

УДК 541.183:532.64

СВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ «ВОЛОКНО–СВЯЗУЮЩЕЕ» С ПРОЧНОСТЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

И.М. Карзов¹, А.Ю. Алентьев^{1,2}, Ю.Г. Богданова¹, Ю.В. Костина^{1,2}, А.В. Шапагин³*(кафедра коллоидной химии; e-mail: ilykar@gmail.com)*

На примере микропластиков на основе углеродного волокна показана взаимосвязь энергетических характеристик межфазных границ «волокно–связующее» и прочности на разрыв полимерных композиционных материалов (ПКМ). Предложен и экспериментально подтвержден новый подход к экспрессному прогнозу прочности ПКМ на основании определения адгезионных характеристик полимерных связующих в модельных системах методом смачивания.

Ключевые слова: метод смачивания, микропластики, полимерные композиционные материалы, прочность на разрыв, прогнозирование прочностных свойств, работа адгезии.

Прочностные характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) во многом определяются прочностью адгезионного соединения их компонентов, мерой которой может служить работа адгезии полимера к наполнителю $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$, где σ_1 и σ_2 – удельная свободная поверхностная энергия соответственно полимерного связующего (ПС) и наполнителя на границе с воздухом, σ_{12} – удельная свободная поверхностная энергия межфазной границы «полимер–наполнитель». Определение значений σ_{12} межфазных границ в ПКМ, а также ее полярной (σ_{12}^p) и дисперсионной (σ_{12}^d) компонент, которые соответствуют типу межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих адгезию ПС к наполнителю, является ключевой задачей для прогнозирования прочностных свойств и оптимизации выбора компонентов ПКМ.

Метод смачивания – один из немногих экспрессных методов, позволяющих определять удельную свободную поверхностную энергию твердых тел на межфазных границах [1, 2]. Поскольку часто бывает трудно экспериментально определить удельную свободную поверхностную энергию наполнителя, то важной задачей является разработка методик, позволяющих получить информацию об энергетических характеристиках ПС в модельных системах (например, при контакте ПС с жидкостями) для вычисления работы адгезии ПС к полярным и неполярным фазам. Определение равновесного значения межфазной энергии на границе полимер–жидкость (σ_{SL}) представляет от-

дельную проблему вследствие лабильности функциональных групп или макромолекул в поверхностном слое полимера [3]. Приоритетные исследования по созданию методики определения равновесного значения σ_{SL} , а также ее полярной и дисперсионной составляющих были выполнены в работе [4], что дало принципиальную возможность прогнозирования адгезионных характеристик полимеров по отношению к жидким фазам различной полярности.

Известно, что для производства ПКМ наиболее широко используются эпоксидные полимерные связующие (ЭС), поскольку они обеспечивают хорошую адгезию к большинству армирующих элементов. ПКМ на основе ЭС обладают высокой прочностью на разрыв и химической стойкостью, но имеют недостаточную ударную вязкость [5]. Поэтому широкое распространение получили различные методы модификации ЭС [6], например введение термопластичных полиимидов (ПИ), образующих в ЭС дисперсную фазу, что приводит к улучшению таких характеристик, как термо- и теплостойкость, модуль упругости и ударная вязкость композиций [7]. При этом для обеспечения ковалентного связывания дисперсной фазы ПИ с непрерывной фазой ЭС необходимо, чтобы концевые группы молекул ПИ были реакционноспособны в реакции отверждения ЭС. Эффективным путем модификации ЭС является использование прекурсоров термопластичных ПИ – полиамидокислот (ПАК), способных как к термодеконструкции с образованием дисперсной фазы термопластичного ПИ, так и к со-

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет; ²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН; ³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

отверждению с ЭС [8, 9]. Однако данные о влиянии содержания ПАК в ЭС на адгезионные свойства композиции в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – исследование взаимосвязи энергетических характеристик границы «углеволокно–ЭС» и прочности на разрыв углепластиков на основе ЭС, а также влияние добавок модификатора на адгезионные характеристики ЭС. Следует отметить, что прочностные характеристики ПКМ зависят не только от прочности их компонентов и адгезии связующего к волокну, но и от различных технологических факторов: равномерности пропитки волокна, однородности укладки волокон в однонаправленном углепластике и т.д. Чтобы уменьшить влияние технологических факторов на результаты измерения прочности, исследования проводили с простейшей моделью однонаправленных пластиков – микропластиками.

