

Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов

Development of epoxy binders modified with heat-resistant thermoplastics to create reinforced composite materials

Н.В. КОСТРОМИНА, Ю.В. ОЛИХОВА, С.С. МАЛАХОВСКИЙ, И.Ю. ГОРБУНОВА

N.V. KOSTROMINA, YU.V. OLIKHOVA, S.S. MALAKHOVSKII, I.YU. GORBUNOVA

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

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

kostromina.n.v@muctr.ru

Разработаны связующие на основе смеси эпоксидных олигомеров, модифицированные полиарилсульфонами, с регулируемыми деформационно-прочностными свойствами. С использованием ступенчатого режима отверждения получены стеклопластики и микропластики с повышенной прочностью при растяжении.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, модификация, полиарилсульфоны, деформационно-прочностные свойства.

Binders based on a mixture of epoxy oligomers modified with polyarylsulfones with controlled deformation-strength properties have been developed. Using the stepwise curing mode, fiberglass and microplastics with increased tensile strength were obtained.

Keywords: epoxy oligomers, modification, polyarylsulfones, deformation-strength properties.

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-17-19

Введение

Научно-технический прогресс авиационной и космической промышленности в значительной степени связан с производством и широким применением новых эффективных полимерных конструкционных материалов, обладающих комплексом требуемых эксплуатационных свойств. В связи с этим вопросы разработки новых и модернизации уже известных рецептур связующих для композиционных материалов актуальны всегда – область применения полимерных композиционных материалов расширяется, и повышаются требования, предъявляемые к готовым изделиям. Наряду с синтезом новых видов полимеров и модифицированием их волокнистыми и дисперсными наполнителями для улучшения эксплуатационных характеристик широкое развитие получают полимер-полимерные конструкционные материалы с заданной фазовой структурой и фазовым составом, которые определяют весь комплекс их физико-механических, релаксационных, реологических, теплофизических свойств [1–3].

Главный предмет исследований – свойства термореактивных связующих и материалы на их основе. Цель работы – повышение качества и эффективности применения композиционных материалов для авиастроения путем управления структурообразованием методами физико-химической и структурной модификации.

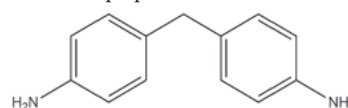
Материалы на основе эпоксидных олигомеров являются важными техническими материалами и в настоящее время составляют основу для изготовления изделий из композиционных материалов. Использование модификаторов позволяет целенаправленно изменять структуру эпоксидных связующих, которая во многом и определяет деформационно-прочностные характеристики. Традиционные методы модификации таких полимеров (введение пластификаторов, применение эластичных эпоксидных олигомеров, а также отвердителей, придающих гибкость отвержденным полимерам) с образованием однородных структурных систем не позволяют получать конструкционные полимерные материалы с

необходимыми физическими свойствами вследствие значительного снижения теплостойкости и твердости. В работах [4–8] показано, что хороших результатов можно достичь добавлением термостойких термопластов к эпоксидным олигомерам. Интенсивные разработки в этой области привели к появлению новых полиматериальных материалов [8, 9].

Таким образом, можно сделать заключение о целесообразности использования метода структурной модификации для регулирования и упорядочения структуры полимерных связующих композитов.

Экспериментальная часть

В качестве основного компонента при разработке связующих для армированных материалов использовали эпоксидные олигомеры ЭД-20 и ЭД-22, взятые в отношении 60 на 40 масс. частей. В качестве отвердителя использовали продукт конденсации анилина с формалином: 4,4'-диаминодифенилметан – ароматический амин, содержащий четыре реакционноспособных аминногруппы:



Выбор данного отвердителя обусловлен хорошей совместимостью с эпоксидными олигомерами, высокой теплостойкостью и продолжительной жизнеспособностью приготовленной композиции.

