

Петрова Туяра Валерьевна

**НИЗКОВЯЗКИЕ ЭПОКСИ-ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ
НАМОТОЧНЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва.

Научный руководитель:

Солодилов Виталий Игоревич

кандидат технических наук

Официальные оппоненты:

Демина Татьяна Сергеевна

доктор химических наук,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, старший научный сотрудник

Кондрашов Станислав Владимирович

доктор технических наук,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится «___» _____ 2024 г. в «_____» часов на заседании диссертационного совета 24.1.243.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ХФ РАН: <http://www.chph.ras.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 202_ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

24.1.243.01

кандидат химических наук

Татьяна Александровна Ладыгина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированные волокнами, обладают низким удельным весом, высокими упруго – прочностными характеристиками и стойкостью к коррозии. Благодаря сочетанию таких свойств, армированные пластики широко применяются для производства изделий в различных отраслях техники и подходят для создания разнообразных нетривиальных конструкций.

Наиболее распространенными связующими для производства армированных пластиков являются термореактивные композиции, обладающие высокими показателями прочности и хорошей технологичностью. Среди термореактивных связующих более широко используются композиции на основе эпоксидных смол. Однако для них характерна низкая трещиностойкость и сопротивляемость ударным воздействиям.

Как правило, увеличить трещино- и ударостойкость удается модифицированием эпоксидных матриц частицами разной природы, активными разбавителями, каучуками, термопластами и некоторыми другими менее распространенными способами (например, изменение химической структуры эпоксидных смол, создание взаимопроникающих полимерных сеток).

Наибольший эффект достигается при использовании термопластичных полимеров, которые повышают вязкость разрушения и ударостойкость армированных пластиков без значительного уменьшения температуры стеклования и модуля упругости. В качестве термопластичных модификаторов часто используют жесткоцепные теплостойкие полимеры: полисульфоны, полиэфиркетоны, полиэфирсульфоны и полиэфиримиды. Из этого класса полимеров наибольшую распространенность получили полисульфоны, которым характерна высокая прочность и термическая стабильность.

Введение в эпоксидное связующее термопластичных модификаторов приводит к значительному (до нескольких порядков) повышению вязкости полученных смесей в зависимости от концентрации полимера. Это ограничивает использование таких связующих для изготовления армированных пластиков традиционными технологиями. Уменьшить вязкость полимерных смесей можно, вводя в них летучие или активные разбавители. Применение летучих растворителей неизбежно вызывает повышение дефектности армированных пластиков и, как следствие, снижение физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик. Поэтому наиболее предпочтительнее

использование активных разбавителей. Однако при таком двойном модифицировании на стадии смешения всех компонентов может произойти неконтролируемое расслоение системы, что не позволит получить полимерные матрицы с заданной фазовой структурой, эффективно рассеивающей энергию растущей трещины. В связи с вышесказанным поиск активных разбавителей, которые полностью совместимы с эпокси-полимерными смесями является важной задачей в области создания материалов с высокой трещиностойкостью.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке принципов создания низковязких эпокси-полимерных связующих и армированных пластиков с повышенной трещиностойкостью.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать совместимость трехкомпонентных систем эпоксидный олигомер – полисульфон – фурфурилглицидиловый эфир;
2. Исследовать реологическое и реокинетическое поведение эпоксидного связующего, модифицированного термопластом и активным разбавителем;
3. Исследовать физико - механические свойства матриц на основе эпокси-полимерных связующих с активным разбавителем;
4. Изучить морфологию поверхности разрушения матриц для определения структуры гетерогенной системы и характера ее разрушения;
5. Исследовать физико-механические свойства армированных пластиков на основе гибридных матриц при разных видах напряженного состояния в условиях квазистатического и динамического нагружения;
6. Определить степень реализации трещиностойкости матрицы в армированном пластике в зависимости от полученных структур материала.

Научная новизна работы.

Разработано гибридное смесевое связующее на основе эпоксидного олигомера (ЭО), полисульфона (ПСФ), фурфурилглицидилового эфира (ФГЭ) с пониженной температурой переработки.

Установлено, что значительное (от 2-х до 4-х раз) повышение трещиностойкости гибридных матриц достигается при образовании протяженных структур, образованных фазой, обогащенной термопластом. При этом добавление ФГЭ сдвигает концентрационную область формирования протяженных структур в сторону большего содержания ПСФ.

Установлена корреляция трещиностойкостей гибридных матриц и армированных пластиков на их основе. Экспериментально доказано, что эффект

увеличения трещиностойкости гибридных матриц сохраняется и в армированных пластиках.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты имеют практическую значимость для создания изделий из полимерных композиционных материалов на основе низковязких гибридных смесевых связующих с направленным регулированием их конечной структуры, обеспечивающей повышенные значения трещиностойкости. Полученные гибридные связующие предназначены для изготовления армированных пластиков, которые используются как конструкционные материалы в машиностроении. Полученные данные и зависимости могут быть использованы при моделировании и прогнозировании свойств гибридных полимерных композиционных материалов.

Практическая значимость работы подтверждена патентом на изобретение №2756806 «Низковязкое эпоксидное связующее для армированных пластиков с высокой трещиностойкостью и теплостойкостью», 2021 г.

Методология и методы исследования. В работе применен комплекс методов исследований, включающих в себя полный цикл создания гибридных полимерных композиционных материалов на основе многокомпонентных матриц.

Совместимость компонентов для гибридных связующих определена методом оптической интерферометрии на диффузиометре ОДА-2 (ИФХиЭ РАН).

Реологические и реокинетические свойства смесевых композиций определены на реометре Anton Paar MCR 702 MultiDrive.

Для определения термохимических свойств связующего (температура стеклования и тепловой эффект процесса отверждения композиций) применяли дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch DSC 204 F1Phoenix.

Термомеханические свойства гибридных матриц определены на динамическом механическом анализаторе DMA 242 E Artemis Netzsch методом трехточечного изгиба балки.

Упруго-прочностные свойства модифицированных матриц исследованы на универсальных испытательных машинах. При растяжении определены значения прочности, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости на универсальной испытательной машине Zwick Z 100. Трещиностойкость гибридных матриц определена методом раскалывания двухконсольной балки на универсальной испытательной машине Instron 3365. Поверхности трещин, образовавшихся после разрушения образцов, исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Phenom ProX

с определением состава фаз матриц с помощью системы энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Однонаправленные композиты на основе гибридных матриц получены методом намотки. Для этого использовали две технологические схемы, разработанные ранее в ИХФ РАН: для низковязких связующих (вязкость 1 – 2 Па·с при 25 – 70 °С) и высоковязких (вязкость 3 – 5 Па·с при 80 – 120 °С) гибридных связующих. Качество изготовленных композитов контролировали путем определения содержания армирующих волокон и пористости расчетным методом и методом сжигания. Физико-механические характеристики армированных пластиков определялись на образцах в виде сегментов, вырезанных из намотанных колец. Испытания на сдвиг проводили в диапазоне скоростей нагружения от 10 мм/мин до 5,4 м/с методом изгиба короткой балки на универсальной испытательной машине Zwick Z 100 и пружинном копре КПС-2 (ФИЦ ХФ РАН). В результате рассчитаны прочности при сдвиге и энергии разрушения армированных пластиков. Для определения трещиностойкости использован метод расслоения двухконсольной балки в виде сегмента кольца с начальной трещиной, разработанный в ФИЦ ХФ РАН. В результате определен критерий роста трещины Гриффитса при действии нормальных напряжениях. Так же, как и для матриц исследована морфология поверхности трещин и сопоставлена с аналогичными исследованиями для гибридных матриц. Полученные данные сопоставлены с аналогичными значениями, полученными для гибридных матриц, и определена степень реализации свойств матриц в армированных пластиках.

Положения, выносимые на защиту:

1. Реологические и реокинетические исследования эпокси-полисульфоновых смесей, модифицированных активным разбавителем. Выбор оптимальных технологических параметров переработки модифицированных эпокси-полисульфоновых связующих.

