

На правах рукописи

Геров Михаил Владимирович

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА,
УПРОЧНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНОВЫМИ ВОЛОКНАМИ

Специальность 05.16.06 -

«Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кудинов Владимир Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Баженов Сергей Леонидович

кандидат технических наук
Шевченко Эдуард Ефимович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «МАТИ» - РГТУ им. К.Э. Циолковского

Защита диссертации состоится 18 мая 2011 г. в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 002.060.02 при Учреждении Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский проспект, д.49, ГСП-1, большой конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан “___” апреля 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор технических наук, профессор

А.Е. Шелест



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Обладая высокими удельными характеристиками, полимерные композиционные материалы (КМ) все больше привлекают к себе внимание конструкторов различных отраслей промышленности, особенно авиационной и ракетно-космической техники. Согласно данным компании Boeing самолет серии 787 Dreamliner состоит на 60% из КМ, в то время как отечественные ТУ214 состоят только на 25% из композитов. В США уже представлены первые модели самолетов, состоящих на 100% из КМ.

Среди множества возможных армирующих волокон следует выделить высокопрочное нанокристаллическое высокомодульное полиэтиленовое волокно (в дальнейшем ВВПЭ-волокно). По удельной прочности (отношение предела прочности к плотности материала) такое волокно превосходит все традиционно применяемые виды волокон.

ВВПЭ-волокна обладают устойчивостью к истиранию, изгибам, химической и биологической инертностью, стойкостью к действию влаги и солнечной радиации. Если рассматривать металлы, то ВВПЭ-волокна превосходят по удельной прочности конструкционные стали, алюминиевые и титановые сплавы более чем в 10 раз (таблица 1).

Поэтому в области полимерных композиционных материалов наиболее перспективными могут оказаться именно нанокристаллические ВВПЭ-волокна. Такие волокна состоят из 1000 филаментов, диаметр одного филамента 5-15 мкм. Они представляют собой фибриллы, включающие кристаллиты размером 20-50 нм с выпрямленными цепями и расположенными параллельно им аморфными и складчатыми кристаллическими областями. Волокна характеризуются параллельной ориентацией, превышающей 95%, и высоким уровнем кристалличности—до 98%.

Однако реализовать высокие характеристики ВВПЭ-волокна в КМ до сих пор не удавалось по причине низкой адгезии этого волокна ко всем известным матричным материалам.

Выражаю благодарность за помощь в проведении работы моим научным консультантам д.т.н. Колмакову А.Г. и д.т.н. Терентьеву В.Ф.

Таблица 1. Сравнение свойств металлов, сплавов и армирующих волокон.

Материал	Плотность ρ , г/см ³	Прочность σ_B , ГПа	Удельная прочность, кМ	Модуль упругости E, ГПа	Разрывн. удлинение δ , %
Полиэтиленовые волокна					
SK-75	0,97	3,40	350	110	3,7
Арамидные волокна					
Армос	1,4	4,5	320	150	2,5
Кевлар29	1,4	2,9	210	60	3,6
Углеродные волокна					
Торнелл800	1,8	5,5	305	273	2,0
ЦелионST	1,8	4,3	240	235	1,8
Стекланные волокна					
E	2,6	3,3	130	72	4,2
S	2,5	4,3	172	85	4,7
Алюминиевые сплавы					
Д16	2,78	0,45	16	75	11
АМг6	2,64	0,32	12	70	15
Титановые сплавы					
BT6	4,5	0,9	20	120	8
BT23	4,6	1,4	30	110	9
Конструкционные стали					
Сталь45	7,8	0,6	7,5	200	16
Сталь 60С2А	7,7	1,6	21	210	6
Сталь09Х16Н4Б	7,8	1,2	15	200	8

Причина этого в том, что у ВВПЭ-волокна нет свободных связей и оно обладает низкой поверхностной энергией. Поэтому полиэтиленовое волокно плохо смачивается и пропитывается полимерными матрицами (например, эпоксидными смолами) и не обладает высокой прочностью соединения с ними. Как следствие КМ на основе такого волокна легко разрушаются при накоплении трещин между волокном и матрицей, их слиянии и отслоении матрицы от волокна по межфазной границе. Межфазная граница определяет механические свойства КМ. Через неё передаётся нагрузка на волокно, и она определяет монолитность изделия из КМ. Поэтому для получения КМ с высокими прочностными свойствами необходимо кардинально изменить процессы на межфазной границе: увеличить смачиваемость компонентов, увеличить протяженности границы между ними, а также увеличить прочностные свойства соединения между ними. Достичь этого можно путем повышения поверхностной энергии волокна. Чем больше поверхностная энергия волокна, тем выше прочность соединения на границе раздела волокно-матрица. Другим способом влияния на свойства КМ являются уменьшение

поверхностной энергии и состава матрицы и изменение механических характеристик волокна.

Попытки создать КМ, армированный ВВПЭ-волокном, неоднократно предпринимались, однако, работы не окончились промышленным внедрением таких композиций. Много работ данной проблеме посвятили в совместных работах Е.Ф. Харченко, А.С. Червяков, П.Е. Фантин, Н.Н. Кузьмин, Г.С. Головкин, В.П. Дмитренко и др. (Россия), Ward (Великобритания) в 1990-х годах или Чен Женг и др.(КНР) в 2003г. (в результате вышеуказанных работ были получены образцы КМ с плотностью 1,1 г/см³ и прочностью при растяжении ~1,5 ГПа при коэффициенте армирования ~70%).

В настоящей работе рассматриваются способы преодоления низкой адгезии ВВПЭ-волокна и методы управления процессами получения полимерных композиционных материалов, упрочненных ВВПЭ-волокнами.

Целью работы являлось получение легкого высокопрочного полимерного композиционного материала, армированного непрерывным многофиламентным ВВПЭ-волокном.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

- Отработать технологию получения КМ на основе эпоксидной матрицы, армированного ВВПЭ-волокнами.
- Разработать методы изучения межфазного взаимодействия при пропитке и образовании прочного соединения между ВВПЭ-волокном и матрицей при получении КМ.
- Исследовать влияние различных способов активации ВВПЭ-волокна на межфазное взаимодействие с матрицей.
- Изучить влияние армирования матрицы металлическими и неметаллическими частицами на ее свойства и межфазное взаимодействие с ВВПЭ-волокном.
- Изучить влияние различных видов механических и физико-химических воздействий на механические характеристики ВВПЭ-волокна.
- Исследовать механические характеристики полученных КМ и выдать рекомендации по их практическому использованию.

Научная новизна:

1. Разработан метод для экспериментальной оценки физико-химического взаимодействия между упрочняющим многофиламентным волокном и матрицей при получении

нии КМ, основанный на использовании единого образца, в котором совмещены исследования смачивания и пропитки многофиламентного волокна жидкой полимерной матрицей с последующим измерением прочности и изучением характера разрушения на границе между ними при нагружении в твёрдом состоянии после отверждения матрицы. Метод был назван «wet-pull-out».

2. Показана возможность увеличения прочности соединения матрицы с ВВПЭ-волокном путем модифицирования волокна плазменной обработкой и обработкой модификатором в 2,8 и 1,9 раза, соответственно.

3. Установлено, что введение в матричный материал металлических и неметаллических модифицирующих частиц при создании КМ позволяет увеличивать прочность соединения ВВПЭ-волокна с матрицей в 1,3-1,4 раза.

4. Показано, что ориентирующее нагружение ровингов ВВПЭ-волокна в процессе создания КМ позволяет изменять и совершенствовать структуру волокна и увеличивать его характеристики: прочность при растяжении σ_b на 15-22%, модуль E на 30-33%.

