

Углепластики на основе модифицированных эпоксидных связующих Carbon fiber reinforced plastics based on the modified epoxy resins

К.А. АТАМАС¹, С.В. ПОЛУНИН¹, И.Ю. ГОРБУНОВА¹,
М.Л. КЕРБЕР¹, Р.А. КОРОХИН², В.В. ШАПОШНИКОВА³

К.А. ATAMAS¹, S.V. POLUNIN¹, I.YU. GORBUNOVA¹,
M.L. KERBER¹, R.A. KOROKHIN², V.V. SHAPOSHNIKOVA³

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук, Москва, Россия

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук, Москва, Россия

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ A.N. Nesmeyanov Institute of Organometallic Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

mcnion@gmail.com

Разработаны углепластики на основе эпоксидных связующих, модифицированных кардовым фталидсодержащим полиариленэфиркетон. Полученные методом мокрой намотки материалы обладают прочностью при сдвиге 40–45 МПа. Модификация связующего термопластом приводит к уменьшению остаточных напряжений в углепластике на 65%. С увеличением содержания термопласта в связующем модуль упругости армированного пластика незначительно снижается.

Ключевые слова: углепластик, кардовый полиариленэфиркетон, прочность при сдвиге, намотка

Carbon fiber reinforced plastics based on epoxy binders modified with card type phthalide-containing polyarylene ether ketone have been developed. The materials obtained by wet winding have a shear strength of 40–45 MPa. Modification of the binder with thermoplastic leads to a 65% reduction in residual stresses in carbon fiber reinforced plastics. With an increase in the thermoplastic content in the binder, the modulus of elasticity of reinforced plastic decreases slightly.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic, cardo polyaryleneetherketone, shear strength, winding

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-58-60

В настоящее время одним из перспективных способов повышения физико-механических свойств эпоксидных полимеров является модификация термопластами. В процессе отверждения в модифицированном связующем происходит фазовый распад ввиду увеличения молекулярной массы эпоксидного олигомера и ухудшения совместимости с термопластичным модификатором. Это приводит к тому, что полимерная матрица армированных пластиков становится гетерогенной. Такая структура способствует повышению трещиностойкости как самого эпоксидного полимера, так и композиционного материала на его основе [1].

В работе [2] при модификации эпоксидного связующего блок-сополимером метилметакрилата и полифениленоксидом (ПФО) получены гетерогенные структуры типа «матрица – дисперсия», согласно данным сканирующей электронной микроскопии. Модификация двадцатью массовыми частями (м.ч.) ПФО приводит к увеличению прочности при растяжении и при изгибе примерно на 40%. Добавление 20 м.ч. блок-сополимера метилметакрилата приводит к повышению ударной вязкости приблизительно в 2 раза по сравнению с немодифицированной системой.

В исследовании [3] установлено, что при разработке углепластиков добавление 10 масс.% полифениленсульфона в эпоксидное связующее приводит к двухфазной структуре «матрица – дисперсия» и к некоторому снижению прочности при растяжении (на 25%), при изгибе (на 10%) образцов эпоксидных полимеров, при этом трещиностойкость углепластика на основе модифицированной матрицы увеличилась на 15%.

В работе [4] исследовали свойства эпоксидного связующего с различным содержанием полисульфона. При концентрации 15 м.ч. термопласта ударная вязкость увеличилась на 20%, а модуль упругости при изгибе – на 45% по сравнению с немодифицированной смесью. Методом динамического механического анализа показано, что модуль накопления и температура стеклования модифици-

рованных образцов при любом количестве термопласта ниже, чем немодифицированного, что можно объяснить снижением степени отверждения эпоксидного олигомера при введении термопласта.

Целью данной работы является разработка углепластиков на основе эпоксидных связующих, модифицированных кардовым фталидсодержащим полиариленэфиркетон.

В работе использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), термопластичный модификатор кардовый полиариленэфиркетон, содержащий фталидную группу (ПАЭК), специально синтезированный в лаборатории полиариленов ИНЭОС РАН. Структурная формула ПАЭК приведена на рис. 1. В работе применяли изометилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГА) (ТУ 2418-399-05842324-2024 ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод») в качестве отвердителя, ускоритель полимеризации 2-метилимидазол (2-МИ, Acros Organics BVBA, Бельгия) и непрерывное углеродное волокно марки UMT49-12K-EP с эпоксисовместимым аппретом на поверхности (АО «ЮМАТЕКС»).

