



тает количество его адсорбционно-активных центров. При этом поверхностно-активного вещества может не хватать для того, чтобы образовывались плотные адсорбционные оболочки. Вследствие этого степень дисперсности может возрастать. Наряду с этим, увеличение количества люминофора в суспензии должно приводить к улучшению светотехнических характеристик покрытий на основе такой композиции.

Нами были получены композиции с содержанием люминофора от 10 до 50 % масс. При концентрации люминофора в системе выше 25% происходит резкое увеличение дисперсности, вследствие недостатка поверхностно-активных веществ для закрытия всей поверхности твердой фазы и плотные адсорбционные оболочки не образуются (рис.4). При исследовании седиментационной устойчивости этих композиций оказалось, что системы, содержащие люминофора намного менее или более 25%, не стабильны и начинают расслаиваться уже после приготовления. Вероятно, это вызвано нарушением адсорбционного равновесия на границе раздела фаз (рис 5).

Таким образом, для получения стабильной воднодисперсионной люминофорсодержащей пасты необходимо:

1. При диспергировании люминофора в воде использовать совместно дифильные и неионогенные поверхностно-активные вещества.
2. Наиболее благоприятные условия для диспергирования системы достигаются при использовании люминофора в количестве около 25% масс. в композиции.

#### Библиографические ссылки

1. Танабе К. Твердые кислоты и основания/ Танабе К. М.: Мир, 1973. 184с.
2. Апанович Н.А. Эпоксидные люминофорсодержащие лакокрасочные композиции: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2001. 117с.
3. Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров/ Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. Киев: Наукова думка, 1972. 195с.

УДК: 678.5

Д.А. Булгаков, В.И. Солодилов\*, И.Ю. Горбунова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

#### **ПРИМЕНЕНИЕ ЭПОКСИПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ НАМОТОЧНЫХ СТЕКЛО- И УГЛЕПЛАСТИКОВ**

The physical and mechanical properties of epoxy-polysulphone GFRP and CFRP was studied. Composite materials were produced by winding, two types of curing agents were used - DADPS and TEAT.



В работе исследованы физико-механические свойства эпоксиполисульфоновых стекло- и углепластиков. Изучено влияние полисульфона на трещиностойкость и сдвиговую прочность композитов, полученных по безрастворной намоточной технологии с использованием двух типов отвердителей - ДАДФС и ТЭАТ.

Традиционно для производства полимерных композитов используются терморезактивные связующие, обладающие высокими прочностными характеристиками, хорошей технологичностью и, как правило, низкой трещиностойкостью и сопротивляемостью ударным воздействиям.

В настоящее время известны несколько способов повышения диссипативных возможностей терморезактивных матриц, используемых для производства конструкционных материалов: введение активных разбавителей, наполненные эластомерами, применение в качестве модификаторов термопластичных полимеров.

Последний способ модифицирования используется сравнительно недавно и считается альтернативой модифицированию каучуками. Основное его достоинство состоит в повышении вязкости разрушения и ударостойкости реактопласта практически без уменьшения температуры стеклования и модуля упругости. Наиболее эффективно в качестве модификаторов проявили себя полиэфиримиды, полиарилэфиркетоны, полифениленоксиды и полисульфоны. При этом полисульфоны представляют наибольший интерес, так как сочетают в себе высокие механические характеристики, хорошую окислительную и термическую стабильность.

В данной работе исследовано влияние добавок полисульфона в эпоксидное связующее на физико-механические свойства однонаправленных стекло- и углепластиков.

В качестве модифицируемого связующего использовали эпоксидиановую смолу ЭД-22. Модификатором служил полисульфон ПСК-1 с молекулярной массой  $M_n=35000$ .

Полимерные смеси получали при температуре 100 – 110С при непрерывном перемешивании. В результате модификатор полностью растворялся в эпоксидной смоле. Содержание ПСК-1 в эпоксидной матрице (С) составляло 5, 10, 15 и 20% от массы ЭД-22. В качестве отвердителя применяли триэтаноламинотитанат (ТЭАТ) и диаминодифенилсульфон (ДАДФС). Триэтаноламинотитанат вводился в количестве 10%(мас.) от массы ЭД-22, диаминодифенилсульфон – 30%(мас.).

Для изготовления композитов были выбраны два типа армирующих волокон: стеклянное волокно РВМН 10-420-80, углеродное волокно Sigrafil C type (SGL Carbon Group). Намотка производилась по разработанной в ИХФ РАН технологической схеме, совмещающей в себе признаки методов намотки на основе реактопластичного связующего и получения препрегов на основе термопластов, с использованием модифицированного намоточно-го тракта для связующих с содержанием полисульфона выше 5%.