Практическая ценность работы:

1. Получены образцы полиэтиленпластика - материала, обладающего малой плотностью ($\sim 1,1 \text{ г/см}^3$) и высокой прочностью при растяжении 900-1100 МПа, модулем упругости 31-37 ГПа и прочностью при изгибе 240-295 МПа при содержании волокна 40-45%. Такой материал может эффективно применяться в различных областях: авиация, кораблестроение, ракетно-космическая техника, индивидуальная защита человека, спортивный инвентарь и т.д.

2. Разработанный метод «wet-pull-out» устанавливает определённые закономерности между структурой и свойствами КМ при их создании. Выявленные закономерности, как и сам метод, могут быть использованы для дальнейшего развития теории прочности и пластичности КМ на основе ВВПЭ-волокна и КМ в целом, а также для разработки принципиально новых технологий упрочнения композиционных материалов.

3. Предложенный в диссертационной работе метод wet-pull-out используется при проведении лабораторных работ «Исследование физико-химического взаимодействия между волокном и полимерной матрицей» в ходе изучения дисциплины «Текстильное материаловедение» кафедры «Технология химических и натуральных волокон и из-

делий» ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68).

4. ОАО «НПК Стеклопластик» (Россия, 141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, 3А) проведены исследования и подтверждена принципиальная возможность и необходимость создания КМ, армированных ВВПЭ-волокном, с использованием изученных в диссертации процессов, что было подтверждено актом.

На защиту выносятся:

1. Технологические основы получения высокопрочного КМ, армированного ВВПЭ-волокном.
2. Использование метода экспериментальной оценки физико-химического взаимодействия между упрочняющим многофиламентным волокном и матрицей при получении КМ (wet-pull-out).
3. Возможность управления механическими свойствами полимерных КМ в условиях статического деформирования путем модифицирования ВВПЭ-волокна, приложения ориентирующих нагрузок и введения в матричный материал металлических и неметаллических частиц.

Достоверность научных положений, выводов и результатов обеспечена соблюдением соответствующих методик и совпадением результатов, полученных по результатам исследований на элементарных моделях композитов и на опытных образцах композиционного материала, использованием аттестованных измерительных средств, анализом точности измерений, статистической обработкой результатов измерений. Обоснованность применения методик и результатов работы подтверждается исследованиями литературных источников в области полимерных КМ.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих конференциях:

1. III ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН 20-22 ноября, 2006.- Москва;
2. IV ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН 20-22 ноября, 2007.- Москва;
3. Ежегодная научная конференция ОП и КМ ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН - 11-14 марта, 2008 г. Москва;
4. X Chinese - Russian Symposium "New Materials and Technologies" – October 20-25, 2009. - Jiaxing, China / Beijing, China;

5. Ежегодная научная конференция ОП и КМ ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН – 16 - 20 марта, 2009 г.; – Москва;
6. VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 17-19 ноября 2009 г.
7. VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2010 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, из них 6 статьи в научных журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка используемой литературы (77 наименований), изложена на 130 страницах и содержит 38 рисунков и 29 таблиц. Автор непосредственно участвовал в отработке методик, проведении экспериментов, обработке и обсуждении результатов, подготовке печатных материалов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы Крылову И.К., Мамонову В.И., Корнеевой Н.В. и коллективам лабораторий №10 и №25 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, сотрудникам ОАО “НПО Стеклопластик”: к.х.н. Т.Е. Шацкой и к.х.н. В.И. Натрусову за помощь в проведении лабораторных и полупромышленных экспериментов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор содержит изложение современных представлений о полимерных КМ, их видах, особенностях их разрушения, и о свойствах компонентов композиционных материалов. Рассмотрены свойства и особенности строения ВВПЭ-волокна и проблемы использования его в современном машиностроении. Проведено сравнение ВВПЭ-волокна с другими видами волокон. Изучены свойства и обоснован выбор матрицы.

Проведен анализ различных работ по созданию КМ, армированных различными полиэтиленовыми волокнами, и методов увеличения реализации высоких механических свойств ВВПЭ-волокон в композитах. Анализ проведенных ранее работ Е.Ф. Харченко, Н.Н. Кузьмина, А.С. Червякова, В.И. Натрусова, Zhen Zheng, Xiaozhen Tang, Ward показал, что существуют возможности увеличения прочности полиэтиленпластиков за счет обработки армирующих волокон такими методами как УФ облучение и обработка тлеющим разрядом.

На основе проведенного литературного анализа были сформулированы задачи исследования.

Глава 2. Материалы, методики и оборудование для исследований.

В качестве основного объекта исследований использовали высокопрочное высокомодульное полиэтиленовое волокно (ВВПЭ-волокно) Dyneema® SK-75 фирмы DSN (свойства волокна приведены в таблице 2).

Таблица 2. Свойства ВВПЭ-волокон Dyneema® SK-75 фирмы DSN.

Волокно	Плотность ρ , г/см ³	Прочность σ_B , ГПа	Удельн. прочность, км	Модуль упругости E, ГПа	Разрывн. удлинение δ , %	Кристалличность %	Размеры кристаллитов, нм
SK-75	0,97	3,40	350	110	3,7	95-98	10-50

В качестве матричного материала была выбрана эпоксидная смола ЭПИКОТ 828 (аналог ЭД20). Выбор матрицы обусловлен наиболее высокой адгезией среди полимерных смол и высокими механическими свойствами (таблица 3).

Таблица 3. Механические свойства эпоксидных матриц.

Марка связующего	Режим отверждения	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при сжатии, МПа
ЭД-20	80-150 ⁰ С	59-88	127-157
ЭПИКОТ-828	80-150 ⁰ С	60-90	120-160

Методики обработки материала.

Исследовали следующие виды активирующей обработки ВВПЭ-волокна с целью увеличения его поверхностной энергии:

1. *Обработка ВВПЭ-волокна низкотемпературной высокочастотной (ВЧ) плазмой.* Обработку проводили ВЧ низкотемпературной плазмой аргона при пониженном давлении от 1,33 до 660 Па. Термическая составляющая плазмы была сведена к минимуму благодаря низкой плотности ионного тока 0,5 – 1 А/м² и малой длительности воздействия плазмы на волокно. Такая плазма позволяет обрабатывать в ней даже высокоориентированные ВВПЭ-волокна, которые очень чувствительны к нагреву, не вызывая деструкции волокон. Обработку проводили совместно с Казанским технологическим институтом по единому отработанному режиму для всех образцов.

2. *Обработка ВВПЭ-волокна химическим модификатором (ХМ).* Обработка заключается во взаимодействии модификатора только с поверхностным слоем волокна с разрывом связей С-Н и образованием функциональных групп. Активация проходила только на поверхностном слое волокна, не изменяя объемные свойства. Модификатор

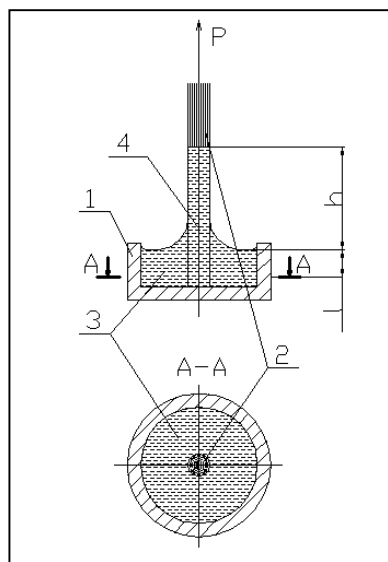
представлял собой сильный окислитель, химический состав которого не разглашается в целях сохранения «ноухау». Активацию проводили по одному режиму для всех типов образцов в ИМЕТ РАН в лаб. №25.

