

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВОЙ СМЕСИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУРФУРИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ

© 2023 г. Т. В. Петрова^{1*}, И. В. Третьяков¹, В. И. Солодилов¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tyara.2312@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022;

после доработки 11.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Исследовано эпоксиполисульфоновое связующее, модифицированное активным разбавителем — фурфурилглицидиловым эфиром (ФГЭ). Добавление ФГЭ значительно улучшает температурные технологические параметры высоковязкого связующего. Температура переработки модифицированных связующих изменяется в интервале 80–120 °С в зависимости от концентрации ФГЭ. Фазовый распад связующего при его приготовлении не наблюдался, а происходил во время отверждения. Температура стеклования матриц на основе полученного связующего остается на высоком уровне: 100–107 °С. Тип фазовой структуры, образованной в процессе отверждения гибридного связующего, зависит от концентрации ФГЭ и полисульфона марки ПСК-1.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, гибридное связующее, переработка, активный разбавитель, полисульфон, вязкость, температура стеклования.

DOI: 10.31857/S0207401X23010089, **EDN:** MWXDZF

1. ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) применяются в различных областях техники. Для придания им новых свойств используют разные виды модифицирования [1–4]. Один из путей модифицирования направлен на увеличение трещиностойкости матриц армированных пластиков для предотвращения преждевременного выхода из эксплуатации изделий на их основе [5–8]. Для увеличения сопротивляемости ПКМ к образованию трещин их матрицы изготавливают из полимерной смеси, которая содержит реактопласт и теплостойкий термопластичный полимер. Трещиностойкость как матриц, так и армированных пластиков повышается с ростом концентрации термопластичного модификатора [9–12]. Однако с увеличением содержания реактопласта повышается вязкость связующего, что существенно ухудшает технологические свойства полимерной смеси и влияет на условия переработки [13–15].

Для снижения вязкости полимерных смесей на основе реактопласта, модифицированного термопластичным полимером, применяют летучие растворители и активные разбавители [8, 15–17]. Добавление летучего растворителя в гибридное связующее приводит к повышению пористости

композиционного материала, так как при испарении растворителя в матрице образуются поры, что снижает прочность армированного пластика. Использование активных разбавителей предпочтительнее. Тем не менее не все активные разбавители полностью совместимы с системами реактопласт–термопласт, так как при переработке трехкомпонентной системы может происходить фазовый распад, который не позволит получить материал с требуемой микроструктурой. В работе [18] нами была исследована система эпоксидный олигомер (ЭО) — полисульфон марки ПСК-1 — изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИЗМТГФА), который модифицировали активным разбавителем — фурфурилглицидиловым эфиром (ФГЭ). Было установлено, что в зависимости от содержания ФГЭ вязкость гибридного связующего значительно снижается и температура переработки изменяется в интервале от 40 до 80 °С. В работе [19] были исследованы трещиностойкость и морфология поверхности разрушения матрицы на основе этой системы. Было показано, что значения трещиностойкости гибридных матриц выше по сравнению с немодифицированной матрицей. Концентрация активного разбавителя ФГЭ влияло на фазовую структуру матрицы, которая образовывалась при отверждении связующего.

Таблица 1. Состав полимерных смесей

Обозначение смеси, содержащей ПСК-1 (П) и ФГЭ (Ф)	Содержание компонентов, мас. %			
	ЭД-20	ПСК-1	ФГЭ	ТЭАТ
П20/Ф0	100	20	—	10
П10/Ф20	100	10	20	12
П20/Ф20	100	20	20	12
П20/Ф10	100	20	10	11
П15/Ф20	100	15	20	12

Значения трещиностойкости менялись в зависимости от фазовой структуры гибридных матриц.

