УДК 642.17:678

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО И НАМОТОЧНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2021 г. И. В. Третьяков¹, М. А. Вяткина¹, А. П. Черевинский², В. И. Солодилов¹, А. В. Шапагин^{2, 3, *}, Р. А. Корохин¹, Н. Ю. Будылин², А. В. Кирейнов¹, Ю. А. Горбаткина¹

 $^1 \Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки

Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия ³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

"Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)", Москва, Россия

**E-mail: shapagin@mail.ru* Поступила в редакцию 12.03.2021 г. После доработки 05.04.2021 г. Принята к публикации 28.04.2021 г.

Исследовано изменение вязкости эпоксидного олигомера, модифицированного полиэфирсульфоном. Определен температурный интервал переработки связующего с максимальным эффектом от модифицирования. Определена концентрационная зависимость трещиностойкости эпоксиполиэфирсульфоновой матрицы и стеклокомпозита на ее основе. Исследована морфология поверхности трещин и установлена причина снижения эффекта от модификации связующего термопластом на рост трещиностойкости стеклопластика по сравнению с неармированной матрицей.

DOI: 10.31857/S0367676521080317

ВВЕДЕНИЕ

Пластики, армированные непрерывными стеклянными волокнами, обладают высокими деформационно-прочностными показателями в сочетании с низкой плотностью и высокой износостойкостью. Существенный недостаток стеклопластиков – низкая трещино- и ударостойкость [1], которая обусловлена недостаточной диссипативной способностью реактопластичной эпоксидной матрицы.

Как правило, для повышения трещиностойкости армированных пластиков модифицируют их матрицы. В качестве модификаторов используют, активные разбавители [2–4], нерастворимые частицы разной природы и формы [5–8] и растворимые в олигомере термопластичные полимеры, формирующие при отверждении фазовые структуры различного типа [9–17]. Наибольший прирост трещиностойкости получают при введении в эпоксидные олигомеры активных разбавителей и теплостойких термопластов. В отличие от модифицирования эпоксидных матриц активными разбавителями, применение жесткоцепных термопластов приводит к повышению трещиностойкости без снижения температуры стеклования, что предпочтительно для матриц композиционных материалов, работающих при повышенных температурах. С другой стороны, введение в эпоксидные олигомеры термопластов существенно увеличивает вязкость связующих и затрудняет их переработку традиционными способами.

Особый интерес вызывают исследования механизмов увеличения трещиностойкости при модифицировании жесткоцепными термопластами. Ранее мы исследовали фазовые равновесия в эпоксидных связующих модифицированных полисульфоном (ПСФ) и полиэфирсульфоном (ПЭС) [16]. Было установлено, что обе системы имеют диаграмму фазового состояния (ДФС) аморфного расслоения. Однако система, модифицированная ПСФ, характеризовалась верхней критической температурой смешения (ВКТС), а система с ПЭС – нижней критической температурой смешения (НКТС). Фазовая структура отвержденных композиций, обусловленная различиями в фазовых равновесиях исходных систем, определяла конечные физико-механические свойства. Разный механизм образования гетерогенных структур систем с ВКТС и НКТС существенно влияет как на эффект увеличения трещиностойкости, так и на технологию изготовления материалов. Известно, что систем с НКТС значительно меньше по сравнению с системами, характеризующимися ВКТС, что делает их менее изученными, а проведение исследований особенно актуальными.

Цель работы состоит в исследовании влияния модификации эпоксидного олигомера полиэфирсульфоном на вязкость связующего, а также трещиностойкость матрицы и стеклокомпозита на ее основе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве связующего использовали эпоксидный олигомер (ЭО) ЭД-20 (Армпласт, Москва, Россия). Модификатором служил ПЭС ULTRASON E-2010 (BASF Corporation, Wyandotte, MI, USA). Содержание ПЭС в эпоксидной матрице составляло 0-20% от массы ЭД-20. Смесевое гомогенное связующее получали растворением полиэфирсульфона в ЭО при температуре 200°С с последующим снижением температуры до 80°С со скоростью 20 град/ч при периодическом перемешивании. Для получения стеклопластиков использовали стеклянный ровинг РВМН 10-420-80 (НПО "Стеклопластик", Московская область, Россия). Перед изготовлением образцов в смесь добавляли отверждающий агент триэтаноламинотитанат (Армпласт, Москва, Россия) в количестве 10 мас. % от массы ЭО. Образцы матриц и стеклопластиков отверждали в едином режиме — 8 ч при 160°С.

