

Формирование структуры временно пластифицированной матрицы полимерных композиционных материалов с регулируемой деформативностью для трансформируемых конструкций

Structure formation of a temporarily plasticized matrix of polymer composite materials with adjustable deformability for transformable structures

Е.Ю. ТРУСОВА, Н.А. КОЗЛОВ, П.Г. БАБАЕВСКИЙ

E.Y. TRUSOVA, N.A. KOZLOV, P.G. BABAYEVSKY

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Moscow Aviation Institute (National Research University)

trusovaeyu@mai.ru

Установлено, что при выбранном типе, составе и реологическом состоянии amino-эпоксидного редкосетчатого сополимера, равновесно набухшего в ангидридо-эпоксидном временном пластификаторе, определяющую роль в обеспечении начальной эластичности и конечной деформационной теплостойкости таких систем играет формирование исходной полимерной сетки первичного полимера, обеспечивающее при совмещении с временным пластификатором минимально низкую T_g . Дополнительное формирование сетчатой структуры первичного полимера и взаимопроникающей с ней сетки, образующейся в процессе отверждения временного пластификатора, обеспечивает требуемую T_g отвержденной композиции в целом, пропорциональную массовой доле компонентов и густоте сеток. Процессы макрофазного разделения при отверждении временного пластификатора и, соответственно, регулирование фазовой морфологии отвержденных композиций, ограничиваются сформированной сеткой исходного редкосетчатого полимера.

Ключевые слова: amino-эпоксидный сополимер, ангидридо-эпоксидный временный пластификатор, сетчатая структура, взаимопроникающие сетки, макрофазное разделение

It is established that with the selected type and composition of the amino-epoxy copolymer, which is equilibrium swollen in the anhydride-epoxy temporary plasticizer, the decisive role in ensuring the initial elasticity and final deformation heat resistance of such systems plays the formation of the initial polymer network of the primary polymer, which, when combined with a temporary modifier, provides of a minimum low T_g . The additional formation of the network structure of the primary polymer and the network interpenetrating with it, which is formed during the curing of the temporary plasticizer, provides the required T_g of the cured composition as a whole, proportional to the mass fraction of components and the density of the networks. The processes of macrophase separation during curing of a temporary plasticizer and, accordingly, the regulation of the phase morphology of the cured compositions are limited by the formed network of the initial polymer.

Keywords: amino-epoxy copolymer, anhydride-epoxy temporary plasticizer, mesh structure, interpenetrating networks, macrophase separation

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-8-11

Введение

При создании трансформируемых оболочковых конструкций, в частности, космических модулей, перспективным является использование тонкослойных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе армирующей ткани и полимерной матрицы, способной изменять реологическое состояние и деформативность на стадиях укладки, разворачивания и эксплуатации конструкции [1–3]. На первых двух стадиях матрица ПКМ должна иметь редко-сетчатую структуру и находиться в высокоэластическом состоянии, обеспечивая высокую обратимую деформативность материала и отсутствие слипаемости его слоев. После разворачивания конструкции для фиксирования ее формы и обеспечения несущей способности в рабочем состоянии матрица должна перейти в жесткое (стеклообразное) состояние под воздействием факторов космического пространства или внутреннего нагрева, обеспечивая требуемую деформационную теплостойкость. Этого можно добиться пластификацией исходной матрицы летучим или реакционно-способным компонентом, обеспечивающим ее временную эластичность и повышение жесткости при удалении или отверждении пластификатора [4–5]. Отверждающийся временный пластификатор обладает существенными преимуществами по сравнению с летучим, требующим герметизации на стадиях хранения и доставки и загрязняющий окружающее пространство и конструкцию после ее разворачивания в процессе ужесточения материала [4].

