

УДК 541.64:547.422

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОЛИАРИЛСУЛЬФОНА НА КЛИМАТИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКА НА ЭПОКСИДНОЙ ОСНОВЕ

© 2022 г. П. С. Мараховский^{а,*}, Н. Н. Воробьев^а, А. И. Гуляев^а, А. И. Ткачук^а

^а Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский институт авиационных материалов”
105005 Москва, ул. Радио, 17, Россия

*e-mail: petr@bmstu@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 16.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

Проведен анализ результатов изменений свойств образцов углепластика ВКУ-25, полимерных матриц ВСЭ-1212, ЭД-20/ДАДФС в присутствии термопластичного материала – полиарилсульфона ПСФФ-30. Сорбированная влага не оказывает воздействия на температуру стеклования полиарилсульфона. На границе раздела ПСФФ-30/реактопласт происходит разрушение материала при температуре 230°C в исходном состоянии и 209°C при насыщении влагой. Часть диффундировавшей влаги располагается в межглобулярном пространстве полимерной матрицы ЭД-20/ДАДФС и остается даже после высушивания образцов. Добавка полиарилсульфона изменяет температуру стеклования эпоксидной матрицы при насыщении влагой или исходном состоянии на 4–5%.

DOI: 10.31857/S2308112022020080

ВВЕДЕНИЕ

В современное время полимерные композиционные материалы все более активно применяются в авиационной промышленности [1]. Помимо того, что детали и агрегаты из них находятся в сложном напряженно-деформированном состоянии, они еще подвергаются воздействию внешних факторов. Одним из таких является влага, уменьшающая межмолекулярное взаимодействие в полимере и способствующая изменению прочностных показателей. Было показано, что при испытании на прочность полиэтилентетрафтолата, полистирола, целлофана и полиамида пластифицирующее действие диффундировавшей в полимер воды способствует на начальной стадии испытаний некоторому увеличению прочности, по-видимому, вследствие ускорения процессов релаксации напряжения [2].

В композиционных материалах в качестве модификаторов в основном используют полисульфоны и их соединения. При их введении в эпоксидную матрицу можно увеличить показатели прочности при сдвиге на 20–25%, а межслоевой вязкости разрушения на 10–15% [3]. Наиболее перспективными считаются полиарилсульфоны и полиэфирсульфоны, обладающие большей теплостойкостью. В отличие от других термопластичных материалов они устойчивы к воздействию высоких показателей температуры и пару. Перерабатывают их методом экструзии при зна-

чениях на 80°C выше температуры стеклования [4–6].

В настоящее время ароматические полисульфоны марки ПСФФ-30 в России изготавливает Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова. За рубежом их выпускают фирмы “Solvay Advanced Polymers”, “BASF” и “Sumitomo JIDA Degussa”. Ожидается увеличение потребности этих материалов до 32000 тонн [7–9]. В зависимости от концентрации термопластичного материала в реактопласте и способе их совместной термообработки изменяется фазовая морфология смеси. При повышении “начальной” температуры отверждения возможно как увеличивать, так и уменьшать размеры частиц термопласта. Моделировать структурообразование возможно на основании термодинамического анализа по методу Флори–Хаггинса [10]. Следует отметить, что в эпоксидиановых связующих с мольным содержанием эпоксидных групп 182–192 г/моль и отвердителем ДЭТА происходит полное растворение полисульфона при концентрации вплоть до 20 мас. %. При этом образуется однофазная полимерная система [11]. Дополнение в полимер термопластичных добавок приводит в основном к уменьшению температуры стеклования системы и ее повышению, в случае наличия функциональных групп на их поверхности [12]. Аналогичные изменения происходят и при добавлении к полимеру активированных наполнителей [13].