Использовали микропластики на основе углеволокна марки «УКН-М-6К»⁴ («УКН»), «Torayca T700SC-12000-50С»⁵ («Torayca») и модифицированного связующего – эпоксиноволачной смолы ЭНФБ⁶ (рис. 1). В качестве модификатора использовали полиамидокислоту⁷ (ПАК) на основе резорцинового диамина и оксидифталевого диангирида (рис. 2) – прекурсор термопластичного ПИ, которая при отверждении может образовывать химические связи с ЭНФБ [10]. Микропластики готовили по методике [11]. Образцы волокна погружали в ванну для пропитки, заполненную смесью растворов ЭНФБ (в смеси растворителей ацетон–этиловый спирт) и ПАК в диметилформамиде (ДМФА), а затем медленно протягивали через систему отжимных роликов. Время контакта волокна с растворами ЭНФБ–ПАК составляло в среднем

10 мин. При помощи специальной установки, выдерживая образец волокна в натянутом состоянии, проводили отверждение композиции ЭНФБ–ПАК при 160°C в течение 6 ч. Такой режим отверждения для ЭНФБ был выбран на основании анализа литературных данных [12].

Прочность на разрыв (P) нитевидных образцов микропластиков определяли по стандартной методике [11] на приборе «Tinius Olsen H5KS». Для каждого образца проводили 8–10 измерений. Значения P рассчитывали на сечение микропластика. Статистическая погрешность при определении P составляла в среднем 6%. Прочность на разрыв микропластиков была сопоставлена со значениями работы адгезии отвержденных образцов ЭНФБ с различным содержанием ПАК к углеволокну (W_a), рассчитанными по уравнению:

$$W_a = 2(\sigma_1^p \sigma_2^p)^{1/2} + 2(\sigma_1^d \sigma_2^d)^{1/2}, \quad (1)$$

где σ_1^p и σ_2^p , σ_1^d и σ_2^d – полярные и дисперсионные составляющие удельной свободной поверхностной энергии связующего и волокна соответственно.

Для выяснения характера межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих адгезию углеволокна к ПС, мы определяли равновесные значения межфазной энергии в модельных системах полимер–полярная фаза (вода) и полимер–неполярная фаза (октан). Значения работы адгезии образцов ЭНФБ/ПАК к неполярной фазе (W_{dd}) и к полярной фазе (W_{pp}) рассчитывали по уравнениям:

$$W_{dd} = \sigma_S + \sigma_O - \sigma_{SO}, \quad (2)$$

$$W_{pp} = \sigma_S + \sigma_W - \sigma_{S(W)W}, \quad (3)$$

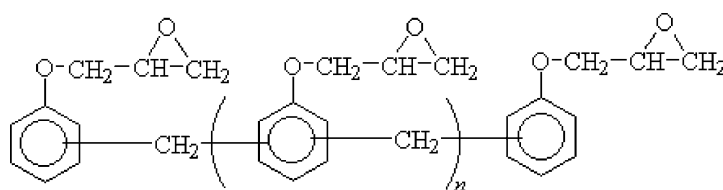


Рис. 1. Структура эпоксидного олигомера эпоксиноволачного связующего ЭНФБ

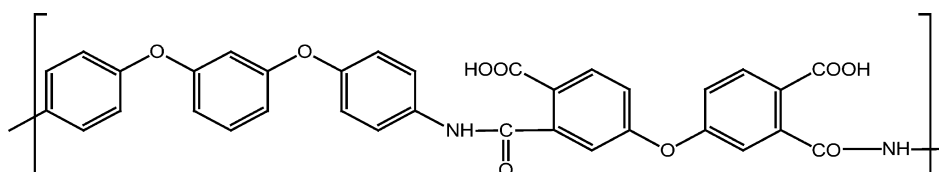


Рис. 2. Структура полиамидокислоты на основе резорцинового диамина и оксидифталевого диангирида

⁴ООО «Аргон», Россия; ⁵«Toray Industries, Inc.», Япония; ⁶ОНИИ «Технология», Россия; ⁷ООО «Суперпласт», Россия.

Т а б л и ц а 1

Поверхностное натяжение (σ_L), дисперсионная (σ_L^d) и полярная (σ_L^p) составляющие для тестовых жидкостей

Жидкость	σ_L^p , мДж/м ²	σ_L^d , мДж/м ²	σ_L , мДж/м ²
Вода (W)	50,8	21,8	72,6
Этиленгликоль (ЭГ)	19,0	29,3	48,3
Октан (O)	–	21,8	21,8

где σ_S – удельная свободная поверхностная энергия отвержденного связующего, σ_{SO} и $\sigma_{S(W)W}$ – равновесные значения межфазной энергии связующего на границе с октаном и с водой соответственно, σ_O и σ_W – поверхностное натяжение октана и воды соответственно.

