

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПЕТРОВА ТУЯРА ВАЛЕРЬЕВНА

НИЗКОВЯЗКИЕ ЭПОКСИ – ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ
НАМОТОЧНЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Солодилов Виталий Игоревич

Москва 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Прочность и трещиностойкость полимерных композиционных материалов.....	11
1.2 Способы увеличения трещино- и ударостойкости полимерных матриц и армированных пластиков на их сонове	15
1.2.1 Модифицирование частицами.....	17
1.2.2 Модифицирование каучуками.....	21
1.2.3 Модифицирование активными разбавителями	23
1.2.4 Модифицирование термопластичными полимерами	26
1.3 Механизмы разрушения гибридных матриц и армированных пластиков на их основе	29
1.4 Особенности переработки смесевых связующих	37
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1 Материалы	41
2.2 Изготовление связующих, модифицированных эпоксидных матриц и однонаправленных армированных пластиков на их основе.....	44
2.3 Методы испытаний	50
2.3.1 Интерферометрия полимерных смесей	50
2.3.2 Реологические и реокинетические исследования гибридных связующих.....	50
2.3.3 Дифференциально-сканирующая калориметрия.....	52
2.3.4 Динамический механический анализ	52
2.3.5 Испытание на растяжение модифицированных матриц.....	53
2.3.6 Определение трещиностойкости модифицированных матриц.....	54

2.3.7	Определение объемного содержания матрицы, армирующего наполнителя и пор в армированных пластиках	56
2.3.8	Определение прочности при сдвиге армированных пластиков при разных скоростях нагружения	58
2.3.9	Определение трещиностойкости армированных пластиков	60
2.3.10	Сканирующая электронная микроскопия	62
2.3.11	Статистическая обработка данных	62
3.	СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ЭПОКСИДНЫЙ ОЛИГОМЕР – ПОЛИСУЛЬФОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУРФУРИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ.....	64
3.1	Совместимость компонентов полимерной смеси.....	64
3.2	Реологические и реокинетические свойства низковязких эпокси-полимерных связующих	69
4.	СВОЙСТВА ЭПОКСИ - ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВНЫМ РАЗБАВИТЕЛЕМ.....	85
4.1	Термохимические свойства гибридных матриц	85
4.2	Термомеханические свойства эпокси-полисульфоновых матриц, модифицированных ФГЭ	89
4.3	Свойства гибридных матриц при растяжении	94
4.4	Трещиностойкость модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц.	97
5.	СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОВЯЗКИХ ЭПОКСИ - ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ	100
5.1	Содержание волокон, матрицы и пористость армированных пластиков	100
5.2	Прочность при сдвиге армированных пластиков в условиях квазистатического и динамического нагружения	101
5.3	Трещиностойкость армированных пластиков	108

6. МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ГИБРИДНЫХ МАТРИЦ И АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ НА ИХ ОСНОВЕ	116
6.1 Морфология поверхности разрушения гибридных матриц и характер распространения трещин.....	116
6.2 Морфология поверхности разрушения армированных пластиков на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц и механизмы распространения трещин.....	123
7. СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТРЕЩИН В ГИБРИДНЫХ МАТРИЦАХ И АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКАХ НА ИХ ОСНОВЕ	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

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 двойных и тройных систем определена методом оптической интерферометрии на диффузиометре ОДА-2 (ИФХиЭ РАН).

Для определения реологических и реокинетических свойств композиций использован реометр Anton Paar MCR 702 MultiDrive.

Для определения термохимических свойств связующего (температура стеклования и тепловой эффект процесса отверждения композиций) использован 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).

Для исследований армированных пластиков получены однонаправленные композиты методом намотки. Качество изготовленных композитов контролировали путем определения содержания армирующих волокон и пористости расчетным методом и методом сжигания. Физико-механические характеристики армированных пластиков определяться на образцах в виде сегментов, вырезанных из намотанных колец. Испытания на сдвиг проводили в широком 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 в широком диапазоне скоростей нагружения 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 нормальных напряжениях. Так же, как и для матриц исследована морфология 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 эпоксиполисульфоновых матриц, модифицированных фурфурилглицидиловым эфиом.
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.

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

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Прочность и трещиностойкость полимерных композиционных материалов

Полимерные композиционные материалы представляют собой многокомпонентные системы, которые состоят из двух или более отличающихся по свойствам компонентов. Один из компонентов образует непрерывную фазу (матрицу), в которой распределен наполнитель (армирующий компонент). Сочетание матрицы и наполнителя придает материалу свойства, которые не характерны для отдельных компонентов [1, 2].

ПКМ могут быть разделены на две основные группы по типу армирующего компонента: дисперсно-упрочненные и волокнистые [1].

В качестве высокопрочных конструкционных материалов наибольший интерес представляют пластики, армированные непрерывными высокопрочными волокнами. В таких материалах волокна в матрице распределяются равномерно, при этом объемная доля наполнителя может достигать 75 %.

При действии внешних нагрузок в армированных пластиках основные напряжения воспринимают волокна, которые обеспечивают жесткость и прочность материала в направлении их ориентации. Равномерное нагружение армирующих волокон и их совместную работу обеспечивает матрица.

Разрушение армированных пластиков с разрывом волокон и, следовательно, с реализацией их высокой прочности (σ_b) происходит при достижении размера критической длины волокон (l_k) с диаметром (d_b). Значение l_k рассчитывается по формуле [2]:

$$l_k = \frac{\sigma_b \times d_b}{2\tau}, \quad (1)$$

где τ – предел текучести матрицы или адгезионная прочность системы матрица – волокно.

Из формулы видно, что для реализации высокой прочности армирующих волокон необходимо обеспечить в ПКМ высокую адгезию матрицы к

армирующим волокнам. В результате армирующий эффект будет достигнут при меньшем значении l_k .

Согласно статистической модели Розена [2, 3], армированный пластик представляется состоящим из набора несвязанных между собой волокон, которые несут основную долю нагрузки (Рисунок 1). После разрыва волокна оно более не участвует в обеспечении прочности и внешнее усилие перераспределяется на неразрушенные волокна. После перераспределения нагрузки происходит разрушение следующих волокон. Так продолжается до полного разрушения всех волокон и потери целостности ПКМ.

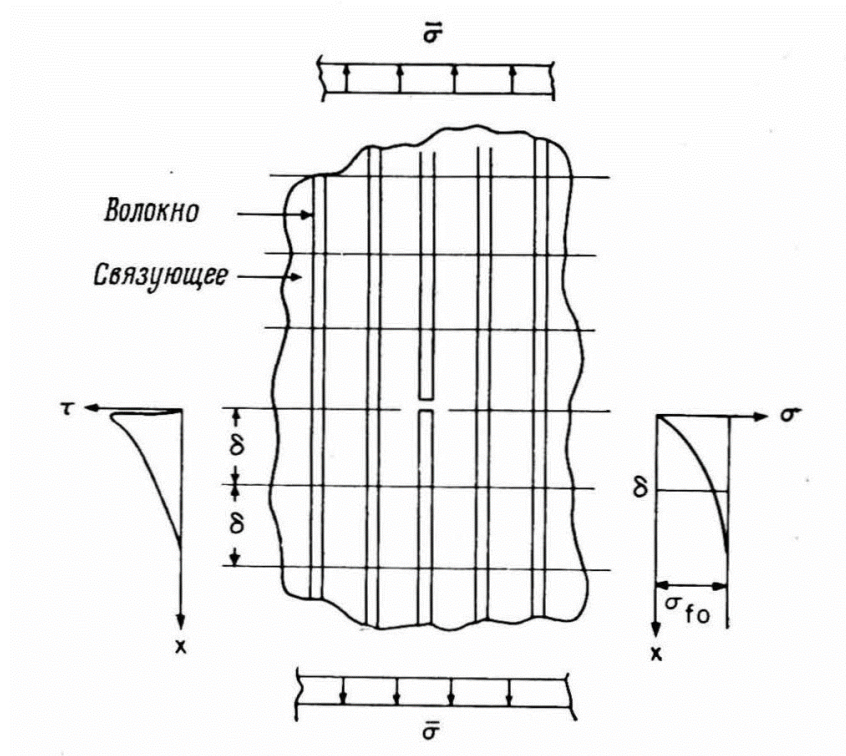


Рисунок 1– Модель разрушения при растяжении армированного пластика ($\delta = l_k$) [3]

Таким образом, разрушение материала при растяжении происходит при накоплении повреждений и дробления волокон в армированном пластике. При этом прочность армированного пластика σ_k равна прочности пучка несвязанных между собой волокон «критической» или «неэффективной» длины l_k [4]:

$$\sigma_k = (\alpha l_k \beta e)^{-\frac{1}{\beta}}, \quad (2)$$

где α и β - параметры распределения Вейбулла, определяемые из распределения прочности элементарных волокон.

На практике разрушение армированных пластиков при растяжении согласно модели Розена осуществляется не в чистом виде. При разрушении могут возникать такие конкурирующие механизмы, как развитие поперечной магистральной трещины, так и расслаивание по границе раздела волокно – матрица.

При осевом растяжении вдоль волокна могут осуществляться три основных механизма разрушения: накопление разрывов волокон, приводящее к исчерпанию их несущей способности; из-за накопления концентрации напряжений в вершине трещины начинается рост поперечной магистральной трещины; расслоение вдоль волокон по матрице, границе раздела или по самому волокну в зависимости от соотношения их свойств.

Реализация первого механизма наблюдается при повышении прочности и жесткости полимерной матрицы, что снижает критическую длину волокна, которая приводит к увеличению прочности материала. Однако вследствие роста концентрации напряжений в вершине трещины (в соседних с разорванными волокнах) происходит преждевременное разрушение ПКМ согласно второму механизму. Таким образом, осуществляется конкуренция первого и второго механизма разрушения армированных пластиков. К третьему механизму разрушения приводит сравнительно медленное распространение трещин вдоль волокон, которое происходит при воздействии трансверсальных напряжений [5].

Следовательно, на практике армированные пластики могут разрушаться в основном от расслоения вдоль волокон или от роста магистральной трещины, при которых важны когезионные и адгезионные свойства матрицы. Эти свойства матрицы определяют прочность армированного пластика к возникновению и распространению трещин. От прочности сцепления матрицы с армирующими волокнами зависит эффективность совместной работы компонентов в ПКМ. Еще больше роль матрицы выражена при разрушении ПКМ при действии

трансверсальных напряжений (от сдвига). При таком разрушении роль матрицы определяющая при обеспечении высоких прочностных свойств ПКМ.

Таким образом, одна из важных задач при создании ПКМ – выбор или разработка полимерной матрицы, которая должна обеспечивать максимальные прочностные характеристики армированного пластика. При этом необходимо учитывать требования к его технологичности, теплостойкости, способности к поглощению динамических воздействий и т.д. [1, 2, 5, 6].

Любое разрушение материала начинается с зарождения и роста трещин. Как правило, устойчивость материалов к распространению трещин описывают силовыми или энергетическими параметрами трещиностойкости. При этом учитывается при каких напряженных состояниях происходит рост трещины (Рисунок 2). Наиболее просто реализуются методы по определению трещиностойкости по типу I (при действии нормальных напряжений). В этом случае довольно часто применяют образцы с начальной трещиной, которая начинает расти при приложении внешней нагрузки.

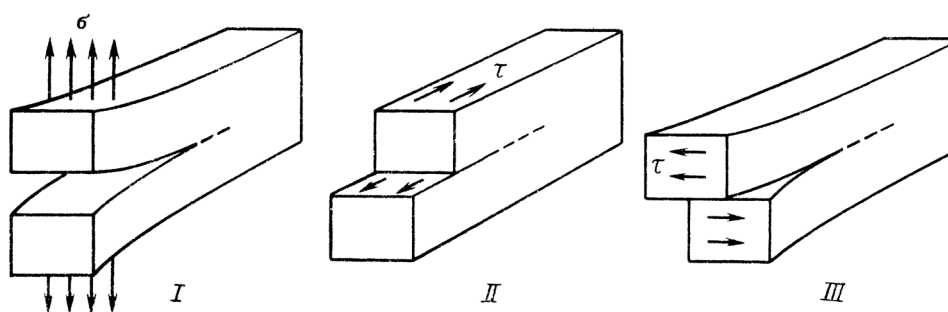


Рисунок 2 – Три основных типа нагружения: I – нормальный отрыв, II – поперечный сдвиг, III – продольный сдвиг [1]

Наиболее понятны с точки зрения физики критические параметры трещиностойкости G_c , S_c , J_c . Эти критерии получены на основе глобального баланса энергии во всем теле (G- критерий) и локального баланса (или распределения энергии) в области, окружающей вершину трещины (S , J - критерии). Данные критерии описывают максимальную интенсивность (скорость) высвобождения упругой энергии деформирования (G- критерий), минимальную

плотность энергии деформации в окрестности вершины трещины (S- критерий) и максимальный поток энергии через произвольный замкнутый контур, окружающий вершину трещины (J- критерий).

Для оценки свойств упруго-пластичных материалов, к которым относятся большинство армированных пластиков, наиболее применим критерий Гриффитса (G– критерий) [7].

G–критерий основан на энергетической концепции Гриффитса, при которой в изотермических условиях и при отсутствии влияния внешней среды распространение трещины возможно, если накопленная при деформировании линейно-упругого тела упругая энергия достаточна для образования новых поверхностей при росте трещины [7]:

$$G_C = 2\gamma_T, \quad (3)$$

где γ_T – поверхностная энергия твердого тела.

Следовательно, при распространении трещины накопленная при деформировании упругая энергия превращается в поверхностную.

Таким образом, в реализации высоких упруго-прочностных свойств армированных пластиков ведущую роль играют не только армирующие волокна, но матрица. Матрица обеспечивает реализацию прочности высокопрочных армирующих волокон за счет высокой адгезионной прочности и сопротивляемость ПКМ к зарождению и распространению трещин. В условиях приложения трансверсальных нагрузок матрица будет определять прочность материала при сдвиге. При этом следует также учитывать требования, предъявляемые к матрицам, по теплостойкости, способности поглощения динамических нагрузок, а также по технологичности.

1.2 Способы увеличения трещино- и ударостойкости матриц и армированных пластиков на их основе

Наиболее часто в качестве связующих для высокопрочных композитных материалов используют термореактивные композиции (например, на основе фенолформальдегидных, полиэфирных, эпоксидных смол), которые обладают

высокими физико-механическими, влагозащитными, диэлектрическими свойствами и хорошей адгезией. Введение различных модификаторов в термореактивные связующие позволяет варьировать технологические свойства композиций и физико – механические характеристики материалов на их основе. Как известно, матрицы на основе таких связующих имеют структуру глобулярного типа. Уменьшение размера глобул снижает плотность полимера. Снижение расстояния между узлами полимерной сетки приводит к повышению температуры стеклования, прочности при сжатии, химической и термической стойкости, однако вместе с этим увеличивается хрупкость матрицы. Добавление в состав термореактивных композиций низкомолекулярных веществ или других компонентов, не содержащих реакционных групп или содержащих небольшое их количество, приводит к уменьшению прочности и теплостойкости, но при этом может наблюдаться пластификация матрицы. Это происходит вследствие того, что такие компоненты не участвуют в образовании полимерной сетки и собираются на границе глобулярных образований. Структурная организация в значительной степени влияет на механические свойства и процесс разрушения реактопластов.

Эпоксидные олигомеры (ЭО) широко используются во многих областях, например, в качестве матриц в композиционных материалах, а также в качестве наиболее распространенных клеев и герметиков. Эпоксидные связующие обладают хорошей технологичностью, высокой адгезией к большинству наполнителей, пониженной усадкой, хорошей химической стойкостью, а также при их полимеризации отсутствуют выделения побочных продуктов.

Наиболее широко применяются эпоксидные смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА). Из других эпоксидных смол практическое применение также нашли глицидиловые производные феноло – формальдегидных новолачных смол, продуктов конденсации фенола с акролеином и глиоксалем, ароматических моноаминов и диаминов, аминифенола, резорцина [2, 8, 9].

Как правило, эпоксидные матрицы обладают достаточно низкой трещиностойкостью. Обычно значение энергии G_{IC} для таких матриц составляет $0,1 \div 0,4$ кДж/м² [10], для углепластиков – $0,3 \div 0,5$ кДж/м² [11, 12, 13], для стеклопластиков – $0,6 \div 1,2$ кДж/м² [14, 15]. Трещиностойкость матриц и армированных пластиков на их основе обычно повышают введением модификаторов разной природы: минеральных или углеродных частиц, каучуков, активных разбавителей, реакционноспособных сополимеров или термопластичных модификаторов. Технологические, физико – механические и эксплуатационные свойства модифицированных матриц и армированных пластиков на их основе могут существенно изменяться от типа введенных добавок.

Далее рассмотрим изменение свойств матриц и армированных пластиков в зависимости от типа введенных модификаторов. Большинство исследований в литературе посвящены модификации матриц. Реализация свойств модифицированных матриц в армированных пластиках встречается значительно реже.

1.2.1 Модифицирование частицами

В настоящее время в промышленности производится большой ассортимент наполнителей разной природы, формы, размеров. В литературе описываются применения нано- или микропорошковых минеральных, углеродных или органических наполнителей для модификации эпоксидной матрицы [16]. Чаще всего это углеродные наноматериалы (производные графита) [17, 18, 19], оксид алюминия и диоксид кремния [20, 21, 22] и природные наполнители [23, 24].

В работе [25] проводили модификацию эпоксидной матрицы на основе ДГЭБА одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) с концентрацией $0,0125 - 0,5$ мас. %. Трещиностойкость G_{IC} матрицы при содержании $0,05$ мас. % ОУНТ растет примерно на 25 % (с $2,0$ до $2,5$ кДж/м²). Однако увеличение концентрации ОУНТ в ЭО приводит к снижению значений из-за образования агломератов ОУНТ. Улучшение свойств при низких концентрациях наполнителя связано с лучшей дисперсией ОУНТ в связующем и обеспечением хорошего

межфазного взаимодействия между ОУНТ и матрицей, что положительно влияет на передачу нагрузки от матрицы к наполнителю.

В работе [26] исследовали эпоксидные матрицы на основе ДГЭБА, модифицированной детонационными наноалмазами при концентрациях от 0,025 до 0,1 мас. %. Авторы отмечают, что при содержании 0,05 мас. % наноалмазов наблюдается максимальное возрастание ударной вязкости по Шарпи на 67 % (с 0,09 до 0,15 кДж/м²). Добавление большего количества наноалмазов приводит к снижению ударной вязкости эпоксидных матриц. Такой эффект авторы объясняют тем, что увеличение концентрации частиц наноалмазов может снижать пластичность матрицы.

Наиболее существенный рост прочностных характеристик эпоксидных матриц и армированных пластиков на их основе удается получить при функционализации поверхности наночастиц. При этом улучшается взаимодействие между матрицей и наполнителем, а также предотвращается агрегация дисперсных наполнителей [27].

Например, в работе [21] ЭО на основе ДГЭБА модифицировали четырьмя типами наночастиц кремнезема с различными функциональными группами, такими как полидиметилсилоксан (PDMS), гидроксильные (ОН), эпоксидные (EP) и аминные группы (NH). На Рисунке 3 приведена трещиностойкость модифицированных матриц. Видно, что значения K_{IC} немодифицированной эпоксидной матрицы увеличиваются примерно в 2 раза при введении 0,1 об. % наночастиц. Авторы связывают рост трещиностойкости с увеличением пути растущих микротрещин. Следует обратить внимание, что увеличение концентрации частиц в эпоксидной матрице, а также тип аппрета мало влияет на трещиностойкость.

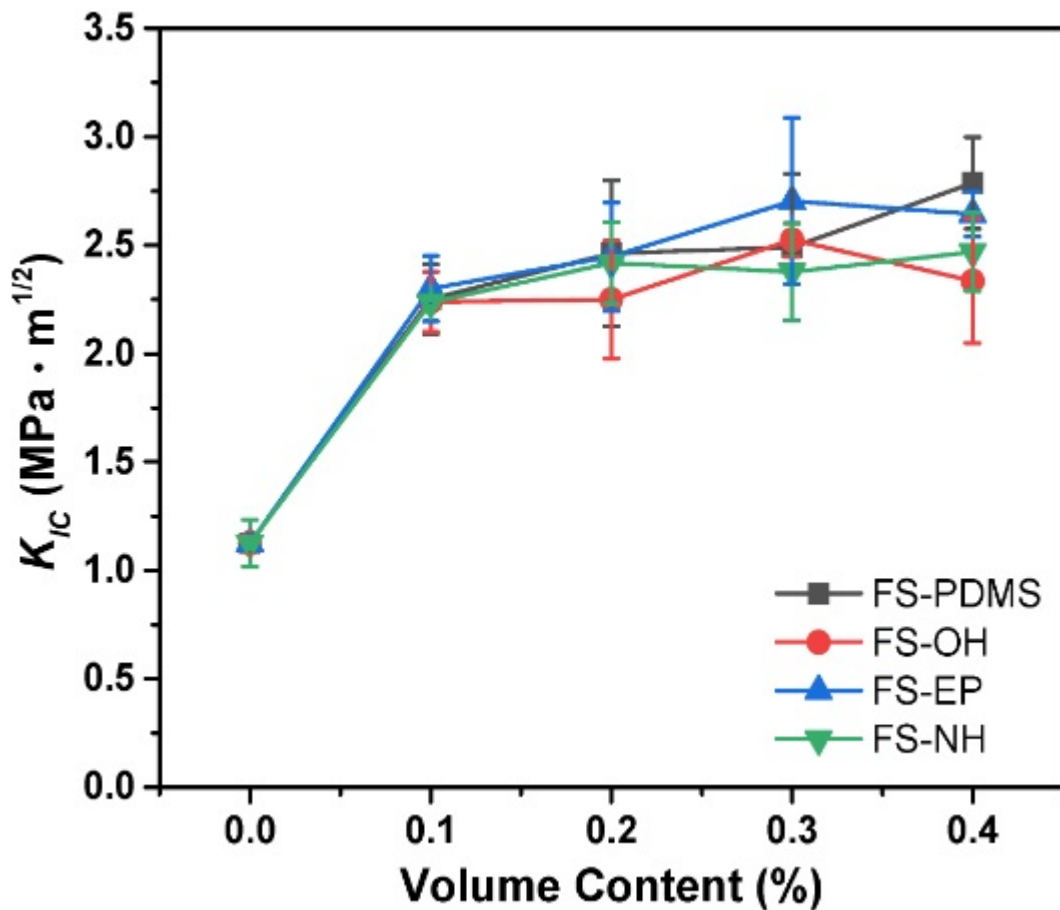


Рисунок 3 – Зависимость трещиностойкости K_{IC} эпоксидных композиций, модифицированных разным типом наночастиц, от концентрации наполнителя [21]. На графике указан тип поверхностной модификации наполнителя

Также в работе [28] модифицирование функционализированными УНТ (0,05 – 0,50 м.ч.) эпоксидных матриц на основе ДГЭБА повысило ударостойкость с 8 до 32 кДж/м² при содержании наполнителя 0,1 м.ч. Исследование морфологии поверхности разрушения показало, что модифицированные матрицы характеризуются наибольшей долей пластического разрушения по сравнению с немодифицированными матрицами.

При использовании частиц в качестве модификаторов матриц армированных пластиков эффект увеличения физико-механических свойств может значительно отличаться.

Для армированных пластиков увеличение ударостойкости при введении функционализированных частиц может не наблюдаться. В работе [29] эпоксидную матрицу (ЭО на основе ДГЭБА) базальтопластика модифицировали

двумя типами функционализированных частиц оксида графена (0,1 м.ч). Поверхность частиц была функционализирована γ -аминопропилтриэтоксисиланом или аминуксусной кислотой, при этом ударостойкость базальтопластика снизилась примерно на 18 % (с 300 до 240 и 250 кДж/м² соответственно). С чем связано такое снижение в статье не указывается.

В работе [30] введение 0,1 % наночастиц графена с размером 10–20 нм в эпоксидную матрицу (ДГЭБА) увеличило прочность при растяжении стеклопластиков (СП) на 20 % (от 331 до 400 МПа). Исследования морфологии поверхности разрушения СП показали, что СП в основном исчерпывали свою прочность при разрушении моноволокон и расслоении по границе раздела волокно-матрица. Следует отметить, что большее содержание модификаторов приводит к снижению значений прочности СП, которое авторы связывают с образованием дефектов в матрице СП.

Похожий результат получен при модифицировании частицами наноглины от 1 до 7 % (25 до 90 нм) эпоксидной матрицы (ДГЭБА) слоистых СП в работе [31]. Ударная вязкость по Изоду СП увеличилась на 29 % при содержании 3 мас. % наноглины (от 52,5 до 74,5 кДж/м²). Избыточное содержание модификатора приводило к снижению прочностных свойств, что авторы связывают с нарушением равномерного распределения частиц наноглины.

В работе [32] исследовали трещиностойкость G_{IC} углепластика (УП) на основе эпоксидной матрицы (ДГЭБА) с содержанием двух типов модификаторов: графеновые нанопластины (ГН) и многослойные МУНТ. Максимальное увеличение значения G_{IC} УП на 45% (от 0,55 до 0,80 кДж/м²) было получено при добавлении 0,5 мас. % ГН + 1 мас. % МУНТ. Исследование морфологии поверхности разрушения УП показало более развитый рельеф по сравнению с немодифицированными образцами.

Таким образом, рост трещино- и ударостойкости матриц, довольно часто, не более 70 % при добавлении частиц разной природы и форм. Функционализация поверхности частиц может увеличивать сопротивление росту трещин до 4 раз за счет повышения адгезии между наполнителем и полимерной матрицей, однако

для армированных пластиков на основе таких матриц эффект повышения прочностных свойств не сохраняется. В ряде работ показано, что увеличение физико-механических свойств армированных пластиков может достигать не более 50 %. При использовании частиц в качестве модификаторов для матриц армированных пластиков необходимо учитывать, что на качество получаемых материалов влияют природа выбранного наполнителя, размер частиц, равномерное распределение наполнителя в матрице и метод формования. Кроме этого, частицы могут образовывать агломераты в полученных образцах, что снижает физико-механические свойства материалов и ограничивает концентрацию модификаторов до нескольких процентов.

1.2.2 Модифицирование каучуками

Модифицирование эластомерами – наиболее широко исследованный метод для повышения вязкости разрушения эпоксидных матриц [33, 34]. В качестве модификаторов часто используются производные полибутадиена [35], такие как бутадиен-нитрильный каучук с концевыми карбоксильными группами (CTBN) [36, 37, 38] или с гидроксильными группами (HTBN) [39], а также полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (HTPB) [40]

В работе [41] исследовали свойства матриц и УП на основе ЭО (N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан), модифицированного феноксистолой или частицами типа ядро-оболочка CSR-MB (полибутадиен / полиметилметакрилат). Добавление 10 мас. % модификаторов в связующее по отдельности дает повышение трещиностойкости G_{IC} матриц в среднем на 73 % (с 0,15 до 0,26 кДж/м²). Однако совместное использование двух модификаторов в соотношении 5/5 мас. % значительно увеличивает значения G_{IC} матриц примерно на 260 % (с 0,15 до 0,45 кДж/м²). Для УП на основе модифицированных матриц эффект увеличения трещиностойкости сохраняется. Авторам удалось увеличить значения G_{IC} УП на основе матрицы, модифицированной 5 мас. % феноксистолы и CSR-MB на 130 % (с 0,65 до 1,5 кДж/м²). Величина G_{IC} УП на основе матрицы с 10 мас. % феноксистолы выросла

на 80% (до 1,17 кДж/м²), на основе CSR-MB – 25 % (до 0,81 кДж/м²). При сравнении значений G_{IC} матриц с УП видно, что результаты для образцов, модифицированных CSR-MB, существенно отличаются. Такое различие авторы объясняют распределением гетерогенной области в свободном объеме матрицы и в ограниченном пространстве углепластика. В матрице без содержания армирующих волокон частицы CSR индивидуально диспергированы по всей матрице, однако в матрице УП частицы неоднородно распределены в результате формования материала.

Исследование свойств эпоксидных матриц на основе ЭО ISX_10 (Mates Italiana) и ударостойкости СП при использовании в качестве модификатора нитрильного жидкого каучука приведено в работе [42]. Добавление 30 мас. % жидкого каучука снижает температуру стеклования T_g матриц на 20 °С (с 88 до 68°С). Снижение T_g модифицированных матриц связана с эластифицирующим эффектом. Эластификация также подтверждается снижением модуля упругости матриц на 30 % (с 2 до 1,4 ГПа) при добавлении 30 мас. % модификатора. В статье отмечается, что в СП, модифицированных 30 мас. % каучука, площадь расслоения была меньше (200 мм²), чем в немодифицированных (490 мм²), при одинаковом значении энергии удара (20 Дж). Такая разница в площади расслаивания объясняется более сложным распространением трещин в модифицированных СП.

В работе [40] приведены обобщенные результаты исследований влияния модификаторов полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) и блок-сополимера, полученного из полибутадиена с концевыми карбокисльными группами (СРВЕР), на свойства эпоксидных матриц (ДГЭБА) и УП на их основе. Ударная вязкость эпоксидных матриц с содержанием модификаторов изменяется по кривой с максимумом при концентрации 10 мас. %. При этой концентрации в случае НТРВ ударная вязкость матриц увеличилась на 46 % (с 9,7 до 14,2 кДж/м²), в случае СРВЕР – на 66 % (до 16,1 кДж/м²). Эффективность модификатора СРВЕР объясняется меньшим размером дисперсных частиц по сравнению с модификатором НТРВ. При содержании каучука НТРВ 20 – 30 мас. % значения ударной вязкости УП повышаются примерно на 50 % (с 20 до

30 кДж/м²). При концентрации 20 % CPBER ударная вязкость УП возрастает на 95% (до 39 кДж/м²).

Таким образом, в результате повышения деформативности возрастает сопротивление ударным воздействиям и образованию трещин. При введении каучука в эпоксидные связующие ударостойкость может увеличиваться до 70 %, а также трещиностойкость матрицы может возрасть до 3 раз в сравнении с немодифицированной матрицей и изменяться в зависимости от режимов отверждения и структуры эластомера. Эффект повышения сопротивления росту трещин в матрицах достигается за счет образования гетерогенной структуры во время отверждения исходной гомогенной смеси. Энергия растущей трещины рассеивается эластичными частицами каучука. Для армированных пластиков повышение ударо-и трещиностойкости сохраняется в меньшей мере. Однако эластификация матриц приводит к снижению прочности (модуля упругости) и теплостойкости (снижение температуры стеклования).

1.2.3 Модифицирование активными разбавителями

Известно, что введение активных разбавителей в эпоксидные олигомеры не приводит к образованию гетерогенных структур при их отверждении [43, 44]. Основным их назначением является снижение вязкости связующего [45, 46, 47]. Активными разбавителями могут быть такие вещества как: глицидиловые эфиры алифатических спиртов или алкилфенолов, глицериновые эфиры фурфуролилового, бутилового и бензилового спиртов [48].

В работе [49] приведены свойства системы ЭО (ДГЭБА), модифицированного фурфуролацетонной смолой ФА-5. При добавлении 10 – 20 мас. % смолы ФА-5 в ЭО матрица становится хрупкой, в результате трещиностойкость G_{IR} уменьшается примерно на 50 % (0,20 – 0,25 кДж/м²) по сравнению с исходной матрицей (0,4 кДж/м²). Максимальное снижение T_g матриц на 9 °С (до 111 °С) по сравнению с исходной матрицей (120 °С) соответствует содержанию наибольшего количества ФА-5 равной 20 мас. %. Прочность при изгибе в условиях низкоскоростного удара увеличивается на 39 % для матриц,

модифицированных 20 мас. % ФА-5 (179 МПа), по сравнению с исходной матрицей (129 МПа). При этом общая энергия удара увеличивается на 20 % (с 20 до 24 кДж/м²).

Продолжение работы [49] изложено в статье [50], где приведены свойства однонаправленных намоточных СП. Трещиностойкость СП при добавлении 20 мас. % ФА-5 в матрицу увеличивается не более чем на 20 % (с 1,0 до 1,2 кДж/м²). Стоит отметить, что содержание 10 мас. % в матрице СП снижает G_{IR} образца примерно на 25 % (с 1,0 до 0,8 кДж/м²). Модифицирование эпоксидных связующих ФА-5 мало влияет на значения прочности при сдвиге как при квазистатических, так и при динамических скоростях нагружения. В среднем значения прочности при сдвиге СП на основе матриц с добавлением ФА-5 выше на 17 % (64 – 70 МПа) по сравнению со СП на основе немодифицированной ЭО (59 – 69 МПа).

В настоящее время среди исследований встречаются активные разбавители, полученные на основе биовозобновляемого сырья. Например, в работах [51, 56] исследуются активные разбавители, полученные из льняного масла.

В работе [51] исследовали свойства ЭО (ДГЭБА) с содержанием эпоксидированного льняного масла (ELO) (10 – 30 мас. %). Авторы обнаружили, что при содержании 30 мас. % ELO ударная вязкость матрицы увеличилась на 43 % (с 3,49 до 4,99 кДж/м²). При этом T_g снизилась на 19 °С (с 68 до 49 °С). Полученные данные подтверждают пластифицирующий эффект активного разбавителя ELO.

Сравнение свойств эпоксидных смесей, содержащих 10 мас. % эпоксидированного льняного масла (ELO) и карбонизированного ELO (CLO) показано в работе [52]. В качестве ЭО использовали тетрафункциональную эпоксидную смолу (N,N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан). Трещиностойкость K_{IC} эпоксидной матрицы (0,8 МПа·м^{1/2}) увеличилась при добавлении активных разбавителей: ELO - на 13 % (0,9 МПа·м^{1/2}), CLO - на 38 % (1,1 МПа·м^{1/2}).

Комплексное исследование влияния активного разбавителя (АР) 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира на свойства эпоксидной матрицы (ДГЭБА) и слоистых СП на ее основе провели в работе [53]. В Таблице 1 приведены значения трещиностойкости эпоксидных матриц с разным количеством активного разбавителя и ударостойкость СП на их основе.

Таблица 1 – Трещиностойкость K_{IC} эпоксидных матриц с разным содержанием активного разбавителя (АР) и ударостойкость СП А на их основе [53]

С (АР), мас. %	0	5	10	15	20	40
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	0,58±0,09	0,59±0,05	0,63±0,11	0,58±0,02	0,59±0,04	0,74±0,05
A, кДж/м ²	118±12	112±19	112±13	113±25	-	-

Видно, что активный разбавитель до концентрации 20 мас. % мало влияет на трещиностойкость матриц. Существенное повышение значений K_{IC} матриц на 28 % наблюдается при содержании 40 мас. % АР. Сопротивление СП повреждению при ударе, проведенном по методу Шарпи, мало меняется при добавлении АР. Однако в работе сообщается, что анализ типичных диаграмм нагружения $F - d$ показал повышение вторичных пиков, соответствующих доразрушению материала, для СП на основе модифицированных АР матриц. Авторы предполагают, что взаимодействие матрицы и волокна улучшается при введении АР в эпоксидное связующее. В данной работе снижение T_g матрицы составило 13 °С (с 120 до 107 °С) при введении 20 мас. % АР.

В ряде работ отмечается, что кроме снижения температуры стеклования [54, 55] при введении в структуру сетчатых полимеров активных разбавителей наблюдается уменьшение модуля упругости и прочности материала [44, 56]. Перечисленные свойства являются характерными признаками пластифицирующего эффекта. При этом способность материала к большим высокоэластическим и вынужденно высокоэластическим деформациям возрастает [57].

Таким образом, введение активного разбавителя в эпоксидные связующие может улучшить трещино- и ударостойкость матриц и армированных пластиков за счет встраивания более гибких цепей активного разбавителя в структуру полимерной сетки эпоксидной матрицы. Как правило, в эпоксидную композицию добавляют 10 – 20 мас. % от содержания смолы. При этом трещино- и ударостойкость матриц возрастает до 40 %, армированных пластиков – на 20 %. Однако важно провести полный комплекс исследований, чтобы найти оптимальную концентрацию активного разбавителя, так как его добавление в связующее может существенно снижать температуру стеклования на 20-100 °С в зависимости от его концентрации.

1.2.4 Модифицирование термопластичными полимерами

Наиболее эффективно повысить трещиностойкость эпоксидных матриц можно введением теплостойких термопластов [58, 59]. Для модифицирования эпоксидных матриц часто используют жесткоцепные теплостойкие термопласты: полиарилсульфон [60, 61], полифениленоксид [62, 62], полисульфон (ПСФ) [64, 65, 66], полиэфиримид (ПЭИ) [67, 68, 69], полиэфирсульфон (ПЭС) [70, 71, 72], полиэфирэфиркетон [73, 74].

Полный комплекс исследований свойств эпоксиполисульфоновой матрицы (ДГЭБА) и однонаправленных стекло- (СП), угле- (УП) и органопластиков (ОП) проведен в работе [75]. Прочность σ_b и полная энергия разрушения E_F^m матриц при изгибе в условиях низкоскоростного удара начинает расти при концентрации ПСФ выше 10 мас. %. При введении 20 мас. % ПСФ в ЭО значения σ_b (с 175 до 210 МПа) и E_F^m (с 33 до 39 кДж/м²) матрицы повышаются на 20 %. Выше 5 мас. % ПСФ с ростом концентрации трещиностойкость матриц G_{IR}^m увеличивается. При содержании 15 – 20 мас. % ПСФ значение G_{IR}^m модифицированных матриц возрастает примерно в 6 раз (с 0,3 до 2 кДж/м²). Рост ударо- и трещиностойкости матриц при модифицировании ПСФ сохраняется для армированных пластиков. При концентрации 20 мас. % ПСФ прочность при сдвиге армированных пластиков увеличивается на 10-30 % (с 35–72 до 37–88 МПа). Трещиностойкость

армированных пластиков G_{IR} начинает увеличиваться при добавлении 10 мас. %. При концентрации 20 мас. % ПСФ значения G_{IR} СП повысились на 67 % (с 1,2 до 2,0 кДж/м²), ОП – на 108 % (с 1,3 до 2,7 кДж/м²), УП – на 150 % (с 0,2 до 0,5 кДж/м²).

В работе [76] рассматривались эпоксидные матрицы на основе ЭО (ДГЭБА), модифицированные полиэфиримидом Ultem-1010, и однонаправленные УП на их основе. При содержании 25 мас. % ПЭИ трещиностойкость матрицы G_{IR} увеличилась в 4 раза (с 0,23 до 0,91 кДж/м²). Прочность матриц при изгибе увеличивается на 67 % (с 96 до 160 МПа) не зависимо от концентрации ПЭИ (5 – 25 мас. %). Полная энергия разрушения при изгибе матриц характеризуется кривой с максимумом при концентрации 10 – 13 мас. % ПЭИ, при этом значения выросли в 2 раза (с 15 до 30 кДж/м²). При 25 мас. % ПЭИ полная энергия разрушения при сдвиге УП увеличилась на 19 % (с 160 до 190 кДж/м², трещиностойкость – в 2 раза (с 0,3 до 0,6 кДж/м²).

Авторы в работе [77] сравнили трещиностойкость эпоксидных матриц на основе ДГЭБА и ТГДДМ (N,N'-тетраглицидил-4,4'-диаминодифенилметан) при добавлении ПЭИ с молекулярной массой 592,61 г/моль (Рисунок 4). Для обеих матриц наблюдается увеличение параметров трещиностойкости с ростом концентрации ПЭИ. Значение G_{IC} для матрицы на основе ДГЭБА при концентрации 20 мас. % ПЭИ повысилась в 7 раз (с 0,10 до 0,65 кДж/м²), для ТГДДМ – в 6 раз (с 0,06 до 0,33 кДж/м²). Эффект увеличения трещиностойкости более выражен у матриц на основе бифункциональной смолы.

В работе [78] эпоксидная матрица была модифицирована полиэфирсульфоном (С = 5 – 20 мас. %) с молекулярной массой 55000 г/моль. Эпоксидная система состояла из смеси ароматических ЭО с четырьмя и тремя функциональными группами. Трещиностойкость K_{IC} и ударостойкость матриц характеризуются кривой с максимумом. При содержании 15 мас. % ПЭС наблюдается максимальный прирост K_{IC} матриц на 32 % (с 2,19 до 2,90 МПа·м^{1/2}), ударной вязкости по Изоду – на 6 % (с 78,6 до 83,7 Дж/м).

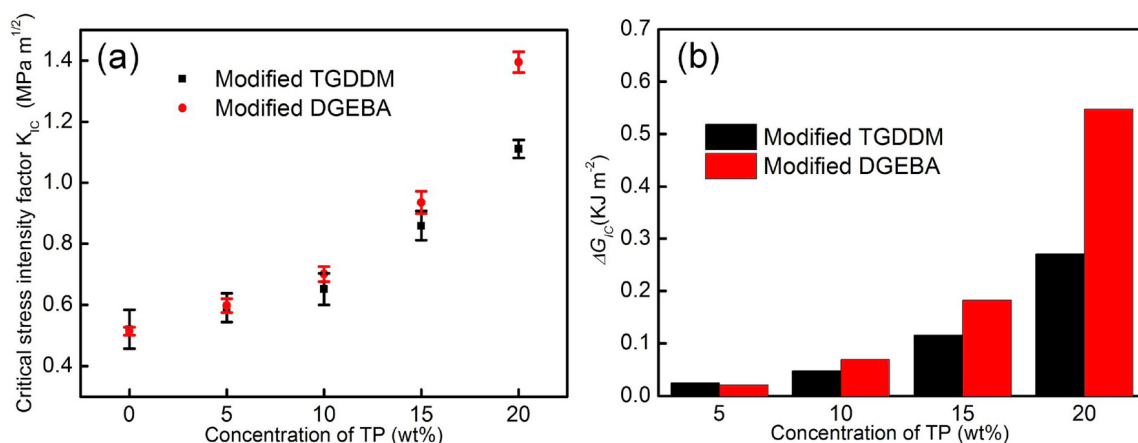


Рисунок 4 – Параметры трещиностойкости K_{IC} (а) и G_{IC} (б) модифицированных ПЭИ эпоксидных матриц. Для G_{IC} приведена разница значений между модифицированной и немодифицированной матрицей ΔG_{IC} [77]

В работе [79] приведены результаты испытаний матриц на основе ДГЭБА и аминного отвердителя, модифицированных ПСФ ($M_w=35000$) и фурфуролацетановой смолой (ФА). Добавление термопласта повышает трещиностойкость немодифицированных эпоксидных матриц и модифицированных ФА. Добавление 20 мас. % ПСФ в эпоксидную матрицу повышает G_{IR} в 3 раза (1,16 кДж/м²) по сравнению с немодифицированной системой (0,40 кДж/м²). Максимальная трещиностойкость соответствует системе 10 мас % ФА + 20 мас. % ПСФ, при этом значения трещиностойкости увеличились в 4 раза (с 0,40 до 1,67 кДж/м²).

Исследование слоистых УП на основе матриц, модифицированных 17 об. % ПСФ ($M_w=35000$) проведено в работе [80]. Авторы отмечают рост трещиностойкости УП на 22 % (с 0,49 до 0,60 кДж/м²).

В рассмотренных работах, как и в других [81, 82, 83], отмечается образование гетерогенных структур в эпоксидной матрице, модифицированной термопластом, при фазовом распаде во время отверждения связующего. Тип конечной фазовой структуры матриц в значительной степени определяет сопротивляемость росту трещины за счет рассеивания ее энергии на более пластичной фазе, обогащенной термопластом.