Армированные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают хорошей адгезией к углеродным волокнам, высокими деформационно-прочностными характеристиками, теплостойкостью, низкой усадкой. При создании армированных материалов перспективным является использование в качестве модификаторов полисульфонов и полиарилсульфонов [10, 11]. Эпоксидные олигомеры, модифицированные конструкционными термопластами, отличаются высокой теплостойкостью, химической стабильностью, стабильностью механических и диэлектрических свойств при повышенных температурах.

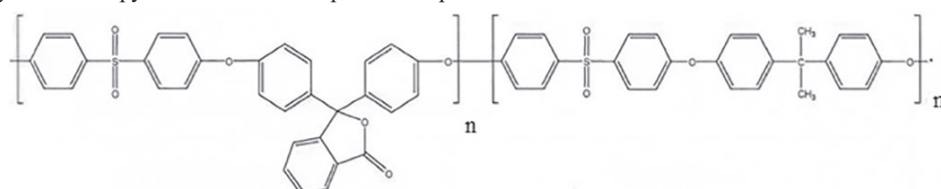


Схема 1.

В качестве модификаторов используются термостойкие линейные полиарилсульфоны ПСФФ-30 и ПСФФ-70 (общая формула показана на схеме 1, где n и m равны 30 и 70 соответственно).

Улучшение комплекса эксплуатационных свойств эпоксидных связующих при их модификации термостойкими термопластами убедительно показано во многих работах [4–9].

Все композиции готовились в две стадии:

1. Совмещение эпоксидной матрицы с термопластичным модификатором. Перемешивание велось до полной гомогенизации системы.

2. Далее в связующее вводилась смесь активного разбавителя фурфурола с отвердителем. После получения гомогенной системы связующее заливали в формы и отверждали в термошкафу по ступенчатой схеме повышения температуры. Температурный режим приготовления образцов представлен на рис. 1.

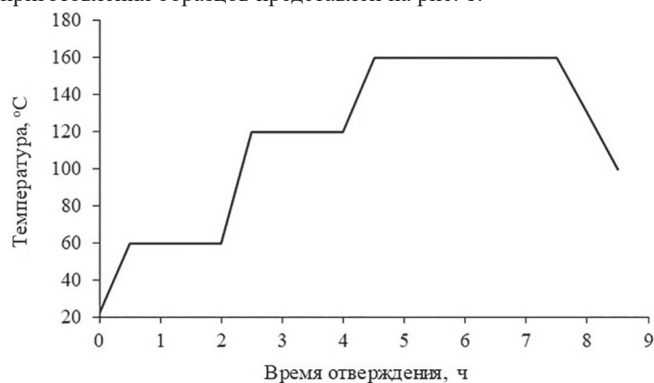


Рис. 1. Температурный режим отверждения и охлаждения образцов на основе модифицированного эпоксидного связующего.

Выбранный ступенчатый температурный режим отверждения системы на основе эпоксидного связующего и ароматического аминного отвердителя является оптимальным в результате частичной релаксации остаточных напряжений за время продолжительности ступени отверждения.

Деформационно-прочностные свойства образцов оценивали по стандартным методикам. Прочность и относительное удлинение при разрыве определяли при скорости растяжения 10 мм/мин. Образцы для испытания представляли собой лопатки длиной $210 \pm 0,5$ мм, толщиной $3 \pm 0,2$ мм. В работе также были использованы образцы стеклопластиков на основе стеклоткани Т-25-76 с содержанием связующего 43 масс.% и микропластиков, полученных на основе углеродного жгута УКН-5000.

Известно, что добавление термопластичных модификаторов может влиять на температуру стеклования, а, значит, на теплостойкость исследуемых материалов [3]. Температуру стеклования в исследовании определяли термомеханическим методом.

Обсуждение результатов

В качестве критерия для оценки влияния полиарилсульфона на свойства эпоксидных материалов выбраны прочность и относительное удлинение при растяжении образцов армированных композитов. Установлено, что добавление в связующее 15 масс.ч. полиарилсульфона ПСФФ-30 приводит к максимальному (на 18%) повышению прочности при растяжении образцов стеклопластиков (рис. 2).