Удельную свободную поверхностную энергию (σ_S) отвержденных пленок ЭНФБ с различным содержанием ПАК и образцов углеволокна⁸ определяли двухжидкостным методом [13], используя тестовые жидкости с известным значением поверхностного натяжения (табл. 1). Поверхностную энергию полимеров (σ_S), ее полярную (σ_S^p) и дисперсионную (σ_S^d) составляющие рассчитывали на основании измерений краевых углов натекания воды и этиленгликоля (рис. 3, а) на поверхности пленок связующих, нанесенных на твердый носитель (алюминиевую пластинку) с последующим отверждением, путем решения системы двух уравнений [11]:

$$\begin{cases} (1+\cos\theta_{L1})\sigma_{L1} = 2(\sigma_{L1}^d \sigma_S^d)^{1/2} + 2(\sigma_{L1}^p \sigma_S^p)^{1/2}, & (4) \\ (1+\cos\theta_{L2})\sigma_{L2} = 2(\sigma_{L2}^d \sigma_S^d)^{1/2} + 2(\sigma_{L2}^p \sigma_S^p)^{1/2}, & (5) \end{cases}$$

где θ_{L1} и θ_{L2} – краевые углы натекания тестовых жидкостей, σ_{L1}^p , σ_{L2}^p , σ_{L1}^d , σ_{L2}^d – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей; $\sigma_S = \sigma_S^p + \sigma_S^d$.

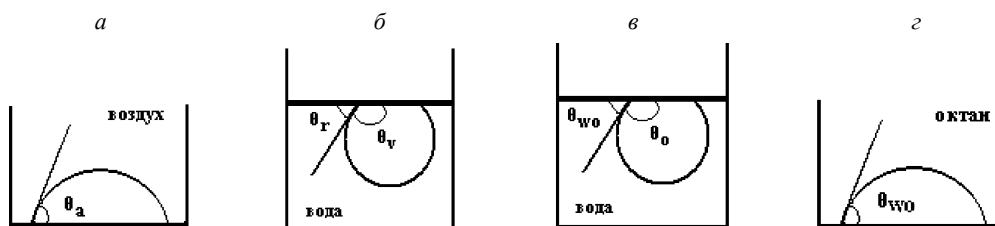


Рис. 3. Схема измерения краевых углов в условиях натекания (а), оттекания (б) и избирательного смачивания (в, г)

Поверхностное натяжение воды, этиленгликоля и октана определяли методом Вильгельми ($\Delta\sigma_L = \pm 0,5$ мДж/м²). Полярную и дисперсионную компоненты σ_L определяли по краевым углам натекания тестовых жидкостей на тефлоне-4 ($\sigma_S = 18$ мДж/м² [1]) по уравнению Джирифалко–Гуда–Фоукса–Юнга [1, 2]. Полученные данные согласуются с литературными [14]. Погрешность при определении σ_S составила $\Delta\sigma_S = \pm(0,5-0,7)$ мДж/м².

Межфазную энергию отвержденных связующих, уравновешенных с водой, на границе с водой $\sigma_{S(W)W}$ определяли по методике Рукенштейна [3], которая заключается в следующем. Пленки отвержденных образцов ЭНФБ с различным содержанием ПАК, нанесенные на алюминиевые пластинки, выдерживали в течение суток в воде, затем измеряли краевые углы капель октана (θ_O) и пузырьков воздуха (θ_V), подведенных к поверхности образцов, погруженных в воду (рис. 3, б, в). Расчет $\sigma_{S(W)W}$ проводили по уравнению:

$$\sigma_{S(W)W} = \{(\sigma_{SW}^p)^{1/2} - (\sigma_W^p)^{1/2}\}^2 + \{(\sigma_{SW}^d)^{1/2} - (\sigma_W^d)^{1/2}\}^2, \quad (6)$$

где σ_{SW}^p и σ_{SW}^d – полярная и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной энергии полимеров, уравновешенных с водой. Для расчета σ_{SW}^p и σ_{SW}^d использовали уравнение

$$\sigma_{SW}^p = (\sigma_W - \sigma_O - \sigma_{OW} \cos \theta_O)^2 / 4\sigma_W^p,$$

где $\sigma_{OW} = 50,8$ мДж/м² – межфазное натяжение на границе октан–вода [3,14], σ_W и σ_O – поверхностное натяжение воды и октана соответственно и уравнение

$$\sigma_{SW}^d = (\sigma_{OW} \cos \theta_O - \sigma_W \theta_{OV} + \sigma_O)^2 / 4\sigma_O.$$

Для определения межфазной энергии полимеров, уравновешенных с октаном, на границе с октаном σ_{SO} , образцы выдерживали в течение суток в октане и измеряли краевые углы капель воды (θ_{WO}), нанесенных

⁸краевые углы тестовых жидкостей определяли по фотографиям мениска, полученным на оптическом микроскопе «Olympus BX51» при увеличении 200х.