Для получения временно пластифицируемой и химически ужесточаемой матрицы ПКМ в качестве как исходных, так и модифицирующих компонентов наиболее эффективным является использование эпоксидных композиций. Эпоксидные композиции отверждаются без выделения побочных продуктов и имеют широкие возможности выбора составов для целенаправленного регулирования свойств матриц и ПКМ на их основе на всех стадиях производства и эксплуатации трансформируемых конструкций. В данной работе приведены результаты систематических исследований структурных и реологических превращений amino-эпоксидного редкосетчатого полимера, временно пластифицируемого ангидридо-эпоксидной композицией, в процессе совмещения компонентов и их отверждения.

Методы и объекты и исследований

Методы исследований:

- 1) Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC Mettler-Toledo) и сочетание термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (TG/DSC LabsysSetaram) для исследования процессов отверждения и температурных переходов.
- 2) Равновесное набухание в парах ацетона для определения густоты полимерных сеток и экстрагирование ацетоном растворимой фракции для контроля степени отверждения [6–7].
- 3) Метод прямого крутильного маятника с образцом в виде нити, пропитанной исследуемой композицией (метод ТВА) для исследования кинетики отверждения и температуры стеклования (T_g) [6–7].

4) Оптическая интерферометрия (микроинтерферометр ОДА-2) для определения совместимости компонентов [8].

5) Просвечивающая электронная микроскопия с использованием углеродных реплик (электронный микроскоп EM-301 Philips) для исследования фазовой морфологии отвержденных композиций [9].

Объекты исследований:

1. Амино-эпоксидный сетчатый сополимер на основе смеси эпоксидной смолы ЭД-20 (65 масс.%) и диглицидилового эфира диэтиленгликоля ДЭГ-1 (29 масс.%), отвержденной полиэтиленполиаминном ПЭПА (6 масс. %) в течение двадцати четырех часов при комнатной температуре и трех часов при $T = 110^{\circ}\text{C}$. Состав исходной композиции и режим ее отверждения оптимизировали с точки зрения способности растворять временный пластификатор и переходить в высокоэластическое состояние, экспериментально определяя T_c в исходном и отвержденном состояниях методами ДСК и ТВА, тепловой эффект и энергию активации отверждения – методом ДСК, а также молекулярную массу цепей между узлами сетки и содержание растворимой фракции в отвержденных композициях – по равновесному набуханию в парах ацетона и экстракции ацетоном соответственно [10].

2. Временный пластификатор на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (30 масс.%), отвердителя изо-метил-тетрагидрофталевого ангидрида и-МТГФА (70 масс.%) и ускорителя отверждения 2-этил-4-метилимидазола ЭМИ (0,3 масс.ч. на 100 ч. ангидридо-эпоксидной композиции). Выбор оптимального состава и режима отверждения временного пластификатора (с точки зрения обеспечения жизнеспособности в процессе хранения и скорости отверждения при ужесточении) был основан на систематических исследованиях зависимости кинетики отверждения от температуры и содержания катализатора ЭМИ с использованием методов ТВА в изотермических условиях, а также DSC MettlerToledo и TG/DSC LabsysSetaram при нагревании с заданной скоростью (2–10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. [11]. Этими методами были определены также T_c композиций в исходном и отвержденном состояниях, тепловой эффект и энергия активации отверждения, а также потеря массы в процессе отверждения.

Характеристики объектов исследований обобщены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики амино-эпоксидной и ангидрид-эпоксидной композиций в исходном и отвержденном состояниях и процессов их отверждения.

Показатель	Амино-эпоксидная композиция	Ангидридо-эпоксидная композиция
T_c , исх/отв (ДСК, 10 град/мин), $^{\circ}\text{C}$	-37,7/-14,5	-49/+96
T_c , отв (ТВА, частота 1 Гц), $^{\circ}\text{C}$	-10,0	+105
Тепловой эффект отверждения, ΔH , Дж/г	147,0	124,3
Энергия активации отверждения, ΔE , кДж/моль	82,0	108,0
Молекулярная масса цепей между узлами сетки в отвержденной композиции, M_c	300	–
Содержание растворимой в ацетоне фракции в отвержденной композиции, масс.%	18,0	11,0
Потеря массы в процессе отверждения, %	–	3,0

Результаты и их обсуждение

Совмещение редкосетчатого амино-эпоксидного полимера и временного пластификатора

Экспериментально количество поглощенной амино-эпоксидным сополимером ангидридо-эпоксидной композиции определяли по взвешиванию образцов пленок до и после выдержки в пластификаторе при комнатной температуре в течение трех суток до достижения предельного значения сорбции, равного 15 масс.% (рис.1).