3. *Модификация матрицы с помощью металлических и неметаллических частиц для повышения прочности ее соединения с ВВПЭ-волокном.* Вводимые модифицирующие частицы (1-3%): дисперсный порошок алюминия (размер частиц 0,5-1 мкм), дисперсный порошок нитрида бора (размеры частиц ~50-350 нм.), углеродные нановолокна (размеры: ~50-250 нм). Равномерность распределения порошков в матрице обеспечивалась методом «пьяной бочки».

4. *Приложение ориентирующих нагрузжений ВВПЭ-волокну как способ управления его механическими характеристиками (прочность, модуль упругости) и прочности соединения волокна с матрицей.* В качестве ориентирующего нагружения применяли нагружение ровингов в направлении вдоль оси волокна на 1,5% деформации. Влияние ориентирующего нагружения проводили как для исходного, так и активированного волокна. Отверждение образцов проводили в лабораторной камерной печи SPT-200 VACUUM DRIER в зависимости от постановки условий испытания при температурах от 45 – 140 °С. Время отверждения варьировалось от 1 до 9 ч.

Методика исследования прочности соединения и пропитки волокна с матрицей. Разработан метод для экспериментальных исследований, который позволяет совмещать оценку взаимодействия полимерной матрицы с многофиламентным волокном при его смачивании (англ. to wet – смачивать) материалом матрицы и одновременно измерять полученную прочность соединения между ними методом pull-out. Поэтому предлагаемый метод назван «wet-pull-out». Схема образца и фото экспериментальных образцов приведены на рис. 1 а) и б), соответственно. В центре чашечки 1 из тефлона или текстолита располагают многофиламентное волокно 2. Чашечку заполняют жидкой матрицей 3. В результате смачивания и действия капиллярных сил материал матрицы 3 поднимается по волокну на некоторую высоту h - 4. Затем образец вынимают из чашечки и термообработывают. Толщину заделки l волокна в матрицу изменяют, срезая нижний торец образца. Измеряя силу P , необходимую для выдёргивания волокна 2 из отвержденной матрицы 3, получают зависимость $P(l)$. Конец волокна, выдернутый из матрицы, представляет собой керн, поверхность которого отделилась от матрицы под действием касательных напряжений на границе раздела

между ними. В матрице образуется цилиндрическое отверстие. Представленная схема испытания позволяет контролировать распределение моноволокон в матричном материале и межфазную границу, изготавливая шлиф образца по сечению А-А (рис.1. а).



а)

б)

Рис.1. а) Схема метода wet-pull-out: 1 – чашечка для заливки полимерной матрицы; 2 – многофиламентное волокно; 3 – полимерная матрица толщиной l ; P – сила, с которой волокно выдёргивают из матрицы 3; 4 – капиллярное поднятие матрицы по волокну на высоту h .; б) фото экспериментальных образцов.

Высота капиллярного поднятия h характеризует пропитку многофиламентного волокна. Представив зазор между филаментами волокна в виде некоторого капилляра диаметром d получим: $h = 4 \times \cos\theta \times \gamma_M / d\rho g$, (1), где θ – угол смачивания; γ_M – поверхностная энергия жидкой матрицы; ρ – плотность материала матрицы; g – ускорение свободного падения.

Поскольку угол θ нам не известен то, для дальнейшего обсуждения процесса пропитки, целесообразно его заменить. Исходя из уравнения Юнга, следует, что:

$$\cos\theta = \gamma_F - \gamma_{FM} / \gamma_M, (2)$$

где γ_F – поверхностная энергия волокна; γ_{FM} – энергия межфазной поверхности, образующейся в процессе смачивания волокна жидкой матрицей. Из (1) и (2) получаем:

$h = 4 \times (\gamma_F - \gamma_{FM}) / d\rho g$ (3). Таким образом, для улучшения смачивания и пропитки волокна необходимо увеличивать свободную поверхностную энергию волокна γ_F , т.е. активировать волокно. Однако термодинамический подход не описывает процесс

пропитки полностью. Он не учитывает многие параметры, которые на него влияют, в первую очередь, вязкости материала матрицы η .

Исходя из кинетических представлений о движении жидкости в капиллярах, процесс пропитки удовлетворительно описывается уравнением Пуазейля:

$$h^2 = \gamma_M d \cos\theta t / 4\eta, \quad (4)$$

где t – длительность пропитки, η – вязкость матрицы. Подставляя (2) в (4) получим:

$$h^2 = d(\gamma_F - \gamma_{FM}) \cdot t / 4\eta, \quad (5)$$

Из этого уравнения, как и из уравнения (3) следует, что для улучшения пропитки необходимо повышать поверхностную энергию волокна. Однако в отличие от уравнения (3) увеличение зазоров между филаментами в волокне, должно улучшать смачивание.

Методики исследования механических свойств. Статические испытания на растяжение. Для статических испытаний использовали образцы ровинга ВВПЭ-волокна с длиной базовой части 150 мм. в связи с невозможностью испытывать ВВПЭ-волокна по стандартным методикам и на традиционно малых базах испытания (около 10 мм). Испытания на растяжения проводили на универсальной машине «Instron 3382» при скоростях испытания 5 и 10 мм/мин при комнатной температуре. Расчет диаметров образцов проводили усреднено, исходя из плотности волокна, в связи с невозможностью подсчитать диаметр многофиламентного волокна. Для учета разнородности волокон в пучке испытываемым образцам задавали предварительное нагружение 5-8 кгс. Величина предварительного нагружения была установлена экспериментально.

Испытания при растяжении КМ проводились с помощью жёстких полудисков по методу NOL-RING (стандарт ASTM D2291-67). Раздвигая полудиски, разрушали КМ в диапазоне нагрузок 0–5 тонн и определяли его прочность при растяжении $\sigma_{\text{раст.}}$.

Глава 3. Исследование влияния различных методов активации на прочность соединения матрицы с волокном (метод wet-pull-out).

В главе 3 был проведен анализ теории адгезии и прочности межфазных соединений полимерных волокон и матрицы. Для ВВПЭ-волокна в качестве активирующей обработки были предложены: а) обработка ВЧ плазмой; б) обработка химическим модификатором. Исследования проводили по методу «wet-pull-out».

Применяя вышеуказанные методы активации волокна, удалось добиться увеличения смачивания волокна. Наблюдали (рис.2) увеличение капиллярного поднятия почти на 25% в случае активации плазмой и на 40% в случае активации ХМ.

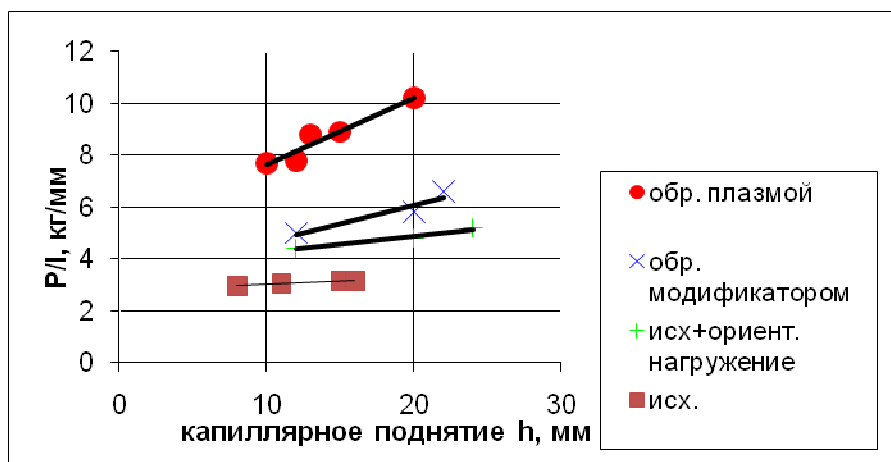


Рис.2. Влияние различных методов активации на прочность соединения матрицы с волокном (метод «wet-pull-out»).

