

УДК 668.1

Г.А. Водовозов*, В.С. Осипчик, К.М. Мараховский, С.Н. Папина, С.А. Ключников

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: mrgshok@gmail.com

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩЕГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Аннотация

Исследовано влияние бутадиенового каучука на эпоксидное связующее для разработки композиционных материалов на основе угольных волокон.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, пластификатор, каучук, композит.

Работы по созданию и внедрению новых улучшенных материалов не теряют своей актуальности на протяжении всей истории развития полимерной промышленности. В настоящее время наибольшее развитие получили композиционные материалы на основе терморезистивных связующих и высокопрочных волокон. Основная причина повышенного интереса к таким материалам заключается в сочетании их уникальных характеристик: малый вес с высокой прочностью и химстойкостью. За счет таких свойств их применяют прежде всего в авиакосмических отраслях, где очень важно снижение веса без потери механических характеристик.

Однако в настоящее время отсутствует промышленная технология прочного соединения волокон между собой, и высокопрочные угольные волокна могут быть соединены в единую конструкцию лишь посредством полимерного связующего. Таким образом, от свойств связующего в основном зависит эффективность реализации высокопрочных свойств волокон.

К сожалению, в рамках квазиизотропного и других ортогональных пакетов современные связующие (смолы), созданные на основе различных полимеров, из-за своих низких прочностных и деформационных свойств не позволяют угольным

волокнам в полной мере реализовывать свои высокие прочностные характеристики. Так, лучшие современные смолы имеют предел прочности при разрыве $\sigma_{пред} \approx 5-7$ кгс/мм² при значениях допустимой деформации $\varepsilon_{max}=2.5-2.7$ %, тогда как максимально допускаемая деформация современных углеродных волокон составляет $\varepsilon_{max}=1.9-2.3$ %. Кажется, что связующее и волокна хорошо гармонизированы, и разрушение волокон будет предшествовать разрушению связующего. Однако практика говорит об обратном, и первичное разрушение для композитного пакета, как правило, происходит в смоле. Основная проблема прочности для ортогонального пакета связана не с прочностью слоев, ориентированных в направлении действия силы, а с прочностью слоев, ортогональных этому направлению.

Для работы была выбрана эпоксисодержащая система OLDEN, хорошо показавшая себя в предыдущих исследованиях [1]. В качестве наполнителя был подобран низкомолекулярный бутадиеновый каучук, российского производства, хорошо совмещающийся с эпоксидными смолами. Были исследованы механические свойства полученной композиции при разных концентрациях наполнителя.

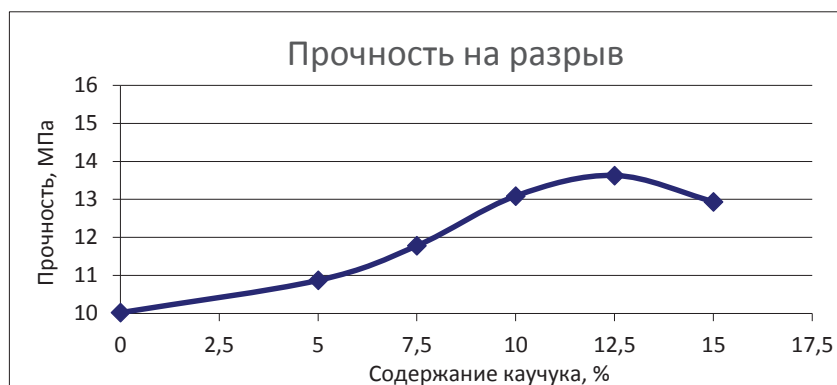


Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве от концентрации каучука

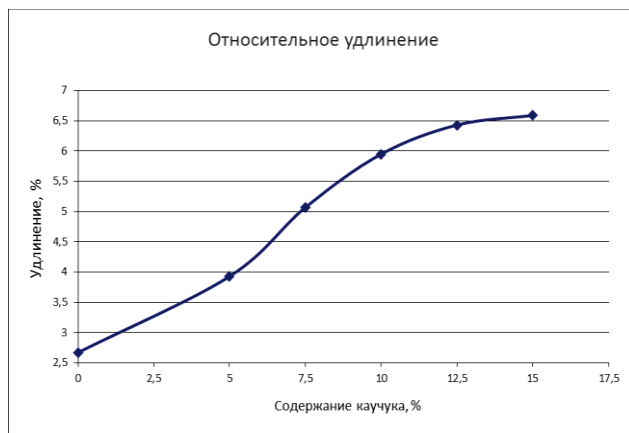


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения от концентрации каучука

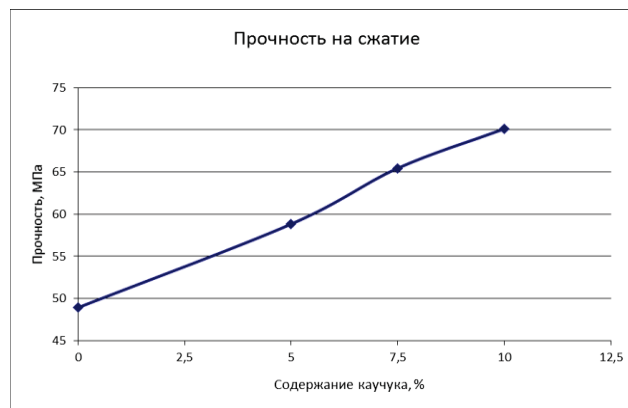


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии от концентрации каучука

Как хорошо видно из графиков добавление 10-12 мас.% каучука увеличивает относительное удлинение в 3 раза, кроме того механическая прочность также возрастает. Каучук выступает в роли пластификатора и выделяется в отдельную фазу. Двухфазные эпоксидные полимеры часто обладают повышенными механическими и другими показателями, так как выделение дисперсной фазы позволяет уменьшить хрупкость, присущую многим эпоксидным системам.

