

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-47-50

В.Г. Железняк, Л.В. Чурсова

### МОДИФИКАЦИЯ СВЯЗУЮЩИХ И МАТРИЦ НА ИХ ОСНОВЕ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ

*Представлены современные тенденции создания термореактивных связующих и матриц на их основе с высокой вязкостью разрушения. Рассмотрены физико-химические аспекты усиления полимерных композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** связующее, композиционный материал, трещиностойкость.

*The modern trends of creating thermosetting binders and matrixes on their base with high fracture toughness are described. Physical and chemical aspects of the reinforcement of polymer composites are considered.*

**Key words:** binder, composite, crack resistance.

В настоящее время одним из основных индикаторов промышленного прогресса и научно-технического уровня государства является происходящая во всем мире замена традиционных изделий из металла на полимерные и композиционные материалы. Развитие современных высоких технологий требует создания принципиально новых изделий из полимерных и конструкционных материалов, обладающих высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками, способностью сохранять свойства при воздействии различных деструктивных факторов. С расширением областей применения полимерных материалов увеличивается не только потребность в них и спрос на ассортимент, но повышаются и качественные требования, предъявляемые к механическим показателям, а также к возможностям переработки с помощью современных энерго- и экологосберегающих технологий. Создание перспективных авиационных двигателей и современной сверхзвуковой техники невозможно без разработки конструкционных углепластиков, обладающих повышенной вязкостью разрушения, теплоустойчивостью, термоокислительной стабильностью и обеспечивающих заданную весовую эффективность.

Отвержденные термореактивные матрицы являются довольно хрупкими системами. Даже цианаты, обладающие самыми высокими прочностными характеристиками среди сшитых полимеров, нуждаются в модифицировании для возможности их применения в средне- и высоконагруженных конструкциях. Для повышения трещиностойкости и вязкости разрушения полимерных матриц применяют различные способы их модификации:

- использование гибкоцепных полимеров – термопластов и эластомеров [1, 2];
- формирование структуры взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и полу-ВПС [3, 4];
- использование наномодификаторов (функционализированных углеродных нанотрубок, фуллеренов и астраленов) [5, 6].

Природа дефектов в полимерных матрицах различна и во многом определяется составом и

технологией изготовления связующих на основе термореактивных матриц и условиями формирования матриц с пространственной структурой при их отверждении. Полимерные сетки имеют микрогелевую структуру с высоким уровнем остаточных напряжений, недостаточными показателями прочности и модуля упругости для применения в высоконагруженных деталях и конструкциях.

Практически все параметры деформирования высокотехнологичных ПКМ зависят от свойств волокон, свойств матрицы и прочности ее сцепления с наполнителем.

В работе [7] показано, что перспективным подходом для создания высокотехнологичных ПКМ является возможность использования функционализированных углеродных нанотрубок (ФМУНТ) в качестве эластификатора термостойких связующих. Для оценки возможности использования ФМУНТ в качестве эластификатора теплостойких эпоксидных связующих были использованы многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) фирмы «Гранат», функционализированные карбоксильными группами. В работе показано, что введение ФМУНТ практически не оказывает влияния на температуру стеклования отвержденной матрицы, в то же время наблюдается увеличение прочностных характеристик на 5–15%, а ударной вязкости – до 30%.

В работе [8] исследовали влияние модификации эпоксидного связующего различными типами УНТ на прочность и трещиностойкость ПКМ с различными видами наполнителя. Показано, что использование модифицированных УНТ в связующем при изготовлении углекомпозита методом автоклавного формования увеличивает величину трещиностойкости на 17–83% в зависимости от типа используемых УНТ. Минимальный эффект дает модификация связующего многостенными УНТ, максимальный – комбинация нативных и ФМУНТ. При изготовлении ПКМ на основе стекловолокон введение в состав связующего 0,5% (по массе) аминифункционализированных УНТ увеличивает прочность при межслоевом сдвиге в нем

на 46%. Коэффициент трещиностойкости в этом случае ведет себя неоднозначно. Если величина коэффициента трещиностойкости  $G_{1c}$  при инициировании трещины превышает уровень аналогичной характеристики для исходного образца на 25%, то эта же величина при распространении трещины меньше уровня  $G_{1c}$  для исходного материала на 51%.

В работе [9] установлено, что малые добавки (до 0,1% по массе) в связующее двухстенных нанотрубок, функционализированных аминогруппами ( $NH_2$ ), при изготовлении ПКМ методом VaRTM увеличивают модуль упругости и предел прочности при изгибе на 35 и 5% соответственно. При этом при концентрации нанотрубок, функционализированных аминогруппами, равной 0,1% (по массе), происходит снижение трещиностойкости на 23%.

