

**ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ГЕТЕРОАРАМИДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ СТАТИЧЕСКОЙ НАГРУЗКЕ**

@2024 г. С. В. Котомин^{1,2,*}, Я. В. Голубев¹,

А. А. Гуров², И. М. Обидин¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5

**e-mail: svk@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 07.11.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята в печать 07.12.2023 г.

Теплостойкость соединений гетероарамидных нитей СВМ и цианоакрилатного клея исследовали по температуре разрушения склейки нитей в адгезионной ячейке, образованной затянутой в узел петлей. Впервые получены данные по теплостойкости адгезионных соединений волокон с полимерной матрицей при статической нагрузке с постоянным напряжением сдвига. На примере двух типов клея показано влияние наполнителя в клее и волокон на температуру стеклования полицианоакрилата и теплостойкость склейки. Рассчитана энергия активации разрушения адгезионного соединения и установлена зависимость теплостойкости склейки от напряжения сдвига, соответствующая «аррениусовскому» типу.

Ключевые слова: Теплостойкость, армирующие волокна, адгезионная прочность, цианоакрилатный клей.

Abstract

The heat resistance of adhesive joints of heteroarylamide SVM fibers and cyanoacrylate glues as the fracture temperature of the adhesive cell formed by a loop tightened into a knot studied. The influence of filler and fiber on the glass transition temperature and heat resistance of cyanoacrylate glues by the example of two types of glue demonstrated. The activation energy of adhesive fracture is calculated and the dependence of the thermal stability of adhesive joints on the shear stress according to the Arrhenius type shown.

Keywords: Heat resistance, reinforcing fibers, adhesion, shear strength, cyanoacrylate glue

Ранее нами были представлены модель и расчёт прочности адгезионной связи армирующее волокно – полимерная матрица по методу «петли» [1]. Данный метод позволяет исследовать прочность адгезионных соединений различных типов армирующих волокон с полимерной матрицей при формировании адгезионного контакта под давлением, что особенно важно для изучения адгезионного взаимодействия армирующих волокон и термопластов с высокой вязкостью расплава [2]. Метод, как отмечалось другими исследователями, отличается лучшей воспроизводимостью результатов, чем наиболее известный до настоящего времени способ определения адгезионной прочности связи волокон по вырыву моноволокон (pull-out) [3].

Для адгезионных соединений, помимо прочности, большой интерес представляет также теплостойкость, характеризующая их поведение при повышенной температуре.

В монографии Р.А.Турсова по адгезионной механике [4] при анализе теплостойкости адгезионных соединений (автор называет эту характеристику «термическая прочность») теоретически был показан экстремальный характер зависимости прочности адгезионного соединения от температуры, при этом основное внимание уделялось роли внутренних напряжений, однако ни влияние температуры на взаимодействие адгезива с субстратом, ни скорости растяжении образцов при испытании не учитывалось, так же как не

рассматривалась возможность изменения T_g матрицы вследствие взаимодействия с волокнами.

В литературе представлено достаточно много экспериментальных данных о влиянии температуры на адгезионную прочность связи армирующих волокон с полимерной матрицей [5,6,7], но вопрос теплостойкости подобных соединений до сих пор рассматривали только с точки зрения изменения этой прочности при различных температурах, в основном по методу «pull-out», при испытании на разрывных машинах. В данном виде испытаний результаты зависят от скорости растяжения образцов, и эти данные не позволяют судить о теплостойкости в условиях статической нагрузки, что представляет наибольший практический интерес.

По данным работы [8] снижение для эпоксиорганопластиков прочности при сдвиге до 20% от исходного значения при достижении T_g связующего (~ 90 °С) соответствует снижению прочности на растяжение для тех же образцов всего на 10%. Для предельно-армированных пластиков, в которых роль связующего выполняет сам волокнообразующий полимер, изменение прочности при сдвиге в области температуры T_g волокнообразующего полимера (~ 280 °С) незначительно, и снижение прочности на растяжение при этом составляет всего 10%. Подобное изменение прочности при этой температуре существенно меньше по сравнению со снижением на 20% этого параметра для исходных жгутов, и тем более со снижением на 60% относительно прочности на растяжение для эпоксипластиков на их основе, у

которых прочность при сдвиге при этой же температуре падает практически до 0. Приведенные данные характеризуют роль полимерного связующего и его теплостойкости в армированных пластиках для реализации в пластике не только прочности, но и теплостойкости армирующих волокон.

Оценка теплостойкости адгезионных соединений волокон по термомодеформационным характеристикам до настоящего времени не проводилась. При испытании на теплостойкость клеевых соединений согласно ГОСТ 33121-2014 оценивают изменение прочности клеевых соединений деревянных конструкций после длительной выдержки при повышенной температуре, а стандарт ISO 4587:2003 относится к испытанию прочности при сдвиге клеевых соединений листов и пленок «в нахлестку» при различных температурах.

В работе [9] предложен простой способ оценки теплостойкости клеевых соединений, заключающийся в определении температуры разрушения склейки металлов при статической нагрузке и линейном нагреве, что не требует большого количества образцов и сложного оборудования для испытаний на растяжение. Представляет интерес использовать подобный подход и при испытании других видов клеевых соединений.

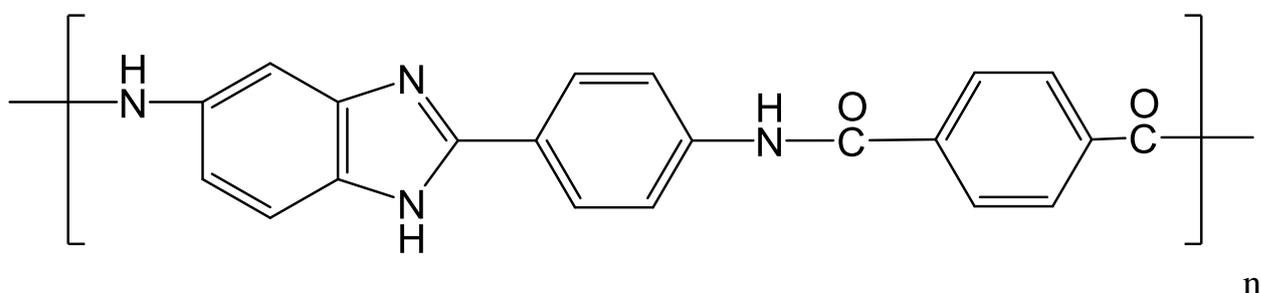
Целью настоящей работы было исследование теплостойкости адгезионного соединения волокон по температуре разрушения склейки волокон при нагреве с линейной скоростью и постоянном напряжении

сдвига, который можно реализовать в разработанном нами ранее методе испытания «в петле».