Таким образом, при модифицировании термопластом эпоксидного связующего значения трещиностойкости матриц могут увеличиваться в 7 раз,

ударостойкость до 2 раз. Повышение ударо- и трещиностойкости матриц сохраняется в армированных пластиках и составляют около 30 % и 2,5 раз соответственно. Как правило, при этом оптимальная концентрация термопласта в эпоксидной матрице равна 20 %. Следует отметить, что при таком виде модифицирования не снижается теплостойкость (температура стеклования) модифицированных систем [84, 85, 86]. Ограничение использования термопластов в качестве модификаторов, в первую очередь, связано с высокой вязкостью полимерных смесей [87].

1.3 Механизмы разрушения гибридных матриц и армированных пластиков на их основе

Как отмечено выше, трещиностойкость смесевых систем эпоксидный олигомер – термопласт определяется конечной фазовой структурой матрицы, которая формируется при отверждении связующего. На начальном этапе отверждения термопласт полностью растворен в эпоксидном олигомере. В процессе отверждения происходит фазовый распад с образованием гетерогенных систем по механизмам спинодального расслоения (СР) и нуклеации и роста (НР) [88, 89]. На Рисунке 5 приведена схема двух механизмов расслоения системы эпоксидный олигомер – термопласт. Согласно механизму СР в однофазной смеси (А1) по мере протекания реакции отверждения термопласт выпадает в отдельную непрерывную фазу (А2), затем происходит укрупнение фазы термопласта (А3). В конечном итоге образуется непрерывная фаза, обогащенная ЭО, с включениями частиц, обогащенных термопластом (А4). В зависимости от концентрации термопласта может образоваться инвертированная структура, где в непрерывной фазе, обогащенной термопластом, могут быть включения частиц, обогащенных ЭО. В механизме НР термопластичная фаза выделяется в виде мелких круглых частиц (В2), затем частицы термопласта сливаются между собой (В3), образуя более крупные частицы (В4). В результате получается непрерывная фаза, обогащенная ЭО, в которой равномерно распределены частицы, обогащенные термопластом.

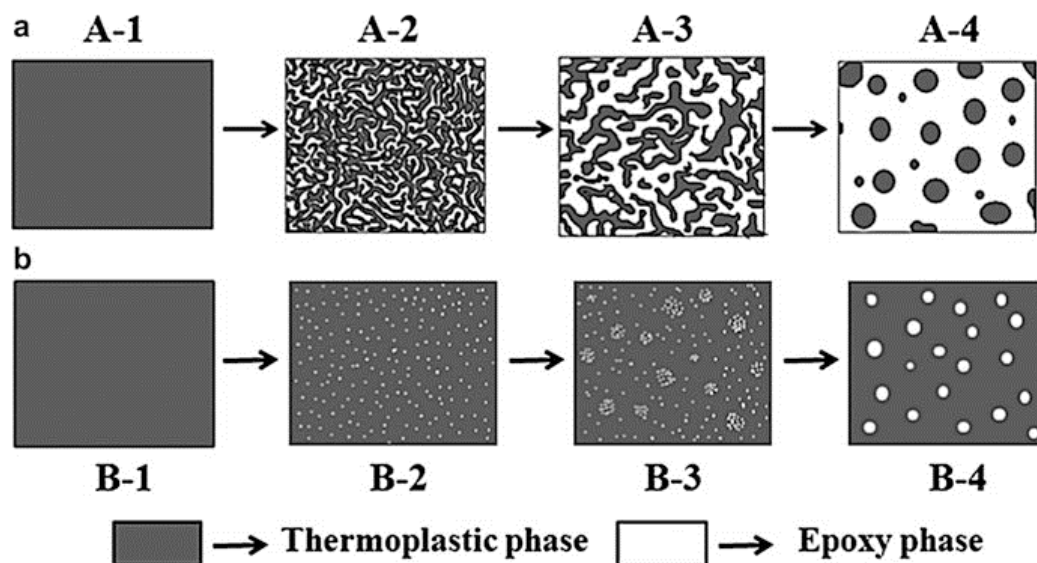


Рисунок 5 - Схема процессов (а) спинодального расслоения (СП) и (б) «нуклеации и роста» (НР) в системе эпоксидный олигомер – термопласт [88]

Фазовый распад характеризуют диаграммой фазового состояния (ДФС). На Рисунке 6 показана схема диаграммы фазового состояния при прохождении фазового распада в процессе отверждения системы ЭО – ПСФ [90]. Фигуративные точки, соответствующие исследованным системам ЭО – ПСФ с содержанием 5, 10, 15 мас. % ПСФ, нанесены на схеме ДФС при 160 °С. Стрелкой указано направление смещения ВКТС и бинодальной кривой ДФС с ростом степени конверсии α . Авторы установили, что эпокси-полисульфоновая система характеризуется диаграммой аморфного расслоения с ВКТС. Рост степени конверсии приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов системы ЭО – ПСФ и увеличению ВКТС. Изменяются составы сосуществующих фаз и снижается коэффициент взаимодиффузии за счет формирования пространственной сетчатой структуры. При этом возникает эффект концентрационного пересыщения, что приводит к формированию вторичной фазовой структуры. Содержание 5 мас. % ПСФ в ЭО приводит к формированию структуры типа «матрица-дисперсия». При этом матрица обогащена ЭО, а дисперсная фаза – ПСФ. Увеличение концентрации ПСФ до 10 и 15 мас. % в системе ЭО – ПСФ смещает фигуративную точку отверждаемой смеси к области ДФС, соответствующей структуре типа «взаимопроникающих фаз».

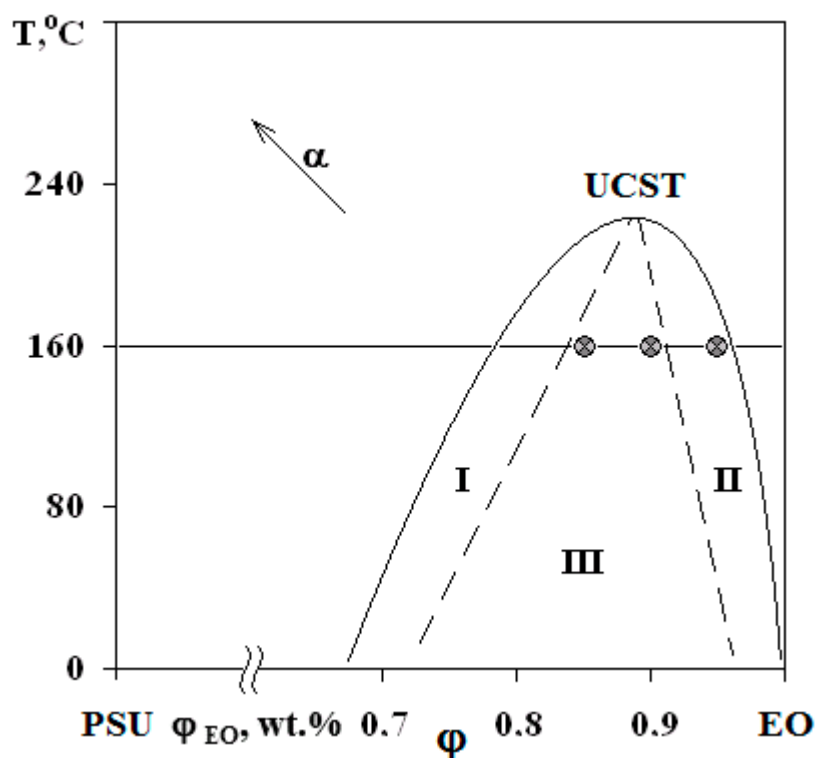


Рисунок 6 – Схема ДФС при прохождении фазового распада в процессе отверждения системы ЭО – ПСФ при $\alpha=0,25$: I, II – области ДФС, где формируется структура типа «матрица-дисперсия»; III – область ДФС, где формируется структура типа «взаимопроникающие фазы» [90]

Таким образом, фазовая структура, сформированная в результате процесса отверждения, может быть достаточно разнообразной. Однако, довольно часто образуется фаза типа «матрица – дисперсия» и взаимопроникающие фазы. Далее рассмотрим механизмы распространения трещин в таких структурах.

В работе [91] предложены механизмы упрочнения эпоксидных матриц термопластичными частицами, которые приведены на Рисунке 7. Из предложенных авторами механизмов чаще всего реализуются разрыв частиц (2), отклонение направления распространения трещины (3), образование полос сдвига (5). Механизм разрыва частиц (2) предполагает увеличение трещиностойкости за счет энергии, которая тратится при пластической деформации и последующем разрыве термопластичных частиц. В механизме (3) трещина распространяется по границе раздела фаз, при этом происходит отклонение направления движения трещины. За счет этого увеличивается площадь поверхности трещины, что

повышает энергию, необходимую для её распространения. В последнем механизме (5) трещина попадает на термопластичные частицы, деформирует их и меняет направление. При этом образуются полосы сдвига в матрице.

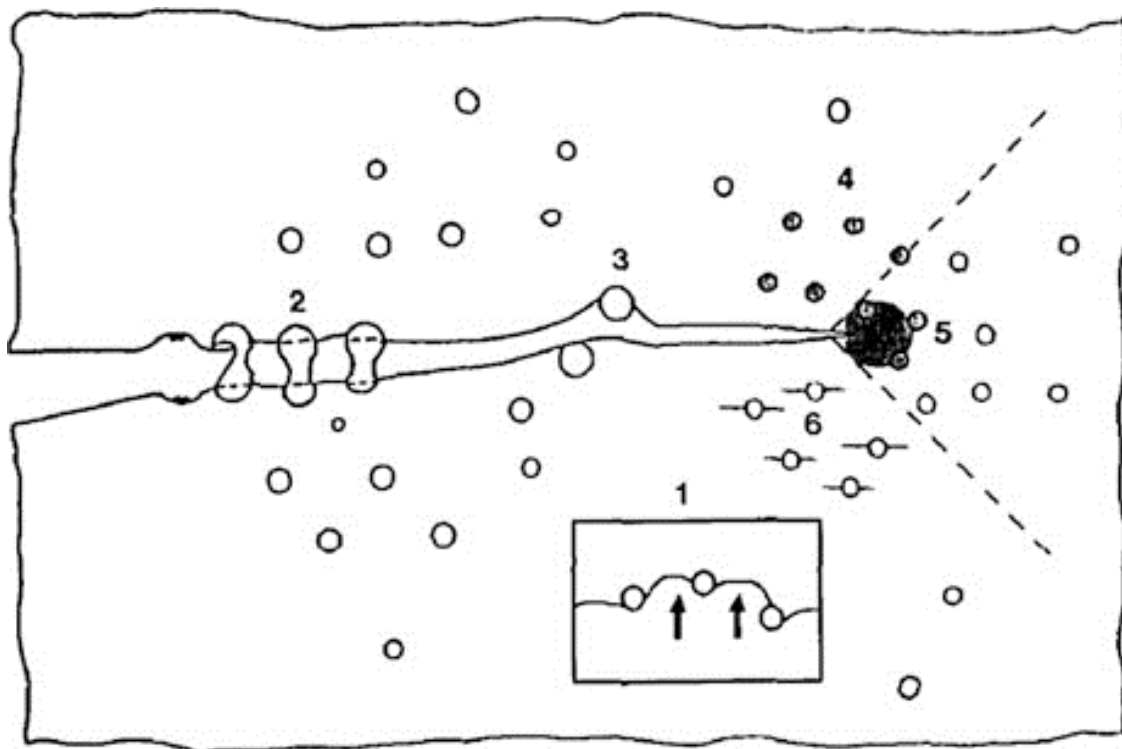


Рисунок 7 – Схема механизмов упрочнения эпоксидных матриц, модифицированных термопластом: (1) «пиннинг» трещин, (2) разрыв частиц, (3) отклонение направления распространения трещины, (4) деформация частиц, (5) образование полос сдвига и (6) микротрещин [91, 92]

Предложенные авторами механизмы разрушения матриц подтверждаются исследованиями, проведенными в работах [73, 78, 93].

Например, в работе [77] рассматривался механизм разрушения эпоксидных матриц по моде I на основе ЭО (ДГЭБА), модифицированных ПЭИ. На Рисунке 8 приведены микрофотографии поверхности разрушения матриц.

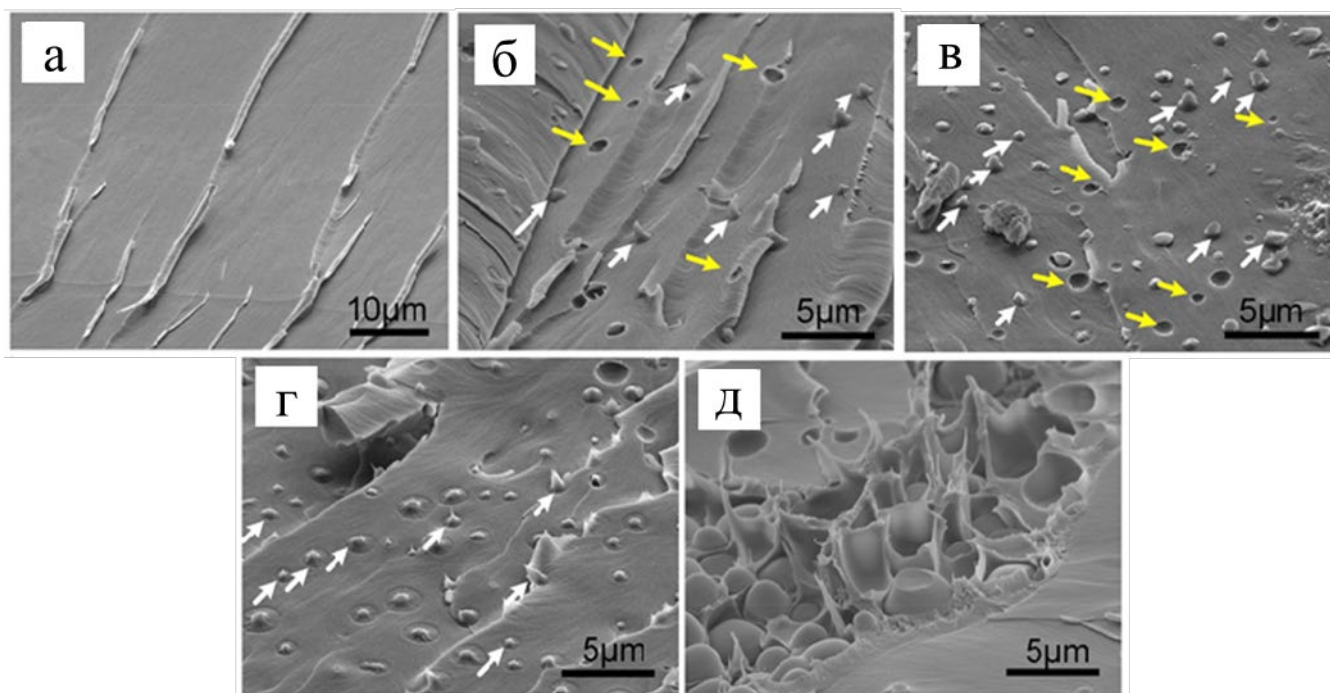


Рисунок 8 – Поверхность разрушения модифицированных матриц на основе ЭО, модифицированного ПЭИ (мас. %): а – 0, б – 5, в – 10, г – 15, д – 20 [77]

Видно, что в диапазоне концентраций ПЭИ в ЭО 5 – 15 мас. % образуются системы с фазовой структурой типа «матрица – дисперсия» (матрица обогащена ЭО, дисперсия – ПЭИ). При концентрации ПЭИ 20 мас. % образуются взаимопроникающие фазы. Авторы отмечают, что рост трещиностойкости связан со структурой матриц и механизмом распространения трещин. При концентрации 5 мас. % ПЭИ в ЭО (Рисунок 8б) видно, что трещина распространялась по границе раздела фаз (обозначены желтыми стрелками), также заметны деформированные фазы (белые стрелки), обогащенные ПЭИ. В этом случае, наблюдалось преимущественно образование пустот после отслоения обогащенных ПЭИ частиц. При этом значение G_{IC} матрицы увеличилась на 20 % (с 0,10 до 0,12 кДж/м²). С увеличением концентрации ПЭИ растет количество деформированных частиц. При введении 15 мас. % ПЭИ более заметно образование полос сдвига (Рисунок 8г). При концентрации 10 мас. % и 15 мас. % ПЭИ значение G_{IC} матрицы повысилось на 70% (до 0,17 кДж/м²) и в 2,8 (до 0,28 кДж/м²) раза соответственно. При содержании 20 мас. % ПЭИ видно, что в процесс роста трещины вовлечена непрерывная фаза, обогащенная ПЭИ (Рисунок 8д). При этом значение G_{IC} матрицы увеличилось в 7 раз (до 0,65 кДж/м²).

Таким образом, в данной работе [77] упомянутые ранее основные механизмы разрушения способствуют рассеиванию энергии, что повышает вязкость разрушения матрицы. Кроме этого, образование непрерывной фазы, обогащенной термопластом, вносит значительный вклад в увеличение трещиностойкости матриц.

В армированных пластиках при фазовом распаде образуется фазовая структура, принципиально отличающаяся от структуры неармированных матриц.

Авторы в работе [94] исследовали трещиностойкость углепластика со структурой взаимопроникающих фаз по моде I, II и при одновременном их действии. В качестве модификатора ЭО использован полисульфон, однако концентрация не указана. По результатам исследования морфологии поверхности разрушения в области инвертированной фазы (матрица обогащена ПСФ, дисперсные частицы – ЭО) авторы предложили механизм разрушения армированного пластика, приведенный на Рисунке 9. На сжатой стороне излома направление наволакивания совпадает с направлением роста трещины, на растянутой – противоположно. На первом этапе разрушения (Рисунок 9а) в фазе термореактопласта при сдвиге формируются микротрещины (микрополости), которые начинают расти при возникновении нормальных напряжений. На втором этапе (Рисунок 9б) в термореактопласте образуются полосы сдвига, в термопластичной фазе – микрополости. Далее микрополости начинают расти (Рисунок 9в) до достижения поверхностей дисперсных фаз, обогащенных ЭО. В конечном итоге (Рисунок 9г) образец полностью разрушается и образуются поверхности разрушения с характерным микрорельефом наволакивания вследствие перемещения берегов трещины в противоположных направлениях. При этом для таких видов механизмов разрушения характерны значения трещиностойкости (G_c) УП по моде I – 0,49, по моде II – 0,86, по смешанной моде I (70%) и II (30%) – 0,48, а также по моде I (40%) и II (60%) – 0,40 кДж/м².

Предложенный механизм, подтверждается работами других авторов [95, 96]. Например, в работе [97] матрицу на основе ЭО (ДГЭБА) модифицировали ПЭС. Фазовая структура матриц, образованная в СП, приведена на Рисунке 10.

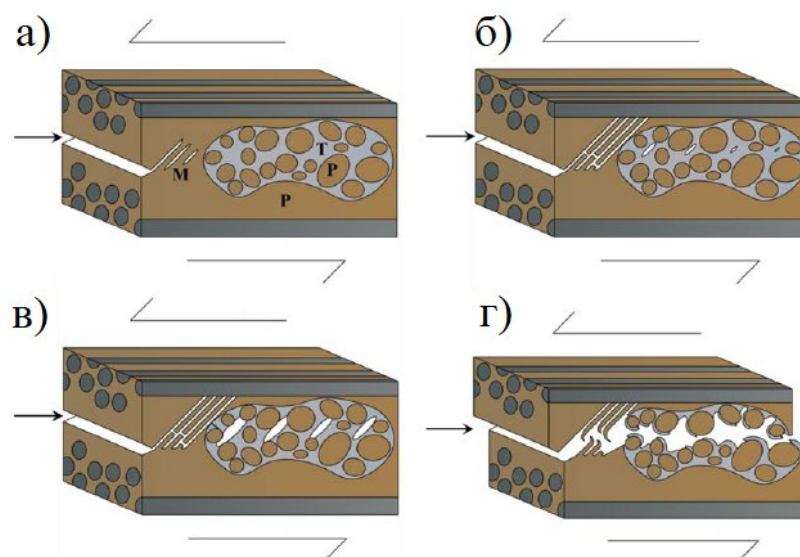


Рисунок 9 – Формирование микрорельефа сдвига в УП со структурой «взаимопроникающих фаз» гибридной матрицы (М – микротрещины; Р – фаза терморектопласта; Т – фаза термопласта; → – направление роста магистральной трещины; / — и — / – направление перемещения соответствующей части образца): а–г – стадии 1–4 [94]

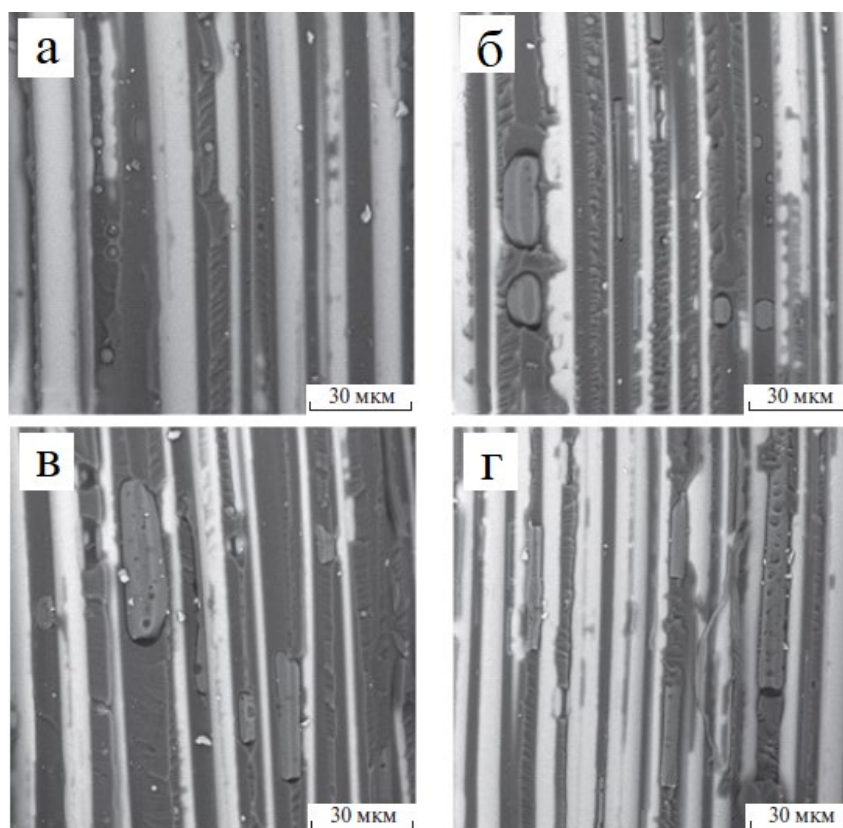


Рисунок 10 – Микрофотографии поверхности разрушения СП на основе систем ЭО – ПЭС. Концентрация ПЭС (мас. %) в ЭО: а – 5, б – 10, в – 15, г – 20 [97]

При содержании 5 – 10 мас. % ПЭС наблюдается структура типа матрица – дисперсия. Матрица обогащена ЭО, дисперсия – ПЭС. Однако дисперсные фазы (3 – 30 мкм) не вносят значительного вклада в рассеивание энергии распространения трещин. При этом трещиностойкость модифицированных СП с учетом погрешности остается на уровне трещиностойкости немодифицированного СП, который равен 1,01 кДж/м². При содержании 15 – 20 мас. % ПЭС присутствуют протяженные фазы с инвертированной структурой. Видно, что механизм распространения трещин похож на предложенную выше схему. Чем больше протяженных фаз с инвертированной структурой и их вовлеченность в процесс растрескивания, тем выше трещиностойкость армированных пластиков. Трещиностойкость СП при содержании 15 мас. % ПЭС увеличилось на 19 % (с 1,01 до 1,20 кДж/м²), при 20 мас. % - на 50 % (до 1,51 кДж/м²).

В работе [98] авторы исследовали УП на основе ЭО (ДГЭБА), модифицированного ПСФ. Термопластичный модификатор использовали в виде пленки, который добавляли в препрег перед отверждением. Анализ поверхности расслоения УП показал, что по мере увеличения концентрации ПСФ (6, 11, 15, 21 мас. %) структура матрицы изменяется от типа «матрица-дисперсия» до «взаимопроникающих фаз». При этом значение G_{IC} УП увеличивается с ростом концентрации ПСФ. При содержании 6 мас. % ПСФ значение G_{IC} УП увеличивается на 12 % (с 0,49 до 0,55 кДж/м²), при 11 мас. % – на 71 % (до 0,84 кДж/м²), при 15 мас. % – в 2,5 раза (до 1,24 кДж/м²). Наибольший рост трещиностойкости УП в 2,7 раза (до 1,32 кДж/м²) соответствует 21 мас. % ПСФ. Авторы связывают такое увеличение трещиностойкости УП вкладом пластической деформации непрерывной фазы, обогащенной ПСФ.

Таким образом, существенный вклад в сопротивление росту трещины вносит тип фазовой структуры матрицы, которая образуется в процессе фазового распада при отверждении связующего. Структура неармированных матриц может изменяться от типа «матрица – дисперсия» к взаимопроникающим фазам и переходить в инвертированную фазу (матрица обогащена термопластом,

дисперсная фаза – ЭО). Фазовая структура, образованная в свободном объеме матрицы и в стесненном межволоконном пространстве армированного пластика, отличается. В армированных пластиках по мере увеличения концентрации термопласта образуются дисперсные частицы ТП и протяженные структуры с инвертированной фазой. Чем протяженная фаза более развита, тем выше трещиностойкость армированных пластиков. Механизм разрушения армированных пластиков представляется более сложным, поэтому скорость роста трещиностойкости с увеличением концентрации ТП ниже по сравнению с неармированной матрицей.

1.4 Особенности переработки смесевых связующих

Как было отмечено ранее, при растворении термопласта в эпоксидном олигомере значительно повышается вязкость смесевых композиций [77, 81, 97, 99, 100, 101]. Это значительно затрудняет переработку эпокси-полимерных систем особенно при концентрациях термопласта, соответствующих максимальному росту трещино – и ударостойкости (более 10 мас. %). Например, вязкость эпоксидных олигомеров в зависимости от температуры может составлять от 0,01 до 18 Па·с [81, 97, 99]. В случае добавления 20 мас. % полисульфона в ЭО значение комплексной вязкости увеличивается в 14 раз (с 0,07 до 1,00 Па·с) при температуре 120 °С [81], для 20 мас. % полиэфирсульфона в ЭО – в 70 раз (с 0,18 до 12,58 Па·с) при 80 °С [97], а для 25 мас. % полиэфиримида в ЭО – в 120 раз (с 0,07 до 8,50 Па·с) при 120 °С [101].

Регулировать вязкость эпокси-полимерных смесей можно двумя способами. Первый способ заключается в разбавлении полимерных растворов летучими растворителями. Этот способ менее предпочтителен, так как в процессе нагрева летучий растворитель испаряясь может образовывать поры. Вторым способом – регулирование вязкости смесей изменением температуры. В этом случае разбавитель не требуется, однако повышение температуры может существенно снижать время переработки.

Зависимость вязкости системы ЭО – ПЭС от концентрации ПЭС при разных температурах приведен на Рисунке 11 [97]. Видно, что изменение температуры значительно влияет на вязкость системы ЭО – ПЭС. Скорость роста вязкости снижается с повышением температуры. Пунктирной линией на зависимости вязкости от концентрации ПЭС отмечен диапазон переработки смесевых связующих. При увеличении температуры вязкость существенно снижается и попадает в область температур переработки. При этом смесевые связующие с низкой (5 и 10 мас. %) концентрацией ПЭС можно перерабатывать при 60 – 80 °С, с большей (15 и 20 мас. %) – выше 100 °С.

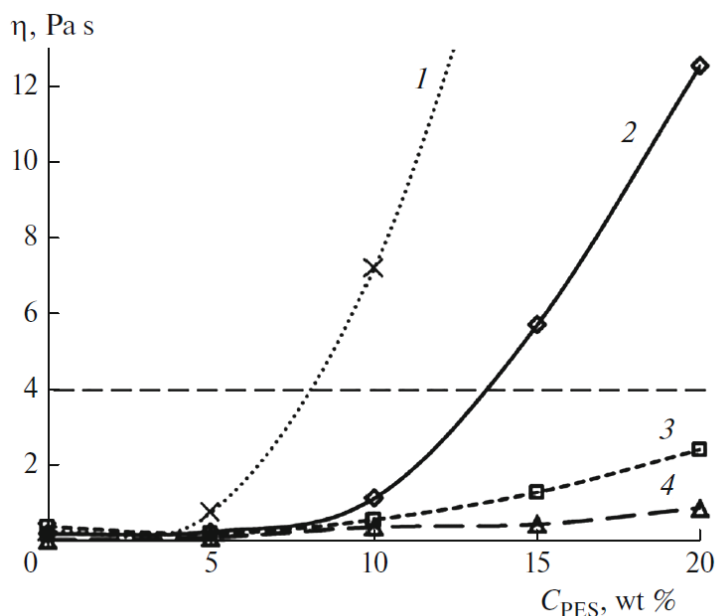


Рисунок 11 – Концентрационная зависимость вязкости систем ЭО – ПЭС при температурах 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 °С (4). [97]

На Рисунке 12 показано как меняется модуль накопления G' и модуль потерь G'' от времени при отверждении системы ЭО – ПСФ [102]. Видно, что для смесевых связующих точке гелеобразования (пересечение кривых, соответствующих G' и G'') предшествует фазовый распад системы, который для всех систем ЭО – ПСФ начинается около 139 °С. Время гелеобразования эпокси-полисульфоновой композиции при концентрациях 10 и 15 мас. % ПСФ составляет 295 и 300 мин. Увеличение концентрации ПСФ до 20 мас. % приводит к снижению времени гелеобразования смесевых связующих до 275 мин.

Влияние температуры отверждения на фазовый распад и время гелеобразования смесевых систем на основе ЭО + ПСФ или ПЭИ исследовали в работе [103]. Для композиций с содержанием 10 мас. % ПСФ и ПЭИ при температуре 140 °С фазовое расслоение произошло при 50 и 95 мин соответственно. При температуре 160 °С для ПСФ фазовый распад произошел на 35 минуте, для ПЭИ – 30 мин. Повышение температуры до 180 °С снижает время фазового разделения для ПСФ до 5 мин, для ПЭИ значение не приведено. Точка гелеобразования при 140 °С для ПСФ и ПЭИ соответствует 102 и 123 мин соответственно. При 160 °С для ПСФ точка гелеобразования соответствует 53 мин, для ПЭИ – 57 мин. При 180 °С для ПСФ и ПЭИ время гелеобразования составляет 29 мин.

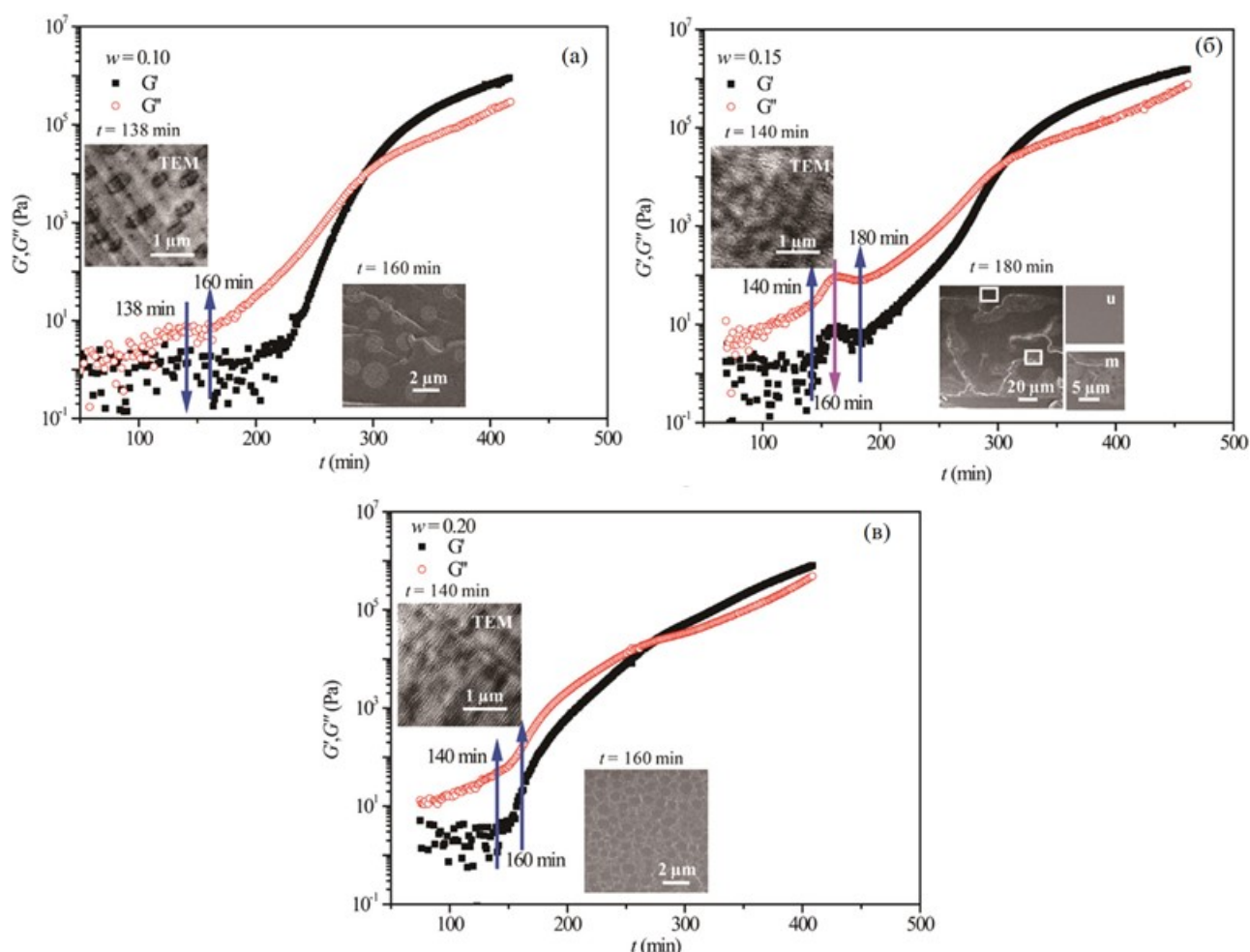


Рисунок 12 – Временная зависимость модуля накопления G' и модуля потерь G'' для смесей ЭО – ПСФ с различными весовыми долями w (10, 20, 30 мас. %). Микрофотографии показывают морфологии сколов образцов, отвержденных при 130°C в течение соответствующих периодов времени. [102]

Аналогичные зависимости реологических свойств смесевых связующих от температуры и концентрации термопластичного модификатора описаны в ряде работ [104, 105, 106, 107]. Из рассмотренных работ следует, что увеличение температуры и концентрации термопластичного модификатора снижает время гелеобразования.

Вязкость смесевых связующих, кроме упомянутых выше способов, можно снижать добавлением активного разбавителя при условии их полной совместимости в области температур переработки.

В качестве совместимых в температурном диапазоне переработки смесевых связующих хорошо зарекомендовали себя фурановые олигомеры, которые не приводят к фазовому распаду эпоксиолсульфоновых смесей [49]. Однако введение модификатора в небольших количествах (10 мас. % от ЭО) приводило к заметному снижению физико-механических свойств матриц на основе ЭО + 20 мас. % ПСФ (ударная вязкость изменилась от 39 до 26 кДж/м²). При этом вязкость не удалось понизить до значений, которые необходимы для получения малодефектных волокнистых композиционных материалов классическими технологиями [108]. Поэтому подбор активного разбавителя для смесевых связующих с сохранением высоких физико-механических свойств матриц и армированных пластиков на их основе актуален.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы

В качестве материалов для изготовления связующего были использованы следующие соединения: эпоксидиановый олигомер (диглицидиловый эфир бисфенола А) CHS EPOXY 520 (ЭО, Spolchemie, Чехия), термопласт полисульфон ПСК-1 (ПСФ, АО «НИИПМ», Россия), активный разбавитель фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ, ООО «ДОРОС», Россия), отвердители триэтаноламинтитанат (ТЭАТ, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия) и изо-метилтетрагидрофталевоый ангидрид (изо-МТГФА, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия), ускоритель 2-метилимидазол (2-МИ, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия). Физико-химические свойства и структурные формулы приведенных соединений показаны в Таблицах 2 – 7.

Таблица 2 – Физико-химические свойства и структурная формула ЭО

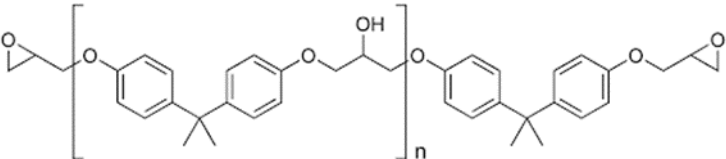
Показатели	Значения	Методика
Массовая доля эпоксидных групп, %	22,4-23,6	-
Эпоксидный индекс, моль/кг	5,21-5,50	CSN EN ISO 3001
Эпоксидный эквивалентный вес, г/моль	182-192	CSN EN ISO 3001
Вязкость, при 25°C, Па·с	12,0-14,5	CSN 640349
Содержание хлора, %	макс. 0,03	CSN 640338
Структурная формула:		
		

Таблица 3 – Физико-химические свойства и структурная формула ПСФ (ТУ 6-06-46-90)

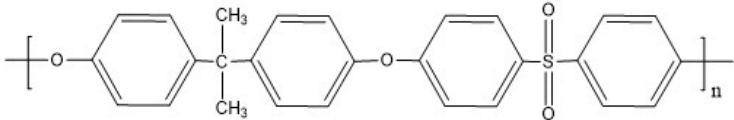
Показатели	Значения
Плотность, г/см ³	1,24
Средневесовая молекулярная масса, тыс.	35
Температура плавления, °С	220-240
Температура стеклования, °С, не менее	180
Структурная формула:	
	

Таблица 4 – Физико-химические свойства и структурная формула ФГЭ (ТУ 6-09-5208-85)

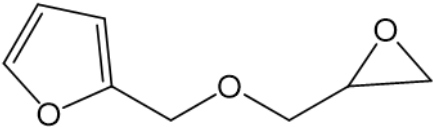
Показатели	Значения
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	23-28
Массовая доля ионов хлора, %, не более	0,016
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	1,5
Вязкость кинематическая, сст., не более	7,5
Структурная формула:	
	

Таблица 5 – Физико-химические свойства и структурная формула ТЭАТ (ТУ 6-09-11-2119-93)

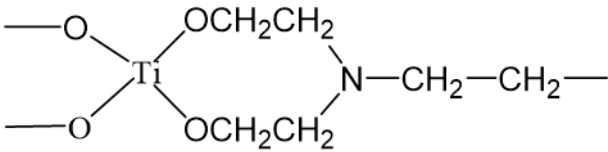
Показатели	Значения
Массовая доля, %	
-титана в пересчете на двуокись титана, в пределах	20 – 22
-бутоксильных групп, не более	7,5
Условная вязкость при температуре 50 °С, с, в пределах	60 – 200
Структурная формула:	
	

Таблица 6 – Физико-химические свойства и структурная формула изо-МТГФА (ТУ 38.103149-85)

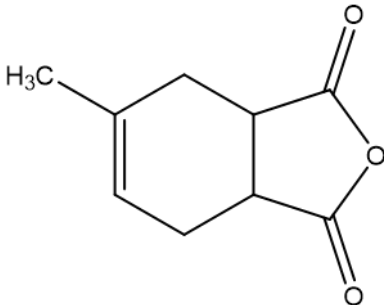
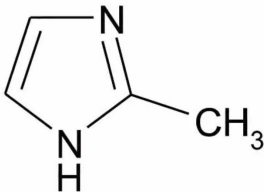
Показатели	Значения
Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20 °С, с, не более	30
Массовая доля кислоты (в составе основного вещества), %, не более	3,5
Массовая доля основного вещества, %, не менее	98,0
Структурная формула:	
	

Таблица 7 – Физико-химические свойства 2-МИ (ТУ 6-09-10-1836-90)

Показатели	Значения
Температура плавления, °С	136 – 138
Показатель pH	10,5
Массовая доля имидазола, %	Менее 1,5
Структурная формула:	
	

Однонаправленные стеклопластики (СП) получали из стеклянного ровинга РВМПН 10-400-80 (НПО «Стеклопластик», Россия) (Таблица 8). В качестве армирующего материала для углепластиков использовали высокопрочный углеродный ровинг ТОНОТЕНАХ 12К, НТС45 (ТоhоТенах, Япония) с заводским замасливателем для эпоксидных связующих (Таблица 9).

Таблица 8 – Физико-механические характеристики стеклянного ровинга РВМПН 10-400-80 (ТУ 5952-146-05786904-98)

Линейная плотность, текс	400
Номинальный диаметр элементарного волокна, мкм	10
Плотность, г/см ²	2,55
Прочность на растяжение моноволокна, ГПа	2,2 – 2,4
Модуль упругости при растяжении моноволокна, ГПа	70 – 75
Удлинение при разрыве, %	4,7 – 4,9

Таблица 9 – Физико-механические характеристики углеродного ровинга ТОНOTENAX 12К, HTS45

Линейная плотность, текс	800
Номинальный диаметр элементарного волокна, мкм	7
Плотность, г/см ²	1,77
Прочность на растяжение моноволокна, МПа	4500
Модуль упругости при растяжении моноволокна, ГПа	240
Удлинение при разрыве, %	1,9

2.2 Изготовление связующих, модифицированных эпоксидных матриц и однонаправленных армированных пластиков на их основе

Получение модифицированных связующих

Для получения полимерной смеси ПСФ растворяли в ЭО при температуре 100 – 120 °С. В получившуюся смесь добавляли активный разбавитель ФГЭ при температуре 60 – 80 °С, т. к. температура кипения ФГЭ равна 103 °С. Далее вводили отвердители ТЭАТ или изо-МТГФА + 2-МИ.

Содержание ФГЭ и ПСФ в эпоксидном связующем составляло от 10 до 20 мас. % от массы ЭО для эпоксиаминных систем и 10 – 30 мас. % от массы ЭО + изо-МТГФА. Отвердитель ТЭАТ вводили в количестве 10 мас. % от массы ЭО + ФГЭ, изо-МТГФА – 90 мас. %. Ускоритель 2-МИ, в случае использования

изо-МТГФА, вводили в количестве 0,2 мас. % от массы ЭО. Обозначение и состав полимерных смесей приведены в Таблицах 10 и 11.

Таблица 10 – 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 11 – 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 эквивалентно 10, 20, 30 мас. % соответственно.					

Получение модифицированных матриц

Образцы для физико-механических испытаний изготавливали свободным литьем в силиконовые формы с последующей механической обработкой. Для

заливки использовали полимерные смеси, описанные выше. Непосредственно перед литьем связующее выдерживали в вакуумном термощкафу в течение 20 мин при температуре 60 – 70 °С. Затем заливали в силиконовые формы с последующим отверждением. При термообработке использовали режимы отверждения, рекомендованные изготовителем реакционных компонентов. Для образцов, отверждаемых изо-МТГФА, полимеризацию проводили в течение 2 ч при 90 °С и 14 ч при 120 °С. Для образцов, отверждаемых ТЭАТ – 8 ч при 160 °С.