на поверхность образцов, находящихся в октане (рис. 3, з). Значения σ_{SO} рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{SO} = \sigma_{SO}^d + \sigma_{SO}^p + \sigma_O - 2(\sigma_{SO}^d \sigma_O)^{1/2}, \quad (7)$$

где полярная составляющая межфазной энергии полимера, насыщенного октаном, на границе с октаном

$$\sigma_{SO}^p = (\sigma_{OW} \cdot \cos \theta_{WO} + \sigma_W - \sigma_O)^2 / 4\sigma_W^p,$$

$$\sigma_{SO}^d \approx \sigma_S^d [3].$$

Адгезионные характеристики модифицированного ЭНФБ во многом определяются химическими реакциями в системе ЭНФБ–ПАК при отверждении, механизм и полнота протекания которых могут зависеть от содержания модификатора [15]. Для изучения этих химических процессов использовали метод высокотемпературной ИК-Фурье-спектроскопии. Смесь ЭНФБ–ПАК наносили на подложки из кристаллического Si, прозрачного в ИК-области, и высушивали на воздухе до образования пленки. Затем образец помещали в высокотемпературную ячейку ИК-Фурье спектрометра «IFS 66v/s» («Bruker») и ступенчато нагревали до 200°C с шагом 20°C, термостатируя образец по достижении заданной температуры в течение 30 мин с одновременной регистрацией ИК-спектра в режиме пропускания в области 400–4000 см⁻¹. Информацию о механизме и полноте отверждения в системе ЭНФБ–ПАК получали путем анализа термокинетических зависимостей изменения оптической плотности выбранных полос поглощения от температуры нагрева образца. Для анализа особенностей протекания реакции соотверждения на поверхности образцы ЭНФБ–ПАК наносили на алюминиевые подложки, отверждали при 160°C в течение 6 ч и регистрировали ИК-спектры в режиме на отражение в области 600–4000 см⁻¹. Степень раскрытия эпоксидных групп ЭНФБ оценивали по уменьшению оптической плотности полосы поглощения при 912 см⁻¹, принимая исходное содержание эпоксидных групп за 100%.

Химические процессы, происходящие на межфазной границе «волокно–связующее» при отверждении, могут приводить к изменению фазового состава в системе ЭНФБ–ПАК, который является важным

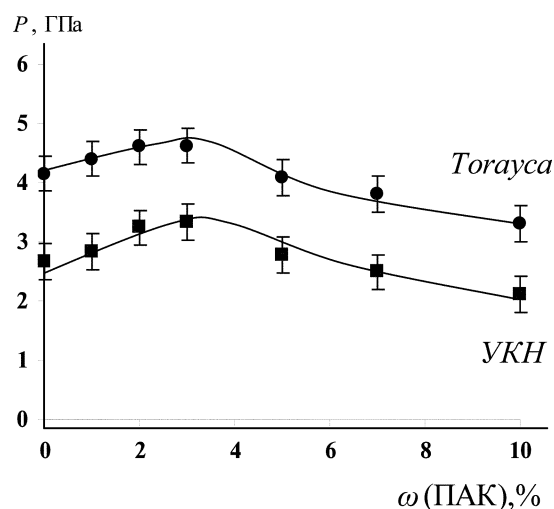


Рис. 4. Зависимость прочности микропластиков на разрыв от содержания ПАК в ЭНФБ: 1 – Torayca; 2 – УКН

фактором при обеспечении адгезии связующего к волокну [1]. Поэтому в работе методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована структурно-морфологическая организация поверхности отвержденных образцов ЭНФБ–ПАК.⁹

Зависимость прочности микропластиков на разрыв от содержания (ω) ПАК в связующем имеет экстремальный характер с максимумом при ω = 3% (рис. 4). Максимальное увеличение прочности микропластика при введении ПАК в ЭНФБ составляет 8 и 40% при использовании «Torayca» и «УКН» соответственно. Микропластики на основе «Torayca» характеризуются большими значениями P (в среднем на 60%) по сравнению с микропластиками на основе «УКН». Такое различие в прочности микропластиков обусловлено различной прочностью углеволокна: для «Torayca»¹⁰ и «УКН»¹¹ значение P составляет 4,9 и 3,2 ГПа соответственно. Поскольку P отражает силу межмолекулярных взаимодействий в углеволокне, а удельная свободная поверхностная энергия σ_S – меру нескомпенсированности этих взаимодействий на границе раздела, для объяснения различий в прочности двух образцов углеволокна мы определили для них значения σ_S . По сравнению с «УКН» «Torayca» характеризуется большим значением σ_S за счет большего значения полярной составляющей (табл. 2). Значения σ_S , а также ее полярной и дисперсионной составляющих для «УКН» хорошо согласуются с литературными данными для углеволокна M40 [16]. Известно, что углеволокно часто подвергают предвари-