При этом наблюдали (рис.2) увеличение прочности соединения волокна с матрицей: усилие выдергивания, отнесенное к единице заделки, в 2,8 раза выше для образцов, обработанных плазмой, и в 1,9 раза для обработки модификатором. Образовывалось прочное соединение волокна с матрицей в результате активации плазмой и модификатором. При испытаниях характерным было «выстреливание» волокна из заделки с резким сбросом нагрузки для активированных волокон, что говорит о большой прочности соединения волокна с матрицей, в то время как неактивированное волокно выдергивалось из заделки последовательными сдвигами.

На рис.3 представлены изображения участков выдернутого волокна. Наблюдали образование плотного «керна» в случае применения активации с образованием прочного соединения волокна с матрицей. Для неактивированных волокон наблюдали распушенный участок волокна («кисточку»), свидетельствующий об отсутствии прочного соединения. Согласно методу «wet-pull-out» изучали шлифы, сделанные по сечению А-А заделки (рис.1).



а)



б)

Рис.3. а) Участок выдернутого активированного волокна при образовании прочного соединения волокна с матрицей; б) участок выдернутого неактивированного волокна.

На рис.4 показаны изображения, характеризующие распределение моноволокон (филаментов в пучке) многофиламентного ВВПЭ-волокна в матрице.

Наблюдали сравнительно равномерное распределение моноволокон в матричном материале для активированного волокна. При рассмотрении одинаковых участков шлифов обращали внимание на объединения филаментов, поскольку такие объединения не давали пропитываться пучку волокна жидкой матрицей. Количество блоков объединенных между собой нескольких филамент составляет ~70% от общего количества филамент для необработанного волокна и 40% для активированного волокна. Это свидетельствует о том, что в результате активации на поверхности моноволокон образуется статический заряд, расталкивающий их. За счет этого увеличивается протяженность межфазной границы, увеличивается межфиламентное пространство, что обеспечивает как большую степень пропитки волокна, так и большую прочность соединения его с матрицей. Образующиеся объединения моноволокон необработанного ВВПЭ-волокна не позволяют эффективно пропитываться ровингу ВВПЭ-волокна. Наблюдали многочисленные филаменты, оставшиеся после разрушения матрицы благодаря высокой прочности соединения (рис.4 г). Прочность соединения активированного плазмой волокна с матрицей растет, вероятно, за счет конформационных изменений в поверхностном слое ВВПЭ-волокна за счет которых происходит увеличение поверхностной энергии. При плазменной обработке, вероятно, также меняется структура приповерхностного слоя. Как следствие увеличивается смачиваемость волокна. Данное предположение подтверждается в работах Шаехова М.Ф, Абдуллина И.Ш. и др.

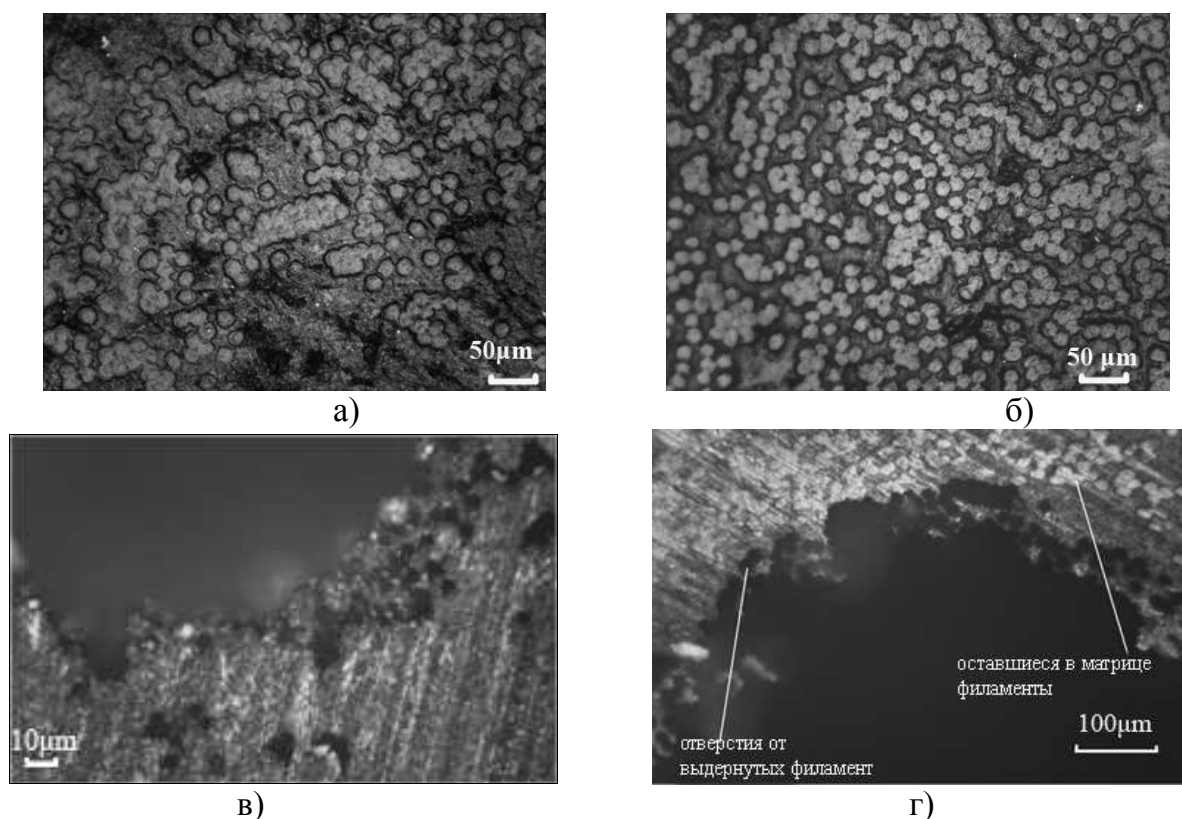


Рис.4. Влияние активирующей обработки на ВВПЭ-волокно.

а) распределение моноволокон необработанного ВВПЭ-волокна в матрице; б) распределение моноволокон активированного ВВПЭ-волокна в матрице; в) место вырванного необработанного и г) активированного ровинга ВВПЭ-волокна из матрицы.

50μm

В результате экспериментов получили, что из всех методов активации наиболее существенное влияние оказывает метод активации ВЧ плазмой. Для образцов ВВПЭ-волокон обработанных плазмой характерно следующее: наивысшие значения отношения P/l ; высокая величина капиллярного поднятия матрицы; резкий рост величины P/l с ростом величины капиллярного поднятия матрицы; отсутствие работы по выдерживанию блока волокна из заделки после появления трещины.

Обработка волокон ХМ влияет на волокно следующим образом (рис.2): достаточно высокие значения капиллярного поднятия h ; более высокие значения отношения P/l , чем для неактивированных образцов. Активация модификатором, исходя его из окислительной природы, вероятно, приводила к росту поверхностной энергии за счет образования полярных групп на поверхности ВВПЭ-волокон.

При исследовании приложения ориентирующих растягивающих нагрузений ВВПЭ-волокна наблюдали рост величины капиллярного поднятия h в 1,7 раза при увеличении прочности соединения P/l в 1,6 раза. Очевидно, при ориентировании многофиламентного ВВПЭ-волокна межфиламентное пространство формируется бо-

лее благоприятно для обеспечения высоких показателей смачиваемости и, как следствие, прочности соединения с волокном. В пользу этого же говорит и то, что не наблюдается сильного роста прочности соединения отвержденной матрицы с волокном при увеличении капиллярного подъема жидкой матрицы по волокну. Капиллярный подъем увеличивается только за счет изменения межфиламентного пространства, а не за счет увеличения поверхностной энергии волокна, как и в случае испытаний образцов неактивированного волокна.