Расчетное значение равновесной растворимости исходной ангидридо-эпоксидной композиции в амино-эпоксидном редкосетчатом сополимере, определенное с использованием метода групповых вкладов и уравнений Флори-Ренера и Гильдебранта, равно 20 масс.% [10, 13].

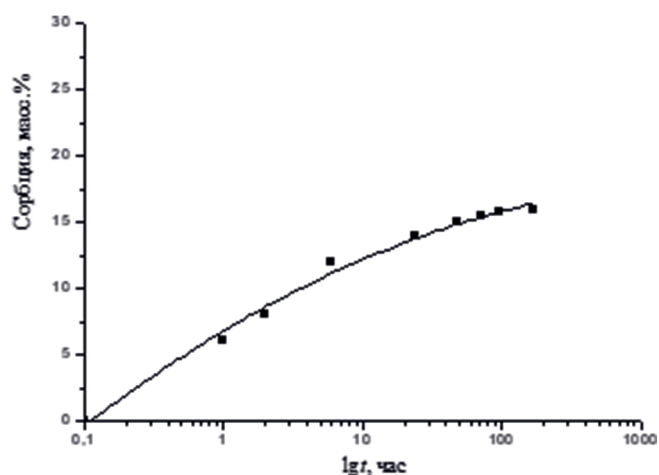


Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения реакционно-способного пластификатора амино-эпоксидным редкосетчатым сополимером.

Полученные интерференционным микрометодом интерферограммы зоны контакта ангидридо-эпоксидного временного пластификатора и редкосетчатого амино-эпоксидного сополимера, исходного и предварительно выдержанного в пластификаторе (рис. 2 а и б соответственно) при температуре, близкой к комнатной, не имеют диффузионной зоны и дополнительных фазовых выделений и границ вблизи зоны контакта, что свидетельствует о гомогенном набухании полимера в пластификаторе и отсутствии экстракции компонентов сополимера пластификатором.