Снижение прочности при увеличении доли полиарилсульфона может объясняться высокой вязкостью связующего и, как следствие, ухудшением совмещения наполнителя со связующим. Максимальное значение удлинения при растяжении реализуется в случае использования связующего, содержащего 15–20 масс.% полиарилсульфона ПСФФ-30 (рис. 3).

В работе проведена оценка влияния соотношения олигомеров в составе связующего на физико-механические свойства микропластиков, полученных на основе углеродного жгута УКН-5000. Микропластики были выбраны как простейшие модели полимерных композиционных материалов, которые достаточно просты и удобны в изготовлении. Изготовление образцов осуществлялось методом пропитки углеродного жгута связующим с дальнейшим отверждением по установленному ступенчатому режиму прессования. На рис. 4 представлено влияние состава связующего на прочность при растяжении микропластиков.

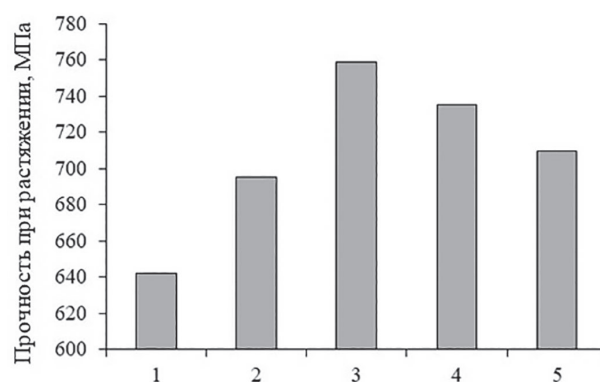


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении стеклопластиков от состава связующего: 1 – немодифицированное связующее; 2 – связующее содержит 10 масс.% ПСФФ-30; 3 – связующее содержит 15 масс.% ПСФФ-30; 4 – связующее содержит 17 масс.% ПСФФ-30; 5 – связующее содержит 20 масс.% ПСФФ-30.

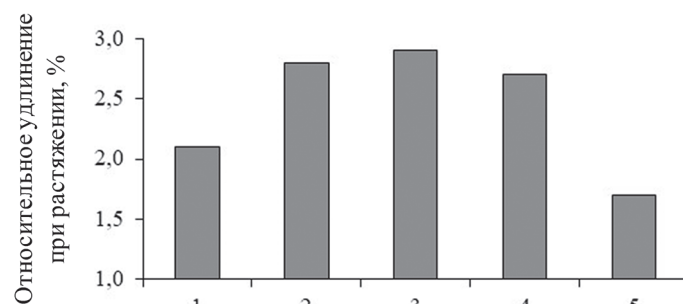


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при растяжении стеклопластиков от состава связующего: 1 – немодифицированное связующее; 2 – связующее содержит 10 масс.% ПСФФ-30; 3 – связующее содержит 15 масс.% ПСФФ-30; 4 – связующее содержит 17 масс.% ПСФФ-30; 5 – связующее содержит 20 масс.% ПСФФ-30.

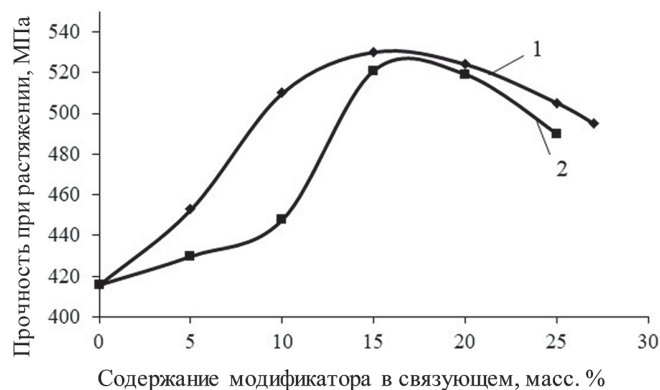


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении микропластиков, полученных на основе углеродного жгута, от состава связующего: 1 – связующие, модифицированные ПСФФ-70; 2 – связующие, модифицированные ПСФФ-30.