⁹Исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «JSM-6490 LV» («Jeol»), ¹⁰«Toray Industries, Inc.», Япония; ¹¹ООО «Аргон», Россия.

Т а б л и ц а 2

Зависимость удельной свободной поверхностной энергии углеволокна (σ_S), ее дисперсионной (σ_S^d) и полярной (σ_S^p) составляющих от времени контакта с растворителем (t); $[\sigma] = \text{мДж/м}^2$

t , мин	УКН			Torayca		
	σ_S^d	σ_S^p	σ_S	σ_S^d	σ_S^p	σ_S
0	7	38	44	9	43	52
10	6	39	45	7	45	52
40	6	38	44	7	38	45
120	6	38	44	9	29	38

тельной окислительной обработке или аппретированию [17]. Об этом свидетельствуют достаточно высокие значения σ_S^p обоих типов углеволокна (табл. 2). Для выяснения причин различия энергетических характеристик поверхности волокон была изучена зависимость σ_S образцов волокон «УКН» и «Torayca» от времени выдерживания в системе растворителей (ацетон–этанол–ДМФА). Из табл. 2 видно, что при увеличении времени контакта с системой (ацетон–этанол–ДМФА) значение σ_S для «Torayca» уменьшается за счет уменьшения σ_S^p , а значение σ_S для «УКН» остается постоянным. Таким образом, различие в значениях σ_S «УКН» и «Torayca» обусловлено наличием аппрета на поверхности последнего. Независимо от марки углеволокна максимальное значение прочности микропластиков обеспечивается при содержании в ЭНФБ 3% ПАК (рис. 4). Для выяснения факторов, обеспечивающих максимальную прочность микропластиков при

3%-м содержании ПАК в ЭНФБ независимо от типа углеволокна, методами ИК-Фурье-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и смачивания была исследована система ЭНФБ–ПАК при разном содержании модификатора.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии показано, что в зависимости от содержания модификатора в ЭНФБ реакция отверждения связующего протекает по-разному. При $\omega_{\text{ПАК}} < 5\%$ проходит соотверждение ЭНФБ и ПАК по амидным группам ПАК (рис. 5, а), причем 3%-му содержанию ПАК в ЭНФБ соответствует максимальная степень раскрытия эпоксидных групп ЭНФБ при отверждении (табл. 3). При $\omega_{\text{ПАК}} \geq 5\%$ соотверждение проходит с участием и амидных, и карбоксильных групп ПАК (рис. 5, б) с образованием трехмерной сетки сложной структуры [15]. При этом с увеличением содержания ПАК в смеси реакция имидизации ПАК (рис. 6) доминирует над реакцией соотверждения.

