

ИЗДАЕТСЯ С ИЮЛЯ 2004 Г.

# КЛЕИ. ГЕРМЕТИКИ. В ТЕХНОЛОГИИ 7 2014

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ  
И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ  
ЖУРНАЛ

**Орган Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН**

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

### Редакционная коллегия:

**Главный редактор**  
академик РАН А.А. Берлин

**Заместители главного редактора:**

А.П. Петрова, д-р. техн. наук, проф.,  
Г.В. Мальшева, д-р. техн. наук, проф.

### Члены редколлегии:

- Ашиховская Л.И., канд. техн. наук
- Аронович Д.И., канд. хим. наук
- Бабаевский П.Г., д-р техн. наук, проф.
- Войтович В.А., канд. техн. наук
- Гладков С.А.
- Горбаткина Ю.А., д-р физ.-мат. наук
- Донской А.А., д-р техн. наук
- Ковалевский М.А., канд. эконом. наук
- Крыжановский В.К., д-р техн. наук, проф.
- Кульков А.А., д-р техн. наук, проф.
- Луконин В.П., д-р техн. наук, проф.
- Масленков С.Б., д-р техн. наук, проф.
- Минаков В.Т., д-р техн. наук, проф.
- Морозов Ю.Л., д-р техн. наук, проф.
- Новаков И.А., академик РАН
- Осипчик В.С., д-р техн. наук
- Резниченко С.В., д-р техн. наук, проф.
- Савченкова Г.А., д-р эконом. наук
- Стойнов О.В., д-р техн. наук, проф.
- Строганов В.Ф., д-р техн. наук, проф.
- Угрюмов С.А., д-р техн. наук, проф.
- Фрейдлин А.С., д-р техн. наук
- Хайруллин И.К., канд. техн. наук
- Халтуринский Н.А., д-р хим. наук
- Цейтлин Г.М., д-р хим. наук
- Чальх А.Е., д-р хим. наук
- Шишкин К.В. д-р хим. наук, проф.

С 2007 г. журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd" как приложение к журналу "Polymer Science, Series D", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

### СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

**Леус З.Г., Редкозубова Е.П., Ткачев А.Г.** Концентраты многослойных углеродных нанотрубок ведущих зарубежных фирм для эпоксидных смол . . . . . 2

**Шишлов О.Ф., Трошин Д.П., Баулина Н.С., Глухих В.В., Стоянов О.В.** Синтез и свойства клеев для древесных слоистых пластиков на основе спирторастворимых резольных фенолкарданолформальдегидных смол . . . . . 9

### МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСПЫТАНИЙ

**Мурашов В.В., Алексашин В.М.** Контроль прочности зоны соединения элементов интегральных конструкций из полимерных композитов ультразвуковым методом . . . . . 15

**Нелюб В.А.** Оценка адгезионного взаимодействия между углеродным волокном и эпоксидным связующим. . . . . 20

### ТЕХНОЛОГИЯ

**Безменов В.С., Игнатов А.В.** Устройства транспортировки и дозирования клеевых составов в сборочных производствах . . . . . 23

**Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.** Модифицирование поверхности термостойких синтетических волокон в низкотемпературной плазме для использования в полимерных композитах . . . . . 30

### ИНФОРМАЦИЯ

**О семинаре** Ассоциации Производителей Клеев и Герметиков . . . . . 36

**Вторая международная специализированная выставка** «Клеи и Герметики 2014» . . . . . 42

**Новости литературы** . . . . . 44

В Н О М Е Р Е

**Ведущий редактор**  
Еселева Л.И.

**Адрес издательства:**  
107076, Москва, Стромьинский пер., 4

**Тел. /факс редакции:**  
8 (499) 164-4774; 8 (499) 269-5196  
**E-mail:** admin@nait.ru; korhink@nait.ru  
**http://www.nait.ru**

За достоверность информации и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели.  
При использовании материалов журнала в любой форме ссылка на журнал обязательна.  
© ООО "Наука и Технологии", 2014



