

**Исследование ударной вязкости композиции на основе
эпоксидного олигомера и полисульфона при низких климатических температурах**
**Research of the impact strength of a composition based
on an epoxy oligomer and polysulfone at low climatic temperatures**

Ю.Ю. ФЕДОРОВ

YU.YU. FEDOROV

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», обособленное
подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Россия

Federal Research Center “Yakut Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, a separate division Institute of
Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, Russia
yuristan@yandex.ru

Проведено исследование влияния полисульфона ПСФ-180 на ударную вязкость эпоксидной смолы ЭД-20 в диапазоне температур от плюс 20°C до минус 60°C. Система с фазовой структурой, содержащей непрерывную фазу термопласта, вносит значительный вклад в увеличение ударной вязкости модифицированной матрицы. Показано, что модифицированная полисульфоном эпоксидная смола обладает повышенной ударной вязкостью и сохраняет преимущество над немодифицированной во всем диапазоне температур испытаний.

Ключевые слова: эпоксидная смола, термопласт, фаза, полисульфон, ударная вязкость, трещина, температура

The effect of PSF-180 polysulfone on the impact strength of ED-20 epoxy resin in the temperature range from plus 20°C to minus 60°C. A system with a phase structure containing a continuous thermoplastic phase makes a significant contribution to increasing the impact strength of the modified matrix. It has been shown that polysulfone-modified epoxy resin has increased impact strength and maintains an advantage over unmodified one over the entire test temperature range.

Keywords: epoxy resin, thermoplastic, phase, polysulfone, impact strength, crack, temperature

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-18-20

Введение

В настоящее время проведено много работ, посвящённых модификации эпоксидных смол, в т.ч. исследованиям смесей эпоксидных смол с термопластами: полиэфиримидами, поликарбонатами, полисульфонами, полиэфирсульфонами.

Введение термопластичного модификатора в эпоксидную смолу осуществляется растворением модификатора в эпоксидной смоле при температурах 150°C и выше, смотря по температуре плавления термопласта-модификатора. При отверждении этой системы формируется гетерогенная система, обладающая высокими прочностными характеристиками. В работе [1] рассмотрены следующие основные механизмы, по которым происходит упрочнение эпоксидных композиций (ЭК) термопластами: закрепление трещин (пиннинг), образование микротрещин в матрице, пластическая деформация частиц термопласта-модификатора, перекрытие трещин, образование полос сдвига, изменение направления распространения трещины.

Так как различных термопластов со своими характерными свойствами, которые по-разному влияют на трещиностойкость и ударостойкость ЭК, много, то можно получить материалы с заданными характеристиками. Наряду с этим, используя различные режимы отверждения смесей эпоксидных олигомеров (ЭО) с такими термопластами, также можно повлиять на ряд эксплуатационных характеристик. Совмещение эпоксидных смол с полисульфоном приводит к полному растворению модификатора, т.е. к образованию гомогенной системы [3]. В ходе процесса отверждения происходит фазовое разделение по механизмам спиноподобного распада и индуцированного роста [4–8]. С увеличением концентрации термопластичного модификатора меняется фазовая структура отвержденных смесей. Довольно часто образуется фаза типа «матрица – дисперсия» и взаимопроникающие фазы [9].

К материалам, применяемым в климатических условиях Арктики, также предъявляются повышенные требования. Особенно

вредным для полимерных композиционных материалов (ПКМ) является резко-континентальный холодный климат, коварство которого состоит в следующих факторах: длительное воздействие на материал низких температур; значительный перепад температур в течение года; в весенне-осенний период очень частый переход температуры через 0°C; сильные ветровые нагрузки; оледенение и налипание снега; высокая солнечная радиация и т.д. Такие агрессивные климатические факторы могут выдержать не все ПКМ. Следовательно, необходимо применять материалы новых составов и адаптировать существующие материалы для использования их в резко-континентальном холодном климате [10–16].