Многими авторами литературных работ установлено, что при экспозиции полимерных композиционных материалов в натуральных условиях возможно и увеличение, и уменьшение прочностных свойств полимерных материалов, а также снижение температуры релаксационного перехода. Причиной этих изменений может быть пластификация (доотверждение материалов), физическая и химическая деструкция материала [14–16]. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению процессов сорбции влаги полимерными композиционными материалами, влияние химического взаимодействия между эпоксидной матрицей и пластификатором на диффузионные процессы является малоизученным явлением [17].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследований выбрали серийно выпускающийся углепластик марки “ВКУ-25”, состоящий из связующего ВСЭ-1212 с взаимопроникающими сетками, представляющий собой смесь эпоксидианового олигомера на основе 2,2-*бис*-(*n*-оксифенил)пропана, резорцина и новолачной смолы. Сшивку проводили с помощью алифатических и ароматических отвердителей 2,4'- и 4,4'-метиленидифенилдиизоционата и 4,4'-диаминидифенилсульфона [16]. Термопластичным модификатором служил ПСФФ-30, наполнителем – карбонизированный безуточный жгут НТС-40-12К. Применяли метод автоклавного формования.

Отдельно изготавливали отливки полимерных матриц ЭД-20/ДАДФС, ВСЭ-1212 и термопласта ПСФФ-30 размером 10 × 10 см в обогреваемом прессе по заданному температурно-временному режиму. Перед прессованием порошок термопластичного модификатора прокаливали при 100°C и в вакууме при остаточном давлении 0.1 Па.

Для анализа температуры стеклования использовали приборы термомеханического ТМА-202 и динамического механического анализа ДМА-242 фирмы “Netzsch”. Скорость нагревания образцов составляла от 1.5 до 5.0 град/мин. Измерения осуществляли в среде аргона, который продували через измерительную ячейку со скоростью до 43 мл/мин. Частота приложения нагрузки образцов при исследовании методом ДМА составляла 1 Гц.

Дифференциальный сканирующий калориметр “DSC-204 F1” (“Netzsch”) использовали для анализа релаксационных переходов. Измерения проводили со скоростью 10 град/мин в среде аргона со скоростью продувки 50 мл/мин.

Микроструктуру поперечного среза образца углепластика исследовали с применением оптического микроскопа “Olympus GX-51” при 50-крат-

ном увеличении (площадь поля зрения 1920 × × 2560 мкм).

Прибор термогравиметрического анализа “STA 449 F1” совмещенный с квадрупольным масс-спектрометром “QMS403 D Aeolos” (“Netzsch”) для анализа термической стабильности полимерных материалов и выделяющихся веществ. Диапазон измерения атомной массы веществ составлял от 1 до 300.

Образцы углепластика ВКУ-25, ПСФФ-30, полимерных матриц ЭД-20/ДАДФС и ВСЭ-1212 размерами 50 × 50 × 2 мм экспонировали в течение трех месяцев в условиях тепловлажностного воздействия при температуре 60°C и влажности 85% в климатической камере фирмы “Climats” по ГОСТ 9.707.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углепластик ВКУ-25 используют в элементах конструкции мотогондолы двигателя, которая подвергается постоянному воздействию климатических факторов, из-за чего происходят изменения его физико-механических характеристик, в частности температуры стеклования. В настоящей работе изучение теплового расширения материала было проведено после насыщения влагой в тепловлажностной камере. Установлено, что на зависимости относительного удлинения наблюдается *s*-образный переход, который связан с проявлением пластифицирующего действия влаги. При нагревании исследуемых образцов были зарегистрированы две характеристические температуры, соответствующие размораживанию сегментальной подвижности макромолекулы сетчатого полимера вследствие пластифицирующего действия влаги и высокотемпературного α -перехода, при котором приобретают подвижность самые жесткие кинетические сегменты [18].

Показатели температуры этих переходов соответствуют значениям $T_g = 130$ и (188–195)°C. При температуре свыше 209°C прослеживается скачкообразное изменение относительного удлинения, которое может быть связано с растрескиванием материала (рис. 1). Проверка этого предположения осуществлялась путем оценки микроструктуры материала, нагретого до 200 и до 210°C на оптическом микроскопе “Olympus” (рис. 2).