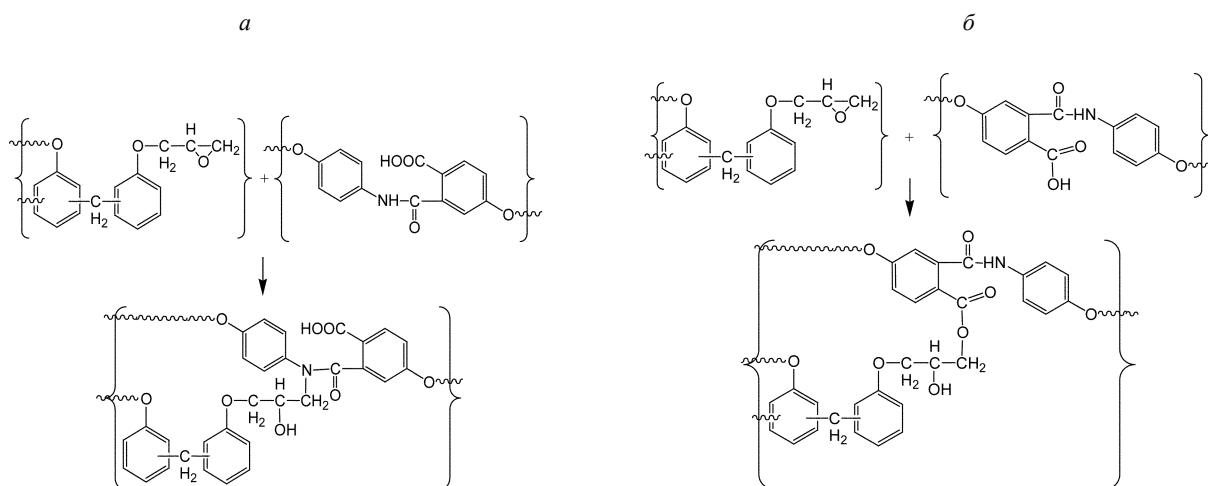


Рис. 5. Схемы реакции соотверждения эпоксиолигомера (EP OH) и полиамидокислоты: по амидному (а), кислотному (б) механизмам

Т а б л и ц а 3

Влияние содержания ПАК на степень раскрытия эпоксидных групп (ϕ) в системе ЭНФБ-ПАК на поверхности образца при соответствии

$\omega_{\text{ПАК}}, \%$	0-1	2	3	5	7-10
$\phi, \%$	7	46	60	45	7

Исследования структурно-морфологической организации системы ЭНФБ-ПАК методом СЭМ показали, что имидизация ПАК приводит к фазовому разделению в системе: при $\omega_{\text{ПАК}} \approx 3\%$ смесь ЭНФБ-ПАК гомогенна (рис. 7, а), при $\omega_{\text{ПАК}} \geq 5\%$ – гетерогенна и неоднородна (рис. 7, б).

Зависимость значения работы адгезии отвержденных образцов ЭНФБ-ПАК к модельным жидкостям (W_{dd} и W_{pp}) и углеволокну (W_a) от содержания ПАК так же, как и зависимость прочности микропластиков на разрыв $P = f(\omega_{\text{ПАК}})$, имеет экстремальный характер с максимумом при $\omega_{\text{ПАК}} = 3\%$ (табл. 4). Корреляция зависимостей $W = f(\omega_{\text{ПАК}})$ и $P = f(\omega_{\text{ПАК}})$ указывает на то, что в обеспечении адгезии связующего к углеволокну участвуют как полярные, так и дисперсионные межмолекулярные взаимодействия (рис. 8). Уве-

личение значения W_{dd} в указанном интервале $\omega_{\text{ПАК}}$, в соответствии с данными ИК-Фурье-спектроскопии, обусловлено расходом полярных групп ЭНФБ при отверждении. Увеличение W_{pp} может быть связано с хемосорбцией ПАК на полярных группах поверхности углеволокну. Для подтверждения этого предположения требуются дополнительные исследования. Таким образом, максимальное значение прочности микропластиков соответствует максимальному содержанию ПАК в связующем до области фазового разделения в системе ЭНФБ-ПАК при отверждении.

Количественных критериев прогноза прочностных свойств ПКМ в настоящее время пока не выработано. Одним из путей решения этой проблемы может быть сопоставление работы адгезии ПС к волокну (W_a) с работой когезии ($W_k = 2\sigma_s$) компонентов ПКМ (волокна и связующего). Поскольку эти величины определяются энергией межмолекулярного взаимодействия внутри фазы (W_k) и между двумя фазами (W_a), такое сопоставление позволяет прогнозировать механизм разрыва ПКМ: когезионный ($W_k < W_a$, разрыв внутри одной из фаз) или адгезионный ($W_a < W_k$, разрыв в области зоны адгезионного контакта). Сопоставление максимальных значений работы адге-