2. Определение термохимических и физико-механических характеристик эпокси-полисульфоновых матриц, модифицированных фурфурилглицидиловым эфиром.

3. Исследование трещино- и ударостойкости стекло- и углепластиков на основе гибридных матриц.

4. Влияние конечной фазовой структуры на трещиностойкость гибридных матриц и армированных пластиков на их основе.

5. Сравнение трещиностойкости гибридных матриц и трещиностойкости армированных пластиков на их основе.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена соблюдением соответствующих методик, использованием современных методов исследования и анализом точности измерений. Обоснованность применения методик и результатов работы подтверждается анализом литературных источников в области полимерных композиционных материалов. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах полимерных композиционных материалов. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов.

Диссертационная работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) №20-33-90311.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в планировании экспериментов, изготовлении экспериментальных образцов и их испытаниях, обработке и анализе экспериментальных данных, обсуждении результатов и формулировке выводов, а также написании научных работ. Лично автором были выполнены исследования термохимических и физико-механических свойств гибридных матриц и армированных пластиков, морфологии поверхности разрушения матриц и армированных пластиков на их основе.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 1 патент, 8 тезисов докладов.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы были представлены на научных конференциях: XXI – XXIII Научные конференции отдела полимеров и композиционных материалов «Полимеры» (г. Москва, 2020, 2021, 2022 г.), Второй международный форум по композитам «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии» (г. Москва, 2019 г.), 5-я Международная научно-техническая конференция «Живучесть и конструкционное материаловедение» (г. Москва, 2020 г.), XXII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2021 г.), XXX Симпозиум по реологии (г. Тверь, 2021 г.), V международная научная конференция «Новые материалы и технологии в

условиях Арктики» (г. Якутск, 2022 г.), XXXIV Симпозиум «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2022 г.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и использованной литературы. Работа изложена на 153 страницах, содержит 30 формул, 22 таблиц, 51 рисунков, 130 цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены теории разрушения армированных пластиков, способы повышения устойчивости к распространению трещин полимерных матриц и армированных пластиков на их основе, а также механизмы их разрушения. Определены наиболее эффективные способы увеличения трещиностойкости полимерных матриц и армированных пластиков. Отмечены особенности переработки смесевых гибридных связующих.

Во второй главе приведены характеристики используемых материалов, способов изготовления образцов матриц, армированных пластиков и методов их испытаний.

В качестве материалов для связующего использованы: эпоксидиановый олигомер (диглицидиловый эфир бисфенола А) CHS EPOXY 520 (ЭО), термопласт полисульфон ПСК-1 (ПСФ), активный разбавитель фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ), отвердители триэтаноламинтитанат (ТЭАТ) и изо - метилтетрагидрофталевоый ангидрид (изо-МТГФА), ускоритель 2 - метилимидазол (2-МИ). Однонаправленные стеклопластики (СП) получали намоткой стеклянного ровинга РВМПН 10-400-80, углепластики (УП) – углеродного ровинга ТОНОТЕНАХ 12К, НТС45. Содержание исходных компонентов в связующих показано в Таблице 1 и Таблице 2.

Таблица 1 – Содержание компонентов в полимерной смеси относительно массы эпоксидного олигомера, отверждаемого ТЭАТ

Обозначение смеси, содержащей ПСФ и ФГЭ	Содержание компонентов от массы ЭО, мас. %			
	ЭО	ПСФ	ФГЭ	ТЭАТ
П0/Ф0	100	-	-	10
П20/Ф0	100	20	-	10
П20/Ф20	100	20	20	12
П20/Ф10	100	20	10	11
П15/Ф20	100	15	20	12

Таблица 2 – Содержание компонентов в полимерной смеси относительно массы эпоксидного олигомера, отверждаемого изо-МТГФА

Обозначение смеси, содержащей ПСФ и ФГЭ	Содержание компонентов от массы ЭО, мас. %				
	ЭО	изо-МТГФА	ПСФ	ФГЭ	2-МИ
П0/Ф0	100	90	-	-	0,2
П20/Ф0	100	90	38*	-	0,2
П20/Ф10	100	107	38*	19*	0,2
П20/Ф20	100	124	38*	38*	0,2
П30/Ф20	100	124	57*	38*	0,2

*19, 38, 57 мас. % ПСФ и ФГЭ в тексте условно обозначается как 10, 20, 30 мас. % соответственно.

Полимеризацию связующих и армированных пластиков на их основе, отверждаемых изо-МТГФА, проводили в течение 2 ч при 90 °С и 14 ч при 120 °С, отверждаемых ТЭАТ – 8 ч при 160 °С.

Комплексные экспериментальные исследования изготовленных образцов связующих, матриц и армированных пластиков выполнены в соответствии с методологией, описанной выше.

В третьей главе приведены исследования совместимости наиболее распространенных промышленных активных разбавителей и эпокси-полисульфоновых связующих. По результатам проведенных исследований выбран активный разбавитель фурфурилглицидиловый эфир для эпокси-полисульфоновых композиций. Исследование биполимерных смесей (ПСФ – ЭО; ФГЭ – ЭО; ПСФ – ФГЭ) методом интерферометрии показало, что компоненты связующего полностью совместимы на стадии приготовления смесей в диапазоне от 20 до 160 °С. При проведении взаимного растворения компонентов тройных систем ЭО+ПСФ+ФГЭ при 100 °С формируется гомогенная смесь.

Для определения технологических параметров переработки гибридных связующих проведены реологические и реокинетические исследования.

Изменение вязкости модифицированных эпокси-полисульфоновых систем при изменении температуры показана на Рисунке 1. Пунктирной линией обозначена предельная вязкость связующих при переработке намоткой. Видно, что для всех эпокси-полимерных связующих увеличение температуры значительно снижает их вязкость. Кривые $\eta - T$ для эпокси-полисульфоновых смесей при увеличении концентрации ФГЭ сдвигаются в область низких температур.

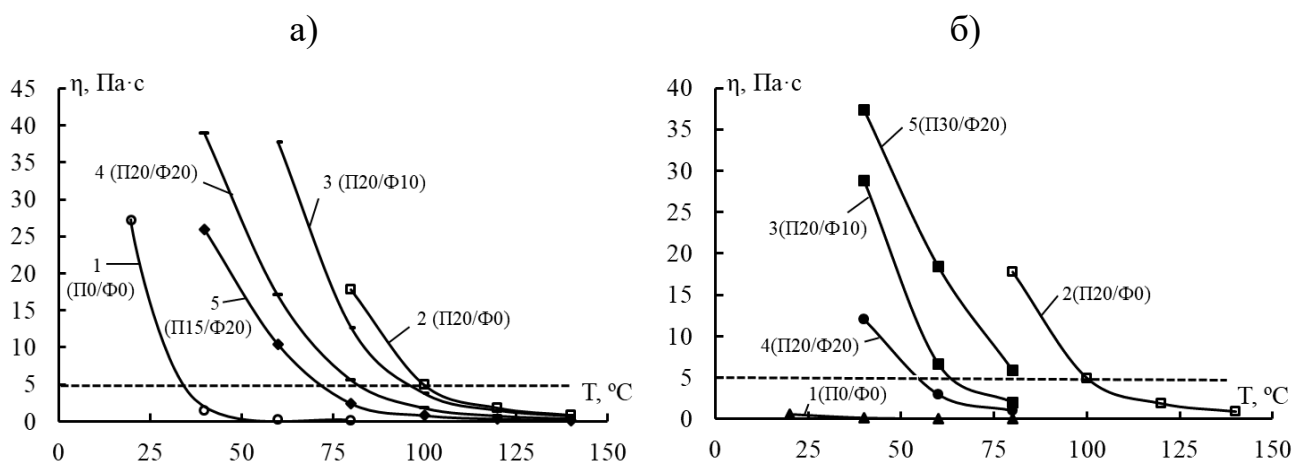


Рисунок 1 – Зависимость вязкости от температуры (скорость сдвига 100 c^{-1}) для связующих на основе ТЭАТ (а) или изо-МТГФА (б), модифицированных ПСФ и ФГЭ: 1 – П0/Ф0; 2 – П20/Ф0; 3 – П20/Ф10; 4 – П20/Ф20; 5 – П15/Ф20 (а), П30/Ф20 (б)

Такое смещение вязкости в область более низких температур позволяет быстрее попадать в температурный диапазон переработки связующего. Например, систему ЭО + 20 мас. % ПСФ возможно перерабатывать начиная с $100 \text{ }^\circ\text{C}$ независимо от типа отвердителя (Рисунок 1, кривая 2). Введение в эту систему 20 мас. % ФГЭ снижает температуру переработки связующих, отверждаемых ТЭАТ, примерно, до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 1а, кривая 4), в случае изо-МТГФА – до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 1б, кривая 4).