Видно, что нагревание материала до 200°C не оказывает значительного воздействия на его структуру, тем не менее подъем температуры до 210°C вызывает рост трещин преимущественно на границе раздела наполнитель/полимерная матрица. Вероятно, при нагревании до 210°C была достигнута прочность эпоксидной матрицы при предельной деформации на границе раздела,

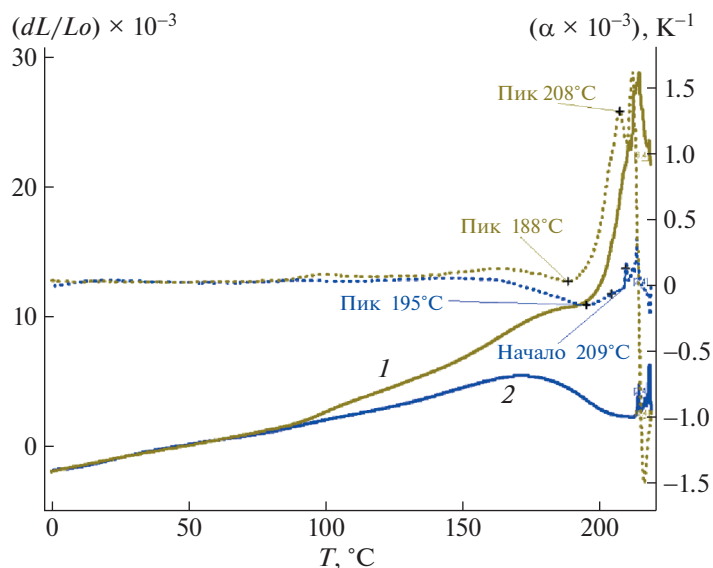


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения и истинного температурного коэффициента линейного расширения влагонасыщенного углепластика ВКУ-25 в поперечном (1) и продольном (2) направлениях от температуры.

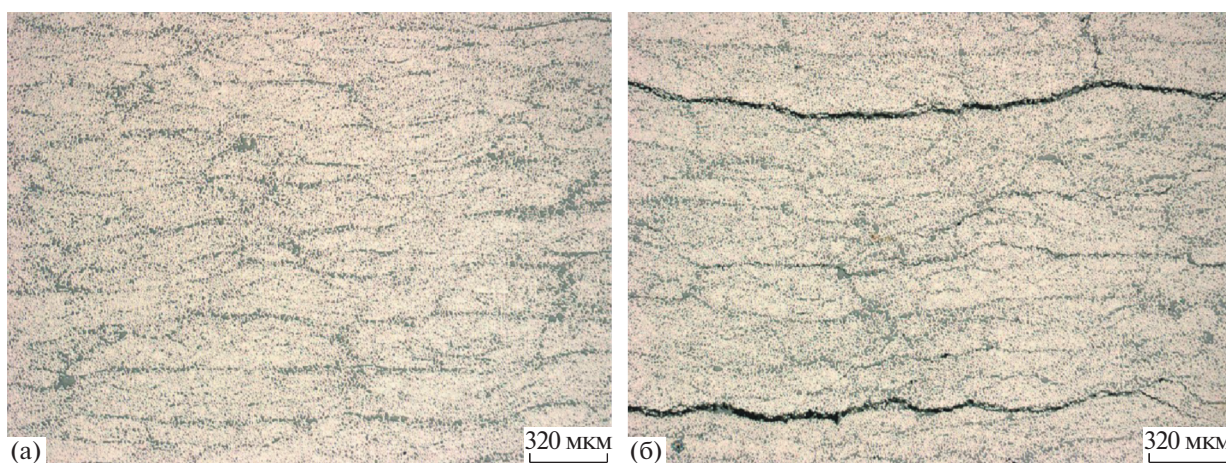


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов углепластика ВКУ-25, нагретого до 200 (а) и 210°C (б).

вызванной касательным напряжением из-за разницы теплового расширения волокна и матрицы.