Образцы композитов на основе матриц, содержащих ТЭАТ, отверждали 1ч. при 100С, 2ч. при 120С, 6ч. при 160С; на основе матриц, содержащих ДАДФС, – 1ч. при 100С, 2ч. при 120С, 5ч. при 180С.



Механические характеристики определяли на образцах, вырезанных из намотанных колец. Все образцы имели одинаковую технологическую и тепловую предысторию.

Испытания на сдвиг проводили по методу изгиба короткой балки при трехточечной схеме нагружения. Размеры испытываемых образцов  $5 \times 6 \times 40$  мм, при этом отношение расстояния между опорами  $l$  к толщине образца  $h$  составляло 6,4. Скорость перемещения захватов испытательной машины изменяли на шесть порядков от 0,8 мм/мин до  $3,24 \times 10^5$  мм/мин. При квазистатических испытаниях использовали универсальную испытательную машину типа Instron; при низкоскоростном ударе (при скоростях больших 1 м/с, но меньших 30 м/с) – ударную установку, выполненную на базе пружинного копра. Оба измерительных комплекса обеспечивали компьютеризированное считывание и обработку результатов; в обоих использовали одну и ту же измерительную аппаратуру. В процессе испытания регистрировали диаграммы нагружения, т.е. зависимости нагрузка– время.

Энергию межслоевого разрушения намоточных композитов (трещиностойкость)  $G_{IR}$  измеряли методом двухконсольной балки. Образцы были выполнены в форме сегмента кольца длиной 110-115 мм, шириной 10 мм и толщиной 2 мм; радиус кривизны каждого сегмента 75 мм. Первоначальная длина трещины ~10 мм. Она задавалась на стадии намотки при помощи тефлоновой пленки, помещаемой в срединных слоях образца. В ходе испытания фиксировалась зависимость силы  $F$  от перемещения  $D$ . Процесс расщепления образца фотографировался, что необходимо для определения углов изгиба консолей. Энергия  $G_{IR}$  рассчитывалась по методу углов для образцов в виде сегментов колец.

Все экспериментальные значения, приведенные в данной работе, получены усреднением результатов испытания 5 – 10 образцов.

Рисунок 1 иллюстрирует зависимости межслоевой вязкости разрушения стекло- и углепластиков от концентрации полисульфона. На рис.1а видно, что для стеклопластиков характерен плавный рост трещиностойкости при увеличении содержания полисульфона. При этом для стеклопластиков, полученных на основе матриц, отвержденных ТЭАТом, рост значений  $G_{IR}$  происходит быстрее, чем для стеклопластиков, матрица которых отверждена ДАДФСом. Максимального значения трещиностойкость достигает при содержании полисульфона 20%.

При такой концентрации модификатора рост величин  $G_{IR}$  может быть почти двухкратным для композита, отвержденного ТЭАТом, и составлять 65% для стеклопластика на основе матрицы, содержащей ДАДФС.

Похожие зависимости межслоевой вязкости разрушения от количества полисульфона характерны и для исследованных углепластиков (рис.1б). Так, для углепластика на основе матриц, отвержденных ТЭАТом, до 15%-го содержания полисульфона наблюдается лишь слабая тенденция к росту энергии расслоения. Резкое увеличение трещиностойкости для исследованных углепластиков наблюдается при концентрации полисульфона 20 % . При этом значение удельной энергии расслоения увеличивается в два раза.



Для углепластика, матрица которого отверждена ДАДФСом, характерен плавный рост  $G_{IR}$  даже при низком содержании полисульфона. Однако при концентрации модификатора более 15% увеличение энергии роста трещины замедляется. Максимального значения межслоевая энергия разрушения достигает при 15-20%-м содержании полисульфона и составляет  $0,53 \text{ кДж/м}^2$ , что на 75% больше в сравнении с немодифицированным углепластиком.