Вязкость связующих без отвердителя измеряли методом ротационной вискозиметрии при скоростях сдвига от 30 до 243 с⁻¹ и температурах $60-120^{\circ}$ С на вискозиметре Rheotest RV 2.1 (Германия) с системой "конус–плоскость" [18].

Образцы для определения трещиностойкости матриц изготавливали свободным литьем в силиконовые формы с последующей механической обработкой, по методике, описанной в [19].

Стеклопластики получали намоткой стеклянного ровинга, пропитанного связующим на цилиндрические оправки по технологии намотки армированных пластиков на основе высоковязких связующих, описанной в [20]. Образцы получали разрезанием колец на сегменты по методике, представленной в [21].

Трещиностойкость G_{IR}^{M} матриц измеряли методом раскалывания двухконсольной балки [19], G_{IR}^{KM} стеклопластиков — методом расслоения двухконсольной балки [21] на универсальной испытательной машине Instron 3365 (Англия).

Морфологию поверхности трещин после испытаний образцов матриц и стеклопластиков исследовали на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX (Нидерланды).



Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости систем эпоксидный олигомер – полиэфирсульфон при температурах: *1* – 60, *2* – 80, *3* – 100, *4* – 120°С. Ниже горизонтальной пунктирной линия – область переработки связующих.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование вязкости эпоксиполиэфирсульфоновых смесей показало псевдопластичный характер течения, который не меняется при увеличении скорости сдвига и температуры. Установлено, что вязкость исследуемых систем существенно зависит от температуры. На рис. 1 представлены зависимости вязкости от концентрации в эпоксидном олигомере полиэфирсульфона при разных температурах. Видно, что чем меньше температура, тем более резкий рост вязкости наблюдается при увеличении концентрации ПЭС в ЭО. Например, при введении 20 мас. % ПЭС в ЭО вязкость возрастает в 40 раз при 120°С и на два порядка при 80°С.

На рис. 1 обозначена область переработки связующих. При вязкости полимерной смеси выше 4 Па · с изготовление качественных волокнистых пластиков, характеризующихся низкой пористостью и высоким содержанием армирующего модификатора, существенно затруднено. Для снижения вязкости систем требуется введение летучих растворителей, которые могут увеличить дефектность материала. В этом случае при работе с модифицированными связующими, необходимо применение специальных технологических приемов, характерных для термопластичных полимеров, например, применение экструдеров для нанесения связующего на волокна. Исследование вязкости в широком диапазоне температур позволило подобрать температурные параметры процесса намотки, обеспечивающие получение стеклопластика с низкой пори-



Рис. 2. Зависимость трещиностойкости эпоксиполиэфирсульфоновой матрицы $G_{IR}^{M}(a)$ и стеклопластика $G_{IR}^{KM}(\delta)$ на ее основе от концентрации модификатора в эпоксидной матрице.

стостью (1—3 об. %) и высоким содержанием стеклянных волокон (около 70 об. %).

На рис. 2 показано, как изменяется трещиностойкость эпоксиполиэфирсульфоновых матриц и стеклопластиков на их основе с увеличением концентрации полиэфирсульфона. Видно, что для модифицированных эпоксидных матриц (рис. 2*a*) до 10 мас. % ПЭС в ЭД-20 энергия роста трещин практически не меняется. При введении 15 и 20 мас. % ПЭС наблюдается резкое увеличение значений G_{IR}^{M} и трещиностойкость модифицированных матриц увеличивается в 4 раза, в связи с формированием в процессе отверждения фазовой структуры типа "взаимопроникающих фаз" [16].

Для стеклопластиков характерен монотонный рост энергии расслоения с увеличением концентрации ПЭС (рис. 26). Также как для матриц, трещиностойкость практически не меняется при концентрации ПЭС до 10 мас. %. Увеличение энергии роста трещины стеклопластиков наблюдается при концентрациях 15 и 20 мас. % ПЭС. Максимальное увеличение G_{IR}^{KM} достигается при добавлении 20 мас. % ПЭС в ЭО (трещиностой-кость увеличивается на 50% с 1.01 кДж/м² для немодифицированного эпоксидного полимера до 1.51 кДж/м²).