Материалы и методы исследования

Для исследования теплостойкости склейки был выбран тонкий жгут (комплексная нить) из полиамидбензимидазольных волокон СВМ (ГОСТ 28007-88) с линейной плотностью 14 текс, состоящей из 100 мононитей (филаментов) (производства НПО «Химволокно» г.Мытищи).

Химическая структура волокнообразующего полимера полиамидбензимидазола представлена ниже:



Выбор данного типа волокна определялся его высокой адгезией к полимерным связующим и малой толщиной жгута для минимизации площади склейки и, соответственно, разрушающей нагрузки при испытании [10].

В качестве адгезивов в экспериментах использовали два типа цианоакрилатных клея: (I) цианоакрилатный клей-гель (с наполнителем-

аэросилом) марки SGBL1-3 «СИЛА» производства АТЛ Бизнес Шэнь Жэнь КО., ЛТД (КНР), и (II) цианоакрилатный клей (без наполнителя) «Секунда Супер Моментальный» производства Hangzhou Meetlin Ltd, (КНР). Визуально клей-гель типа I более вязкий, чем клей типа II.

Цианоакрилатные клеи на основе эфиров цианакриловой кислоты широко используют в промышленности, в медицинских целях и в быту [11], а для эксперимента представляют интерес благодаря сочетанию быстрого отверждения (анионная полимеризация в присутствии следов воды происходит за время менее минуты) и высокой склеивающей способности к гидрофильным полимерным материалам, к которым относятся и полиамидбензамидазольные волокна [12]. Впервые применение цианоакрилового клея для склейки волокон было описано нами ранее [10]. Образцы готовили затягиванием узла из петли, образованной несущей нитью вокруг испытуемой нити, после нанесения капли клея (связующего) на нить в место затягивания согласно описанию [1, 13]. На рисунке 1 показана (а) схема приготовления образца, и (б) фото зоны разрушения образца после испытания. При испытании происходит разрушение склейки и вырыв нити из узла.

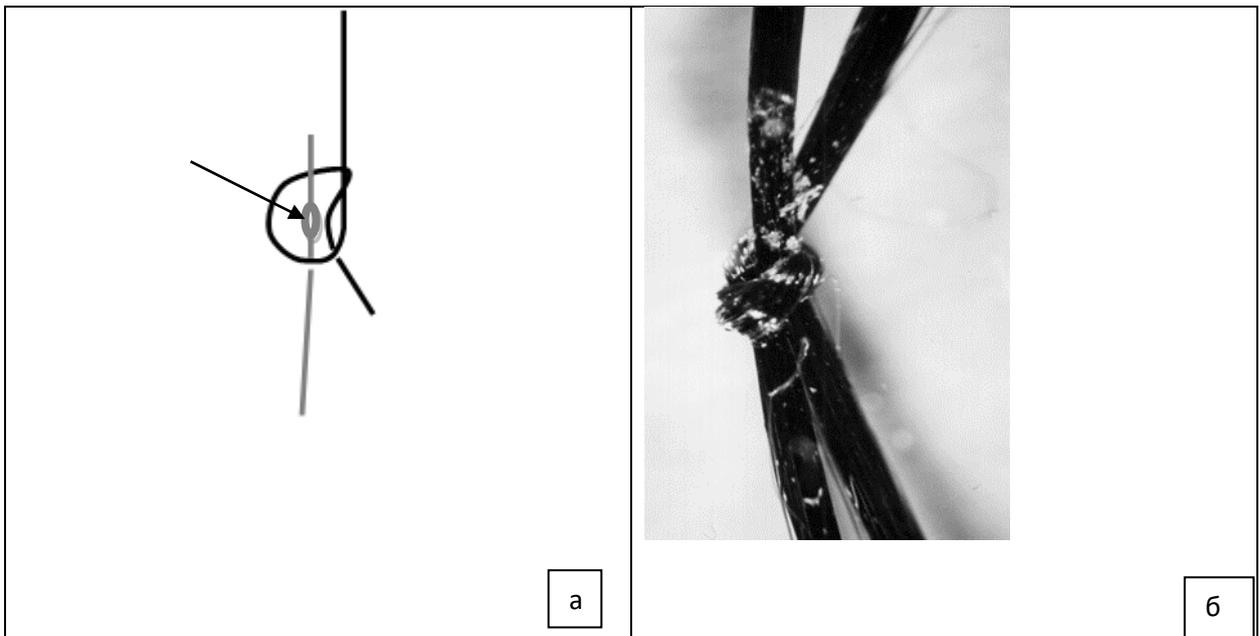


Рис. 1 а - Схема формирования склейки для испытания перед затягиванием петли из несущей нити вокруг центральной нити. Стрелкой показано место нанесения капли связующего; б – фото зоны разрушения склейки после испытания.

Время отверждения цианоакрилатного клея после нанесения при комнатной температуре на испытуемый жгут и затягивания узла составляло ~ 10 мин.

Площадь адгезионного контакта рассчитывали по уравнению (1), приведенному в [1] при испытании нитей одного типа:

$$S = \frac{\pi^2}{\varphi} T/\rho \quad (1)$$

Где T и ρ - соответственно линейная плотность жгутов волокон (комплексных нитей) (14 текс), и плотность волокнообразующего полимера (1,45 г/см³), φ - плотность упаковки (степень уплотнения) монопнитей в жгуте

(0,82) [10]. Площадь склейки, рассчитанная по уравнению (1) составляла 0,12 мм².

Усилие затягивания узла контролировали с помощью груза, создавая давление в зоне контакта 3,6 МПа. Этот уровень давления является типичным при формировании армированных пластиков и оптимальным для достижения максимальной адгезии волокон к большинству полимерных матриц.

Испытания на растяжение образцов проводили на разрывной машине модели И 1140М-5-01-1 производства ООО «ТОЧПРИБОР-КБ» г. Иваново при скорости растяжения – 2 мм/ мин, с базой испытаний (длина образца между зажимами) – 20 мм. Испытывали по 7-10 образцов через 24 ч после приготовления. Прочность при сдвиге определяли по усилию вырыва из узла и рассчитывали в соответствии с методикой [1]. Коэффициент вариации при измерении разрушающей нагрузки составлял 10-15%.

Испытания на теплостойкость адгезионно-клеевых соединений проводили на dilatометре Netsch (Германия) модели DIL 402 Expedis Supreme при скорости нагрева 2 и 10° С/мин и постоянном усилии натяжения от 1 до 3 Н, что соответствует напряжению сдвига в склейке, рассчитанному по уравнению (1), на уровне 8-25 МПа. Испытывали по 5 образцов с базой испытания (расстоянием между зажимами) 20 мм, по результатам испытания

рассчитывали среднее значение температуры разрушения склейки при постоянном усилии натяжения.