Получение армированных пластиков на основе модифицированных связующих

Армированные пластики получали мокрой намоткой [109, 110]. Намотку волокон проводили на цилиндрические оправки. Для этого использовались две технологические схемы намотки. На Рисунке 13 приведена первая схема, разработанная ранее в ИХФ РАН [111] для низковязких связующих.

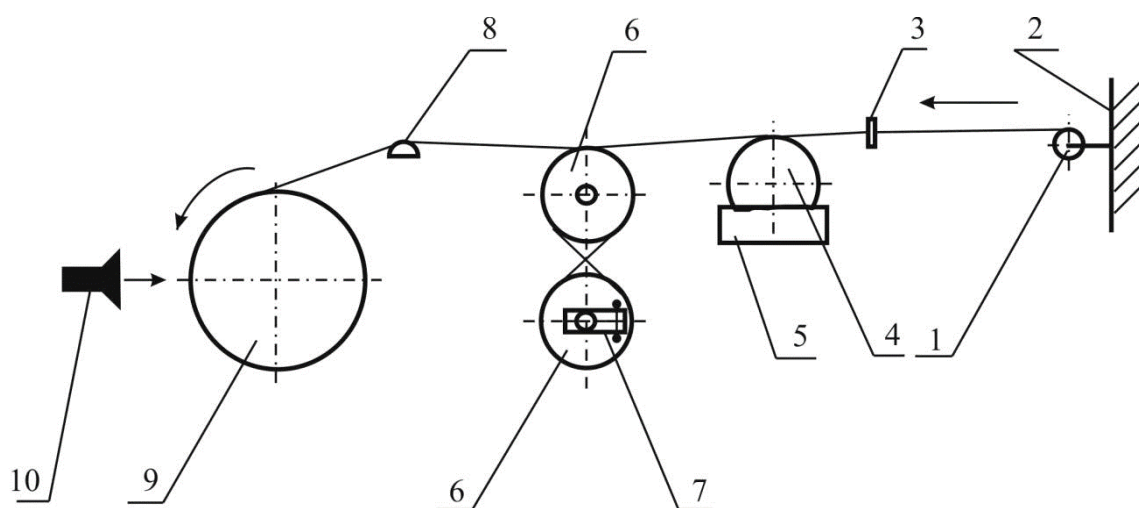


Рисунок 13 – Схема пропиточно-натяжного тракта для намотки армированных пластиков на низковязких связующих (описание приведено в тексте)

Ее особенность состоит в том, что волокна на всех этапах переработки не подвергаются существенным повреждениям, количество наносимого на жгут связующего дозируется, а натяжение осуществляется устройством, обеспечивающим одновременно пропитку волокон связующим.

Жгут подается с бобины 1, расположенной на шпулярнике 2, через направляющее кольцо 3, обеспечивающее требуемую геометрию и равномерную

плотность армирующего наполнителя. Шпулярник оборудован тормозным устройством, обеспечивающим натяжение волокна. Затем производится нанесение на жгут связующего с помощью пропиточного ролика 4. Ролик частично погружен в связующее, которое подается из обогреваемой ванночки 5. Пропиточный ролик расположен несколько выше следующими за ним вальцами и направляющего кольца, что обеспечивает небольшой перегиб жгута и создает в точке касания нормальные напряжения, которые способствуют пропитке наполнителя. Окончательная пропитка жгута и его натяжение осуществляется на натяжных барабанах 6, установленных под небольшим углом друг к другу, что позволяет сделать несколько витков вокруг барабанов и, тем самым, произвести более тщательную пропитку. Тормозное устройство 7 позволяет регулировать натяжение волокон. Формирование намотанной структуры завершается с помощью раскладчика 8, расположенного в непосредственной близости от оправки 9. Пропиточный ролик 4, ванночка со связующим 5 и натяжные барабаны 6 обогреваются в процессе намотки.

На Рисунке 14 показана вторая технологическая схема, которая была разработана в ИХФ РАН специально для намотки композитов на основе высоковязких связующих.

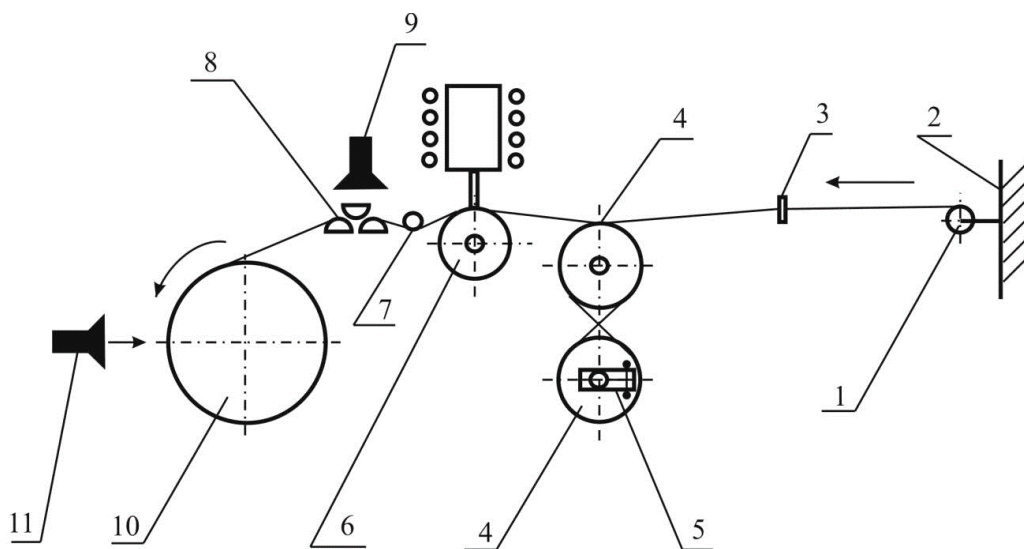


Рисунок 14 – Схема пропиточно-натяжного тракта для намотки армированных пластиков на высоковязких связующих (описание приведено в тексте)

Предложенная технологическая схема намотки композитов основана на уже имеющемся пропиточном тракте. Жгут, расположенный на бобине 1, находящейся на шпулярнике 2 проходя через направляющее кольцо 3, подавался на натяжные барабаны 4. Связующее наносилось на устройстве 6, напоминающем капиллярный вискозиметр.

Устройство для нанесения связующего состоит из угловой головки, соединенной с материальным цилиндром, содержащим разогретое до температуры намотки связующее. Подача связующего в угловую головку осуществлялось равномерным движением плунжера с заданной скоростью. Дозирование связующего регулировалось винтом, который частично перекрывал канал капилляра. Угловая головка и материальный цилиндр обогреваются. Затем жгут, с нанесенным на него связующим, подавался через систему обогреваемых перегибных роликов 7 на пропиточное устройство 8, совмещенное с раскладчиком. Далее пропитанный жгут поступал на обогреваемую цилиндрическую оправку 10.

Подготовка к намотке проходила в несколько этапов. В первую очередь, собирали оправку, состоящую из чередующихся основных и направляющих дисков (Рисунок 15). Промежуточные диски имеют больший диаметр, чем основные. Каждый основной диск находится между двумя направляющими. Затем на оправку наносился слой антиадгезива.

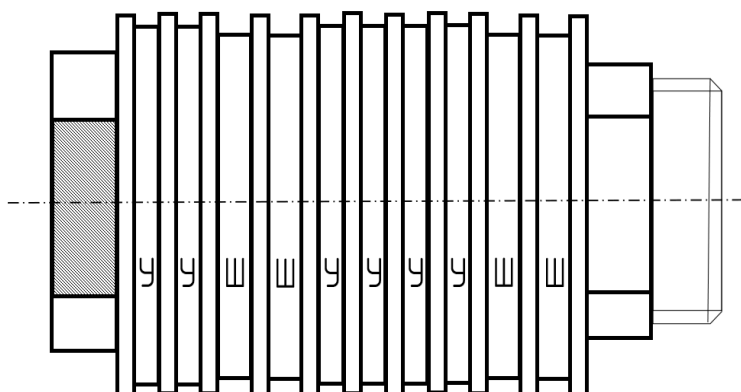


Рисунок 15 — Схема сборки оправки (У — узкие кольца 6 мм, Ш — широкие 10 мм)

Далее рассчитывалось время намотки, необходимое для получения кольцевого образца требуемого сечения. Площадь поперечного сечения кольца рассчитывалась из толщины и ширины кольца:

$$S_{\text{ОБР}} = bh, \quad (4)$$

Площадь поперечного сечения $S_{\text{Ж}}$ непропитанного жгута рассчитывается из объемного содержания волокна в композите φ :

$$S_{\text{Ж}} = \varphi S_{\text{ОБР}}, \quad (5)$$

Число оборотов оправки, необходимое для получения кольца с площадью сечения $S_{\text{ОБР}}$ равно:

$$n = \frac{S_{\text{Ж}}}{\delta}, \quad (6)$$

где δ - площадь поперечного сечения нити.

Значение δ рассчитывается из соотношения:

$$\delta = \frac{T}{\gamma_{\text{ВОЛ}}}, \quad (7)$$

где T - линейная плотность жгута, $\gamma_{\text{ВОЛ}}$ - плотность волокна.

Время намотки $t_{\text{Н}}$ при скорости вращения оправки $N_{\text{ВР}}$ равна:

$$t_{\text{Н}} = \frac{n}{N_{\text{ВР}}}, \quad (8)$$

Предельная вязкость связующих и температура переработки для успешного формирования армированных пластиков методом намотки, использованной в данной работе, приведена в Таблице 12.

Таблица 12 – Технологические параметры переработки связующих на стандартном оборудовании и на оборудовании для намотки высоковязких связующих

Тип технологической схемы намотки Параметр	Для низковязких связующих	Для высоковязких связующих
Вязкость, Па·с	1 – 2	3 – 5
Температура, °С	25 – 70	80 – 120

После намотки оправки снимали с вала намоточного станка и отверждали в термошкафу: образцы на основе ТЭАТ при 160 °С – 8 ч; образцы на основе изо-МТГФА при 90 °С – 2 ч. и 120 °С – 14 ч.

Намотанные кольца разрезали на сегменты заданных размеров для определения физико-механических характеристик.

2.3 Методы испытаний

2.3.1 Интерферометрия полимерных смесей

Исследование растворимости в бинарных (ПСФ – ФГЭ, ЭО – ФГЭ) системах проводили методом оптической интерферометрии. Метод основан на принципе натурной регистрации распределения оптической плотности в зоне взаимодействия компонентов и регистрации ее изменения во времени в изобарно-изотермических условиях процесса [112, 113, 114].

Измерения проводили на диффузиометре ОДА-2 [112], разработанного в ИФХиЭ РАН. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер ($\lambda = 632,8$ нм). Все измерения проводились в диапазоне температур от 20 до 160 °С. Опыты проводили в режиме нагрева-охлаждения с шагом 5 °С и термостатированием на каждом этапе не менее 30 мин.

Метод измерения заключался в фиксации образца ПСФ (полученного прессованием) или ЭО между стеклами диффузионной кюветы, внутренние поверхности которых покрыты слоем полупрозрачного металла (сплав Ni-Cr) с высоким коэффициентом отражения. Между стеклами устанавливался угол 2°. После сборки ячейку термостатировали при заданной температуре не менее 30 мин. Затем пространство между стеклами заполняли ФГЭ.

2.3.2 Реологические и реокинетические исследования гибридных связующих

Температурные и временные параметры переработки связующего (динамическую вязкость при разных температурах и время гелеобразования связующих) исследовали в ротационном и осцилляционном режиме [115].

В ротационном режиме сущность метода заключается в определении динамической вязкости η , при котором регистрируется момент сопротивления вращению конуса измерительного устройства со связующим.

Реологические исследования модифицированных связующих проводили на реометре Anton Paar MCR 702 (Anton Paar, Австрия).

Динамическую вязкость η связующих определяли на измерительной системе конус–плоскость в ротационном режиме. Температурный интервал испытания составлял 40 – 120 °С, скорость сдвига меняли 20 – 420 с⁻¹.

В ходе измерения получали зависимости динамическая вязкость η – скорость сдвига $\dot{\gamma}$ при разных температурах.

В осцилляционном режиме измерительная система совершает колебательные движения с заданной частотой и амплитудой, т.е. к образцу прикладывается переменная нагрузка. При этом определяется временная зависимость упругой (G') и вязкой (G'') составляющих.

Время гелеобразования связующих определяли на измерительной системе конус-плоскость в осцилляционном режиме. Деформация сдвига 1 %, угловая частота 10 рад/с, температуры измерений соответствовали режиму отверждения связующих. При исследовании связующих, отверждаемых ТЭАТ, температура составляла 160 °С, в случае изо-МТГФА – 90 °С.

В ходе измерения получали зависимости модулей накопления G' и потерь G'' от времени t . Измерения продолжали до пересечения зависимостей $G' - t$ и $G'' - t$, которая соответствует гелеобразованию композиций. Величины G' и G'' определяют комплексный модуль упругости при сдвиге:

$$G^* = G' + iG'', \quad (9)$$

Действительная G' и мнимая G'' компоненты комплексного модуля представляют напряжения, изменяющиеся в фазе и в противофазе по отношению к деформации. Комплексная динамическая вязкость η^* была определена как:

$$\eta^* = \frac{G'}{\omega} - i \frac{G''}{\omega} = \eta' - i\eta'', \quad (10)$$

где η' и η'' - действительная и мнимая компоненты комплексной динамической вязкости, соответственно [99, 116, 117].

2.3.3 Дифференциально-сканирующая калориметрия

В методе дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) измеряются тепловые потоки идущие к образцу и от него, а также к эталонному материалу и от него как функция температуры по мере нагревания образца, его охлаждения или пребывания при постоянной температуре. Измеряемым сигналом является энергия, поглощаемая или выделяемая образцом. Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения [118].

Методом ДСК определяли тепловые эффекты процесса отверждения модифицированных связующих и температуру стеклования матриц на приборе NETZH DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau, Германия). Измерения проводили в среде аргона, в температурном диапазоне 25 – 250 °С, при скорости нагрева 10 К/мин⁻¹.

По экзотермическому пику на кривых ДСК определялись характеристические температуры начала T_{onset} , пика T_{peak} и конца T_{end} процесса отверждения. Теплоту реакции ΔH определяли как площадь пика на кривой ДСК. Температура стеклования определялась как середина перегиба на кривой ДСК.

2.3.4 Динамический механический анализ

Измерения методом динамического механического анализа (ДМА) проводили по трехточечной схеме нагружения. К образцу во время испытания прикладывается синусоидальная нагрузка, что приводит к появлению синусоидальной деформации ϵ . Полимерные материалы проявляют как вязкую, так и упругую деформационную составляющую. Это вязкоупругое поведение характеризуется смещением кривой деформации относительно кривой приложенной нагрузки со сдвигом фазы δ . Деформация на выходе делится на части «в фазе» и «не в фазе» с помощью преобразователя Фурье. Модуль

упругости E' относится к обратимой составляющей («в фазе») и характеризует жесткость материала, модуль потерь E'' к необратимой и представляет меру энергии колебаний, преобразованной в тепловую энергию («не в фазе»). Тангенс угла механических потерь характеризует внутреннее трение вязкоупругого материала и определяется как:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}, \quad (11)$$

Образцы представляли собой прямоугольные балки с размерами 30 мм × 6 мм × 2 мм. Для каждого состава связующего было получено по три образца матриц.

Измерения проводили на приборе DMA 242 E Artemis Netzsch (NETZSCH-Gerätebau, Германия). Температуру изменяли от 25 до 250 °С со скоростью нагрева 2 К/мин. Частота приложения нагрузки 1 Гц.

В ходе измерения получали температурные зависимости модуля упругости ($E' - T$) и тангенса угла механических потерь ($\tan \delta - T$). Температуру стеклования фаз определяли по пикам кривых $\tan \delta - T$.

2.3.5 Испытание на растяжение модифицированных матриц

Сущность метода заключается в растяжении образца вдоль его продольной оси с постоянной скоростью нагружения до момента разрыва.

Для испытаний использовались образцы в виде лопаток (Рисунок 16, лопатка (ГОСТ 33693-2015 тип А12, А22). Толщина образцов составляла 2 мм, длина рабочей части 35 мм. Для каждого состава матриц испытывали по 5 образцов.

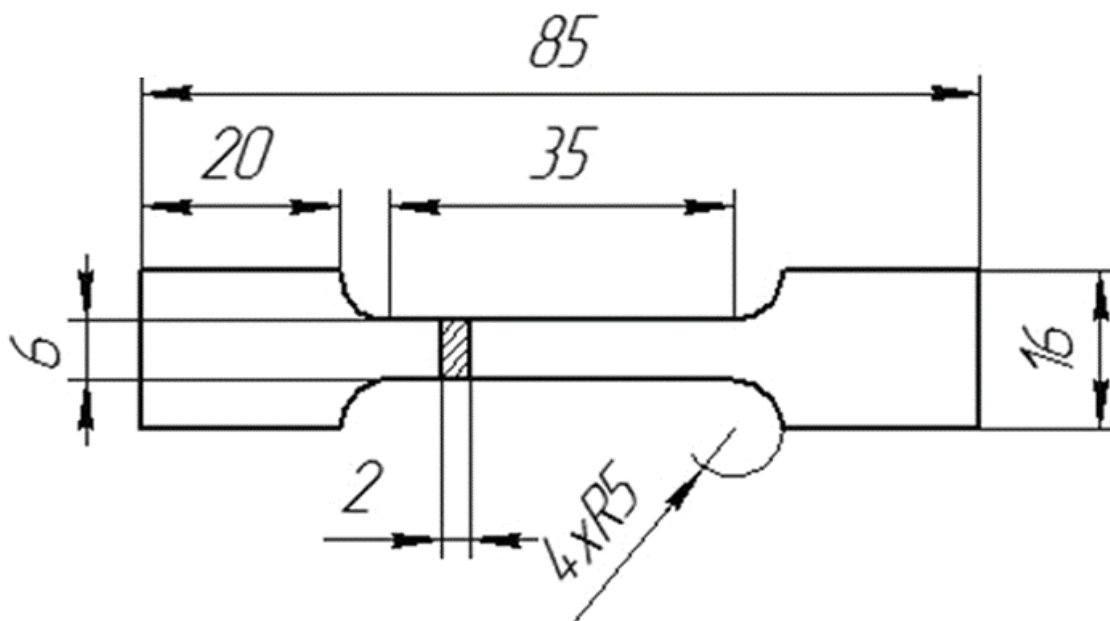


Рисунок 16 – Схема образца модифицированных эпоксидных матриц для испытаний на растяжение

Испытания проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100 (ZwickRoell GmbH & Co., Германия) [76]. Образцы нагружали с постоянной скоростью равной 1 мм/мин.

При растяжении образцов получали диаграммы нагружения приложенная нагрузка F – деформация ε . По диаграммам растяжения определяли прочность σ_p и модуль упругости E по формулам:

$$\sigma_p = \frac{F_{max}}{S}, \quad (12)$$

$$E = \frac{F_2 - F_1}{S(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}, \quad (13)$$

где F_{max} – максимальная нагрузка при которой образец разрушился; S – площадь начального поперечного сечения образца; F_1 и F_2 – нагрузки, которые соответствуют деформациям ε_1 и ε_2 на начальном участке диаграммы растяжения.

2.3.6 Определение трещиностойкости модифицированных матриц

Трещиностойкость G_{IR} матриц определяли методом раскалывания двухконсольной балки (двутаврового сечения) [75]. Сущность метода

заключается в нагружении образца с постоянной скоростью до прорастания трещины.

Образец для определения трещиностойкости представлен на Рисунке 17. Начальный надрез на двутавровой балке для зарождения трещины наносился лезвием толщиной 0,2-0,3 мм на расстоянии 8 – 10 мм от края образца. Размер двутавровых балок 20 мм × 6 мм × 150 мм и рабочей части 5 мм × 2 мм × 150 мм. Для каждого состава матриц испытывали по 3 образца.

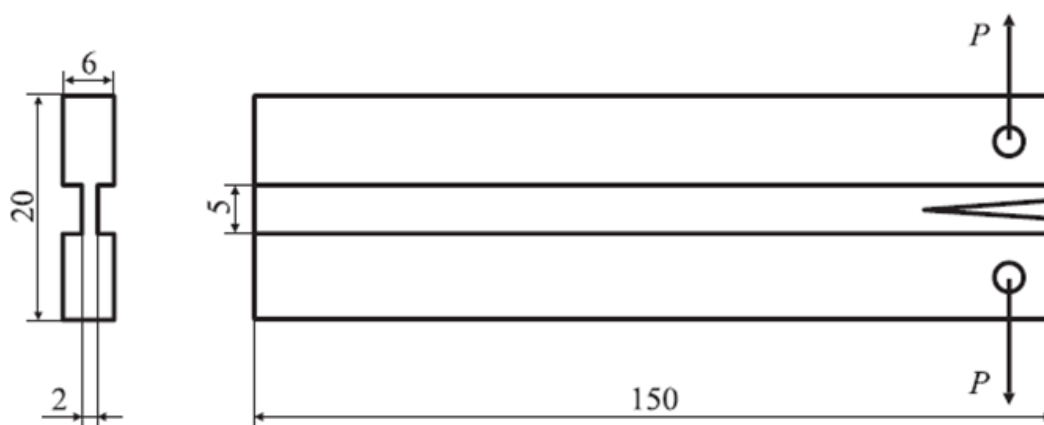


Рисунок 17 – Схема образца для испытаний на трещиностойкость

Испытания проводили на универсальной испытательной машине Instron 3365 (Instron, США). Образец нагружали с постоянной скоростью 0,5 мм/мин.

Нагружение образца продолжали до момента прорастания трещины, после чего разгружали образец. Максимальное усилие, при котором трещина прорастала на некоторую величину, фиксировали вручную. Нагружение для одного образца повторяли до 10 раз. После испытаний определяли длину каждой трещины, которая измерялась от центра отверстий для крепления образцов до отметки прорастания следующей трещины [119].

В процессе испытания записывали диаграмму нагружения сила F – раскрытие трещины δ . Удельную вязкость разрушения для каждого прироста трещины определяли по формуле [75]:

$$G_{IR}^M = 2\gamma_F = \frac{P_i \delta_i k}{4l_i w_i}, \quad (14)$$

где γ_F – удельная поверхностная энергия роста трещины; P_i – максимальное усилие, при котором начинается i -е прорастание трещины; δ_i – податливость

(отклонение концов образца в местах приложения нагрузки); l_i – расстояние от центра отверстий для крепления образца до конца i -й трещины; w_i – средняя ширина поверхности при росте i -й трещины; k – экспериментальная константа образца, зависящая от его жесткости ($k = 3$).

2.3.7 Определение объемного содержания матрицы, армирующего наполнителя и пор в армированных пластиках

Для контроля качества изготовленных армированных пластиков были определены плотность, содержание пор и волокон.

Плотность армированных пластиков определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139 – 69. Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов армированного пластика и жидкости известной плотности (дистиллированной воды).

Для каждого состава армированных пластиков измеряли по два образца при комнатной температуре.

Для проведения испытаний использовали аналитические весы с точностью взвешивания до 0,0001 г, стеклянный стакан с дистиллированной водой (рабочая жидкость), подставку для стакана, медную проволоку для подвешивания образцов.

Измерения начинали с определения массы образца на воздухе (M_1). Далее на столик весов устанавливали подставку со стаканом с дистиллированной водой. К коромыслу весов закрепляли проволоку и опускали в воду для взвешивания массы проволоки (M_3). После этого образец подвешивали на проволоке и опускали в стакан с рабочей жидкостью до полного его погружения. Затем записывали массу образца с подвеской в жидкости (M_2) при условии, что образец не касался стенок стакана и на нем не было пузырьков воздуха.

Массу жидкости известной плотности ρ , объем которой равен объему образца, вычисляли по формуле:

$$M_7 = M_1 - (M_2 - M_3), \quad (15)$$

Плотность образца рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{M_1}{M_7} \times \rho_{ж}, \quad (16)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность рабочей жидкости.

Содержание пор и волокон углепластиков определяли расчетным методом. Метод заключается в измерении массы волокна из параметров намотки, таких как скорость и время намотки. При этом для расчета содержания волокон и связующего используются геометрические данные образца.

Для каждого состава измеряли по два намотанных кольцевых образца при комнатной температуре.

Массу углеродного волокна вычисляли по формуле:

$$m_{вол} = 3.14 \times d \times T \times t \times v, \quad (17)$$

где d – диаметр образца; T – линейная плотность волокна; t – время намотки; v – скорость намотки.

Содержание углеродного волокна $W_{вол}$ и матрицы W_m в кольцевом образце, выражаемое как процент по массе, вычисляли по формулам:

$$W_{вол} = \frac{m_{вол}}{m_k} \times 100, \quad (18)$$

$$W_m = 100 - W_{вол}, \quad (19)$$

где m_k – масса кольцевого образца.

Содержание углеродного волокна $V_{вол}$, матрицы V_m и пор $V_{пор}$ в кольцевом образце, выражаемое как процент по объему, вычисляли по формулам:

$$V_{вол} = \frac{W_{вол} \times \rho_k}{\rho_{вол}}, \quad (20)$$

$$V_m = \frac{W_m \times \rho_k}{\rho_m}, \quad (21)$$

$$V_{пор} = 100 - (V_m + V_{вол}), \quad (22)$$

где $\rho_{вол}$ – плотность углеродного волокна; ρ_k – плотность кольцевых образцов; ρ_m – плотность матрицы.

Содержание пор и волокон стеклопластиков рассчитывали методом сжигания по ГОСТ Р 56682 – 2015. Метод заключается в сжигании матрицы стеклопластиков. После этого сравниваются массы образцов до и после сжигания.

Для сжигания использовали часть стеклопластика из намотанных колец по 2 шт для каждого состава. Для измерений использовали аналитические весы, алюминиевые тигли и муфельную печь. Сжигание проводили при 600°C в течение 30 мин.

Тигель и образец взвешивали, после тигель с образцом помещали в муфельную печь и нагревали до полного сжигания матрицы. Тигель с остатком волокна охлаждали до комнатной температуры, взвешивали и определяли массу волокон.

Расчет объемного содержания матрицы, волокон и пор проводили по формулам 18 – 22.

2.3.8 Определение прочности при сдвиге армированных пластиков при разных скоростях нагружения

Испытания армированных пластиков на сдвиг проводили по трехточечной схеме нагружения (Рисунок 18). В ходе испытания образец, лежащий на двух опорах, нагружается силой P в середине пролета l .

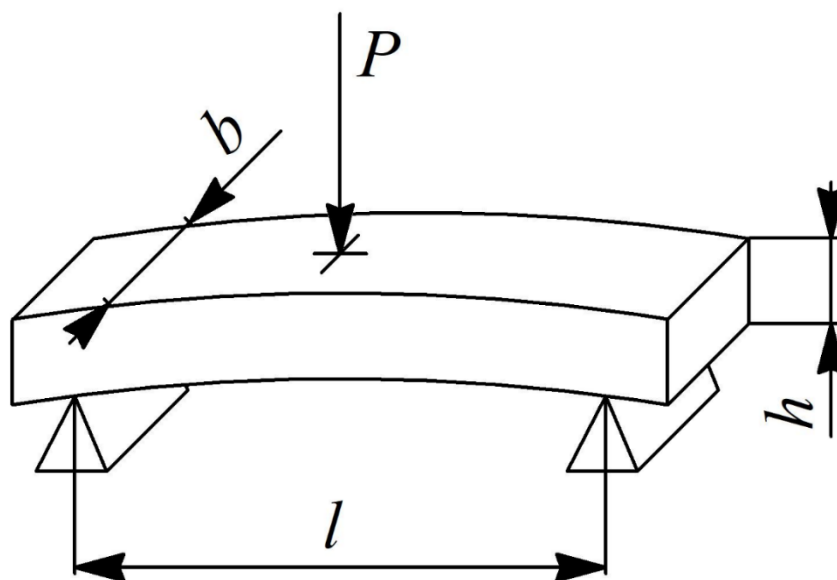


Рисунок 18 – Трехточечная схема нагружения

В зависимости от отношения длины пролета между опорами l к толщине образца h характер разрушения может различаться. Для исключения влияния касательных напряжений при изгибе рекомендуемое соотношение длины рабочей

части образца l к высоте образца h соответствует $l/h \geq 20$. При значениях равных $l/h = 5 - 12$ разрушение слоистых композитов чаще всего происходит от межслоевого сдвига [120].

Размеры образцов для испытаний на сдвиг $5 \text{ мм} \times 6 \text{ мм} \times 40 \text{ мм}$. Количество образцов армированных пластиков, испытанных для каждого состава связующего и при каждой скорости нагружения, составляло 5 штук.

Приведенная схема испытания использовали для определения физико-механических свойств армированных пластиков в условиях квазистатических и динамических скоростях нагружения.

Установка для проведения измерений в условиях низкоскоростного удара выполнена на базе пружинного копра КПС-2 (Рисунок 19) [121].

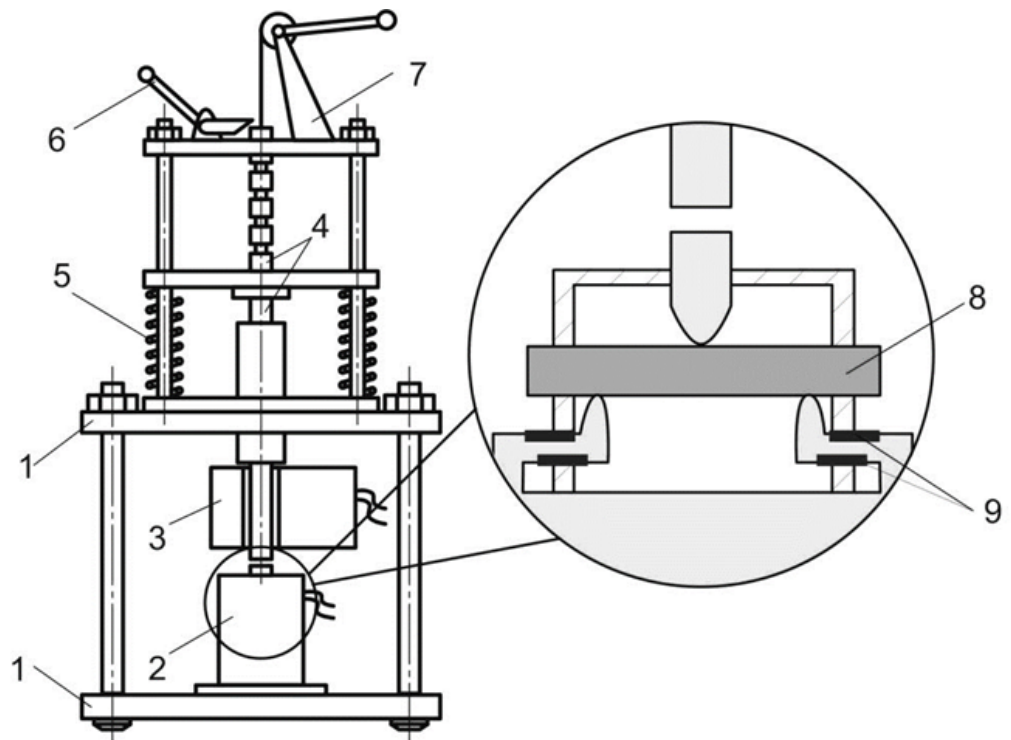


Рисунок 19 – Схема пружинного копра КПС-2: 1 – рама; 2 – динамометр; 3 – фотодатчик; 4 – ударник; 5 – пружины; 6 – спусковое устройство; 7 – устройство натяжения пружин; 8 – образец; 9 – тензодатчики

Нагружающий блок основан на методе падающего груза, в котором достигаются достаточно большие скорости нагружения за счет пружинного привода. Скорость нанесения удара меняется в диапазоне от 1,2 до 7,0 м/с. В

эксперименте использовали скорости нагружения 4,0 ($2,4 \cdot 10^5$ мм/мин) и 5,4 м/с ($3,24 \cdot 10^5$ мм/мин).

В ходе испытания регистрировали осциллограммы ударного импульса нагрузка F – время t .

Квазистатические испытания проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100 (ZwickRoell GmbH & Co., Германия) при скорости нагружения 10 мм/мин и 100 мм/мин.

В ходе испытания регистрировали диаграммы нагружения нагрузка F – деформация Δl .

Из полученных осциллограмм ударного импульса и диаграмм нагружения рассчитывали следующие характеристики:

1) предел прочности при сдвиге τ армированных пластиков в условиях квазистатического и динамического нагружения по формуле:

$$\tau = \frac{3}{4} \frac{P}{bh}, \quad (23)$$

где P – максимальная нагрузка на диаграмме нагружения; b и h – ширина и высота образца соответственно.

2) полную энергию разрушения материала при динамическом нагружении по формуле:

$$E^{KM} = \left[v - \frac{1}{2m} \int_{t_0}^{t_i} P(t) dt \right] \int_{t_0}^{t_i} P(t) dt, \quad (24)$$

где v – скорость ударника в момент контакта с образцом; m – масса ударника, интегральное выражение – площадь под кривой нагрузка – время от начального момента нагружения t_0 до момента времени t_i .

2.3.9 Определение трещиностойкости армированных пластиков

Энергию межслойного разрушения армированных пластиков G_{IR}^{KM} измеряли по «методу углов» [122] Сущность метода заключается в проращивании трещины на определенную длину и определении критического усилия роста трещины и

соответствующих этому усилию углов изгиба консолей на образцах в виде сегментов колец.

Образцы для измерения энергии межслойного разрушения представляли собой часть кольца длиной 110 – 115 мм, шириной 10 мм и толщиной 2 мм, радиус кривизны каждого сегмента 75 мм (Рисунок 20). Первоначальную трещину ~10 мм задавали на стадии намотки в среднем слое образца при помощи тефлоновой пленки. На концах каждого сегмента наносились пропилы на расстоянии 2 мм от края образца и глубиной 1,5 мм для закрепления петель из стальной проволоки, через которые прикладывалась внешняя нагрузка. Количество образцов в партии 3 шт.

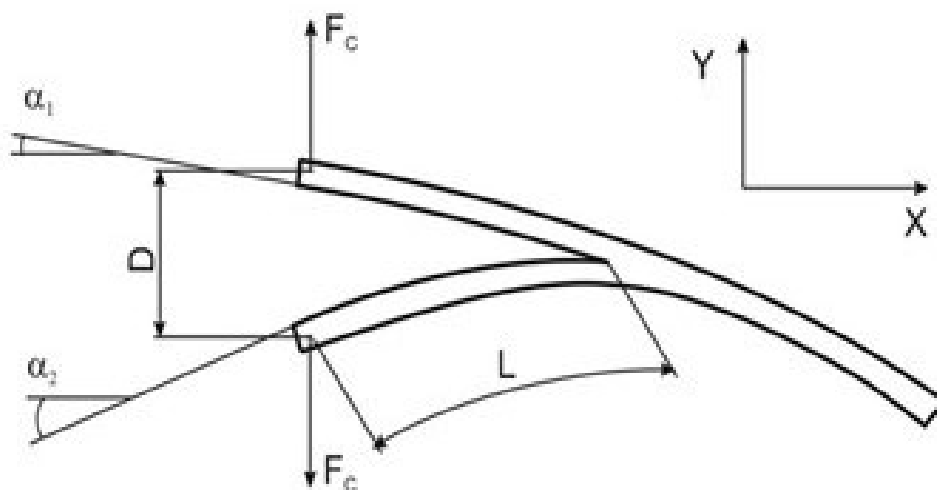


Рисунок 20 – Схема образца для измерения трещиностойкости

Испытания проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z100 (ZwickRoell GmbH & Co., Германия). Скорость нагружения составляла 50 мм/мин.

Образец нагружали до прорастания трещины примерно на 10 мм, после снимали нагрузку и фотографировали для определения углов изгиба консолей α_1 и α_2 . Далее повторяли цикл нагружения не менее 5 раз. В ходе испытания фиксировали зависимость силы F от величины раскрытия трещины D .

Энергию межслойного разрушения G_{IR}^{KM} рассчитывали по формуле [122].

$$G_{IR}^{KM} = \frac{F_c}{w} (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2), \quad (25)$$

где w – ширина образца.

2.3.10 Сканирующая электронная микроскопия

После раскалывания образцов матриц и армированных пластиков исследовали морфологию поверхности их разрушения методом сканирующей электронной микроскопии. Химический состав фаз матриц определяли энергетическим дисперсионным спектрометром (ЭДС), который определяет интенсивность излучения как функцию энергии. В ЭДС сигнал с полупроводникового детектора подается в многоканальный анализатор, позволяющий регистрировать спектр с пиками от элементов, входящих в образец [123].

Образец для исследования вырезали из области распространения трещины.

Исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific, США).

Образец помещали в держатель таким образом, чтобы поверхность распространения трещины располагалась сверху.

2.3.11 Статистическая обработка данных

Вычисление среднеарифметического значения $\bar{x}$ проводилось по формуле:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (26)$$

где, x_i – единичное значение показателя, n – количество образцов.

Разброс множества данных, т.е. среднее абсолютных значений отклонений значений от среднего, вычислялась по формуле:

$$S_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|, \quad (27)$$

где $\bar{x}$ – среднее значение выборки, S_x – стандартное отклонение, n – число измерений.

Достоверность значений исследованных механических характеристик определялась из вычисления доверительных интервалов:

$$\delta = \pm t(\alpha) \cdot S_{\bar{x}}, \quad (28)$$

где $S_{\bar{x}} = S_x / \sqrt{n}$ - стандартное отклонение среднего, $t(\alpha)$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от уровня значимости α .

Для отбраковки грубых ошибок была использована статистическая процедура, называемая критерием Шовенэ [124]. В соответствии с этой процедурой для каждой величины из массива данных x_i вычислялось относительное отклонение DR_i , определяемое равенством:

$$DR_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S_x}, \quad (29)$$

$$S_x = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (30)$$

где $\bar{x}$ – среднее значение выборки, S_x – стандартное отклонение, n – число измерений. Далее, значения DR_i сравнивались со значениями критерия DR_0 , величина которого зависит от числа измерений и приводится в таблицах [83]. В результате, если $DR_i > DR_0$, то точка отбраковывается. После этого производится пересчет среднего значения и стандартного отклонения.

3. СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ ЭПОКСИДНЫЙ ОЛИГОМЕР – ПОЛИСУЛЬФОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУРФУРИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Добавление активного разбавителя в эпокси-полисульфовую систему может влиять на процессы приготовления и переработки смесового связующего. Для успешного получения армированных пластиков на основе модифицированного активным разбавителем смесового связующего необходимо исследовать совместимость многокомпонентной системы и изменение температурно – временных параметров переработки композиций.

3.1 Совместимость компонентов полимерной смеси

Совместимость активных разбавителей с полимерной смесью ЭО – ПСФ качественно проверена путем визуального наблюдения. В качестве активных разбавителей были выбраны наиболее распространенные соединения: диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ-1), диглицидиловый эфир 1,4 – бутандиола (ДГЭБД), моноглицидиловый эфир третбутилфенола (Лапроксид БФ), моноглицидиловый эфир н-бутанола (Лапроксид 201Б). Выбранные активные разбавители представляли собой алифатические эпоксидные смолы с молекулярной массой от 130 до 218 г/моль и эпоксидным числом 18 – 29. Активный разбавитель ФГЭ имеет молекулярную массу равную 154 г/моль, при эпоксидном числе 23 – 28. Полимерные композиции получали смешиванием ЭО и ПСФ при температуре 110 – 120 °С. Перемешивание продолжали до полного растворения ПСФ. Затем выключали нагрев и добавляли активный разбавитель. Смесь считали несовместимой в диапазоне температур от 25°С до 100°С, если они мутнели.

Из Рисунка 21 видно, что при растворении ПСФ в ЭО образуется прозрачный раствор. При добавлении активного разбавителя ДЭГ-1 к полимерной смеси начинается помутнение наблюдаемой системы. По мере остывания раствор полимерной смеси становится полностью мутным. Так же как и для ДЭГ-1 помутнение растворов эпокси-полисульфовых смесей наблюдалось при

введении ДГЭБД и лапроксидов. При введении фурфурилглицидилового эфира (ФГЭ) в эпокси-полимерную смесь помутнение раствора не наблюдали, что свидетельствует о совместимости полученной тройной системы в интервале температур ее приготовления.

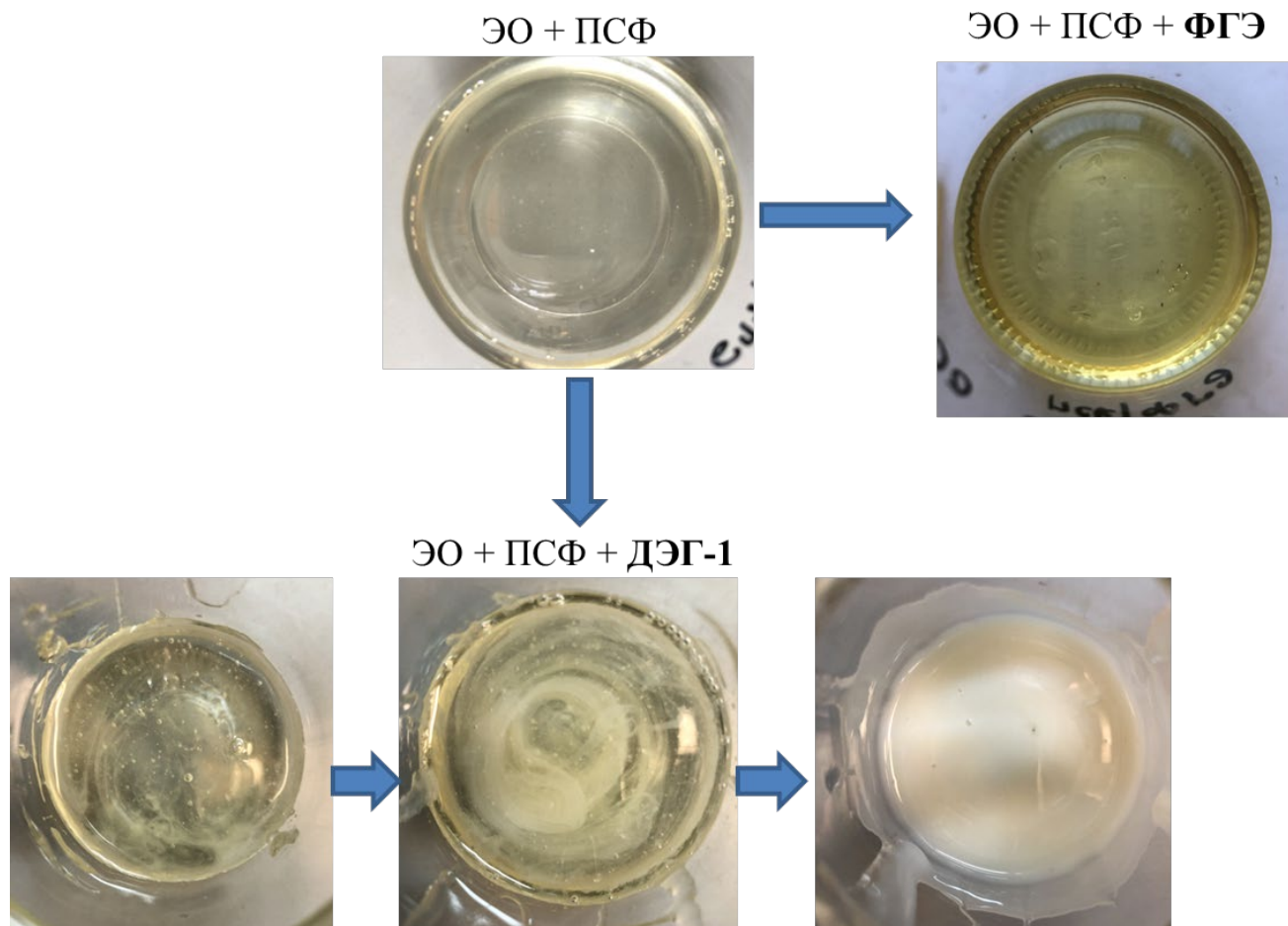


Рисунок 21 – Совместимость активных разбавителей ФГЭ и ДЭГ-1 с полимерной смесью ЭО – ПСФ

Таким образом, активный разбавитель ФГЭ не приводит к неконтролируемому фазовому распаду многокомпонентной системы на стадии приготовления связующего, что делает его пригодным для изготовления армированных пластиков с заданной структурой матрицы. Более подробно совместимость компонентов тройных систем исследовано методом интерферометрии.