УДК 678.6

## ОЦЕНКА АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ И ЭПОКСИДНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

В.А. Нелюб

(МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, e-mail: mail@emtc.ru)

Статья поступила 02.04.2014

*Приведены результаты экспериментального исследования концентрации парамагнитных центров для углеродных волокон марок Элур-0,1П, УОЛ-300, ЛУП-0, HTS-45, AS-4, T-300, T-700 и углепластиков, изготовленных на их основе со связующим ЭНФБ. В качестве меры адгезионного взаимодействия использована прочность углепластиков при межслойном сдвиге. Показано, что наибольшую концентрацию парамагнитных центров и наибольшую прочность адгезионного взаимодействия имеет углепластик на основе волокна марки T-700. Сделан вывод о том, что окисление углеродных волокон приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров на их поверхности.*

*Ключевые слова:* углеродное волокно, углепластик, эпоксидное связующее, парамагнитный центр, прочность при межслойном сдвиге, адгезионное взаимодействие

### Введение

Для полимерных композиционных материалов (ПКМ) известно, что характеристики адгезионного взаимодействия, величина которых определяется так же как любая прочность адгезионного соединения, в МПа, зависят от свойств пары наполнитель — матрица. Учитывая большое распространение углепластиков в качестве конструкционных материалов, пристальное внимание исследователей в последние годы направлено на изучение методов повышения адгезионного взаимодействия между высокомолекулярным углеродным волокном и эпоксидным связующим.

Традиционный подход к увеличению адгезии состоит в выборе (или разработке) связующего, обеспечивающего наибольшие значения адгезионной прочности [1—3]. Такой подход правомочен, однако химические, физические и даже механические особенности структур поверхностных слоев углеродных волокон также оказывают существенное влияние на величину адгезионного взаимодействия.

Целью настоящей работы было исследование особенностей адгезионного взаимодействия между эпоксидным связующим марки ЭНФБ и углеродными волокнами отечественного производства (Элур-0,1П, УОЛ-

300, ЛУП-0,1) и импортными (HTS-45, AS-4, T-300, T-700).

### Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования интенсивности адгезионного взаимодействия между углеродным волокном и связующим проводили на радиоспектрометре «Вариан» [4]. Для этих целей измеряли площадь под кривой поглощения (рис. 1), которая прямо пропорциональна концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) [5]. Каждый парамагнитный центр представляет собой свободный радикал, обладающий способностью к сильному межмолекулярному взаимодействию (рис. 2). Парамагнитный центр расположен на аморфной части углеродного волокна (рис. 3), и именно по этой причине окисление волокон приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров, поскольку окисление увеличивает долю именно аморфной фазы.

Роль парамагнитных центров играют карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ), карбонильные ( $-\text{C}=\text{O}$ ) и другие группы, содержащие кислород и находящиеся на поверхности углеродных волокон [4]. Чем их больше, тем более активным по отношению к связующему является данное волокно.

Эффективность адгезионного взаимодействия оценивали по разнице между концентрацией центров в волокне и в углепластике. Это объясняется тем, что в углепластике концентрация парамагнитных центров должна быть меньше, чем в волокне, поскольку часть парамагнитных центров вступила во взаимодействие со связующим.

В качестве образцов использовались две группы материалов: углеродные волокна и углепластики на их основе. Для них оценивали две характеристики — полуширину