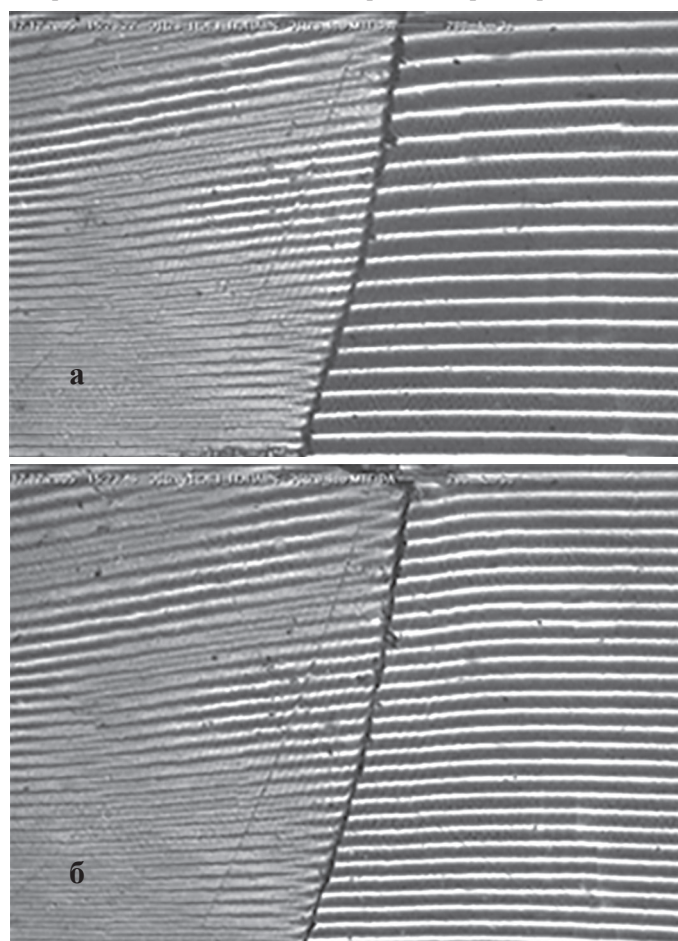


Рис. 2. Интерферограммы зоны контакта, выдержанной при температуре 30 $^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин, временного пластификатора (справа) и амино-эпоксидного сополимера (слева) – исходного (а) и предварительно набухшего в пластификаторе (б).

Формирование молекулярной и фазовой структуры в процессе отверждения пластифицированного амино-эпоксидного сополимера

Отверждение временно пластифицированного редкосетчатого амино-эпоксидного сополимера исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием прибора