Альтернативой полиарилсульфону ПСФФ-30 может служить полиарилсульфон ПСФФ-70. Однако связующие, содержащие ПСФФ-70, имеют относительно высокую вязкость. Когезионная прочность эпоксидного композиционного материала в значительной степени зависит от качества пропитки наполнителя. Однако высокая вязкость связующего может негативно сказываться на свойствах композита, снижая физико-механические характеристики, что может быть обусловлено образованием дефектной структуры.

В результате испытания микропластиков на растяжение установлено, что оптимальное содержание полиарилсульфона ПСФФ-30 в составе связующего лежит в пределах 15–20 масс.% (рис. 5).

При разработке многокомпонентных эпоксидных связующих особое значение приобретает вопрос о совместимости компонентов. Как правило, термопласт растворяется в эпоксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, вызываемое образованием объемной сетки эпоксидной матрицы. Тип фазового разделения оказывает существенное влияние на физико-механические свойства полимерных композитов, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение прочностных характеристик.

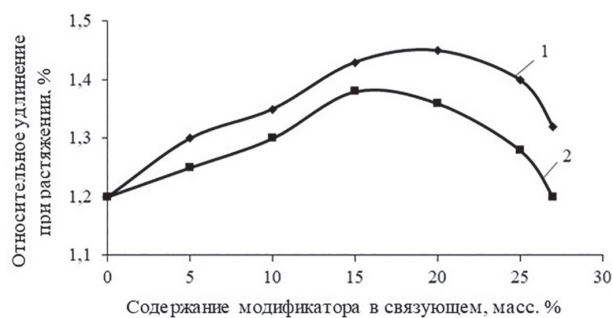


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения микропластиков, полученных на основе углеродного жгута, от состава связующего: 1 – связующее, модифицированное ПСФФ-30; 2 – связующее, модифицированное ПСФФ-70.

Определено оптимальное содержание полиарилсульфона – 15–20 масс.%. Увеличение содержания полиарилсульфона нецелесообразно, так как происходит увеличение вязкости и расслоение в системе. При содержании полиарилсульфона более 20 масс.% снижается относительное удлинение образцов, вероятно, это связано с распределением микрочастиц модификатора в структурной решетке матрицы, которые при повышенных концентрациях могут выступать в роли дефектов.

На рис. 6 приведены термомеханические кривые немодифицированных и модифицированных образцов, подвергнутых ступенчатому режиму отверждения. Были изучены композиции, содержащие 15 масс.% и 20 масс.% термoplastичного модификатора, и немодифицированное связующее, отвержденное дициандиамидом. Отверждение образцов проводилось по ступенчатому режиму в течение 8 ч. Такой режим отверждения позволяет формироваться сетчатой структуре с меньшим количеством дефектов. Следует отметить, что ступенчатый режим отверждения приводит к образованию густосшитой матрицы, обладающей большой жесткостью. Термомеханические кривые связующего, подвергнутого термообработке, претерпевают определенные изменения. Во всех случаях начало процессов, связанных с появлением сегментальной подвижности цепей, смещается в сторону деформационного скачка, но в зависимости от используемого модификатора эти процессы имеют различный характер.

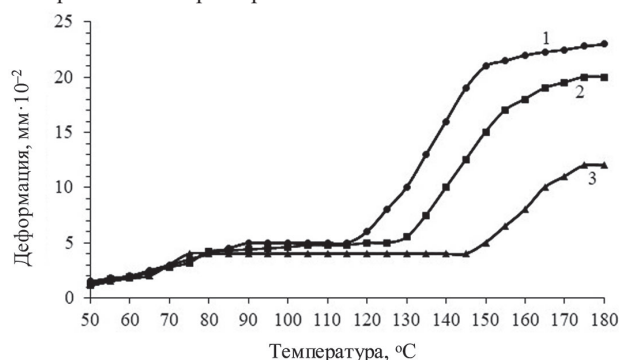


Рис. 6. Термомеханические кривые модифицированных образцов на основе ЭД-20: 1 – немодифицированное связующее; 2 – связующее содержит 15 масс.% ПСФФ-30; 3 – связующее содержит 20 масс.% ПСФФ-30.