Совместимость компонентов тройных систем одновременно исследовать достаточно сложно. Поэтому для простоты и надежности определения температурного диапазона растворимости компонентов связующего исследовали

биполимерные смеси (ПСФ – ЭО; ФГЭ – ЭО; ПСФ – ФГЭ) в диапазоне температур от 30 до 160 °С. Такой температурных диапазон охватывает не только температуры приготовления связующего и его переработки, но и диапазон отверждения. Система ПСФ – ЭО неоднократно исследована [90] во всем концентрационном диапазоне от 20 до 270 °С и полностью совместима. На Рисунке 22 представлены интерферограммы, характеризующие совместимость компонентов систем ПСФ – ФГЭ и ЭО – ФГЭ при различных температурах.

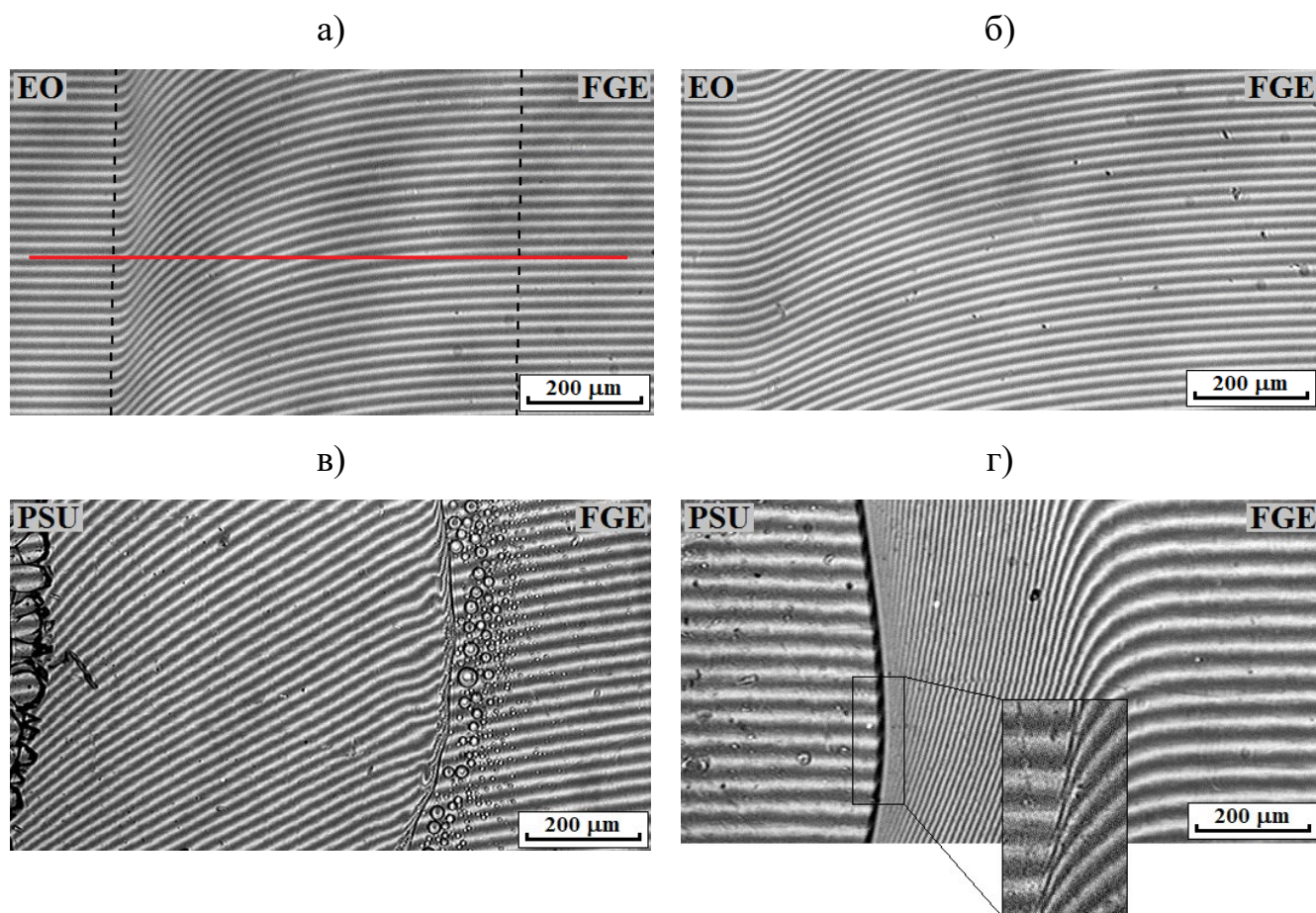


Рисунок 22 – Интерферограммы зон взаимодействия систем ЭО – ФГЭ (а, б) и ПСФ – ФГЭ (в, г) при 20 (а, в) и 160 °С (б, д)

В интердиффузионной зоне (между штриховыми линиями) проведена сплошная линия, параллельная интерференционным полосам в области чистых компонентов (Рисунок 22а).

Видно, что система ЭО – ФГЭ полностью совместима во всем температурном технологическом диапазоне, о чем свидетельствует непрерывное изменение изоконцентрационных полос (показателя преломления) в

диффузионных зонах для всех составов (Рисунок 22а, б). В случае системы ПСФ – ФГЭ полная совместимость компонентов наблюдается при температурах выше 33 °С (Рисунок 22г). Понижение температуры до комнатной приводит как к стеклованию концентрированных по полисульфону растворов, так и к появлению в области разбавленных растворов фазовой границы, отделяющей зоны растворения компонентов друг в друге в полном соответствии с теорией полимерных растворов Флори-Хаггинса (Рисунок 22в) [113, 125]. Таким образом, несмотря на более низкую молекулярную массу ФГЭ (154 г/моль) по сравнению с ЭО (364 – 384 г/моль) система ПСФ – ФГЭ при комнатной температуре характеризуется диаграммой фазового состояния аморфного расслоения с верхней критической температурой смешения, располагающейся в области 33 °С.

На основе полученных данных была построена схема диаграммы фазового состояния в процессе отверждения при прохождении фазового распада для эпоксиполисульфоновых систем (система ПСФ – ЭО) и таких же систем с добавлением ФГЭ [126] (система ПСФ – ЭО+ФГЭ) [127], которая приведена на Рисунке 23.

Добавление активного разбавителя ФГЭ в систему ПСФ – ЭО смещает фигуративную точку отверждаемой системы в область разбавленных по ПСК-1 растворов и расширяет гетерогенные области фазовых диаграмм исходных компонентов. При этом объемная доля непрерывной фазы, обогащенной ПСК-1, в системе ЭО – ПСФ снижается. В непрерывной фазе термопласта образуется дисперсная фаза, обогащенная ЭО. В обогащенной ЭО фазе образуется дисперсная фаза ПСФ. Формирование такой сложной многоуровневой фазовой структуры происходит при нахождении фигуративной точки отверждаемой системы в лабильной области диаграммы ДФС, где фазовый распад протекает по спинодальному механизму. Фазы образуются при высокой подвижности компонентов за счет начала фазового распада при низкой степени превращения.

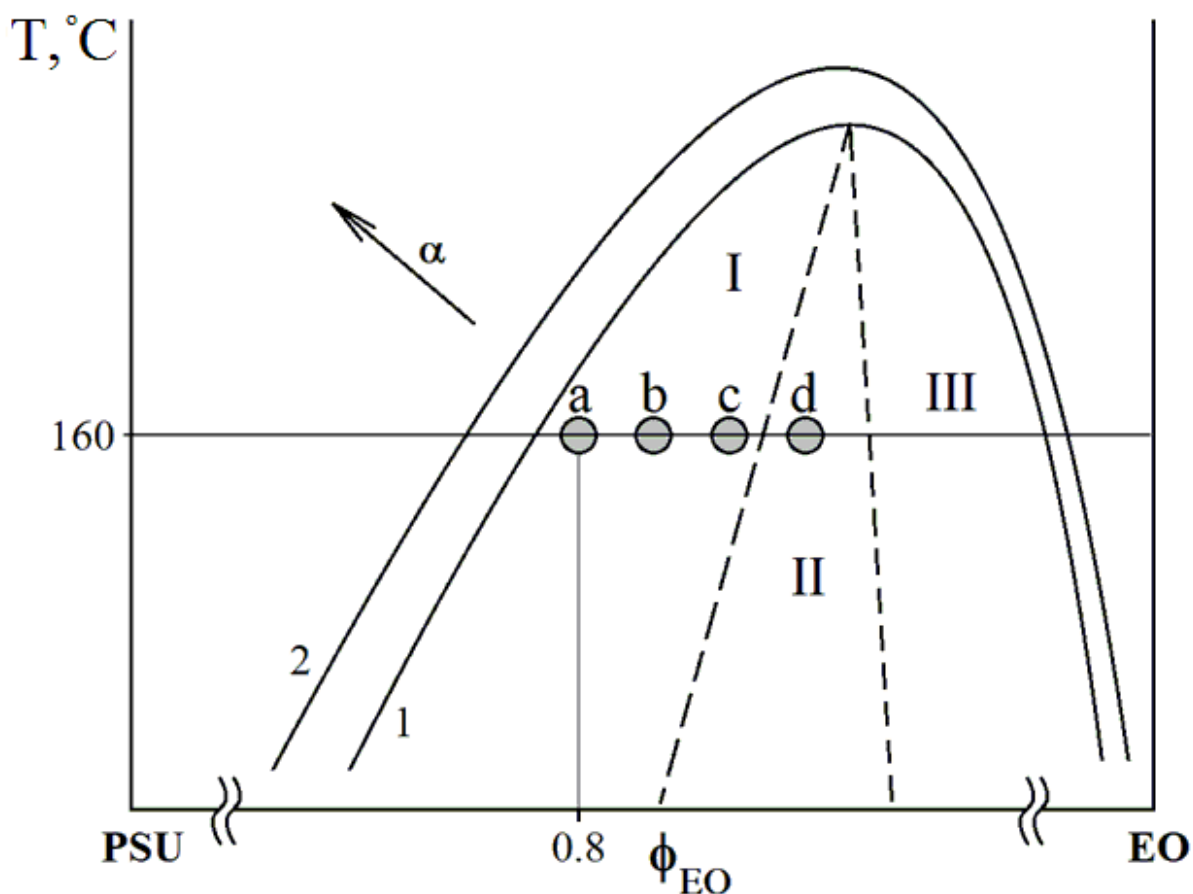


Рисунок 23 – Схематическое изображение ДФС в процессе отверждения при прохождении фазового распада, где: 1- модель ДФС системы ПСФ – ЭО; 2 – модель ДФС ПСФ – ЭО+ФГЭ. о – фигуративные точки отверждаемых систем ПСФ/ФГЭ (мас. %): а – П20/Ф0, b – П20/Ф10, с – П20/Ф20, d – П15/Ф20. I, III – области ДФС при попадании в которые фигуративных точек систем формируется структура типа «матрица-дисперсия»; II – области ДФС, где формируется структура типа «взаимопроникающие фазы» [127]

Увеличение концентрации ФГЭ до 20 мас. % в эпоксиполисульфоновой смеси еще больше снижает вязкость системы, расширяет бинодальную кривую ДФС и смещает фигуративную точку отверждаемой смеси, приближая ее к области ДФС соответствующей структуре типа «взаимопроникающих фаз». Снижение концентрации ПСК-1 до 15 мас. % в гибридной матрице приводит к формированию структуры типа «взаимопроникающих фаз». При этом одна непрерывная фаза представляет собой эпоксидную матрицу с дисперсной

термопластичной фазой, вторая – матрицу, обогащенную ПСФ с дисперсной фазой ЭО.

Таким образом, полученные выше данные о растворимости в бикомпонентных системах свидетельствуют о полной совместимости исследуемых компонентов на стадии приготовления смесей в диапазоне от 20 до 160 °С. Проводя взаимное растворение компонентов тройных систем при 100 °С формируется гомогенная смесь. Последующее добавление в систему отвердителя и температурная активация процесса формирования трехмерной пространственной сетки химических связей будет приводить к повышению вязкости, снижению термодинамической совместимости и, как следствие, формированию фазовых структур [90].

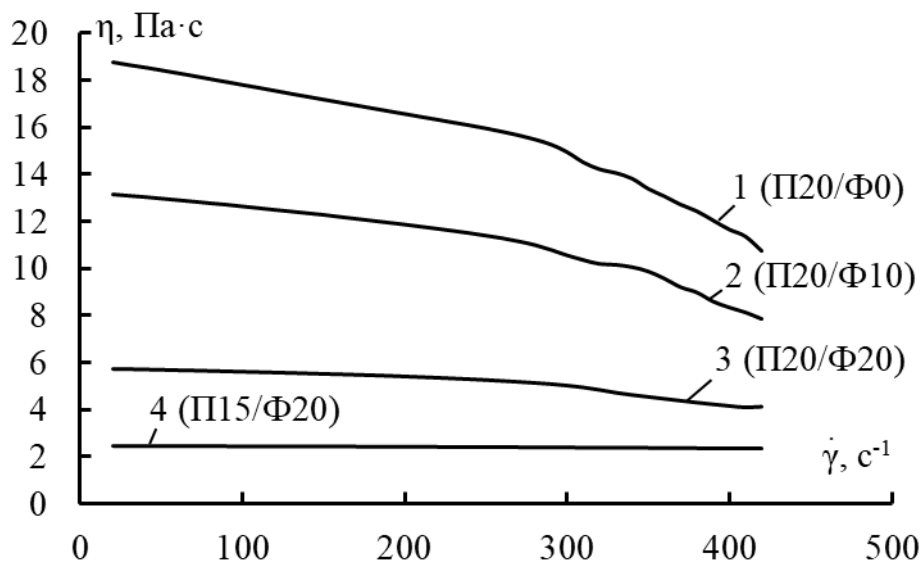
3.2 Реологические и реокинетические свойства низковязких эпокси-полимерных связующих

Рост вязкости при введении термопластичных модификаторов в олигомерные связующие существенно осложняет процесс изготовления армированных пластиков на основе смесевых композиций. Кроме этого, добавление термопласта может значительно влиять на температурно - временные параметры переработки связующих. Для успешного формования армированных пластиков необходимо определить температурные и температурно-временные параметры переработки смесевых композиций, которые будут определяться типом отвердителя.

Эпоксидные композиции, отверждаемые ТЭАТ

На Рисунке 24 показаны кривые вязкости для эпокси-полисульфоновых систем, модифицированных ФГЭ, и содержащих ТЭАТ.

а)



б)

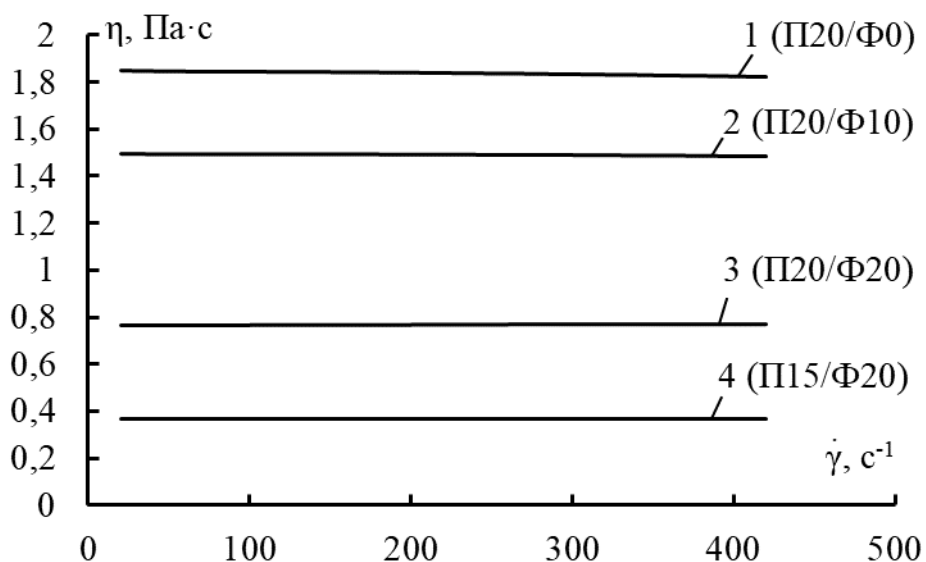


Рисунок 24 – Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для эпоксидных связующих на основе ТЭАТ с разным соотношением модификаторов ПСФ и ФГЭ при температуре 80 °C (а) и 120 °C (б): 1 – П20/Ф0; 2 – П20/Ф10; 3 – П20/Ф20; 4 – П15/Ф20

Видно, что при температуре 80 °C (Рисунок 24а) исследованные полимерные смеси проявляют неньютоновский характер течения. При этом, чем выше температура, тем характер течения смесевых композиций ближе к ньютоновскому. Следует отметить, что для смесей ЭО + 20 мас. % ПСФ и ЭО +

20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ при высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ ($> 300 \text{ c}^{-1}$) наблюдается срыв потока из-за их высокой вязкости. Введение в эпоксиполисульфовую смесь ФГЭ заметно понижает уровень вязкости исследованных тройных систем. Видно, что чем выше концентрация ФГЭ в ЭО + ПСФ, тем ниже уровень вязкости. При повышении температуры до 120°C (Рисунок 24б) характер течения модифицированных ФГЭ эпоксиполисульфовых смесей стремится к ньютоновскому. При этом эффект снижения вязкости при введении ФГЭ в полимерные смеси сохраняется.

Более наглядно изменение вязкости эпокси-полимерных систем при изменении температуры показана на Рисунке 25.

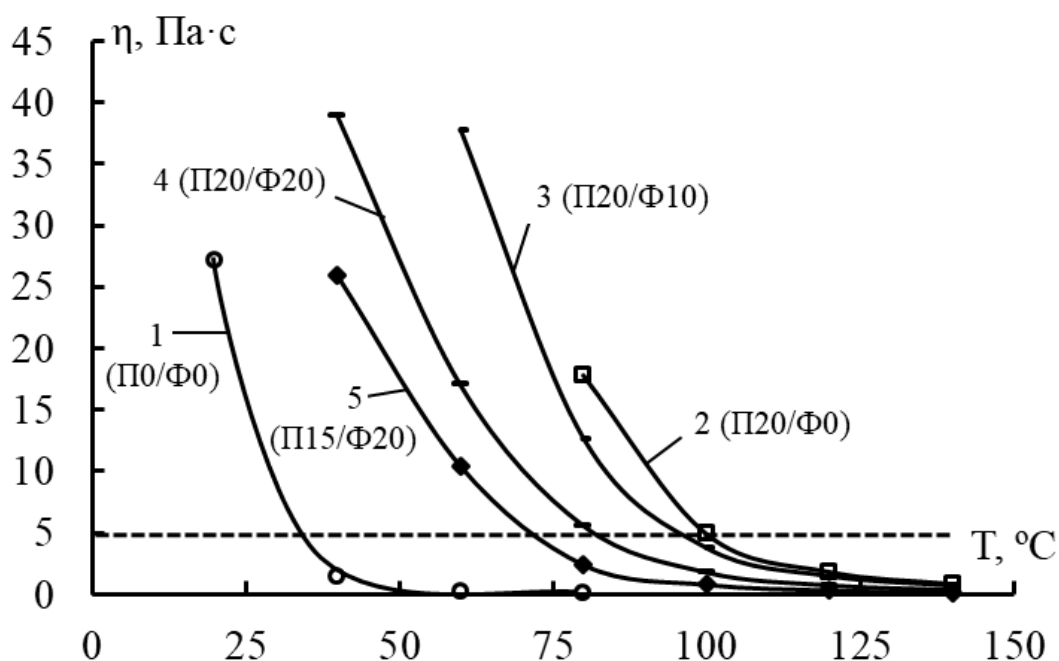


Рисунок 25 – Зависимость вязкости от температуры (скорость сдвига 100 c^{-1}) для связующих на основе ТЭАТ, модифицированных ПСФ и ФГЭ: 1 – П0/Ф0; 2 – П20/Ф0; 3 – П20/Ф10; 4 – П20/Ф20; 5 – П15/Ф20

Пунктирной линией обозначена предельная вязкость связующих при переработке намоткой. Видно, что для всех эпокси-полимерных связующих увеличение температуры значительно снижает их вязкость. При этом, чем выше концентрация ФГЭ в ЭО + ПСФ, тем при более низких температурах происходит снижение вязкости, т.е. кривые $\eta - T$ при увеличении концентрации ФГЭ

сдвигаются в область низких температур. Такое смещение вязкости в область более низких температур позволяет быстрее попадать в температурный диапазон переработки связующего. Например, систему ЭО + 20 мас. % ПСФ можно перерабатывать начиная с 100 °С (Рисунок 25, кривая 2). Введение в эту систему 20 мас. % ФГЭ снижает температуру переработки примерно до 80 °С (Рисунок 25, кривая 4).

Значения вязкости многокомпонентных эпоксидных связующих при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$, близких к возникающих при переработке скоростям, приведены в Таблице 13.

Таблица 13 – Вязкость модифицированных эпокси-полисульфоновых систем, содержащих ТЭАТ, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$

Содержание ПСФ, % (мас.)	Содержание ФГЭ, % (мас.)	Температура, °С				
		40	60	80	100	120
		Вязкость, Па·с				
0	0	1,48	0,23	0,07	-	-
20	0	-	-	17,79	4,92*	1,85*
20	10	11,34	-	12,64	3,77*	1,50*
20	20	38,95	17,05	5,60	1,82*	0,77*
15	20	25,89	10,44	2,44*	0,83*	0,37*
*Значения вязкости, при которых связующее может быть переработано традиционными методами						

Добавление ПСФ в ЭО значительно повышает вязкость системы. При концентрации 20 мас. % ПСФ в ЭО значение η возрастает на два порядка при 80 °С. Повышение температуры снижает вязкость системы ЭО + 20 мас. % ПСФ с 17,79 Па·с при 80 °С до 1,85 Па·с при 120 °С. Следует отметить, что для немодифицированной эпокси-полисульфоновой смеси приемлемая для переработки вязкость достигается при температуре более 100 °С.

Добавление активного разбавителя ФГЭ в систему ЭО + ПСФ приводит к понижению вязкости связующего. Вязкость эпокси-полисульфонового

связующего, содержащего 20 мас. % ПСФ, уменьшается на 30 % (с 17,79 до 12,64 Па·с) при введении 10 мас. % ФГЭ при температуре 80 °С. Увеличение концентрации ФГЭ до 20 мас. % снижает вязкость на 69 % (с 17,79 до 5,60 Па·с) при такой же температуре.

Как видно из Таблицы 13, добавление ФГЭ и повышение температуры позволяет получить вязкость эпокси-полисульфоновых смесей сопоставимых с вязкостью немодифицированного ЭО при температурах 40 – 60 °С. Для изготовления композиционных материалов традиционными методами формования используют связующие с вязкостью 3 – 5 Па·с. В таблице 13 значения вязкости, подходящие под это требование, обозначены знаком «*». Выше 100 °С может перерабатываться немодифицированное эпокси-полисульфоновое связующее. При введении в него активного разбавителя ФГЭ температура переработки находится в диапазоне 80 – 100 °С. Следует отметить, что более высокие температуры переработки могут вызвать преждевременное отверждение связующих.

Эпоксидные композиции, отверждаемые изо-МТГФА

Существенное отличие полимерных смесей, содержащих изо-МТГФА, заключается в том, что ангидридный отвердитель вводится в реакционные смеси в соотношении 90:100 и сам по себе значительно снижает вязкость связующих. Уменьшение вязкости связующих, вероятно, позволит вести переработку из модифицированных связующих при более низких температурах.

Зависимости вязкости η модифицированных эпоксидных систем на основе изо-МТГФА с разным соотношением модификаторов от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ приведены на Рисунке 26. Так же как для систем ЭО – ПСФ, отвержденных ТЭАТ, вид кривых вязкости существенно зависит от количества полисульфона в полимерной смеси и температуры.

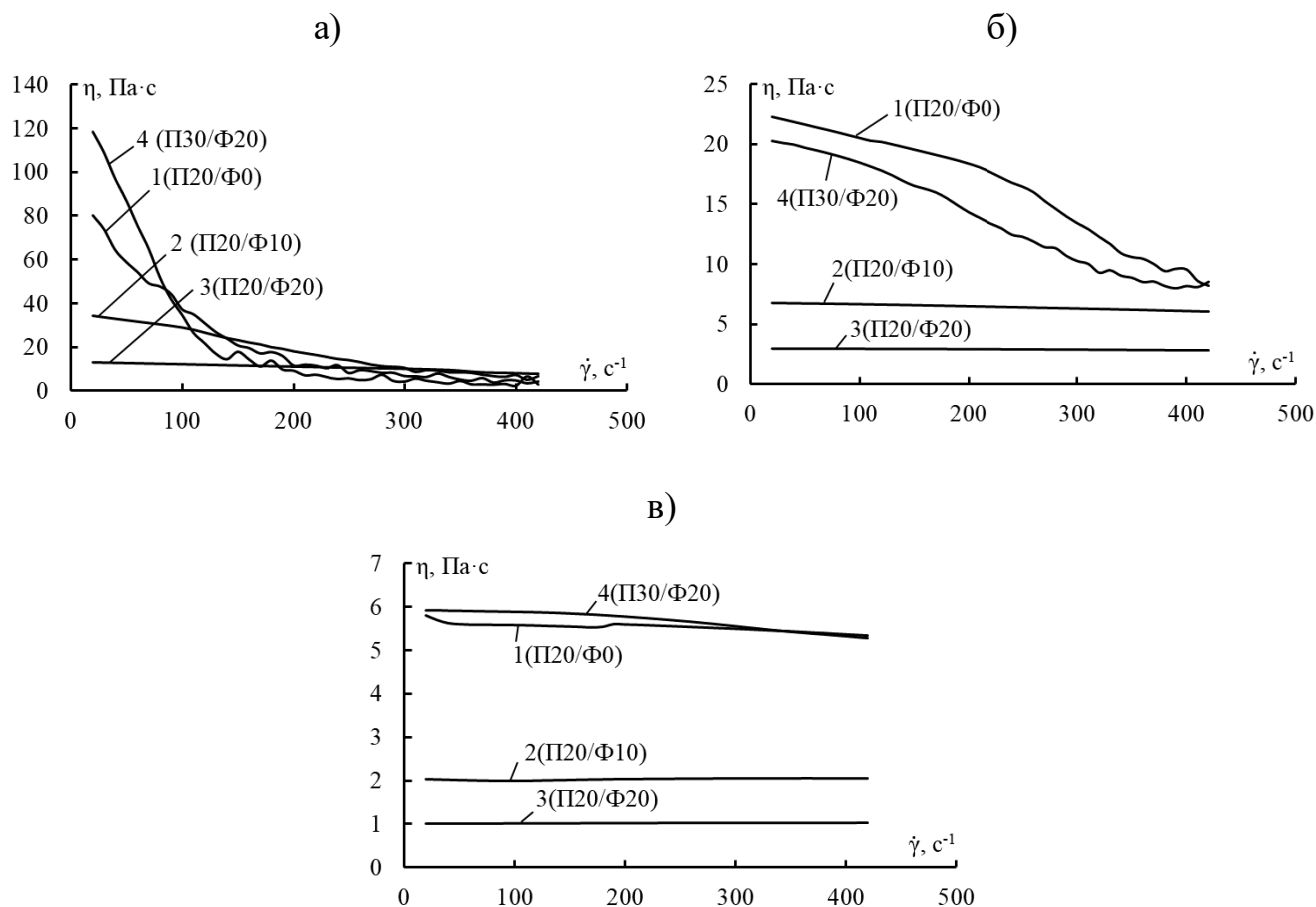


Рисунок 26 – Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для эпоксидных связующих, отверждаемых изо-МТГФА, с разным соотношением модификаторов ПСФ и ФГЭ при температуре 40 °С (а), 60 (б), 80 °С (в): 1 – П20/Ф0; 2 – П20/Ф10; 3 – П20/Ф20; 4 – П30/Ф20

Для композиции ЭО + 20 мас. % ПСФ при 40 °С (Рисунок 26а, кривая 1) вязкость снижается с ростом скорости сдвига, т.е. полимерная смесь проявляет псевдопластичный характер течения. Характер течения связующих при добавлении 10 или 20 мас. % ФГЭ к ЭО + 20 мас. % ПСФ остается псевдопластичным (Рисунок 26а, кривая 2 и 3). При этом уровень вязкости для модифицированных систем снижается. Особенно это заметно при небольших (до 200 с⁻¹) скоростях сдвига.

Как отмечено выше, введение изо-МТГФА в эпоксидные связующие значительно снижает их вязкость. Это позволило ввести в эпоксидное связующее еще большее количество ПСФ. Для композиции ЭО + 30 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ также характерно снижение вязкости при увеличении скорости сдвига

(Рисунок 26а, кривая 4). Необходимо обратить внимание на то, что с увеличением содержания ПСФ в ЭО или в ЭО + ФГЭ вязкость композиций при увеличении скорости сдвига снижается быстрее, чем для композиций с меньшим содержанием термопласта.

При увеличении температуры до 60 °С характер течения исследованных композиций не меняется (Рисунок 26б). Однако скорость снижения вязкости при росте скорости сдвига заметно ниже, чем для композиций, исследованных при 40 °С.

При температуре 80 °С композиции ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ (Рисунок 26в, кривая 2) и ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ (Рисунок 26, кривая 3) проявляют ньютоновский характер течения.

Следует заметить, что при содержании высоких концентраций полисульфона на зависимости $\eta - \dot{\gamma}$ видны области срыва потока при высоких скоростях сдвига ($>150 \text{ с}^{-1}$). Добавление активного разбавителя эффективно снижет вязкость смесового связующего, что видно по отсутствию срыва потока на кривых, соответствующих модифицированным композициям.

На Рисунке 27 приведены температурные зависимости вязкости для разных составов при скорости сдвига 100 с^{-1} . Пунктирной линией обозначена предельная вязкость при переработке намоткой. Также как и для композиций на основе ТЭАТ добавление ФГЭ позволяет перерабатывать эпокси-полисульфоновые связующие при более низкой температуре. Например, систему ЭО + 20 мас. % ПСФ можно перерабатывать начиная с 100 °С (Рисунок 27, кривая 2). Введение в эту систему 20 мас. % ФГЭ снижает температуру переработки примерно до 60 °С (Рисунок 27, кривая 4).

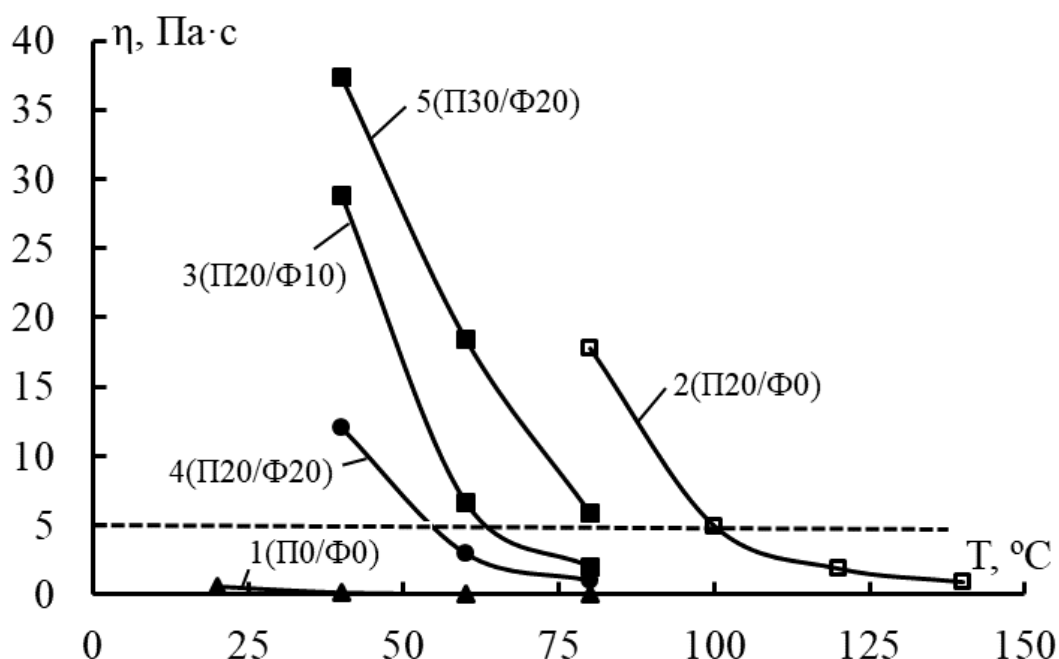


Рисунок 27 - Зависимость вязкости от температуры (скорость сдвига 100 с^{-1}) для связующих на основе изо-МТГФА, модифицированных ПСФ и ФГЭ: 1 – П0/Ф0; 2 – П20/Ф0; 3 – П20/Ф10; 4 – П20/Ф20; 5 – П30/Ф20

Значения вязкости многокомпонентных эпоксидных связующих на основе изо-МТГФА при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$ приведены в Таблице 14.

Таблица 14 – Вязкость модифицированных эпокси-полисульфоновых систем, содержащих изо-МТГФА, при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$

Содержание ПСФ, % (мас.)	Содержание ФГЭ, % (мас.)	Температура, °C		
		40	60	80
		Вязкость, Па·с		
0	0	0,11*	0,04*	0,02*
20	0	34,71	20,53	5,58
20	10	28,7	6,68	1,99*
20	20	12,07	2,97*	1,02*
30	20	37,41	18,45	5,89

*Значения вязкости, при которых связующее может быть переработано традиционными методами

Видно, что добавление ПСФ значительно повышает вязкость исходного связующего. При содержании 20 мас. % ПСФ в ЭО значение η возрастает на два порядка (с 0,11 до 34,71 Па·с) при 40 °С. При повышении температуры вязкость эпокси-полисульфоновых связующих снижается на 40% (с 0,04 до 20,53 Па·с) при 60 °С и в 6 раз (с 0,02 до 5,58 Па·с) при 80 °С.

Введение ФГЭ в эпокси-полисульфоновые связующие значительно снижает их вязкость. Вязкость эпокси-полисульфонового связующего (ЭО + 20 мас. % ПСФ), содержащего 10 мас. % ФГЭ, снижается на 17% (с 34,71 до 28,87 Па·с), при введении 20 мас. % ФГЭ – почти в три раза (с 34,71 до 12,07 Па·с) при температуре 40 °С. При увеличении температуры до 80 °С вязкость этих связующих уменьшается на порядок (для 10 мас. % ФГЭ: с 28,87 до 6,68 Па·с; для 20 мас. % ФГЭ: с 12,07 до 2,97 Па·с). При этой температуре эффект от введения ФГЭ в эпокси-полисульфоновые смеси больше. Значения вязкости могут снижаться в 5 раз (с 5,58 до 1,02 Па·с при 80 °С) при введении 20 мас. % ФГЭ относительно вязкости смеси ЭО+20 мас. % ПСФ. Введение в ЭО, содержащего 20 мас. % ФГЭ, еще большего количества ПСФ (30 мас. %) позволяет получить композицию сопоставимую по вязкости с ЭО + 20 мас. % ПСФ при 40 °С (37,41 Па·с и 34,71 Па·с соответственно). При увеличении температуры до 80 °С вязкость этой системы так же сопоставима со значениями для композиции ЭО + 20 мас. % ПСФ при 80 °С (5,89 и 5,58 Па·с соответственно).

Из Таблицы 14 видно, что при 80 °С традиционными методами могут перерабатываться гибридные связующие с концентрацией 20 мас. % ПСФ, содержащие ФГЭ от 10 до 20 мас. %. Композиция с 30 мас. % ПСФ находится на границе области переработки и сравнима с ЭО + ПСФ без содержания ФГЭ.

Следует отметить, что модифицированные эпокси-полисульфоновые связующие, отверждаемые ТЭАТ, могут быть переработаны при более высоких температурах (80 – 100 °С), чем аналогичные связующие, отверждаемые изо-МТГФА (60 – 80 °С). Широкий диапазон температур переработки и концентраций модификаторов в эпоксидном олигомере позволяет расширить область применения связующих не только для технологии мокрой намоткой.

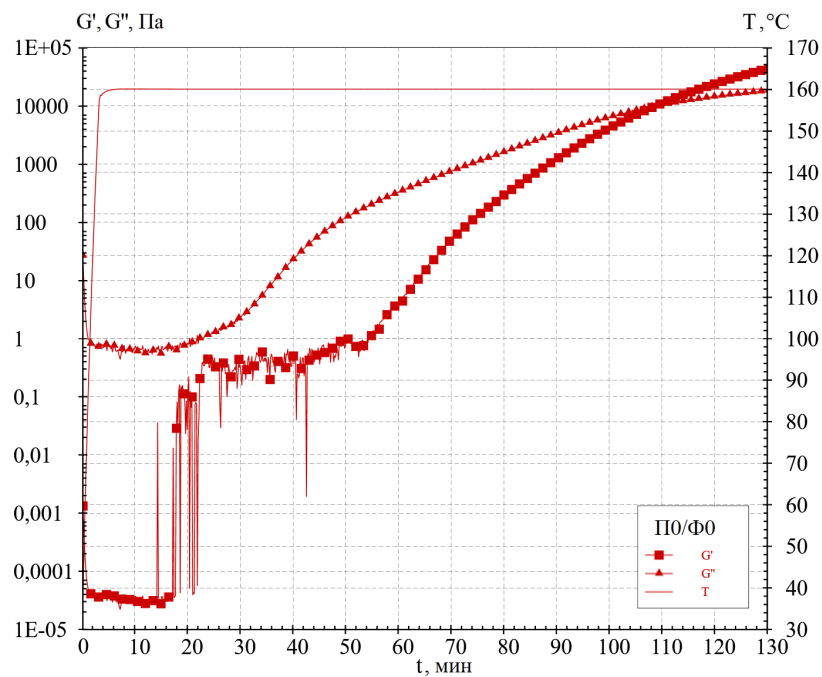
Реокинетика эпокси-полисульфоновых композиций, модифицированных ФГЭ

Введение в ЭО модифицирующих добавок может менять их кинетику отверждения. Кроме этого, кинетику отверждения модифицированных связующих определяет тип отвердителя. Далее представлены результаты исследования кинетики отверждения модифицированных эпоксидных связующих, отвержденных ТЭАТ при 160 °С и изо-МТГФА при 90 °С. Такие температуры были выбраны исходя из рекомендаций производителей отверждающих реагентов.

На Рисунке 28 приведены временные зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' для немодифицированных эпоксидных композиций, отверждаемых ТЭАТ или изо-МТГФА. Дополнительно на графиках нанесена зависимость температуры от времени. Следует обратить внимание на то, что эпоксидные связующие помещали в неразогретую измерительную систему, т.е. при комнатной температуре. Далее измерительную систему «конус – плоскость» разогревали до температуры испытания. Выход на изотерму 160 °С достигался примерно за ~5 мин, 90 °С – за ~2,5 мин. На участке роста температуры модуль G' и G'' резко снижаются, затем наблюдается индукционный период. Для ЭО, отверждаемого ТЭАТ, в течение первых 20 мин наблюдаются низкие значения G' (~0,0001 Па), затем следует резкий скачок модуля упругости до 0,1 Па. Такое изменение модуля G' связано с чувствительностью датчика крутящего момента реометра. При высоких температурах (160 °С) эпоксидное связующее оказывает недостаточное сопротивление при приложении нагрузки. В результате этого датчик прибора не может корректно измерить текущее значение момента и рассчитать модуль G' . Как только в измерительной системе достигается минимальное значение (после 20 мин) крутящего момента начинается запись истинных значений модуля упругости G' . Для ЭО, отверждаемого изо-МТГФА, такого скачка значений G' не наблюдается (Рисунок 28б). Это связано с тем, что измерение проводится при более низкой температуре (90 °С) и композиция

оказывает достаточное сопротивление для корректной работы датчика измерения момента.

а)



б)

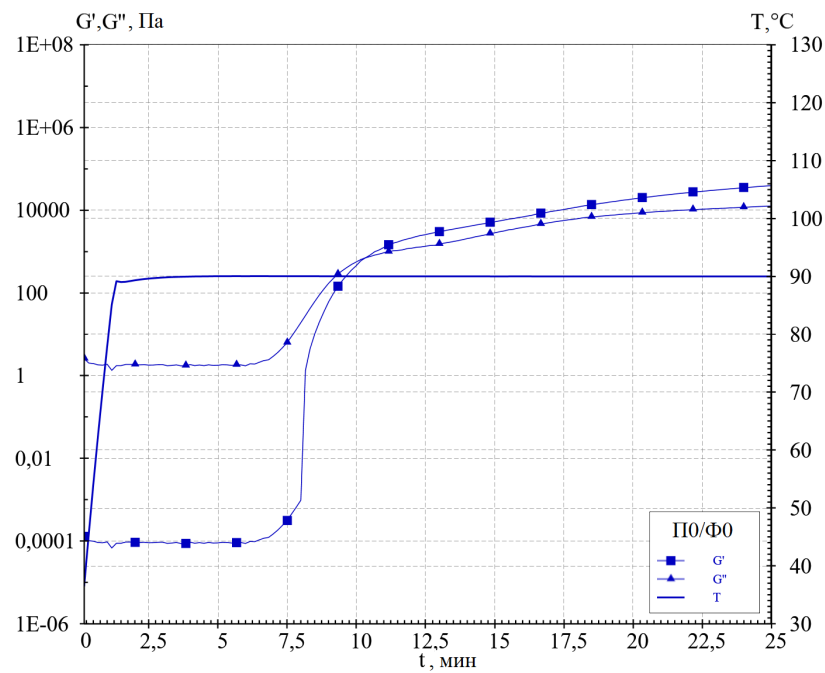


Рисунок 28 – Зависимость модуля упругости G' и модуля потерь G'' от времени для немодифицированных связующих, отверждаемых ТЭАТ (а) или изо-МТГФА

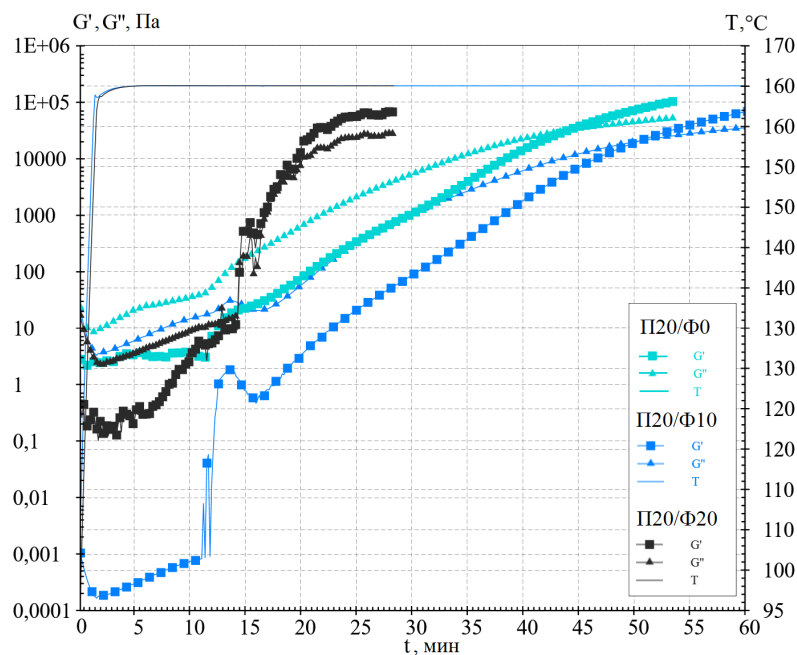
После индукционного периода за счет образования пространственной сетки с течением времени значения G' и G'' начинают расти. Для системы ЭО + ТЭАТ рост модулей G' и G'' наблюдается после 20 мин, для ЭО + изо-МТГФА – после 7,5 мин. Далее значение модуля упругости G' начинает превышать значение модуля потерь G'' , т.е. упругая составляющая G^* начинает преобладать над неупругой. Пересечение зависимостей $G' - t$ и $G'' - t$ определяется как точка гелеобразования. Таким образом, для композиции ЭО + ТЭАТ время гелеобразования равно 108 мин, ЭО + изо-МТГФА – 11 мин.

