

Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуrolацетоновой смолой

© М.Н. Копицына, И.В. Бессонов, С.В. Котомин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Статья является продолжением работ, посвященных модифицированию диановых эпоксидных смол теплостойкими термопластичными полимерами и активным разбавителем — фурфуrolацетоновой смолой в целях улучшения свойств эпоксидных связующих для полимерных композитов. Ранее было показано, что вязкость таких композиций значительно снижается по сравнению с вязкостью эпоксидной смолы, содержащей только одну добавку полисульфона, при сохранении температуры стеклования отвержденного связующего. Исследовано совместное влияние добавок полисульфона и фурфуrolацетоновой смолы на механические свойства отвержденного связующего, в частности на трещиностойкость. Проведено изучение трещиностойкости, а также морфологии материала в зоне разрушения отвержденного связующего. Показано, что модифицированное связующее обладает повышенной трещиностойкостью при сохранении теплостойкости.

Ключевые слова: полимерные композиты, микродефекты, трещиностойкость, термопласты, эпоксидная смола, полисульфон

Введение. Модифицирование терморепактивных связующих различными теплостойкими термопластами получило широкое распространение при разработке полимерных композиционных материалов. Наиболее эффективно в качестве модификаторов проявили себя полисульфоны, полиэфиримиды, а также разнообразные каучуки. При этом полисульфоны представляют особый интерес, так как обладают высокими механическими характеристиками в сочетании с окислительной и термической стабильностью [1–6]. Как было показано в работах [7–10], фурфуrolацетоновые смолы могут значительно снизить вязкость эпоксидных смол, не оказывая при этом настолько выраженного негативного эффекта на температуру стеклования отвержденного полимера, как традиционные активные разбавители — алифатические глицидиловые эфиры. Применение подобных систем открывает возможность получения маловязких связующих, пригодных для изготовления теплостойких полимерных композиционных материалов безавтоклавными методами формования.

Основной задачей данной работы являлось изучение трещиностойкости, а также морфологии поверхности трещин новых маловязких терморепактивных связующих, модифицированных фурфуrolацетоновыми смолами в качестве активного разбавителя и с добавками термопластичного полисульфона.

Экспериментальная часть. В качестве компонентов матриц использовали эпоксидный олигомер на основе бисфенола А марки LY-556 (производства Huntsman), широко применяемый в препрегах для получения композитов, а также фурфуролацетоновую смолу (ФА), синтезированную в МВТУ им. Н.Э. Баумана, с соотношением монофурфурилиденацетона к дифурфурилиденацетону 1:1 [7] и полисульфон ПСК (производства НИИ ПМ) с молекулярной массой 35 000. Эпоксидную смолу и фурановый модификатор смешивали с помощью механической мешалки при скорости вращения 200 об/мин и температуре 50 °С в течение 20 мин. Содержание ФА в эпоксидной смоле составляло 10...30 % (мас.).

Эпоксиполисульфоновые связующие получали введением порошка ПСК в эпоксидную смолу при температуре 100 °С и непрерывном механическом перемешивании в течение суток со скоростью 10 об/мин до полного растворения термопласта. Содержание термопласта в эпоксидной смоле составляло 10 и 20 % (мас.). При изготовлении связующих, содержащих совместно ФА и ПСК, начальный этап введения фуранового олигомера в LY-556 был аналогичен описанному выше. Далее в полученную смесь вводили ПСК при температуре 100 °С и непрерывном перемешивании в течение суток. В результате ПСК полностью растворялся в смеси смол.

Отвердителем во всех случаях служил триэтаноламинотитанат, который вводился в смеси в количестве 10 % массы эпоксидного олигомера. Из полученных после отверждения олигомера отливок было изготовлено прямоугольные пластины для измерения трещиностойкости (рис. 1). На образцах фрезой наносили канавку толщиной до 2 мм, направляющую рост трещины. Затем лезвием наносили начальный надрез для зарождения трещины на расстоянии 8...10 мм от отверстий для крепления образца к захватам разрывной машины. Ширина трещины составляла не более 0,2...0,3 мм.