Для более детального изучения дополнительно было проведено исследование температуры стеклования углепластика ВКУ-25 и отдельных его компонентов методом ДМА и ДСК (рис. 3, 4). Показано, что ПСФФ-30 термически стабилен, так как при повторном нагревании до 230°C температура стеклования не изменяется и составляет 215°C. При этом в полимерной матрице ВСЭ-1212 он расстекловывается при температуре 235°C из-за стерических ограничений. Таким образом, нарушение полимерной сетки ВСЭ-1212 в углепластике ВКУ-25 при нагревании до 209°C может

быть связано с увеличением напряжения вследствие изменения объема ПСФФ-30 при переходе в высокоэластическое состояние или из-за разрушения уретановых связей, образованных резолевой и новолачными смолами с отвердителями 2,4'- и 4,4'-метиленидифенилдиизоционата. Последнее можно проследить по изменению массы образца/концентрации газов методом термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией. Изменение массы ПСФФ-30 и ВСЭ-1212 при нагревании материалов со скоростью 1 град/мин до 250°C, а также концентрации газов в установленном диапазоне а.е.м. не было

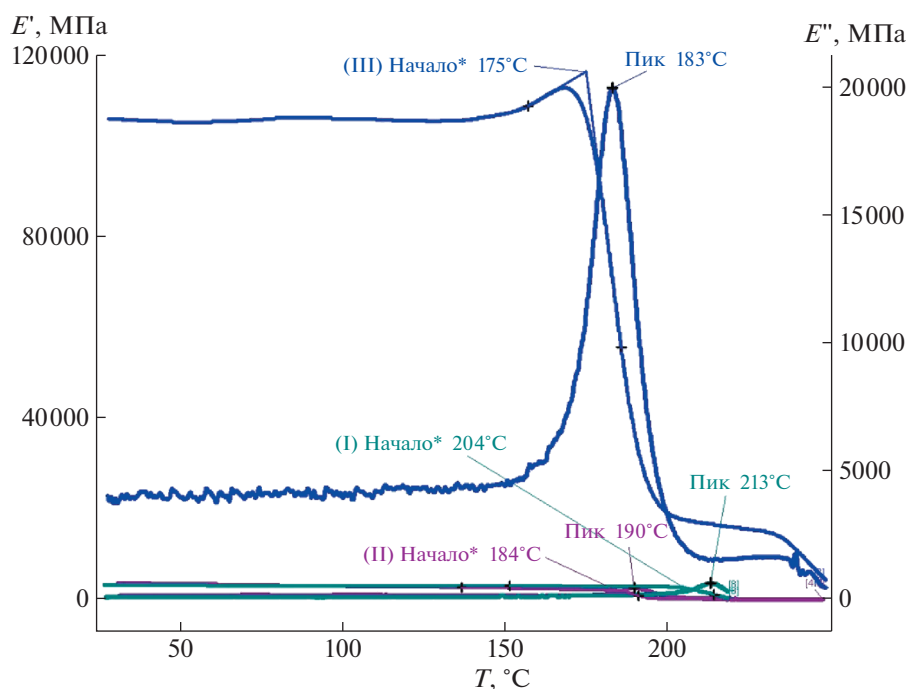


Рис. 3. Модуль упругости и модуль накопления полиарилсульфона ПСФФ-30 (I), ВСЭ-1212 (II) и углепластика ВКУ-25 (III).