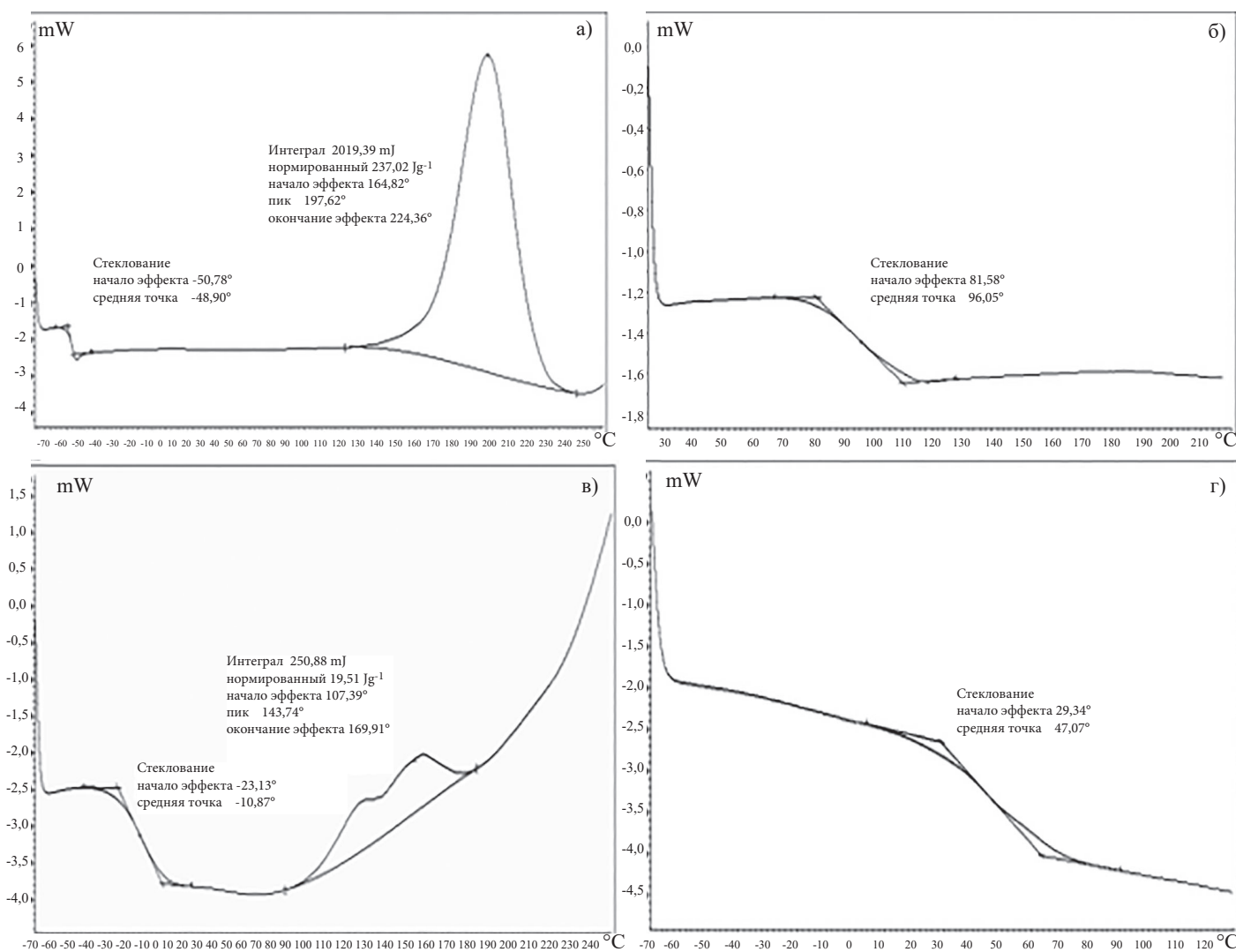


Рис. 3. ДСК-термограммы первого (а, в) и повторного (б, г) циклов испытания ангидридо-эпоксидной композиции (а, б) и редкосетчатого amino-эпоксидного сополимера, пластифицированного этой композицией (в, г), при скорости нагрева 10 град/мин.

DSC MettlerToledo. Для сравнения исследовали также отверждение временного пластификатора. На рис. 3 приведены ДСК-термограммы, полученные при первом (а, в) и повторном (б, г) циклах испытания пластификатора и пластифицированного полимера.

В низкотемпературной области ДСК-термограмм первого цикла испытания временного пластификатора и пластифицированной системы (рис. 3 а, в) четко проявляется одна область стеклования при температуре порядка -50°C и -11°C соответственно. Это подтверждает гомогенность пластифицированной системы и сохранение ее в высокоэластическом состоянии до достаточно низких температур. В высокотемпературной области этих термограмм основной экзотермический пик начинается при температуре выше 170°C и соответствует формированию сетки ангидридо-эпоксидного сополимера на основе сложно-эфирных связей. Перед началом этого пика на термограмме пластифицированной системы при температуре ниже 170°C наблюдаются два небольших экзотермических пика (рис. 3в) с суммарным тепловым эффектом $\Delta H = 19,0$ Дж/г, температуры максимумов которых равны 110 и 145°C соответственно. Эти пики, вероятнее всего, обусловлены реакциями доотверждения amino-эпоксидного редкосетчатого сополимера и его непосредственного взаимодействия с компонентами пластификатора с участием эпоксидных, аминных и ангидридных групп с образованием сложного сочетания взаимопроникающих сеток amino-эпоксидного сополимера с основным типом гидрокси-аминных связей и ангидридо-эпоксидного пластификатора со сложно-эфирными связями.

На ДСК-термограммах повторного цикла испытания после отверждения временного пластификатора и пластифицированной системы (рис. 3 б, г) четко проявляется одна широкая область стеклования при температуре порядка 96 и 47°C соответственно. Это подтверждает макрогомогенность отвержденной временно

пластифицированной системы и переход ее в жесткое стеклообразное состояние при нормальной температуре. Очевидно, что макрофазовому разделению в таких системах препятствует предварительно сформированная полимерная сетка первичного, в данном случае amino-эпоксидного, компонента.

Тщательное исследование температурных переходов методом ДСК (рис. 4) во временно пластифицированной системе, отвержденной по выбранному изотермическому режиму с нагреванием до 160°C со скоростью 10 град/мин и выдержкой при этой температуре в течение 1 часа, а также ее фазовой морфологии с помощью просвечивающей электронной микроскопии показывает, что данная система является микрогетерофазной с непрерывной фазой amino-эпоксидной и ангидридо-эпоксидной взаимопроникающих сеток и микрофазными выделениями отдельных непрореагировавших или не связанных с полимерными сетками компонентов временного пластификатора [13].