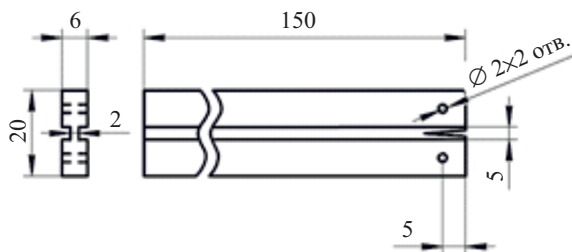


Рис. 1. Образец для определения трещиностойкости

Трещиностойкость модифицированных отвержденных эпоксидов исследовали на разрывной машине Instron-1122, а морфологию поверхности — на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX.

Трещиностойкость модифицированных эпоксидных связующих. Типичные диаграммы нагрузка — деформация ($F-\delta$), наблюдаемые при определении трещиностойкости, представлены на рис. 2. Вид диаграмм не зависит от типа модификатора и его количества, характер разрушения образцов в процессе раскалывания одинаков. Трещина начинает прорастать только в тот момент, когда нагрузка в материале достигает критического значения, при этом при растрескивании происходит моментальное падение нагрузки. Как правило, по мере прорастания трещины вглубь и вширь уровень воспринимаемой нагрузки уменьшается. Различие диаграмм заключается лишь в значениях нагрузки и податливости, количество пиков практически одинаково.

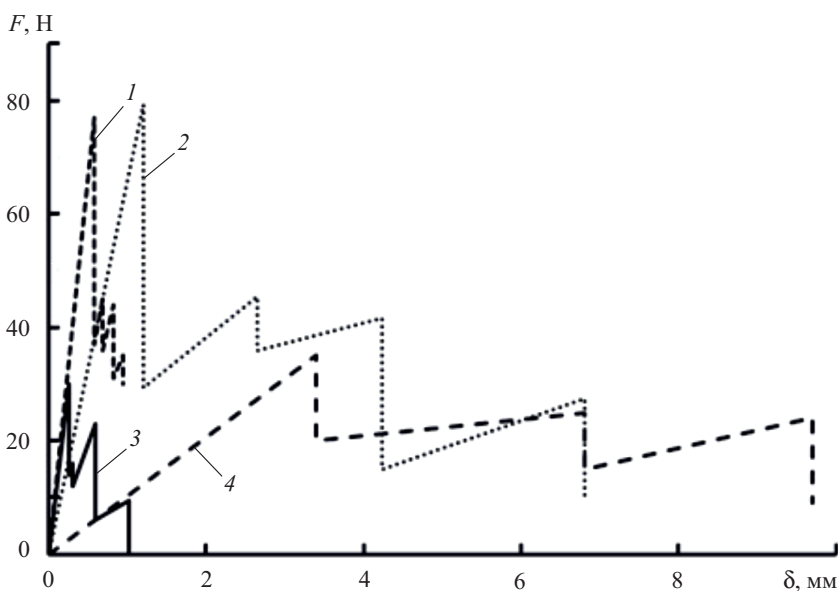


Рис. 2. Диаграммы нагружения при измерении трещиностойкости образцов модифицированных полиэпоксидов:

1 — 0 % ФА, 20 % ПСК; 2 — 20 % ФА, 20 % ПСК; 3 — 0 % ФА, 0 % ПСК;
4 — 20 % ФА, 0 % ПСК

Добавление 20 % ФА приводит к значительному (почти в 2,5 раза) увеличению уровня воспринимаемых нагрузок при уменьшении податливости по сравнению с аналогичным показателем для исходной эпоксидной смолы LY-556, что говорит об охрупчивании материала. В свою очередь, добавление 20 % полисульфона приводит к увеличению воспринимаемой нагрузки при значительном (в 9 раз) увеличении податливости, что наблюдалось ранее в работах [4, 11]. В случае, когда модификатором выступает смесь ФА и ПСК, наблюдается аналогичная картина. Удельная энергия разрушения GIR, рассчитанная по диаграммам $F-\delta$, представлена на рис. 3.