В работе [10] показано, что нанесение «леса» из вертикально выращенных нанотрубок, перенесенных на препрег способом накатки, существенно (в 2–3 раза) увеличивает трещиностойкость ПКМ на его основе. Несмотря на высокий результат такой модификации разработанный способ трудно реализуем в условиях серийного производства ПКМ.

На основании анализа работ по исследованию влияния УНТ (концентрация: 0,5–5% по массе) на свойства ПКМ следует, что в результате использования модифицированных связующих происходит увеличение трещиностойкости (до 50%) и прочности при межслоевом сдвиге – на 30–40%. При этом модуль упругости и прочностные характеристики ПКМ остаются практически неизменными.

Углеродные наноразмерные наполнители являются перспективными для эффективной эластификации теплостойких связующих. В отличие от существующих эластификаторов их использование позволяет одновременно повысить как деформационные характеристики, так и модуль упругости полимерной матрицы без существенного снижения (а в ряде случаев и повышения) теплостойкости связующих.

Важнейшим способом создания полимерных композитов является смешение полимеров, когда удается получить композицию с необходимым сочетанием свойств, подобно тому, как создаются сплавы металлов.

При этом особенно важно, что правильный выбор полимеров для смешения позволяет получить материал со свойствами, которыми не обладает ни один из использованных компонентов. И совсем необязательно, чтобы полимеры, входящие в композицию, образовывали однофазную структуру, т. е. были взаиморастворимы. При взаимном растворении веществ происходит значительное увеличение энтропии системы, как это имеет место при растворении низкомолекулярных веществ. При смешении полимеров, как правило, энтропия системы изменяется незначительно,

причем иногда уменьшается. В то же время энтропия системы возрастает, так как процесс смешения полимеров протекает с поглощением тепла.

Такое изменение важнейших термодинамических характеристик системы (энтропии и энтропии) препятствует взаимному растворению полимеров, т. е. делает их несовместимыми. На практике очень часто смешивают полимеры, несовместимые с термодинамической точки зрения и, следовательно, образующие двухфазную или многофазную структуру. Создание такой многофазной структуры позволяет конструировать полимерные материалы с необходимыми свойствами.

Одним из наиболее успешных решений повышения сопротивления разрушению полимерной матрицы является формирование смеси с низкомолекулярными каучуками, которые выделялись бы в отдельную фазу при отверждении смолы. Однако введение каучука приводит к нежелательным последствиям – снижению модуля упругости и температуры стеклования. Альтернативным подходом к упрочнению реактопласта стало его смешение с вязким термопластом, имеющим высокий модуль упругости и высокую температуру стеклования и одновременно низкую предрасположенность к поглощению влаги.

В качестве добавок, повышающих вязкость разрушения полимерных матриц, могут применяться реакционноспособные и неакционноспособные полисульфоны, полиимиды [11], полиэфиримиды, сополиэфиры, полиэтилентерефталат [12], полиметилметакрилат, поликарбонаты [13]. Содержание термопласта меняется в широких пределах и зависит от требований, предъявляемых к конечному продукту и изделию из него.

Совместимость двух полимеров зависит от многих факторов: их молекулярной массы, условий смешения, присутствия третьего компонента и др. Снижение молекулярной массы полимеров, присутствие пластификатора, увеличение температуры способствуют улучшению их совместимости. Совместимые полимеры растворяются друг в друге, образуя композицию с одной температурой стеклования, промежуточной между температурами стеклования исходных полимеров. Степень взаиморастворимости полимеров и является характеристикой их совместимости.

Большинство полимеров, как сказано выше, термодинамически несовместимы, они образуют дисперсные смеси [14]. Несмотря на это, их смешение позволяет получить макрооднородные композиции. Это происходит потому, что смешение полимеров проводится при повышенных температурах (выше температуры текучести обоих компонентов). При повышенной температуре создаются гомогенные эмульсии. Их охлаждение ниже температур текучести компонентов, входящих в композицию, делает расслоение такой эмульсии невозможным.

Свойства полимерных композиций зависят от структуры дисперсии, свойств составляющих дисперсию фаз и взаимодействия между фазами на границе их раздела. Степень взаимодействия между фазами определяет величину промежуточного или переходного слоя на границе их раздела, в котором сегменты макромолекул несовместимы. Толщина промежуточного слоя составляет 2–20 нм и зависит от степени сродства полимеров. Она может быть рассчитана и измерена. Свойства материала в межфазном слое отличаются от свойств смешанных материалов.

Промежуточный слой имеет свою температуру стеклования, т. е. у смеси из двух несовместимых полимеров проявляются три температуры стеклования: дисперсной фазы, дисперсионной среды, промежуточного слоя.

