



(51) МПК  
*G01N 19/04* (2006.01)  
*C09J 5/06* (2006.01)  
*G01N 1/44* (2006.01)  
*G01N 1/28* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*G01N 19/04* (2022.08); *C09J 5/06* (2022.08); *G01N 1/44* (2022.08); *G01N 1/28* (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2021138073, 21.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.12.2021

Дата регистрации:  
20.02.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.12.2021

(45) Опубликовано: 20.02.2023 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1,  
 МГТУ им. Н.Э. Баумана, ЦИС для ЦНТИ,  
 Амелина Ксения Евгеньевна

(72) Автор(ы):

Нелюб Владимир Александрович (RU),  
 Полежаев Александр Владимирович (RU),  
 Кирейнов Алексей Валерьевич (RU),  
 Солодилов Виталий Игоревич (RU),  
 Петрова Туяра Валерьевна (RU),  
 Горбаткина Юлия Александровна (RU),  
 Бородулин Алексей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
 учреждение высшего образования  
 "Московский государственный технический  
 университет имени Н.Э.  
 Баумана"(национальный исследовательский  
 университет) (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: TIAN Q. et al., Optimization of  
 thermal remendability of epoxy via blending,  
 Polymer, 2010, Vol. 51, N 8, pp. 1779-1785. RU  
 2683106 C1, 26.03.2019. RU 2682109 C1,  
 14.03.2019. SU 1783386 A1, 23.12.1992. JP  
 H0436332 B2, 15.06.1992.

(54) СПОСОБ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области самовосстанавливающихся термореактивных материалов и может быть использовано для оценки степени самовосстановления полимерных матриц, используемых при изготовлении армированных пластиков. Способ оценки степени самовосстановления клеевых соединений включает измерение механических характеристик до и после термообработки, которая инициирует самовосстановление образца после разрушения, и определение степени самовосстановления по отношению значения характеристик образца после термообработки к значению характеристик исходного образца. Для этого связующее заливают алюминиевые чашечки со стальной

проволокой посередине, отверждая и на первом испытании стальное волокно не полностью выдергивают из слоя матрицы. При этом определяют максимальную разрушающую силу системы «полимер – волокно». На втором испытании полностью разрушают адгезионное соединение образцов после термообработки и самовосстановления. Рассчитывают адгезионную прочность для каждого испытанного образца до и после термообработки. Степень самовосстановления рассчитывают по отношению адгезионной прочности образца после самовосстановления к прочности исходного образца. Изобретение позволяет уменьшить затраты на изготовление и упростить получение

опытных образцов из связующих с эффектом самовосстановления, определить прочность на границе раздела «полимер с эффектом

самовосстановления - стальное волокно». 3 ил., 2 табл.

RU 2790415 C1

RU 2790415 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*G01N 19/04* (2006.01)  
*C09J 5/06* (2006.01)  
*G01N 1/44* (2006.01)  
*G01N 1/28* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*G01N 19/04 (2022.08); C09J 5/06 (2022.08); G01N 1/44 (2022.08); G01N 1/28 (2022.08)*(21)(22) Application: **2021138073, 21.12.2021**(24) Effective date for property rights:  
**21.12.2021**Registration date:  
**20.02.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **21.12.2021**(45) Date of publication: **20.02.2023** Bull. № 5

Mail address:

105005, Moskva, ul. 2-ya Baumanskaya, 5, str. 1,  
MGTU im. N.E. Baumana, TSIS dlya TSNTI,  
Amelina Kseniya Evgenevna

(72) Inventor(s):

**Nelyub Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Polezhaev Aleksandr Vladimirovich (RU),  
Kirejnov Aleksej Valerevich (RU),  
Solodilov Vitalij Igorevich (RU),  
Petrova Tuyara Valerevna (RU),  
Gorbatkina Yuliya Aleksandrovna (RU),  
Borodulin Aleksej Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
uchrezhdenie vysshego obrazovaniya  
"Moskovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij  
universitet imeni N.E. Baumana"(natsionalnyj  
issledovatel'skij universitet) (MGTU im. N.E.  
Baumana) (RU)**