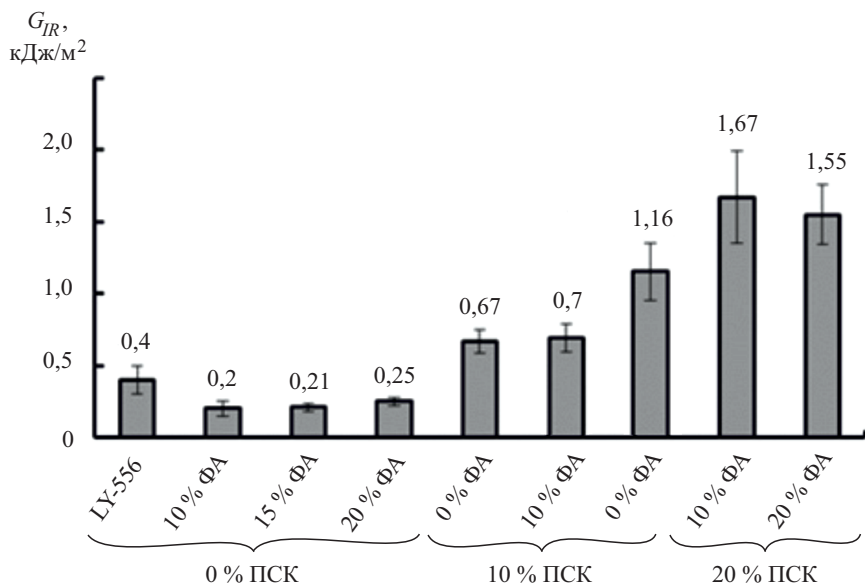


Рис. 3. Удельная энергия разрушения (трещиностойкость) модифицированных эпоксидных композиций

При добавлении в эпоксидную смолу полисульфона трещиностойкость существенно повышается. В результате значения G_{IR} композиций, содержащих 20 % полисульфона, достигают 1,16 кДж/м², что в 3 раза больше значений G_{IR} для немодифицированной отвержденной смолы. Значительное увеличение трещиностойкости при введении термопласта может быть связано как с влиянием более эластичной добавки, тормозящей распространение трещины, так и с изменением фазовой структуры. Как видно на рис. 3, добавление активного разбавителя ФА ведет к уменьшению значений G_{IR} в 1,5–2,0 раза, что в сочетании с видом диаграмм $F-\delta$ (см. рис. 2) свидетельствует об охрупчивании эпоксиды при его модифицировании.

Аналогичная картина наблюдается для эпоксидных смол, содержащих 10 % ФА и полисульфон при различной его концентрации. Абсолютное значение G_{IR} для смолы, содержащей 10 % ФА и 20 % ПСК, составило 1,67 кДж/м², что в 4 раза больше, чем G_{IR} для чистой смолы, и 8 раз больше, чем G_{IR} для смолы, содержащей лишь разбавитель в указанном количестве.

Для композиций, в состав которых входило 20 % ФА и 20 % ПСК, трещиностойкость практически не изменяется по сравнению с трещиностойкостью образца, содержащего 10 % ФА и 20 % ПСК.

Сканирующая электронная микроскопия. Структура отвержденных немодифицированных и модифицированных эпоксидных композиций была исследована с помощью электронной микроскопии (рис. 4). Модифицирование эпоксидной матрицы полусульфеном ПСК может существенно повышать трещиностойкость (в 2–3 раза в зависи-

мости от концентрации ПСК). Исследование морфологии поверхности трещин показало, что в процессе отверждения происходит фазовый распад системы. Форма и состав фаз зависят от концентрации ПСК.