ДМА отвержденного цианоакрилатного клея (полицианоакрилата) проводили по методике ТВА (torsion braid analysis) [14, 15] на образце из пропитанной клеем ленты (препрега) из волокон СВМ, на крутильном маятнике МК-3 (ОКБА НПО "Химавтоматика", г.Воронеж), при частоте колебаний ~ 1,3 Гц и скорости сканирования по температуре 2 С/мин. Размер образца 40 x 5 x 1 мм, содержание клея в препреге составляло 50 мас. %.

Определение температуры стеклования методом ДСК проводили на приборе TA instruments DSC 2920 в среде азота согласно ISO 11357-2:1999. Образцы клея в алюминиевых тиглях выдерживали открытыми при комнатной около суток, затем тигли запечатывали, нагревали до 180° С со скоростью 10°С/мин, охлаждали до 20°С с той же скоростью, и снова нагревали до 180°. Температуру стеклования определяли в последнем цикле нагрева.

ИК спектры цианоакрилатных клеев после отверждения снимали на ИК-Фурье спектрометре с приставкой НПВО и дополнительным оборудованием Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США).

Исследование химического состава клеев также проводили на жидкостной хроматографе Shimadzu серии 20 с жидкостным масс-спектрометром LCMS 8040 с тройным квадруполом по методике [16].

Пробоподготовку проводили следующим образом. К 50 мкл клея добавляли 1 мл деионизированной воды и интенсивно перемешивали. Полученную смесь помешали в сушильный шкаф на 100° С и сушили до постоянной массы. К полученным образцам добавляли 1 мл ацетонитрила, интенсивно перемешивали и центрифугировали. Супернатант разводили в смеси с воды с ацетонитрилом (50:50) до концентраций порядка 100 мкг/мл. Объем вкола образца – 10 мкл. Температура автосамплера – 15° С. Образцы закалывали в систему без хроматографической колонки. Состав подвижной фазы: 0,1% р-р НСООН в воде – 50%, 0,1% р-р НСООН в ацетонитриле. Скорость потока подвижной фазы – 0,5 мл/мин. Ионизация – электроспрей. Давление газа в соударительной ячейке 230 кПа. Скорость потока осушающего газа – 15 л/мин, распыляющего – 2,5 л/мин.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены типичные кривые растяжения образцов нитей склеенных изоцианакрилатным клеем при 25 ° С. За деформацию 100 % принята максимальная деформация образца до его разрушения относительно базы испытаний. Отклонение от линейной зависимости на начальном участке связано с распрямлением участков нити вблизи узла, имеющих в начальный момент некоторое отклонение от оси нагружения [10]

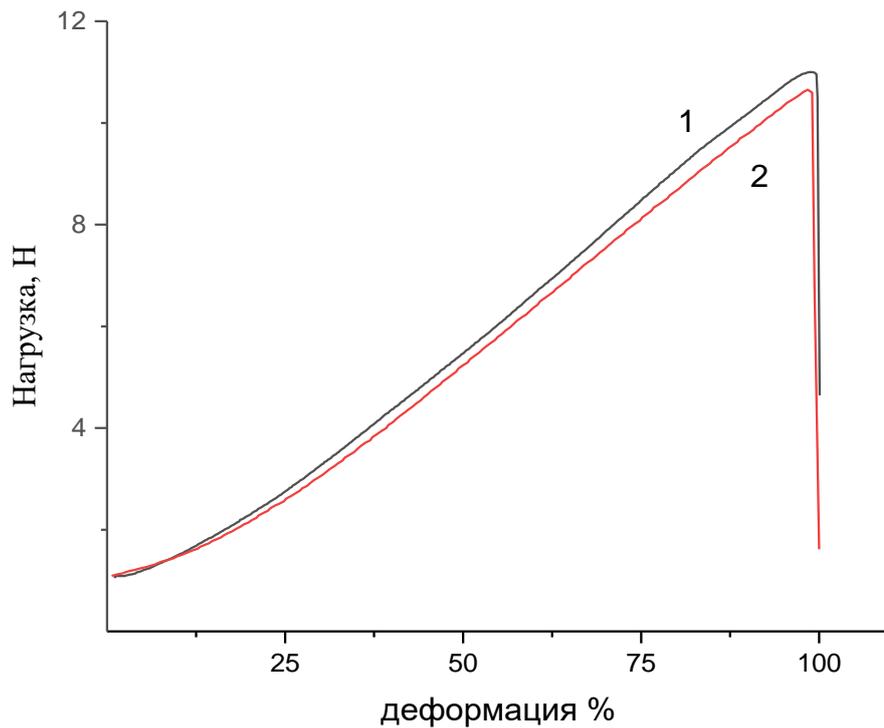


Рис.2 Типичные кривые растяжения для образцов с клеем (1) I и (2) II

Рассчитанная по значению максимального усилия при разрушении склейки по уравнению (1) сдвиговая прочность клеевого соединения для обоих типов клея практически совпадает и составляет для клея I - 91 МПа и клея II - 88 МПа. Эти значения находятся на уровне адгезионной прочности при сдвиге, определенной этим же методом, для аналогичной нити СВМ и эпоксидного связующего ЭДТ-10 [1]. Деформация образца в процессе испытания представляет интерес в основном для иллюстрации поведения образца при растяжении и для расчета прочности склейки роли не играет.

До настоящего времени метод вырыва «из петли» использовался в основном для изучения адгезии армирующих нитей к термореактивным

связующим [17]. Недавно этим же методом было также проведено исследование прочности клеевых соединений гетероарамидных нитей СВМ и Русар с цианоакрилатным клеем (типа I) с целью изучения влияние на прочность склейки площади адгезионного контакта [10] и теплостойкость подобной склейки представляет отдельный интерес.

Теплостойкость конструкционных полимеров и пластиков на их основе принято оценивать по температуре, при которой под действием фиксированной нагрузки достигается заданное значение деформации образца, например в условиях проникновения в материал индентора по методу Вика (Vicat softening point ASTM D 1525, ISO 306) или при изгибе образца в виде балки (по методу Мартенса DIN 53458, ГОСТ 21341-2014). Основным методом оценки теплостойкости армированных пластиков в настоящее время является определение температуры достижения заданного прогиба при трехточечном изгибе бруска при линейном повышении температуры (HDT - heat deflection temperature ASTM D648, ISO 75, DIN 53461, ГОСТ 32657-2014.). В работе [14] было предложено использовать для этих же целей образцы микропластиков (отрезки пропитанных полимерным связующим жгутов после отверждения), что упрощает изготовление и испытание образцов. В той же работе было проведено сравнение теплостойкости эпоксидных пластиков по сохранению прочности и по термомеханическому поведению с температурой стеклования связующих. На примере различных типов эпоксидных связующих показано, что все

показатели теплостойкости (сохранение прочности кольцевых образцов или микропластиков, а также деформационной теплостойкости микропластиков) коррелируют как между собой, так и с температурой стеклования связующего. Полученные значения деформационной теплостойкости армированных пластиков превышает на 10-30 °С температуру T_g полимерной матрицы.