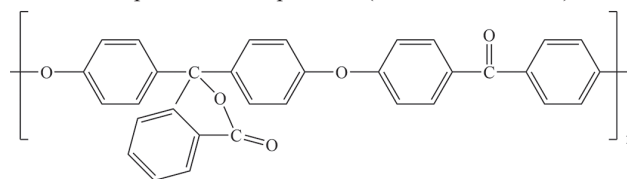


Рис. 1. Структурная формула ПАЭК.

ПАЭК в количестве от 5 до 20 м.ч. смешивали с ЭД-20 (100 м.ч.) в течение 4 часов при температуре 175°C. Затем снижали температуру до 60°C и добавляли изо-МТГА (90 м.ч.) и 2-МИ (0,2 м.ч.). Углепластики получали методом мокрой намотки на кольцевые оправки по схеме, описанной в [5], при температуре 80–90°C. Отверждение проводили в термошкафу по ступенчатому режиму: 90°C – 3 ч, 120°C – 12 ч.

На образцах полученных углепластиков диаметром 160 мм определяли динамический модуль упругости E_d при 25°C на приборе ZFG-2000 (ZORN ZFG, Германия) и рассчитывали по формуле (1) [6]:

$$E_d = \frac{V^2 \cdot \rho \cdot (1 + \mu) \cdot (1 - 2\mu)}{(1 - \mu)}, \quad (1)$$

где E_d – динамический модуль упругости, ГПа; V – скорость распространения волны, Гц; ρ – плотность углепластика, кг/м³; μ – коэффициент Пуассона, принятый равным 0,2. Плотность углепластиков определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ Р 57713-2017 при температуре 25°C на аналитических весах Sartorius Secura 225D (Sartorius Group, Германия).

После единичного пропила кольца углепластиков отклонялись от формы окружности, по величине этой деформации определяли остаточные напряжения в композиционных материалах.

Кольца разрезали также на бруски для определения предела прочности при межслойном сдвиге ламинатов методом короткой балки, основываясь на ГОСТ Р 57745-2017, при температуре 25°C, со скоростью движения подвижной траверсы 100 мм/мин на испытательной машине Instron 3365 (Instron, США). После испытания на сдвиг разрушенные образцы исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе Olympus DSX 1000 (Olympus Corporation, Япония).

На рис. 2 представлена зависимость E_d углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

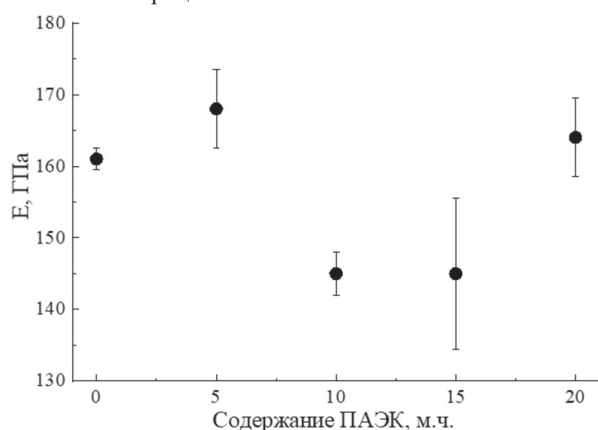


Рис. 2. Зависимость динамического модуля упругости углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

Снижение модуля в образцах, содержащих 10 и 15 м.ч. ПАЭК, на 10% по сравнению с композитом на основе немодифицированной смолы, вероятно, связано со снижением предельной степени отверждения эпоксидангидридной матрицы в присутствии термопластичного модификатора и повышением пористости самого армированного пластика. Дальнейший рост модуля при увеличении содержания ПАЭК до 20 м.ч. можно объяснить более высоким значением модуля упругости самого модификатора по сравнению с немодифицированным эпоксидангидридным полимером.

Далее, зная модуль упругости и плотность образца, определяли остаточные напряжения по величине деформации колец углепластиков после пропила по формуле (2) [7]:

$$\sigma_{окр} = \frac{E \cdot (r - r_0) \cdot \Delta h}{2 \cdot \pi \cdot r_0^2}, \quad (2)$$

где $\sigma_{окр}$ – остаточные напряжения, МПа; E – модуль упругости, ГПа; r – текущий радиус кольца, мм; r_0 – средний радиус кольца, мм; Δh – величина деформации колец, мм.