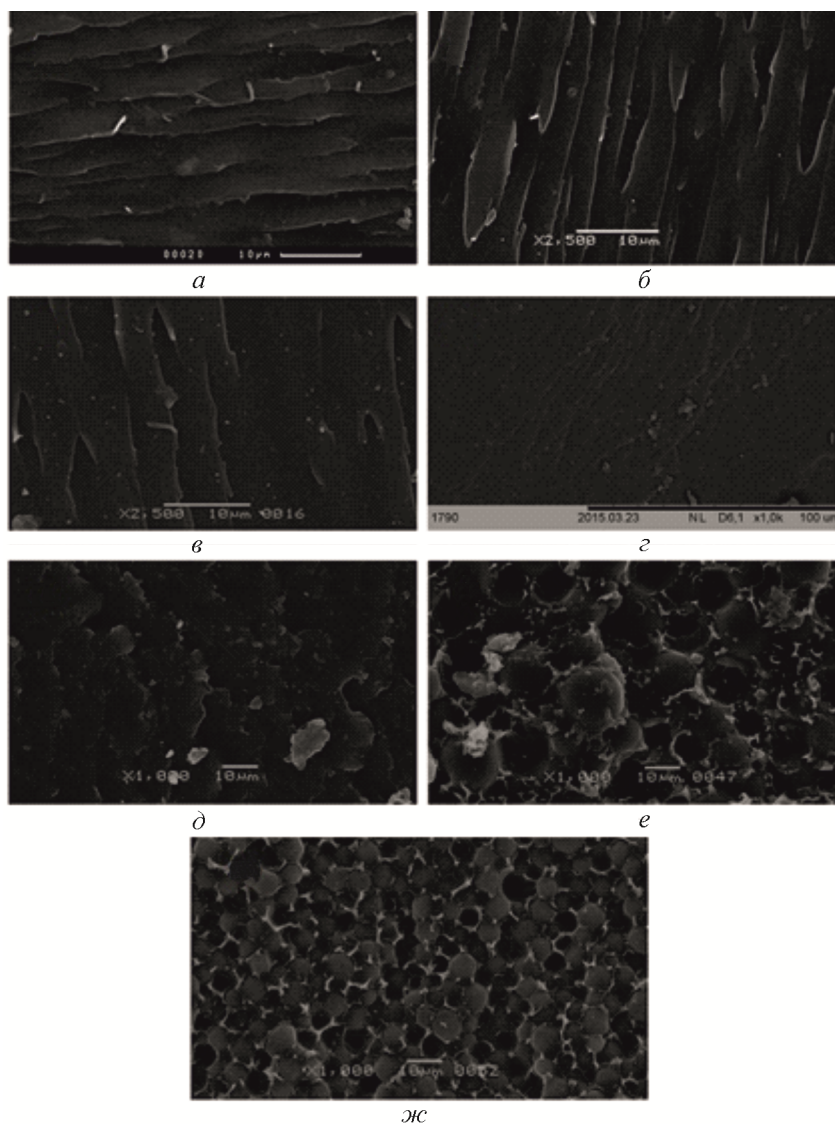


Рис. 4. Микрофотографии отвержденных эпоксидов:
a — LY-556; *б* — 10 % ФА, 0 % ПСК; *в* — 20 % ФА, 0 % ПСК; *г* — 0 % ФА, 10 % ПСК; *д* — 0 % ФА, 20 % ПСК; *е* — 10 % ФА, 10 % ПСК; *ж* — 10 % ФА, 20 % ПСК

На образце, содержащем 10 % ПСК (см. рис. 4, *г*), имеются две области: первая соответствует непрерывной фазе, обогащенной эпоксидной смолой, вторая — непрерывной фазе, обогащенной полисульфоном (область «инверсии фаз»). Ручьистая морфология трещин в непрерывной фазе, обогащенной эпоксидной смолой, соответствует

структурам на контрольном образце, не содержащем модификаторов. В этой фазе видны вторичные трещины длиной до 180 мкм, зарождающиеся на границе двух фаз. Также присутствуют тяжи длиной $(3,2 \pm 0,5)$ мкм и шириной $(0,8 \pm 0,1)$ мкм.

В области обращения фаз видимая линия остановки трещины отсутствует. Возможно, это связано с высокой способностью к деформации фазы полисульфона. Удельная энергия разрушения образца составляет $(0,67 \pm 0,08)$ кДж/м². На образце, содержащем 20 % полисульфона (см. рис. 4, д), имеются сферические включения диаметром $(2,0 \pm 0,3)$ мкм, обогащенные эпоксидным полимером, и дисперсионная среда, обогащенная полисульфоном. Морфология поверхности трещины не позволяет сделать однозначный вывод о характере разрушения, происходящем на микроуровне. Удельная энергия разрушения составляет $(1,2 \pm 0,2)$ кДж/м², что значительно (в 3 раза) превышает G_{IR} немодифицированного образца.

Таким образом, ручьистая структура фронта трещины характерна для хрупкого разрушения эпоксидных матриц, модифицированных фурановой смолой. В то же время тяжи и полосы сброса указывают на микропластичное разрушение таких композиций. На образцах, содержащих полисульфон, наблюдается фазовое разделение. При концентрации ПСК выше 10 % происходит «инверсия фаз». В этом случае структура полимера представляет собой характерные сферические включения, обогащенные эпоксидным полимером, которые распределены в протяженной фазе, обогащенной полисульфоном. Линию остановки трещины для такой структуры наблюдать не удалось. Для структуры типа «инверсия фаз» характерен наибольший рост трещиностойкости, связанный, вероятно, с высокой пластичностью непрерывной фазы, обогащенной ПСК.