Данная работа – продолжение ранее проводившихся исследований и отличается от последних типом использованного отвердителя. Таким образом, цель работы состоит в исследовании температурных технологических свойств гибридных связующих и структуры матриц на их основе.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве эпоксидного олигомера использовали смолу марки CHS EPOXY 520 производства компании Spolchemie (Чехия). Для модифицирования ЭО использовали активный разбавитель ФГЭ производства ООО “ДОРΟΣ” (Россия) и полисульфон марки ПСК-1 производства АО “НИИПМ” (Россия) с молекулярной массой 35000 г/моль.

Эпоксиполисульфоновую систему получали путем растворения ПСК-1 в ЭО при температуре 100–120 °С. Перемешивание продолжали до получения гомогенной смеси, в которую добавляли активный разбавитель ФГЭ. При добавлении

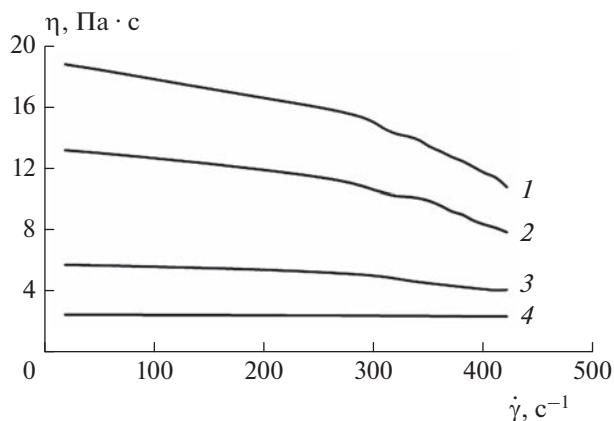


Рис. 1. Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для эпоксидных связующих с разным соотношением модификаторов ПСК-1 (П) и ФГЭ (Ф) при температуре 80 °С: 1 – П20/Ф0, 2 – П20/Ф10, 3 – П20/Ф20, 4 – П15/Ф20.

ФГЭ в систему ЭО–ПСК-1 получали прозрачную смесь, что свидетельствовало об отсутствии фазового распада во время приготовления связующего. Содержание ФГЭ и ПСК-1 в эпоксидном связующем составляло от 10 до 20 мас. % от массы ЭО. В качестве отвердителя использовали триэтаноламинтитанат марки ТЭАТ-1 производства АО “ХИМЭКС Лимитед” (Россия), который вводили в количестве 10 мас. % от массы ЭО и ФГЭ. Составы полимерных смесей приведены в табл. 1.

Динамическую вязкость связующих (η) измеряли с помощью реометра MCR 702 производства компании Anton Paar GmbH (Austria) на измерительной системе конус–плоскость без добавления отвердителя. Температурный интервал испытания составлял от 40 до 120 °С, скорость сдвига $\dot{\gamma}$ изменяли от 20 до 420 с^{−1}.

Отвержденные образцы получали методом свободного литья приготовленных связующих в силиконовые формы с последующей термообработкой в течение 8 ч при 160 °С. Перед термообработкой полимерную смесь дегазировали в вакуумном термощкафу при температуре 60–70 °С в течение 15–20 мин.

Температуру стеклования T_g полимерных матриц определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix производства компании Netzsch (Germany). Температурный интервал измерения составлял от 25 до 250 °С, скорость нагрева – 10 К/мин^{−1}.

Морфологию поверхности разрушения матриц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX (Netherlands).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 приведены кривые вязкости для эпоксиполисульфоновых систем, модифицированных ФГЭ. Так же как для смесевых композиций, содержащих изо-МТГФА [18], исследованные смеси проявляют неньютоновский характер течения. При этом, чем выше температура, тем характер течения смесевых композиций ближе к неньютоновскому.

Значения вязкости многокомпонентных эпоксидных связующих при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100$ с^{−1} приведены в табл. 2. Как говорилось ранее, добавление ПСК-1 в ЭО значительно повышает вязкость полученных систем. При концентрации ПСК-1 в ЭО 20 мас. % значение η возрастает на два порядка при 80 °С по сравнению с немодифицированным ЭО. Повышение температуры снижает вязкость системы ЭО + 20 мас. % ПСК-1.

