 до 29,2 мкм. И наконец, теоретические значения контактной прочности на сдвиг  $\tau_k^T$  могут быть рассчитаны согласно уравнению [12]:

$$\tau_k^T = 100 - \ln S_k^{\phi p}, \quad \text{МПа.} \quad (7)$$

Рассчитанные согласно уравнению (7) величины  $\tau_k^T$  для волокон Hermes и Electra приведены в таблице, и их сравнение с соответствующими экспериментально полученными значениями  $\tau_k$  демонстрирует, что теоретически полученные величины  $\tau_k^T$  согласуются с верхней границей экспериментально определенного интервала  $\tau_k$  (их среднее расхождение составляет  $\sim 10\%$ ).

Далее рассмотрим анализ глубины проникновения (просачивания) эпоксиполимера в приповерхностный слой льняного волокна  $l_{np}$  для волокон Hermes и Electra, которая равна  $1,7 \pm 0,7$  мкм для первого из указанных волокон и  $2,2 \pm 0,8$  – для второго. В рамках фрактального анализа теоретическая оценка величины  $l_{np}^T$  ( $l_{np}^T$ ) может быть выполнена согласно уравнению [16]

$$l_{np}^T = a' \left( \frac{D_e}{2a'} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (8)$$

где  $a'$  – нижний предел фрактального поведения, который равен  $0,1$  мкм [17].

Рассчитанные согласно уравнению (8) величины  $l_{np}^T$  для обоих рассматриваемых растительных волокон приведены в таблице, откуда следует их соответствие с нижней границей экспериментального диапазона величин  $l_{np}$  (среднее расхождение теории и эксперимента составляет  $\sim 6,5\%$ ). Отметим, что близость (или практическое равенство) величин  $\tau_k^T$  к верхнему пределу экспериментальных значений  $\tau_k$  и близость значений  $l_{np}^T$  к нижнему пределу экспериментальных величин  $l_{np}$  означает, что оценка фрактальной размерности  $d_n$  согласно уравнению (2) дает несколько заниженные величины указанной размерности. Сравнение теории и эксперимента показывает, что растительные (в рассматриваемом случае – льняные) волокна подчиняются тем же закономерностям, что и другие типы волокон – углеродные, стеклянные, органические.

### **Выводы**

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали, что основные показатели межфазных взаимодействий в системе эпоксиполимер-растительное волокно корректно описываются в рамках общих для полимерных композитов концепций. Методы фрактального анализа позволяют получить достаточно точное количественное предсказание базовых параметров таких взаимодействий: прочности адгезионного контакта на сдвиг и глубины проникновения (просачивания) эпоксиполимера в приповерхностный слой волокна. Отметим, что базой таких оценок является линейный масштабный фактор, а именно диаметр растительного волокна. Это означает, что трактовка растительных (льняных) волокон как особого класса армирующих элементов для полимерных композитов не имеет оснований.

### **Библиография**

1. Le Duigou A., Grohens Y., Baley C., Creachcadec R., Davies P., Sohier L. A multi-scale study of the interface between natural fibres and a biopolymer // Composite. Part A. 2014. V. 65. P. 161–168.
2. Le Duigou A., Davies P., Baley C. Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement // Journal of Biobased material and bioenergy. 2011. V. 5. P. 153–165.
3. Le Duigou A., Kervoelen A., Le Grand A., Nardin M., Baley C. Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: existence of a complex interphase // Composite Science and Technology. 2014. V. 100. P. 152–157.
4. Долбин И.В., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Влияние жесткости полимерной матрицы на эффективность армирования нанокомпозитов углеродными нанотрубками // Известия вузов. Физика. 2022. Т. 65, № 12 (781). С. 128–131.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В., Карнет Ю.Н., Власов А.Н. Сравнительный анализ эффективности армирования полимерных нанокомпозитов 2D-нанонаполнителями на примере полиимид/ $\text{Na}^+$ -монтмориллонит и поливиниловый спирт/оксид графена // Механика композиционных материалов и конструкций. 2022. Т. 28, № 2. С. 247–254.

6. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В., Козлов Г.В., Кумышева Ю.А. Природа армирующего элемента в нанокomпозитах полимер/углеродные нанотрубки // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2021. Т. 11, № 2. С. 34–39.
7. Le Duigou A., Davies P., Baley C. Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites // Composite. Part A. 2013. V. 48. P. 121–128.
8. Довгяло В.А., Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. Определение адгезионной прочности в системе термопласт-тонкое волокно // Механика композитных материалов. 1990. Т. 26, № 1. С. 9–12.
9. Cooper C.A., Cohen S.R., Barber A.H., Wagner H.D. Detachment of nanotubes from a polymer matrix // Applied Physics Letters. 2002. V. 81, N 20. P. 3873–3875.
10. Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., Wagner H.D. Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix // Composites Sci. Techn. 2004. V. 64, N 15. P. 2283–2289.
11. Lau K.-T. Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370, N 3-4. P. 399.
12. Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Структура и адгезионные явления в полимерных системах. М.: Перо, 2016. 254 с.
13. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 11. С. 995–1008.
14. Kozlov G.V., Yanovsky Yu.G., Zaikov G.E. Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. 223 p.
15. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J.F., Gattineau L., Fripiat J.J. Monolayer adsorption of fractal surfaces: a simple two-dimensional simulation // J. Chem. Phys. 1986. V. 85, N 1. P. 616–625.
16. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокomпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
17. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.