Введение модификаторов (полисульфон и активный разбавитель) в эпоксидные олигомеры может существенно влиять на кинетику отверждения гибридных связующих. На рисунке 2 на участке роста температуры модули G' и G'' резко снижаются, затем наблюдается индукционный период. После индукционного периода за счет образования пространственной сетки значения G' и G'' начинают расти. Практически сразу на этапе быстрого нарастания значений G' и G'' наблюдается их прохождение через максимум, который связан с фазовым распадом гибридного связующего. Для модифицированных эпокси-полисульфоновых смесей, отверждаемых ТЭАТ, фазовый распад происходит на 12 – 14 минуте после начала нагревания, для систем, отверждаемых изо-МТГФА – на 5-й минуте. Для эпокси-полисульфоновых связующих, содержащих ФГЭ, момент фазового распада определить не удалось из-за сравнительно небольшой вязкости систем и высокой скорости отверждения.

Точку гелеобразования определяли по пересечению зависимостей $G' - t$ и $G'' - t$. По сравнению с немодифицированными связующими время

гелеобразования модифицированных композиций заметно меньше. Это можно объяснить увеличением температуры стеклования гомогенной смеси при добавлении теплостойкого термопласта. Добавление активного разбавителя приводит к увеличению времени гелеобразования и периоду индукции систем ЭО + ПСФ, так как снижает температуру стеклования гомогенной смеси. Для всех систем обнаружено, что их расслоение происходит вблизи точки гелеобразования, т.е. структура матриц формируется на начальной стадии режима отверждения. Дальнейшая выдержка при температуре определяет полноту протекания химического процесса отверждения.

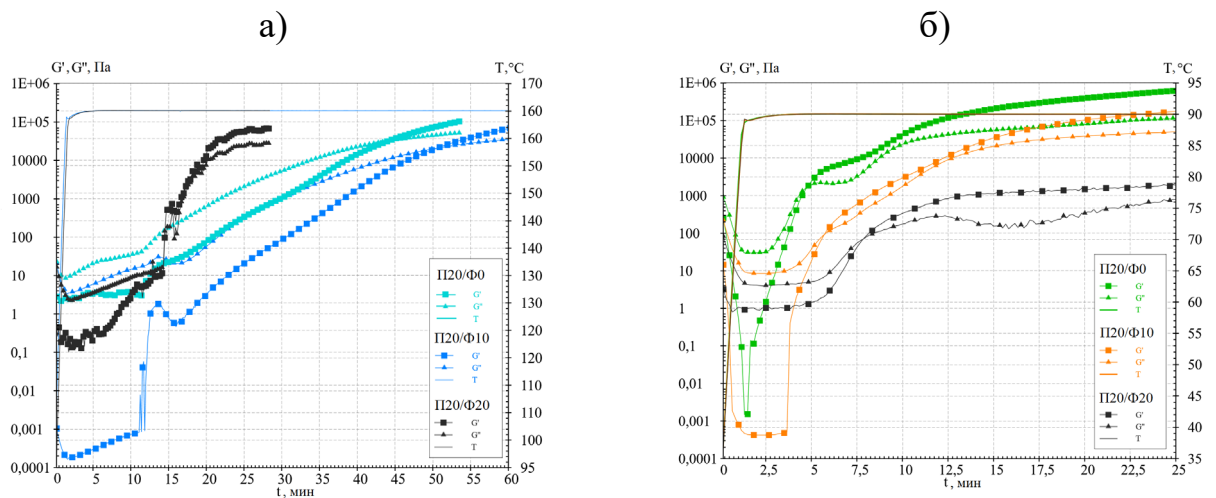


Рисунок 2 – Зависимость модуля упругости G' и модуля потерь G'' от времени для модифицированных связующих, отверждаемых ТЭАТ (а) или изо - МТГФА (б)

Исследования свойств смесевых композиций позволили определить оптимальные температурные диапазоны для изготовления армированных пластиков методом намотки. Введение активного разбавителя в эпокси-полисульфоновые связующие позволяет снизить температуру намотки на 20 °С по сравнению с температурой переработки немодифицированных эпокси-полисульфоновых связующих (более 100 °С).

В четвертой главе приведены результаты исследований тепло-физических и физико-механических свойств эпокси-полисульфоновых матриц, модифицированных активным разбавителем.

Методом ДСК определены тепловые эффекты, возникающие при полимеризации модифицированных эпокси-полисульфоновых систем. Из Таблицы 3 видно, что смещение экзотермического пика незначительна при изменении содержания модификаторов как для связующего на основе ТЭАТ, так и

для изо-МТГФА. Однако наблюдается «расширение» экзотермического пика для композиций с концентрацией 15 и 20 мас. % ПСФ на основе ТЭАТ при содержании 20 мас. % ФГЭ, о чем свидетельствует увеличение температуры конца T_{end} реакции отверждения до ~ 190 °С. Энтальпия реакции отверждения для гибридных композиций, отверждаемых изо-МТГФА или ТЭАТ, имеет тенденцию к уменьшению при добавлении модификаторов.

Таблица 3 – Энтальпия ΔH , температура стеклования T_g , температуры начала T_{onset} , пика T_{peak} и конца T_{end} реакции отверждения модифицированного эпокси-полисульфонового связующего

Отвердитель	Показатели	Содержание ПСФ, мас. %					
		0	20	20	20	15	30
		Содержание ФГЭ, % (мас.)					
		0	0	10	20	20	20
ТЭАТ	T_{onset} , °С	139	135	128	134	133	-
	T_{peak} , °С	160	164	157	165	165	-
	T_{end} , °С	171	177	169	189	190	-
	ΔH , Дж/г	37,7	27,4	32,7	32,4	32,3	-
	T_g , °С	98	107	106	103	108	-
изо-МТГФА	T_{onset} , °С	136	143	144	144	-	137
	T_{peak} , °С	175	176	175	176	-	175
	T_{end} , °С	207	204	204	207	-	206
	ΔH , Дж/г	365,8	280,1	297,7	269,9	-	238,1
	T_g , °С	133	139	112	111	-	105

Введение ПСФ в эпоксидный полимер увеличивает температуру стеклования матриц на 6 – 9 °С в зависимости от типа отвердителя. Добавление ФГЭ в эпокси-полисульфовую матрицу, отвержденной ТЭАТ, практически не меняет значения T_g , которая находится в диапазоне 106 – 108 °С и превышает T_g для исходной эпоксидной матрицы (98 °С). Для матрицы, отвержденной изо-МТГФА, введение ФГЭ более заметно снижает T_g . Это свидетельствует о более выраженном пластифицирующем эффекте для эпоксидной матрицы с более высокой начальной T_g . Однако по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером T_g для ЭО + ПСФ систем, содержащих ФГЭ, снижаются на ~ 24 °С.