Добавление активного разбавителя ФГЭ в систему ЭО + ПСК-1 приводит к снижению вязкости связующего. Вязкость эпоксиполисульфонового связующего, содержащего 20 мас. % ПСК-1,

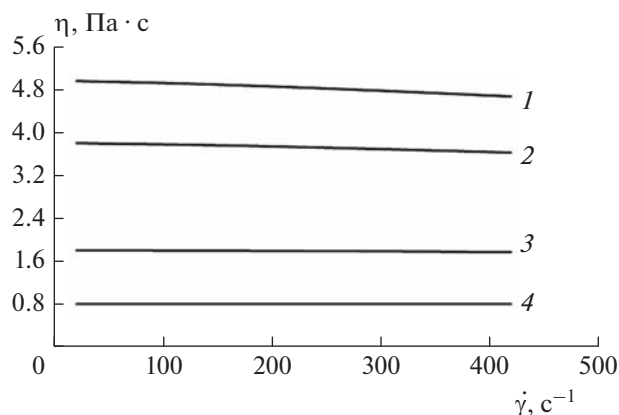


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но при температуре 100°C.

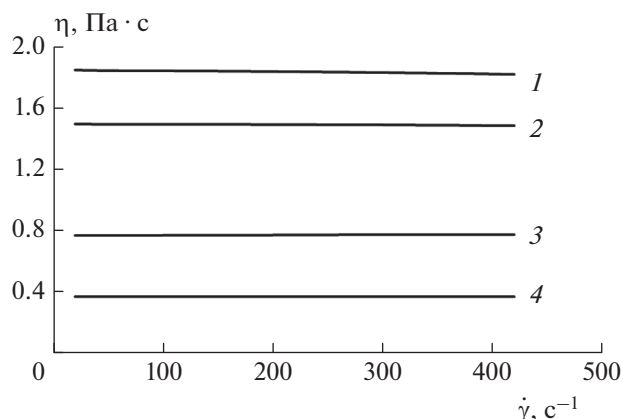


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, но при температуре 120°C.

снижается на 30% при введении 10 мас.% ФГЭ при температуре 80°C. Увеличение концентрации ФГЭ до 20 мас.% в системе ЭО + 20 мас.% ПСК-1 уменьшает вязкость на ~70%.

Как видно из табл. 2, добавление ФГЭ и повышение температуры позволяют снизить вязкость эпоксиполисульфоновых смесей до значений, сопоставимых с вязкостью немодифицированного ЭО при температурах 40–60°C. Известно [20], что для изготовления композиционных материалов традиционными методами формования используют связующие с максимальной вязкостью, равной 3–5 Па·с. В табл. 2 значения вязкости, подходящие под это требование, отмечены звездочкой. Выше 100°C могут перерабатываться все исследованные композиции. При 80°C переработке подвергается система ЭО + 15 мас.% ПСК-1 + 20 мас.% ФГЭ.

Полученные методом ДСК кривые температуры стеклования эпоксидных матриц, модифицированных ПСК-1 и ФГЭ, показаны на рис. 4. Переход из застеклованного в высокоэластическое состояние хорошо виден для всех исследованных систем и находится при температуре около 100°C. Из полученных кривых были определены значения температуры стеклования матриц, которые приведены в табл. 3. По данным ДСК значения