Температура стеклования микрофазных выделений лежит в области -2°C (рис. 4а), а их размеры – порядка 200 нм (рис. 4б). Непрерывная фаза взаимопроникающей сетки имеет T_c порядка 41°C и типичную для отвержденных эпоксидных композиций глобулярную структуру с размером глобул меньше 100 нм (рис. 4в). При этом рассчитанная по простому правилу аддитивности T_c отвержденной временно-пластифицированной системы по T_c отдельно отвержденных компонентов – amino-эпоксидного сополимера и отвержденного временного пластификатора ($-14,5^{\circ}\text{C}$ и 96°C соответственно) и их массовым долям равна примерно $+2-3^{\circ}\text{C}$, что существенно ниже экспериментально определенной. Неаддитивность T_c отвержденной бинарной системы свидетельствует о значительной роли, которую играют в таких системах при их отверждении дополнительные реакции формирования полимерных сеток.

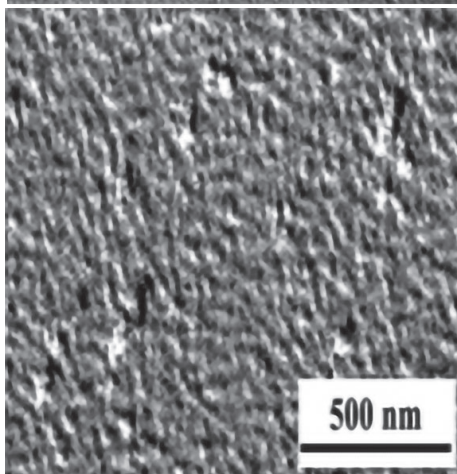
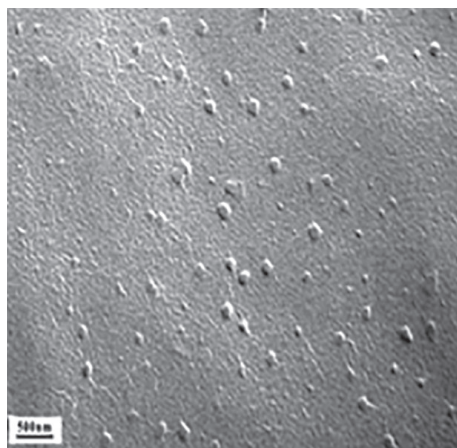
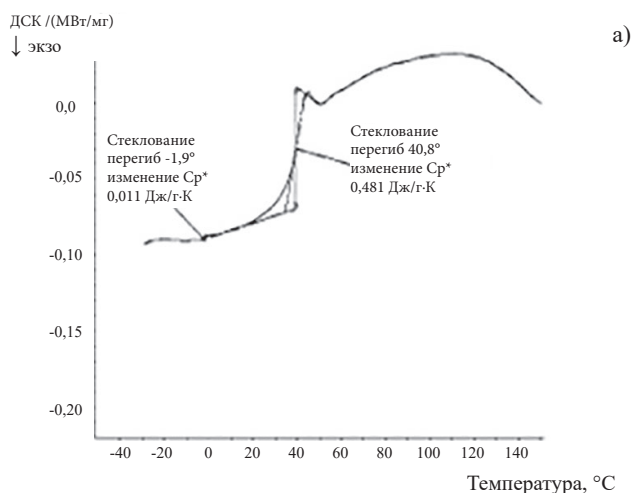


Рис. 4. Низкотемпературная область ДСК-термограммы (а) и электронные микрофотографии реплик с поверхности скола при различном увеличении (б, в) композиции amino-эпоксидного сополимера и ангидридо-эпоксидного пластификатора, отвержденной при нагревании до $T = 160^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин и выдержке в течение 1 часа при этой температуре.