Более подробно проанализировать изменения T_g фаз, образовавшихся в модифицированных матрицах во время отверждения, удалось из результатов, полученных при исследовании модифицированных матриц методом ДМА. На кривых $\text{tg } \delta - T$, соответствующих немодифицированной эпоксидной матрице,

наблюдается один пик (Рисунок 3, кривые 1). Для эпоксидной матрицы, отвержденной ТЭАТ, пик наблюдается при температуре 115 °С, отвержденной изо-МТГФА – 145 °С. Для модифицированных систем на кривых $\text{tg } \delta - T$ заметны два пика, что свидетельствует о гетерогенной структуре матрицы, образовавшейся в процессе отверждения гибридного связующего. Первый пик относится к «термореактивной фазе», второй - «термопластичной фазе». Максимумы на зависимостях $\text{tg } \delta - T$ соответствуют температуре стеклования каждой из фаз. Обнаружено, что модифицирование матриц ЭО + 20 мас. % ПСФ активным разбавителем снижает значения T_g фазы, обогащенной полиэпоксидом. В зависимости от типа отвердителя T_g фазы, обогащенной полиэпоксидом, снижается на 18 – 35 °С. Пики, соответствующие фазе, обогащенной ПСФ, находятся в диапазоне 135 – 160 °С для отвердителя ТЭАТ и от 164 до 181 °С для изо-МТГФА.

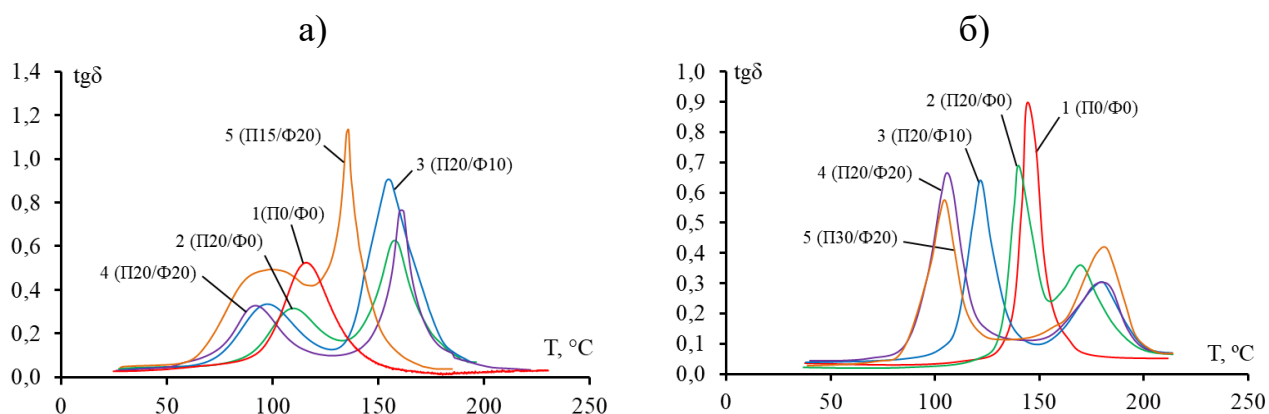


Рисунок 3 – Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ модифицированных эпоксидных матриц, отвержденных ТЭАТ (а) или изо-МТГФА (б), от температуры T . Соотношение модификаторов ПСФ / ФГЭ: 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10, 4 – П20/Ф20, 5 – П15/Ф20, П30/Ф20

Модифицирование ЭО ПСФ и ФГЭ мало меняет значения прочности при растяжении σ , модуля упругости E и предельного удлинения ϵ . Как для систем отвержденных ТЭАТ, так и для систем отвержденных изо-МТГФА, значения прочности модифицированных матриц ~ 80 МПа, модуля упругости $\sim 3,3$ ГПа, относительного удлинения при разрушении $\sim 3,5 - 5$ %. Отклонение прочностных характеристик для некоторых модифицированных матриц, вероятно, связано с их повышенной дефектностью, возникшей при переработке высоковязких быстроотверждающихся связующих.

Зависимости трещиностойкости систем ЭО + 20 мас. % ФГЭ от концентрации ПСФ для эпоксидных матриц, отвержденных ТЭАТ или изо-МТГФА, приведены на Рисунке 4.

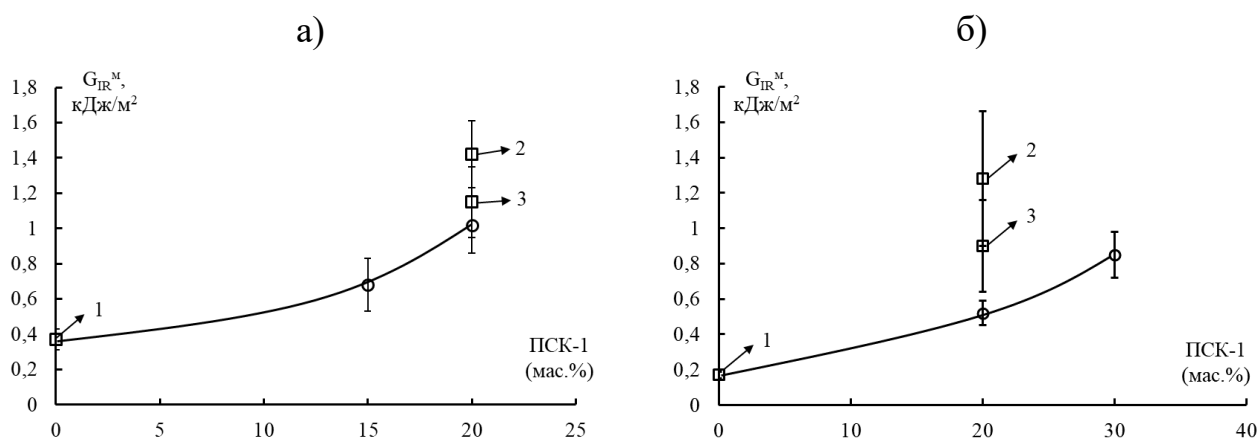


Рисунок 4 – Трещиностойкость G_{IR}^M эпоксидных систем ЭО + 20 мас. % ФГЭ, отвержденных ТЭАТ (а) или изо-МТГФА (б), модифицированных ПСФ: 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10

Видно, что введение ПСФ в эпоксидные матрицы существенно (от 4 до 8 раз в зависимости от типа отвердителя) повышает их трещиностойкость. Дополнительное модифицирование эпокси-полисульфоновых матриц активным разбавителем для снижения вязкости гибридных связующих приводит к некоторому снижению (на 28 – 59 % в зависимости от типа отвердителя) сопротивляемости матриц росту трещины. Однако по сравнению с немодифицированными матрицами трещиностойкость гибридных матриц выше: значения G_{IR}^M могут увеличиваться до 3 раз в случае отверждения ТЭАТ, для изо - МТГФА – до 5 раз. Прежде всего рост трещиностойкости при добавлении термопласта связан с фазовым распадом в процессе отверждения связующего. Снижение сопротивления росту трещин при добавлении активного разбавителя можно объяснить образовавшимся типом микроструктуры матриц после отверждения, которые рассмотрены в главе 6.

В пятой главе приведены результаты исследования физико-механических свойств однонаправленных армированных пластиков на основе низковязких эпокси-полимерных связующих. Определенные выше технологические параметры переработки гибридных модифицированных связующих позволили получить армированные пластики с низкой пористостью (2 – 3 об. %) и высоким содержанием армирующих волокон (61 – 75 об. %). Плотность для УП меняется в диапазоне 1,47 – 1,59 г/см³, для СП составляет 2,07 – 2,20 г/см³. Таким образом, на определяемые прочностные параметры армированных пластиков будет влиять только состав смесевых матриц. Независимость плотности и состава армированных пластиков свидетельствует об оптимальном выборе технологических параметров,

которые были описаны в главе 3.