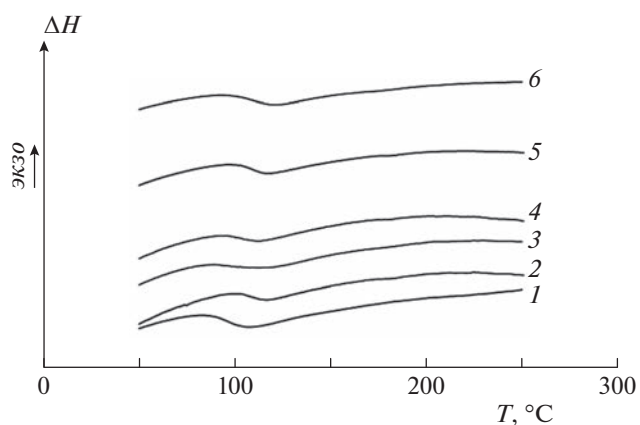


Рис. 4. Термограммы отвержденных эпоксидных связующих, модифицированных ПСК-1 и ФГЭ: 1 – П0/Ф0, 2 – П20/Ф0, 3 – П10/Ф20, 4 – П20/Ф20, 5 – П20/Ф10, 6 – П15/Ф20.

температуры стеклования меняются незначительно. При введении ПСК-1 значения T_g повышаются. Добавление 20 мас.% ПСК-1 в немодифицированную систему приводит к увеличению температуры стеклования с 98 до 107°C. При увеличении концентрации ФГЭ в системе ЭО + 20 мас.% ПСК-1

Таблица 2. Вязкость модифицированных эпоксидных систем при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 100 \text{ с}^{-1}$

Содержание ПСК-1, мас.%	Содержание ФГЭ, мас.%	Вязкость, Па·с				
		40°C	60°C	80°C	100°C	120°C
0	0	1.48	0.23	0.07	—	—
20	0	—	—	17.79	4.92*	1.85*
20	20	38.95	17.05	5.60	1.82*	0.77*
20	10	11.34	—	12.64	3.77*	1.50*
15	20	25.89	10.44	2.44*	0.83*	0.37*

*Значения вязкости, при которых связующее может быть переработано традиционными методами.

Таблица 3. Температура стеклования эпоксидных матриц, модифицированных ПСК-1 и ФГЭ, полученная методом ДСК

Маркировка образца	Температура стеклования, °С		
	начало	середина	конец
П0/Ф0	88	98	106
П20/Ф0	99	107	116
П10/Ф20	84	100	117
П20/Ф20	94	103	112
П20/Ф10	98	106	116
П15/Ф20	94	108	120

(образец П20/Ф0) температура стеклования снижается. Значение T_g эпоксиполисульфоновой матрицы с содержанием 20 мас.% ПСК-1 снизилось на 4°С при добавлении 20 мас.% ФГЭ.

Микрофотографии поверхности сколов эпоксиполисульфоновых матриц, модифицированных активным разбавителем, приведены на рис. 5. Из анализа микрофотографий видно, что отвержденные системы представляют собой гетерогенную структуру типа “матрица–дисперсия”. Добавле-

ние 20 мас.% ПСК-1 в эпоксидную матрицу приводит к образованию структуры, где полисульфон представляет собой непрерывную фазу, а ЭО – дисперсную фазу с размером частиц от 3 до 20 мкм (рис. 5а). Введение в эту систему ФГЭ усложняет морфологию поверхности. При содержании 10 мас.% ФГЭ видны крупные фазы ЭО с размером частиц 32.5–133 мкм (рис. 5б). В непрерывной “сетке из термопластичной фазы” наблюдаются включения дисперсной фазы ЭО с размером частиц 0.6–3.8 мкм.

При увеличении концентрации ФГЭ до 20 мас.% образуется еще более сложная структура (рис. 5в). На ней видны разного размера области эпоксидной матрицы с мелкодисперсной фазой ПСК-1 и разной густоты непрерывной сетки из термопластичной фазы, содержащей дисперсную фазу ЭО (2–7 мкм). Снижение содержания ПСК-1 в гибридной матрице уменьшает развитость поверхности разрушения образца. При концентрации ПСК-1 10 мас.% образуется структура, которая представляет собой эпоксидную матрицу с мелкодисперсной фазой ПСК-1 с размером частиц 1–2.7 мкм (рис. 5г).