В сложных многокомпонентных связующих, состоящих из олигомеров, отвердителей и модификаторов нескольких типов, возможно разделение фаз в ходе отверждения. Обычно низкомолекулярные пластификаторы и олигомеры полностью взаиморастворимы [2]. Однако при отверждении с нарастанием молекулярной массы полимера возможно появление несовместимости, особенно в тех случаях, когда предпочтительно происходит реакция образования гомополимера. Полимеры даже в концентрированных растворах и тем более в расплавах несовместимы и стремятся разделиться на две фазы [3, 4]. Такие системы легко образуют эмульсии типа «масло в масле» и склонны к образованию частиц неправильной формы со сложной границей раздела [5].

Разделения фаз следует ожидать в тех случаях, когда на начальных стадиях отверждения многокомпонентных эпоксидных систем образуется достаточно высокомолекулярный полимер, по химическому составу отличающийся от остальной массы связующего, а также тогда, когда один из полимеров переходит в гелеобразное состояние, в то время как другие олигомеры остаются в жидком состоянии. Выделения второй фазы в эпоксидных модифицированных связующих можно ожидать в тех случаях, когда в его состав входят высокомолекулярные пластификаторы или низкомолекулярные олигомеры, отличающиеся по своей химической природе от эпоксидной смолы, что и происходит в данном случае.

На рисунке 4 приведены термомеханические кривые системы в зависимости от содержания каучука. Введение до 10 мас.% каучука не сильно снижает температуру стеклования, что указывает на то, что модификатор ведет себя не как обычный пластификатор, и при этом образуется двухфазная система. Состав дисперсной фазы исследован мало, но можно ожидать, что она состоит из каучука, частично сшитого эпоксидным олигомером.

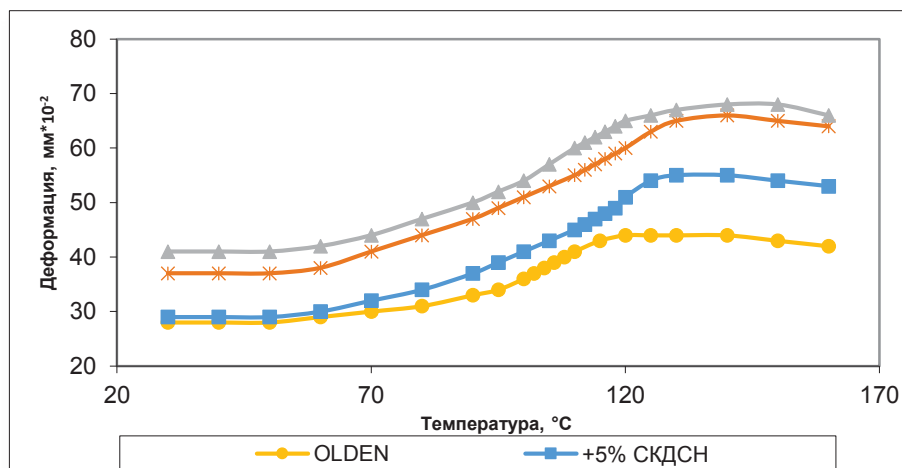


Рис. 4. Термомеханические кривые эпоксидного связующего, модифицированного каучуком

Кинетика выделения новых фаз в отверждающихся эпоксидных системах зависит в значительной степени от скорости диффузии молекул полимеров в расплаве. Характер микроструктуры в расслаивающихся трехмерных полимерах зависит от многих факторов, и нахождение путей управления их структурой будет способствовать улучшению характеристик эпоксидных материалов и созданию новых композиций с новыми свойствами.

В ходе дальнейшей работы планируется более детальное изучение структуры образовавшихся фаз и исследование свойств углекомполитов на данной системе.

Водовозов Георгий Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., заслуженный химик РФ, профессор кафедры переработки пластмасс, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Мараховский Константин Маркович, студент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Папина Светлана Николаевна, студент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Клюшников Сергей Александрович, студент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дис... канд. наук. РХТУ, Москва, 2014. 220 с.
2. Чернин И.З., Смехов Ф.М. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 231 с.
3. Допперт Г. Л., Овердин В. С. — В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ./Под ред. А. Я. Малкина и В. Н. Кулезнева. М., Химия, 1974, С. 61—71.
4. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
6. Тростянская Е. Б., Михайлин Ю.А., Кулик С.Г., Степанова М.И. Связующее на основе эпоксидных смол // Учебное пособие – М., МАТИ, 1990. 65 с.
7. Петько И.П., Петько О.И., Петько Е.В. и др. Эпоксидные связующие для малоэнергоёмких технологий получения композиционных материалов // Пластические массы, 2004. № 8. С. 32-34.
8. Бобылев В.А. Состояние и перспективы развития эпоксидных материалов. Специальные смолы // Композитный мир. М.:2006. № 6. С.14-17.

Vodovozov George Aleksandrovich, Marakhovskii Konstantin Markovich, Papina Svetlana Nikolaevna. Osipchik Vladimir Semenovich, Klushnikov Sergei Aleksandrovich*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: mrgshok@gmail.com

MODIFICATION OF EPOXY CONTAIN BINDER FOR HIGH RESISTANCE COMPOSITES

Abstract

Investigation of the influence butadiene rubber epoxy binder for the development of composite materials based on carbon fibers.

Key words: epoxy resin, plasticizer, rubber, composite.