Мы провели исследование термодформационного поведения склеенных нитей при нагреве и постоянном усилии натяжения. На Рис. 3 представлены типичные термодформационные кривые при нагреве образца из склеенных в узле нитей со скоростью 2 и 10 °С / мин и постоянном усилии натяжения 1,5 и 3 Н. Значение усилии натяжения 3Н является максимально возможным для данного типа оборудования и составляет 27 % от разрушающего усилии, что соответствует напряжению сдвига в склейке 25 МПа.

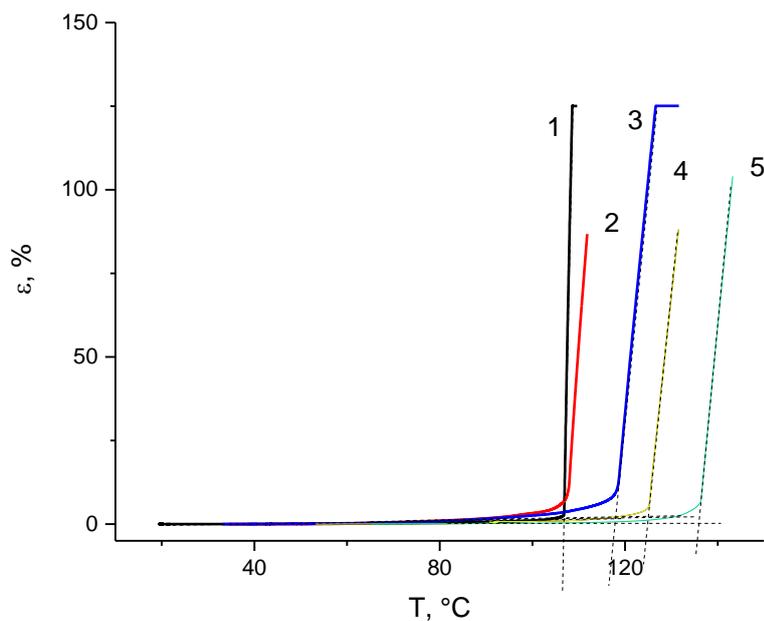


Рис. 3 Термомеханические кривые при скорости нагрева (1) 2 и (2,3,4,5) $10^{\circ} \text{C} / \text{мин}$ для (1,2,3) образцов с клеем I и (4,5) клеем II при усилии натяжения (1,2,4) 3 Н и (3,5) 1,5 Н

Как видно на Рис. 3, при достижении температуры, соответствующей теплостойкости склейки, происходит её разрушение, как это наблюдается и при растяжении образца с постоянной скоростью на Рис. 2. До момента разрушения также проявляется небольшая деформация, связанная с распрямлением участка пропитанной клеем нити вблизи узла при размягчении клея, происходящем с повышением температуры. Влияние скорости нагрева при этом оказалось незначительным, что возможно связано с конструктивными особенностями прибора. При высокой скорости нагрева температура поверхности термопары, заключенной в керамическую термоизоляцию в нагреваемой камере, несколько отстает от реальной температуры нагреваемого образца, при которой происходит разрушение

склейки. Дальнейшие исследования для ускорения испытаний проводили при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C} / \text{мин}$.

Сравнение температуры разрушения склейки для двух типов клея на Рис.3 показало, что при одинаковом натяжении образцов теплостойкость для клея II выше на $10-15^{\circ}\text{C}$ по сравнению с клеем I, и с ростом усилия натяжения теплостойкость снижается.

Теплостойкость и термостойкость полиалкилцианоакрилатов и клеевых соединений на их основе, в основном с металлами, ранее были исследованы во многих работах [18,19,20,21,22]. Температура «размягчения», приведенная в [18], составляет для полиметилцианоакрилата – 168°C , а для полиэтилцианоакрилата – 128°C , т.е. теплостойкость метилцианоакрилатного клея и соединений на его основе по этой причине должна быть выше, чем для этилцианоакрилата.

По данным другой работы [19], T_g , определенная калориметрическим методом, составляет для полиметилцианоакрилата - $165-170^{\circ}\text{C}$. а для полиэтилцианоакрилата - 149°C

Для выяснения причины существенной разницы в теплостойкости клеевых соединений в нашей работе для двух типов клея, провели исследование T_g отвержденного клея на волокнах (препрегах) с помощью ДМА по методике ТВА. На Рис.4 представлены результаты ТВА пропитанных клеем образцов после отверждения.

По ГОСТ Р 57739- 2017 (аналог ASTM 07028-07), для определения T_g методом ДМА в режиме вынужденных колебаний при изгибе пластинки из полимерного композита проводится графический анализ наклона участков кривой изменения динамического модуля упругости. Во многих случаях это сделать затруднительно в связи с отклонением базовых линий от идеального положения, и в нашем случае при использовании метода ТВА представляется целесообразным определять T_g по положению максимума тангенса угла потерь, соответствующего максимальному значению декремента затухания. Этот подход больше соответствует испытанию по методу ТВА на обратном торсионном маятнике, в котором упругость при кручении складывается из постоянной упругости торсиона и собственно образца. Непосредственный интерес представляет относительное изменение модуля упругости образца с температурой без определения абсолютных значений этого модуля. Модуль упругости при кручении образца вместе с торсионом определяет частоту затухающих колебаний маятника, и представлен на Рис.4 в виде жесткости, выраженной в условных единицах, соответствующих частоте колебаний в Гц.

Как видно из рисунка, по положению максимума декремента затухания значение T_g полицианоакрилата составляет для клея I 133 °С , и для клея II - 141 °С соответственно.