(54) **METHOD FOR ASSESSING THE DEGREE OF SELF-RECOVERY OF ADHESIVE JOINTS**

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention relates to the field of self-recovering thermosetting materials and can be used to assess the degree of self-recovery of polymer matrices used in the manufacture of reinforced plastics. The method for assessing the degree of self-recovery of adhesive joints includes measuring the mechanical characteristics before and after heat treatment, which initiates self-recovery of the sample after destruction, and determining the degree of self-recovery in relation to the value of the characteristics of the sample after heat treatment to the value of the characteristics of the original sample. To do this, the binder is poured into aluminum cups with a steel wire in the middle, cured and at the first test, the steel fiber is not completely

pulled out of the matrix layer. At the same time, the maximum destructive force of the polymer-fiber system is determined. In the second test, the adhesive joint of the samples is completely destroyed after heat treatment and self-recovery. The adhesive strength is calculated for each tested sample before and after heat treatment. The degree of self-recovery is calculated in relation to the adhesive strength of the sample after self-recovery to the strength of the original sample.

EFFECT: invention makes it possible to reduce the cost of manufacturing and simplify the production of prototypes from binders with the effect of self-recovery, to determine the strength at the interface "polymer with the effect of self-recovery - steel fiber".

1 cl, 3 dwg, 2 tbl

## Область техники

Изобретение относится к области самовосстанавливающихся термореактивных материалов и может быть использовано для оценки степени самовосстановления полимерных матриц путем измерения адгезионной прочности до и после процесса самозалечивания.

## Уровень техники

Разрушение полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе термореактивного связующего происходит в результате образования микротрещин в его матрице или на границе раздела «полимер - волокно». В настоящее время широко исследуется новый подход для решения проблемы разрушения изделий из ПКМ - использование связующего, способного к «самозалечиванию». Одним из методов создания таких связующих - это включение в полимерную сетку реактопласта компонентов, образованных на основе механизма термообратимой реакции Дильса-Альдера (ДА). Устранение дефектов (микротрещин) в изделии достигается за счет последовательных этапов нагрева, которые инициируют обратную (100-130°C) и прямую реакцию ДА (40-80°C). Для оценки степени самовосстановления таких материалов используют качественные и количественные методы.

Известен способ визуального сравнения степени самовосстановления поврежденных образцов (Tian Q., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q. A thermally remendable epoxy resin // Journal of Materials Chemistry. - 2009. - Vol. 19, N 9. - P. 1289-1296.). Способ заключается в том, что на материал наносят поверхностные царапины с помощью тонкого лезвия или подвергают давлению для прорастания трещин. Затем оценивают дефекты, нанесенные на образцы, на электронном сканирующем микроскопе до и после термообработки.

Недостатком способа является отсутствие количественного критерия самовосстановления материала.

Известен способ с использованием монолитных образцов прямоугольного поперечного сечения со сквозным отверстием посередине (Tian Q., Rong M.Z., Zhang M.Q, Yuan Y.C. Optimization of thermal remendability of epoxy via blending // Polymer. - 2010. - Vol. 51, N 8. - P. 1779-1785.)). На противоположных сторонах отверстия наносят надрезы для инициирования трещины. Затем прикладывают сжимающую нагрузку, при которой трещины растут вдоль оси образца. Перед измерениями на образцы ставят боковой зажим для предотвращения полного разрушения образца и контроля длины роста трещины. После образцы подвергают термообработке с последующим измерением в соответствии с первичным испытанием. Степень «залечивания»  $\eta$  рассчитывают из отношения критического напряжения  $\sigma_{\text{healed}}$ , необходимого для распространения трещины на заданную длину в материале после самовосстановления, к напряжению  $\sigma_{\text{virgin}}$ , необходимому для распространения трещины на ту же длину в исходном материале.

Недостатком способа является достаточно высокая материалоемкость, что приводит к значительным затратам при оценке большего количества образцов для установления сходимости результатов. Недостатком также является трудоемкость изготовления и измерения образцов. Для сравнения соответствующих результатов значений напряжения и исключения большого разброса данных необходимо постоянно контролировать длину трещины.

## Раскрытие изобретения

Техническая задача изобретения состоит в разработке нового способа оценки степени самовосстановления полимерных связующих, получаемых для изготовления

самовосстанавливающихся материалов, путем измерения адгезионной прочности  $\tau$  в системе «полимерная матрица - стальное волокно».

Технический результат заключается в уменьшении затрат на изготовление опытных образцов из связующих с эффектом самовосстановления, упрощении получения опытных образцов (отсутствие дополнительной обработки образца, прорастивание трещины), возможность определения прочности на границе раздела «полимер с эффектом самовосстановления - стальное волокно».