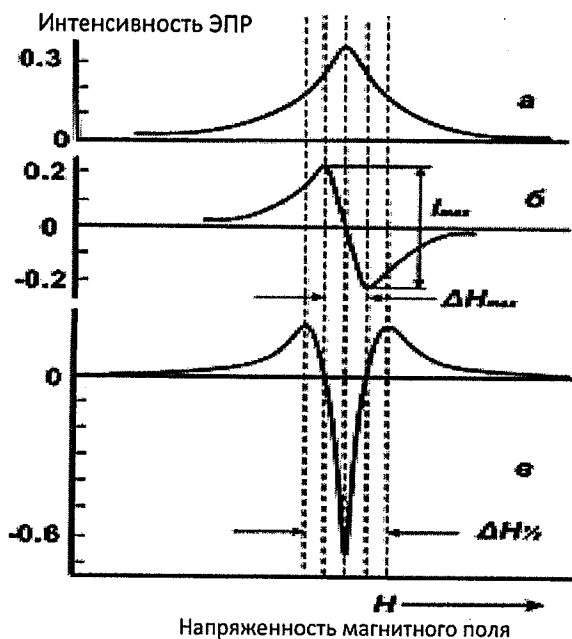


Рис. 1. Зависимость интенсивности электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) от напряженности магнитного поля: а — кривая поглощения; б — первая производная от кривой поглощения; в — вторая производная от кривой поглощения

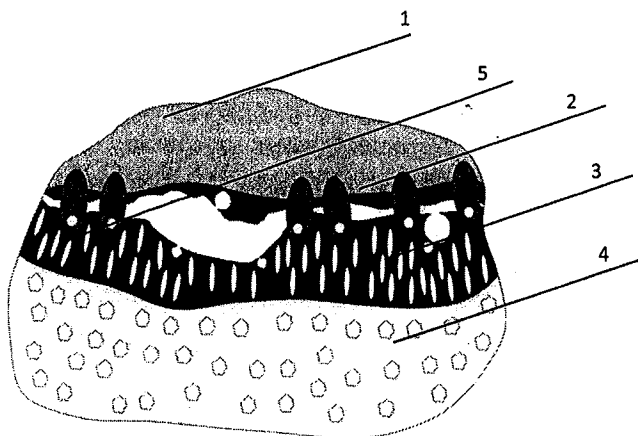


Рис. 2. Структурная схема углепластика: 1 — углеродное волокно; 2 — парамагнитный центр; 3 — межфазная зона; 4 — полимерная матрица; 5 — поры и прочие дефекты межфазной зоны

спектра поглощения  $\Delta H$  (рис. 1, в) и концентрацию парамагнитных центров  $N$ , определенную по площади под кривой поглощения (рис. 1, а). Оценку концентрации парамагнитных центров осуществляли путем сравнения интенсивностей спектра исследуемого образца и эталона — дифенилпикрилгидразила. С этой целью первоначально экспериментальным путем получали зависимость, представленную на рис. 1, а, от которой последовательно были взяты первая (рис. 1, б) и вторая (рис. 1, в) производные.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены экспериментально полученные значения для углеродных волокон и углепластиков на их основе. Как следует из полученных данных, наиболее активным является углеродное волокно марки Т-700. Концентрация парамагнитных центров в волокне  $N_v$  составила  $7,1 \cdot 10^{-17}$  спин/см<sup>3</sup>, а в углепластике она снизилась и составила  $N_{км} = 1,2 \cdot 10^{-17}$  спин/см<sup>3</sup>. Аналогичным образом изменилась и полуширина сигнала спектра для углеродного волокна  $\Delta H_v$  и углепластика  $\Delta H_{км}$ .

Чем больше концентрация парамагнитных центров в волокне и чем меньше их осталось в углепластике, тем выше величина адгезионного взаимодействия волокна со связующим.

Оценку адгезионной прочности проводили косвенным методом путем сравнения прочности при межслойном сдвиге для углепластиков, полученных методом прессования. Для удобства сравнения полученных результатов все использованные марки углеродных волокон расположены в табл. 2 в порядке убывания

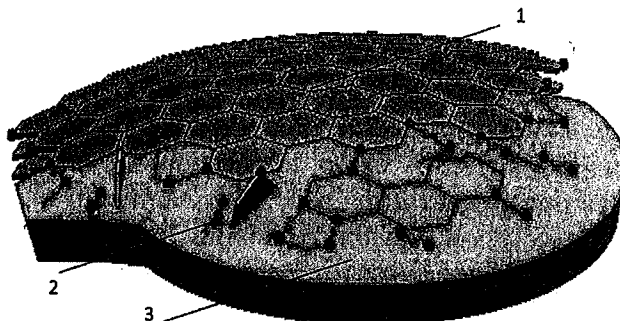


Рис. 3. Схема участка поверхности углеродного волокна: 1 — графитоподобная часть поверхности углеродного волокна; 2 — парамагнитный центр; 3 — аморфная часть поверхности углеродного волокна