На микрофотографии системы ЭО + 15 мас.% ПСК-1 + 20 мас.% ФГЭ видны две области

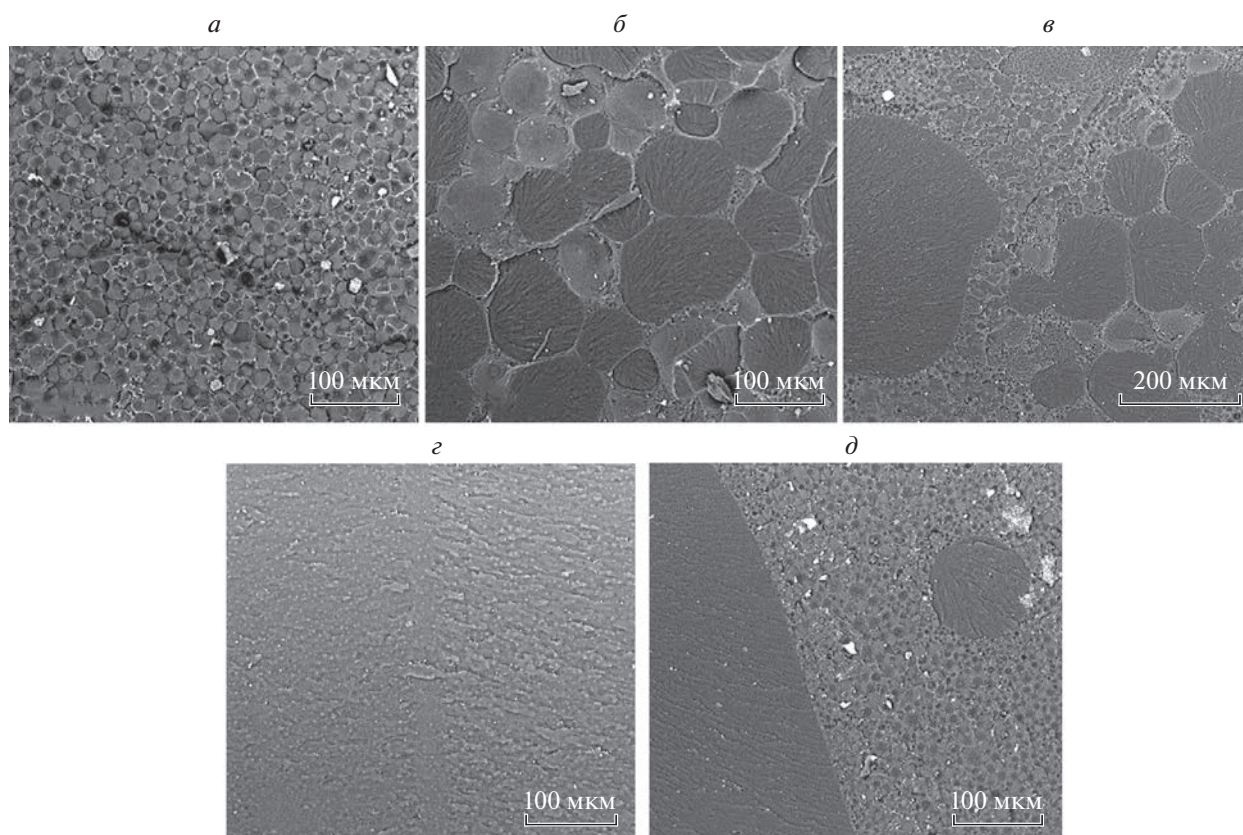


Рис. 5. Микрофотографии сколов эпоксидной матрицы, модифицированных ПСК-1/ФГЭ (мас.%): а – 20/0, б – 20/10, в – 20/20, г – 10/20, д – 15/20.

(рис. 5д). Первая область представляет собой эпоксидную матрицу с распределенной мелко-дисперсной термопластичной фазой, вторая область — непрерывную фазу, обогащенную ПСК-1, и дисперсную фазу ЭО с размером частиц 1.6–16.6 мкм.