Технический результат обеспечивается тем, что в способе оценки степени самовосстановления клеевых соединений измерение механических характеристик до и после термообработки, которая инициирует самовосстановление образца после разрушения, определяют степень самовосстановления по отношению значения характеристик образца после термообработки к значению характеристик исходного образца. При этом связующее заливают алюминиевые чашечки со стальной проволокой посередине. Далее связующее отверждают. На первом испытании волокно не полностью выдергивают из слоя матрицы, при этом определяют максимальную разрушающую силу  $F_{\max}$  системы «полимер - волокно». На втором испытании полностью разрушают адгезионное соединение «полимер-волокно» после термообработки (самовосстановления). Адгезионную прочность  $\tau$  для каждого испытанного  $i$ -ого образца до и после термообработки рассчитывают по формуле  $\tau_i = F_i / S_i$ , где  $F_i$  - сила, необходимая для разрушения адгезионного слоя,  $S_i$  - площадь адгезионного соединения (площадь склейки):  $S_i = \pi \cdot d_i \cdot l_i$ , где  $d_i$  - диаметр волокна (проволоки),  $l_i$  - длина адгезионного соединения. Степень самовосстановления  $\eta$  рассчитывают по отношению адгезионной прочности образца после самовосстановления к прочности исходного образца при выбранном значении площади склейки.

Перечень фигур

На фиг. 1 показана схема образца, используемого для определения адгезионной прочности соединений полимеров с волокнами диаметром  $d > 80$  мкм методом выдергивания (pull-out).

На фиг. 2 приведена зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от площади соединения  $S$  для системы ЭО + ТЭАТ (образец №1): 5 - исходный образец, 6 - после 1 часа, 7 - после термической обработки.

На фиг. 3 приведена зависимость адгезионной прочности  $\tau$  от площади соединения  $S$  для образца №4: 8 - исходный образец, 9 - после термической обработки.

35 Осуществление изобретения

Усилие  $F$ , необходимое для вырывания стального волокна из слоя матрицы, измеряют в два этапа. На первом этапе стальное волокно не полностью выдергивают из слоя матрицы и определяют максимальную разрушающую силу  $F_{\max}$  системы «полимер - волокно». На втором этапе полностью разрушают адгезионное соединение образцов после термообработки (самовосстановления).

Образцы для данного изобретения представляют собой алюминиевые чашечки со стальным волокном посередине (фиг. 1). Способ может быть распространен на толстые ( $d > 80$  мкм) минеральные (например, базальтовые, стеклянные, борные) волокна.

Позиции на фиг. 1: 1 - волокно, 2 - полимер, 3 - алюминиевая чашечка, 4 - приспособление для приготовления образцов. В алюминиевые чашечки заливают разное количество связующего для изменения площади соединений, чтобы получить зависимость адгезионной прочности от площади склейки. Полученный диапазон площадей делится на интервалы  $\Delta S = 0,1 \text{ мм}^2$ . Для рассчитанных интервалов проводят

усреднение адгезионной прочности. Для измерения в одной форме (фиг. 1 (4)) можно изготовить 48-50 шт. образцов, используя при этом 7 - 10 г связующего. [Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. - М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018. - 216 с.], [Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер - волокно. М.: Химия, 1987. - 192 с.]

Реализацию способа рассмотрим на примере трех связующих без эффекта самовосстановления с разной адгезионной прочностью и двух самовосстанавливающихся связующих на основе реакции Дильса-Альдера (ДА). Образцы №1, 2, 3 - связующие без эффекта самовосстановления с сильной, средней и слабой адгезионной прочностью, соответственно. Образцы №4, 5 - связующие с эффектом самовосстановления. Масса каждого образца связующего для изготовления 50 штук адгезионных соединений составляло около 10 г.

Первые три «контрольных» образца были изготовлены на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (ЭО). Первый состав отверждали триэтаноламинтитанатом (ТЭАТ), второй - изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (и-МТГФА) и ускорителем 2-метилимидазолом (2-МИ), третий - 2-МИ.

В состав первого самовосстанавливающегося связующего входили следующие компоненты: фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ), бисмалеимид (БМИ), и-МТГФА, 2-МИ. Второй состав самовосстанавливающегося связующего включал такие компоненты как: диглицидилфурфуриламид (ДФФА), ФГЭ, БМИ, и-МТГФА. [Tian Q., Rong M.Z., Zhang M.Q., Yuan Y.C. Synthesis and characterization of epoxy with improved remendability based on Diels-Alder reaction // Polym. Int. - 2010. - Vol. 59, N 10. - P. 1339-1345].