Введение в эпоксидный олигомер модификаторов заметно изменяет ход кривых $G' - t$ и $G'' - t$ (Рисунок 29). Так же, как и для немодифицированных систем наблюдается индукционный период для модифицированных связующих, отверждаемых изо-МТГФА (Рисунок 29а). При этом, для систем ЭО + 20 мас. % ПСФ и ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ индукционный период составляет ~12 мин, ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ – ~ 7 мин. Практически сразу на этапе быстрого нарастания значений G' и G'' наблюдается их прохождение через максимум при времени ~ 14 мин для систем ЭО + 20 мас. % ПСФ и ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ, и ~ 12 мин для системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ.

Максимум на кривых $G' - t$ и $G'' - t$ возникает при фазовом распаде полимерной смеси [99]. В результате выпадения фазы, обогащенной термопластом, сопротивление среды внешним воздействиям возрастает. Затем под действием прикладываемых напряжений система упорядочивается и модули G' и G'' снижаются.

Для модифицированных эпоксидных связующих, отверждаемых изо-МТГФА, на зависимостях $G' - t$ и $G'' - t$ так же заметен индукционный период (Рисунок 29б). Для системы ЭО + 20 мас. % ПСФ время индукционного периода равно ~3 мин, ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 ФГЭ - ~4 мин, ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 ФГЭ - ~5 мин.

а)



б)

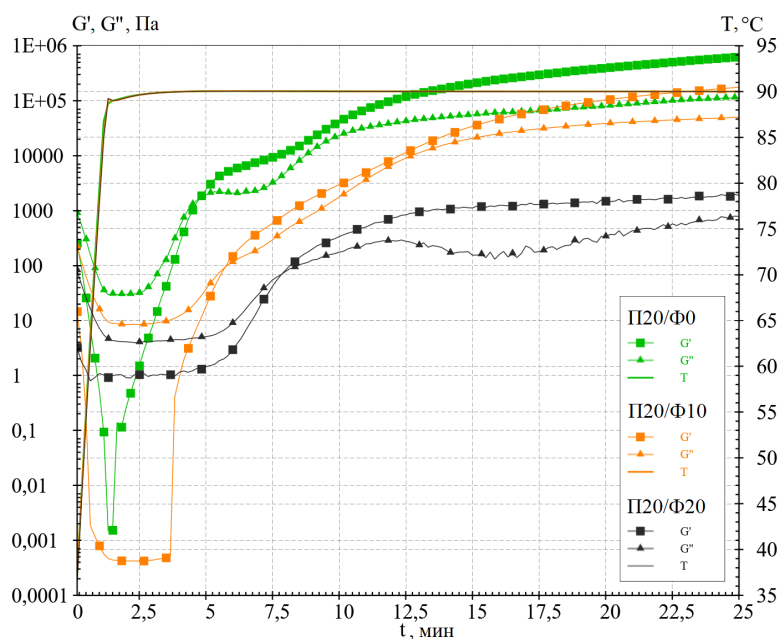


Рисунок 29 – Зависимость модуля упругости G' и модуля потерь G'' от времени для модифицированных связующих, отверждаемых ТЭАТ (а) или изо-МТГФА (б)

После индукционного периода начинается резкое увеличение значений G' и G'' . При этом, для композиции ЭО + 20 мас. % ПСФ замечен максимум на участке резкого роста модулей G' и G'' , который соответствует фазовому распаду системы (на ~ 4 -ой минуте). Так как процесс отверждения изо-МТГФА

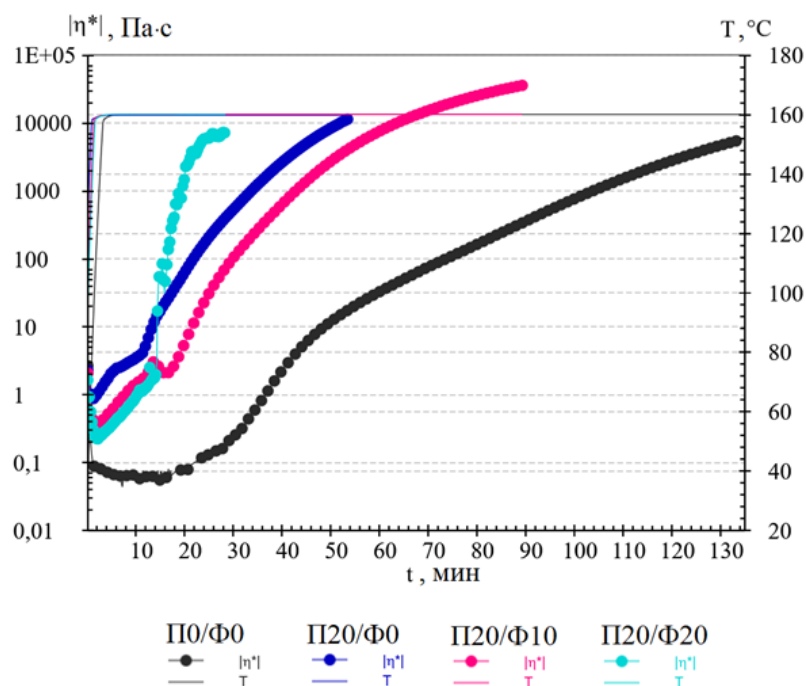
модифицированных эпоксидных композиций происходит гораздо быстрее, чем ТЭАТ для систем ЭО + ПСФ + ФГЭ установить момент фазового распада не удастся.

Гелеобразование в системах ЭО + 20 мас. % ПСФ для ТЭАТ равно 44 мин, для изо-МТГФА – 4 мин. Добавление 10 мас. % ФГЭ в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ увеличивает время гелеобразования для ТЭАТ до 51 мин, для изо-МТГФА – 6 мин. Для композиций ЭО + 20 мас. % ПСФ с содержанием 20 мас. % ФГЭ при отверждении ТЭАТ время гелеобразования равно 14 мин, при изо-МТГФА – 8 мин. Таким образом, можно предположить, что введение ФГЭ в эпоксиполисульфоновое связующее замедляет процесс отверждения.

По сравнению с немодифицированными связующими время гелеобразования модифицированных композиций заметно меньше. Это можно объяснить увеличением температуры стеклования гомогенной смеси при добавлении теплостойкого термопласта. Увеличение температуры стеклования при отверждении начинается с образования микрогелевых структур в смеси. Индукционный период равен времени, которое требуется для достижения температуры стеклования смеси равной температуре испытания [99]. Следовательно, уменьшение разницы между температурой стеклования и температурой эксперимента приводит к снижению периода индукции. Добавление активного разбавителя приводит к увеличению времени гелеобразования и периоду индукции систем ЭО + ПСФ, так как снижает температуру стеклования гомогенной смеси.

На временной зависимости кинетической вязкости связующих видны пики как и на кривых модулей, соответствующие фазовому расслоению смесей в процессе отверждения (Рисунок 30). Для смесей на основе ТЭАТ видны более четкие пики, чем для смесей на основе изо-МТГФА. Уменьшение времени отверждения, т.е. ускорение реакции образования пространственной сетчатой структуры полимера, приводит к снижению взаимодиффузии и менее четкому пику на временной зависимости комплексной вязкости.

а)



б)

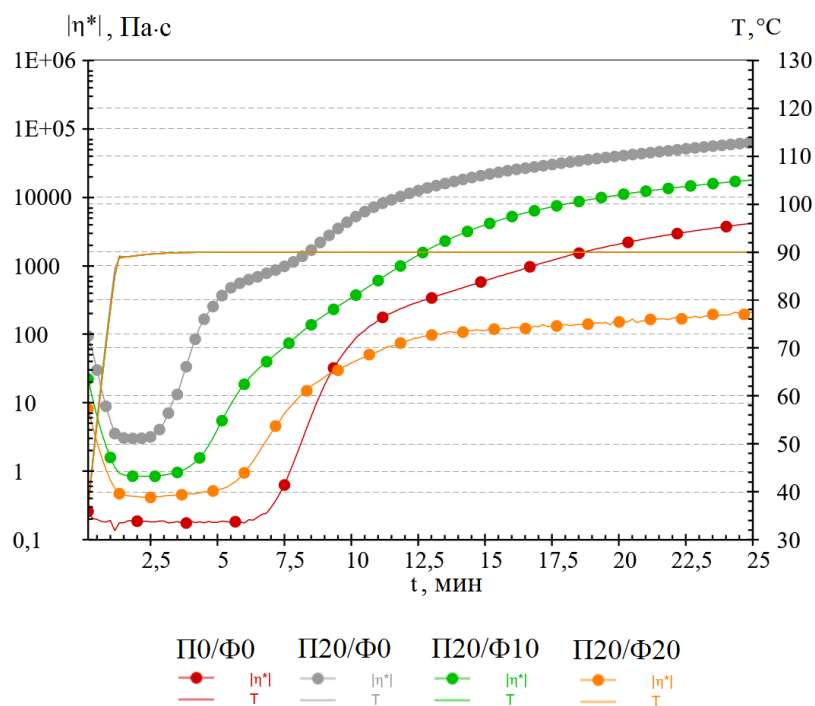


Рисунок 30 – Зависимость комплексной вязкости от времени для гибридных связующих на основе отвердителя ТЭАТ (а) или изо-МТГФА (б)

Таким образом, введение модификаторов немного замедляет процесс гелеобразования, что связано с увеличением периода индукции при добавлении активного разбавителя, который 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.

В заключение отметим, что исследования свойств смесевых композиций позволили определить оптимальные температурные диапазоны для изготовления армированных пластиков методом намотки. Для ТЭАТ немодифицированное связующее и систему ЭО + 15 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ перерабатывали согласно первой технологической схеме, остальные на второй при 80 – 100 °С (см. главу 2). В случае изо-МТГФА, немодифицированное связующее и систему ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ перерабатывали согласно первой технологической схеме, остальные на второй при 80 – 100 °С.

4. СВОЙСТВА ЭПОКСИ - ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВНЫМ РАЗБАВИТЕЛЕМ

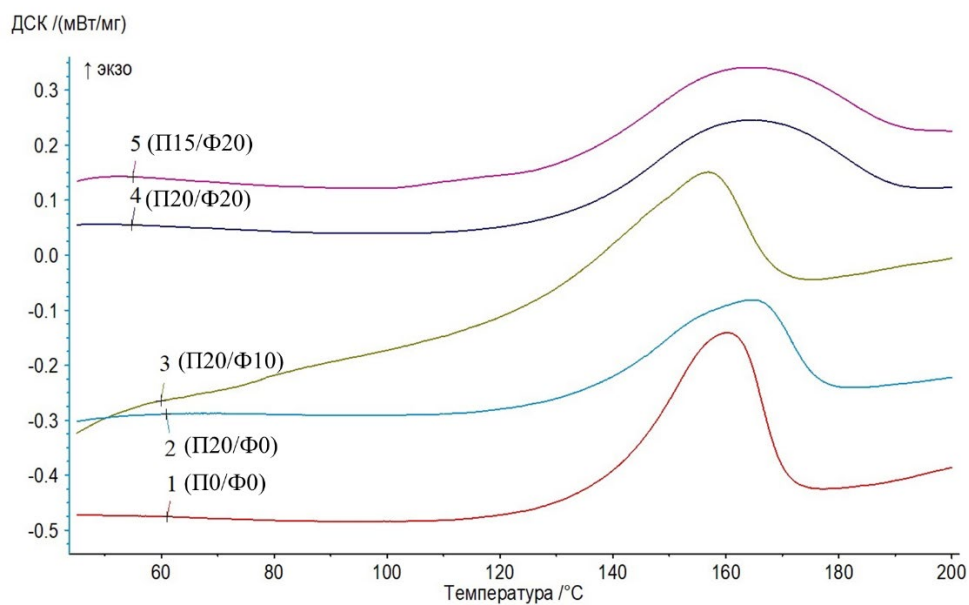
Активный разбавитель фурфурилглицидиловый эфир представляет собой пластификатор, который, в первую очередь, изменяет температуру стеклования и может оказывать влияние на физико – механические свойства отвержденного связующего. В данном разделе приведены комплексные исследования свойств модифицированных матриц. Методами ДСК и ДМА определены изменения свойств модифицированных эпоксидных матриц под воздействием температуры. Приведены результаты испытаний на растяжение и трещиностойкость гибридных матриц.

4.1 Термохимические свойства гибридных матриц

Как отмечено в предыдущем разделе, введение термопластичных модификаторов и активных разбавителей могут существенно влиять на процесс отверждения. Далее рассмотрим тепловые эффекты, возникающие при полимеризации модифицированных эпокси-полисульфоновых систем.

На Рисунке 31 показаны термограммы реакции отверждения модифицированных гибридных связующих. Реакция отверждения смесевых композиций сопровождается экзотермическим эффектом. Для обоих типов отвердителей смещение экзотермического пика незначительна при изменении содержания как ПСФ, так и ФГЭ. Для эпокси-полисульфоновой композиции, отверждаемой ТЭАТ, температурный пик реакции отверждения наблюдается около 160 °С, отверждаемой изо-МТГФА – 207 °С. При введении в систему ЭО + ПСФ активного разбавителя положение пика реакции отверждения практически не меняется. Однако для композиции, отверждаемой ТЭАТ, при введении активного разбавителя ширина пика увеличивается при некотором смещении вершины теплового эффекта ΔH . Таким образом, модифицирующие компоненты мало влияют на тепловой эффект при отверждении гибридных связующих.

а)



б)

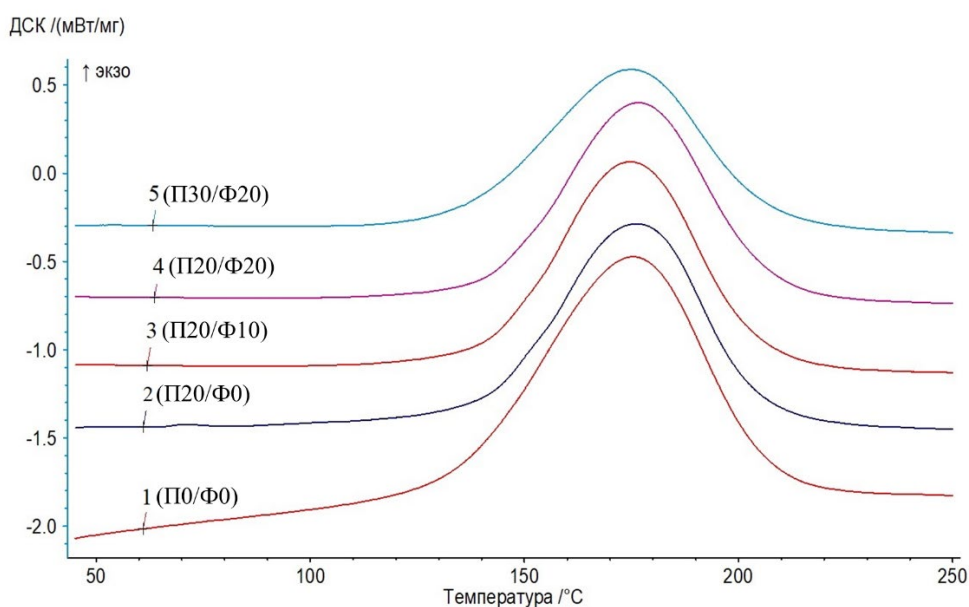
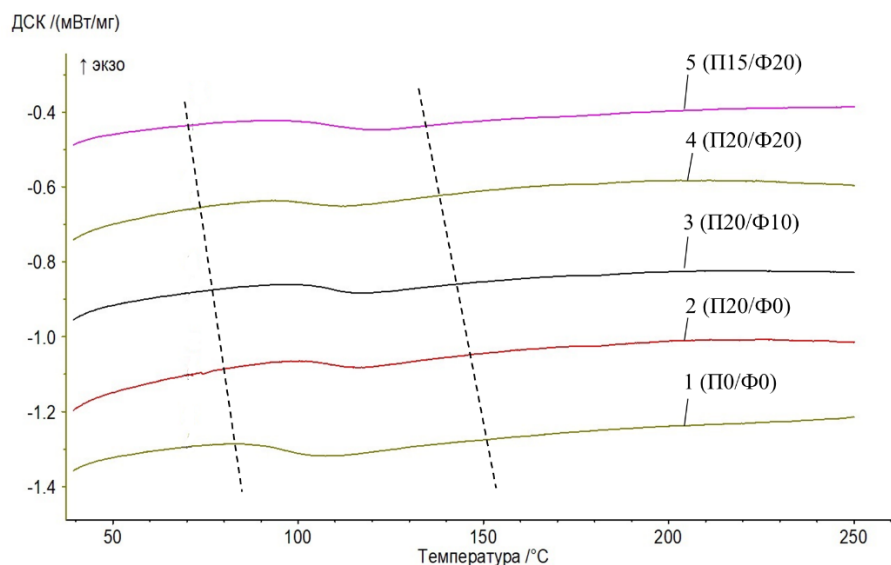


Рисунок 31 – Термограммы отверждения эпоксидных связующих, модифицированных ПСФ и ФГЭ, отверждаемых ТЭАТ (а) и изо-МТГФА (б): 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10, 4 – П20/Ф20, 5 – П15/Ф20 (а), 5 – П30/Ф20 (б)

Термограммы эпоксидных матриц, модифицированных ПСФ и ФГЭ, показаны на Рисунке 32.

а)



б)

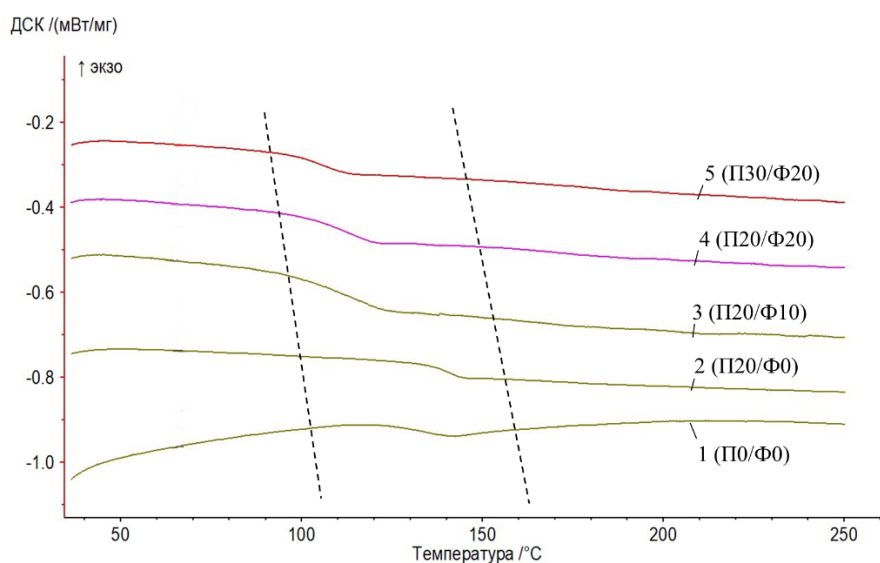


Рисунок 32 – Термограммы эпоксидных матриц, модифицированных ПСФ и ФГЭ, отверждаемых ТЭАТ (а) и изо-МТГФА (б): 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10, 4 – П20/Ф20, 5 – П15/Ф20 (а), 5 – П30/Ф20 (б)

Переход температур стеклования хорошо виден для обоих типов отвердителей. Для всех исследованных систем, отвержденных ТЭАТ-ом, температура стеклования находится около 100 °С. Для эпоксидных матриц, отвержденных изо-МТГФА, при добавлении активного разбавителя переход

стеклования смещается в сторону более низких температур. Температура стеклования в этом случае меняется от 135 до 105 °С.

Температуры начала, максимума и конца реакций отверждения, их энтальпию и температуру стеклования определяли из термограмм ДСК. Из Таблицы 15 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 реакции отверждения до ~190 °С. Возможно это связано с активным разбавителем, который снижает скорость реакции отверждения. Для связующих на основе изо-МТГФА концентрация модификаторов мало влияет на экзотермический пик отверждения связующих. Энтальпия реакции отверждения для составов с содержанием изо-МТГФА или ТЭАТ уменьшается при добавлении модификаторов.

Таблица 15 – 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	$T_{onset}, ^\circ\text{C}$	139	135	128	134	133	-
	$T_{peak}, ^\circ\text{C}$	160	164	157	165	165	-
	$T_{end}, ^\circ\text{C}$	171	177	169	189	190	-
	$\Delta H, \text{Дж/г}$	37,7	27,4	32,7	32,4	32,3	-
	$T_g, ^\circ\text{C}$	98	107	106	103	108	-
изо-МТГФА	$T_{onset}, ^\circ\text{C}$	136	143	144	144	-	137
	$T_{peak}, ^\circ\text{C}$	175	176	175	176	-	175
	$T_{end}, ^\circ\text{C}$	207	204	204	207	-	206
	$\Delta H, \text{Дж/г}$	365,8	280,1	297,7	269,9	-	238,1
	$T_g, ^\circ\text{C}$	133	139	112	111	-	105

Введение полисульфона в эпоксидный полимер увеличивает температуру стеклования матрицы, отвержденной ТЭАТ, на 9 °С (с 98 до 107 °С), и отвержденной изо-МТГФА на 6 °С (с 133 до 139 °С). Введение ФГЭ в эпокси-полисульфоновую 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 . Например, добавление 10 мас. % ФГЭ в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ снижает T_g с 139 до 112 °С (на 27 °С), 20 мас. % ФГЭ в ЭО + 20 мас. % ПСФ – с 139 до 111 °С (на 28 °С). Это свидетельствует о более выраженном пластифицирующем эффекте для эпоксидной матрицы с более высокой начальной температурой стеклования. Однако по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером T_g для ЭО + ПСФ систем, содержащих ФГЭ, снижаются на ~24 °С.

Таким образом, модификаторы ПСФ и ФГЭ значительных изменений на температуры реакции процесса отверждения эпоксидного связующего не оказывают. Однако для эпокси-полисульфоновых матриц наблюдается снижение T_g при добавлении активного разбавителя. Более подробно изменение температуры стеклования в гетерогенных структурах исследовано методом ДМА.

4.2 Термомеханические свойства эпокси-полисульфоновых матриц, модифицированных ФГЭ

Как было сказано, метод ДСК не дает представления об изменении температуры стеклования в гетерогенных матрицах. Более подробно проанализировать изменения T_g фаз, образовавшихся в модифицированных матрицах во время отверждения, удалось из результатов, полученных при исследовании модифицированных матриц методом ДМА.

Зависимости $\text{tg}\delta - T$ и $E' - T$ эпокси-полисульфоновых матриц, модифицированных активным разбавителем, и отвержденных ТЭАТ или изо-МТГФА приведены на Рисунках 33 и 34 соответственно.

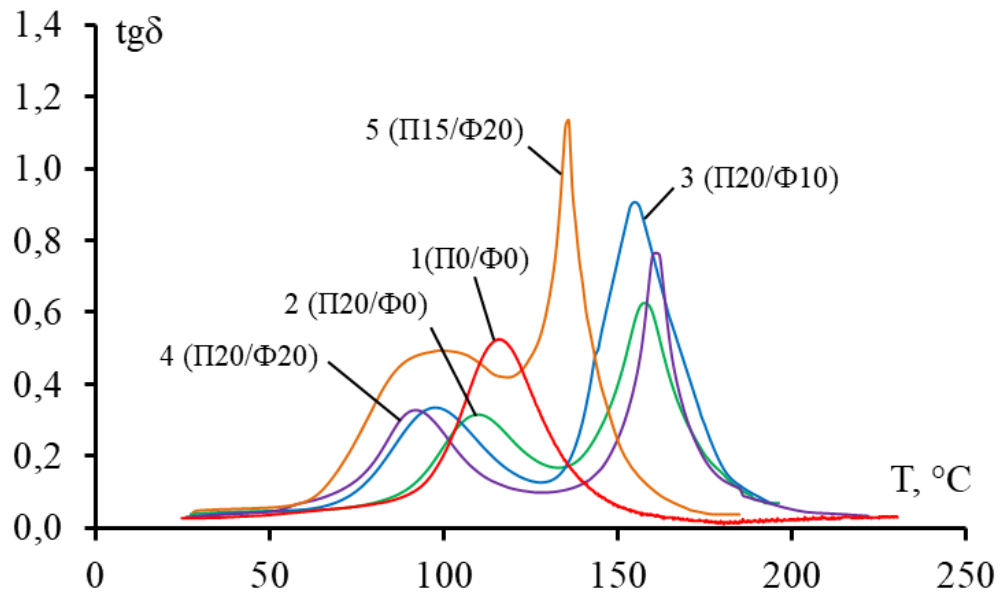
На кривых $\text{tg } \delta - T$, соответствующих немодифицированной эпоксидной матрице, наблюдается один пик (Рисунок 33а, 34а, кривые 1). Для эпоксидной матрицы, отвержденной ТЭАТ, пик наблюдается при температуре 115 °С, отвержденной изо-МТГФА – 145 °С. Для модифицированных систем присутствуют два пика на кривых, 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. При введении активного разбавителя в эпоксиполисульфоновые матрицы пик, соответствующий обогащенным ЭО фазам, сдвигается в область низких температур. Это свидетельствует о пластифицирующем эффекте при добавлении ФГЭ в ЭО. Смещение пиков $\text{tg } \delta$ характерно для обоих типов отвердителей.

Пики, соответствующие обогащенной ПСФ фазе, практически не меняют свои положения для систем ЭО + ПСФ, отвержденных ТЭАТ, и находятся в диапазоне 135 – 160 °С. При отверждении ЭО + ПСФ матриц изо-МТГФА пик $\text{tg } \delta$, соответствующий обогащенной термопластом фазе, находится в диапазоне температур от 164 до 181 °С. Расхождения пиков можно объяснить условиями достижения фазового равновесия при отверждении эпоксиполимерных систем.

На Рисунках 33б, 34б показано изменение модуля упругости E' при увеличении температуры. Момент резкого снижения модуля E' соответствует теплостойкости эпоксидных матриц. Видно, что не зависимо от типа отвердителя при введении в эпоксидную матрицу 20 мас. % ПСФ кривые $E' - T$ (кривая 2) практически совпадают с кривой $E' - T$ для немодифицированного ЭО (кривая 1).

При модификации эпоксиполисульфоновой матрицы ФГЭ кривые $E' - T$ сдвигаются в область низких температур. Такое изменение E' свидетельствует о пластифицирующем эффекте активного разбавителя ФГЭ.

Более подробно температуры стеклования матриц, определенные по пикам $\text{tg } \delta - T$ зависимостей, приведены в Таблице 16.



б)

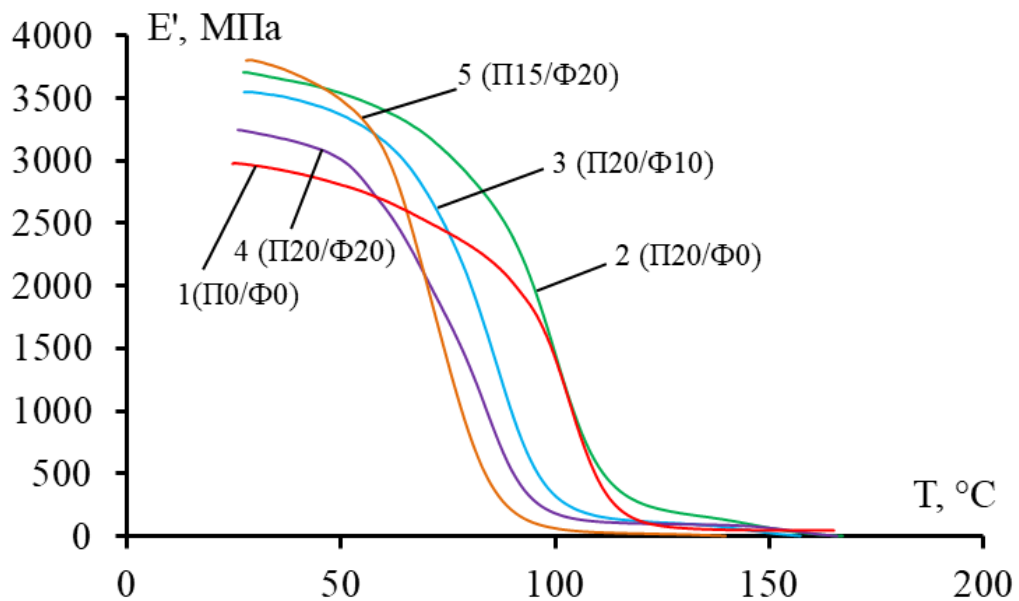
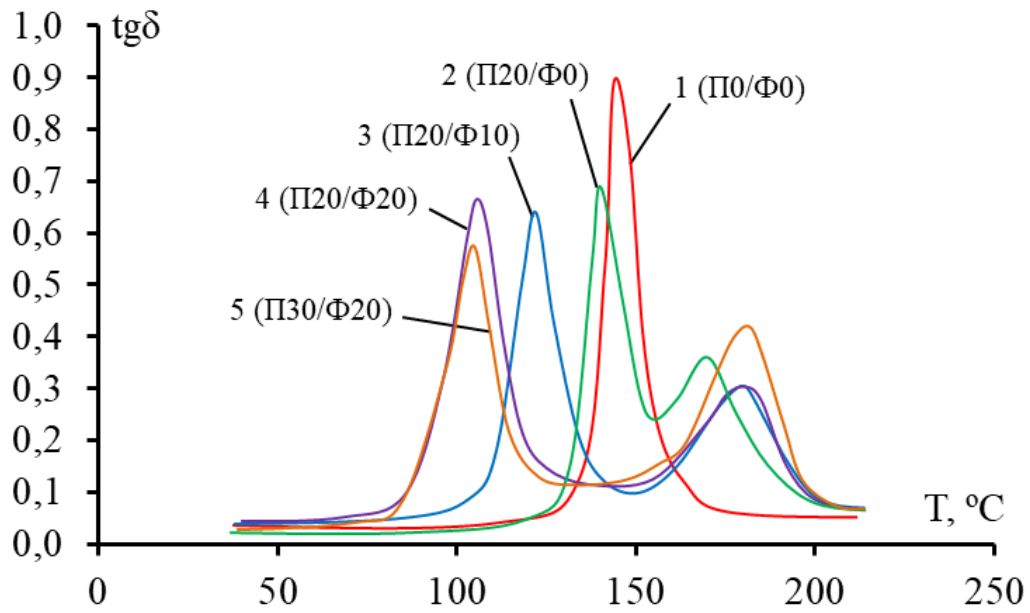


Рисунок 33 – Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (а) и модуля упругости E' (б) модифицированных эпоксидных матриц, отвержденных ТЭАТ от температуры T . Соотношение модификаторов ПСФ / ФГЭ: 1 – $\Pi 0/\Phi 0$, 2 – $\Pi 20/\Phi 0$, 3 – $\Pi 20/\Phi 10$, 4 – $\Pi 20/\Phi 20$, 5 – $\Pi 15/\Phi 20$

a)



б)

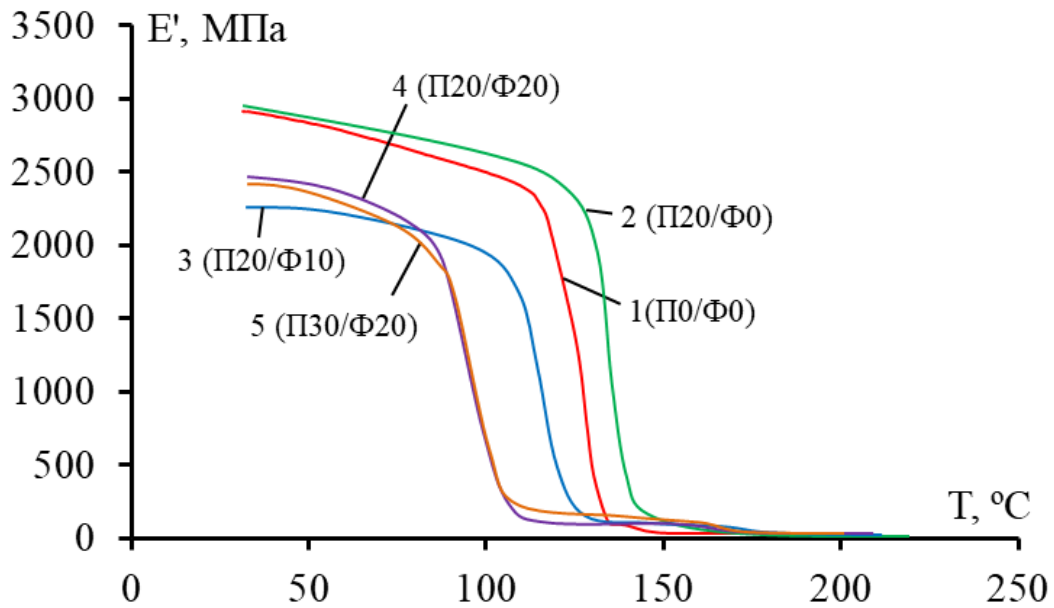


Рисунок 34 – Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ (а) и модуля упругости E' (б) модифицированных эпоксидных матриц, отвержденных изо-МТГФА от температуры T . Соотношение модификаторов ПСФ / ФГЭ: 1 – П0/Ф0; 2 – П20/Ф0; 3 – П20/Ф10; 4 – П20/Ф20; 5 – П30/Ф20

Таблица 16 – Температуры стеклования эпоксидных матриц, модифицированных ПСФ и ФГЭ, полученные методом ДМА

Маркировка образца	Температура стеклования, °C			
	«Термореактивная фаза»		«Термопластичная фаза»	
	ТЭАТ	изо-МТГФА	ТЭАТ	изо-МТГФА
П0/Ф0	115	145	-	-
П20/Ф0	110	141	157	164
П20/Ф10	97	123	153	181
П20/Ф20	92	106	160	178
П15/Ф20	99	-	135	-
П30/Ф20	-	104	-	180

Видно, что добавление ФГЭ и ПСФ снижает значения T_g «термореактивной фазы» гибридных эпоксидных матриц. Введение 20 мас. % ПСФ в эпоксидную матрицу снижает T_g на 5 °C (с 115 до 110 °C) для системы, отвержденного ТЭАТ, на 4 °C (с 145 до 141 °C) – отвержденного изо-МТГФА. Увеличение содержания активного разбавителя ФГЭ в эпокси-полисульфоновых матрицах уменьшает значения T_g фазы, обогащенной реактопластом. При концентрации 20 мас. % ФГЭ в системе ЭО + 20 мас. % ПСФ значения T_g «термореактивной фазы» снижаются на 18 °C (с 110 до 92 °C) для матриц на основе ТЭАТ, на 35 °C (с 141 до 106 °C) – изо-МТГФА. Уменьшение температуры стеклования фазы, обогащенной реактопластом, связано с пластифицирующим действием активного разбавителя ФГЭ.

Температуры стеклований «термопластичной фазы» исследованных композиций мало отличаются между собой, кроме системы, отвержденного ТЭАТ, с содержанием 15 мас. % ПСФ и 20 мас. % ФГЭ. Для этой системы значение T_g снизилось на 22 °C (с 157 до 135 °C) по сравнению с системой ЭО + 20 мас. % ПСФ. Для системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + изо-МТГФА наблюдается меньшее значение температуры стеклования (164 °C).

Таким образом обнаружено, что модифицирование ЭО + ПСФ матриц активным разбавителем снижает значения T_g обогащенной полиэпоксидом фазы. Для матриц, отвержденных ТЭАТ, значения T_g снижается на 18 °С, отвержденных изо-МТГФА – на 35 °С. При этом, изменение T_g обогащенной термопластом фазы практически не меняется.

4.3 Свойства гибридных матриц при растяжении

Один из стандартных методов исследования полимерных матриц – это их испытание при растяжении. При этом определяются одни из основных упруго-прочностных характеристик: прочность, модуль упругости и предельная деформация.

Значения прочности σ , модуля упругости E и относительного удлинения ε модифицированных матриц показаны на Рисунках 35 и 36.

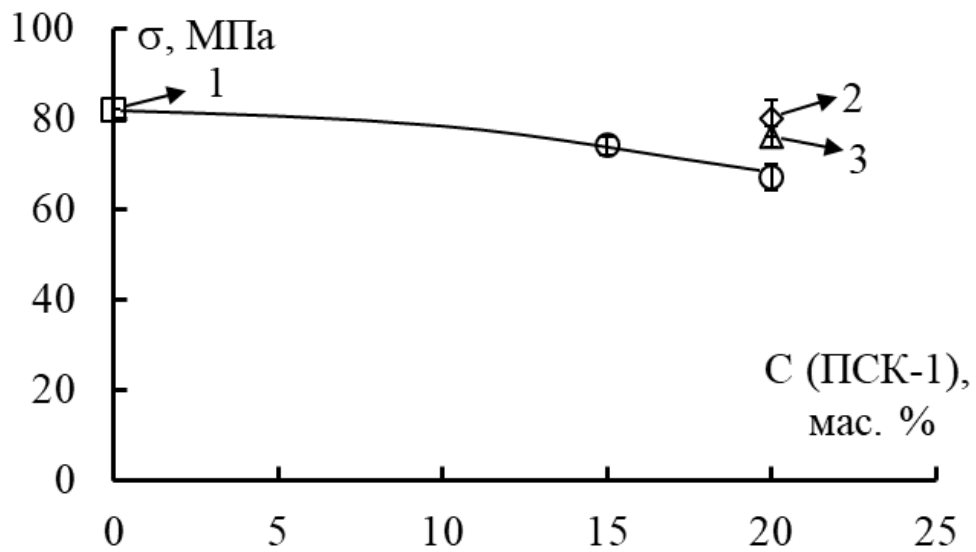
Прочность при растяжении немодифицированной матрицы (ЭО + ТЭАТ) составляет 82 МПа (Рисунок 35а, точка 1). При добавлении 20 мас. % ПСФ в эту систему (Рисунок 35а, точка 2) предел прочности при растяжении матрицы меняется мало (80 МПа). Добавление 20 мас. % ФГЭ к данной системе ЭО + ПСФ приводит к незначительному (до 16 %; с 80 до 67 МПа) снижению значения σ . При этом, чем выше концентрация ПСФ, тем больший эффект снижения прочности наблюдается при введении активного разбавителя (Рисунок 35а).

Модуль упругости E модифицированных матриц (Рисунок 35б) практически не меняется как при добавлении ПСФ, так и при ФГЭ в эпоксидный олигомер. Значения E находятся в диапазоне 3,2 – 3,5 ГПа и характерны для большинства эпоксидных матриц.

При содержании 20 мас. % ПСФ в ЭО относительное удлинение ε мало отличается от значений удлинения немодифицированной матрицы (Рисунок 35б, точка 5). Добавление 20 мас. % ФГЭ в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ снижает значения ε до 4,1 %. При уменьшении содержания ПСФ до 15 мас.% в системе ЭО + 20 мас. % ФГЭ значение ε снижается до 3,6 %. Таким образом, введение активного разбавителя в эпокси-полисульфоновые матрицы незначительно

снижает их деформативность.