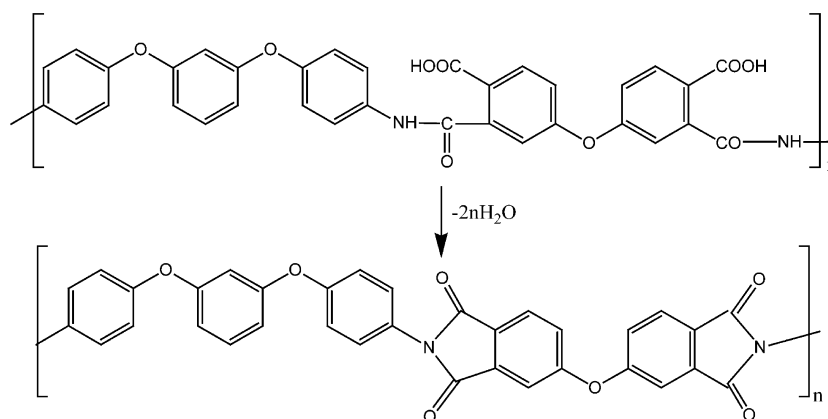


Рис. 6. Схема реакции имидизации (циклодегидратации) ПАК

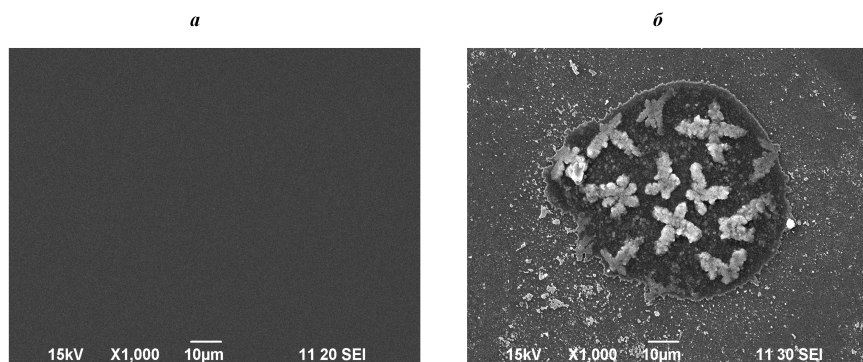


Рис. 7. Электронные микрофотографии отвержденных образцов ЭНФБ при содержании ПАК 3% (а) и 5% (б)

Таблица 4

Энергетические характеристики поверхностей отвержденных образцов ЭНФБ-ПАК на различных межфазных границах; $[\sigma] = \text{мДж/м}^2$, индексы d и p относятся к дисперсионным и полярным компонентам σ , W и O – к фазам (вода, октан)

$\omega_{\text{ПАК}}, \%$	σ	σ^d_s	σ^p_s	$\sigma_{S(W)W}$	$\sigma^d_{S(W)W}$	$\sigma^p_{S(W)W}$	σ^p_{SO}	σ_{SO}
0	34	19	13	14	39	14	2	2
0,1	32	18	14	14	39	14	2	2
0,5	34	21	13	9	39	20	2	2
1	35	19	16	5	19	23	2	2
2	37	15	22	4	18	27	2	3
3	37	13	24	1	27	39	1	2
5	34	14	20	7	25	20	2	3
7	33	18	15	9	30	17	2	3
10	31	14	17	8	27	19	3	4

Таблица 5

Зависимость работы адгезии ЭНФБ к модельным жидкостям (W_{dd} и W_{pp}), углеволокну «УКН» (W_a) и работы когезии связующего (W_k) от содержания ПАК; $[W] = \text{мДж/м}^2$

$\omega_{\text{ПАК}}, \%$	0	0,1	0,5	1	2	3	5	7	10
W_{dd}	51	52	54	55	56	57	53	52	49
W_{pp}	91	90	97	102	106	109	100	96	95
W_a	65	66	66	70	76	78	73	68	69
W_k	68	64	68	70	74	74	68	66	62

зии волокна к связующему (W_a) с работой когезии углеволокна ($W_k = 80 \text{ мДж/м}^2$ и 104 мДж/м^2 для «УКН» и «Torayca» соответственно)¹² и максимальной W_k связующего (табл. 5) показывает, что в случае «УКН» вклад прочностных характеристик армирующего элемента в прочность микропластика полностью реализован. Это означает, что для «УКН» определен состав связующего, обеспечивающий максимальную прочность микропластика. Усиление адгезии связующего к волокну (например, при использовании другого модификатора) в данном случае может привести к потере прочности микропластика в связи с разрывом по когезионному механизму [6]. Для обеспечения максимального вклада прочностных характеристик углеволокна «Torayca» в прочность микропластика необходим дальнейший поиск состава связующего, обеспечивающего лучшую адгезию к волокну, чем ЭНФБ, модифицированная 3% ПАК, и имеющего большую собственную работу когезии.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Показана взаимосвязь энергетических характеристик границы «волокно–связующее» и прочности на

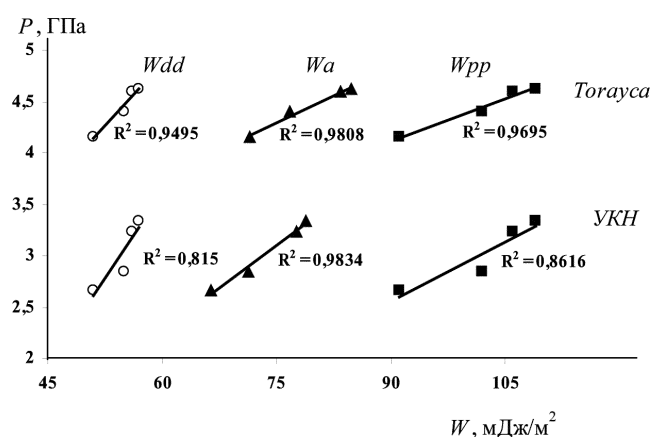


Рис. 8. Зависимость прочности на разрыв микропластиков на основе углеволокна «УКН» и «Torayca» от работы адгезии

¹²В соответствии с методикой изготовления микропластиков, для расчета W_k использованы значения σ_s при $t = 10$ мин (табл. 2).

