

Исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами**Investigation of the properties of epoxy polymers modified with thermoplastics**

*С.В. ПОЛУНИН¹, И.Ю. ГОРБУНОВА¹, М.Л. КЕРБЕР¹,
Н.И. ЛУКАШОВ¹, И.Е. МЖАЧИХ¹, И.А. КРЮЧКОВ²*

*S.V. POLUNIN¹, I.YU. GORBUNOVA¹, M.L. KERBER¹, N.I. LUKASHOV¹,
I.E. MZHACHIKH¹, I.A. KRYUCHKOV²*

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Москва, Россия

² Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова» (ВНИИА им. Н.Л. Духова), Москва, Россия

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Mendeleev University of Chemical Technology), Moscow, Russia

² Federal State Unitary Enterprise Dukhov Automatics Research Institute (VNIIA), Moscow, Russia
giy161@yandex.ru

Исследованы свойства эпоксидных полимеров, модифицированных полисульфонами и полиэфирсульфонами, методом динамического механического анализа и dilatometрии. Модифицированные системы имеют пониженный модуль упругости, что связано со снижением конечной степени отверждения в присутствии термопластов. Полученные системы эпоксидная смола – термопласт имеют относительно высокую температуру стеклования и повышенный уровень остаточных напряжений по сравнению с отвержденной ЭД-20.

Ключевые слова: эпоксидная смола, термопласты, динамический механический анализ, dilatometрия, коэффициент линейного термического расширения

The properties of epoxy polymers modified with polysulfones and polyethersulfones have been studied by dynamic mechanical analysis and dilatometry. Modified systems have a reduced modulus of elasticity, which is probably due to a decrease in the final degree of cure in presence of the thermoplastics. The resulting epoxy resin-thermoplastic systems have a relatively high glass transition temperature and a higher level of residual stresses compared to neat cured ED-20.

Keywords: epoxy resin, thermoplastics, dynamic mechanical analysis, dilatometry, coefficient of linear thermal expansion

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-14-16

Эпоксидные смолы часто модифицируют термопластами, такими как полисульфоны, с целью улучшения свойств, например, повышения температуры стеклования полученных материалов, что значительно расширяет применение изделий на основе эпоксидных смол в различных конструкциях [1]. Влияние термопластичного модификатора на температуру стеклования отвержденной эпоксидной смолы неоднозначно и зависит от особенностей протекания процесса отверждения [2]. Если термопластичный модификатор выделяется в процессе отверждения в отдельную фазу и при этом имеет меньшую температуру стеклования, чем чистая отвержденная смола, то это приводит к снижению теплостойкости конечного изделия [3]. Возможен вариант, когда система эпоксидная смола – термопласт остается гомогенной даже после отверждения, тогда теплостойкость такой системы может повышаться ввиду повышенной температуры стеклования самого термопластичного модификатора [4].

Целью данной работы является исследование свойств эпоксидных полимеров, модифицированных полисульфонами.

В работе использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20, термопластичные модификаторы: полисульфон марки ПСК-1, кардовый сополимер полисульфона марки ПСФФ-70К, полиэфирсульфоны марок Ultrason E 2010 (ПЭС_{гр.}) и Ultrason E 2020 P SR (ПЭС_{п.}). Термопластичные модификаторы в количестве 15 массовых частей (м.ч.) смешивали с эпоксидным олигомером (100 м.ч.) в течение 2 часов, затем к полученным связующим добавляли отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) в количестве

30 (м.ч.) на 100 м.ч. ЭД-20, отверждение проводили при 180°C в течение 8 ч.

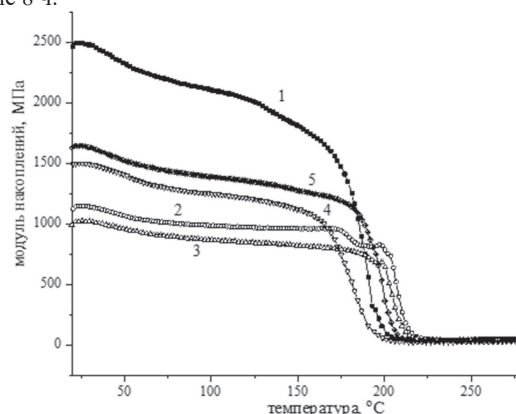


Рис. 1. Зависимость модуля накопления от температуры: 1 – ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 – ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 – ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 4 – ЭД-20 + ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 – ЭД-20+ПЭС_{п.}(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).