а)



б)

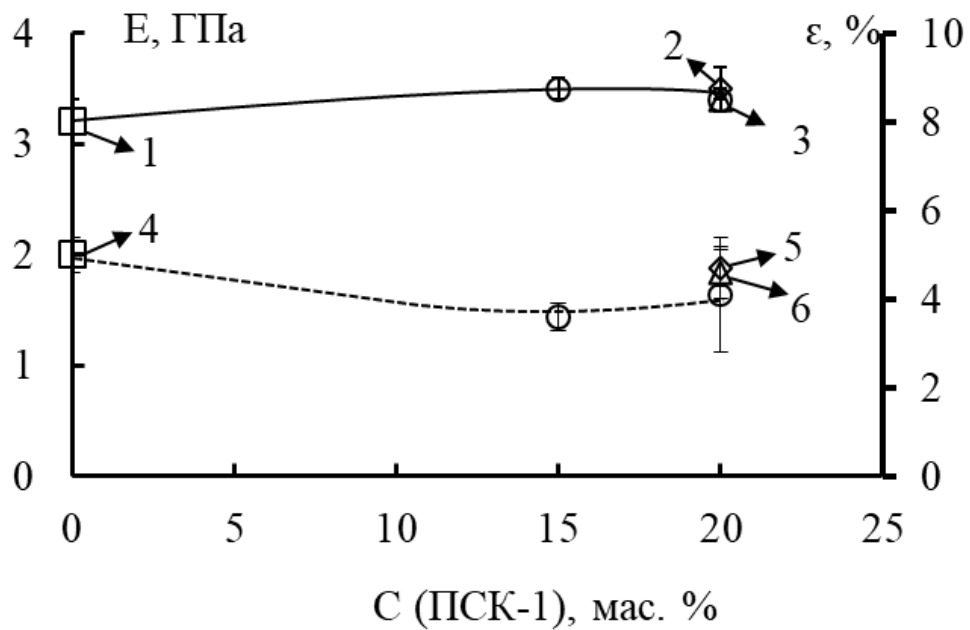
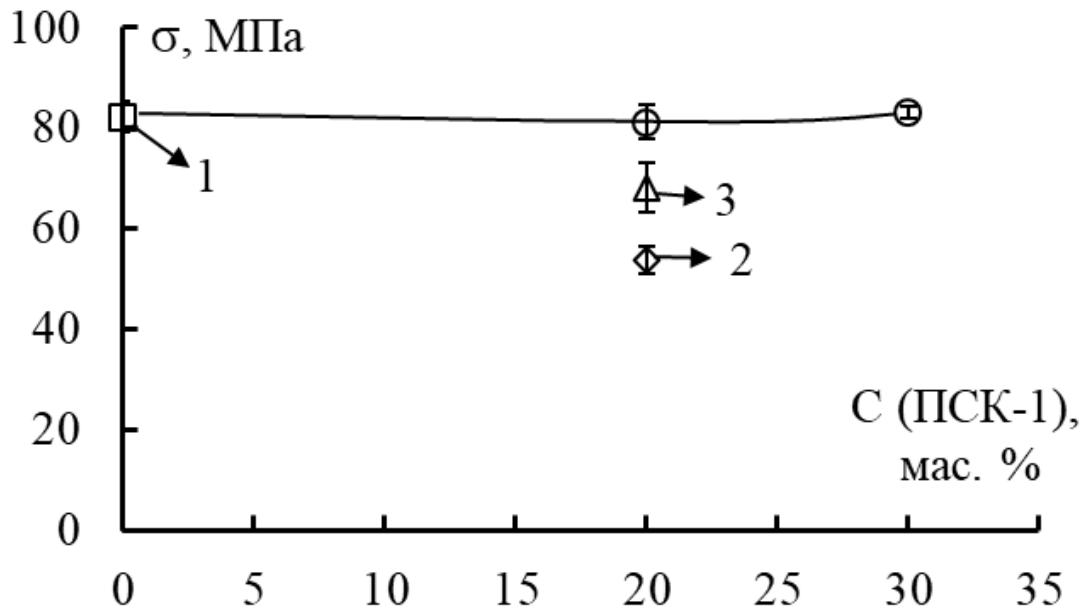


Рисунок 35 – Прочность σ , модуль упругости E и относительное удлинение ε при растяжении эпоксидных систем ЭО + 20 мас. % ФГЭ, отвержденных ТЭАТ, в зависимости от содержания ПСФ: а) 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10; б) 1 и 4 – П0 /Ф0, 2 и 5 – П20/Ф0, 3 и 6 – П20/Ф10. На рисунке «б» верхняя кривая соответствует модулю упругости, нижняя – относительному удлинению

а)



б)

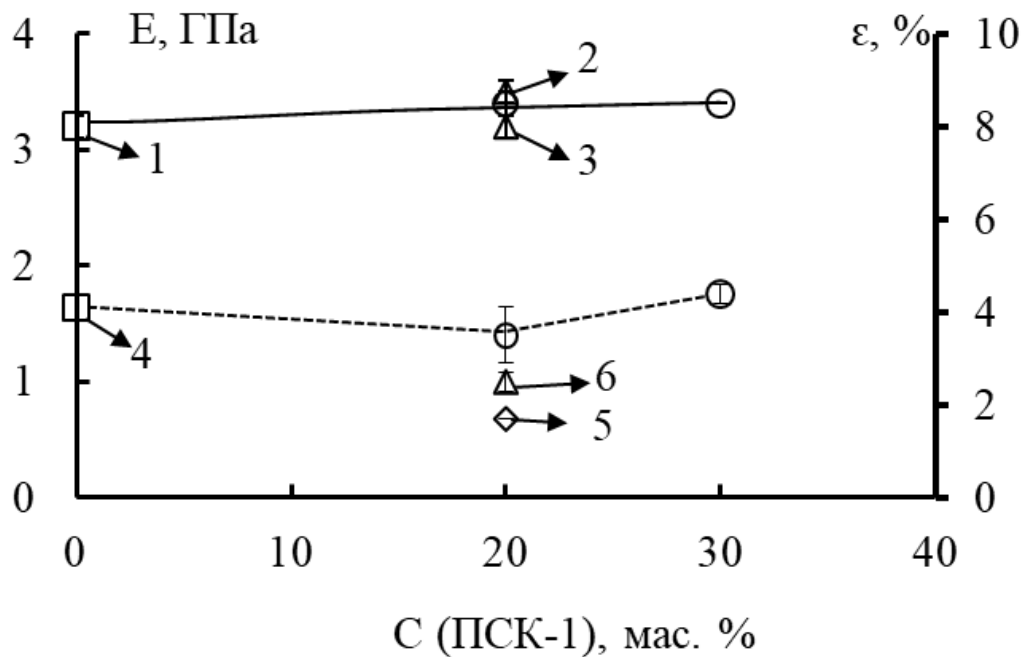


Рисунок 36 – Прочность σ , модуль упругости E и относительное удлинение ϵ при растяжении эпоксидных систем ЭО + 20 мас. % ФГЭ, отвержденных изо-МТГФА, в зависимости от содержания ПСФ: а) 1 – П0 /Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10; б) 1 и 4 – П0 /Ф0, 2 и 5 – П20/Ф0, 3 и 6 – П20/Ф10. На рисунке «б» верхняя кривая соответствует модулю упругости, нижняя – относительному удлинению

Для эпоксидных матриц, отвержденных изо-МТГФА, наблюдается иная зависимость при добавлении активного разбавителя (Рисунок 36). Совместное модифицирование эпоксидной матрицы ПСФ и 20 мас. % ФГЭ практически не изменяет значения прочности (~ 80 МПа), относительного удлинения (~ 4 %) и модуля упругости ($\sim 3,4$ ГПа).

Следует отметить, что введение 20 мас. % ПСФ в ЭО незначительно снижает прочность (с 82 до 54 МПа) и относительное удлинение при растяжении (с 4,1 до 1,7 %) (Рисунок 36, точки 2 и 5).

Немного более высокие значения σ и ε характерны для матриц ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ. При этом $\sigma = 68$ МПа, $\varepsilon = 2,5$ % (Рисунок 36, точки 3 и 6).

Таким образом, пластифицирующий эффект активного разбавителя ФГЭ в эпокси-полисульфоновых матрицах наиболее выражен для композиций, отвержденных изо-МТГФА, что следует из роста значений относительного удлинения от 1,7 % (П20/Ф0) до 4,4 % (П30/Ф20). Для эпокси-полисульфоновых матриц, отвержденных ТЭАТ, значения ε с учетом погрешности меняются мало и находятся в пределах 3,6 – 4,6 %.

4.4 Трещиностойкость модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц

Как отмечено в литературном обзоре образование гетерогенной структуры в полимерных матрицах может значительно повысить их трещиностойкость.

Значения трещиностойкости систем ЭО + 20 мас. % ФГЭ в зависимости от концентрации ПСФ для эпоксидных матриц, отвержденных ТЭАТ или изо-МТГФА приведены на Рисунке 37.

Точка 1 на графиках соответствует немодифицированным эпоксидным матрицам. Так, для ЭО, отвержденного ТЭАТ, трещиностойкость G_{IR}^M равна $0,37$ кДж/м², отвержденного изо-МТГФА – $0,17$ кДж/м².

Модифицирование ЭО полисульфоном (20 мас. %) приводит к заметному увеличению трещиностойкости таких матриц. Значения G_{IR}^M для эпокси-полисульфоновой матрицы, отвержденной ТЭАТ, составляет $1,42$ кДж/м²,

отвержденной изо-МТГФА – 1,28 кДж/м² (точка 2 на Рисунке 37).

Рассмотрим влияние полисульфона на трещиностойкость эпоксидной матрицы, модифицированной 20 мас. % ФГЭ. Видно, что и в этом случае полисульфон значительно повышает трещиностойкость матриц. Для матрицы состава ЭО + 20 мас.% ФГЭ + 20 мас.% ПСФ + ТЭАТ величина G_{IR}^M равна 1,02 кДж/м², ЭО + 20 мас.% ФГЭ + 30 мас.% ПСФ + изо-МТГФА – 0,85 кДж/м².

Снижение содержание ФГЭ до 10 мас. % в эпоксидной матрице с 20 мас. % ПСФ повышает значение трещиностойкости до 1,15 и 0,9 кДж/м² в зависимости от типа отвердителя (точка 3). Таким образом, введение полисульфона в эпоксидиановые матрицы существенно 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 значения G_{IR} для матриц состава ЭО + 20 мас. % ФГЭ + 20 мас. % ПСФ выше в ~3 раза.

Прежде всего, значительный 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 приведены ниже в разделе 6.

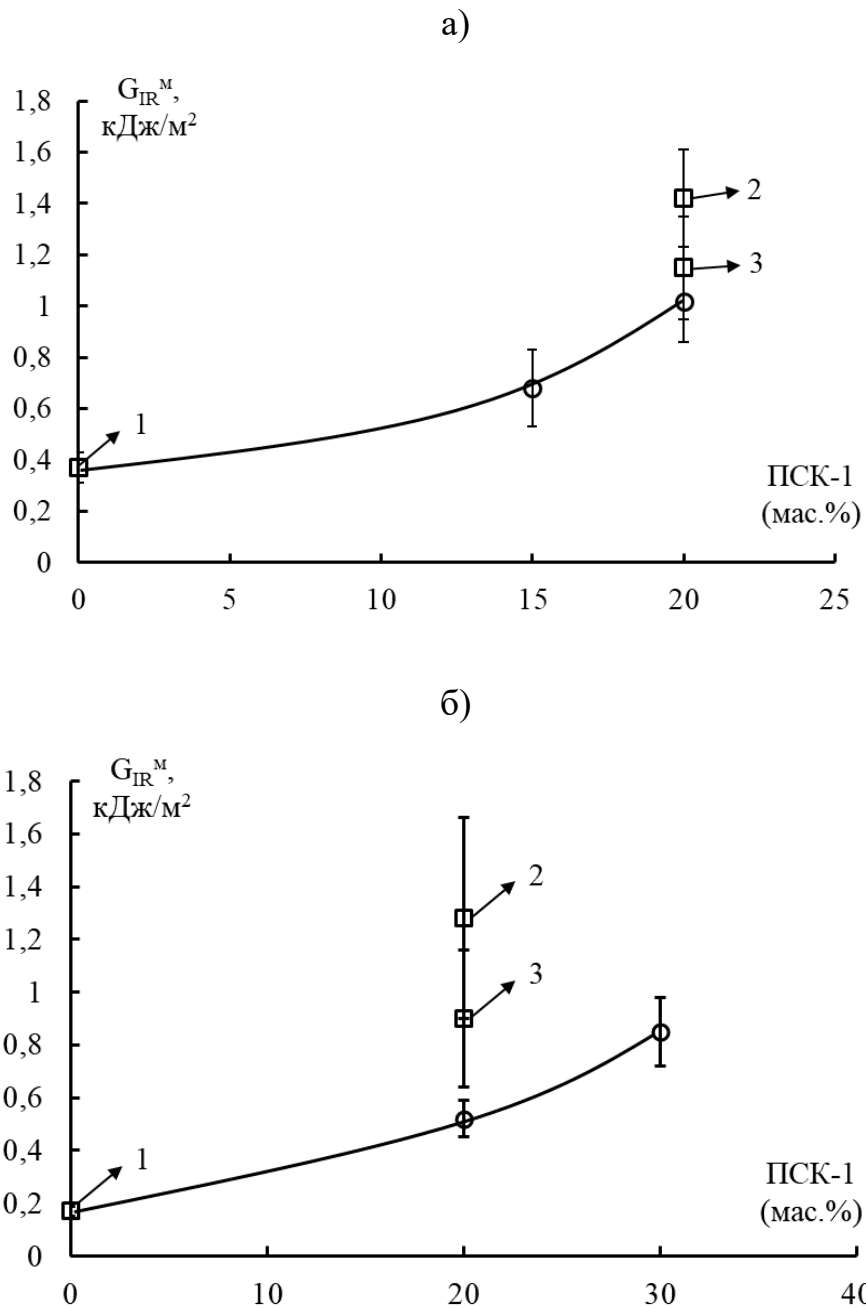


Рисунок 37 – Трещиностойкость G_{IR}^M эпоксидных систем ЭО + 20 мас. % ФГЭ, отвержденных ТЭАТ (а) или изо-МТГФА (б), модифицированных ПСФ: 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10

5. СВОЙСТВА ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОВЯЗКИХ ЭПОКСИ - ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

В предыдущем разделе обнаружен эффект увеличения трещиностойкости модифицированных эпоксид-полисульфоновых матриц при сохранении их прочности и теплостойкости. Насколько эффект увеличения трещиностойкости сохраняется в армированных пластиках показано в данном разделе.

5.1 Содержание волокон, матрицы и пористость армированных пластиков

Качество полученных однонаправленных армированных пластиков было охарактеризовано по плотности, пористости и содержанию волокон. Данные представлены в Таблицах 17 и 18.

Таблица 17 – Плотность и состав армированных пластиков на основе системы ЭО + ПСФ + ФГЭ + ТЭАТ

Содержание ПСФ, % (мас.)	Содержание ФГЭ, % (мас.)	Углепластики			Стеклопластики		
		Показатели					
		V _{вол} , % (об.)	V _{пор} , % (об.)	ρ, г/см ³	V _{вол} , % (об.)	V _{пор} , % (об.)	ρ, г/см ³
0	0	65	2	1,56	75	1	2,20
20	0	66	1	1,56	71	1	2,13
20	10	61	2	1,47	71	1	2,17
20	20	63	2	1,53	71	2	2,12
15	20	67	1	1,58	72	1	2,15

Таблица 18 – Плотность и состав армированных пластиков на основе системы ЭО + ПСФ + ФГЭ + изо-МТГФА

Содержание ПСФ, % (мас.)	Содержание ФГЭ, % (мас.)	Углепластики			Стеклопластики		
		Показатели					
		V _{вол} , % (об.)	V _{пор} , % (об.)	ρ, г/см ³	V _{вол} , % (об.)	V _{пор} , % (об.)	ρ, г/см ³
0	0	64	2	1,59	72	2	2,19
20	0	61	1	1,55	69	1	2,07
20	10	65	2	1,56	71	1	2,14
20	20	66	2	1,59	73	1	2,19
30	20	62	3	1,57	69	1	2,11

Видно, что независимо от состава матриц и технологических схем получены стеклопластики (СП) и углепластики (УП) практически с одинаковыми величинами плотности, пористости и содержания армирующих волокон. Так для СП независимо от типа отвердителя и количества модификаторов пористость не превышает 2 об. %, содержание армирующих волокон находится в диапазоне 69 – 75 об. %. Углепластики содержат несколько большее количество пор (не более 3 об. %), содержание волокон находится в диапазоне 61 – 67 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 будут влиять только состав смесевых матриц. Также следует обратить внимание на то, что независимость плотности и состава армированных пластиков свидетельствует об оптимальном выборе технологических параметров, которые были описаны в главе 3.

5.2 Прочность при сдвиге армированных пластиков в условиях квазистатического и динамического нагружения

Любое модифицирование полимерных матриц, как правило, приводит к изменению прочности границы раздела полимер – волокно [128]. Наиболее чувствительное испытание армированных пластиков к изменению прочности границы раздела – это испытания при воздействии касательных напряжений, в данном случае при сдвиге. Далее показано как меняется прочность при сдвиге армированных пластиков на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц в условиях квазистатических и динамических нагрузок.

Армированные пластики на основе матриц, отвержденных ТЭАТ

В Таблицах 19 и 20 показано как меняется прочность при сдвиге УП и СП на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц, отвержденных ТЭАТ. Для всех типов армированных пластиков прочность при сдвиге τ увеличивается со скоростью нагружения. Для немодифицированных УП прочность при сдвиге равна 65 МПа, для СП – 52 МПа. При повышении скорости испытания до динамической значение τ вырастает для УП до 72 МПа, для СП до 60 МПа.

Таблица 19– Прочность при сдвиге τ и полная энергия разрушения E углепластиков на основе модифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ

Маркировка образца	τ, МПа				Е, кДж/м²	
	ν, мм/мин					
	10	100	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵
П0/Ф0	66±2	63±2	61±5	72±2	170±27	159±24
П20/Ф0	58±4	59±3	59±4	69±2	141±20	134±9
П20/Ф10	52±2	50±4	65±7	60±2	139±16	133±6
П20/Ф20	47±4	51±3	59±3	57±3	192±5	160±8
П15/Ф20	66±3	61±4	53±2	76±4	147±53	200±18

Таблица 20 – Прочность при сдвиге τ и полная энергия разрушения E стеклопластиков на основе модифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ

Маркировка образца	τ, МПа				Е, кДж/м ²	
	ν, мм/мин					
	10	100	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵
П0/Ф0	55±4	50±2	65±3	60±1	723±43	1108±103
П20/Ф0	52±8	66±2	61±4	65±5	760±30	1110±68
П20/Ф10	60±3	56±3	68±5	70±2	578±80	585±40
П20/Ф20	51±2	50±5	70±3	63±4	794±84	720±34
П15/Ф20	56±5	51±4	64±2	62±5	599±28	982±25

Введение в немодифицированную эпоксидную матрицу 20 мас. % ПСФ практически не меняет значение τ УП при квазистатических скоростях нагружения (~60 МПа) и при динамических (~69 МПа). Аналогично прочность при сдвиге не меняется и для СП на основе матрицы ЭО + 20 мас. % ПСФ. Значение τ в квазистатических условиях СП равна 52 МПа, при динамических – 65 МПа.

Применение в качестве модификатора ФГЭ для эпокси-полисульфоновых матриц приводит к некоторому снижению прочности при сдвиге УП. Введение 10 – 20 мас. % ФГЭ в матрицу на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ снижает прочность τ УП при квазистатических скоростях нагружения до 50 МПа, при

динамических – до 60 МПа. Стоит заметить, что значения прочности УП на основе системы ЭО + 15 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ сравнимы со значениями τ УП на основе немодифицированной системе независимо от скорости нагружения.

Для СП, напротив, наблюдается тенденция увеличения значения τ . Введение 10 мас. % ФГЭ в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ повышает значение τ СП в условиях квазистатического нагружения примерно на 5 МПа (до 60 МПа), при динамическом нагружении – на 10 МПа (до 70 МПа). При увеличении количества ФГЭ до 20 мас. % в эпокси-полисульфоновой матрице прочность при сдвиге СП практически не увеличивается и остается на уровне немодифицированного СП. При содержании 15 мас. % ПСФ и 20 мас. % ФГЭ в эпоксидной матрице значения τ СП сравнимы со значениями прочности при сдвиге для СП на основе немодифицированной эпоксидной матрице.

Такая разница в эффектах изменения прочности при сдвиге УП и СП вероятно связана с природой армирующих волокон. Увеличить прочность τ более жесткой системы (в данном случае УП) гораздо сложнее, чем менее жесткой (СП), особенно в условиях ударного нагружения.

В условиях динамического нагружения одной из чувствительных величин для оценки диссипации энергии, необходимой для разрушения армированных пластиков, является полная энергия разрушения E , рассчитываемая исходя из площади диаграммы нагружения $F - t$. На величину энергии разрушения в значительной степени будут влиять процессы разрушения, происходящие в армированных пластиках после достижения предела прочности.

В Таблице 19 показано как меняется полная энергия разрушения УП. Характерная энергия разрушения немодифицированной УП составляет 160 – 170 кДж/м². Энергия E для УП на основе ЭО + 20 мас. % ПСФ несколько снижается (до 140 кДж/м²). Такое снижение энергии разрушения коррелирует с уменьшением прочности при сдвиге.

Добавление 10 мас. % ФГЭ в эпокси-полисульфовую матрицу УП не приводит к уменьшению энергии разрушения. Однако, при увеличении концентрации ФГЭ до 20 мас. % в матрице на основе системы ЭО + 20 мас. %

ПСФ значение энергии разрушения УП увеличивается до 160 – 192 кДж/м². Для УП на основе ЭО + 15 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ также наблюдается увеличение значения Е до 147 – 200 кДж/м².

Учитывая особенность разрушения УП, при котором сразу после достижения предела прочности образец теряет целостность, увеличение энергии разрушения может реализовываться только за счет повышения прочности материала.

Для СП (Таблица 20) энергия разрушения при модифицировании матриц меняется иначе, чем для УП. Прежде всего следует обратить внимание на то, что характерные значения энергии разрушения для СП составляют 723 – 1108 кДж/м² и значительно (почти на порядок) превышают энергию разрушения УП (Таблица 19). Также различие в энергиях разрушения связано с тем, что СП способны после достижения предела прочности воспринимать нагрузку и сопротивляться вторичным разрушениям [75].

Увеличить столь большую энергию разрушения СП введением в эпоксидную матрицу 20 мас. % ПСФ не удастся, при этом значение Е остается на прежнем уровне. Модифицирование эпокси-полисульфоновых матриц ФГЭ практически не меняет энергию разрушения СП.

Армированные пластики на основе матриц, отвержденных изо-МТГФА

Как отмечено ранее, прочность границы раздела полимер – волокно может меняться при модифицировании полимерной матрицы. Кроме модифицирования, значительно на прочность границы раздела может влиять тип отвердителя и условия отверждения [128]. Далее рассмотрено изменение прочности при сдвиге УП и СП на основе модифицированных матриц, отвержденных изо-МТГФА.

Прочность при сдвиге τ и полная энергия разрушения Е углепластиков и стеклопластиков приведена в Таблицах 21 и 22.

Таблица 21 – Прочность при сдвиге τ и полная энергия разрушения E углепластиков на основе модифицированных матриц, отвержденных изо-МТГФА

Маркировка образца	τ, МПа				Е, кДж/м²	
	ν, мм/мин					
	10	100	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵
П0/Ф0	63±2	60±4	62±3	65±3	154±28	113±13
П20/Ф0	57±1	57±2	61±3	63±3	164±22	134±38
П20/Ф10	46±1	45±3	49±3	47±4	148±26	141±21
П20/Ф20	63±3	64±2	58±5	62±3	123±18	159±11
П30/Ф20	49±3	40±1	51±3	51±5	110±12	165±29

Так же как для УП на основе модифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ, прочность при сдвиге УП на основе матриц, отвержденных изо-МТГФА, при росте скорости нагружения увеличивается. Однако в независимости от состава матриц увеличение значений τ при росте скорости нагружения сопоставима с разбросом данных. Для УП на основе немодифицированных эпоксидных матриц, отвержденных изо-МТГФА, значение τ практически равна прочности τ УП на основе немодифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ, и равна 63 МПа. Для УП на основе эпокси-полисульфоновой матрицы увеличение прочности при сдвиге не происходит (57 – 63 МПа).

Добавление 10 мас. % активного разбавителя в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ снижает прочность УП примерно на 20 % (с 57 до 45 – 46 МПа) для квазистатических скоростей нагружения, на 22 % (с 61 – 63 до 47 – 49 МПа) для динамических скоростей нагружения. Также уровень прочностей УП при этой концентрации модификаторов сопоставим с углепластиком на основе ЭО + 30 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ. Для УП на основе систем ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ прочность при сдвиге практически равна прочности τ для УП на основе ЭО + изо-МТГФА при всех скоростях нагружения.

Таким образом, для УП на основе модифицированных матриц, отвержденных изо-МТГФА, получить повышение значения прочности при сдвиге не удастся. Однако для УП на основе матрицы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ прочность

при сдвиге остается на уровне немодифицированной УП и превышает значения τ для УП на основе ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ + ТЭАТ на 5 – 15 МПа в зависимости от скорости нагружения. Вероятно, что такая разница связана со структурой матриц, образующейся при отверждении смесового связующего, а также с температурным режимом ее формирования.

Как отмечено выше, энергия разрушения УП в основном определяется пределом их прочности. Из Таблицы 21 видно, что значения полной энергии разрушения E однонаправленных углепластиков при скорости сдвига $2,4 \cdot 10^5$ мм/мин мало меняются, так же как и их прочности τ . Для скорости $3,24 \cdot 10^5$ мм/мин полная энергия разрушения меняется в пределах погрешности. При этом значения энергии разрушения УП находятся в диапазоне 110 – 164 кДж/м².

Значения прочности при сдвиге τ и полной энергии разрушения E стеклопластиков приведены в Таблице 22.

Так же как и для УП прочность СП при сдвиге осталось мало чувствительна к изменению скорости нагружения. Изменение значений τ сопоставимо с разбросом данных и не зависит от состава модифицированных матриц.

Изменение типа отвердителя мало влияет на прочность при сдвиге немодифицированных СП. В зависимости от скорости нагружения значения τ изменяются от 42 до 58 МПа.

Введение в эпоксидную матрицу 20 мас. % ПСФ увеличивает значение τ СП при квазистатических скоростях нагружения примерно на 6 МПа (около 13 % по сравнению с немодифицированным СП), в условиях низкоскоростного удара заметного увеличения значений τ получить не удастся. Вероятно из-за неоднородной гетерогенной структуры матриц разброс значений τ увеличивается и становится сопоставима с изменением прочности СП.

Введение ФГЭ в количестве 10 или 20 мас. % в эпокси-полисульфоновую матрицу снижает τ СП на их основе на 5 – 41 % (с 54 – 58 до 33 – 53 МПа) в зависимости от скорости нагружения и концентрации ФГЭ.

Следует обратить внимание, что для СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ прочность при сдвиге практически равна прочности СП на

основе немодифицированной матрицы или содержащей 20 мас. % ПСФ. Из сравнения значений τ СП на основе отвержденных ТЭАТ (Таблица 20) или изо-МТГФА (Таблица 22) матриц следует, что введение модификаторов более эффективно в случае отверждения гибридных смесей аминным отвердителем.

Более чувствительной к изменению концентраций модификаторов в эпоксидной матрице СП оказалось полная энергия разрушения E .

Полная энергия разрушения E СП увеличивается при добавлении 20 мас. % ПСФ в эпоксидную матрицу на 29 – 51 % (с 604 – 804 до 787 – 1212 кДж/м²) при динамических скоростях нагружения. Увеличение значений E стеклопластиков может быть связано с повышением диссипативных свойств эпоксидных матриц при добавлении термопласта [129]. Добавление ФГЭ в эпокси-полисульфоновую матрицу практически не снижает полную энергию разрушения СП. Значение E остаются на уровне эпокси-полисульфоновых СП.

Таблица 22 – Прочность при сдвиге τ и полная энергия разрушения E стеклопластиков на основе модифицированных матриц, отвержденных изо-МТГФА

Маркировка образца	τ, МПа				Е, кДж/м²	
	ν, мм/мин					
	10	100	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵	2,4·10 ⁵	3,24·10 ⁵
П0/Ф0	50±4	48±3	42±8	58±5	604±46	804±124
П20/Ф0	57±3	54±4	56±6	58±8	782±25	1212±46
П20/Ф10	42±5	41±5	33±2	43±4	717±19	982±70
П20/Ф20	50±2	48±4	53±12	58±3	627±24	1045±68
П30/Ф20	40±2	39±2	42±4	36±6	599±30	1057±32

Обобщая вышесказанное можно утверждать, что 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 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 с учетом погрешностей независимо от скорости нагружения меняется мало. Для УП и СП на основе модифицированных ФГЭ и ПСФ матриц, отвержденных ТЭАТ, получены значения τ около 58 МПа и 60 МПа соответственно; отвержденных изо-МТГФА – 52 МПа и 44 МПа.

5.3 Трещиностойкость армированных пластиков

В разделе 4 показано, как меняется трещиностойкость эпоксиполисульфоновых матриц, модифицированных активным разбавителем. Введение модифицирующих добавок в эпоксидную матрицу значительно (в несколько раз) повышает их трещиностойкость. Далее рассмотрим сохранение эффекта увеличения трещиностойкости матриц при армировании их стеклянными или углеродными волокнами.

Однонаправленные армированные пластики на основе модифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ

На Рисунке 38 приведены зависимости трещиностойкости G_{IR}^{KM} армированных пластиков от длины трещины L .

Трещиностойкость армированных пластиков на основе исследованных матриц практически не зависит от длины трещины. Независимость значений G_{IR}^{KM} от длины трещины свидетельствует о том, что армированный пластик расслаивается без образования тяжей [130], т.е. поверхности растущей трещины не соединены армирующими волокнами, которые могут вносить дополнительный вклад в энергию расслоения армирующего пластика.

Для армированных пластиков на основе матриц, модифицированных разным количеством модификаторов, трещиностойкость находится на разных уровнях. Так на Рисунке 38а видно, что уровень значений G_{IR}^{KM} для УП на основе немодифицированной матрицы и матрицы ЭО + 15 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ

примерно одинаковый и составляет около $0,30 \text{ кДж/м}^2$. Такое значение G_{IR}^{KM} для УП на основе немодифицированной матрицы характерно и находится в пределах $0,30 - 0,40 \text{ кДж/м}^2$ [75]. УП на основе матриц, модифицированных 20 мас. % ПСФ, имеют более высокий уровень значений G_{IR}^{KM} , который находится в диапазоне $0,40 - 0,60 \text{ кДж/м}^2$.

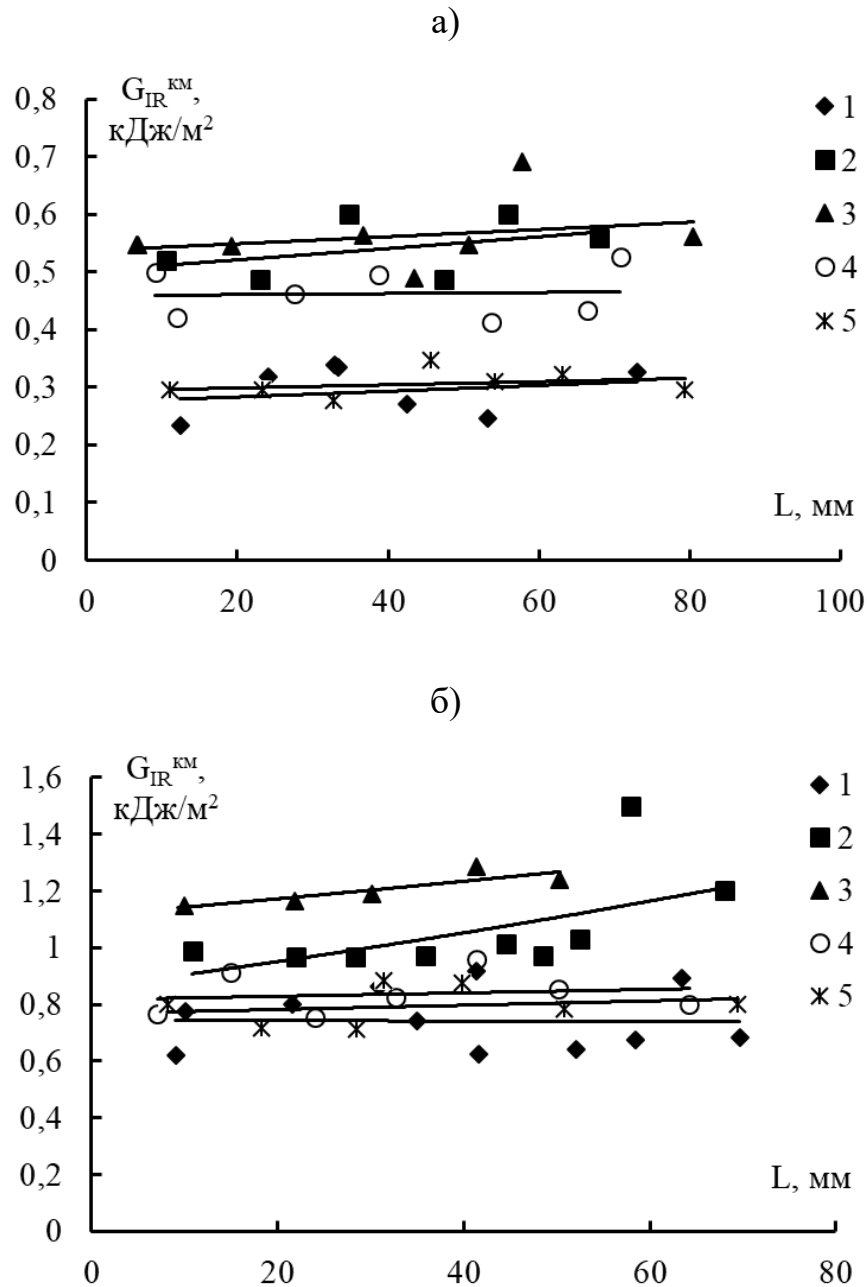


Рисунок 38 – Зависимость удельной вязкости расслоения G_{IR}^{KM} от длины трещины L для однонаправленных УП (а) и СП (б) на основе эпоксисаминной матрицы, модифицированной ПСФ и ФГЭ: 1 – П0/Ф0; 2 – П20/Ф0; 3 – П20/Ф10; 4 – П20/Ф20; 5 – П15/Ф20

Для немодифицированных СП (Рисунок 38б) характерный уровень значений G_{IR}^{KM} около 0,75 кДж/м². Введение в эпоксидную матрицу СП модификаторов ПСФ и ФГЭ повышает уровень их трещиностойкости до значений более 0,8 кДж/м².

Усредненная трещиностойкость однонаправленных УП и СП на основе матриц, отвержденных ТЭАТ, с разным содержанием ПСФ и ФГЭ приведена на Рисунке 39.

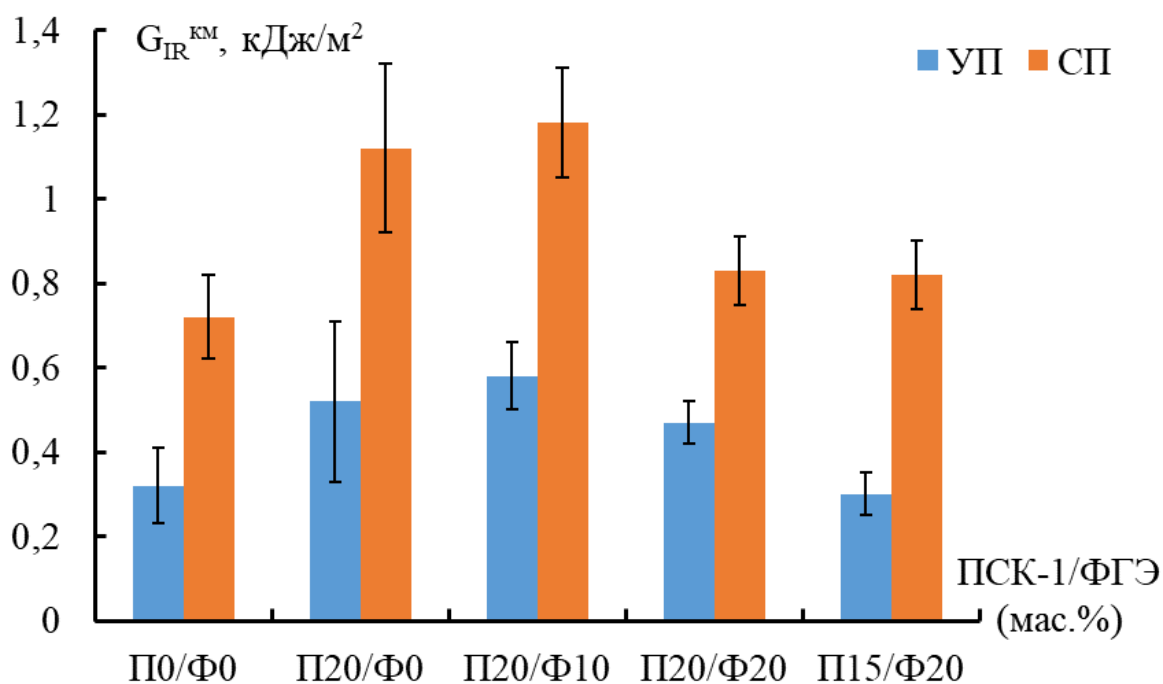


Рисунок 39 – Трещиностойкость G_{IR}^{KM} однонаправленных УП и СП на основе матрицы, отвержденной ТЭАТ, с разным содержанием ПСФ и ФГЭ

При введении 20 мас. % ПСФ в эпоксидную матрицу значение G_{IR}^{KM} углепластика повышается на 63 % (с 0,32 до 0,52 кДж/м²), стеклопластика – на 56 % (с 0,72 до 1,12 кДж/м²). При модифицировании активным разбавителем эпоксиполисульфоновой матрицы трещиностойкость армированных пластиков на основе матриц ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ остается на уровне эпоксиполисульфоновой матрицы (ЭО + 20 мас. % ПСФ): для УП значения $G_{IR}^{KM} = 0,58$ кДж/м², для СП – 1,18 кДж/м². Добавление большего количества ФГЭ в эпоксиполисульфоновую матрицу приводит к снижению трещиностойкости армированных пластиков. Для УП на основе матрицы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20

мас. % ФГЭ значение $G_{IR}^{KM} = 0,47$ кДж/м², для СП на основе этой матрицы $G_{IR}^{KM} = 0,83$ кДж/м². Следует обратить внимание, что полученные значения трещиностойкостей УП и СП на основе матрицы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ заметно выше (на 47 % для УП, на 15 % для СП), чем трещиностойкость немодифицированных армированных пластиков.

Введение в эпоксидную матрицу 15 мас. % ПСФ и 20 мас. % ФГЭ не уменьшает трещиностойкость стекло- и углепластиков по сравнению по сравнению с немодифицированными материалами.

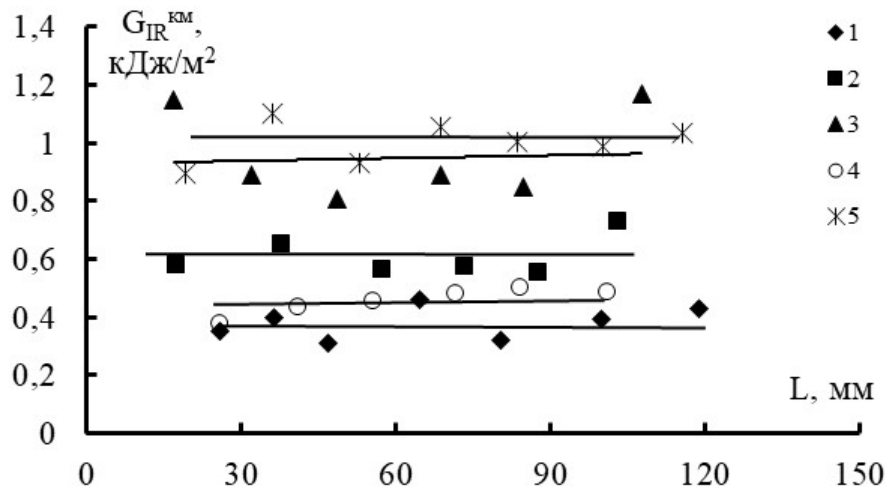
Однонаправленные армированные пластики на основе матриц, отвержденных изо-МТГФА

Как отмечено ранее в разделе 4, применение изо-МТГФА для отверждения модифицированных смесей может значительно изменять фазовую структуру гибридных матриц, которая определяет их трещиностойкость. Изменение трещиностойкости армированных пластиков на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц рассмотрим далее.

Так же как и для УП и СП, матрицы которых отверждены ТЭАТ, трещиностойкость намоточных пластиков, матрицы которых отверждены изо-МТГФА, мало меняется с увеличением длины трещины (Рисунок 40).

Трещиностойкость УП (Рисунок 40а) на основе немодифицированной матрицы находится на уровне 0,37 кДж/м². Это значение G_{IR}^{KM} сопоставимо со значением трещиностойкости УП на основе ЭО + ТЭАТ (0,30 кДж/м²). Несколько низким значением G_{IR}^{KM} обладают СП на основе ЭО + изо-МТГФА (0,51 кДж/м²) по сравнению со СП на основе ЭО + ТЭАТ (0,75 кДж/м²). Такое расхождение значений трещиностойкостей вероятно связано с условиями и механизмом формирования химической структуры матриц и их адгезионным взаимодействием с армированными волокнами [128].

а)



б)

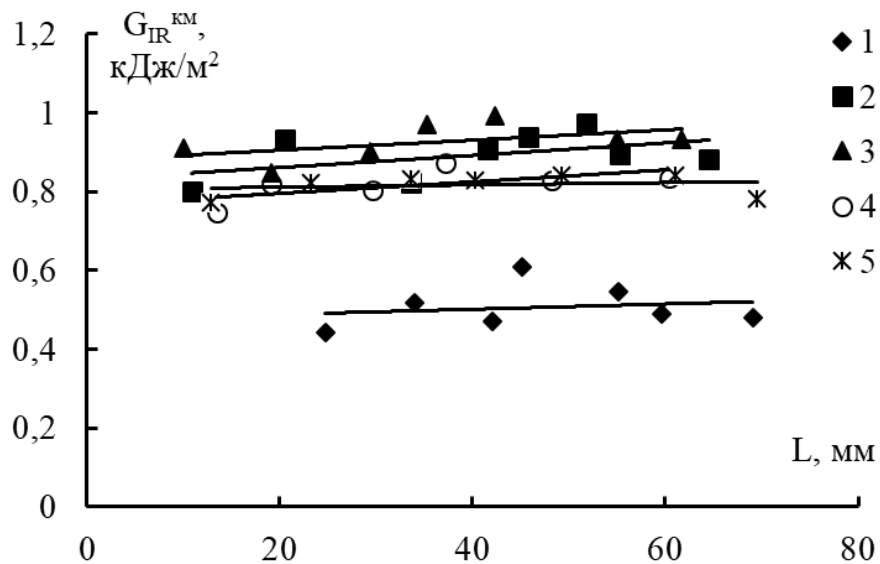


Рисунок 40 – Зависимость удельной вязкости расслоения G_{IR}^{KM} от длины трещины L для однонаправленных углепластиков (а) и стеклопластиков (б) на основе эпоксидангидридной матрицы, модифицированной ПСФ и ФГЭ: 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П20/Ф10, 4 – П20/Ф20, 5 – П30/Ф20

При добавлении в эпоксидную матрицу армированных пластиков модификаторов их трещиностойкость заметно возрастает. Для УП на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц (Рисунок 40а) уровень значений G_{IR}^{KM} находится в диапазоне 0,46 – 1,00 кДж/м². Следует отметить, что

для УП на основе таких составов матриц, отвержденных ТЭАТ, этот диапазон энергий расслоения несколько ниже (0,30 – 0,60 кДж/м²).

Аналогично уровень трещиностойкости меняется для СП на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц, отвержденных изо-МТГФА. В этом случае диапазон значений G_{IR}^{KM} находится в пределах от 0,82 до 0,93 кДж/м². Полученный диапазон значений G_{IR}^{KM} для СП на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц, отвержденных изо-МТГФА, соответствует диапазону значений G_{IR}^{KM} для СП на основе модифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ (0,80 – 1,21 кДж/м²).

Усредненная трещиностойкость однонаправленных углепластиков и стеклопластиков показана на Рисунке 41.