Наиболее чувствительное испытание армированных пластиков к изменению прочности границы раздела – это испытания при воздействии касательных напряжений, в данном случае – при сдвиге в условиях квазистатических и динамических нагрузок. Совместное модифицирование эпоксидных матриц УП и СП активным разбавителем и термопластом может заметно увеличивать диссипативные способности армированных пластиков. Энергия разрушения СП на основе матрицы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ увеличивается с 604 – 804 кДж/м² до 627 – 1045 кДж/м² в зависимости от типа отвердителя и скорости нагружения. Менее заметен прирост энергии E для УП, который связан с особенностями их разрушения (УП теряет целостность после достижения предела прочности). Увеличение значения E для УП на основе модифицированных матриц находится в диапазоне от 113 – 170 кДж/м² до 123 – 192 кДж/м². Прочность при сдвиге τ армированных пластиков независимо от скорости нагружения меняется мало. Для УП и СП на основе модифицированных ФГЭ и ПСФ матриц, отвержденных ТЭАТ, значения $\tau \sim 58$ МПа и 60 МПа соответственно; отвержденных изо-МТГФА – ~ 52 МПа и 44 МПа.

Значения трещиностойкости однонаправленных УП и СП на основе матриц, отвержденных ТЭАТ или изо-МТГФА, с разным содержанием ПСФ и ФГЭ приведены на Рисунке 5. Видно, что эффект увеличения трещиностойкости модифицированных гибридных матриц сохраняется и в армированных пластиках. Совместное модифицирование эпоксидной матрицы ФГЭ и ПСФ приводит к повышению трещиностойкости армированных пластиков независимо от типа отвердителя по сравнению с «немодифицированными» армированными пластиками. В зависимости от соотношения модифицирующих компонентов в ЭО трещиностойкость УП увеличивается с 0,32 – 0,39 до 0,58 – 0,97 кДж/м², СП – с 0,53 – 0,72 до 0,91 – 1,18 кДж/м². Для эпокси-полисульфоновых УП и СП значения трещиностойкости находятся в диапазоне 0,52 – 0,74 кДж/м² и 0,84 – 1,12 кДж/м² соответственно.

Изменение сопротивления роста трещин армированных пластиков, главным образом, связано с конечной фазовой структурой матриц, которая будет рассмотрена далее.

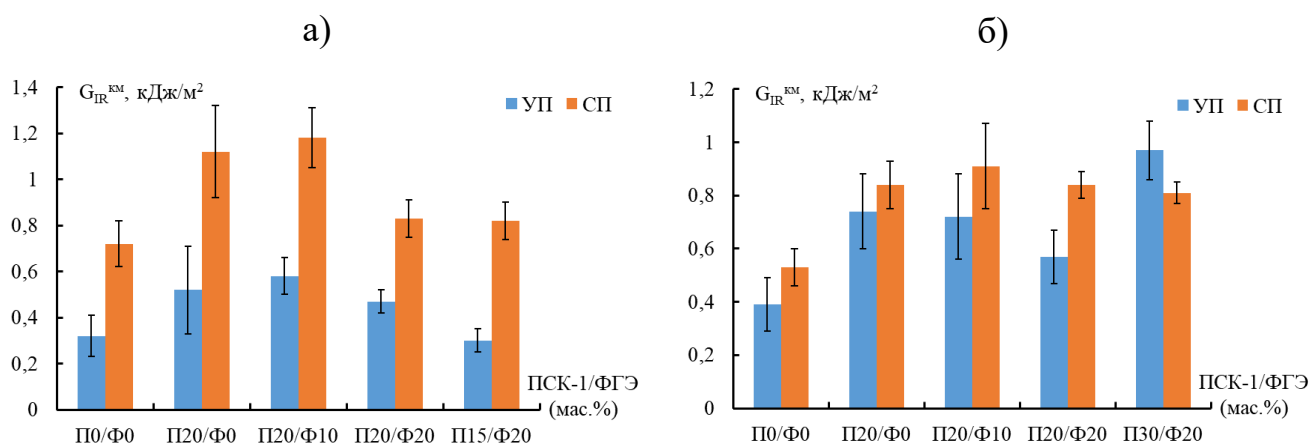


Рисунок 5 – Трещиностойкость G_{IR}^{KM} однонаправленных УП и СП на основе матриц, отвержденных ТЭАТ (а) или изо-МТГФА (б), с разным содержанием ПСФ и ФГЭ

В шестой главе приведены исследования морфологии поверхностей трещин гибридных матриц и армированных пластиков на их основе, предложены механизмы образования и роста трещин.

Из микрофотографий на Рисунке 6 видно, что отвержденные модифицированные системы ЭО + ПСФ + ФГЭ, отвержденные ТЭАТ или изо-МТГФА, представляют собой гетерогенную структуру. Тип образовавшейся структуры зависит от количества полисульфона, активного разбавителя, типа отвердителя и температуры термообработки.

Добавление в эпоксидную матрицу 20 мас. % ПСФ приводит к образованию в отвержденной композиции структуры типа матрица – дисперсия: матрица обогащена полисульфоном (2), дисперсная фаза – эпоксидным олигомером (1) (Рисунок 6а). Введение в эту систему активного разбавителя ФГЭ приводит к изменению типа организации фазовой структуры. В зависимости от концентрации ФГЭ образуются разного вида взаимопроникающие структуры с фазовой организацией типа матрица – дисперсия. Причем в области I матрица обогащена полиэпоксидом, в области II – полисульфоном. Так же, как для полимерных систем, отверждаемых ТЭАТ, добавление 20 мас. % ПСФ в эпоксидную матрицу, отверждаемую изо-МТГФА, приводит к образованию структуры типа матрица-дисперсия. Добавление активного разбавителя в эту систему тоже приводит к образованию взаимопроникающих структур. Таким образом, введение фурфурилглицидилового эфира сдвигает концентрационную область формирования протяженных структур, обогащенных термопластом, в сторону большего содержания ПСФ.