Исследовали свойства полученных модифицированных эпоксидных полимеров методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе NETZSCH DMA Gabo Eplexor при скорости нагрева 2°C/мин, частоте 1 Гц по трехточечной схеме нагружения, а также методом dilatometрии на приборе DIL 402 Expedis со скоростью нагрева 3°C/мин.

На рис. 1 представлены зависимости изменения модуля накопления от температуры, полученные методом ДМА.

Модуль накопления в системах ЭД-20 с термопластами снижается относительно чистой отвержденной эпоксидной смолы, что, вероятно, связано с пониженным модулем упругости самих термопластичных модификаторов и снижением предельной степени отверждения эпоксидной смолы связующего ввиду замедления процесса отверждения в присутствии термопластов в реакционной системе. Более подробную информацию может дать модуль накопления выше температуры стеклования, тогда его следует называть модулем высокоэластичности. На рис. 2 показана зависимость модуля высокоэластичности от температуры.

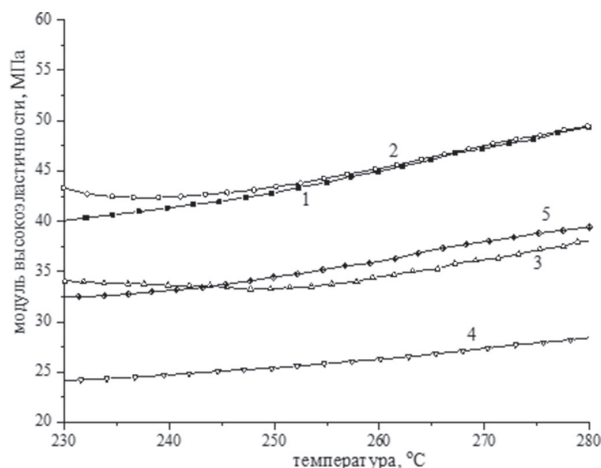


Рис. 2. Зависимость модуля высокоэластичности от температуры: 1 – ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 – ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 – ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 4 – ЭД-20+ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 – ЭД-20+ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).

Повышение его значений во всех исследуемых системах свидетельствует о доотверждении полученных образцов, а, поскольку модуль высокоэластичности связан с плотностью сшивки соотношением (1), то в действительности плотность сшивки снижается во всех исследуемых модифицированных системах, кроме образца, содержащего ПСК-1 (кривая 2).

$$G'_{\infty} = \rho RT/M_0, \quad (1)$$

где G'_{∞} – модуль высокоэластичности, ρ – плотность сшивки, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, M_0 – молекулярная масса между сшивками,

На рис. 3 изображены зависимости тангенса угла механических потерь от температуры.

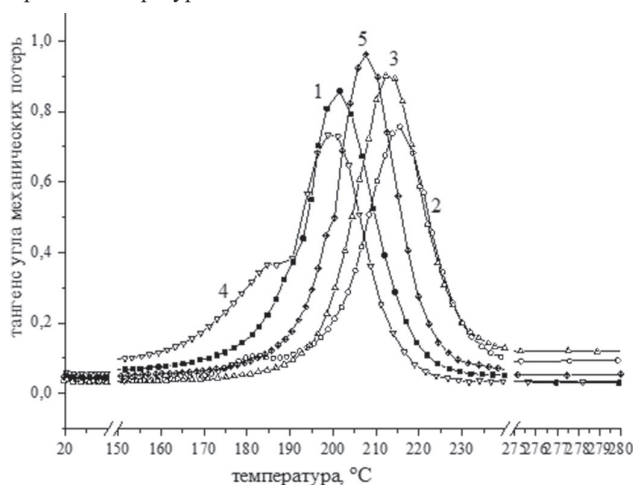


Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры: 1 – ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 – ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 – ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 4 – ЭД-20 + ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 – ЭД-20 + ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).

На графике видно, что системы с ПСК-1 (кривая 2) и с гранулированным ПЭС (кривая 4) имеют две температуры стеклования, что свидетельствует о разделении фаз в процессе отвер-

ждения. Первую температуру стеклования следует отнести к фазе термопласта, содержащего реактопласт, а вторую температуру стеклования – к фазе реактопласта, содержащего термопласт, ввиду чего вторая температура стеклования ($T_{ст.2}$) у системы с ПСК-1 повышается (табл. 1). Первая температура стеклования ($T_{ст.1}$) снижается в системе с ПЭС, по-видимому, из-за того, что эпоксидная смола оказывает на ПЭС пластифицирующее действие. В системах с одной температурой стеклования температура стеклования увеличивается по сравнению с чистой отвержденной ЭД-20.