Заключение

Систематические исследования бинарной системы «амино-эпоксидный редкосетчатый сополимер и ангидридо-эпоксидный реакционно-способный пластификатор» при заданном их составе и реологическом состоянии до и после отверждения отдельно и при взаимном совмещении показали широкие возможности направленного

регулирования деформативности таких систем и их перспективность в качестве матриц тонкослойных полимерных композиционных материалов для трансформируемых конструкций с термомеханическим ужесточением. При выбранном типе и составе исходных композиций определяющую роль в обеспечении начальной эластичности и конечной деформационной теплостойкости таких матриц играет формирование исходной полимерной сетки первичного полимера, обеспечивающее при совмещении с временным пластификатором минимально низкую T_c . Дополнительное формирование сетчатой структуры первичного полимера и взаимопроникающей с ней сетки, образующейся в процессе отверждения временного пластификатора, обеспечивает требуемую T_c отвержденной композиции в целом, пропорциональную массовой доле компонентов и густоте сеток. Процессы макрофазного разделения при отверждении временного пластификатора и, соответственно, регулирование фазовой морфологии отвержденных композиций ограничиваются сформированной сеткой исходного редкосетчатого полимера.

Литература

1. Хамиц И.И., Филиппов И.М., Бурлыков Л.С., Медведев Н.Г., Чернецова А.А., Зарубин В.С., Фельдштейн В.А., Буслов Е.П., Ли А.А., Горбунов Ю.В. Трансформируемые крупногабаритные конструкции для перспективных пилотируемых комплексов // Космическая техника и технологии. 2016. №2(13). С. 23–33.
2. Bernasconi M.C. Going Elsewhere – Adapting Structures for Use in Space through Rigidizing Materials// International Conference On Adaptable Building Structures. Eindhoven [The Netherlands], 03–05 July, 2006.
3. Sarles S., Leo D. Active rigidization of carbon-fiber reinforced polymer composites for ultra-lightweight space structures, Proceedings of the SPIE 6173, 2006.
4. Бабаевский П.Г., Козлов Н.А., Трусова Е.Ю. Однослойный самоужесточающийся в вакууме композиционный материал на основе редкосетчатого поливинилового спирта. Научные труды МАТИ. Вып. 8 (30) – М.: ИЦ МАТИ, 2005, с. 4–8.
5. Бабаевский П.Г., Козлов Н.А., Трусова Е.Ю., Солдатова Е.Н. Ужесточающийся однослойный полимерный композиционный материал на основе редкосетчатой эпоксидной матрицы и реакционноспособного пластификатора. Новые материалы и технологии МТМ-2012 Материалы Всероссийской научно-технической конференции. 20–22 ноября 2012 г., с. 104–105.
6. Практикум по полимерному материаловедению. Под ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия, 1980. 256 с.
7. Babayevsky, P.G. and Gilham, J.K. Dynamic mechanical analysis of epoxy/aromatic reactions, Journal of Applied Polymer Science, 1973, Vol. 17, pp: 2067–2076.
8. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр «ОДА-2». Методическое пособие. – М.: ИФХ РАН. – 1996. – 34 с.
9. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – М.: Мир, 1972. – 300 с.
10. Бабаевский П.Г., Козлов Н.А., Трусова Е.Ю., Бобкова А.Д. Влияние молекулярной структуры сетчатого эпоксидного полимера на его набухание во временном пластификаторе. Научные труды МАТИ. Вып. 11 (83) – М.: ИЦ МАТИ, 2006, с. 48–51.
11. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Стрельников В.Н. Отверждение эпокси-ангидридных композиций в присутствии имидазолов/ Журнал прикладной химии, т. 83, вып. 8, 2010, с. 1303–1307.
12. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия, 1976. 416 с.
13. Бабаевский П.Г., Бухаров С.В. Формирование структуры отверждающихся композиций. М.: МАТИ, 1993. – 100 с.