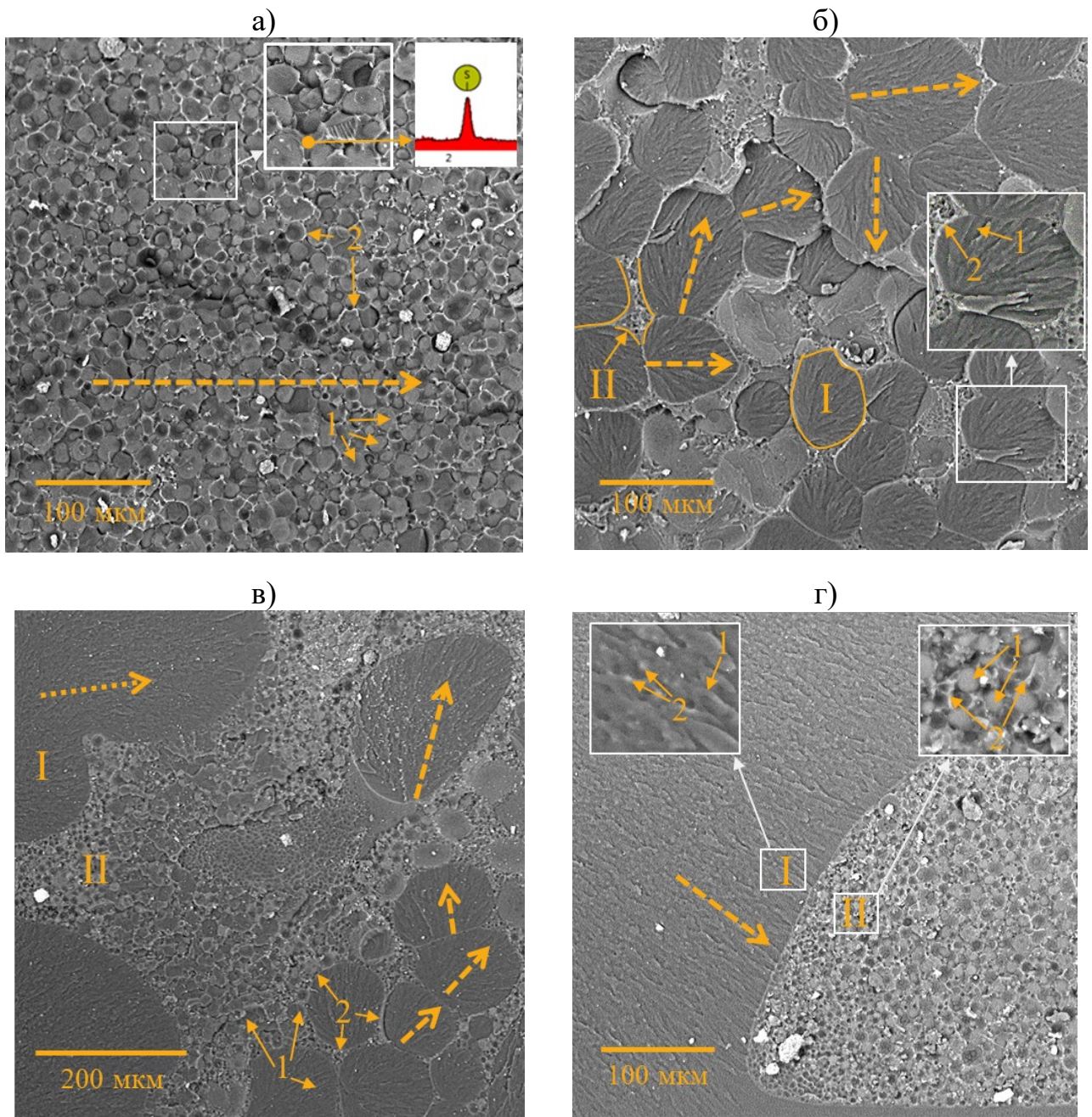


Рисунок 6 – Микрофотографии поверхности трещин эпоксидной матрицы, отвержденной ТЭАТ и модифицированной ПСФ/ФГЭ (мас. %): а – П20/Φ0, б – П20/Φ10, в – П20/Φ20, г – П15/Φ20. Пунктирными стрелками обозначены направления движения микротрещин. I, II – область структуры типа матрица - дисперсия, где матрица обогащена ЭО (I) или ПСФ (II). 1 – фаза, обогащенная ЭО; 2 – фаза, обогащенная ПСФ

Как отмечено выше, значительное (от 3,8 до 7,5 раз в зависимости от типа отвердителя) увеличение трещиностойкости наблюдается при введении большого (20 мас. %) количества ПСФ в ЭО. При разрушении немодифицированных эпоксиполисульфоновых матриц увеличение энергии распространения трещины прежде всего можно связать с реализацией микропластичности матрицы, обогащенной

полисульфоном. Растущая трещина затрачивает значительную долю энергии на деформирование и разрушение более пластичной непрерывной фазы (Рисунок 6а). Дисперсная фаза ЭО вносит небольшой вклад в рассеивание энергии трещины. Чем выше вовлеченность протяженной фазы, обогащенной ПСФ (чем больший объем она занимает), тем выше сопротивление росту трещины. При этом максимального эффекта увеличения трещиностойкости можно достичь при формировании системы со структурой матрица ПСФ – дисперсия ЭО. Снижение доли таких структур путем модифицирования ФГЭ или изменением температурно-временных условий формирования композиций приводит к снижению трещиностойкости материалов. Гетерогенные структуры с протяженными фазами термопласта практически всегда обладают значительно большей устойчивостью к образованию и распространению трещин.

Сформированные в стесненных условиях фазовые структуры модифицированных ПСФ и ФГЭ матриц армированных пластиков отличаются от структур матриц, полученных в свободном объеме. В стесненных условиях фазовый распад в матрице ограничивается армирующими волокнами (Рисунки 7 и 8). Преимущественно разрушение армированных пластиков осуществляется по границе раздела матрица (2) – армирующее волокно (1). Наблюдаются и области армирующих волокон, где остались части полимерной матрицы. Также в распространении трещины участвуют области с инвертированной фазой (3).

При содержании 20 мас. % ПСФ в матрице УП и СП (Рисунки 7а, 8а) наблюдаются области с инвертированной фазой (3). При этом матрица обогащена термопластом, дисперсная фаза – ЭО. При расслоении композита растущая трещина не всегда распространяется сквозь инвертированную фазу. Наблюдаются области, где произошло расслоение между эпоксидной матрицей (2) и армирующим волокном (1). На матрице видны неразрушенные области инвертированной фазы (4). Добавление активного разбавителя в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ в зависимости от его концентрации приводит к увеличению количества дисперсной фазы с крупным размером, обогащенной ЭО, в инвертированной области (Рисунок 7б, в, Рисунок 8б, в). В полимерной матрице (2) образуются мелкодисперсные фазы, обогащенные ПСФ. Количество и размер мелкодисперсной фазы в матрице увеличивается с ростом концентрации ФГЭ. Однако уменьшение количества разрушенных инвертированных фаз (3) ведет к снижению трещиностойкости. Снижение концентрации ПСФ до 15 мас. % в

системе ЭО + 20 мас. % ФГЭ приводит к уменьшению областей с инвертированной структурой и увеличению количества мелкодисперсных фаз, обогащенных ПСФ (Рисунок 7г). Соответственно, вклад инвертированной структуры в процесс роста трещины ниже, чем в предыдущих системах.