Глава 4. Исследование и сопоставление свойств различных ВВПЭ-волокон. Изучение влияния различных видов механических и физико-химических воздействий на свойства ВВПЭ-волокна

Изучали свойства ВВПЭ-волокон. Свойства волокон, заявленные производителем, представлены в таблице 2.

Проводили исследование влияния различных методов активации на свойства исходных волокон. Рассмотренные виды активации: ВЧ низкотемпературная плазма аргона; активация модификатором; приложение ориентирующих нагрузжений.

Результаты испытаний при статическом растяжении ВВПЭ-волокон в сравнении с данными завода-изготовителя приведены в таблице 4.

Таблица 4. Свойства ВВПЭ-волокна при испытаниях на статическое растяжение. Испытание ровингов.

Вид волокна	Прочность при растяжении σ_b , ГПа	Модуль упругости при раст-и E, ГПа	Разрывное удл. δ , %
SK-75, Исходное (заводские данные).	3,40	110	3,7
SK-75, Исходное	3,05±0,1	101,5±2,0	3,33±0,07
SK-75, Активация плазмой	2,25±0,15	106,30±2,0	1,91±0,02
SK-75, Активация модификатором	2,70±0,1	90,2±4,0	3,17±0,07

Наблюдали расхождения результатов испытаний с показателями, заданными изготовителями. Так прочность σ_b при разрыве меньше на 10%, δ отличались на 10% для волокна SK-75. Такое расхождение может быть объяснено тем, что завод проводил испытания моноволокна, а не ровинга, или на образцах малой длины. Кроме того, ВВПЭ-волокна, как и все синтетические волокна, теряют свои свойства со временем. В дальнейшем полученные результаты для исходного волокна принимались как базовые.

Плазменная обработка существенно изменяет характеристики волокна: σ_b при разрыве меньше на 26%, модуль E вырос на 5%, δ уменьшилось на 42% для волокна SK-75. Активация модификатором изменяет характеристики следующим образом. Для волокна SK-75: прочность σ_b при разрыве меньше на 11%, модуль E – на 10%, δ отличается на 6%.

Ровинги исходного волокна разрушались резко после достижения максимальной нагрузки. Наблюдалось распушение волокна (образец 3, рис.5). Ровинг, обработанный плазмой, разрушался с плавным сбросом нагрузки. Происходит последовательное разрушение отдельных моноволокон, затрачивается большая работа на разрушение образца (образец 1, рис.5)

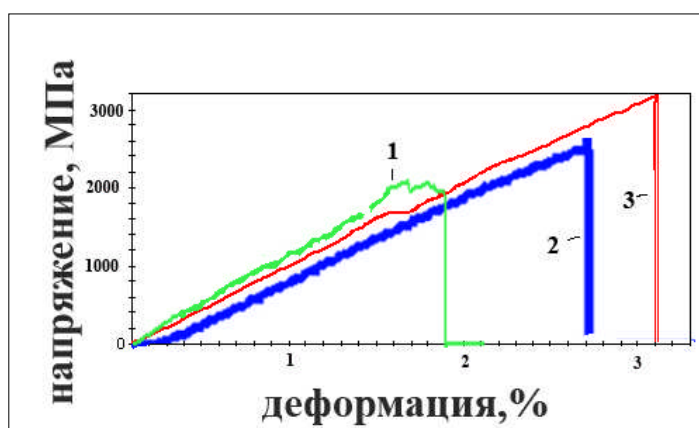


Рис.5. Характерные кривые разрушения образцов волокна SK-75 после активации (1 – образец, обработанный плазмой; 2 – образец, обработанный химическим модификатором; 3 – образец исходного волокна).

Ровинги, обработанные химическим модификатором, также разрушались с резким сбросом нагрузки, распушения волокон не наблюдалось (образец 2).

При обработке плазмой наблюдалось (рис. 5) существенное снижение прочности волокна, но при этом волокно разрушалось вязко с большими затратами энергии на его разрушение, что делает его перспективным для конструкций, требующих вязкого разрушения (баллистическая защита).

Обработка химическим модификатором приводила к некоторому снижению свойств волокна, но при этом ровинг работал как единое целое, не наблюдалось постепенного разрушения отдельных моноволокон. Снижение величины разрывного удлинения при активации волокна характеризует такую обработку как необходимую для ВВПЭ-волокон, армирующих размеростабильные конструкции.

Влияние ориентирующих нагрузок на свойства волокна.

Характер изменения прочностных свойств ВВПЭ-волокна при ориентирующих нагрузениях представлен в таблице 5.

Таблица 5. Свойства ВВПЭ-волокна после приложения ориентирующих нагрузок. Испытание ровингов.

Вид волокна	Прочность при растяжении σ_b , ГПа	Модуль упругости при растяжении E , ГПа	Разрывное удлинение δ , %
SK-75, Исходное	$3,5 \pm 0,07$	$136,0 \pm 1,2$	$2,5 \pm 0,02$
SK-75, Активировано плазмой	$2,7 \pm 0,08$	$109,8 \pm 1,0$	$1,9 \pm 0,02$
SK-75, Активировано модификатором	$3,3 \pm 0,08$	$121,3 \pm 1,2$	$2,8 \pm 0,03$

Наблюдали упрочнение волокна, связанное, очевидно, с переориентацией волокна и переходом аморфной фазы в кристаллическую. При приложении ориентирующей нагрузки происходит взаимная ориентация макромолекул, способствующая их упорядоченному параллельному расположению, и кристалличность полимера возрастает. Для исходного волокна SK-75: прочность σ_b увеличилась на 15%, модуль E на 35%, значение δ уменьшилось на 24%. В случае обработки ВЧ плазмой наблюдался рост прочности (σ_b на 18%, E на 3%) при сохранении значения δ для ВВПЭ-волокон SK-75. В случае обработки волокна ХМ наблюдали самое существенное изменение характеристик прочности волокна, вероятно, связанное с менее ослабляющим прочностное волокна воздействием данного режима активации. После обработки модификатором волокна SK-75 прочность σ_b увеличилась на 22%, значение модуля E на 33%, значение δ уменьшилось на 11,6%. Полученные данные согласуются с работами Е.Ф. Харченко. В его работах было обнаружено увеличение величины температуры плавления волокон при увеличении натяжения при намотке.

Таким образом, несмотря на то что, активация волокон с целью повышения его адгезионных свойств снижает значения прочности при растяжении σ_b и модуля E в случае активации химическим модификатором и в случае активации ВЧ плазмой, данное снижение можно компенсировать приложением ориентирующих нагрузок. Наблюдали снижение значения δ при приложении ориентирующих нагрузок. Подобная обработка волокна может использоваться для применения в конструкциях, требующих размерной стабильности. Исследование влияния предварительных ориентирующих нагрузок на прочность соединения и смачиваемость ориентированного ВВПЭ-волокна с матрицей было проведено в Главе 3.

Глава 5. Исследование влияния введения модифицирующих частиц на свойства матрицы и прочность ее соединения с ВВПЭ-волоконном при получении КМ.

Рассматривали возможность управлять свойствами КМ в целом изменяя свойства матрицы. Было проведено исследование свойств матричного материала – эпоксидной смолы ЭПИКОТ828. Установлены оптимальная температура отверждения и состав отвердителя. Проведено исследование влияние внедрения модифицирующих частиц в виде дисперсных порошков на механические свойства матрицы и прочность соединения ее с армирующим волокном.