разрыв микропластиков на основе углеволокна. Определено содержание модификатора в ПС, обеспечивающее максимальную адгезию к углеволокну и соответственно прочность микропластиков на разрыв ($\omega_{\text{ПАК}} = 3\%$). Методами СЭМ и ИК-Фурье-спектроскопии показано, что оно соответствует максимальному содержанию ПАК в ЭНФБ до области фазового разделения и обеспечивает максимальную степень

участия амидогрупп ПАК в раскрытии эпоксидных групп ЭНФБ при отверждении. Корреляция значений работы адгезии ПС к модельным жидкостям с работой адгезии ПС к углеволокну и прочностью микропластиков на разрыв демонстрирует возможность использования метода смачивания для прогноза прочностных характеристик ПКМ и оптимизации выбора полимерных связующих.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-08-01303а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976.
2. Vojtechovska J., Kvitek L. // Acta Univ. Palacki. Olomuc. Chemica. 2005. **44**. P. 25.
3. Ruckenstein E., Lee S.H. // J. Coll. Int. Sci. 1987. **120**. P. 153.
4. Ruckenstein E., Gourisankar S.V. // J. Coll. Int. Sci. 1985. **107**. P. 488.
5. Park S.-J., Lee H.-Y., Han M., Hong S.-K. // J. Coll. Int. Sci. 2004. **270**. P. 288.
6. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.К., Куперман А.М., Симонов-Емельянов И.Д., Халиулин В.И., Бунаков В.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб., 2008.
7. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы СПб., 2008.
8. Echigo I., Iwaya Y., Okamoto S. // Macromolecules. 1995. **28**. P. 3000.
9. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Берлин А.А. // Рос. хим. ж. 2001. **45**. № 2. С. 56.
10. Яблокова М.Ю., Карзов И.М., Шапагин А.В., Алентьев А.Ю. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей XV Всерос. конф. Йошкар-Ола, 2008. **1**. С. 203.
11. ISO 10618: 2004(E) Carbon fibre – Determination properties of resin-impregnated yarn.
12. Семенова Е. А. Основы моделирования и диагностики антенных устройств бортовых комплексов. СПб., 2003.
13. Kaelble D.H. // J. Adhesion. 1970. **2**. P. 66.
14. Lee L.H. // Langmuir. 1996. **12**. P. 1681.
15. Костина Ю.В., Бондаренко Г.Н., Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю., Москвичева М.В. / Тез. докл. IV Всерос. конф. «Физикохимия процессов переработки полимеров». Иваново, 5–8 окт. 2009. С. 45.
16. Donnet J., Dhimi T., Dong S., Brendle M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. **20**. P. 269.
17. Симамура С., Синдо А., Коцука К., Сутияма Н., Сато Т., Ито Е., Икзгами К., Ямада К., Сакамато А., Ватанабэ Е., Такэда Х., Исикава Т., Сасаки В., Абэ Я. Углеродные волокна. М., 1987.

Поступила в редакцию 25.02.10

THE INFLUENCE OF «FIBRE–MATRIX» INTERFACE ENERGETIC CHARACTERISTICS ON THE POLYMER COMPOSITE STRENGTH

I.M. Karzov, A.Yu. Alentiev, Yu.G. Bogdanova, Yu.V. Kostina, A.V. Shapagin

(Division of Colloid Chemistry)

A correlation between energy characteristics of interfaces «fibre - polymer connective» and tensile strength of polymer composite materials (PCM) was demonstrated by the example of microplastics. A new approach for express prediction strength properties of PCM based on determination of adhesive characteristics of polymer connective in the model systems by wetting method was proposed and experimentally confirmed.

Key words: *wetting method, microplastics, polymer composite materials, tensile strength, prediction of strength properties, adhesion work.*

Сведения об авторах: Карзов Илья Михайлович – аспирант химического факультета МГУ (ilykar@gmail.com); Алентьев Александр Юрьевич – профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, докт. хим. наук; Богданова Юлия Геннадиевна – ст. науч. сотр. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Костина Юлия Вадимовна – ст. науч. сотр. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, канд. хим. наук; Шапагин Алексей Викторович – ст. науч. сотр. ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, канд. хим. наук.