На рис. 3 представлена зависимость остаточных напряжений в углепластиках от содержания ПАЭК в матрице.

Как видно из графика, остаточные напряжения в углепластиках снижаются с увеличением содержания ПАЭК в эпоксидной матрице. Вероятно, это связано с увеличением доли неотвержденного эпоксидного олигомера в образцах при увеличении содержания термопласта [8]. Для образца, содержащего в матрице ПАЭК в количестве 20 м.ч., остаточные напряжения снижаются на 50% по сравнению с углепластиком на основе немодифицированного связующего. Снижение остаточных напряжений является несомненным преимуществом, поскольку в этом случае следует ожидать повышения долговечности материала.

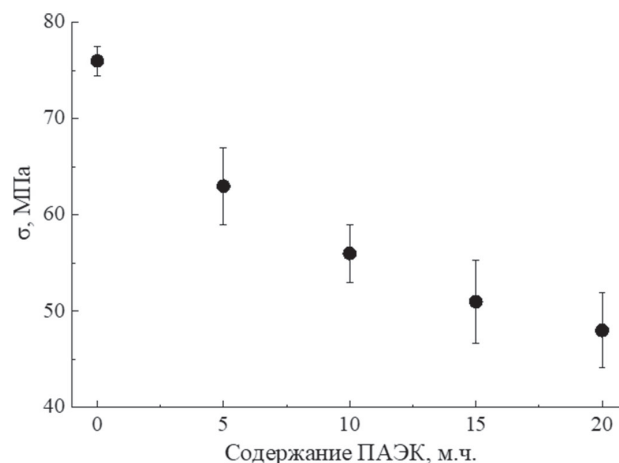


Рис. 3. Зависимость остаточных напряжений в углепластиках от содержания ПАЭК в матрице.

На рис. 4 представлена зависимость прочности при сдвиге углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

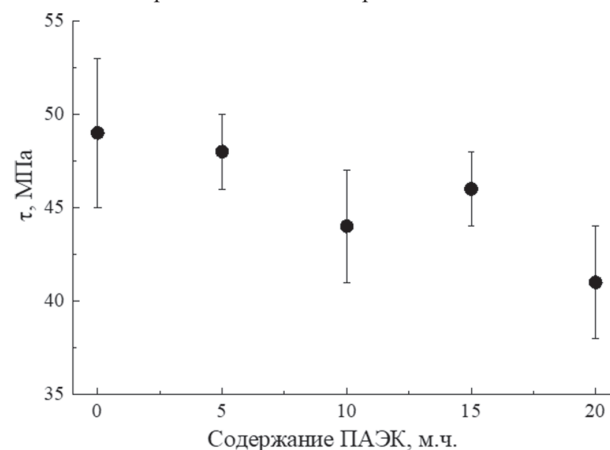


Рис. 4. Зависимость прочности при сдвиге углепластиков от содержания ПАЭК в матрице.

Уменьшение прочности при сдвиге при увеличении содержания ПАЭК в матрице вызвано, вероятно, большей вязкостью модифицированных связующих, т.к. это может ухудшать пропитку волокна, снижать адгезию на границе раздела матрица – волокно и увеличивать пористость углепластика. Именно эта область является уязвимой в слоистых армированных пластиках при механическом воздействии. Наибольшее снижение прочности при сдвиге на 15% по сравнению с углепластиком на основе немодифицированного связующего обнаружено для образца, содержащего 20 м.ч. ПАЭК.

На рис. 5 представлены микрофотографии углепластиков после испытания на сдвиг с полимерными матрицами различного состава.

На микрофотографиях (рис. 5) видны трещины в композиционных материалах после разрушения. Также с увеличением содержания ПАЭК в матрице в углепластиках наблюдается всё больше дискретных волокон, что свидетельствует о вырыве волокон из полимерной матрицы в процессе межслоевого сдвига. Вырыв волокон является одним из механизмов разрушения армированных пластиков. Вероятно, в модифицированных образцах этот механизм наблюдается из-за снижения адгезионной прочности на границе волокно – матрица, т.к. с увеличением содержания модификатора изменяется физическая структура эпоксидного полимера на границе раздела, а адгезия термопластов к углеродному волокну ниже, чем у эпоксидных полимеров [9].