Для эффективной реализации высоких прочностных свойств ВВПЭ-волокон в КМ необходимо увеличивать вязко-упругие свойства матрицы. Путем внедрения дисперсных порошков можно повышать вязкость и прочность матричного материала, повышать реализацию прочности волокон в композите и снижать анизотропию свойств, характерную волокнистым композитам.

Проводили испытания на сжатие и изгиб: наблюдали увеличение прочности смолы при испытаниях на сжатие и изгиб на 30-67% и 10-30% соответственно.

Было установлено, что внедрение порошков позволяет увеличивать прочность соединения ВВПЭ-волокна с матрицей, очевидно за счет образования чисто механической связи между многофиламентным ВВПЭ-волоконном и частицами и, как следствие, увеличения протяженности межфазной границы (рис.6).

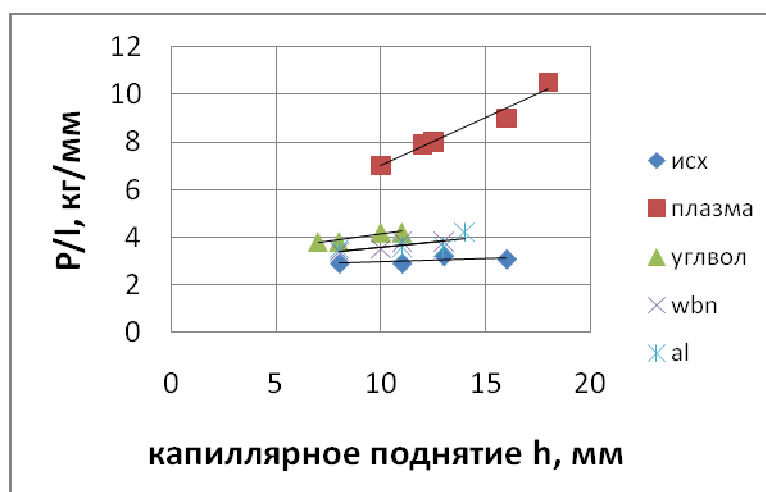


Рис.6. Влияние внедрения различных добавок на прочность соединения матрицы с волокном (метод wet-pull-out).

Введение в матрицу 1-3% дисперсных порошков позволяет увеличивать прочность соединения ее с волокном в 1,4 раза в случае углеродных нановолокон и по-

рошка нитрида бора, и почти в 1,3 раза в случае добавок частиц алюминия по методу wet-pull-out.

Глава 6. Изучение свойств композиционного материала, армированного ВВПЭ-волокном.

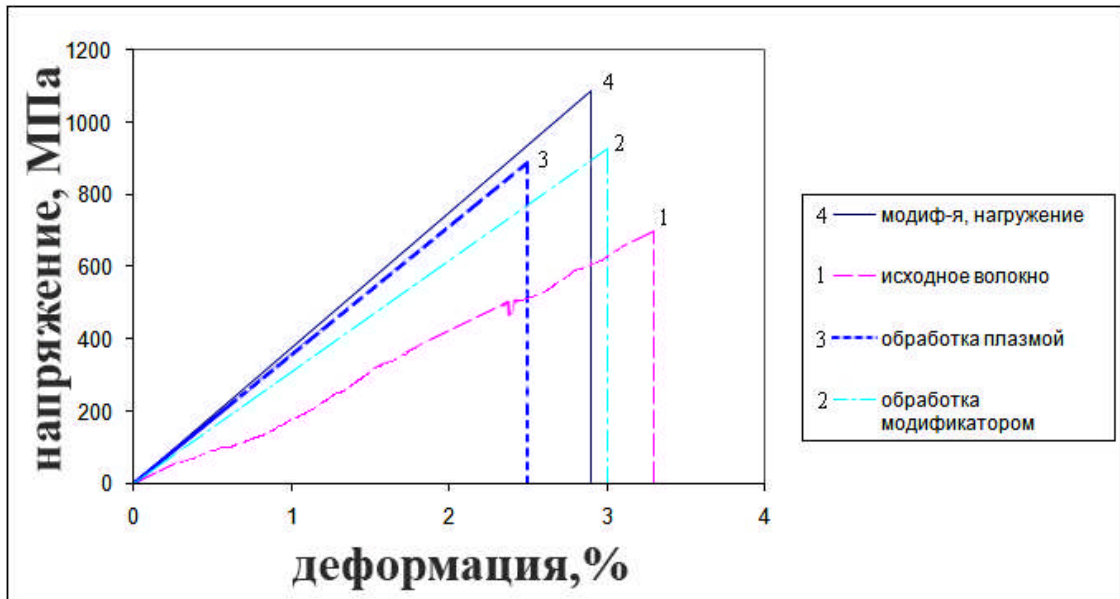
Проводили испытания КМ на разрыв и трехточечный изгиб. Образцы на разрыв представляли собой кольца из композитного материала. Образцы КМ получали методом однонаправленной намотки пропитанных матрицей ВВПЭ-волокон на кольцевую оправку диаметром 150 мм. Испытывали образцы, армированные исходным волокном (1), активированным химическим модификатором(2), ВЧ плазмой (3), активированным химическим модификатором и подвергнутые ориентирующему нагружению (4).

Исследование механических характеристик образцов показало, что результаты, полученные по методу «wet-pull-out», подтверждаются на кольцевых образцах КМ. Прочность КМ, упрочненного активированным волокном на 27% в случае обработки ВЧ плазмой и на 33% для обработки модификатором, выше прочности КМ из необработанного волокна (табл.6).

Таблица 6. Влияние активирующей обработки волокна на свойства однонаправленного композиционного материала (кольцевые образцы).

Образец	Содержание волокна ($V_{\text{вол.}}$)	Прочность при растяжении $\sigma_{\text{в}}$, МПа.	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, МПа.	Коэффициент использования прочности волокна, % $K\sigma = \frac{\sigma_{\text{в}} * 100\%}{V_{\text{вол.}} * \sigma_{\text{в.вол.}}}$
Образец 1.	0,40	697,1±3,2	22,0±0,3	205,1±3,3	57,1
Образец 2.	0,42	928,7±4,0	31,3±0,1	240,3±3,0	81,8
Образец 3.	0,43	890,1±4,0	36,1±0,2	244,2±3,1	91,9
Образец 4.	0,40	1088,3±3,3	38,5±0,1	248,1±3,9	87,7

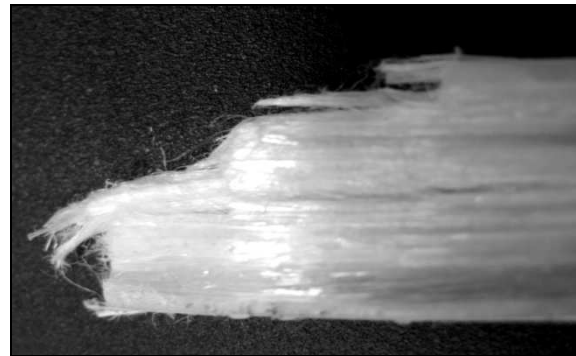
Разрушение КМ, армированного активированным волокном, резко отличалось от разрушения КМ, армированного необработанным волокном. Кольцо, армированное необработанным волокном, деформировалось и разрушалось в результате образования продольных трещин и отслаивания волокна от матрицы, с которой оно слабо связано (рис.7 а), о чем свидетельствуют пикки на кривых разрушения образцов.



а)



б)



в)

Рис.7. а) Кривые разрушения кольцевых образцов КМ; кольцо из композиционного материала на основе неактивированного (б) и активированного (в) волокна в месте разрушения.