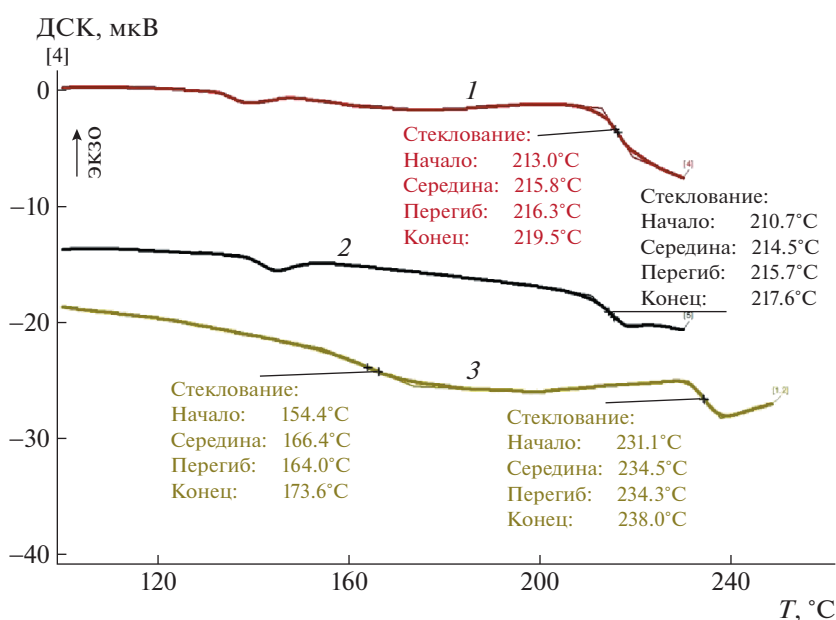


Рис. 4. Дифференциальная сканирующая калориметрия ПСФФ-30 при первичном (1) и повторном нагревании (2), а также полимерной матрицы ВСЭ-1212 (3).

обнаружено, что свидетельствует о химической стабильности материалов.

Тем не менее при расстекловывании термопластичного материала возникают видимые трещины, в основном внутри образца (рис. 5), что

может свидетельствовать о низкой подвижности сегментов полимерной сетки в высокоэластическом состоянии. Поры преимущественно расположены на краях образца вследствие значительного градиента температуры.

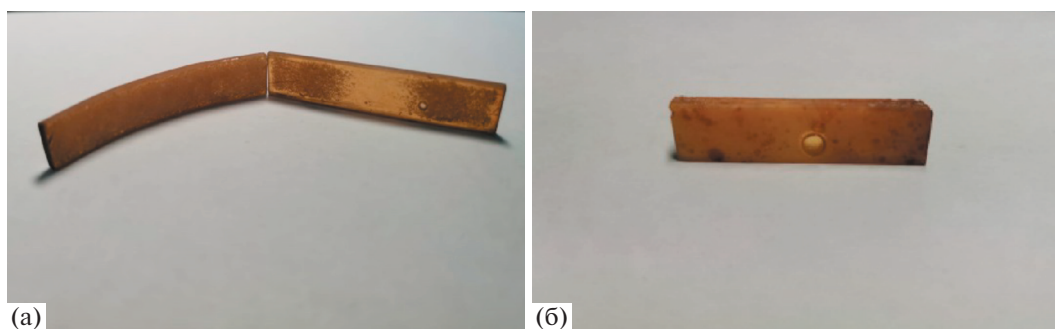


Рис. 5. Микротрещины в образцах полисульфона ПСФФ-30 (а) и ВСЭ-1212 (б).

Для определения наиболее значимого компонента, влияющего на изменение температуры стеклования как в исходном, так и в предельном насыщенном влагой состоянии, были отдельно изучены полимерные матрицы ВСЭ-1212, ЭД-20/ДАДФС и полиарилсульфон ПСФФ-30 методом ДМА (табл. 1).

Следует обратить внимание на то, что сорбированная влага не влияет на изменение температуры стеклования термопластичного модификатора, а также на одинаковый процент содержания влаги в образцах полимерной матрицы и углепластика ВКУ-25 после испытаний. Согласно приведенным данным, можно сделать вывод, что теплостойкость углепластика ВКУ-25 преимущественно определяет полимерная сетка, формируемая расплавом ЭД-20/ДАДФС, а незначительное увеличение температуры стеклования достигается благодаря введению ПСФФ-30. Хотя в литературе [11] есть информация о полном растворении полиарилсульфона в полимерных матрицах, тем не менее режим формования углепластика может способствовать разделению фаз. Поэтому дополнительно был проведен фрактографический анализ полимерной матрицы ВСЭ-1212 в углепластике (рис. 6).

Для смеси двух полимеров, полученных в условиях, при которых не возникает термодинамическая совместимость, возможно образование зоны контакта двух видов. В одном из случаев формируется пограничный слой постоянного состава, в другом — переменного, который представляет самопроизвольно возникшую микродисперсную смесь одного полимера в другом.

Наполнение сетчатых полимеров неорганическими наполнителями, вводимых в полимер на стадии образования трехмерной сетки, приводит к эффективной дефектности узлов сетки в полимерах. Это связано с тем, что на стадии формирования полимерной сетки возрастает скорость обрыва реакционных цепей на развитой поверхно-

сти наполнителя, в результате чего густота полимерной сетки уменьшается, и она становится более “рыхлой”.