Целью данной работы является исследование ударной вязкости модифицированной термопластичным полисульфоном ПСФ-180 эпоксидной смолы ЭД-20 в диапазоне температур от плюс 20°C до минус 60°C.

Объекты и методы исследования

В качестве компонентов связующего использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 (ООО «ЭПОКСИМАКС», Россия), теплостойкий термопласт полисульфон (ПСФ-180 (ТУ 6-05-1969-84) производства ОАО «Институт пластмасс», Россия, активный разбавитель фенилглицидиловый эфир (ФГЭ, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия), отвердитель изо-метилтетрагидрофталевоый ангидрид (изо-МТГФА, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия), ускоритель 2-метил-имидазол (2-МИ, АО «ХИМЭКС Лимитед», Россия). Для контроля изменения свойств выбран метод определения ударной вязкости по Шарпи без надреза в диапазоне климатических температур от минус 60°C до плюс 20°C.

Содержание ПСФ-180 составляло 10, 15 и 20 масс.% от массы ЭД-20. Эпоксиполисульфоновую смесь получали смешением в емкости с лопастной мешалкой до полного растворения ПСФ-180 в ЭД-20 при температуре около 150°C (6 часов), затем доводили температуру смеси до 65°C и добавляли активный разбавитель ФГЭ с перемешиванием в течение 30±2 минут. Далее в полученную

смесь вводили отвердитель изо-МТГФА и ускоритель 2-МИ, перемешивание длилось до полного растворения ускорителя около 60 минут. Отверждение проводили ступенчато: при 90°C в течение 2 ч, при 120°C в течение 3 ч и при 150°C в течение 7 ч.

Массовое содержание компонентов в смеси приведено в таблице 1.

Таблица 1. Массовое содержание компонентов в полимерной смеси.

Обозначение композиций	Содержание компонентов, г.				
	ЭД-20	Изо-МТГФА	ПСФ-180	ФГЭ	2-МИ
ПСФ-0	150,0	120,0	0,0	15,0	0,3
ПСФ-180-10	150,0	120,0	15,0	15,0	0,3
ПСФ-180-15	150,0	120,0	22,5	15,0	0,3
ПСФ-180-20	150,0	120,0	30,0	15,0	0,3

Испытания на ударную вязкость проведены согласно ГОСТ 4647–2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи». Испытания проводили на маятниковом копре МК-50 (Компания «Точмашприбор», Иваново, Россия) с максимальной потенциальной энергией маятника до 4 Дж. Использовали образцы прямоугольного поперечного сечения без надреза (тип 2) длиной 80 мм, шириной 10 мм и толщиной 4 мм, свободно лежащие на опорах, подвергали удару по середине между опорами. Расстояние между опорами составляло 60 мм. Фиксировали энергию удара A (Дж). Для каждой композиции испытывали по 10 образцов. Ударную вязкость по Шарпи образца без надреза A (кДж/м²), вычисляли по формуле (1):

$$A = \frac{A_n}{b \times h} \quad (1)$$

где A_n – энергия удара, затраченная на разрушение образца без надреза, Дж; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана температурная зависимость ударной вязкости ЭК на основе ЭД-20 от содержания полисульфона ПСФ-180. Результаты испытаний приведены в относительных величинах по сравнению с ударной вязкостью отвержденного эпоксидного олигомера ПСФ-0 при температуре плюс 20°C (рис. 1).