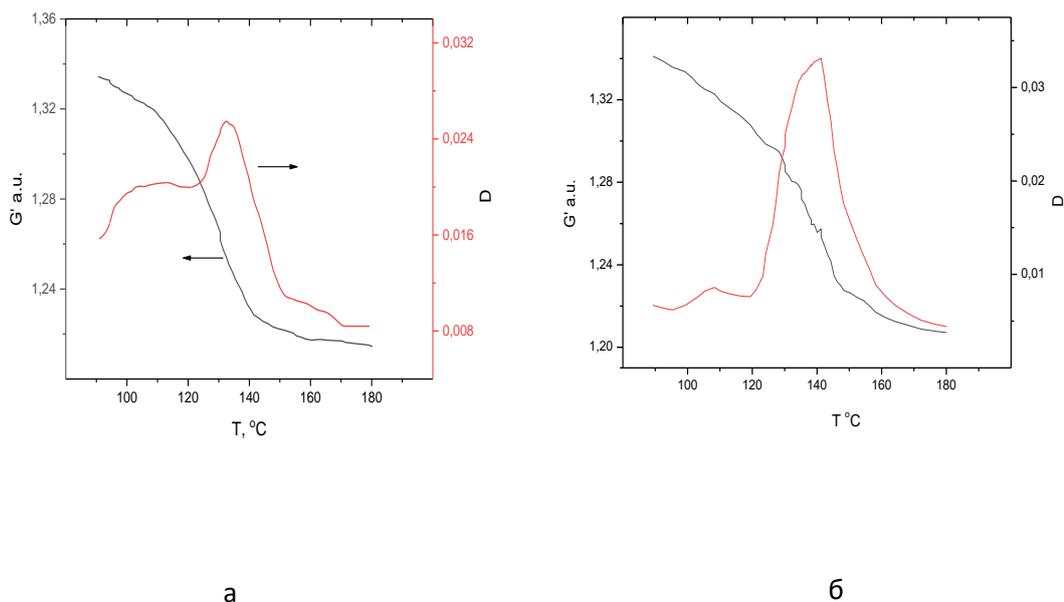


Рис.4 . Зависимость относительной жесткости при кручении G' в у.е. и декремента затухания D от температуры для образцов (а) с клеем I и (б) с клеем II

Судя по полученным термомеханическим данным, как по характеру изменению жесткости образца, так и по положению максимума декремента затухания, T_g образцов с клеем II превышает на 8 °С аналогичный показатель для клея I.

Для выяснения причины этого различия и возможного влияния наполнителя и волокна на T_g дополнительно провели исследования методом ДСК отвержденных клеев и препрегов (пропитанных клеем жгутов) на их основе, что соответствует состоянию полимера в образцах, используемых как

для оценки адгезионной прочности, так и теплостойкости. Результаты, полученные с помощью метода ДСК, представлены на Рис.5

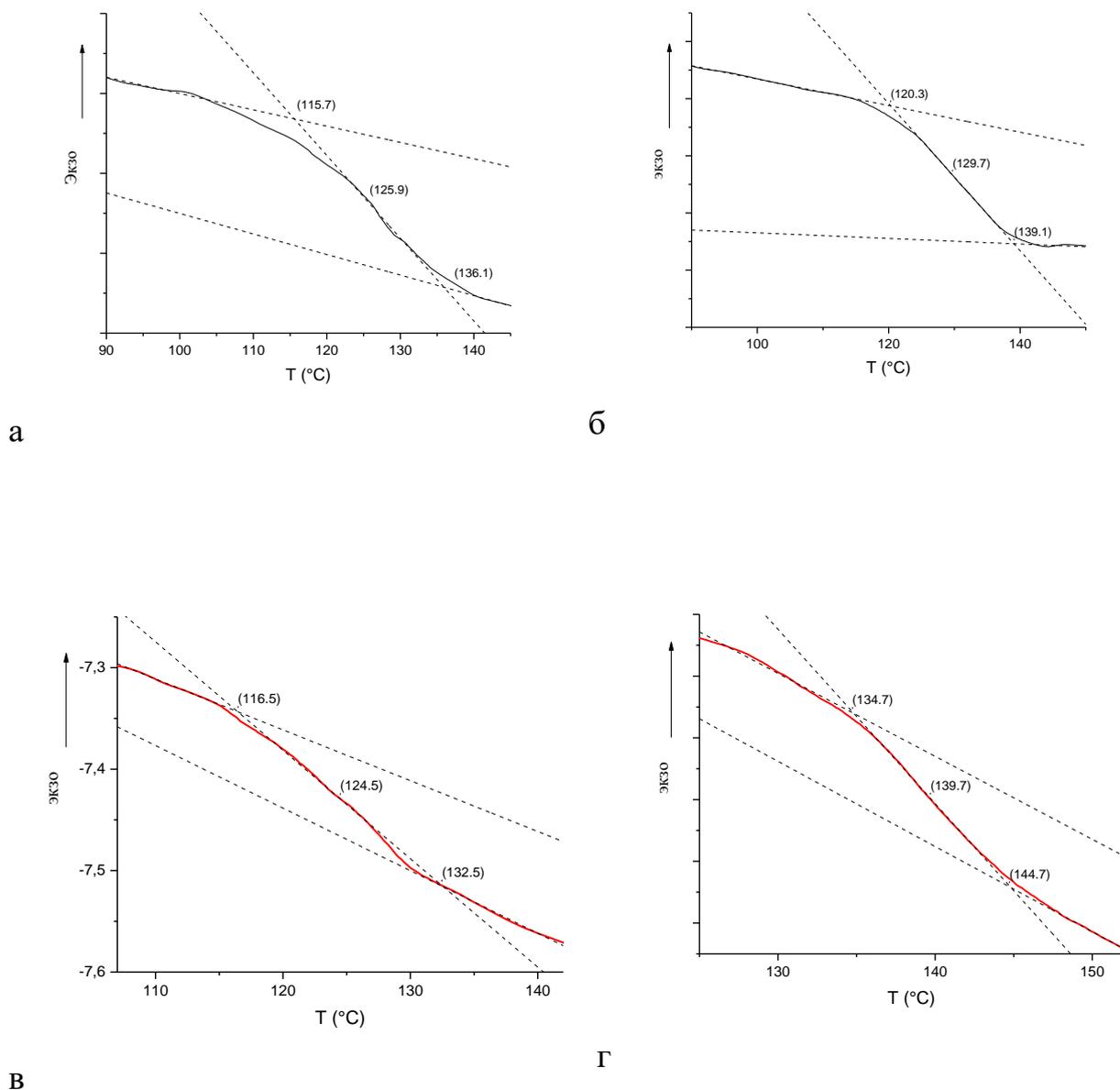


Рис. 5 Фрагменты кривых ДСК в области T_g полицианоакрилата и пропитанных клеем волокон (препрегов) после отверждения

(а) клей тип I, (б) - клей тип II, (в) - препрег с клеем I, (г) - препрег с клеем II

В Таблице 1 приведены данные по теплостойкости склейки из рис. 3 и T_g полицианоакрилата по данным ДМА и ДСК на рис. 4 и 5.