Таким образом, изменение сегментальной подвижности полимерной матрицы ВСЭ-1212 проявляется вследствие частичного разрушения высоконагруженных узлов сетчатой структуры полимера при расстекловывании ПСФФ-30. Возможно, что пограничный слой, сформированный на границе раздела полисульфон/реактопласт сможет оказать влияние на процессы диффузии влаги в полимере. Если допустить, что полимерная матрица в углепластике однородна по химическому составу, то с увеличением экспозиции в камере прослеживается рост интенсивности соединений в области волновых чисел 3400, 3250, 2800, 1250 и меньше 700 см^{-1} и снижение при 3650 см^{-1} . После десорбции влаги из углепластика проявляется интенсивность пиков несколько выше в области волновых чисел 3400, 2800, 1250 см^{-1} , чем в исходном состоянии [19, 20]. Пик, характерный для колебаний валентных и ассоциированных ОН-групп несколько расширяется, свидетельствуя о взаимодействии небольшого

Таблица 1. Температура стеклования образцов полимерных матриц ЭД-20/ДАДФС, ПСФФ-30 и ВКУ-25 в исходном состоянии и после влагонасыщения

Материал	Доля сорбированной влаги до/после испытаний, %	Температура стеклования во влажном/сухом состоянии, °С
ЭД-20/ДАДФС	3.27/0.5	130/175
ВКУ-25	0.96/0.5*	135/185
ПСФФ-30	0.64/0	195/195

*Пересчет на содержание полимерной матрицы ВСЭ-1212.

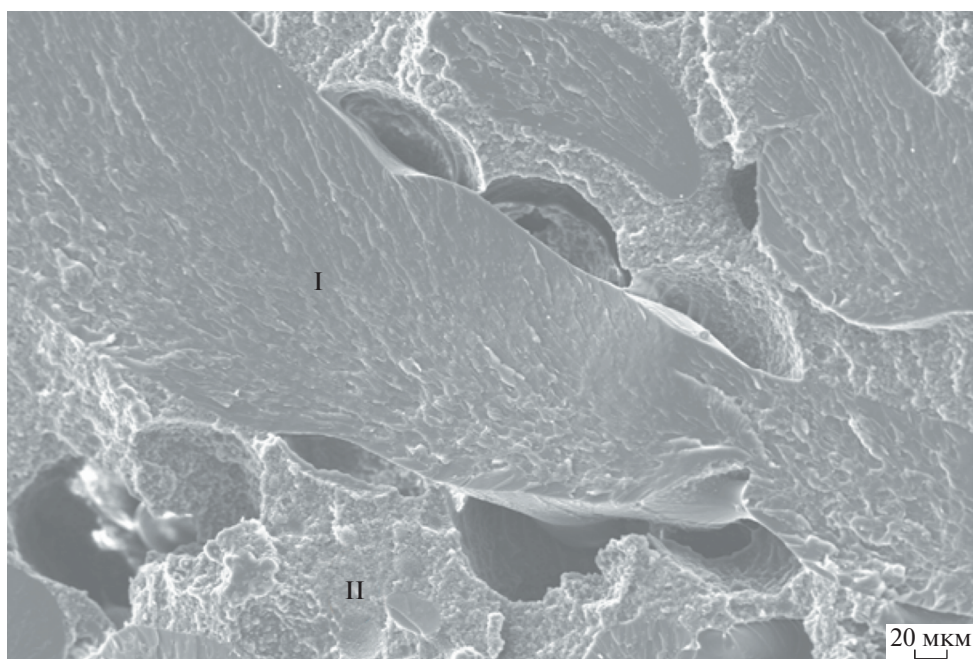


Рис. 6. Фрактографический анализ полимерной матрицы ВСЭ-1212: I – фаза полиарилсульфона ПСФФ-30, II – эпоксидный домен.