В работе определяли максимальную высоту пика тангенса угла механических потерь ($\tan\delta_{max}$) и ширину середины пика (ΔT). Пик тангенса характеризует подвижность системы в высокоэластическом состоянии, и в системах, содержащих ПЭС и ПСК-1, оказывается ниже, чем у ЭД-20, что, вероятно, связано с жесткостью самих термопластов в высокоэластическом состоянии. Ширина середины пика в исследованных образцах изменяется незначительно и качественно указывает на релаксационную микронеоднородность диссипативного процесса стеклования [5]. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что все термопластичные модификаторы и отвердитель распределены в эпоксидной смоле равномерно.

При проведении дилатометрического анализа (ДЛТА) фиксировали изменение относительной деформации от температуры, как показано на рис. 4.

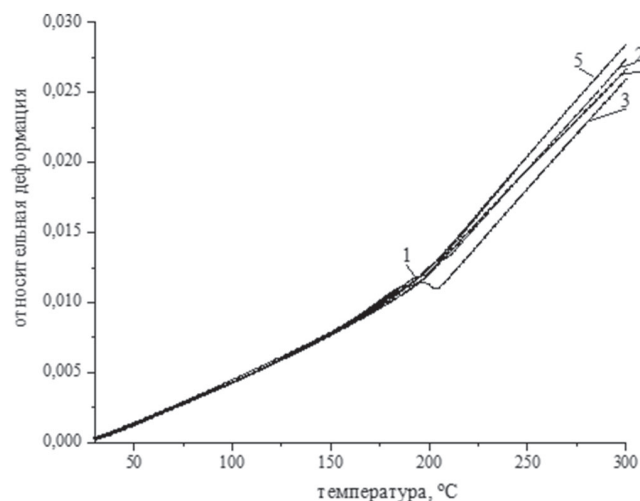


Рис. 4. Зависимость относительной деформации от температуры: 1 – ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 – ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 – ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 4 – ЭД-20+ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 – ЭД-20 + ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).

По полученным кривым определяли среднюю температуру стеклования исследуемых систем в точке пересечения касательных, проведенных к прямолинейным участкам. Если от относительной деформации взять первую производную по температуре, то получится коэффициент линейного термического расширения (КЛТР), зависимость которого от температуры представлена на рис. 5.

Таблица 1. Результаты динамического механического анализа.

Образец	$T_{ст.1}$, °C	$T_{ст.2}$, °C	ΔT , °C	G'_{∞} , МПа	$\tan\delta_{max}$
ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.)	–	201,5	17,8	44,4	0,858
ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	181,2	215,5	18,1	44,7	0,756
ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	–	212,2	18,7	34,4	0,900
ЭД-20 + ПЭС(гр.) (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	184,0	199,0	16,7	26,3	0,733
ЭД-20 + ПЭС(п.) (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	–	207,5	15,8	35,8	0,961

При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние кривая КЛТР должна резко изменять высоту, и по точке перегиба определяется средняя температура стеклования системы. На практике КЛТР в точке около температуры стеклования резко

снижается в виду релаксации внутренних напряжений в образцах после отверждения [6], причем в системах с термопластами это снижение более выражено по сравнению с чистой отвержденной ЭД-20. Вероятно, в присутствии термопласта повышается уровень остаточных напряжений в образцах, вызванных реакцией отверждения.

На рис. 6 показано, что при повторном нагревании, например, в системе с порошковым ПЭС, резкое снижение КЛТР, вызванное релаксацией, исчезает.

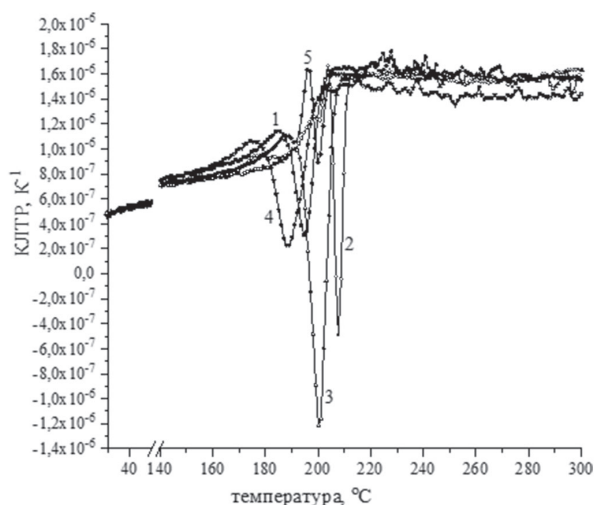


Рис. 5. Зависимость коэффициента линейного термического расширения от температуры: 1 – ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.); 2 – ЭД-20 + ПСК-1 (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 3 – ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 4 – ЭД-20 + ПЭС_{гр.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.); 5 – ЭД-20 + ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.).