ТАБЛИЦА 1

Теплостойкость склейки и T_g отвержденного клея по данным ДСК и ДМА

Метод испытания и вид образца*	Температура, ° С для клея I и II	
	I	II
T_g ДСК	126	130
T_g ДСК (препрег)	125	140
T_g ДМА (препрег)	133	141
Теплостойкость $\tau_c = 12,5$ МПа	118	135
Теплостойкость $\tau_c = 25$ МПа	107	125

* после отверждения (полимеризации), τ_c – напряжение сдвига в склейке

Как видно из таблицы, по данным ДСК, T_g для клея I (с наполнителем) оказалась ниже на 4 ° С по сравнению с клеем II, а для препрегов на основе исследованных клеев эта разница, при сохранении значения T_g для клея I, возрастает до 15 ° С.

По данным ДМА, разница в T_g для образцов на основе клея I и II, оказывается меньше – 8°C . Различие же в теплостойкости склейки нитей для двух видов клея достигает 17°C .

В отличие от клея I, имеющего на упаковке маркировку – этилцианоакрилат, о клее II было только известно, что это «цианоакрилат», без уточнения типа алкильной группы в мономере. Существенное различие в T_g и теплостойкости могло быть связано с тем, что клей II содержит метилцианоакрилат, поэтому был проведен анализ химической структуры клеев методами ИК и масс-спектрологии.

На Рис. 6 представлены ИК – спектры исследованных клеев после отверждения

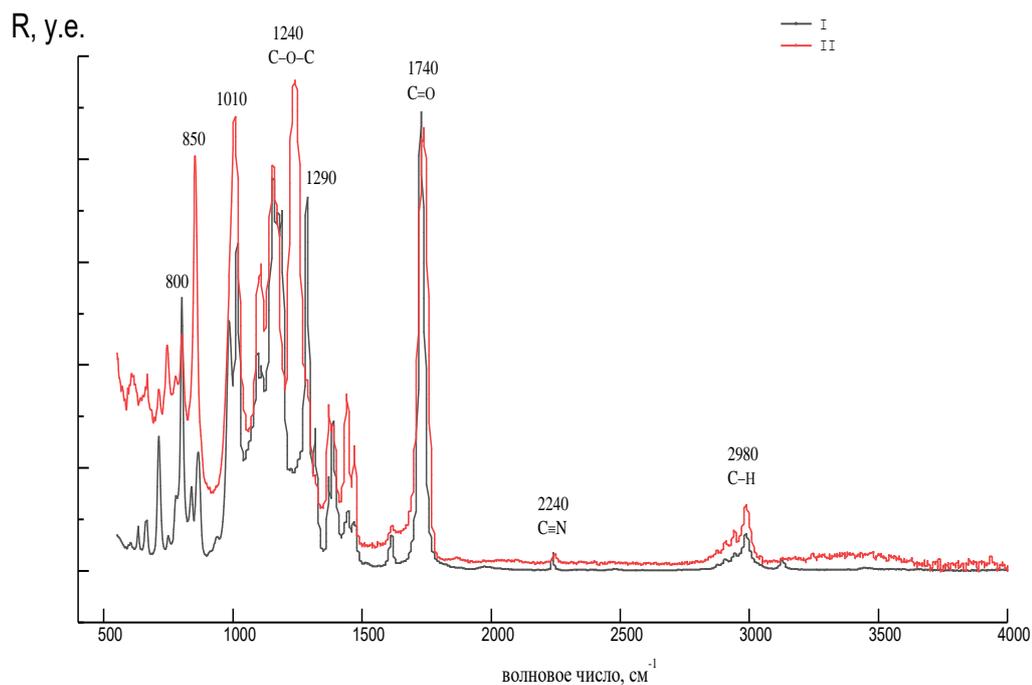
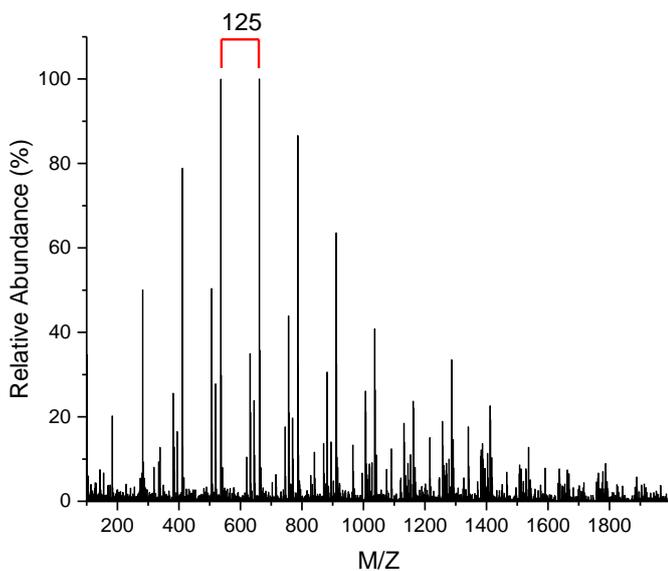


Рис. 6. ИК – спектры НПВО полицианоакрилатов из клеев типа I и II

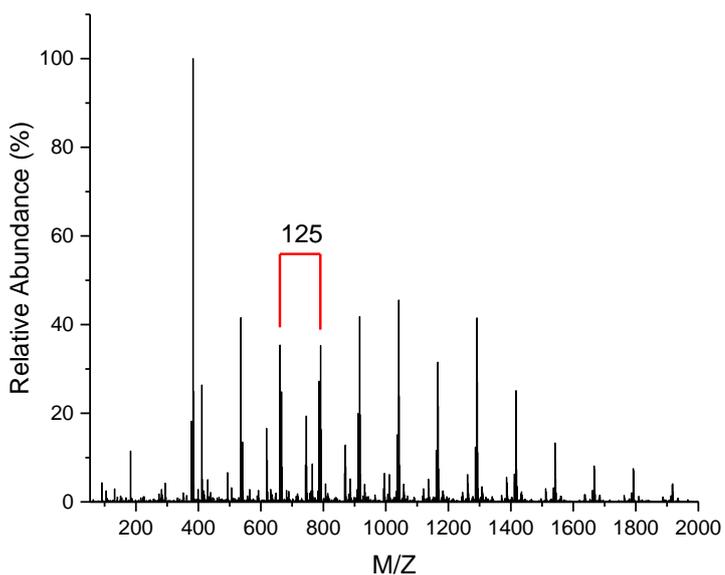
Как видно из ИК-спектров на рисунке 6, полицианоакрилаты на основе двух типов клея различаются по спектрам, прежде всего в области 800 и 1300 см^{-1} . Но это различие может быть не только следствием химического состава цианакрилатных мономеров, но и с наличием в составе клея I наполнителя - SiO_2 и, соответственно, с проявлением пиков, характерных для связи Si-O [23]. Термогравиметрический анализ клея-геля I (прогрев до 500 ° C до постоянного веса) показал, что содержание наполнителя (аэросила SiO_2) составляет 5 % мас. Также известно, что в ряде цианоакрилатных клеев в качестве добавки используют полиметилметакрилат [18].