Структурой композиционного материала на основе несовместимых полимеров можно управлять, вводя в композицию специальные добавки и изменяя технологию смешения. В направленном выборе полимеров и других компонентов, создании оптимальных технологических режимов кроются широкие возможности для получения материалов с заданными свойствами. Это одна из так называемых «нанотехнологий», позволяющих управлять технологическими процессами на наноуровне, т. е. воз-

действуя на частицы размером  $10^{-9}$  м [15].

Многочисленными работами показано, что смешение несовместимых полимеров практически всегда приводит к значительному повышению характеристик нового материала по сравнению с исходными полимерами [1, 2, 11–23]. Большие возможности для улучшения эксплуатационных свойств полимерных материалов дает комбинирование пластмасс и каучуков. Так, смешивая поликарбонат, полибутадиитерефталат и каучук, получают композицию с повышенной ударной прочностью, морозостойкостью, устойчивостью к агрессивным средам и другими свойствами. Такую композицию используют в автомобилестроении для производства бамперов и других деталей.

Образование двухфазной структуры в смесях полимеров серьезно изменяет и технологические свойства исходных полимеров [24–27]. При этом важно, какой из полимеров образует непрерывную фазу, а какой – дискретную. Таким образом, создание смесей полимеров, позволяющих принципиально изменять эксплуатационные, технологические свойства материалов, их стоимость, является мощным инструментом технологов и материаловедов для создания материалов с заданными характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bismaleimide resin systems toughened by addition of preformed functionalized low  $T_g$  elastomer particles: pat. 5532296 US. publ. 02.07.1996.
2. Bismaleimide compositions containing high glass transition temperature and soluble reactive oligomers and composites prepared therefrom: pat. 5096766 US; publ. 17.03.1992.
3. Semi-interpenetrating polymer network for tougher and more microcracking resistant high temperature polymers: pat. 5149746 US. publ. 22.09.1992.
4. Жидкий олигомер на основе цианового эфира дифенилопропана: пат. 2237683 Рос. Федерация. опубл. 10.10.2004.
5. Method for preparing carbon nano-tube reinforced bismaleimide resin composite material: pat. 101250326 China. publ. 27.08.2008.
6. Nano silicon nitride/bismaleimide resin/cyanate ester resin composite material and preparation method thereof: pat. 101457021 China. publ. 17.06.2009.
7. Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Аношкин И.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Минаков В.Т., Раков Э.Г. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций //Деформация и разрушение материалов. 2011. №11. С. 35–40.
8. Inam F., Wong D.W.Y., M. Kuwata, T. Peijs. Multiscale hybrid micro-nanocomposites based on carbon nanotubes and carbon fibers //Journal of nanomaterials. 2010. P. 453420–453431.
9. Garcia E.J., Wardle B.L., Hart A.J. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes //Composites. Part A. 2008. V. 39. P. 1065–1070.
10. Huang Y., Li N., Ma Y., Du F., Li F., He X., Lin X., Gao H., Chen Y. The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites //Carbon. 2007. V. 45. №8. P. 1614–1621.
11. Gaw K., Suzuki H., Jikei M. Morphological and phase behavior studies of uniquely derived epoxy/polyimide semi-IPNs //Macromol. Symp. 1977. V. 122. P. 173–178.
12. Ijima T., Miura S., Fujumaki M., Tagushi T., Kramer L. Toughening of aromatic diamine – cured epoxy resins by poly(butylene phtalate)s and related copolyesters //J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 175–193.
13. Rong M., Zeng H. Polycarbonate – epoxy semi interpenetrating polymer network. Phase separation and morphology //Polymer. 1997. V. 38. №2. P. 269–277.
14. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
15. Полимерные смеси: В 2 т. /Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. Т. 1. 618 с. Т. 2. 606 с.
16. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
17. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
18. Чурсова Л.В., Душин М.И., Коган Д.И., Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Платонов А.А. Пленочные связующие для RFI-технологии //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 63–66.
19. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. Новые термостойкие гетероциклические связующие и экологически безопасные технологии получения композиционных материалов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 57–62.
20. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Петрова А.П. Технология изготовления ПКМ способом пропитки пленочным связующим //Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №6. С. 25–29.
21. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Чурсова Л.В. Термореактивные полимерные связующие с прогнозируемым уровнем реологических и деформативных свойств //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 19–21.
22. Бабаевский П.Г., Бухаров С.В. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций: учеб. пособие. М.: Химия. 1991. 230 с.
23. Johannes K.F. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. USA.: William Andrew Publishing. 2005. 757 p.
24. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
25. Душин М.И., Хрульков А.В., Платонов А.А., Ахмадиева К.Р. Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 43–48.
26. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
27. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.