Выводы

Впервые были разработаны углепластики на основе эпоксидной смолы, модифицированной кардовым фталидсодержащим полиариленаэфиркетонном. Показано, что введение термопласта приводит к снижению остаточных напряжений в углепластиках до 65%. Показано, что при содержании ПАЭК в количестве от 5 до 10 массовых частей углепластики характеризуются прочностью при сдвиге около 45 МПа. Методом оптической микроскопии установлено,

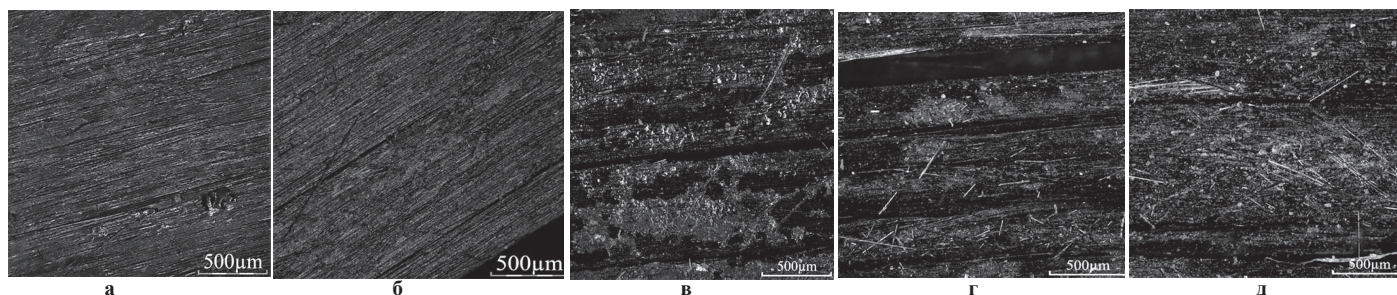


Рис. 5. Микрофотографии углепластиков с различным содержанием ПАЭК: а – 0 м. ч.; б – 5 м. ч.; в – 10 м. ч.; г – 15 м. ч.; д – 20 м.ч.

что углепластики на основе модифицированного эпоксидного связующего разрушаются посредством вырыва армирующего волокна из полимерной матрицы.

Синтез кардового полиарилэнэфиркетона осуществлен в рамках Государственного задания №075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Изготовление углепластиков и определение физико-механических характеристик осуществлены в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (рег. №125012200641-2).

Литература

1. Parameswaranpillai J., Hameed N., Pionteck J., Woo E. Handbook of Epoxy Blends. Cham.: Springer. 2017. 1121 p. DOI: 10.1007/978-3-319-18158-5 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-18158-5>.
2. Li H., Zhao L., Su K., Feng H., Wang D. et al. A comparative study on the rheological, thermal, and mechanical performance of epoxy resin modified with thermoplastics // Journal of Adhesion Science and Technology. 2020. Vol. 35. N13. PP. 1393–1403. DOI: 10.1080/01694243.2020.1849982.
3. Кутовая И.В., Алексанова А.А., Эрдни-Горяев Э.М., Липатов Я.В., Афанасьева Е.С. и др. Повышение трещиностойкости углепластиков введением термопластичной фазы в эпоксидную матрицу // Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. №4. С. 403–412. DOI: 10.31857/S0044461823040114.
4. Sun Z., Xu L., Chen Z., Wang Y., Tusiime R. et al. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone // Polymers. 2019. Vol. 11. N3. PP. 461–478. DOI: 10.3390/polym11030461.
5. Solodilov V.I., Bazhenov 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. Vol. 39. PP. 407–414. DOI:10.1023/B:MOCM.0000003291.33589.df.
6. De Araujo Thomaz W., Miyaji D. Y., Possan E. Comparative study of dynamic and static Young's modulus of concrete containing basaltic aggregates // Case Studies in Construction Materials. 2021. Vol. 15. P. e00645. DOI: 10.1016/J.CSCM.2021.E00645.
7. Бабаевский П. Г. и др. Термопласты конструкционного назначения /под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1975. 240 с.
8. Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Атамас К.А., Константинова Д.А., Алешина В.Х. и др. Вязкоупругие свойства модифицированных эпоксидных полимеров и углепластиков на их основе // Химическая промышленность сегодня. 2024. №5. С. 74 – 80. EDN: DRGRLV.
9. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: учеб. пособие. 6-е изд. / под ред. академика А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2024. 712 с. ISBN: 978-5-91844-136-5.