количества гидроксильных групп. Таким образом, даже после высушивания полимерного материала в состоянии предельного насыщения влагой в нем остается фаза воды, предположительно адсорбирующаяся в межглобулярном пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при исследовании образцов ЭД-20/ДАДФС, ПСФФ-30 и ВКУ-25 после их насыщения влагой температура стеклования уменьшается для полимерной матрицы ЭД-20/ДАДФС на 25%, для ПСФФ-30 – 0%, для ВКУ-25 – 27%. Добавление полиарилсульфона дает возможность увеличить температуру стеклования полимерной матрицы на 5°C. После высушивания полимерной матрицы ВСЭ-1212 в состоянии предельного насыщения в ней остается фаза воды, предположительно адсорбирующаяся в межглобулярном пространстве. При 230°C происходит разрушение полимерной матрицы ВСЭ-1212 в исходном состоянии и при 209°C при насыщении влагой из-за расстекловывания термопластичной добавки.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2 “Квалификация и исследования материалов” (“Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berlin Al.Al., Volfson S.A., Enikopyan N.S., Negmatov S.S. Principles of Polymer Composites. Berlin; Heidelberg; New-York; Tokio: Springer-Verlag, 1985.
2. Domantsevykh N.I., Shunkina O.V., Yatsyshy B.P. // Phys. Chem. Sol. State. 2017. V. 18. № 2. P. 206.
3. Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A. // Mechanism Comp. Mater. 2006. V. 42. № 6. P. 513.
4. Chukov D., Nematuloev S., Zadorozhnyy M., Tcherdyntsev V., Stepashkin A., Zherebtsov D. // Polymers. 2019. V. 11. № 4. P. 1.
5. Gorbatkina Y.A., Zhuravleva O.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Chebotarev V.P. // Int. Polym. Sci. Technol. 2018. V. 45. № 5. P. 201.
6. Kabat O., Sytar V., Sukhyy K. // Chem. Chem. Technol. 2018. V. 12. № 3. P. 326.
7. National Center for Biotechnology Information (2021) / PubChem Patent Summary for US-5693740-A, Aromatic Polysulphones. Retrived September 27, 2021.
8. Polyarylsulfone Market by Application, Product, and Geography – Forecast and Analysis 2020–2024.
9. Khasbulatova Z.S. // Int. Polym. Sci. Technol. 2010. V. 37. № 7. P. 59.
10. Soule E., Jaffrennou B., Mechin F., Pascault J., Borrajo J., Williams Roberto J.J. // J. Polym. Sci. B. 2006. V. 44. № 19. P. 2821.
11. Sun Z., Xu L., Chen Z., Weng Y., Tuslime R., Chang C., Zhou S., Liu Y., Yu M., Zhang H. // Polymers. 2019. V. 11. № 3. P. 1.

12. *Sajeev M.G., Nishar H., Jinu J.G., Parameswaranpillai J.* // Handbook of Epoxy Blends. Cham: Springer Int. Publ., 2016.
13. *Danchenko Yu., Andronov V., Obizhenko T., Kosse A., Khmyrov I.* // Int. J. Eng. Technol. 2018. V. 7. P. 279.
14. *Fernandes P., Viana G., Carbas R.J.C., Costa M., da Silva L.F.M., Banea M.D.* // Theoret. Appl. Fracture Mechan. 2017. V. 89. P. 1.
15. *Zulueva K., Burgoa A., Martinez I.* // Mater. Sci. 2020. V. 138. № 11. P. 1.
16. *Krauklis A., Akulichev A., Gagani A., Echtermeyer A.* // Polymer. 2019. V. 11. № 11. P. 1.
17. *Krishnan P.* // Handbook of Epoxy Blends. Cham: Springer Int. Publ., 2016.
18. Вода в полимерах / Пер. с англ. под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984.
19. *Pretsch E., Clerc Th., Seibl J., Simon W.* Tabellen zur Strukturaufklaerung Organischer Verbindungen Mit Spektroskopischen Methoden / Ed. by *H.A. Szymanski*. Springer Verlag, Berlin 1981.
20. *Pouchert Ch.J.* The Aldrich Library of IR-Spectra. 1983, Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds / Ed by J.G. Grasselli. Cleveland: CRS Press, 1973.