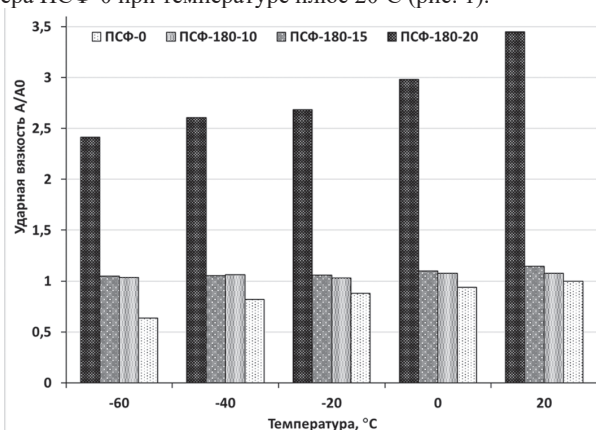


Рис. 1. Температурная зависимость относительной ударной вязкости ЭК на основе ЭД-20 от содержания ПСФ-180: ПСФ-0 – 0 масс.%; ПСФ-180-10 – 10 масс.%; ПСФ-180-15 – 15 масс.% и ПСФ-180-20 – 20 масс.%.

Для изучения причин изменения величин ударной вязкости образцов в результате модификации были проведены исследования поверхностей разрушения, с применением сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (Япония) с увеличением 1000 раз (рис. 2).

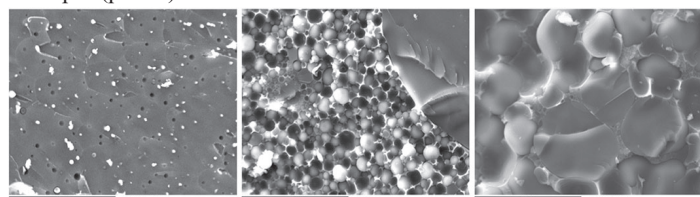


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей разрушения ПКМ на основе модифицированной ПСФ-180 ЭД-20 при температуре испытаний –60°C: а) ПСФ-180-10; б) ПСФ-180-15; в) ПСФ-180-20.

Содержание 10 масс.ч. ПСФ-180 (ПСФ-180-10) в ЭК приводит к формированию структуры типа «матрица–дисперсия» (рис. 2а).

При этом матрица – отвержденный ЭО, а дисперсная фаза – термопласт. Повышение ударной вязкости при температуре 20°C составило примерно 7% (рис. 1). На поверхностях разрушения (рис. 2а) видно, что трещина распространялась по границе раздела фаз (видны пустоты в фазе отвержденного олигомера ЭО и дисперсные частицы фазы термопласта), наблюдаются микротрещины и полосы сдвига.

При содержании 15 масс.ч. ПСФ-180 (ПСФ-180-15) формируется структура типа «взаимопроникающих фаз» (рис. 2б). На поверхностях разрушения видно, что трещина распространялась по участку, где непрерывной фазой был отвержденный ЭО, далее двигалась по участкам, где непрерывной фазой был термопласт. Также происходит огибание трещиной частиц термопласта по границе раздела фаз (рис. 2б). При переходе на участок с непрерывной фазой термопласта трещина распространяется в различных направлениях. Поглощение энергии трещины крупными участками непрерывной фазы термопласта повысило величину ударной вязкости при температуре 20°C примерно на 14% (рис. 1).

При содержании 20 масс.ч. ПСФ-180 (ПСФ-180-20) образуется сплошная непрерывная фаза термопласта, обогащенная частицами дисперсной фазы – отвержденного ЭО различных размеров (рис. 2в). Сложный рельеф поверхности разрушения обусловлен огибанием растущей трещиной жестких частиц отвержденного ЭО и пластической деформацией непрерывной фазы термопласта. При этом повышение ударной вязкости при 20°C по сравнению с –60°C составило около 244% (рис. 1).

Таким образом, наличие в образцах структуры, содержащей обогащенную термопластом непрерывную фазу отвержденного ЭО, вносит значительный вклад в увеличение ударной вязкости матрицы.

Испытания на ударную вязкость модифицированных образцов в диапазоне температур от плюс 20°C до минус 60°C показали снижение ее величины (рис. 1). Показатель ударной вязкости ПСФ-0 снизился на 36%; ПСФ-180-10 – на 4%; ПСФ-180-15 – на 8%, а ПСФ-180-20 – на 30%.