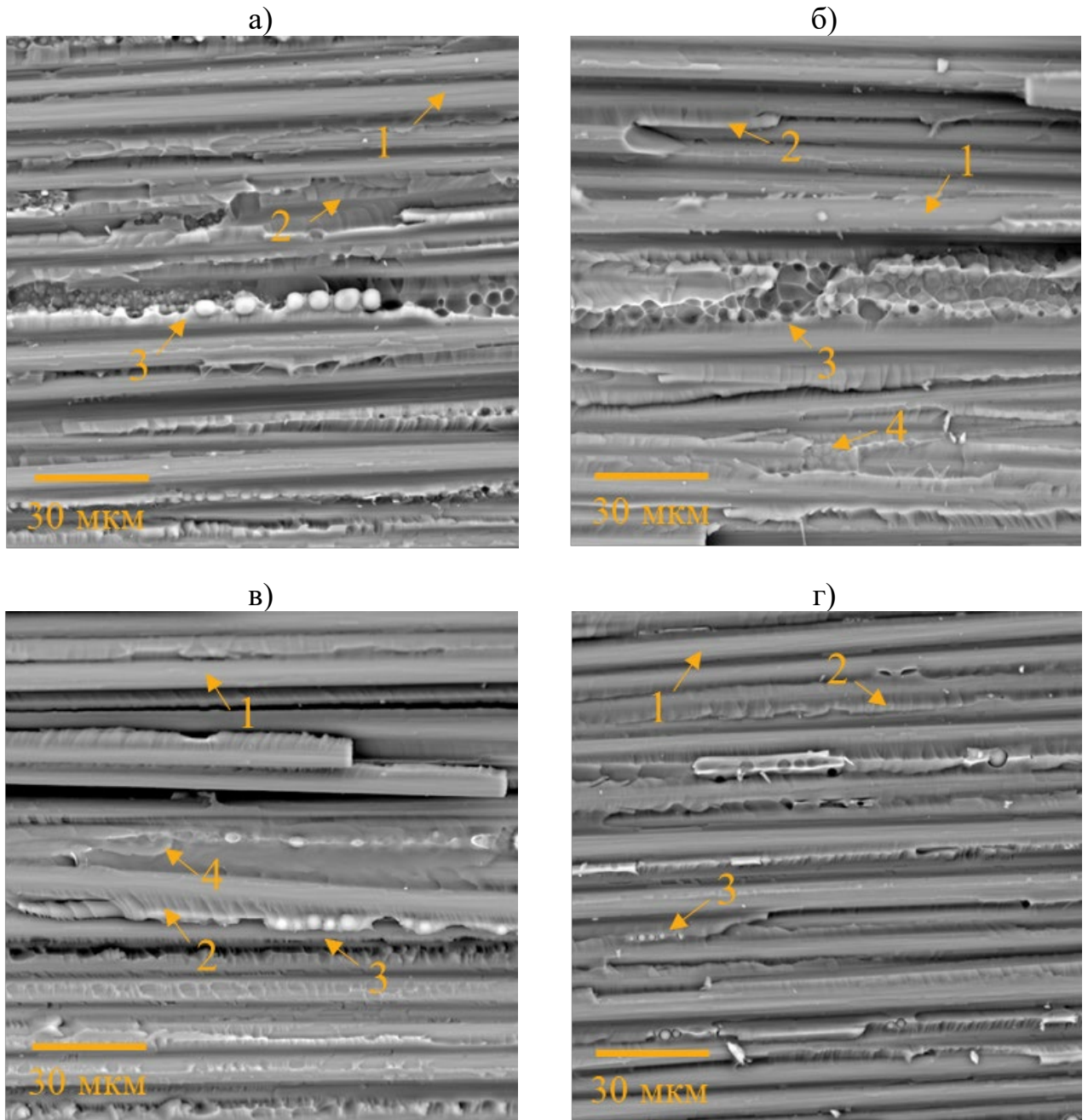


Рисунок 7 – Микрофотографии поверхности разрушения однонаправленных углепластиков на основе модифицированной матрицы, отвержденной ТЭАТ-ом. а – П20/Ф0, б – П20/Ф10, в – П20/Ф20, г – П15/Ф20. 1 – армирующее волокно, 2 – эпоксидная матрица, 3 – разрушенная инвертированная фаза, 4 – неразрушенная инвертированная фаза. Макротрещина распространяется слева направо

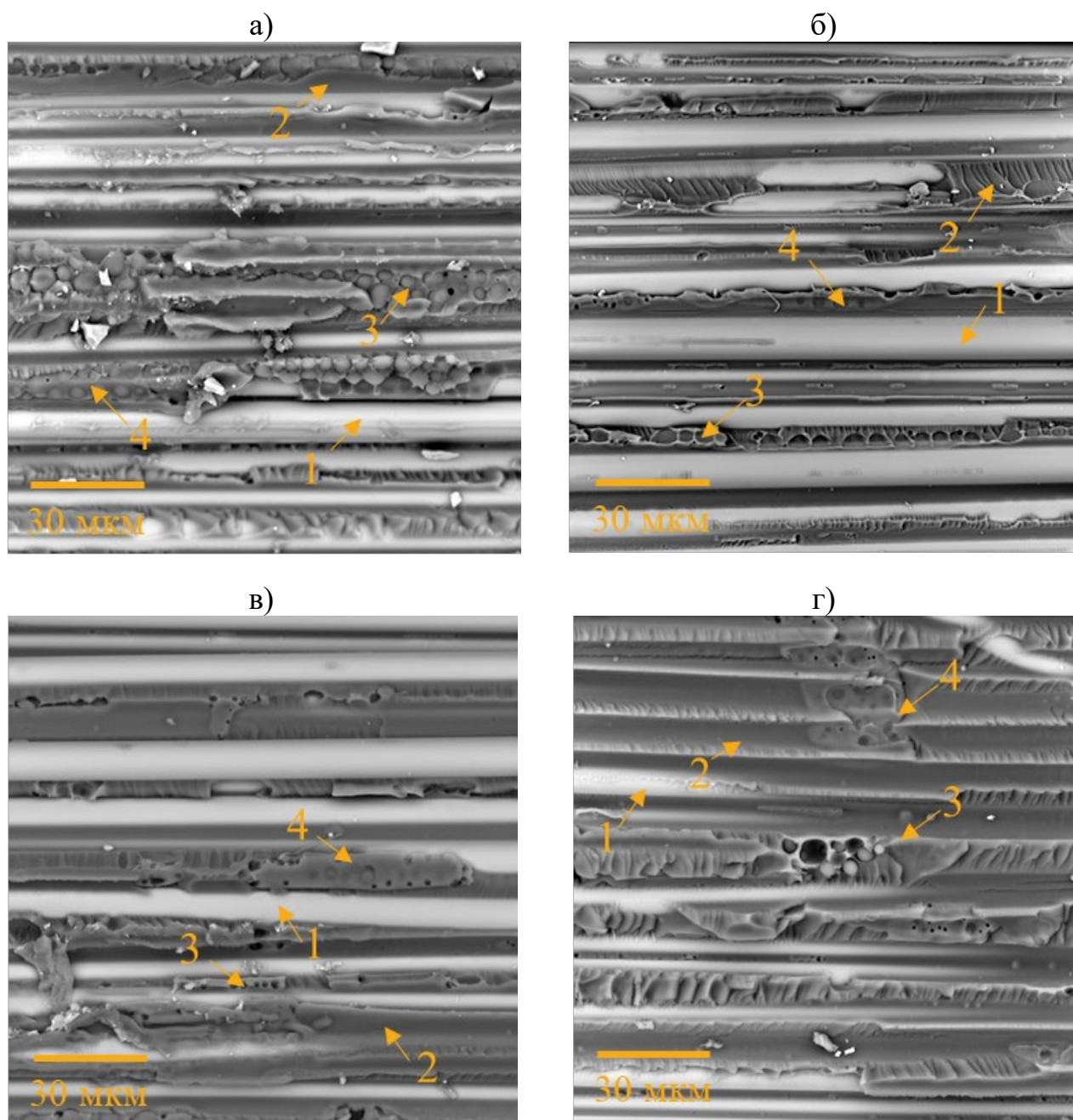


Рисунок 8 – Микрофотографии поверхности разрушения стеклопластиков на основе модифицированной матрицы, отвержденной ТЭАТ-ом. а – П20/Ф0; б – П20/Ф10; в – П20/Ф20; г – П15/Ф20. 1 – армирующее волокно, 2 – эпоксидная матрица, 3 – разрушенная инвертированная фаза, 4 – неразрушенная инвертированная фаза. Макротрещина распространяется слева направо

Разрушение армированных пластиков на основе матриц, отвержденных изо-МТГФА, происходит аналогично разрушению армированных пластиков на основе матриц, отвержденных ТЭАТ. Области с инвертированной структурой вносят основной вклад в сопротивление армированных пластиков распространению трещины.

Таким образом, как и в матрицах, вовлеченность протяженных структур в процесс распространения трещины увеличивает значения трещиностойкости армированных пластиков. Для армированных пластиков с высоким значением трещиностойкости наблюдаются более протяженные области инвертированных фазовых структур, которые в значительной степени вовлечены в процесс распространения трещин.

В седьмой главе приведено сравнение энергий распространения трещин в гибридных матрицах и армированных пластиках на их основе (Рисунок 9). Увеличение трещиностойкости гибридных матриц приводит к росту энергии расслоения армированных пластиков на их основе для всех исследованных систем.

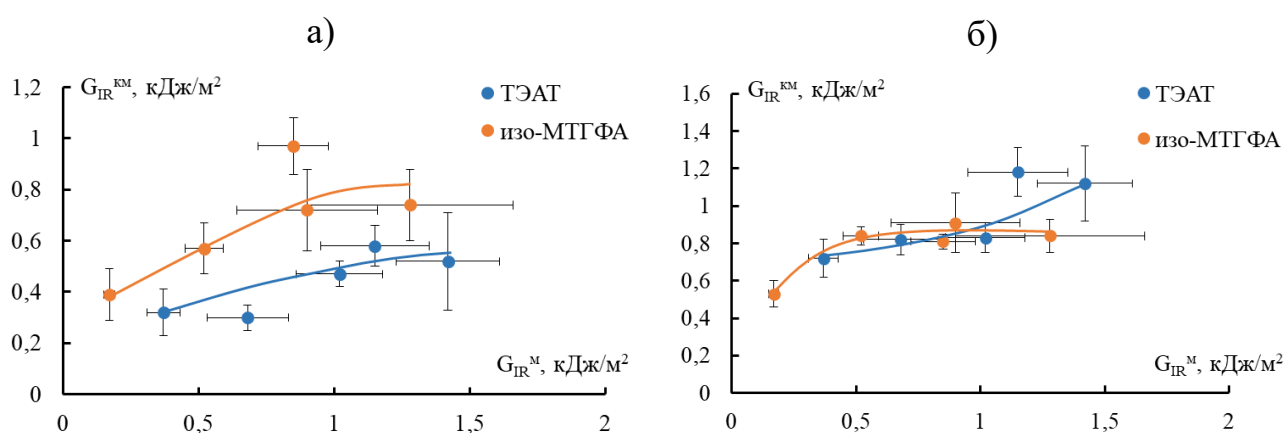


Рисунок 9 – Корреляция трещиностойкости армированных пластиков G_{IR}^{KM} и модифицированных эпоксидных матриц G_{IR}^M : а – углепластики, б – стеклопластики

Полученные зависимости трещиностойкости матрицы и армированного пластика на его основе позволяют понять закономерность изменения их значений и регулировать получаемые значения энергии расслоения в зависимости от содержания термопласта и активного разбавителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны низковязкие эпоксидные связующие, отверждаемые триэтаноламинтитанатом или изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом, для армированных пластиков на основе термопластичного модификатора и активного разбавителя с повышенной ударо- и трещиностойкостью, теплостойкостью.