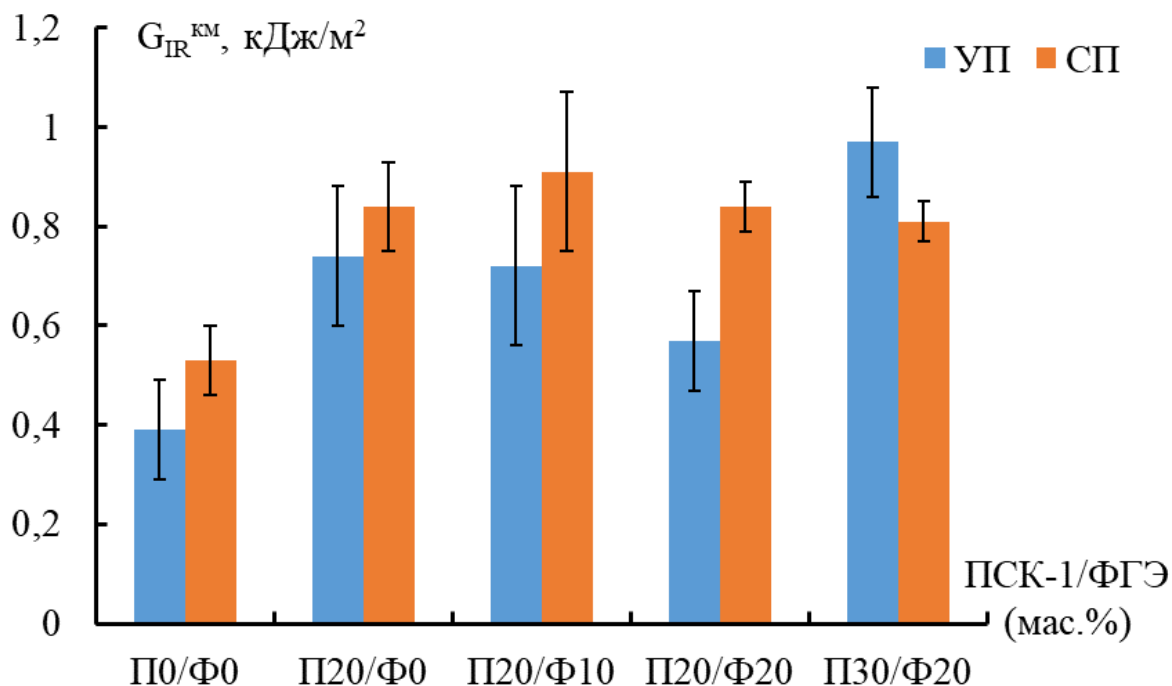


Рисунок 41 – Трещиностойкость G_{IR}^{KM} однонаправленных УП и СП на основе матрицы, отвержденной изо-МТГФА, с разным содержанием ПСФ и ФГЭ

Как говорилось ранее, добавление полисульфона в эпоксидную матрицу повышает сопротивление материала к распространению трещины. В данном случае, при введении 20 мас. % ПСФ в эпоксидную матрицу значение трещиностойкости однонаправленного углепластика повышается на 90 % (с 0,39

до 0,74 кДж/м²). При модифицировании активным разбавителем видна тенденция к снижению удельной вязкости разрушения. Содержание активного разбавителя приводит к снижению значений G_{IR}^{KM} УП при концентрации 10 мас. % ФГЭ на 3 % (0,72 кДж/м²) и при 20 мас. % ФГЭ на 23 % (0,57 кДж/м²) по сравнению с образцом на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ (0,74 кДж/м²). Несмотря на некоторое снижение трещиностойкости значения остаются на высоком уровне по сравнению с углепластиком на основе немодифицированной матрицы (0,39 кДж/м²).

Как отмечено ранее, максимальное увеличение трещиностойкости армированных пластиков происходит при введении в эпоксидную матрицу 20 мас. % ПСФ. Вероятно, если увеличить количество полисульфона в эпоксидной матрице, то можно получить еще большую трещиностойкость. Такой подход осложнен высокой вязкостью эпокси-полимерной смеси, переработка которых без применения летучих растворителей практически невозможна. Однако при введении 20 мас. % ФГЭ в связующее ЭО + 20 мас. % ПСФ вязкость смеси снижается до приемлемого уровня, что дает возможность получить армированные пластики намоткой.

Как предполагалось, УП на основе системы ЭО + 30 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ обладает значительно большим значением G_{IR}^{KM} (0,97 кДж/м²), чем остальные системы.

Далее рассмотрим как меняется трещиностойкость СП на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц.

Добавление 20 мас. % полисульфона в эпоксидную матрицу увеличивает значение G_{IR}^{KM} стеклопластиков на 58 % (с 0,53 до 0,84 кДж/м²). Совместное модифицирование эпоксидной матрицы ФГЭ и ПСФ практически не меняет значения G_{IR} СП по сравнению со СП на основе ЭО + 20 мас. % ПСФ. Как и в неармированных матрицах оптимальная концентрация модификаторов в СП составляет 20 мас. % ПСФ и 10 мас. % ФГЭ. При этом значения G_{IR}^{KM} увеличиваются на 72 % (0,91 кДж/м²) по сравнению со СП на основе немодифицированной матрицы (0,53 кДж/м²).

Таким образом, совместное модифицирование эпоксидной матрицы активным разбавителем и термопластом приводит к повышению трещиностойкости армированных пластиков независимо от типа отвердителя по сравнению с армированными пластиками на основе немодифицированной матрицы. При содержании 20 мас. % ПСФ в матрице оптимально добавление 10 мас. % активного разбавителя для которого наблюдается высокое значение трещиностойкости армированных пластиков ($G_{IR}^{KM}(ТЭАТ) = 0,58$ кДж/м² для УП, 1,18 кДж/м² для СП; $G_{IR}^{KM}(изо-МТГФА) = 0,72$ кДж/м² для УП, 0,91 кДж/м² для СП) по сравнению с армированными пластиками на основе немодифицированной матрицы ($G_{IR}^{KM}(ТЭАТ) = 0,32$ кДж/м² для УП, 0,72 кДж/м² для СП; $G_{IR}^{KM}(изо-МТГФА) = 0,39$ кДж/м² для УП, 0,53 кДж/м² для СП). Изменение сопротивления росту трещин армированных пластиков, главным образом, связано с конечной фазовой структурой матриц, которая будет рассмотрена далее.

6. МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ГИБРИДНЫХ МАТРИЦ И АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Как неоднократно отмечено выше, фазовая структура модифицированных матриц, формирующийся из гомогенной полимерной смеси в процессе отверждения, определяет их способность сопротивляться растущей трещине. Особенно это заметно при определении критерия Гриффитса G_{IR} при расслаивании модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц и расслоении армированных пластиков на их основе. В зависимости от условий формирования фазовой структуры гибридных матриц (температура, тип отвердителя, концентрация модификаторов, стесненность объема) будет зависеть эффект увеличения трещиностойкости.

6.1 Морфология поверхности разрушения гибридных матриц и характер распространения трещин

Морфология поверхности трещин эпокси-полисульфоновых матриц, модифицированных активным разбавителем, приведены на Рисунках 42 и 43. Из микрофотографий видно, что отвержденные модифицированные системы представляют собой гетерогенную структуру. Тип образовавшейся структуры зависит от количества полисульфона, активного разбавителя, типа отвердителя и температуры термообработки. Далее рассмотрим морфологию поверхностей трещин эпокси-полисульфоновых матриц, модифицированных активным разбавителем и отвержденных ТЭАТ или изо-МТГФА.

Эпокси-полисульфоновые матрицы, модифицированные активным разбавителем, и отвержденные ТЭАТ

Как отмечалось ранее в [90] в зависимости от концентрации ПСФ и температуры отверждения могут образовываться структуры типа матрица – дисперсия или структуры со взаимопроникающими фазами. В зависимости от содержания термопласта и типа отвердителя матрица может быть обогащена эпоксидным олигомером (при концентрациях менее 10 мас. %) или обогащена термопластом (концентрация термопласта около 20 мас. %). Еще раз следует

отметить, что максимальный эффект увеличения трещиностойкости эпоксиполимерных матриц наблюдался при высоких концентрациях термопластичного модификатора, когда матрица обогащена термопластом [75, 76, 97, 114].

Добавление в эпоксидную матрицу 20 мас. % ПСФ приводит к образованию в отвержденной композиции структуры типа матрица – дисперсия (Рисунок 42а). Матрица в такой системе обогащена полисульфоном (2), что подтверждает наличие характеристической Ка-линии серы на EDX-спектре, дисперсная фаза – эпоксидным олигомером (1). Размер дисперсной фазы (1) изменяется от 3 до 20 мкм.

Непрерывная фаза в этом случае представляет собой тонкие прослойки между дисперсными частицами. Введение в эту систему активного разбавителя ФГЭ приводит к изменению типа организации фазовой структуры. Добавление 10 мас. % ФГЭ к 20 мас. % ПСФ приводит к росту размеров дисперсной фазы, обогащенной ЭО (1). Такое поведение системы обусловлено, с одной стороны, снижением вязкости системы, и, как следствие, ростом коэффициентов взаимодиффузии компонентов. С другой стороны, при добавлении ФГЭ не происходит снижение относительной верхней критической температуры смешения (ВКТС) по сравнению с бикомпонентной системой (ПСФ – ЭО), а скорее происходит ее повышение, так как для системы ПСФ – ФГЭ ВКТС соответствует 33 °С. Таким образом, фазовый распад, инициированный химической реакцией отверждения, приводящей к расширению гетерогенной области фазовой диаграммы по шкалам концентрации и температуре, и пересечению изотермы процесса произойдет при меньших степенях конверсии (α). Вследствие этого и лучшей подвижности компонентов в исходной низковязкой системе, формирование фазовых структур начнется при более высоких коэффициентах диффузии по сравнению с системой без ФГЭ. При этом в отвержденной композиции образуются крупные (33 – 133 мкм) фазы, обогащенные ЭО (1) (Рисунок 42б, область I).

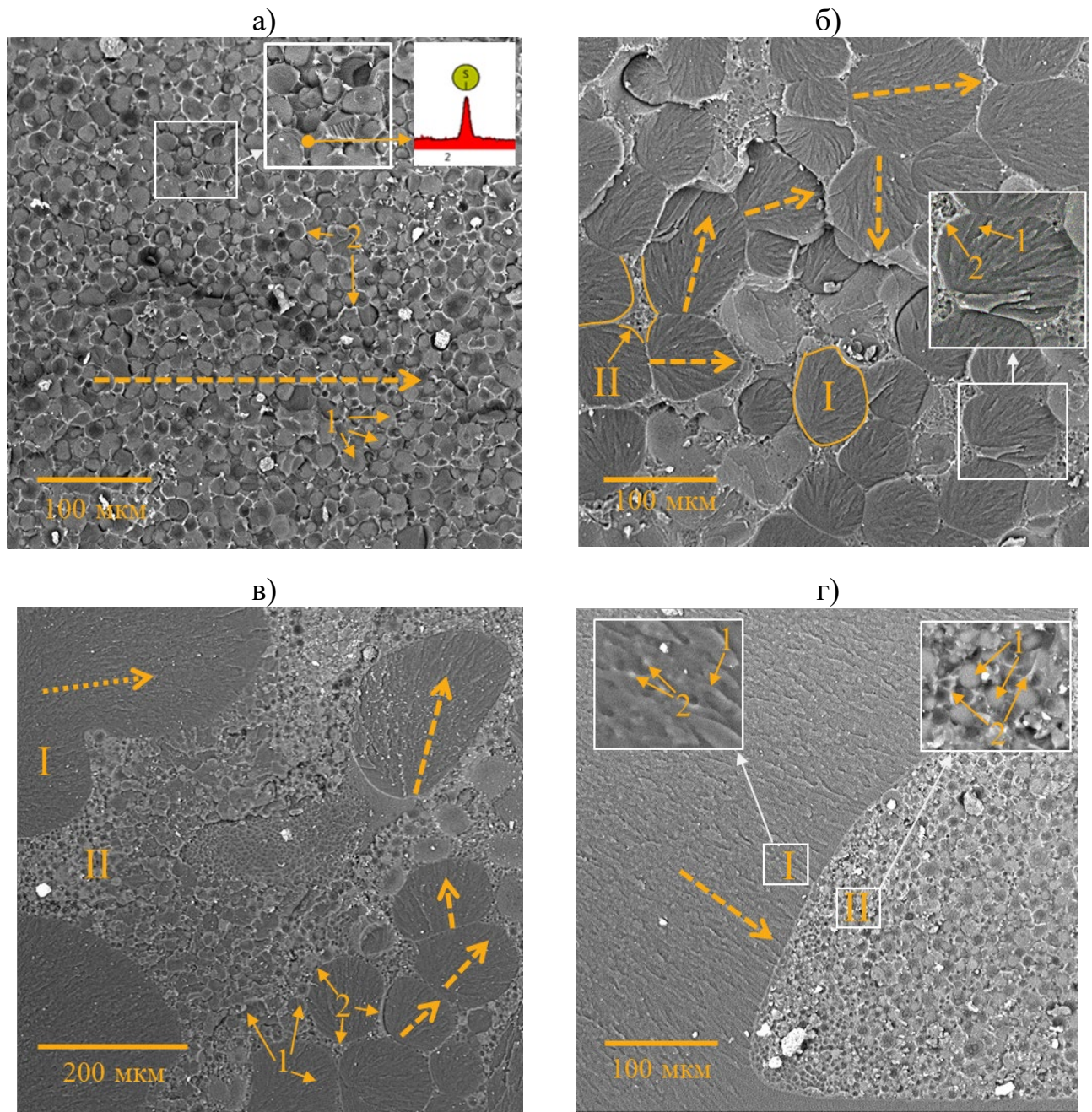


Рисунок 42 – Микрофотографии поверхности трещин эпоксидной матрицы, отвержденной ТЭАТ и модифицированной ПСФ/ФГЭ (мас. %): а – П20/Ф0, б – П20/Ф10, в – П20/Ф20, г – П15/Ф20. Пунктирными стрелками обозначены направления движения микротрещин. I, II – область структуры типа матрица - дисперсия, где матрица обогащена ЭО (I) или ПСФ (II). 1 – фаза, обогащенная ЭО; 2 – фаза, обогащенная ПСФ

В фазе, обогащенной эпоксидным олигомером (1), образуется дисперсная фаза полисульфона (2) с размером 0,9 – 2,2 мкм (область I). Фазы образуются при высокой подвижности компонентов за счет начала фазового распада при низкой

степени превращения. На этой микрофотографии (Рисунок 42б) также видна область II, где непрерывная фаза обогащена ПСФ (2). В непрерывной фазе полисульфона (2) образуется дисперсная фаза, обогащенная ЭО (1), с размером частиц 0,6 – 3,8 мкм (область II).

Увеличение концентрации ФГЭ до 20 мас. % в эпокси-полисульфоновой смеси еще больше снижает вязкость системы, расширяет бинодальную кривую ДФС и смещает фигуративную точку отверждаемой смеси, приближая ее к области ДФС соответствующей структуре типа взаимопроникающих фаз. Такие изменения, представленные на температурно-концентрационном поле ДФС (Рисунок 23), приводят к структурным изменениям, показанным на Рисунке 42в, где размер дисперсной фазы ЭО (1) в протяженной фазе ПСФ (2) составляет 2 – 7 мкм (область II), размер дисперсной фазы ПСФ (2) в ЭО (1) – 1,2 – 2,4 мкм (область I).

Снижение концентрации ПСФ до 15 мас. % в гибридной матрице приводит к формированию структуры типа взаимопроникающих фаз (Рисунок 42г). Одна непрерывная фаза (1) представляет собой эпоксидную матрицу с дисперсной термопластичной фазой (2) размером от 1,4 до 3,4 мкм (область I), вторая (область II) – матрицу, обогащенную полисульфоном (2) с дисперсной фазой полиэпоксида (1) размером 1,6 – 16,6 мкм.

Эпокси-полисульфоновые матрицы, модифицированные активным разбавителем, и отвержденные изо-МТГФА

Также как для полимерных систем, отверждаемых ТЭАТ, добавление 20 мас. % ПСФ в эпоксидную матрицу, отверждаемую изо-МТГФА, приводит к образованию структуры типа матрица-дисперсия (Рисунок 43а). Матрица и в этом случае обогащена полисульфоном (2), дисперсная фаза – эпоксидным олигомером (1). Размер дисперсной фазы (1) изменяется от 0,8 до 3 мкм. Отличия от системы, отверждаемой ТЭАТ, в более низкой температуре отверждения и значительно большей концентрации отверждающего агента. В связи с последним отличием сравнительный анализ размеров фазовых структур затруднен. С точки зрения качественного анализа системы вели себя аналогично.

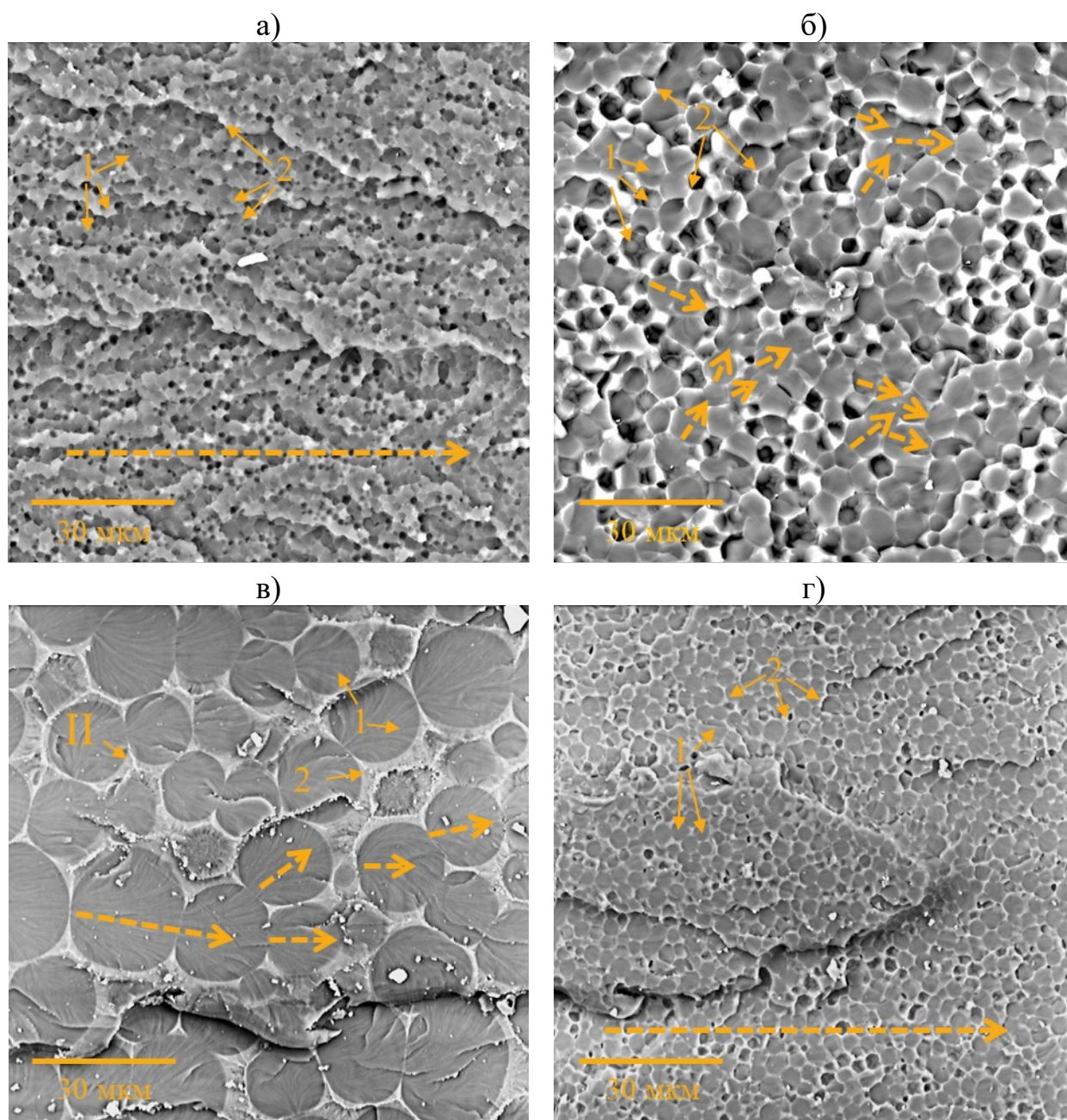


Рисунок 43 – Микрофотографии поверхности трещин эпоксидной матрицы, отвержденной изо-МТГФА и модифицированной ПСФ/ФГЭ (мас. %): а – П20/Ф0, б – П20/Ф10, в – П20/Ф20, г – П30/Ф20. Пунктирными стрелками обозначены направления движения микротрещин. II – область структуры типа матрица - дисперсия, где матрица обогащена ПСФ. 1 – фаза, обогащенная ЭО; 2 – фаза, обогащенная ПСФ

Введение ФГЭ привело к смещению фигуративной точки отверждаемой системы на температурно-концентрационном поле вправо в область разбавленных по ПСФ растворов и расширению гетерогенной области ДФС, что отразилось на увеличении объемной доли полисульфоновой матрицы. Снижение вязкости

исходной смеси и начало фазового распада при более низких степенях конверсии и высоких диффузионных константах привело к увеличению размеров дисперсных структур, обогащенных ЭО (1). Для гибридной матрицы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ размер фазы, обогащенной ЭО (1), составляет 0,9 – 8,2 мкм (Рисунок 43б); для ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ дисперсная фаза, обогащенная ЭО (1), с размерами 3,7 – 24 мкм (Рисунок 43в). При содержании 20 мас. % ФГЭ в протяженной фазе ПСФ (2) наблюдаются дисперсные фазы, обогащенные ЭО, с размерами до 0,6 мкм (Рисунок 43в, область II).

Увеличение концентрации ПСФ до 30 мас. % при содержании 20 мас. % ФГЭ привело к обратному эффекту – смещению фигуративной точки влево и, как следствие, сокращению объемной доли термопластичной матрицы (2) и уменьшению размеров дисперсных структур (1) до 0,4 – 6 мкм (Рисунок 43г). По-видимому, это результат нарастания вязкости, обусловленной увеличением концентрации ПСФ и началом фазового распада при более высоких степенях конверсии и, как следствие, низких коэффициентах диффузии.

Механизмы увеличения трещиностойкости гибридных матриц

Как отмечено выше и в [75, 90], значительное (от 3,8 до 7,5 раз в зависимости от типа отвердителя) увеличение трещиностойкости наблюдается при введении большого (20 мас. %) количества полисульфона в эпоксидную матрицу. При разрушении немодифицированных эпокси-полисульфоновых 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 42а, 43а). Трещиностойкость эпокси-полисульфоновых матриц равна 1,28 – 1,42 кДж/м² (Рисунок 37а, б). Можно предположить, что дисперсная фаза ЭО вносит небольшой вклад в рассеивание энергии трещины. В случае образования структуры ПСФ – дисперсия ЭО при содержании в такой матрице активного разбавителя ФГЭ (Рисунок 43б, г) значения трещиностойкости несколько ниже

(0,85 – 0,9 кДж/м²; Рисунок 37б). Вероятно, активный разбавитель приводит к снижению микродеформативности фазы, обогащенной ПСФ и охрупчиванию фазы, обогащенной ЭО. Следует отметить, что для матриц с такой структурой явной корреляции энергии распространения трещины с размерами фаз, обогащенных ЭО, не наблюдается. При этом значения трещиностойкости находятся в интервале от 0,85 до 1,42 кДж/м² (Рисунок 37а, б).

Трещиностойкость матриц, структура которых формируется путем первичного и вторичного фазового распада (Рисунок 42б, в; 43в), несколько ниже, чем для композиций со структурой матрица ПСФ – дисперсия ЭО. Для таких структур, в зависимости от типа отвердителя и концентрации, значения трещиностойкости изменяются от 0,52 до 1,15 кДж/м² (Рисунок 37а, б). Снижение энергии распространения трещины можно связать с уменьшением объема, занимаемой фазой, обогащенной ПСФ. Таким образом, фаза ПСФ меньше вовлечена в процесс образования трещины. Кроме этого, на микрофотографиях видно, что вытянутые фазы ПСФ могут менять направления роста микротрещин, тем самым увеличивая суммарные затраты энергии для распространения макротрещины.

При росте трещины в матрицах, имеющих структуру со взаимопроникающими фазами (Рисунок 42г), вклад вытянутой фазы термопласта ниже, чем для структур, в которых больший объем фазы ПСФ. При этом трещиностойкость таких систем составляет 0,68 кДж/м² (Рисунок 37а).

Обобщая вышесказанное можно утверждать, что, чем выше вовлеченность вытянутой фазы, обогащенной полисульфоном (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. Следует обратить внимание на то, что гетерогенные структуры с вытянутыми фазами термопласта практически всегда

обладают значительно большей устойчивостью к образованию и распространения трещин.

6.2 Морфология поверхности разрушения армированных пластиков на основе модифицированных эпокси-полисульфоновых матриц и механизмы распространения трещин

Сформированные в стесненных условиях фазовые структуры модифицированных ПСФ и ФГЭ матриц армированных пластиков отличаются от структур матриц, полученных в свободном объеме и описанных выше. В стесненных условиях фазовый распад в матрице ограничивается армирующими волокнами. Следовательно, эффект от модификации в матрицах и армированных пластиках будет иной. Уточним, что направление движения магистральной трещины на всех микрофотографиях армированных пластиков слева направо.

Углепластики и стеклопластики на основе модифицированных матриц, отвержденных ТЭАТ

На Рисунках 44 и 45 приведены микрофотографии поверхностей трещин углепластиков и стеклопластиков соответственно. Преимущественно разрушение армированных пластиков осуществляется по границе раздела матрица (2) – армирующее волокно (1). Тем не менее наблюдаются области армирующих волокон, где остались некоторые части полимерной матрицы. Также в распространении трещины участвуют области с инвертированной фазой (3).

При содержании 20 мас. % ПСФ в матрице УП и СП (Рисунок 44а, 45а) наблюдаются области с инвертированной фазой (3). При этом матрица обогащена термопластом, дисперсная фаза – ЭО. Размер дисперсной фазы, обогащенной ЭО, для УП составляет от 0,6 до 6,3 мкм, для СП - от 0,8 до 6,8 мкм. При расслоении композита растущая трещина не всегда распространяется сквозь инвертированную фазу.

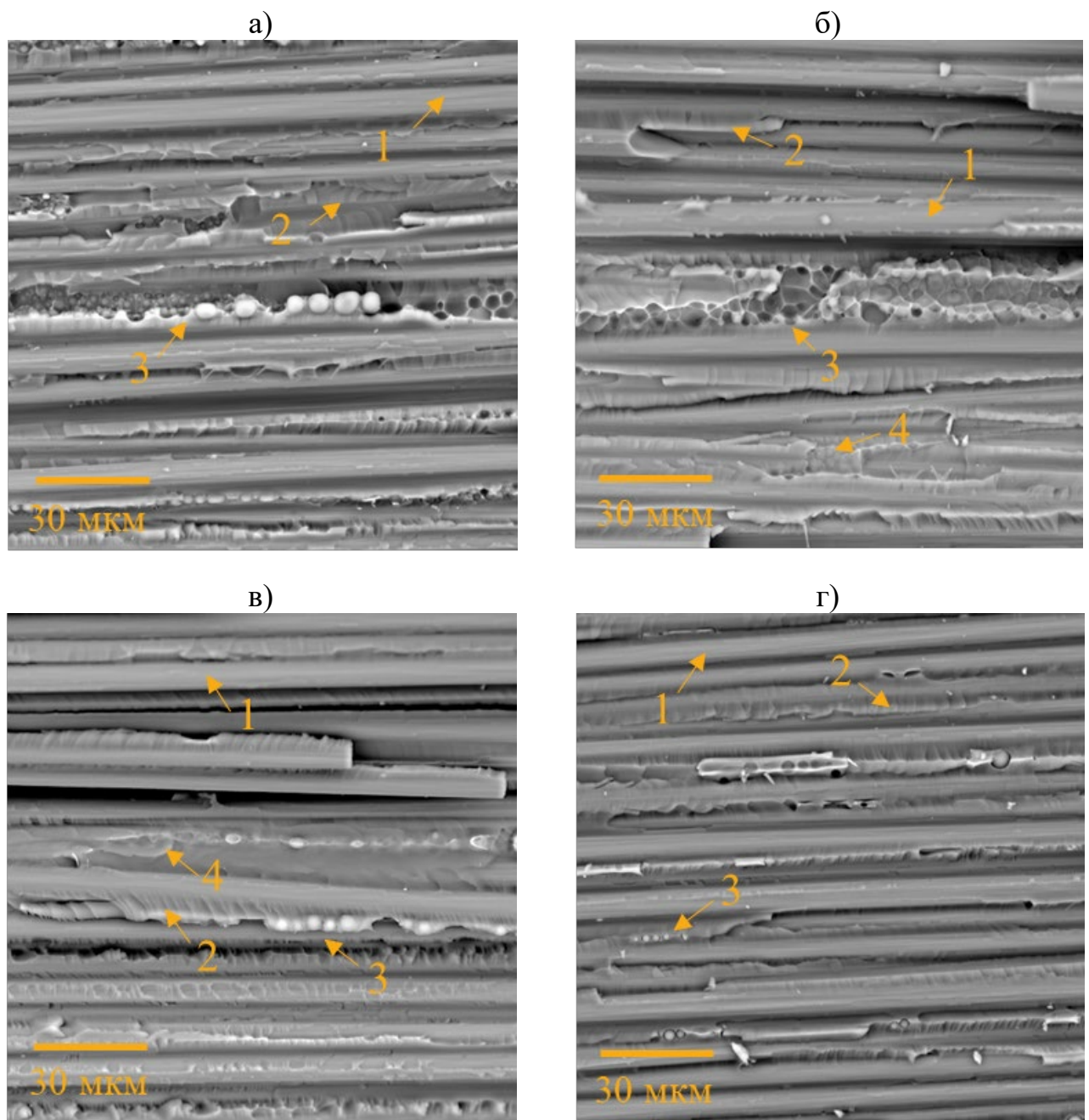


Рисунок 44 – Микрофотографии поверхности разрушения однонаправленных углепластиков на основе модифицированной матрицы, отвержденной ТЭАТ-ом. а – П20/Ф0, б – П20/Ф10, в – П20/Ф20, г – П15/Ф20. 1 – армирующее волокно, 2 – эпоксидная матрица, 3 – разрушенная инвертированная фаза, 4 – неразрушенная инвертированная фаза

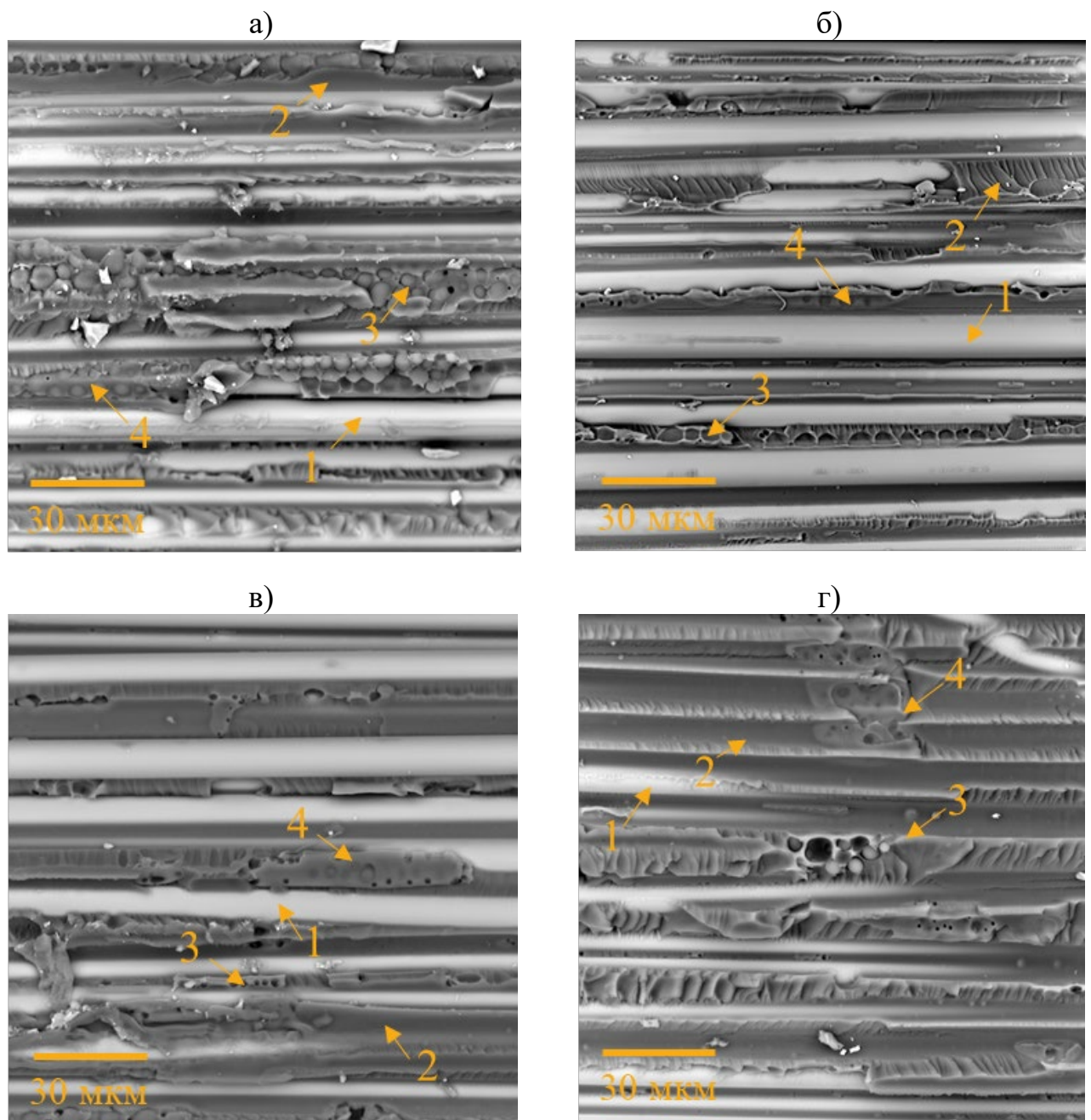


Рисунок 45 – Микрофотографии поверхности разрушения стеклопластиков на основе модифицированной матрицы, отвержденной ТЭАТ-ом. а – П20/Ф0; б – П20/Ф10; в – П20/Ф20; г – П15/Ф20. 1 – армирующее волокно, 2 – эпоксидная матрица, 3 – разрушенная инвертированная фаза, 4 – неразрушенная инвертированная фаза

Наблюдаются области, где произошло расслоение между эпоксидной матрицей (2) и армирующим волокном (1), на матрице видны неразрушенные области инвертированной фазы (4). Следует отметить, что инвертированная фаза соприкасается с армирующими волокнами. При этом трещиностойкость УП на

основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + ТЭАТ составляет 0,52 кДж/м², СП – 1,12 кДж/м² (Рисунок 39).

Добавление 10 мас. % активного разбавителя в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ, в случае УП, приводит к увеличению количества дисперсной фазы с крупным размером, обогащенной ЭО, в инвертированной области (Рисунок 44б). Размер дисперсной фазы, обогащенной ЭО, изменяется от 1,1 до 6,7 мкм. Для СП размер дисперсной эпоксидной фазы в инвертированной структуре практически не меняется и составляет 0,7 – 6,4 мкм (Рисунок 45б). В полимерной матрице (2) УП и СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ обнаружено наличие мелкодисперсной фазы, обогащенной полисульфоном, размером до 1 мкм (Рисунок 44б, 45б). Разрушение УП и СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ осуществляется по такому же механизму, как для системы ЭО + 20 мас. % ПСФ. Значения трещиностойкости при этом меняются мало как для УП (0,58 кДж/м²), так и для СП (1,12 кДж/м²) (Рисунок 39).

При увеличении концентрации активного разбавителя, т.е. для УП и СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ наблюдается схожая с предыдущей фазовая структура (Рисунок 44в, 45в). Размер дисперсной фазы, обогащенной ЭО, в инвертированной области для УП меняется мало (1,1 – 6,4 мкм). Для СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ наблюдается увеличение количества дисперсной фазы, обогащенной ЭО, с большим размером частиц (1,3 – 7,4 мкм). Кроме этого, количество и размер (до 2 мкм) мелкодисперсной фазы в матрице (2) УП и СП увеличивается. Разрушение армированных пластиков происходит по описанному выше механизму. Тем не менее уменьшение количества разрушенных инвертированных фаз (3) ведет к снижению его вклада в процесс распространения трещины. Таким образом, энергия роста трещины рассеивается менее эффективно. Значения трещиностойкости для УП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ снизилось до 0,47 кДж/м², для СП до 0,83 кДж/м² (Рисунок 39).

Снижение концентрации ПСФ до 15 мас. % в системе ЭО + 20 мас. % ФГЭ приводит к уменьшению сопротивления УП росту трещины до 0,3 кДж/м²

(Рисунок 39). Вероятно, это связано с уменьшением областей с инвертированной структурой и увеличением количества мелкодисперсных фаз (до 2 мкм), обогащенных ПСФ (Рисунок 64г). Соответственно, вклад инвертированной структуры в процесс роста трещины ниже, чем в предыдущих системах. Размер фазы, обогащенной ЭО, в инвертированной области 1,1 – 6,4 мкм. Напротив, для СП значение трещиностойкости при снижении полисульфона до 15 мас. % в системе ЭО + 20 мас. % ФГЭ мало отличается от трещиностойкости для СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ и составляет 0,82 кДж/м² (Рисунок 39). При этом, также как и для УП, областей с инвертированной структурой становится меньше по сравнению с системами, содержащими 20 мас. % ПСФ (Рисунок 45г). Размер фаз, обогащенных ЭО, в инвертированной структуре составляет 1,8 – 5,8 мкм. Также присутствуют мелкодисперсные фазы, обогащенные ПСФ, с размерами до 2 мкм.

Углепластики и стеклопластики на основе модифицированных матриц, отвержденных изо-МТГФА

На Рисунках 46 и 47 приведены микрофотографии поверхностей трещин углепластиков и стеклопластиков на основе матриц, отвержденных изо-МТГФА, соответственно. Разрушение армированных пластиков на основе изо-МТГФА, как и для армированных пластиков на основе ТЭАТ, происходит преимущественно по границе раздела матрица (2) – армирующее волокно (1). Также присутствуют области армирующих волокон, где остались части полимерной матрицы. Как было сказано выше, области с инвертированной структурой вносят вклад в сопротивление армированных пластиков распространению трещины.

При содержании 20 мас. % ПСФ в матрице УП и СП (Рисунок 46а и 47а) размер дисперсной фазы, обогащенной ЭО, в областях с инвертированной фазой (3) составляет 0,6 – 5 мкм и 0,6 – 5,3 мкм соответственно.

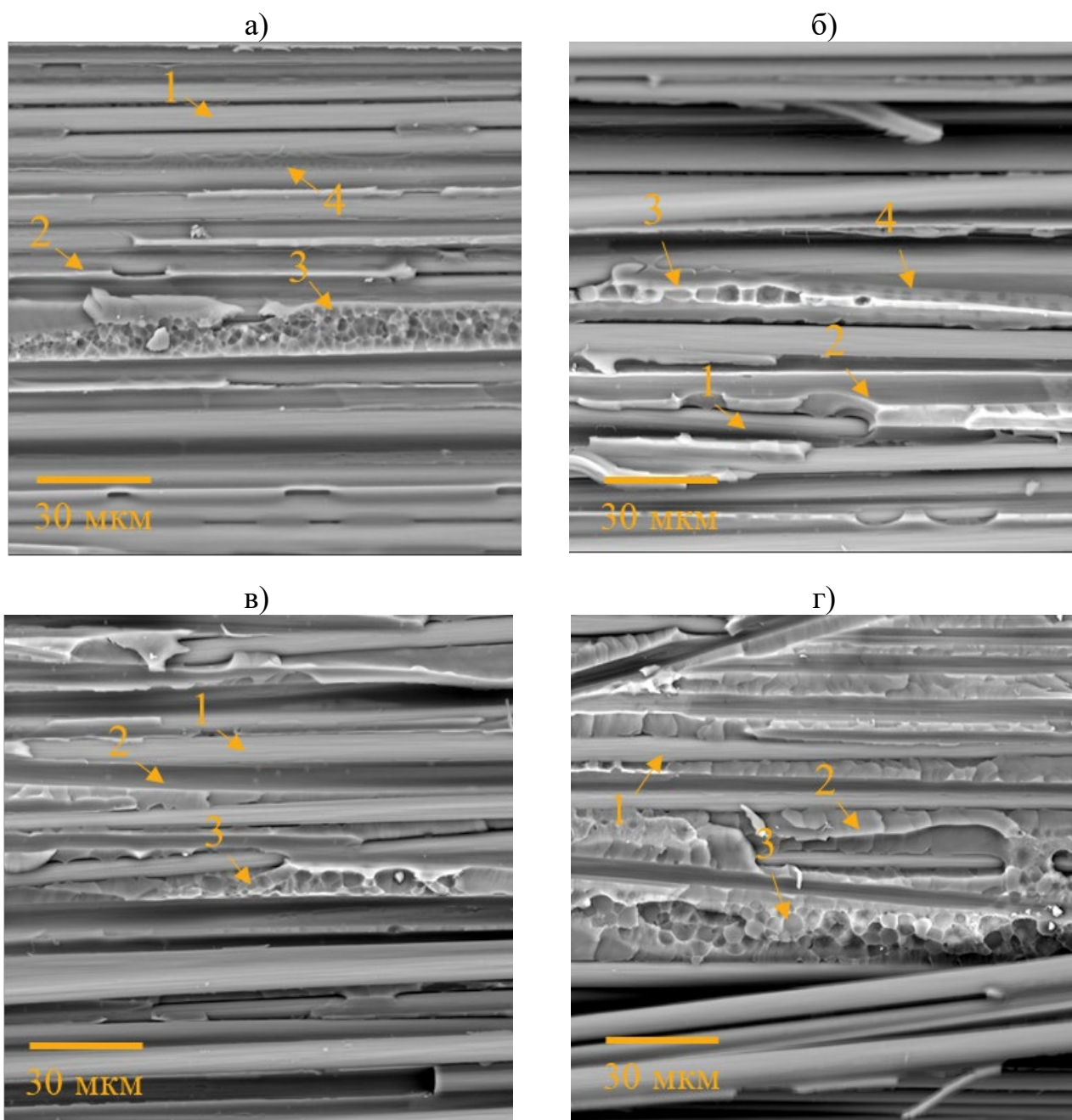


Рисунок 46 – Микрофотографии поверхности разрушения однонаправленных углепластиков на основе модифицированной матрицы, отвержденной изо-МТГФА. а – П20/Ф0; б – П20/Ф10; в – П20/Ф20; г – П30/Ф20. 1 – армирующее волокно, 2 – эпоксидная матрица, 3 – разрушенная инвертированная фаза, 4 – неразрушенная инвертированная фаза

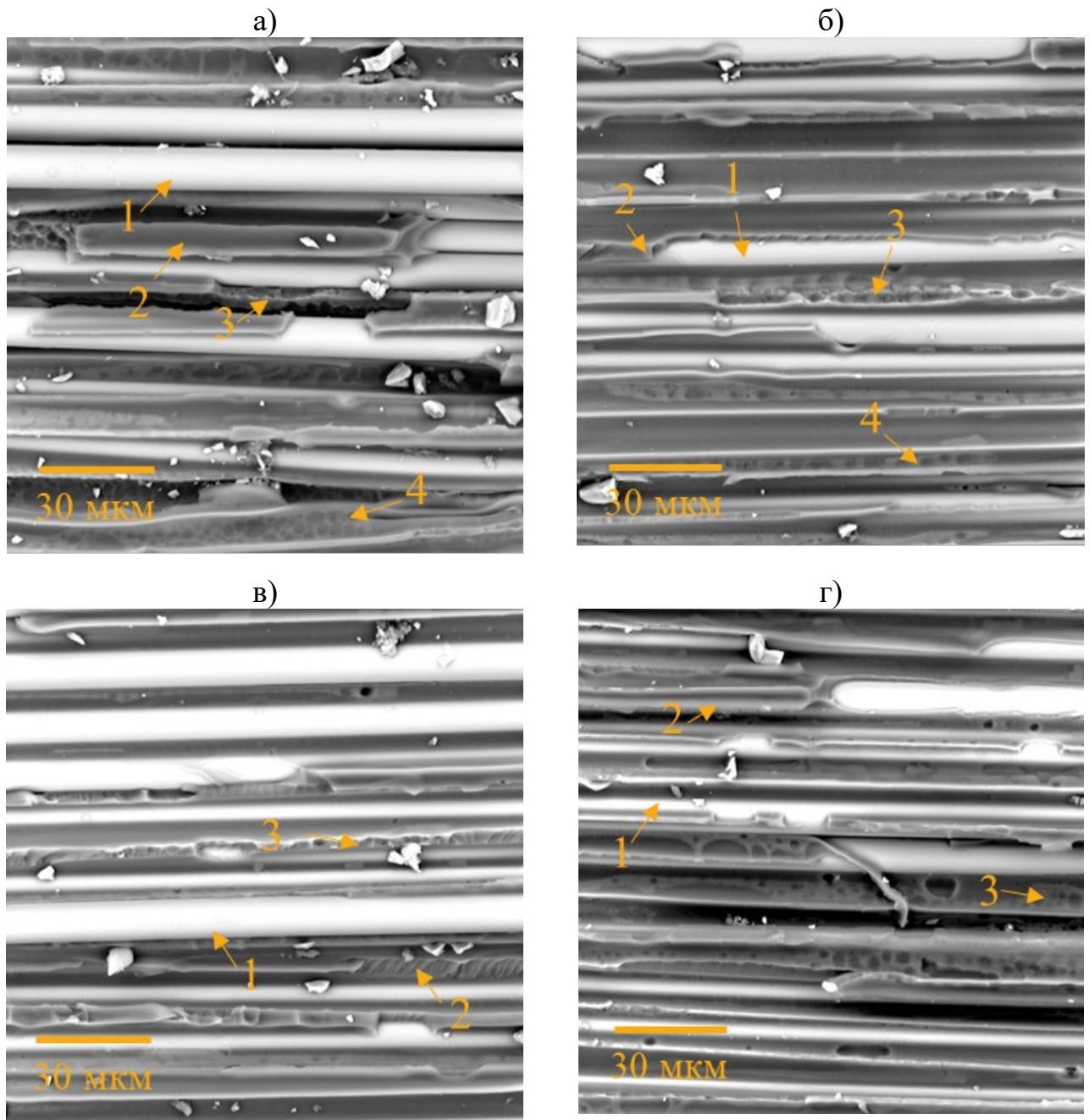


Рисунок 47 – Микрофотографии поверхности разрушения стеклопластиков на основе модифицированной матрицы, отвержденной изо-МТГФА. а – П20/Ф0; б – П20/Ф10; в – П20/Ф20; г – П30/Ф20. 1 – армирующее волокно, 2 – эпоксидная матрица, 3 – разрушенная инвертированная фаза, 4 – неразрушенная инвертированная фаза

Наблюдаются области, где трещина огибает область со структурой инверсии фаз, при этом инвертированная структура контактирует с волокнами. Кроме этого, присутствуют области разрушенных инвертированных структур (3), через которые прошла микротрещина. Также наблюдаются области с расслоением

между эпоксидной матрицей (2) и армирующим волокном (1), где на матрице видны неразрушенные области инвертированной фазы (4). При этом значение трещиностойкости для УП равно $0,74 \text{ кДж/м}^2$, для СП – $0,84 \text{ кДж/м}^2$ (Рисунок 41).