Фрактографические исследования поверхностей разрушения показали, что у образцов ПСФ-180-20, испытанных при температуре минус 60°C, трещина разрушила часть дисперсных частиц отвержденного ЭО (рис. 2 в). Возможно, это связано с большими размерами частиц отвержденного ЭО (30–50 мкр) и достаточно прочной межфазной связью, чтобы трещина разрушила частицы. Этими предположениями можно объяснить снижение ударной вязкости при температуре минус 60°C по сравнению с 20°C.

Выводы

При модификации ЭО на основе эпоксидной смолы ЭД-20 термопластичным полисульфоном ПСФ-180 показатели ударной вязкости увеличились на: ПСФ-180-10 – 7%; ПСФ-180-15 – 14%; ПСФ-180-20 – на 244%. А при снижении температуры испытаний от плюс 20°C до минус 60°C показали снижение величин ПСФ-0 на 36%; ПСФ-180-10 – на 4%; ПСФ-180-15 – на 8%; ПСФ-180-20 – на 30%. Для системы с фазовой структурой, в которой термопластичный полисульфон является матрицей, наблюдается значительное повышение ударной вязкости в широком диапазоне климатических температур. Разработанные композиции предполагается использовать как самостоятельный материал и как связующее для производства армированных конструкций, эксплуатируемых в условиях низких климатических температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. №122011100162-9) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра Якутского научного центра СО РАН.

Литература

1. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. // Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. 58, №1. С. 3–15. DOI: 10.7868/S2308113916010046.
2. Полимерные смеси / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. Т. 1. 618 с.

3. Аринина М.П., Ильин С.О., Макарова В.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами, Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57, №2. С. 152–161. DOI: 10.7868/S2308112015020017.
4. Yoon, T., Kim, B.S. and Lee, D.S. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/poly-sulfone blends // Journal Applied Polymer Science. 1997. Vol. 66, N 12. P. 2233–2242. DOI: 10.1002/(SICI)1097-628(19971219)66:12<2233:AID-APP4>3.0.CO;2-H.
5. S. Zheng, Q. Guo, Y. Mi. Miscibility and phase behavior in blends of phenolphthalein poly(ether sulfone) and poly(hydroxyether of bisphenol A) // Polymer. – 2003. – Vol. 44, N3. – P. 867–876. DOI:10.1016/S0032-3861(02)00804-2.
6. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е., Шапагин А.В. и др. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, №7. С. 1148–1159.
7. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K. et al. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends // Polymer. – 1999. Vol. 40, N19. PP. 5249–5255. DOI: 10.1016/s0032-3861(98)00742-3.
8. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends: morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups // Polymer. 1995. Vol. 36, N1. PP. 43–47. DOI: 10.1016/0032-3861(95)90673-p.
9. Wang J., Liu R., Jian X. Introduction to Epoxy/Thermoplastic Blends. Handbook of Epoxy Blends. 2017. PP. 429–458. DOI:10.1007/978-3-319-40043-3_15.
10. Рогозин Д.О. Северный полюс будет обустроен и заселен // Российская Федерация сегодня. 2016. №12. С. 36–39.
11. Бузник В.М. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // Сборник трудов конференции Научно-технические проблемы освоения Арктики. Москва. 16 декабря 2014 года. Москва: Федеральное государственное университетское предприятие «Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр «Наука», 2015. С. 275–285. EDN: XDRLAZ.
12. Бузник В.М. Особенности арктического материаловедения // Российские полярные исследования. 2016. №4(26). С. 32–33. EDN: VFTQCC.
13. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Состояние и перспективы арктического материаловедения // Вестник Российской Академии наук. 2017. Т. 87, №9. С. 831–843. DOI:10.7868/S0869587317090122.
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1(34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. Гуняев Г.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. – 2010. Т. 54, №1. С. 5–11. ISBN 0373-0247.
16. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering // Vestnik Rossiiskoi Akademii Nauk. 2012. Vol. 82, N6. PP. 520–530. DOI: 10.1134/S1019331612030069.