Исходные компоненты, их соотношения и режимы отверждения приведены в таблице 1.

№ образца	Компоненты связующего	Соотношения компонентов, мас. %	Режим отверждения
1	ЭД-20+ТЭАТ	100:10	8 ч - 160°C
2	ЭД-20+и-МТГФА+2МИ	100:90:0,2	1) 2 ч - 90°C 2) 14 ч - 120°C
3	ЭД-20+ 2МИ	100:2	1) 4 ч - 55°C 2) 2 ч - 120°C
4	ФГЭ+БМИ+и-МТГФА+2МИ	100:90 (ФГЭ:МТГФА)	48 ч - 70°C
5	ФГЭ+ДФФА+БМИ+ и-МТГ-ФА	100:25 (ДФФА:ФГЭ)	24 ч - 70°C

Связующие без эффекта самовосстановления получали методом смешения всех компонентов при комнатной температуре. Для удаления пузырей воздуха проводили дегазацию в вакуумном термошкафу при нагреве 40°C в течение 5-10 мин. Затем заливали в адгезионные чашечки.

Связующие с эффектом самовосстановления готовили следующим образом: БМИ растворяли в ФГЭ (ФГЭ+ДФФА) при перемешивании в течение 5 минут без помощи растворителя (при 90°C). После добавили отвердитель МТГФА (и-МТГФА+2МИ) и перемешивали при 80°C в течение 10 минут. Полученное гомогенное связующее дегазировали при комнатной температуре и распределили по адгезионным формам.

Полученные образцы были отверждены согласно режимам отверждения, приведенным в таблице 1.

Таким образом, проявляется технический результат - упрощение получения опытных образцов (отсутствие дополнительной обработки образца, прорастивание трещины).

Измерения всех образцов проводили в три этапа. На первом этапе измеряли адгезионную прочность в системе полимер - волокно при выдерживании, при этом

проволоку до конца не извлекали. На втором этапе измерения проводили через один час после того, как образцы находились при комнатной температуре без приложения усилия. При этом определяли силу страгивания и силу скольжения. На третьем этапе проволоку полностью выдергивали из слоя адгезива после термообработки. Образцы без эффекта самовосстановления выдерживали до температуры выше температуры стеклования на 30°C. Прогрев выше температуры стеклования был сделан для релаксации остаточных напряжений и оценки ее влияния на вырыв волокна. Образцы с эффектом самовосстановления - по температуре самовосстановления.

После полного выдергивания волокна измеряли толщину адгезионного соединения с учетом толщины алюминиевой чашечки. По полученным диаграммам нагружения  $F - \Delta l$  определяли максимальную силу при которой происходит разрушение адгезионного соединения или силу страгивания и скольжения в зависимости от этапа испытания. По определенным значениям силы рассчитывали адгезионную прочность из отношения силы к площади склейки. Усредненные значения адгезионной прочности  $\tau$  для площадей  $S$  с интервалом 0,1 мм<sup>2</sup> использовались для построения кривых  $\tau - S$ .

Таким образом, проявляется технический результат - возможность определения прочности на границе раздела полимер с эффектом самовосстановления - стальное волокно.

На фиг. 2 приведена зависимость  $\tau - S$  для системы ЭО + ТЭАТ. Видно, что адгезионная прочность  $\tau$  исходных образцов снижается с увеличением площади соединения матрицы со стальной проволокой (фиг. 2, кривая 5). Эта зависимость связана с возникновением остаточных напряжений на границе раздела во время полимеризации. Как уже говорилось ранее, для определения влияния остаточных напряжений были проведены испытания после 1 часа выдержки образцов при комнатной температуре (фиг. 2, кривая 7). После температурной обработки выше температуры стеклования на 30°C значения остаточных напряжений мало меняются (фиг. 2, кривая 6). Такая зависимость наблюдалась также для образцов с низкой (образец №3) и средней адгезионной прочностью (образец №2). Для образцов на основе матрицы с эффектом самовосстановления адгезионная прочность после термической обработки возрастала (фиг. 3, кривая 8) в сравнении с исходными значениями  $\tau$  (фиг. 3, кривая 9). Полученные данные адгезионной прочности  $\tau$  для площади соединения 0,8 мм<sup>2</sup> приведены в таблице 2. Видно, что адгезионная прочность образцов №4 и №5 увеличивается относительно исходных значений. Степень самовосстановления для образца №4 составила 137 %, для образца 5-127%.