Как было показано нами в работе [16] трещиностойкость эпоксиполиэфирсульфоновых матриц связана с типом фазового распада модифицированных систем в процессе отвержения. При концентрациях 5–10 мас. % ПЭС в образцах тип фазовой структуры "матрица–дисперсия", где дисперсные фазы (2.5-4 мкм) обогащены ПЭС. Такие фазовые структуры не рассеивают упругую энергию роста трещины (рис. 2*a*). При концентрации модификатора 15 мас. % в системе при отверждении образуются непрерывные фазы, обогащенные ПЭС, что обеспечивает резкий рост трещиностойкости матриц.

Лля исслелования процесса распространения трещин изучена морфология поверхностей, образованных при расслоении стеклопластиков (рис. 3). На микрофотографии поверхности трещин стеклопластика, в матрице которой концентрация ПЭС 5 мас. %, наблюдается формирование дисперсных фаз размером около 3 мкм. По мере увеличения доли модификатора в матрице растет и размер дисперсных фаз, обогащенных ПЭС. При 10 мас. % ПЭС дисперсные фазы, обогащенные термопластом, имеют размеры до 30 мкм, а объемная доля дисперсных фаз, распределенных в матрице композита, становится больше. Однако ни размер, ни объемная доля содержащихся в матрице дисперсных фаз не способны оказывать значительного влияния на растущую в стеклопластике трещину. Более того, на концентрационной кривой трещиностойкости компози-

та (рис. 26) наблюдается снижение G_{IR}^{KM} при концентрациях ПЭС 5–10 мас. %, что связано с дефектной фазовой границей при формировании фазовых структур в системе с ДФС аморфного расслоения, характеризующейся НКТС [16].

При концентрации модификатора в полимерной смеси 15 мас. %, непрерывная фаза, обогащенная ПЭС, и ограниченная армирующими волокнами имеет анизотропию геометрических размеров и достигает вдоль волокна 50 мкм (рис. 3e), что сопровождается увеличением трещиностойкости стеклопластиков. Введение 20 мас. % ПЭС в эпоксидный олигомер увеличивает анизотропию формирующихся взаимопроникающих фаз. Ограничения в трансверсальном волокнам направлении компенсируются ростом формирующихся фазовых структур вдоль волокон до 60—150 мкм (рис. 3e) и, как следствие, более заметному эффекту от модифицирования (рис. 26).

Установлено, что формирование в армированных матрицах фазовой структуры типа "взаимопроникающих фаз" сопряжено с пространственными ограничениями, вносимыми стеклянными волокнами. Важно, что в неармированных матрицах при 15 и 20 мас. % ПЭС структура формируется в условиях исходно гомогенной смеси и межфазная поверхность возникает только на поверхности раздела фаз, обогащенных ПЭС и эпоксидным полимером. В случае армированных матриц, удельная



Рис. 3. Микрофотографии поверхности трещин в образцах стеклопластиков на основе эпоксиполиэфирсульфоновых матриц. Концентрация ПЭС в эпоксидной матрице: *a* – 5, *b* – 10, *b* – 15, *c* – 20 мас. %.

межфазная поверхность увеличивается за счет волокнистого наполнителя. Таким образом, увеличение площади межфазных поверхностей, имеющих дефекты (рис. 3) приводит к нивелированию эффекта увеличения трещиностойкости при формировании непрерывных фазовых структур, обогащенных термопластом. Природа возникновения этих дефектов описана нами в работе [16] для системы с НКТС на примере отверждающейся эпоксиполиэфирсульфоновой композиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что введение 20 мас. % полиэфирсульфона в эпоксидное связующее приводит к четырехкратному увеличению трещиностойкости эпоксидных матриц и на 50% — стеклопластиков на ее основе. Причина снижения эффекта модифицирования при армировании матриц непрерывными волокнами обусловлена увеличением межфазных поверхностей при формировании взаимопроникающих фазовых структур и дефектностью межфазных границ в системах с диаграммами аморфного расслоения, характеризующимися HKTC.