Заключение. В результате модифицирования эпоксидного олигомера полисульфоном и смесью фурфуролацетоновая смола—полисульфон трещиностойкость матрицы повышается 3–4 раза. Исследование морфологии поверхности модифицированных образцов показало, что при добавлении полисульфона происходит фазовый распад полимерных смесей.

Работа выполнена в рамках конкурса 2016 г. инициативных научных проектов, проводимых РФФИ, по соглашению № 16-33-01099/16 от 29 января 2016 г.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Downey A.M., Drzal L.T. Toughening of Aromatic Epoxy via Aliphatic Epoxy Copolymers. *Polymer*, 2014, vol. 55 (26), pp. 6658–6663.
- [2] Горбунова И.Ю., Шустов М.В., Кербер М.Л. Влияние термопластичных модификаторов на свойства и процесс отверждения эпоксидных полимеров. *Инженерно-физический журнал*, 2003, т. 6, № 3, с. 1–4.

- [3] Bejoy F., Geert V.P., Fabrice P., Sabu T. Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resin with poly(ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 3687–3699.
- [4] Солодилов В.И., Корохин Р.А., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Органопластики на основе сложных гибридных матриц, включающих в качестве модификаторов эпоксидных смол полисульфон и углеродные нанотрубки. *Химическая физика*, 2012, т. 31, № 6, с. 63–71.
- [5] Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А. Свойства однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном или эпоксиуретановым олигомером. *Механика композитных материалов*, 2006, т. 42, № 6, с. 739–758.
- [6] Куперман А.М., Зелинский Э.С., Кербер М.Л. Стеклопластики на основе матриц, совмещающих термо- и реактопласты. *Механика композитных материалов*, 1996, т. 32, № 1, с. 111–117.
- [7] Бессонов И.В., Копицына М.Н., Нелюб В.А. Синтез фурфуролиденацетонов и их использование в качестве активных разбавителей при получении эпоксидных смол. *Журнал общей химии*, 2014, т. 84, № 12, с. 2023–2028.
- [8] Бессонов И.В., Полежаев А.В., Кузнецова (Копицына) М.Н., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. Реологический и термический анализ низковязких эпоксифурановых композиций. *Клеи. Герметики. Технологии*, 2013, № 4, с. 29–33.
- [9] Бессонов И.В., Копицына М.Н., Полежаев А.В., Нелюб В.А. Исследование механизма взаимодействия фурфуролацетоновых смол с полиаминами. *Клеи. Герметики. Технологии*, 2015, № 9, с. 24–29.
- [10] Полежаев А.В., Бессонов И.В., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. Исследование реакции конденсации фурфурола с ацетоном. *Энциклопедия инженера-химика. Интенсификация химико-технологических процессов*, 2013, № 1, с. 36–43.
- [11] Солодилов В.И., Корохин Р.А., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Сравнение энергий разрушения эпоксиполисульфоновых матриц и однонаправленных намоточных композитов на их основе. *Механика композиционных материалов*, 2015, т. 51, № 2, с. 253–272.

Статья поступила 10.11.2016

Ссылку на статью просим оформлять следующим образом:

Копицына М.Н., Бессонов И.В., Котомин С.В. трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термoplastичным полисульфоном и фурфурол-ацетоновой смолой. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2016, вып. 12.

<http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2016-12-1566>

Копицына Мария Николаевна окончила МГУ в 2012 г. Аспирантка МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 15 публикаций. Область научных интересов: методы синтеза и исследования полимерных композиционных материалов, качественный и количественный анализ. e-mail: mariankuznetsova@gmail.com

Бессонов Иван Викторович окончил МГУ в 2006 г. Аспирант МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 19 публикаций. Область научных интересов — полимерные композиционные материалы. e-mail: ivanbessonov@gmail.com

Котомин Сергей Владимирович окончил МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1974 г. Д-р хим. наук, профессор кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана, ведущий научный сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Автор 120 научных работ в области физической химии и переработки полимеров и композитов. e-mail: svk1952@gmail.com