Ранее было установлено [19], что трещиностойкость матриц на основе смесевых связующих увеличивается при образовании непрерывной фазы ПСК-1 или взаимопроникающих фаз. Для гибридных связующих, отвержденных триэтаноламинтитанатом, получены похожие структуры эпоксидной матрицы. На основании этого можно ожидать высокие значения трещиностойкости исследованных полимерных систем (матриц) и армированных пластиков на их основе.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, введение ФГЭ в систему ЭО + ПСК-1 + ТЭАТ приводит к значительному снижению вязкости связующих. Фазовый распад, в свою очередь, происходит в процессе отверждения систем. Полученные гибридные связующие могут перерабатываться в диапазоне температур от 80 до 120 °С в зависимости от содержания ФГЭ.

Температура стеклования отвержденных эпоксиполисульфоновых смесей практически не изменяется при введении активного разбавителя ФГЭ и составляет около 100–108 °С.

Структура гибридных матриц зависит не только от концентрации ПСК-1, но и от количества ФГЭ. Полученные результаты свидетельствуют о возможности снижения вязкости связующего с высоким содержанием ПСК-1 в несколько раз для обеспечения высокой трещиностойкости матриц и армированных пластиков на их основе.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-33-90311.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Муранов А.Н., Александров И.А., Капитанов А.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010106>
2. Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 75; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2001015X>
3. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20050106>
4. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмева Н.П. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010021>
5. Солодилов В.И., Корохин Р.А., Горбаткина Ю.А. и др. // Механика композита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 1.
6. Петрова Т.В., Слободянюк И.О., Кирейнов А.В. и др. // Полимеры 2020: Сб. тр. XXI научн. конф. отдела полимеров и композиц. материалов. ФИЦ ХФ РАН. М.: Торус Пресс, 2020. С. 67; <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2020-27>
7. Jing H., Yang B., Jin F.L. et al. // J. Industr. Eng. Chem. 2015. V. 25. P. 9.
8. Копицына М.Н., Бессонов И.В., Котомин С.В. // Инж. журн.: наука и инновации. 2016. Т. 12. № 60. С. 1.
9. Lobanov M.V., Gulyaev A.I., Babin A.N. // Polym. Sci. Ser. B. 2016. № 58. P. 1.
10. Solodilov V.I., Gorbatkina Y.A., Korokhin R.A. et al. // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. № 3. P. 247; <https://doi.org/10.1134/S1995421218030176>
11. Huang M., Shen Z., Wang Y. et al. // J. Polym. Res. 2019. V. 26. № 96. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1750-4>
12. Amirova L., Schadt F., Grob M. et al. // Polym. Bull. 2022. V. 79. P. 213; <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03493-w>
13. Горбаткина Ю.А., Горбунова И.Ю., Иванова-Мумжиева В.Г. и др. // Механика композиц. материалов и конструкций. 2014. Т. 20. № 2. С. 207.
14. Arinina M.P., Ilyin S.O., Makarova V.V. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2015. V. 57. № 2. P. 177.
15. Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. // Механика композит. материалов. 2003. Т. 39. № 6. С. 745.
16. Wang Y., Lakho D.A., Yao D. // J. Silic. Based and Compos. Mat. 2015. V. 67. № 4. P. 132; <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2015.21>
17. Rahman M.M., Hosur M., Zainuddin S. et al. // Polym. Testing. 2012. V. 31. № 8. P. 1083; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.08.010>
18. Петрова Т.В., Кирейнов А.В., Полежаев А.В., Солодилов В.И. // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 9. С. 10; <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2021-0-9-10-17>
19. Петрова Т.В., Кирейнов А.В., Полежаев А.В. и др. // Полимеры 2021: сб. тр. XXII науч. конф. отдела полимеров и композиц. материалов. ФИЦ ХФ РАН. М.: Торус Пресс, 2021. С. 108; <https://doi.org/10.30826/POLYMERS-2021-30>
20. Солодилов В.И., Бессонов И.В., Кирейнов А.В. и др. // Композиты и наноструктуры. 2016. Т. 8. № 2(30). С. 77.