В результате отслаивания образовывались также и поперечные трещины. Эти трещины свидетельствуют о большей, чем у волокна, деформации матрицы, которая вследствие слабой связи с волокном, не способна передать на него нагрузку. В местах, где произошёл разрыв нагруженных волокон, они выдёргивались из матрицы и распушались. Накопившиеся отслоения матрицы, сливаясь, вызывали расщепление кольца вдоль направления армирования, вызывая полную потерю его формы (рис.8 а). В результате КМ не обладает высокой прочностью при растяжении, и величина коэффициента реализации прочности волокон составляет всего 57%.

Характер разрушения КМ принципиально менялся, если композит армирован активированным волокном. Такой КМ становился монолитным материалом, о чем свидетельствуют прямые линии в осях напряжение-деформация (рис.7а). Он разру-

шался поперёк кольца в одном месте, а не путём расслоения вдоль всего кольца. В месте разрушения происходит наибольшая деформация КМ. На поверхности КМ перед разрушением возникали поперечные и продольные трещины, которые хорошо видны на разрушенном конце КМ. Эти короткие трещины не вызывали большого продольного разрушения и отслоения матрицы с распушением волокон. Материал вязко разрушался поперёк волокон. При увеличении картины разрушения видно, что разрушение происходит под углом к боковой поверхности (рис.7, в, рис. 8 а). Отслоения матрицы не наблюдалось. При увеличении картины разрушения видны две системы пересекающихся трещин: продольные и перпендикулярные им независимые поперечные микротрещины (рис.8, в). Наличие таких пересекающихся трещин, тормозящих образование основной трещины, а также отсутствие отслоения матрицы от обработанного волокна свидетельствуют о высокой прочности соединения между ними в КМ. Сама матрица разрушалась хрупко.

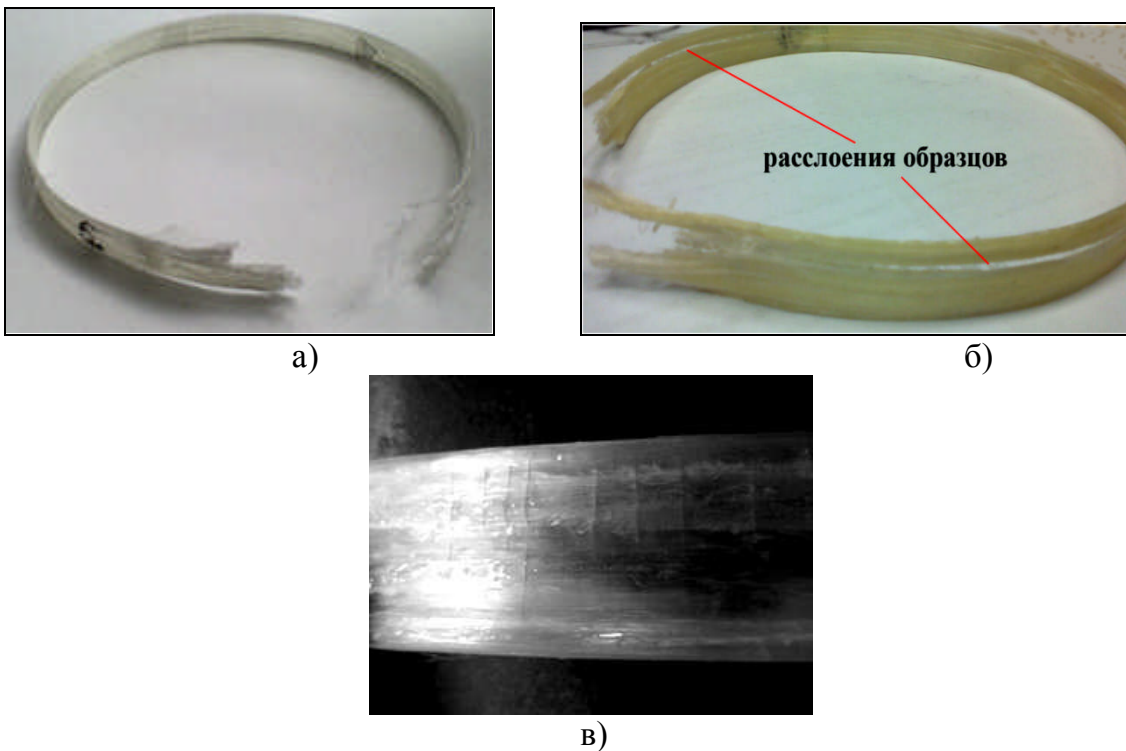


Рис.8. Кольцо из композиционного материала на основе активированного (а) и неактивированного (б) волокна. Вид общий; в) взаимнопересекающиеся трещины на поверхности КМ, армированного активированным волокном.

Таким образом, экспериментально было получено, что активация волокна высокочастотной ВЧ плазмой и ХМ, несмотря на снижение его механических свойств, позволяет получать образцы однонаправленного КМ со свойствами выше на 27-33%, чем таковые у образцов с необработанным волокном. Применение ориентирующих

нагружений волокна позволяет увеличить прочность КМ еще на 17%. При этом было установлено, что такие ориентирующие нагружения эффективны в применении и к образцам самого КМ. Наблюдалось аналогичное повышение свойств КМ без появления повреждений в композите. Увеличивался коэффициент реализации прочности волокна по сравнению с образцами из необработанного волокна.

Проведены исследования образцов на изгиб. В таблице 6 представлены данные, полученные при этих испытаниях. Активация волокна позволила увеличить прочностные характеристики на 17% в случае активации модификатором, на 19% в случае обработки плазмой.

На рис.9 приведены характерные кривые при испытании на изгиб для полученных полиэтиленпластиков, армированных активированным плазмой волокном, и стеклопластика, с 50% содержанием армирующего волокна на эпоксидном связующем.

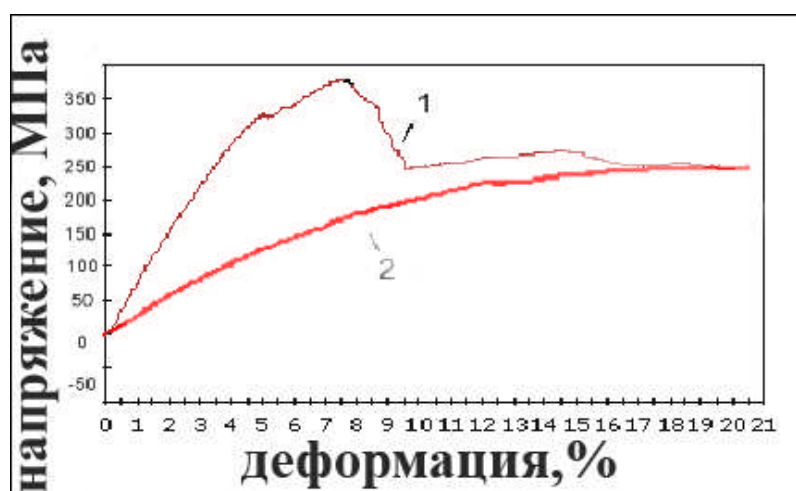


Рис.9. Характерные кривые, полученные при испытаниях на изгиб для образцов стеклопластика (1) и полиэтиленпластика(2).

Наблюдали пластичное поведение при нагружении полиэтиленпластика до величины деформации вплоть до 20%. В то время как для стеклопластика характерно начало хрупкого разрушения уже при 5% деформации. Изучение влияния добавок нанодисперсных частиц в матричный материал показало, что возможно дополнительно увеличить прочность КМ при изгибе на 23% введением порошка углеродных нановолокон. Прочность при изгибе таких композитов достигала 295 МПа.