В результате проведенных исследований получена достаточно четкая связь между температурой стеклования отвержденных образцов и содержанием модификатора. Из представленных зависимостей видно, что с повышением содержания полиарилсульфона температура стеклования увеличивается: для немодифицированного связующего температура стеклования составляет 109°C; при введении 15 масс.% ПСФФ-30 температура стеклования повышается до 120°C, при введении 20 масс.% ПСФФ-30 температура стеклования составляет 138°C. Это свидетельствует о том, что даже при большом содержании термопласта плотность пространственной сетки связей не снижается. Несмотря на то, что введение модификатора повышает вязкость системы, это не приводит к появлению диффузионных ограничений, которые способствуют снижению плотности сетки химических связей. Можно утверждать, что пластифицирующего действия на отверждаемую композицию полиарилсульфон не оказывает.

Заключение

1. Выбран ступенчатый температурный режим отверждения системы на основе эпоксидиановых олигомеров ЭД-20 и ЭД-22 с модификаторами и отвердителем 4,4-диаминодифенилметаном для получения образцов с оптимальными физико-механическими свойствами.

2. Определено оптимальное содержание полиарилсульфона – 15–20 масс.%. Увеличение содержания полиарилсульфона нецелесообразно, так как происходит увеличение вязкости и расслоение в системе.

3. При содержании полиарилсульфона более 20 масс.% снижается относительное удлинение образцов, вероятно, это связано с распределением микрочастиц модификатора в структурной решетке матрицы, которые при повышенных концентрациях могут выступать в роли дефектов.

4. Модификация композиций полиарилсульфоном позволила существенно повысить температуру стеклования и деформационно-прочностные характеристики составов. Разработанные связующие могут быть рекомендованы для изготовления армированных композитов.

Литература

- Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю. Сравнение поведения клеевых соединений, выполненных феноло-каучуковыми и эпоксидными пленочными клеями, при одновременном воздействии нагрузок и климатических факторов // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. №3. С. 23–29.
- Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксидно-винилэфирного связующего // Труды ВИАМ. 2021. №3 (97). С. 128–136.
- Елбакиева А.В., Хлаинг З.У., Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальэтилатом // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. №6 (202). С. 32–34.
- Третьяков И.В., Вяткина М.А., Черевинский А.П., Солодилов В.И., Шапагин А.В., Корохин Р.А., Будылин Н.Ю., Кирейнов А.В., Горбаткина Ю.А. Влияние полиэфирсульфона на свойства эпоксидного связующего и намоточных стеклопластиков на его основе // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2021. Т. 85. №8. С. 1132–1136.
- Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Корохин Р.А., Куперман А.М. Свойства намоточных органопластиков на основе эпокси-полисульфоновых матриц и арамидных волокон Армос и Русар // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №2. С. 2–7.
- Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. Связующее для углепластиков с повышенной трещиностойкостью // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVII Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт Центр. С. 117.
- Гусева М.А., Беседнов К.Л., Ткачук А.И., Хасков М.А. Исследование влияния природы эпоксидных олигомеров на процесс совмещения с термoplastичными модификаторами // Механика композиционных материалов и конструкций. 2017. Т. 23. №4. С. 567–578.
- Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Беседнов К.Л., Котова Е.В. Влияние строения полисульфонов на свойства эпоксидных клеевых связующих для ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №7. С. 9–16.
- Малаховский С.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Связующие для углепластиков на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластом // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. №5. С. 18–22.
- Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. Т. 10. №1. С. 46–50.
- Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Конгапшев А.А., Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Ароматические полиэфирсульфоны с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2020. Т. X, №3. С. 56–59.