Модификация эпоксидного олигомера полиэфирсульфоном приводит к росту вязкости и увеличению температуры переработки. Для получения композиционного материала на основе эпоксидного связующего модифицированного 20 мас. % полиэфирсульфона температура переработки связующего должна быть не ниже 100°С.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания при финансировании Минобрнауки (номера тем: 0081-2019-0019 и 0082-2019-0008). Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang J.J., Ma C.G., Wang S. et al. // Proc. AEMCME 2019 (Changsha, 2019).
- Рудакова Е.В., Рамш А.С., Машляковский Л.Н., Курлянд С.К. // Журн. прикл. хим. 2014. Т. 87. № 9. С. 1307; Rudakova E.V., Ramsh A.S., Mashlyakovskii L.N., Kurlyand S.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. No. 9. P.1300.
- 3. Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Матвеев А.В. и др. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. № 3. С. 324; Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Matveev A.V. et al. // Colloid J. 2018. V. 80. No. 3. Р. 306.
- 4. Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A., Kuperman A.M. // Mech. Compos. Mater. 2003. V. 39. No. 6. P. 493.
- Dong Wei, Liu Heng-Chang, Park Soo-Jin et al. // J. Ind. Engin. Chem. 2014. V. 20. No. 4. P. 1220.
- Hsieh T.H., Kinloch A.J., Taylor A.C. et al. // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. No. 23. P. 7525.
- Kim Byung Chul, Park Sang Wook, Lee Dai Gil // Compos. Struct. 2008. V. 86. Nos. 1–3. P. 69.
- Wu S.Y., Peng S.H., Wang C.H. // Polymers. 2018. V.10. No. 5. P. 542.
- Rosetti Y., Alcouffe P., Pascault J.P. et al. // Materials. 2018. No. 11. P. 1960.

- 10. Шапагин А.В., Будылин Н.Ю., Чалых А.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2172; Shapagin A.V., Budylin, N.Y., Chalykh A.E. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 2172.
- 11. Zhang Y.W., Shen Y.C., Shi K.X. et al. // Compos. Part A. 2018. V. 110. P. 62.
- Brantseva T.V., Solodilov V.I., Antonov S.V. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. No. 41. Art. No. 44081.
- 13. Chistyakov E.M., Terekhov I.V., Shapagin A.V. et al. // Polymers. 2019. V. 11. No. 7. P. 1191.
- Sun Z.Y., Xu L., Chen Z.G. et al. // Polymers. 2019. V. 11. No. 3. P. 461.
- 15. *Mimura K., Ito H., Fujioka H. //* Polymer. 2000. V. 41. No. 12. P. 4451.
- Shapagin A.V., Budylin N.Yu., Chalykh A.E. et al. // Polymers. 2021. V. 13. No. 1. P. 35.
- Korokhin R.A., Shapagin A.V., Solodilov V.I. et al. // Polymer Bull. 2021. V. 78. No. 3. P. 1573.
- Korokhin R.A., Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A., Shapagin A.V. // Mech. Compos. Mater. 2015. V. 51. No. 3. P. 313.
- Solodilov V.I., Korokhin R.A., Gorbatkina Y.A., Kuperman A.M. // Mech. Compos. Mater. 2015. V. 51. No. 2. P. 177.
- Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A. // Mech. Compos. Mater. 2006. V. 42. No. 6. P. 513.
- Solodilov V.I., Bazhenov S.L., Gorbatkina Y.A., Kuperman A.M. // Mech. Compos. Mater. 2003. V. 39. No. 5. P. 407.

2021

Nº 8

том 85

Effect of polyethersulfone on properties of epoxy resin and wound unidirectional glass fiber reinforced plastics based on it

I. V. Tretjakov^a, M. A. Vyatkina^a, A. P. Cherevinskiy^b, V. I. Solodilov^a, A. V. Shapagin^{b, c, *}, R. A. Korokhin^a, N. Yu. Budylin^b, A. V. Kireinov^a, Yu. A. Gorbatkina^a

^aSemenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia ^bInstitute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia ^cMoscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia *e-mail: shapagin@mail.ru

The change in the viscosity of the epoxy oligomer modified with polyethersulfone was investigated. The temperature range of binder processing with the maximum effect of modification has been determined. The concentration dependence of the crack resistance of the epoxy-polyethersulfone matrix and glass composite based on it has been determined. The morphology of the crack surface is investigated. The reason of decreasing of the effect of the modification of the binder with a thermoplastic on the growth of the crack resistance of fiberglass in comparison with the unreinforced matrix has been established.