Таким образом, в результате активирующей обработки низкотемпературной плазмой и модификатором, удалось получить опытные образцы полиэтиленпласти-

ков, обладающих низкой плотностью около $1,1 \text{ г/см}^3$, превосходящие стали по удельной прочности в 10 раз, титановые сплавы в 5 раз, стеклопластик в 2 раза, и отличающийся от стеклопластика, например, пластичностью при испытаниях. Такие полиэтиленпластики уже не расслаиваются под нагрузкой, как образцы, армированные необработанным волокном. Благодаря активации удалось добиться значения коэффициента реализации прочности волокна 91,9%. Полученные образцы КМ, обладают комплексом свойств выше, чем многие наиболее распространенные армированные пластики, используемые в современном машиностроении. При этом полученный композиционный материал обладает более низкой плотностью, а также способностью упрочняться при приложении к нему нагрузок благодаря уникальным свойствам армирующего его ВВПЭ-волокна. Переход на более прочные ВВПЭ-волокна (согласно литературным данным в различных лабораториях получены ВВПЭ-волокна с прочностью более 6 ГПа) может позволить получить образцы КМ с еще более высокими характеристиками. Наиболее подходящим такой материал может быть для конструкций, работающих на растяжение. Такими конструкциями могут быть: сосуды давления, фюзеляжи летательных аппаратов, корпусные детали, применяемые в ракетах и автомобилях. Благодаря такому материалу возможна существенная экономия в массе и прочности изделий, а также существенная экономия энергетических ресурсов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

- Получены образцы полиэтиленпластика, материала, на основе эпоксидной матрицы, армированного ВВПЭ-волокнами (содержание волокна 40-45%). Материал, обладает малой плотностью ($\sim 1,1 \text{ г/см}^3$) и высокой прочностью при растяжении (900-1100 МПа) и изгибе (240-295 МПа), модулем упругости 31-37 ГПа. Благодаря высоким удельным свойствам такие материалы могут быть рекомендованы для применения в авиации, вертолётостроении и автомобилестроении, что может дать большую экономию топливных ресурсов.
- Разработан метод оценки прочности соединения волокна с матрицей «wet-pull-out», совмещающий оценку смачиваемости и пропитки волокна матричным материалом и прочности их соединения
- Показано, что активация высокопрочного высокомодульного полиэтиленового волокна при создании КМ путем обработки его низкотемпературной ВЧ плазмой и химическим модификатором открывает широкие возможности управления

уровнем прочности соединения волокно – матрица и, следовательно, свойствами получаемого КМ. Прочность соединения ВВПЭ-волокна с матрицей возрастала при активации плазмой в 2,8 раза, и в 1,9 раза при активации модификатором. Наблюдалось увеличение прочности композитов при разрыве, соответственно на 27% в случае активации волокна плазмой, и на 33% в случае активации модификатором.

- Обнаружено, что ориентирующее нагружение ВВПЭ-волокна позволяет изменять и совершенствовать структуру волокна и увеличивать характеристики: прочность при растяжении σ_b на 15-22%, модуль E на 30-33%. Прочность КМ, армированных ВВПЭ-волокном, подвергнутым ориентирующему нагружению, возрастала на 17%.
- За счет введения в матрицу таких модифицирующих добавок как, порошки алюминия, нитрида бора, углеродные нановолокна в количестве 1-3% удалось повысить прочность соединения ВВПЭ-волокна с матрицей в 1,3-1,4 раза, что привело к дополнительному увеличению прочности полученных полиэтиленпластиков на 23% при испытаниях на изгиб.

Основные результаты диссертации освещены в следующих публикациях:

Публикации в рецензируемых ВАК журналах

1. Кудинов, В.В. Моделирование межфазного взаимодействия волокна с матрицей в полимерных композиционных материалах при их получении и разрушении [Текст]/ В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров, В.Ф. Терентьев, А.Г. Колмаков. // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 5. – С. 65 – 69.
2. Кудинов, В.В. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей методом wet-pull-out при получении композиционных материалов [Текст]/ В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров. // Физика и химия обработки материалов. – 2007. - № 6. – С.68-72.
3. Кудинов, В.В. Гибридные полимерные композиционные материалы [Текст]/ В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, М.В. Геров. // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 2. – С. 32 – 37.
4. Геров, М.В. Упрочнение композиционных материалов введением наноразмерных частиц [Текст] / М.В. Геров // Перспективные материалы. Специальный выпуск, ноябрь, 2007. - С. 93.
5. Кудинов, В.В. Образование прочного соединения между волокном и матрицей в композиционном материале полиэтиленпластике [Текст]/ В.В.Кудинов, И.К. Крылов, М.В. Геров, И.Ш. Абдуллин, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов. // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 5. – С. 57-60.

6. Кудинов, В.В. Исследование методом full-pull-out взаимного влияния и свойств волокон на прочность их соединения с полимерной матрицей композиционного материала [Текст]/ В.В.Кудинов, И.К. Крылов, И.Ш. Абдуллин, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров. // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 6. – С. 77-80.

Публикации в сборниках трудов конференций:

7. Кудинов, В.В. Влияние плазменной обработки нанокристаллических высокопрочных высокомодульных полиэтиленовых волокон на прочность, деформацию и разрушение, армированных ими композиционных материалов [Текст]/ В.В.Кудинов, И.К. Крылов, М.В. Геров, Н.В. Корнеева. // Сб. мат. 1-ой международной конференции “Деформация и разрушение материалов” (DFM 2006). – 13 - 16 ноября, ИМЕТ РАН, 2006.- Москва: Интерконтакт Наука, 2006. - С. 509-511.

8. Корнеева, Н.В. Оценка физико-химического взаимодействия между высокопрочным высокомодульным полиэтиленовым волокном и матрицей при создании армированных пластиков [Текст]/ Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, М.В. Геров // Труды ежегодной научной конференции ОП и КМ ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН / ПОЛИМЕРЫ-2008. - 11-14 марта, 2008. – Москва: ИХФ РАН, 2008. - С. 93-95.

9. Korneeva, N.V. Estimation of physicochemical interaction between the multi-filament fiber and the matrix by the wet-pull-out method during the production of composite materials [Text]/ N.V. Korneeva, V.V. Kudinov, I.K. Krylov, V.I. Mamonov, and M.V. Gerov. // Proceedings of the X Chinese - Russian Symposium “New Materials and Technologies” – October 20-25, 2009. - Jiaxing, China / Beijing, China: Rare Metals, 2009. – Vol. 28. – Spec. Issue, October 2009. - P. 863 – 865.

10. Корнеева, Н.В. Упрочнение композиционных материалов введением в матрицу наноразмерных частиц [Текст]/ Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, М.В. Геров // Труды ежегодной научной конференции ОП и КМ ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН / ПОЛИМЕРЫ-2009. – 16 - 20 марта, 2009. – Москва: ИХФ РАН, 2009. - С. 135 - 136.

11. Геров, М.В. Влияние различных типов активации на адгезионную прочность между ВВПЭ-волокном и матрицей [Текст]/ М.В. Геров // VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 17-19 ноября 2009 г. Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др.-М: Интерконтакт Наука, 2009.-С.209-212.

12. Геров, М.В. Изучение влияния различных методов активации волокна на прочность полиэтиленпластиков, армированных ВВПЭ-волокном [Текст]/ М.В. Геров // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2010 г. Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др.-М: Интерконтакт Наука, 2010.С.321-322.

13. Геров, М.В. Исследование и моделирование свойств композиционного материала, армированного нанокристаллическими высокопрочными высокомодульными полиэтиленовыми волокнами [Текст] / М.В. Геров // Труды молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ им. Байкова РАН.Сборник под ред. Ю.К. Ковнеристого.-Москва. Интерконтакт Наука, 2006. - С. 116-117.