### 1. Результаты исследований методом электронного парамагнитного резонанса

Марка углеродного волокна	Волокна		Углепластики	
	$\Delta H_e$ , эрстед	$N_e \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	$\Delta H_{км}$ , эрстед	$N_{км} \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>
Элур-0,1П	25	13,5	20	0,59
HTS-45	56	3,3	30	2,6
УОЛ-300	21	3,4	40	3,4
ЛУП-0,1	52	4,8	17	1,1
AS-4	20	3,3	28	1,6
T-300	31	3,5	53	3,7
T-700	32	7,1	21	1,2

прочности. Как следует из полученных данных (см. табл. 2), наибольшая прочность при межслойном сдвиге получена на углепластике, изготовленным с использованием волокна марки T-700. В то же время все приведенные в табл. 2 результаты прочности углепластиков при межслойном сдвиге зависят не только от величины адгезионного взаимодействия, но и от множества факторов, в том числе и технологических, и поэтому не могут служить непосредственным доказательством положительного влияния концентрации парамагнитных центров на величину адгезионной прочности.

### 2. Характеристики углеродных волокон и углепластиков

Марка углеродного волокна	Прочность углеродного волокна при растяжении, МПа	$N_{км} \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	Прочность углепластика, МПа, при	
			межслойном сдвиге	растяжении
T-700	4500	1,2	64	2050
HTS-45	4000	2,6	34	1780
T-300	3500	3,7	30	1400
ЛУП-0,1	2500	1,1	56	1110
Элур-0,1П	2400	0,59	77	1020
УОЛ-300	2200	3,4	40	1250

С целью выявления влияния концентрации парамагнитных центров на величину адгезионной прочности для углеродного волокна марки AS-4 было проведено окисление его поверхности при 650 °С в течение 10 мин. Полученные результаты (табл. 3) показывают, что окисление приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров более чем на 30%. Одновременно с увеличением концентрации парамагнитных центров имело место и увеличение прочности углепластика

при межслойном сдвиге, а также увеличение прочности самих углеродных волокон.

### 3. Характеристики углеродного волокна AS-4 и углепластиков на его основе до и после окисления волокна

Углеродное волокно	Прочность углеродного волокна при растяжении, МПа	$N_{км} \times 10^{-17}$ , спин/см <sup>3</sup>	Прочность углепластика, МПа, при	
			межслойном сдвиге	растяжении
До окисления	4250	1,6	46	1950
После окисления	5100	2,1	60,6	2130

### Выводы

Экспериментально доказано, что концентрация парамагнитных центров зависит от марки углеродного волокна и может быть изменена путем его окисления.

Интенсивность адгезионного взаимодействия между волокном и связующим можно оценивать по разнице концентраций парамагнитных центров в волокне и углепластике: чем больше концентрация парамагнитных центров в волокне и чем их меньше осталось в углепластике, тем выше величина адгезионного взаимодействия волокна со связующим.

Наибольшее количество парамагнитных центров было зафиксировано на поверхности волокна T-700, которое имеет и наибольшее значение прочности при межслойном сдвиге для всех исследованных углепластиков.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2010. 352 с.
2. Баурова Н.И. Динамика процессов разрушения полимерных композиционных материалов // Энциклопедия инженера-химика. 2013. № 2. С. 19—25.
3. Александров И.А., Муранов А.Н., Малышева Г.В. Изучение влияния деформационных свойств связующих на процессы разрушения углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. С. 40—45.
4. Блюменфельд Л.А., Воеводинский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. М.: Изд-во СО АН СССР. 1962. 240 с.
5. Волга В.И., Котосонов А.С., Тверской В.С., Рябина Н.Н. // Структура и свойства углеродных материалов: Сб. М.: Металлургия, 1984. С. 56—62.