Добавление 10 мас. % активного разбавителя в систему ЭО + 20 мас. % ПСФ приводит к увеличению количества дисперсной фазы с крупным размером, обогащенной ЭО, в инвертированной области (Рисунок 46б и 47б). Размер дисперсной фазы, обогащенной ЭО, для УП составляет $1,4 - 6 \text{ мкм}$, для СП – $0,9 - 5,1 \text{ мкм}$. В полимерной матрице (2) УП и СП обнаружено наличие мелкодисперсной фазы, обогащенной полисульфоном, размером до 1 мкм . Разрушение УП и СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 10 мас. % ФГЭ осуществляется по такому же механизму, как для системы ЭО + 20 мас. % ПСФ. При этом значения трещиностойкости меняются мало: для УП – $0,72 \text{ кДж/м}^2$, для СП – $0,91 \text{ кДж/м}^2$ (Рисунок 41).

Для УП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ (Рисунок 46) размер дисперсной фазы, обогащенной ЭО, в инвертированной области возрастает и составляет $1,4 - 7 \text{ мкм}$. Для СП на основе этой же системы размер дисперсной фазы, обогащенной ЭО, также увеличился, но наблюдается наличие частиц с меньшим размером ($0,7 - 6,7 \text{ мкм}$) (Рисунок 47в). Количество и размер (до 2 мкм) мелкодисперсной фазы в матрице (2) УП и СП повышается (Рисунок 46в, 47в). Разрушение композита происходит по описанному выше механизму. Следует отметить, что вовлеченность протяженных фаз в процесс разрушения уменьшается. Вследствие этого трещиностойкость УП и СП с содержанием 20 мас. % ФГЭ снижается по сравнению с армированными пластиками на основе систем с содержанием 10 мас. % ФГЭ до $0,57$ и $0,84 \text{ кДж/м}^2$ соответственно (Рисунок 41).

Увеличение концентрации полисульфона до 30 мас. % в системе ЭО + 20 мас. % ФГЭ приводит к более эффективному сопротивлению УП росту трещины (Рисунок 46г). Можно предположить, что это происходит за счет увеличения областей с инвертированной структурой и их большей вовлеченности в процесс роста трещины. Мелкодисперсионные частицы не наблюдаются в матрице (2).

Размер фазы, обогащенной ЭО, в инвертированной области 1,4 – 5 мкм. При этом трещиностойкость составляет 0,97 кДж/м² (Рисунок 41). Для СП доля разрушенных (3) и неразрушенных инвертированных структур (4) примерно такая же, как и для СП на основе систем ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ (Рисунок 47г). При этом размер дисперсных фаз, обогащенных ЭО, мало отличается от этой системы (0,8 – 5,8 мкм). Трещиностойкость СП на основе системы ЭО + 30 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ мало меняется по сравнению со СП на основе системы ЭО + 20 мас. % ПСФ + 20 мас. % ФГЭ и составляет 0,81 кДж/м² (Рисунок 41).

Таким образом, полученная в ограниченном объеме между армирующими волокнами конечная структура гибридных матриц отличаются от структуры матриц, полученных при отверждении полимерных смесей в свободном объеме. В гибридных матрицах армированных пластиков образуются области инвертированных фаз, которые отличаются протяженностью и размером дисперсных фаз. Кроме сферических дисперсных частиц, обогащенных ЭО, в инвертированных фазах матриц армированных пластиков также наблюдаются частицы овального сечения. 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 крупные области инвертированных фазовых структур, которые в значительной степени вовлечены в процесс распространения трещин. Вклад в энергию роста трещины микропластичности протяженной фазы, обогащенной ПСФ, приводит к значительному росту трещиностойкости армированных пластиков. По сравнению с армированными пластиками на основе немодифицированной матрице (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. СРАВНЕНИЕ ЭНЕРГИЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТРЕЩИН В ГИБРИДНЫХ МАТРИЦАХ И АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКАХ НА ИХ ОСНОВЕ

Зависимость энергии распространения трещин в армированных пластиках от трещиностойкости гибридных матриц приведена на Рисунках 48 – 51. Зависимости построены из данных, приведенных на Рисунках 37, 39, 41.

Увеличение трещиностойкости гибридных матриц приводит к нелинейному росту энергии расслоения армированных пластиков на их основе для всех исследованных систем.

Максимальное повышение трещиностойкости матрицы, отвержденной ТЭАТ-ом, в 3,8 раз увеличивает энергию расслоения углепластиков (Рисунок 48) и стеклопластиков (Рисунок 49) в 1,6 раза.

Максимальное повышение трещиностойкости матрицы, отвержденной изо-МТГФА-ом, в 7,5 раз увеличивает энергию расслоения углепластиков в 1,9 раза (Рисунок 50), стеклопластиков – 1,5 (Рисунок 51).

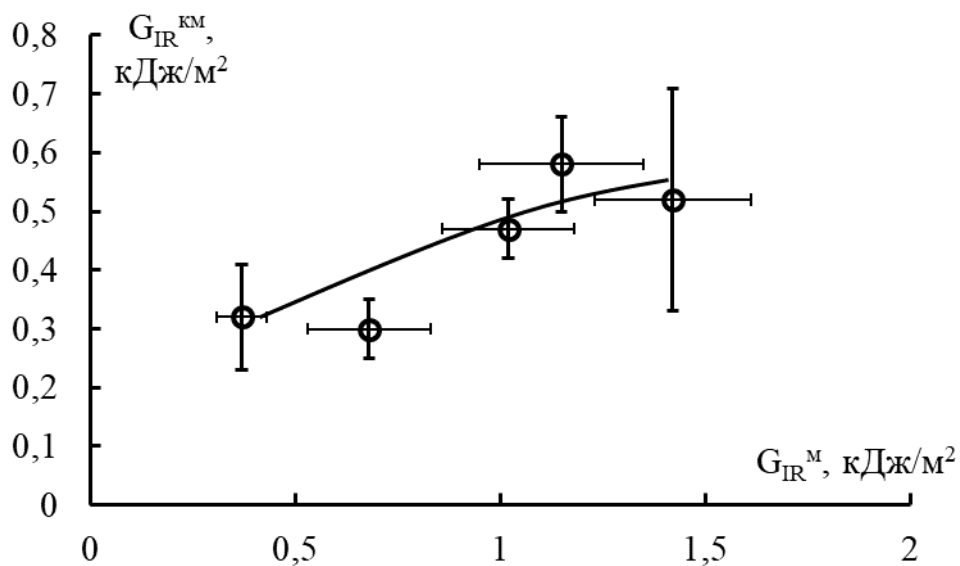


Рисунок 48 – Корреляция трещиностойкости углепластиков G_{IR}^{KM} и модифицированных эпоксидных матриц G_{IR}^M на основе ТЭАТ

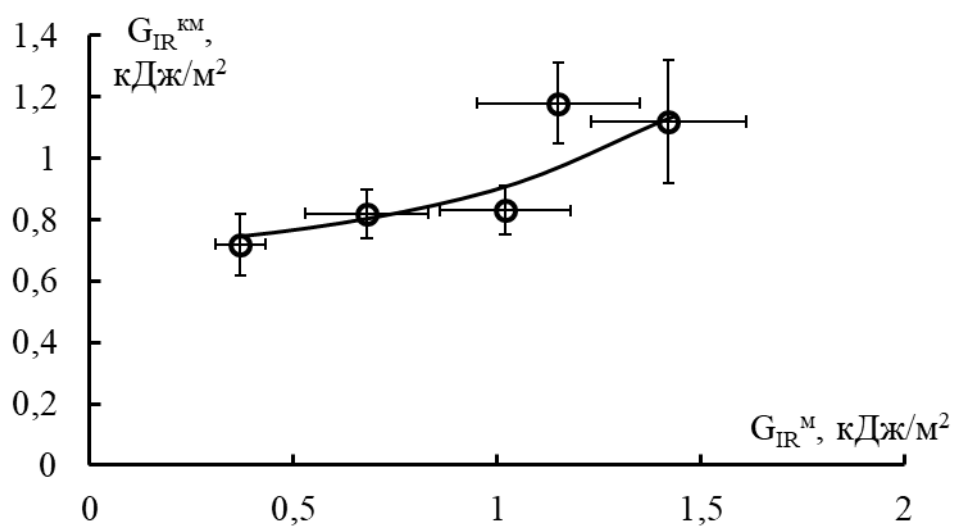


Рисунок 49 – Корреляция трещиностойкости стеклопластиков G_{IR}^{KM} и модифицированных эпоксидных матриц G_{IR}^M на основе ТЭАТ

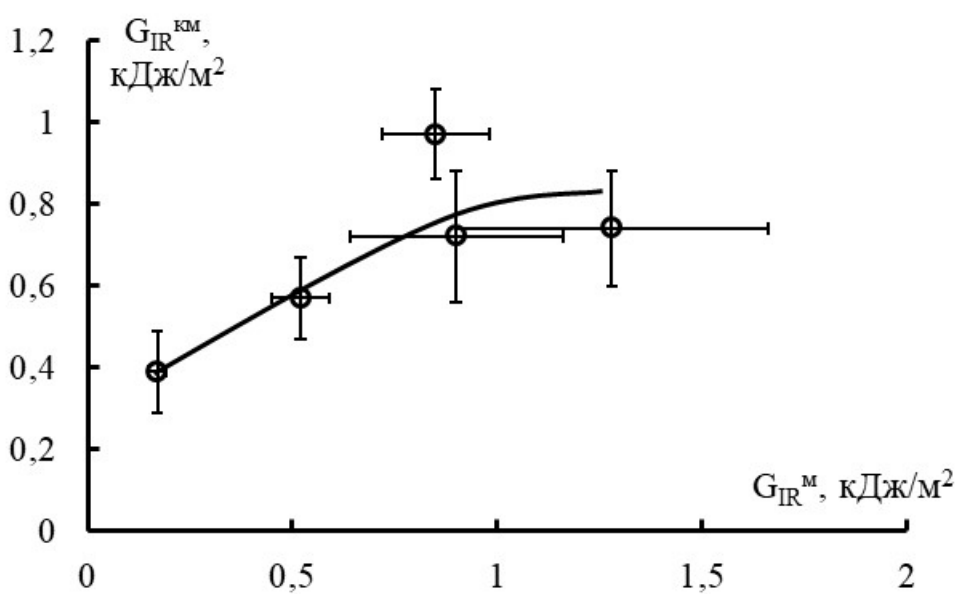


Рисунок 50 – Корреляция трещиностойкости углепластиков G_{IR}^{KM} и модифицированных эпоксидных матриц G_{IR}^M на основе изо-МТГФА

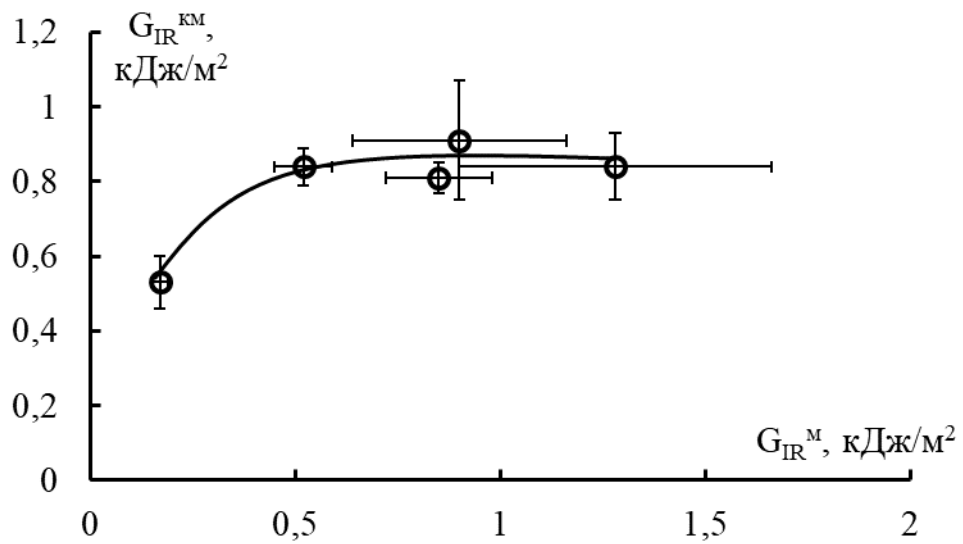


Рисунок 51 – Корреляция трещиностойкости стеклопластиков G_{IR}^{KM} и модифицированных эпоксидных матриц G_{IR}^M на основе изо-МТГФА

Таким образом, 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. Проводя взаимное растворение 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, а также 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 определенным значением G_{IR}^{KM} .

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

2-МИ – 2- метилимидазол

АР – активный разбавитель

ДГЭБА – диглицидиловый эфир бисфенола А

ДМА – динамический механический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДФС – диаграмма фазового состояния

изо-МТГФА – изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ОП – органопластик

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ПКМ – полимерный композиционный материал

ПСФ – полисульфон

ПЭИ – полиэфиримид

ПЭС – полиэфирсульфон

СП – стеклопластик

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТП – термопласт

ТЭАТ – триэтаноламинотитанат

УНТ – углеродные нанотрубки

УП – углепластик

ФГЭ– фурфурилглицидиловый эфир

ЭО – эпоксидный олигомер

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Композиционные материалы / Под ред. Васильева В.В., Тарнапольского Ю.М. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
2. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
3. Разрушение / Под ред. Либовиц Г., пер. с англ. Глебовский В.Г. и др. Т.7, М.: Мир, 1976. 634 с.
4. Rosen B.W. Tensile failure of fibrous composites // AIAA journal. – 1964. – V. 2, №. 11 – P.1985 – 1991.
5. Композиционные материалы / Под ред. Браутмана Л., пер. с англ. Черепанов Г.П. Т.5, М.: Мир, 1978. 484 с.
6. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер - волокно. М.: Химия, 1987. 192 с.
7. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с.
8. Кабанов В.А. и др. Энциклопедия полимеров. Том 3. М.: Советская энциклопедия, 1977. 1152 с.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров (4-е издание, переработанное и дополненное). М.: Научный мир, 2007. 573с.
- 10.Domun N.; Hadavinia H.; Zhang T.; Sainsbury T.; Liaghat G.; Vahid S. Improving the fracture tough-ness and the strength of epoxy using nanomaterials—A review of the current status // Nanoscale. – 2015. – V. 7. – P. 10294–10329.
- 11.Cheng C.; Chen Z.; Huang Z.; Zhang C.; Tusiime R.; Zhou J.; Sun Z.; Liu Y.; Yu M.; Zhang H. Simultaneously improving mode I and mode II fracture toughness of the carbon fiber/epoxy composite laminates via interleaved with uniformly aligned PES fiber webs // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2020. – V. 129. – P. 105696.
- 12.Wang J., Ma C., Chen G., Dai P. Interlaminar fracture toughness and conductivity of carbon fiber/epoxy resin composite laminate modified by carbon black-loaded

- polypropylene non-woven fabric interleaves // Composite Structures. - 2020. - V. 234. - P. 111649
13. Nasser J.; Zhang L.; Sodano H. Laser induced graphene interlaminar reinforcement for tough carbon fiber/epoxy composites // Compos. Sci. Technol. – 2020. – V. 201. – P. 108493.
 14. Qian X., Kravchenko O. G., Pedrazzoli D., Manas-Zloczower I. Effect of polycarbonate film surface morphology and oxygen plasma treatment on mode I and II fracture toughness of interleaved composite laminates // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – V. 105. – P. 138 – 149.
 15. Franklin A.V., Thankaiyan C. Fracture Energy Estimation of DCB Specimens Made of Glass/Epoxy: An Experimental Study // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 2013. – P. 7.
 16. Matykiewicz D. Hybrid Epoxy Composites with Both Powder and Fiber Filler: A Review of Mechanical and Thermomechanical Properties // Materials. – 2020. – V. 13, № 8. – P. 1802.
 17. Liu S.; Chevali V.S.; Xu Z.; Hui D.; Wang H. A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials // Compos. Part B Eng. – 2018. – V. 136. – P. 197–214.
 18. Shukla M.K.; Sharma K. Effect of carbon nanofillers on the mechanical and interfacial properties of epoxy based nanocomposites: A review // Polym. Sci. Ser. A Polym. Phys. – 2019. – V. 61. – P. 439–460.
 19. Marouf B.T.; Mai Y.W.; Bagheri R.; Pearson R.A. Toughening of epoxy nanocomposites: Nano and hybrid effects // Polym. Rev. – 2016. – V. 56. – P. 70–112.
 20. Khotbehsara M.M.; Manalo A.; Aravinthan T.; Reddy K.R.; Ferdous W.; Wong H.; Nazari A. Effect of elevated in-service temperature on the mechanical properties and microstructure of particulate-filled epoxy polymers // Polym. Degrad. Stab. – 2019. – V. 170. – P. 108994.

21. Chae G-S, Park H-W, Kwon K, Shin S. Comparative Study of the Impact Wedge-Peel Performance of Epoxy Structural Adhesives Modified with Functionalized Silica Nanoparticles // *Polymers*. – 2021. – V.13, № 3. – P.469.
22. Sasidharan S.; Anand A. Epoxy-based hybrid structural composites with nanofillers: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – V. 59. – P. 12617–12631.
23. Barczewski M.; Sałasińska K.; Szulc, J. Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties // *Polym. Test.* – 2019. – V. 75. – P. 1–11.
24. Salasinska K.; Mizera K.; Barczewski M.; Borucka M.; Gloc M.; Celiński M.; Gajek A. The influence of degree of fragmentation of *Pinus sibirica* on flammability, thermal and thermomechanical behavior of the epoxy-composites // *Polym. Test.* – 2019. – V. 79. – P. 106036.
25. Ay Z.; Tanoglu M. The effect of single-walled carbon nanotube (SWCNT) concentration on the mechanical and rheological behavior of epoxy matrix. *Mech. Compos. Mater.* – 2020. V. 56, № 4. – P. 523–532.
26. Kurkin T.S.; Tikunova E.P.; Solopchenko A.V.; Yablokova M.Y.; Ozerin A.N. Polymer composite materials based on thermoset epoxy binders modified with diamond-containing nanofillers // *Polym. Sci. Ser. C.* – 2016. V. 58. – P. 50–61.
27. Mohd Nurazzi N.; Asyraf M.R.M.; Khalina A.; Abdullah N.; Sabaruddin F.A.; Kamarudin S.H.; Ahmad S.; Mahat A.M.; Lee C.L.; Aisyah H.A.; Norrrahim M.N.F.; Ilyas R.A.; Harussani M.M.; Ishak M.R.; Sapuan S.M. Fabrication, Functionalization, and Application of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite: An Overview // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – P. 1047.
28. Mostovoy A.; Yakovlev A.; Tseluikin V.; Lopukhova M. Epoxy Nanocomposites Reinforced with Functionalized Carbon Nanotubes // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – P. 1816.
29. Mostovoy A.; Shcherbakov A.; Yakovlev A.; Arzamastsev S.; Lopukhova M. Reinforced Epoxy Composites Modified with Functionalized Graphene Oxide // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – P. 338.

30. Tuncer C.; Canyurt O.E. The Effect of Nanoparticle Additive on the Mechanical Properties of Glass Fiber Composite Materials // *Acta Phys. Pol. A.* – 2019. – V. 135. – P. 752–755.
31. Jeyakumar R., Sampath P.S., Ramamoorthi R., Ramakrishnan T. Structural, morphological and mechanical behaviour of glass fibre reinforced epoxy nanoclay composites // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* – 2017. – V. 93. – P. 527–535.
32. Kostagiannakopoulou C., Tsilimigkra X., Sotiriadis G., Kostopoulos V. Synergy effect of carbon nano-fillers on the fracture toughness of structural composites // *Composites Part B: Engineering.* – 2017. – V. 129. – P. 18-25.
33. Irez A. B., Miskioglu I., Bayraktar E. Toughening Mechanisms on Recycled Rubber Modified Epoxy Based Composites Reinforced with Alumina Fibers // *Mechanics of Composite, Hybrid and Multifunctional Materials* / Eds. by P. Thakre, R. Singh, G. Slipper. Cham: Springer. – 2018. – V. 5. – P. 275 – 282.
34. Gokuldass R., Ramesh R. Mechanical and low velocity impact behaviour of intra-ply glass/kevlar fibre reinforced nano-silica and micro-rubber modified epoxy resin hybrid composite // *Materials Research Express.* – 2019. – V. 6, № 5.
35. Binghai Li et.al. A rubber-modified epoxy composite with very high toughness and heat resistance // *Polymers and Polymer Composites.* – 2019. – V. 27, № 9. – P. 582-586.
36. Bian X.; Tuo R.; Yang W.; Zhang Y.; Xie Q.; Zha J.; Lin J.; He S. Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of BN-Epoxy Composites Modified with Carboxyl-Terminated Butadiene Nitrile Liquid Rubber // *Polymers.* – 2019. – V. 11. – P. 1548.
37. Tripathi G.; Srivastava D. Effect of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – V. 443. – P. 262–269.

38. Chae G.-S.; Park H.-W.; Lee J.-H.; Shin S. Comparative Study on the Impact Wedge-Peel Performance of Epoxy-Based Structural Adhesives Modified with Different Toughening Agents // *Polymers*. - 2020. – V. 12. – P. 1549.
39. Wang C.; Sun Q.; Lei K.; Chen C.; Yao L.; Peng Z. Effect of Toughening with Different Liquid Rubber on Dielectric Relaxation Properties of Epoxy Resin // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – P. 433.
40. Мейирбеков Н., Исмаилов Б. Влияние каучука на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика // *Complex Use of Mineral Resources*. - 2020. – Т. 312, № 1. – С. 11 – 21.
41. Van Velthem P.; Gabriel S.; Pardoën T.; Bailly C.; Ballout W. Synergy between Phenoxy and CSR Tougheners on the Fracture Toughness of Highly Cross-Linked Epoxy-Based Composites // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – P. 2477.
42. Ricciardia M.R., et. al. Mechanical properties of glass fibre composites based on nitrile rubber toughened modified epoxy resin // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – V. 139. – P. 259 – 267.
43. Chen B., Wang F., Li J.Y., Zhang J.L., Zhang Y., Zhao H.C. Synthesis of Eugenol Bio-based Reactive Epoxy Diluent and Study on the Curing Kinetics and Properties of the Epoxy Resin System // *Chin J Polym Sci*. – 2019. – V.37. – P. 500–508.
44. Solodilov V. I., Gorbatkina Y. A., Kuperman A. M. The effect of an active diluent on the properties of epoxy resin and unidirectional carbon-fiber-reinforced plastics // *Mech. Compos. Mater*. – 2003. – V. 39. P. 493–502.
45. Акулиничева А.А., Короткова Н.П., Стюнина А.О. Выбор монофункционального активного разбавителя для модификации свойств эпоксидной системы // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2020. - № 4. – С. 38-40.
46. Махин М.Н., Терехов А.В., Дмитриев Г.С. и др. Композиционные материалы: свойства полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы и моноэпоксидного разбавителя - глицидилового эфира п-трет-бутилфенола // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 5. – С.749-754.

47. Ozgul E.O., Ozkul M.H. Effects of epoxy, hardener, and diluent types on the workability of epoxy mixtures // *Construction and Building Materials*. – 2018. – V. 158. P. 369–377.
48. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров // *Труды ВИАМ*. – 2021. – Т. 101, №7. – С. 73 – 85.
49. Kopitsyna M.N., Bessonov I.V., Gusev S.A. et al. The Properties of Epoxy Binders Modified by Furan Resin and Polysulfone // *Polymer Science Series B*. – 2018. – V. 60, № 3. – P. 299–306.
50. Солодилов В.И., Бессонов И.В, Кирейнов А.В, Тараскин Н.Ю, Куперман А.М. Свойства стеклопластиков на основе эпоксидного связующего, модифицированного фурфуролацетановой смолой и полисульфоном // *Композиты и наноструктуры*. – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 77-87.
51. Sahoo SK, Khandelwal V, Manik G. Development of toughened bio-based epoxy with epoxidized linseed oil as reactive diluent and cured with bio-renewable crosslinker // *Polym Adv Technol*. – 2017. – V. 29, № 1. – P. 565- 574.
52. Ghasemi Rad, N, Karami, Z, Zohuriaan-Mehr, MJ, Salimi, A, Kabiri, K. Linseed oil-based reactive diluents preparation to improve tetra-functional epoxy resin properties // *Polym Adv Technol*. – 2019. – V. 30, № 9. – P. 2361– 2369.
53. Flores H.G., Ayude M.A., Riccardi, C.C., Fasce L.A. Influence of a reactive diluent on curing kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composite Pipes // *Polymer Engineering & Science*. - 2018. – V.59, №6. – P. 344 – 354.
54. Chen J., Nie X., Liu Z., Mi Z., Zhou Y. Synthesis and Application of Polyepoxide Cardanol Glycidyl Ether as Biobased Polyepoxide Reactive Diluent for Epoxy Resin // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2015. – V. 3. – P. 1164–1171.
55. Khalina M., Beheshty M.H., Salimi A. The effect of reactive diluent on mechanical properties and micro-structure of epoxy resins // *Polym. Bull.* -2019. – V. 76. – P. 3905–3927.

56. Sinha A., Islam K. N., Das S., Zhang J., Halder S. Effect of reactive and non-reactive diluents on thermal and mechanical properties of epoxy resin // *High Performance Polymers*. – 2017. – V. 30, № 10. – P. 1159-1168.
57. Кабанов В.А. и др. Энциклопедия полимеров. Том 2. М.: Советская энциклопедия, 1974. 1032 с.
58. Sun Z., Xu L., Chen Z., Wang Y., Tusiime R., Cheng C., Zhou S., Liu Y., Yu M., Zhang H. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – P.461.
59. Rosetti Y., Alcouffe P., Pascault J.-P., Gérard J.-F., Lortie F. Polyether Sulfone-Based Epoxy Toughening: From Micro- to Nano-Phase Separation via PES End-Chain Modification and Process Engineering // *Materials*. – 2018. – V. 11, №10. – P.1960.
60. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Шуртаков С.В., Крылов В.Д. Фрактографический анализ эпоксидного и бисмалеимидного углепластиков после испытаний на межслоевую трещиностойкость // *Новости материаловедения. Наука и техника*. – 2017. – № 2 (26). – С. 7.
61. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов // *Пластические массы*. – 2022. – № 9-10. – С. 17-19.
62. Huang Y., Liu W., Jiang Q., Wei Y., Qiu Y. Interlaminar Fracture Toughness of Carbon-Fiber-Reinforced Epoxy Composites Toughened by Poly(phenylene oxide) Particles // *CS Appl. Polym. Mater.* – 2020. – V. 8. – P. 3114 – 3121.
63. Li H., Zhao L., Su K., Feng H., Wang D., Qu C. A comparative study on the rheological, thermal, and mechanical performance of epoxy resin modified with thermoplastics // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 2020. – V. 35, № 13. – P. 1393 – 1403.
64. Wang T.T., Huang P., Li Y.Q., Hu N., Fu S.Y. Epoxy nanocomposites significantly toughened by both poly(sulfone) and graphene oxide // *Composites Communications*. – 2019. – V. 14. – P. 55 – 60.

65. Zhang, Y., Ling, Q., Zhao, S., Lu, X., Fu, S., Jin, Z. Effect of cellulose nanofiber on the dynamically asymmetric phase separation in epoxy/polysulfone blends // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2019. – V. 57. – P. 1357 – 1366.
66. Солодилов В.И., Шапагин А.В., Корохин Р.А., Горбаткина Ю.А. Влияние температуры отверждения на фазовые равновесия, морфологию, трещино- и ударостойкость эпоксиполисульфоновых смесей и армированных пластиков на их основе // Ключевые тренды в композитах: наука и технологии: сборник материалов Международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 691-702.
67. Lee S.Y, Kang M.J, Kim S.H, Rhee K.Y, Lee J.H, Park S.J. Roles of Small Polyetherimide Moieties on Thermal Stability and Fracture Toughness of Epoxy Blends // Polymers. – 2021. – V. 13. – P. 3310.
68. Zhang Y., Shen Y., Shi K., Wang T., Harkin-Jones E. Constructing a filler network for thermal conductivity enhancement in epoxy composites via reaction-induced phase separation // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – V. 110. – P. 62 – 69.
69. Voleppe Q., Ballout W., Velthem P. V., Bailly C., Pardoën T. Enhanced fracture resistance of thermoset/thermoplastic interfaces through crack trapping in a morphology gradient // Polymer. – 2021. – V. 218.
70. Tangthana-umrung K., Zhang X., Gresil M. Synergistic toughening on hybrid epoxy nanocomposites by introducing engineering thermoplastic and carbon-based nanomaterials // Polymer. – 2022. – V. 245. – P. 124703.
71. Ballout W., Van Velthem P., Magnin D., Henry E., Sclavons M., Pardoën T., Bailly C. Specific influence of polyethersulfone functionalization on the delamination toughness of modified carbon fiber reinforced polymer processed by resin transfer molding // Polym Eng Sci. – 2019. – V. 59, № 5. – P. 996-1009.
72. Lee S.E., Jeong E., Lee M.Y., Lee M.K., Lee Y.S. Improvement of the mechanical and thermal properties of polyethersulfone-modified epoxy composites // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – V. 33. – P. 73 – 79.

73. Karthikeyan L., Robert T.M., Mathew D., Suma D.D., Thomas D. Novel epoxy resin adhesives toughened by functionalized poly (ether ether ketone) s // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2021. – V. 106. – P. 102816.
74. Rehman M. M., Shaker K., Nawab Y. Effect of poly ether ether ketone particles on v-notched shear and drop weight impact behavior of carbon/epoxy composite // Polym. Compos. – 2022. – V. 43, № 5. – P. 3219.
75. Solodilov V. I., Korokhin R. A., Gorbatkina Y. A., Kuperman A. M. Comparison of fracture energies of epoxypolysulfone matrices and unidirectional composites based on them // Mech. Compos. Mater. – 2015. – V. 51, № 2. – P. 177 – 190.
76. Korokhin R.A., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatin D.V., Gorbatkina Y.A., Shapagin A.V., Lebedeva O.V., Bamborin M.Y. Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part II: Physicomechanical properties of modified epoxy oligomers and carbon fiber reinforced plastics based on them // Polym. Bull. – 2020. – V. 77. – P. 2039–2057.
77. Ma H., Aravand A., Falzon G. Phase morphology and mechanical properties of polyetherimide modified epoxy resins: A comparative study // Polymer. – 2019. – V. 179. – P. 121640.
78. Jiang M.Q., Liu Y., Cheng C., Zhou J.L., Liu B.H., Yu M.H., Zhang H. Enhanced mechanical and thermal properties of monocomponent high performance epoxy resin by blending with hydroxyl terminated poly-ethersulfone // Polym. Test. – 2018. – V. 69. – P. 302–309.
79. Копицына М.Н., Бессонов И.В., Котомин С.В. Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуролацетоновой смолой // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2016. - №12 (60). – С. 10.
80. Zheng N., Huang Y., Liu H-Y., Gao J., Mai Y-W. Improvement of interlaminar fracture toughness in carbon fiber/epoxy composites with carbon nanotubes/polysulfone interleaves // Composites Science and Technology. – 2017. – V.140. – P. 8-15.

81. Zheng N., Sun W.F., Liu H.Y., Huang Y.D., Gao J.F., Mai Y.W. Effects of carboxylated carbon nanotubes on the phase separation behaviour and fracture-mechanical properties of an epoxy/polysulfone blend // *Compos. Sci. Technol.* – 2018. – V. 59. – P. 180–188.
82. Farooq U., Teuwen J., Dransfeld C. Toughening of Epoxy Systems with Interpenetrating Polymer Network (IPN): A Review // *Polymers.* – 2020. – V. 12, №9. – P. 1908.
83. Mimura K., Ito H., Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins // *Polimer.* – 2000. – V. 41, № 12. – P. 4451–4459.
84. Shuai Z., Zhengguo C., Roger T., Chao C., Zeyu S., Lei X. et al. Highly improving the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with polyetherketone cardo // *Composite Communications.* – 2019. – V. 13. – P. 80–84.
85. Polunin S.V., Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Lukashov N.I., Mzhachikh I.E., Kryuchkov I.A. Investigation of the properties of epoxy polymers modified with thermoplastics // *Plasticheskie massy.* – 2022. – № 9-10. – P. 14-16 (In Russ.)
86. Zhou J.L., Zhu S., Jia W.P., Cheng C., Hassan E.A.M., Yu M.H. Curing Process and Heat-Resistance of Polyethersulfone Toughened Epoxy Resins // *Materials Science Forum.* – 2017. – V. 898. – P. 2302–2308.
87. Jin H.; Yang B.Q., Jin F.L., Park S.J. Fracture toughness and surface morphology of polysulfone-modified epoxy resin // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – V. 25. – P. 9–11.
88. Yu G., Wu P. Effect of chemically modified graphene oxide on the phase separation behaviour and properties of an epoxy/polyetherimide binary system // *Polymer Chemistry.* – 2014. – V.5, № 1. – P. 96 -104.
89. Wang J., Liu R., Jian X. *Introduction to Epoxy/Thermoplastic Blends.* 2017.
90. Shapagin A.V., Budylin N.Y., Chalykh A.E., Solodilov V.I., Korokhin R.A., Poteryaev A.A. Phase Equilibrium, Morphology, and Physico-Mechanics in Epoxy–Thermoplastic Mixtures with Upper and Lower Critical Solution Temperatures // *Polymers.* – 2021. – V. 13, №1. – P. 12.

91. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly (phenylene oxide) // Polymer. – 1993. – V.34, № 17. – P. 3658 – 3670.
92. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. Повышение ударо- трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композиций на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58, № 1. – С. 3 -15.
93. Francis B., Lakshmana R.V., Jose S. et al. Poly (ether ether ketone) with pendent methyl groups as a toughening agent for amine cured DGEBA epoxy resin // J Mater Sci. – 2006. – V.41. – P. 5467–5479.
94. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Орешко Е.И. Фрактографические признаки роста межслоевой трещины при нагружении углепластика по различным модам // Труды ВИАМ. – 2019. – № 12(84). – С. 99-108.
95. Wong D.W.Y., Lin L., McGrail P.T., Peijs T., Hogg P.J. Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. - 2010. – V.41, № 6. – P. 759-767.
96. Nash N.H., Young T.M., McGrail P.T., Stanley W.F. Inclusion of a thermoplastic phase to improve impact and post-impact performances of carbon fibre reinforced thermosetting composites — A review // Materials & Design. – 2015. – V.85. – P.582-597.
97. Tretyakov I.V., Vyatkina M.A., Solodilov V.I., Korohin R.A., Kireynov A.V., Gorbatkiba Y.A., Cherevinskiy A.P., Shapagin A.V., Budylin N.Y. Effect of Polyethersulfone on the Properties of Epoxy Resin and Wound Unidirectional Glass Fiber Reinforced Plastics Based on It // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – V. 85, №. 8. – P. 876-880.
98. Yun N.G., Won Y.G., Kim S.C. Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum // Polymer. – 2004. – V. 45, № 20. – P. 6953-6958.

99. Korokhin R.A., Shapagin A.V., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatin D.V., Gorbatkina Y.A. Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part I: rheological and thermomechanical characteristics // *Polym. Bull.* – 2021. – V. 78. – P. 573–1584.
100. 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 // *Polym. Sci. Ser. D.* – 2022. – V. 15. – P. 155–161.
101. Korokhin R.A., Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A., Shapagin A.V. Rheological and physicomechanical properties of epoxy-polyetherimide compositions // *Mech. Compos. Mater.* – 2015. – V. 51. – P. 313–320.
102. Zhang Y., Chen F., Liu W., et.al. Rheological behavior of the epoxy/thermoplastic blends during the reaction induced phase separation // *Polymer.* – 2014. – V. 55, № 19. – P. 4983-4989.
103. Sopotov R. I., Zyukin S. V., Gorbunova I. Y., et al. The rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with polysulphone and polyesterimide // *International Polymer Science and Technology.* – 2015. – V. 43, №. 10. – P. 7-10.
104. Rodin D.L., Varnavski A.N., Stefanovich S.Y., Yablokova M.Y. The influence of polyetherimide on gelation and phase separation in epoxy systems // *Moscow University Chemistry Bulletin.* – 2017. – V. 72, №. 4. – P. 161-166.
105. Cicala G., Spina R. La, Recca A., Sturiale S. Influence of copolymer's end groups and molecular weights on the rheological and thermomechanical properties of blends of novel thermoplastic copolymers and epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2006. – V. 101, № 1. – P. 250 – 257.
106. Surendran A., Joy J., Parameswaranpillai J., Anas S., Thomas S. An overview of viscoelastic phase separation in epoxy based blends // *Soft Matter.* – 2020. – V.16. – P. 3363–3377.
107. Zhang Y., Ling Q., Lu X., Fang Q., Sun F. Rheology, morphological evolution, thermal, and mechanical properties of epoxy modified with polysulfone and cellulose nanofibers // *J Appl Polym Sci.* – 2020. – V.137. – P. 48628.

108. Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A. Properties of unidirectional GFRPs based on an epoxy resin modified with polysulphone or an epoxyurethane oligomer // *Mech. Compos. Mater.* – 2006. – V. 42. – P. 513–526.
109. Калинин В.А., Макаров М.С. Намотанные стеклопластики. М.: Химия, 1986. 272с.
110. Россато Д.В., Грове К.С. Намотка стеклонитью. М.: Машиностроение, 1969. 306 с.
111. Куперман А.М., Зеленский Э.С., Харченко Е.Ф., Ященко Г.Н., Солдатенков Н.К. / Авт. свид. №249912 от 2 марта 1987 г.
112. Чалых А.Е., Загайтов А.И, Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр «ОДА-2». Методическое пособие. М.: ИФХ РАН, 1996. 34 с.
113. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998. 214 с.
114. Nikulova U.V., Chalykh A.E. Phase Equilibrium and Interdiffusion in Poly (Vinyl Methyl Ether)-Water Sys-tem // *Polymers.* – 2020. – V. 12. – P. 2445.
115. Petrova T.V., Tretyakov I.V., Solodilov V.I. Technological Parameters of Ерохупolysulphone Binders Modified with Furfuryl Glycidyl Ether // *Russian Journal of Physical Chemistry B.* – 2023. – V. 17, № 1. – P. 177 – 181.
116. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения / Пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
117. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. – М.: КолосС, 2003. 312с.
118. Ситникова В.Е., Пономарева А.А., Успенская М.В. Методы термического анализа. СПб.: НИУ ИТМО, 2021. 152 с.
119. 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.

120. Тарнапольский Ю.М., Кинис Т.Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. М.: Химия, 1975. 264 с.
121. Костров В.И., Рыбин А.А., Старостин Ю.П. Пружинная установка для ударных испытаний пластмасс // Заводская лаборатория. – 1979. - №11. - С. 1057-1058.
122. Solodilov V.I., Bashenov S.L., Gorbatkina Yu.A., Kuperman A.M. Determination of the interlaminar fracture toughness of glass-fiber-reinforced plastics on ring segments // Mechanics of composite materials – 2003. – V.39, №.5 – P. 401-414.
123. Быков Ю.А., Карпухин С.Д. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Аппаратура, принцип работы, применение. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2002. 44 с.
124. Экспериментальная механика: В 2-х кн. Книга 2 / Под ред. А. Кобаяси. М.: Мир, 1990. 552 с.
125. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Gerasimov V.K. Simulation of Binodal and Spinodal Curves of Phase State Diagrams for Binary Polymer Systems // Polymers. – 2022. – V. 14. P. 2524.
126. Petrova T.V., Solodilov V.I., Kabantseva V.E., Karelina N.V., Polezhaev A.V. Furfuryl glycidyl ether: a new effective active diluent for epoxy resins from bio-renewable raw materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V.683.
127. 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.
128. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мужмиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018. 216 с.
129. Tretyakov I.V, Petrova T.V, Kireynov A.V, Korokhin R.A, Platonova E.O, Alexeeva O.V, Gorbatkina Y.A, Solodilov V.I, Yurkov G.Y, Berlin A.A. Fracture of Epoxy Matrixes Modified with Thermo-Plastic Polymers and Winding Glass

Fibers Reinforced Plastics on Their Base under Low-Velocity Impact Condition // Polymers. – 2023. – V. 15, № 13. – P. 2958.

130. Sorensen B. F. and Jacobsen T. K. Large-scale bridging in composites: R-curves and bridging laws // Composites Part A. – 1998. – V. 29, № 11. – P. 1443-1451.