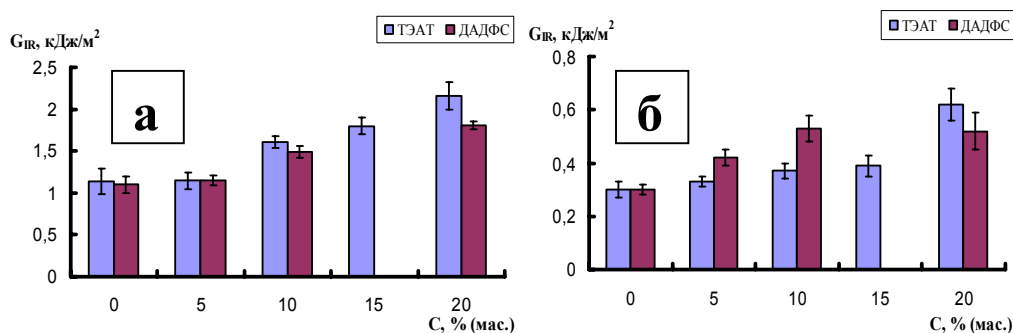


Рис. 1. Зависимость энергии межслоевой вязкости разрушения  $G_{IR}$  стеклопластиков (а) и углепластиков (б) на основе модифицированной эпоксидиановой матрицы от концентрации введенного в нее полисульфона

Рост трещиностойкости связан в первую очередь с фазовым расслоением эпоксидной смолы, содержащей полисульфон. В процессе отверждения, как правило, смеси распадаются по механизмам спинодальной декомпозиции с последующим ростом вновь образовавшейся фазы. Морфология отверждённых смесей меняется с увеличением содержания термопластичного модификатора. При малых концентрациях термопласта фаза модификатора распределена в эпоксидной в виде дисперсии. Для термопластов с высокой молекулярной массой инверсия фаз происходит уже в районе 10-15%, когда обогащенная термопластом фаза становится протяженной, а эпоксидная фаза уже напоминает дисперсную. С увеличением протяженности пластичной фазы термопласта возрастает вероятность образования и распространения микротрещин именно в данной фазе. При этом растущая микротрещина, попадая в пластичную фазу полисульфона, затормаживается и для ее дальнейшего продвижения требуется больше энергии, что, в конечном итоге, увеличивает в целом затраты энергии, необходимые для полного разрушения композита.

Следует отметить, что введение малых количеств полисульфона в матрицу композита (5% у стеклопластиков и углепластиков, матрица которых отверждены ТЭАТом) не оказывает влияние на параметр трещиностойкости. Это может быть связано с тем, что столь малое содержание полисульфона не способствует развитию пластических деформаций в матрице.

Прочности при сдвиге намоточных эпоксиполисульфоновых стекло- и углепластиков представлены на рис.2 и рис.3.

На рис. 2а показана сдвиговая прочность стеклопластиков при квазистатическом нагружении. Видно, что введение полисульфона практически не оказывает влияния на прочность композитов. Прочность при сдвиге не



зависит также и от типа отвердителя. Некоторый рост значений при введении 5 % (мас.) полисульфона сравним с разбросом данных. При динамическом нагружении (4 и 5,4 м/с) (рис. 2б) прочность композитов на основе матриц, отвержденных ТЭАТом, возрастает с увеличением концентрации модификатора. Максимальный прирост прочности зафиксирован при 20%-м содержании полисульфона в матрице и составляет 10% при скорости нагружения 4м/с и 24% — при 5,4 м/с.

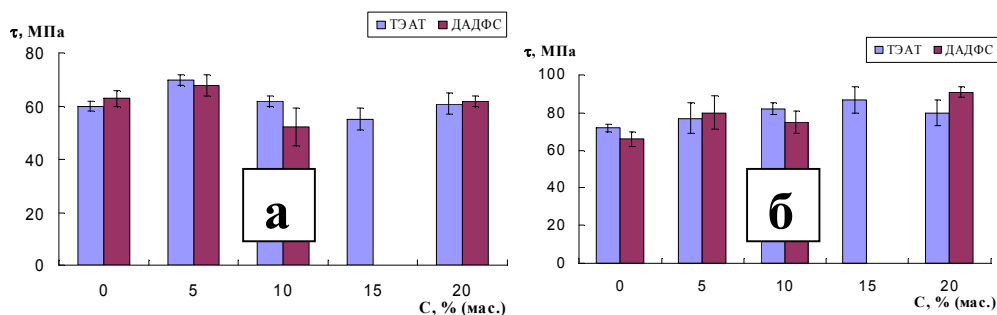


Рис. 2. Зависимость прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксиполисульфоновых матриц от количества введенного в матрицу полисульфона (% мас.). Тип отвердителя указан на графиках. Скорость нагружения: а – 11 мм/мин, б – 4 м/с