Для более точного выяснения типа алкильных групп в используемых клеях, было проведено исследование химического состава отвержденных

клеев с помощью метода масс-спектрологии. Спектры приведены на рис. 7:



а

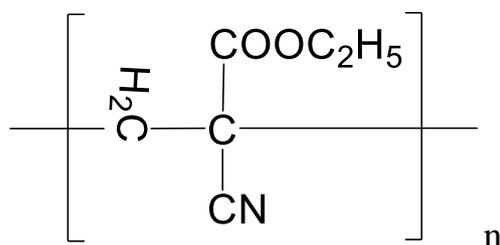


б

Рис. 7 Масс-спектры для клея (а) типа I и (б) типа II

Из представленных спектров видно, что разница между линиями интенсивности масс-спектров для обоих образцов клея равна 125, что

характеризует наличие только этильных групп, и соответствующая формула полиэтилцианоакрилата приведена ниже:



В спектрах отсутствуют интенсивные переходы, характерные для метильных групп. Таким образом, оба типа клея должны быть на основе этилцианоакрилата, и различие в T_g для двух клеев может быть связано с влиянием наполнителя в клее типа I.

Существенное повышение T_g для клея II при его нанесении на волокна можно объяснить его меньшей вязкостью, обеспечивающей лучшую диффузию в поверхность волокна по сравнению с клеем-гелем I. Диффузия и взаимодействие компонентов полимерных связующих с арамидными волокнами была изучена ранее во многих работах, упомянутых в монографии К.Е.Перепелкина [12].

Различие в теплостойкости склейки волокон для изученных клеев оказалось еще больше (на 10-15 ° C), чем разница в T_g , оцениваемой и по ДСК и по данным ДМА. Это различие можно объяснить тем, что изменение T_g в граничном слое вследствие диффузионных процессов выражено сильнее, чем для центральной части волокна. В любом случае, большему значению T_g соответствует и большая теплостойкость склейки. Можно отметить, что

деформационная теплостойкость эпоксипластиков, представленная в работе [14], также существенно отличалась от T_g эпоксидных связующих (на 15-25 °С).

В монографии В.Е.Гуля [24] предлагается рассматривать зависимость как прочности полимеров, так и адгезионной прочности полимерных соединений от температуры по Аррениусовскому типу:

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp E_a/kT \quad (2)$$

где σ_p – прочность, E_a – кажущаяся энергия активации разрушения, σ_0 – структурно-прочностной параметр, представляемый как соотношение скорости разрыва связей с размером и формой микродефектов и распределением напряжений по полимерным цепям.

Авторы [25,26] на основе анализа экспериментальных данных делают вывод о том, что характер зависимости от температуры как прочности полимеров, так и адгезионной прочности, изменяется в различных температурных областях. В интервале температур ниже температуры стеклования проявляется линейная зависимость, а выше - нелинейная «аррениусовская», в соответствие с формулой (2). Подобное различие в закономерностях изменения адгезионной прочности связано с особенностями структуры как самой полимерной матрицы, так и адгезионного слоя в соответствующем температурном интервале. При температуре ниже T_g разрушение адгезионного соединения происходит с развитием трещины в

хрупкой межфазной области, а выше T_g больше проявляется роль высокоэластических деформаций. При изучении зависимости адгезионной прочности от температуры на практике в основном интересует область выше температуры стеклования, где и можно ожидать «аррениусовскую» зависимость.

На рис. 8 представлена зависимость величины обратной температуры разрушения склейки от напряжения сдвига (в логарифмической шкале), соответствующая характеру эксперимента, где функцией является температура. Как видно из графика, с увеличением напряжения сдвига теплостойкость соединения закономерно снижается, причем и в «аррениусовских» координатах эта зависимость имеет линейный характер.

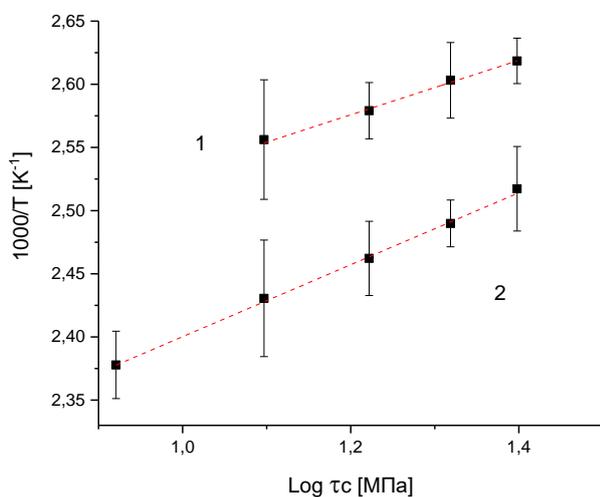


Рис. 8 Зависимость обратной температуры $1000/T$ [K⁻¹] разрушения склейки от напряжения сдвига $\text{Log } \tau_{\text{сд}}$ для клея (1) типа I и (2) типа II

Полученные данные позволяют, в соответствии с уравнением (2), рассчитать энергию активации разрушения адгезионного соединения, и оценить теплостойкость при произвольном значении напряжения сдвига (в температурной области выше T_g). Теплостойкость адгезионного соединения для клея II оказалась существенно выше аналогичного показателя для клея-геля I (с наполнителем). При увеличении $\tau_{сд}$ разница в теплостойкости, как видно из рисунка 8, уменьшается.

Рассчитанная по наклону кривых на Рис.8 энергия активации E_a разрушения соединения для клея I составляет 39 кДж/моль, для клея II – 29 кДж/моль. Большую величину E_a для клея I можно объяснить, как и разницу в T_g , наличием наполнителя - аэросила. Эти значения существенно ниже E_a разрушения полимеров [27,28], и близки к E_a течения полимеров, происходящего по термофлуктуационному механизму [29], что подтверждает роль высокоэластических деформаций при испытании адгезионной прочности выше температуры T_g .

Оценка теплостойкости адгезионного соединения волокон по температуре разрушения при статической нагрузке до настоящего времени не проводилась. Это объясняется, вероятно, сложностью проведения экспериментов с контролем напряжения до разрушения адгезионного соединения под воздействием температуры. В известных методиках, например, в методе pull-out, или в близком, по своей сути, методе вырыва мононити из каплевидного миниблока [27] практически невозможно

обеспечить в процессе термомеханических испытаний постоянное и контролируемое напряжение в зоне адгезионного контакта до его разрушения. Определение площади адгезионного контакта в этих методах производится после самого испытания, а в процессе растяжения образца напряжение в соединении непрерывно растет вплоть до разрушения.