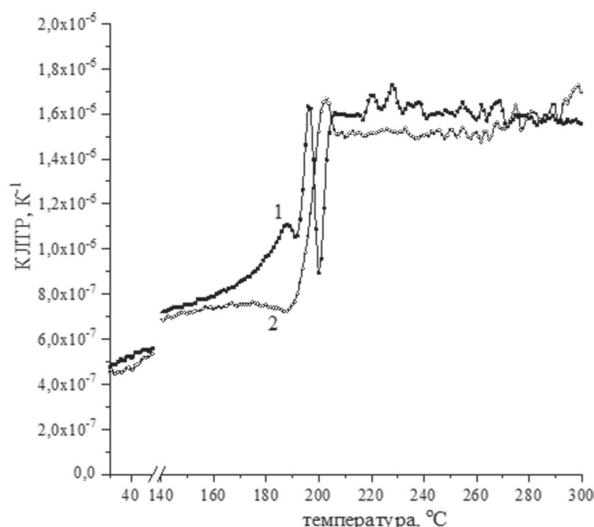


Рис. 6. Зависимость коэффициента линейного термического расширения от температуры для системы ЭД-20 + ПЭС_{п.} (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.): 1 – первичное испытание; 2 – повторное испытание.

Релаксация внутренних напряжений, возникающая в процессе отверждения, важна в технологии получения и переработки композиционных материалов, особенно при применении полимерных композитов в интегральных конструкциях ввиду того, что КЛТР у полимеров и у армирующих наполнителей может различаться на несколько порядков.

Данные по температуре стеклования, полученные dilatометрией, хорошо коррелируют с данными ДМА (табл. 2).

Таблица 2. Результаты dilatометрического анализа.

Образец	$T_{ДЛТА}, ^\circ\text{C}$	$T_{КЛТР}, ^\circ\text{C}$
ЭД-20 (чистая) + ДАДФС (30 м.ч.)	192,6	198,5
ЭД-20 + ПСК-1(15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	197,6	209,3
ЭД-20 + ПСФФ-70К (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	200,2	204,4
ЭД-20 + ПЭС(гр.) (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.)	188,1	195,6
ЭД-20 + ПЭС(п.) (15 м.ч.) + ДАДФС(30 м.ч.)	194,0	201,4

Из таблицы 2 видно, что средняя температура стеклования увеличивается в системах с полисульфонами по сравнению с чистой ЭД-20, кроме системы с гранулированным ПЭС, что мы связываем со снижением степени отверждения в присутствии данного термопласта.

На основании проведенных исследований установлено, что при модификации ЭД-20 термопластами снижается модуль упругости конечных продуктов, что связано с недоотверждением связующих в присутствии термопластичных модификаторов. Все исследуемые системы доотверждаются при повышенных температурах. Средняя температура стеклования в модифицированных системах возрастает по сравнению с немодифицированными, однако увеличиваются остаточные напряжения, что не наблюдается при повторном испытании. Разработанные связующие предполагается использовать для производства армированных пластиков для конструкций, в которых требуется повышенная температура эксплуатации.

Литература

1. Tretyakov I.V., Vyatkina M.A., Cherevinskiy A.P., Solodilov V.I., Shapagin A.V., Korokhin R.A., Budylin N.Yu., Kireinov A.V. & Gorbatkina Yu.A. 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. Vol. 85. P. 876–880.
2. Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part I: rheological and thermomechanical characteristics. Korokhin R.A., Shapagin A.V., Solodilov V.I., Zvereva U.G., Solomatina D.V., Gorbatkina Yu.A. // Polymer Bulletin. 2021. Vol. 78. N. 11. P. 1573–1584.
3. Исследование свойств связующих на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных полисульфонами / С.В. Полунин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, И.А. Крючков // Олигомеры-2022: сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. — Т. 2. — ИПХФ РАН Черноголовка, 2022. С. 141.
4. Wang, J., Liu, R., & Jian, X. Introduction to Epoxy/Thermoplastic Blends. Handbook of Epoxy Blends. 2017. 429–458.
5. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. Релаксационные процессы в супрамолекулярной структуре поливинилового спирт-йод-йодид калия. // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 3. С. 311–317.
6. Старцев О.В., Литвинов А.А., Старцев В.О., Кротов А.С. Релаксация коэффициента линейного термического расширения базальтопластиков и их компонентов // Вестник Югорского государственного университета. 2009. В. 2 (13). С. 80–86.