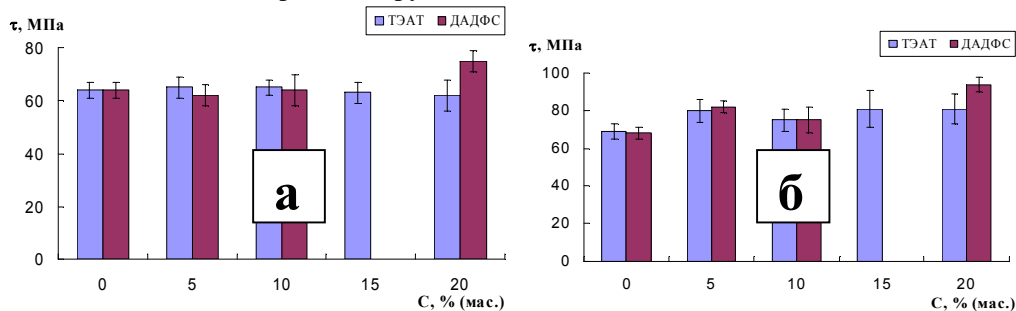


Рис. 3. Влияние состава матрицы на значения прочности углепластиков при сдвиге. Скорости перемещения зажима 11 мм/мин (а), 4 м/с (б). Типы отвердителей указаны на графиках.

Значение для стеклопластиков на основе матриц, отвержденных ДАДФСом, при концентрации полисульфона 20 % возрастает примерно на 35% при обеих динамических скоростях нагружения. Возможно, увеличение прочности в этих случаях связано с улучшением диссипативных свойств модифицированных матриц. Некоторое снижение сдвиговой прочности при 10 %-м содержании ПСК-1 (скорость нагружения 11 мм/мин) связано с повышенной пористостью образцов.

Эти данные показывают преимущества модифицирования полисульфоном перед модифицированием каучуками, когда прочность при сдвиге начинает снижаться уже при 3-5 % модификатора.

Как изменяется прочность при сдвиге углепластиков при введении ПСК-1 проиллюстрировано на рис. 3. При квазистатических скоростях нагружения введение полисульфона не влияет на сдвиговую прочность углепластиков на основе матриц, отвержденных и ТЭАТом, и ДАДФСом. При



динамических скоростях нагружения заметно достаточно четкое повышение прочности при сдвиге у углепластиков на основе матриц, отвержденных обоими типами отвердителей. Рост прочности достигает 20% для углепластиков на основе матрицы, содержащей 20% полисульфона и отвержденной ТЭАТом, и 30% для матрицы состава ЭД-22+ (20% ПСК-1)+ ДАДФС. Такое увеличение сдвиговой прочности, как и у стеклопластиков, можно связать с улучшением диссипативных свойств модифицированных матриц.

В заключение еще раз необходимо обратить внимание на то, что при модифицировании термопластами эпоксидных матриц удается повысить трещиностойкость армированных пластиков без снижения их температуры стеклования, в отличие от модифицирования эластомерами и активными разбавителями.

#### *Выводы.*

1. Модифицирование эпоксидных связующих полисульфоном приводит к росту межслоевой вязкости разрушения  $G_{IR}$  композитов. Повышение трещиностойкости для исследованных композитов начинается с 10 % (мас.) полисульфона для стеклопластиков и с 15% (мас.) – для углепластиков и практически не зависит от типа отвердителя. Рост значений  $G_{IR}$  может быть двухкратным для исследованных стекло- и углепластиков.

2. Показано, что у стекло- и углепластиков прочность при сдвиге при всех квазистатических скоростях нагружения практически не меняется с увеличением содержания полисульфона. При низкоскоростном ударном нагружении этих материалов возрастает на 20-25% при  $C=20\%$ (мас.). Вероятно, такое увеличение прочности связано с ростом интенсивности диссипативных процессов в матрице.

УДК 678.744.72:54-148

А.С. Голунова, А.А. Артюхов, А.П. Фомина, М.И. Штильман

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

### **ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАРЯЖЕННЫЕ ГРУППЫ**

Macroporous polymer hydrogels have been synthesized via polymerization of acrylic derivatives of polyvinyl alcohol with N,N-diethylaminoethylmethacrylate in frozen water solutions. Conditions influence on efficiency and properties of obtained hydrogel systems was investigated.

Макропористые полимерные гидрогели были получены путем сополимеризации акриловых производных поливинилового спирта с N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ДЭМАА) в воднозамороженных системах. Исследовано влияние условий реакции на выход и свойства, образующихся гидрогелевых систем.

*Введение.* Гидрогели - это сшитые полимерные сетки, полученные на основе гидрофильных полимеров, способные к набуханию в воде. Природа