Влияние температуры на изменение значения адгезионной прочности возможно проводить аналогично упомянутым выше методике испытания клеевых соединений по ISO 4587:2003, но этот подход весьма трудоемок и требует испытания большого количества образцов в широком интервале температур, а определяемое изменение прочности не характеризует предельную температуру сохранения прочности адгезионного соединения при статической нагрузке.

Метод испытания в «петле» позволяет на небольшом количестве образцов определить теплостойкость адгезионных соединений при заданном постоянном значении напряжения сдвига. Метод можно использовать для оценки теплостойкости адгезионного соединения с термопластичной матрицей армирующих композитных прутков - препрегов на основе углеродных, стеклянных и базальтовых волокон, используемых в 3D печати для 3D принтеров фирмы Анизопринт [30], как это проводилось для изучения адгезионной прочности этих прутков с термопластичной матрицей [1]. Также возможно определить теплостойкость склейки различных пар волокон, что сделать другими известными методами затруднительно.

В настоящей работе дилатометр NETSCH использовали для нагрева при натяжении образцов в горизонтальной камере, но аналогичные испытания можно проводить и на более простом оборудовании, например, с использованием груза для натяжения образца в вертикальной камере, как это было предложено при исследовании теплостойкости склейки металлов в работе [9].

Таким образом, нами предложен способ исследования теплостойкости адгезионных соединений волокон по температуре разрушения адгезионного соединения при испытании методом «петли» на примере цианоакрилатного клея и гетероарамидных волокон. Впервые получены данные по теплостойкости адгезионных соединений армирующих волокон с полимерной матрицей при статической нагрузке. Зависимость температуры разрушения склейки от напряжения сдвига в соединении соответствует «Аррениусовской» зависимости, что позволяет определить теплостойкость адгезионного соединения при заданном напряжении. Температура стеклования полиэтилцианоакрилата в присутствии волокна существенно повышается, Теплостойкость склейки и температура стеклования полиэтилцианоакрилата с наполнителем, а также при взаимодействии с волокнами существенно различаются, что вызывает необходимость исследования термомеханических свойств, помимо самих полимерных связующих, и адгезионных соединений на их основе. Предложенный подход может быть основой как для разработки методики оценки теплостойкости

адгезионного соединения армирующих волокон и полимерных матриц, так и для изучения теплостойкости различных клеев и полимерных связующих.

Благодарим Д.Ю.Юрьева (РХТУ им.Д.И.Менделеева) за получение ИК-спектров полиизоцианоакрилатов.

Работа выполнена с использованием испытательного оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

Литература

1. *Kotomin S. V., Obidin I. M., Pavluchkova E. A.* // Mechanics of composite materials. 2022. V. 58. № 1. PP. 141-150.
2. *Котомин С.В.* // Инженерный журнал: наука и инновации. 2015. № 12. (48) С. 5.
3. *Богданова Ю. Г.* Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. С. 68.
4. *Турусов Р.А.* Адгезионная механика. М.: НИУ МГСУ, 2016. С. 230
5. *Горбаткина Ю. А.* Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия, 1987. С. 192.
6. *Gorbatkina Yu.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Shul G.S., Gorenberg A.Ya.* // Fibre Chemistry. 2003. V. 35. № 1. PP.73-78.
7. *Thomason J.L., Yang L.* // Comp.Sci.Tech. 2011. V. 71. № 13. PP. 1600-1605.
8. *Kharchenko, E.F., Kudryavtsev, G.I.* // Fibre Chem. 1986. V. 18. № 2. PP. 135–138.
9. *Сергеенков, В. Е., Никоноров, А. Н., Романов, А. В.* // Наука и образование сегодня. 2019. № 2. (37). С. 9-11.
10. *Котомин С.В., Обидин И.М., Павлючкова Е.А.* // Клеи. Герметики. Технологии. 2023. №11. С. 33-40.
11. *Кардашов Д.А.* Синтетические клеи. М.: Химия, 1976. С. 249.

12. *Перепелкин К.Е.* Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: НОТ, 2009. С. 184.
13. *Котомин С.В., Шевляков Л.П.* А. с. 1280499 СССР // ВНИИПИ. 1986. № 48. С. 2.
14. *Kotomin, S.V., Baidyukova, E.V., Sapozhnikov, E.M.* // *Fibre Chem.* 1993. V. 24. PP. 312–314
15. *Gillham J. K.* // *Torsional Braid Analysis (TBA) of Polymers Developments in Polymer Characterisation—3.* New Jersey: Springer Dordrecht, 1982. p.159
16. *Kanaki, K., Pergantis, S.A.* // *Anal Bioanal Chem.* 2007. V. 387. PP. 2617-2622.
17. *Ilyin, S.O., Brantseva, T.V., Kotomin, S.V., Antonov, S.V.* // *Polym. Compos.* 2017 V. 39 (S4). PP. E2167-E2174
18. *Притыкин Л.М., Кардашев Д.А., Вакула В.Л.* Мономерные клеи. М.: Химия, 1988. С. 176.
19. *Быкова Т. А., Купарисова Е. Г., Лебедев Б. В., Магер К. А., Гололобов Ю. Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 3. С. 614.
20. *.Bevington J. C., Jemmett J. A.L., Onyon P. F.* // *Polymer.* 1977. V. 18. № 1. PP. 73-75.
21. *Canale A. J., Goode W. E., Kinsinger J.B., Panchak J. R., Kelso R. L., Graham R. K.* // *J. App. Pol. Sci.* 1960. V. 4. № 11. PP. 231-236.
22. *Энциклопедия полимеров Т. 3 / Под. ред. В. А. Каргина.* М.: Сов. энциклопедия 1977. С. 871.

23. Бозоров А.Т., Соттикулов Э.С., Каримов М.У. // *Universum: химия и биология*. 2023. № 3 (105). С. 26-30.
24. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978. С. 134, С. 153
25. Башкарев А. Я., Веттегрень В.И., Суслов М. А. Долговечность полимерных композитов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. С. 147.
26. Веттегрень В. И., Кулик В. Б., Бронников С. В. // *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. № 22. С. 47-55.
27. Banea M.D., Silva L.F.M., Campilho R.D.S.G. // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2012. V. 26. № 7. PP. 939-953.
28. Валишин А.А., Карташов Э.М. // *Высокомолек. соед. А*. 1993. Т. 35. № 1. С. 45-51.
29. Калинин Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов // М.: Химия, 1983. Т. 1. С. 288.
30. Adumitroaie A., Antonov F., Khaziev A., Azarov A., Golubev M., Vasiliev V. V. // *Materials*. 2019. V. 12. № 18. P. 3011.