2. Исследование растворимости бicomпонентных систем ПСФ - ФГЭ и ЭО - ФГЭ показало, что полная совместимость исследуемых компонентов на стадии приготовления смесей происходит в диапазоне температур от 20 до 160 °С. При проведении взаимного растворения компонентов тройных систем при 100 °С формируется гомогенная смесь. Добавление в систему отвердителя с последующей

термообработкой приводит к повышению вязкости, снижению термодинамической совместимости и, как следствие, формированию фазовых структур.

3. Добавление активного разбавителя ФГЭ позволяет существенно снизить вязкость эпокси-полисульфоновых связующих. В зависимости от содержания активного разбавителя ФГЭ и типа отвердителя в системе ЭО + ПСФ связующее может перерабатываться от 60 до 100 °С. Время гелеобразования эпокси-полисульфоновых связующих зависит не только от количества активного разбавителя, но и от типа отвердителя. Время гелеобразования связующих на основе отвердителя ТЭАТ выше, чем у связующих на основе изо-МТГФА. Полученные данные полезны для определения оптимальных температурных диапазонов для изготовления армированных пластиков методом намотки.

4. Гетерогенная структура гибридных матриц подтверждена наличием двух пиков на зависимостях $\text{tg}\delta - T$, которые соответствуют фазе, обогащенной ЭО, и фазе, обогащенной термопластом. Показано, что температура стеклования T_g фазы, обогащенной ПСФ (157 °С (ТЭАТ); 164 °С (изо-МТГФА)), практически не меняется при изменении концентраций модификаторов (135 – 160 °С (ТЭАТ); 178 – 181 °С (изо-МТГФА)). Для систем, содержащих ФГЭ, заметно снижение T_g фазы, обогащенной ЭО (с 110 до 92 – 99 °С (ТЭАТ); с 141 до 104 – 123 °С (изо-МТГФА)). Такое изменение T_g прежде всего связано с пластифицирующим эффектом при введении в систему активного разбавителя.

5. Введение полисульфона в эпоксидные матрицы значительно повышает их трещиностойкость G_{IR}^M . Модифицирование эпокси-полисульфоновых матриц ФГЭ приводит к уменьшению значений G_{IR}^M . Однако по сравнению с немодифицированными матрицами (0,37 кДж/м² (ТЭАТ); 0,17 G_{IR}^{KM} (изо-МТГФА)) значения G_{IR}^M для матриц состава ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ выше в ~3 раза (1,02 кДж/м² (ТЭАТ); 0,52 кДж/м² (изо-МТГФА)). Наибольшее увеличение трещиностойкости достигается при формировании системы со структурой матрица ПСФ – дисперсия ЭО. Основной вклад в увеличение трещиностойкости гибридных матриц вносит механизм реализации микродеформативности протяженных фаз термопласта, учитывая тот факт, что существенного прироста значений ϵ для модифицированных систем при добавлении ФГЭ и ПСФ не наблюдается. При этом введение ФГЭ сдвигает концентрационную область формирования протяженных структур в сторону большего содержания ПСФ. Активный разбавитель можно рассматривать как компонент, придающий дополнительную степень свободы при

регулировании конечной фазовой структуры отверждающихся эпокси-полисульфоновых систем. Это позволяет использовать его для создания гетерогенных матриц с заданной фазовой структурой с широким диапазоном структурных параметров.

6. Установлено, что содержание активного разбавителя в эпокси-полисульфоновых матрицах не приводит к существенному изменению прочности при сдвиге τ армированных пластиков с учетом погрешностей независимо от скорости нагружения. Для УП и СП на основе модифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ, получены значения τ около 58 МПа и 60 МПа соответственно; отвержденных изо-МТГФА – 52 МПа и 44 МПа соответственно. Добавление термопласта ПСФ в эпоксидную матрицу повышает трещиностойкость однонаправленных армированных пластиков G_{IR}^{KM} . Увеличение значений G_{IR}^{KM} при содержании термопласта связано с улучшением микродеформативности матрицы. Введение в эпокси-полисульфоновое связующее ФГЭ приводит к снижению значений G_{IR}^{KM} . Тем не менее при совместном модифицировании эпоксидной матрицы ПСФ и ФГЭ значения G_{IR}^{KM} выше, чем у образцов на основе немодифицированной матрицы. По сравнению с армированными пластиками на основе немодифицированной матрицы (0,32 – 0,72 кДж/м²) максимальный прирост значений G_{IR}^{KM} составил от 64 % до 2,5 раз (0,58 – 1,18 кДж/м²) в зависимости от содержания модификаторов и типа отвердителя.

7. Как и в матрицах, рассеиванию энергии роста трещины в армированных пластиках способствуют фазовые структуры типа матрица – дисперсия, где непрерывная фаза обогащена ПСФ. Чем больше протяженность инвертированной фазы в матрице армированного пластика, тем больше ее вовлеченность в процесс разрушения композита. Таким образом, при попадании трещины на более пластичную фазу требуется больше энергии для ее дальнейшего роста.

8. Показано, что повышение значений G_{IR}^M приводит к росту сопротивления распространению трещины в армированных пластиках. Благодаря полученным зависимостям, можно прогнозировать необходимые концентрации модификаторов для получения намоточных армированных пластиков с заданным значением G_{IR}^{KM} .

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Petrova T.V., Solodilov V.I., Kabantseva V.E., Karelina N.V., Polezhaev A.V. Furfurylglycidyl ether: a new effective active diluent for epoxy resins from bio-renewable raw materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. –

V.683.

2. Petrova T.V., Kireynov A.V., Polezhaev A.V., Solodilov V.I. Properties of an Epoxy Blends Modified with a Thermoplastic Heat-Resistant Polymer and an Active Diluent for Manufacture of Reinforced Plastics // Polymer Science - Series D. – 2022. – V.15, № 2.

3. Petrova T.V., Tretyakov I.V., Kireynov A.V., Shapagin A.V., Budylin N.Y., Alexeeva O.V., Beshtoev B.Z., Solodilov V.I., Yurkov G.Y., Berlin A.A. Structure and Properties of Epoxy Polysulfone Systems Modified with an Active Diluent // Polymers. – 2022. – V. 14, № 23. – P.5320.

4. Petrova T.V., Tretyakov I.V., Solodilov V.I. Technological Parameters of Epoxypolysulphone Binders Modified with Furfuryl Glycidyl Ether // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – V. 17, № 1. – P. 177 – 181.

5. Низковязкое эпоксидное связующее для армированных пластиков с высокой трещиностойкостью и теплостойкостью: пат. 2756806 Рос. Федерация: МПК C08L 63/02, C08K 5/06, C08K 5/09, C08K 5/3445, C08K 5/42, C08J 5/24 / Полежаев А.В., Кирейнов А.В., Солодилов В.И., Петрова Т.В., Бородулин А.С., Нелюб В.А.; заявитель и патентообладатель МГТУ им. Н.Э. Баумана. - № 2020143209; заявл. 26.12.20; опубл. 05.10.21, Бюл. № 28.