Fracture strength of epoxy binders modified by thermoplastic polysulfone and furfural-acetone resin

© M.N. Kopitsyna, I.V. Bessonov, S.V. Kotomin

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

The paper continues researches into modification of bisphenol epoxy resin using heat resistant thermoplastic polymers and reactive diluents, i.e. furfural-acetone resin, in order to improve epoxy resin properties for polymeric composites. It is shown that viscosity of such blend compounds is greatly reduced in comparison with epoxy resin containing only one polysulfone additive at the same glass transition temperature of the cured binder. A combined impact of both polysulfone additives and furfural-acetone resin on mechanical properties of the cured binder, in particular on fracture strength, is studied. Both the fracture strength and material morphology in the fracture zone of the cured binder are analyzed. The modified binder is shown to have higher fracture strength at the current heat resistance. The obtained results will be useful for a wide range of professionals dealing with polymeric composite technology as well as structures based on them.

Keywords: polymer compounds, micro-defects, fracture strength, thermoplastics, epoxy resin, polysulfone

REFERENCES

- [1] Downey A.M., Drzal L.T. *Polymer*, 2014, vol. 55 (26), pp. 6658–6663.
- [2] Gorbunova I.Yu., Shustov M.V., Kerber M.L. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal — Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2003, vol. 6, no. 3, pp. 1–4.
- [3] Bejoy F., Geert V.P., Fabrice P., Sabu T. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 3687–3699.
- [4] Solodilov V.I., Korohin R.A., Gorbatkina Yu.A., Cooperman A.M. *Khimicheskaya fizika — Journal of Physical Chemistry B: Focus on Physics*, 2012, vol. 31, no. 6, pp. 63–71.
- [5] Solodilov V.I., Gorbatkina Yu.A. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 2006, vol. 42, no. 6, pp. 739–758.
- [6] Cooperman A.M., Zelinsky E.S., Kerber M.L. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 1996, vol. 32, no. 1, pp. 111–117.
- [7] Bessonov I.V., Kopitsyna M.N., Nelyub V.A. *Zhurnal obschei khimii — Russian Journal of General Chemistry*, 2014, vol. 84, no. 12, pp. 2023–2028.
- [8] Bessonov I.V., Polezhaev A.V., Kuznetsova (Kopitsyna) M.N., Nelyub V.A., Buyanov I.A., Chudnov I.V., Borodulin A.S. *Klei. Germetiki. Tekhnologii — Adhesives. Sealants. Technologies*, 2013, vol. 6, no. 4, pp. 29–33.
- [9] Bessonov I.V., Kopitsyna M.N., Polezhaev A.V., Nelyub V.A. *Klei. Germetiki. Tekhnologii — Adhesives. Sealants. Technologies*, 2015, no. 9, p. 24–29.
- [10] Polezhaev A.V., Bessonov I.V., Nelyub V.A., Buyanov I.A., Chudnov I.V., Borodulin A.S. *Entsiklopediya inzhenera-khimika. Intensifikatsiya khimiko-tekhnologicheskikh protsessov — Encyclopedia for chemical engineer. Intensification of chemical-technological processes*, 2013, no. 1, pp. 36–43.
- [11] Solodilov V.I., Korokhin R.A., Gorbatkina Yu.A., Cooperman A.M. *Mekhanika kompozitnykh materialov — Mechanics of Composite Materials*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 253–272.

Kopitsyna M.N. (b. 1990) graduated from Lomonosov Moscow State University in 2012. A post-graduate student, Bauman Moscow State Technical University. Author of

15 publications. Research interests include synthesis and study of polymer composite materials, qualitative and quantitative analysis, instruments of thermal and structural analysis. e-mail: mariankuznetsova@gmail.com

Bessonov I.V. (b. 1984) graduated from Lomonosov Moscow State University in 2006. A post-graduate student, Bauman Moscow State Technical University. Author of 19 publications. Research interests: polymer composites. e-mail: ivanbessonov@gmail.com

Kotomin S.V. (b. 1952) graduated from Dmitry Mendeleev Moscow Institute of Chemical Technology in 1974. Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University; Senior Staff Scientist, Institute for Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences. Author of 120 publications. Research interests include physical chemistry, processing polymers and composites. e-mail: svk1952@gmail.com