Таблица 2			
Адгезионная прочность образцов при площади соединения 0,8 мм <sup>2</sup>			
Номер образца	Средняя адгезионная прочность, МПа		
	Исходный	После 1 часа	После термической обработки
1	39,47	8,91	6,71
2	23,01	8,95	10,04
3	11,67	5,48	5,37
4	3,03	2,79	4,16
5	3,64	4,03	4,64

Таким образом, полученные результаты экспериментальной работы по определению степени самовосстановления матриц на основе связующих, включающих обратимые связи ДА, по значениям адгезионной прочности свидетельствуют о пригодности предлагаемого способа для практического применения.

Заявленный способ отличается от известных из «уровня техники» аналогов тем, что

для изготовления опытных образцов требуется меньшее количество связующего. Отвержденные образцы не требуют дополнительной обработки. В большинстве известных аналогов исследуют восстановление когезионно разрушенного материала, в заявленном способе определяется прочность на границе раздела полимер с эффектом самовосстановления - стальное волокно, что наиболее важно для связующих предназначенных для изготовления армированных пластиков.

(57) Формула изобретения

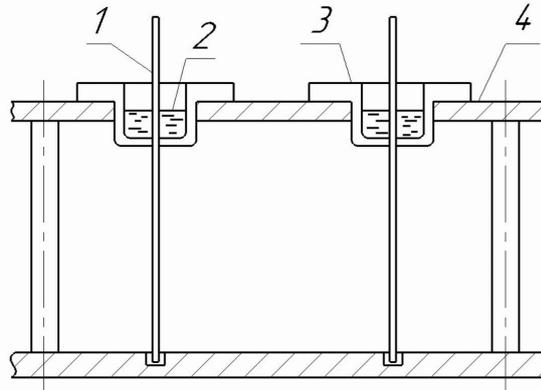
Способ оценки степени самовосстановления клеевых соединений, заключающийся в измерении механических характеристик до и после термообработки, которая инициирует самовосстановление образца после разрушения, определении степени самовосстановления по отношению значения характеристик образца после термообработки к значению характеристик исходного образца, отличающийся тем, что связующее заливают в алюминиевые чашечки со стальной проволокой посередине, отверждают и на первом испытании волокно не полностью выдергивают из слоя матрицы, при этом определяют максимальную разрушающую силу  $F_{\max}$  системы «полимер – волокно», на втором испытании полностью разрушают адгезионное соединение образцов после термообработки (самовосстановления), адгезионную прочность  $\tau$  для каждого испытанного  $i$ -го образца до и после термообработки рассчитывают по формуле  $\tau_i = F_i / S_i$ , где  $F_i$  – сила, необходимая для разрушения адгезионного слоя,  $S_i$  – площадь адгезионного соединения:  $S_i = \pi \cdot d_i \cdot l_i$ , где  $d_i$  – диаметр волокна (проволоки),  $l_i$  – длина адгезионного соединения; при этом степень самовосстановления  $\eta$  рассчитывают по отношению адгезионной прочности образца после самовосстановления к прочности исходного образца.

30

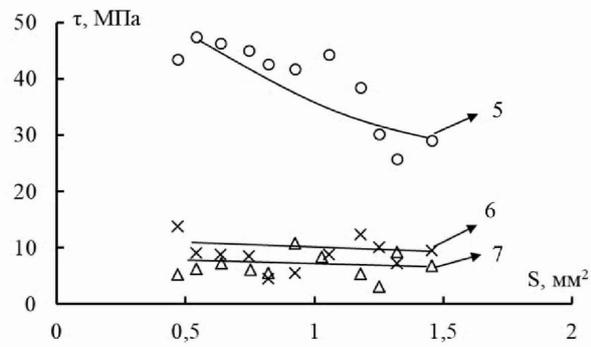
35

40

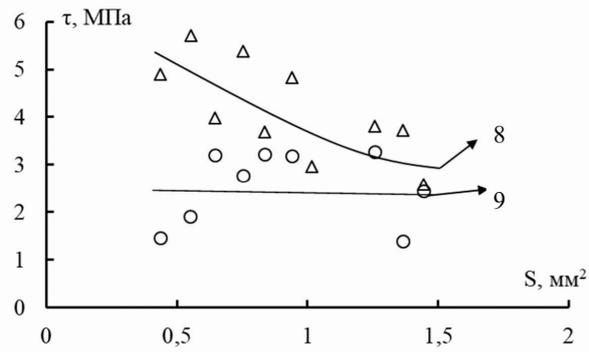
45



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3