

На правах рукописи

Лизунов Денис Александрович

**Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих
олигомеров**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Москва - 2014 год

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Осипчик Владимир Семенович,
заведующий кафедрой переработки пластмасс,
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор технических наук
Мухин Виктор Михайлович
Начальник лаборатории активных углей
ОАО «ЭНПО «НЕОРГАНИКА»
Доктор технических наук
Калиничев Эрик Леонидович
Зам. Ген. Директора ЗАО «Институт пластмасс»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество
«Центральное конструкторско-технологическое
бюро полимерных материалов
с опытным производством»

Защита диссертации состоится 10 сентября 2014 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: г. Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Ю.В.

Актуальность работы. Создание композиционных материалов с заданными свойствами является важной научно-технической задачей. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется регулированию свойств полимерных матриц, которые в значительной степени определяют свойства композитов.

Взаимодействие на границе раздела «армирующий элемент - эпоксидный олигомер» значительно влияют на комплекс свойств композиционного материала (КМ). В основе адгезионного взаимодействия лежат процессы адсорбции и смачивания поверхности армирующего наполнителя. В работе исследовано влияние модификаторов на изменение величины Гиббсовской адсорбции, поверхностного натяжения, краевых углов смачивания, работы адгезии и адгезионной прочности.

Существенное влияние на процессы получения оптимального комплекса свойств оказывают также состав и кинетика отверждения эпоксисодержащих олигомеров.

В последнее время также активно исследуется модификация связующих путем введения в композицию в качестве наполнителей наночастиц.

Разработка углепластиков с регулируемыми характеристиками является важной задачей, актуальной для современного материаловедения.

Цель работы является разработка новых эпоксисодержащих связующих, обеспечивающих получение углепластиков с высокими прочностными и технологическими свойствами.

Научная новизна. Процессы формования углепластиков, как правило, являются многостадийными. В данной работе подробно рассмотрены практически все основные стадии процесса и предложены методы управления свойствами эпоксидных матриц.

Впервые показано, что совместное использование эпоксидиановых и эпоксисилокисодержащих олигомеров в присутствии модифицирующих систем способствует образованию равновесной сетчатой структуры углепластиков с высокими прочностными характеристиками.

Установлена взаимосвязь состава связующих и условий их отверждения в процессе получения препрега с физико-механическими свойствами.

Показано, что для смеси эпоксидных олигомеров применение модифицирующих систем и нанодобавок резко изменяет характер межфазного взаимодействия и приводит к возрастанию адгезионно-адсорбционных характеристик.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований был разработан ряд материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

Показана возможность изготовления углепластиков с высокими ударными характеристиками, работой разрушения и физико-механическими свойствами на основе разработанных связующих, что открывает перспективы их применения в различных отраслях промышленности.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на VII, VIII и IX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ – 2011», «МКХТ – 2012» и «МКХТ – 2013».

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 4 докладов.

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 237 стр. машинописного текста, иллюстрирована 57 рисунками и 15 таблицами. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Список цитируемой литературы включает 349 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и ее практическая значимость.

В первой главе представлен обзор работ, посвященных вопросам модификации эпоксидных олигомеров и армирующих наполнителей. Представлен обзор работ о технологических аспектах формования углепластиков. Рассмотрены вопросы образования адгезионных соединений, способы изучения свойств реакционноспособных олигомеров в процессе отверждения.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

В работе использовалась смесь, состоящая из эпоксидианового олигомера ЭД-20 и эпоксиноволачного олигомера (ЭНО) D.E.N 425 (Dow Chemical).

В качестве отвердителя использовали раствор анилинофенолформальдегидного олигомера СФ-340А в фурфуролу с добавлением ацетона взятый в стехиометрическом отношении к эпоксиолигомерной основе. Связующему присвоена условная марка OLDEN.

Для модификации связующего применяли пропиленкарбонат (ПК), олигофенилсилоксан (ПЕНТ), олигоуретандиэпоксид (ППГ-3А). В качестве связующего сравнения использовалась композиция на основе ЭД-20 и СФ-340А (ОЛ).

В работе использованы наноструктурирующие добавки: модифицированный монтмориллонит (ОБ) и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ). В качестве армирующего наполнителя применялась углеродная лента Тогауса Т700S.

Взаимодействие на границе раздела волокно-полимер изучалось методами фотоэлектродкалориметрии, методом Вильгельми, гравиметрическим методом, методом «малой» капли, двухжидкостным методом, методом вырыва волокна из адгезионной ячейки в виде петли (разновидность метода «pull-out»).

Процесс отверждения изучали методом ротационной вискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА). Термомеханическим методом при использовании консистометре Хепплера определяли свойства отвержденных эпоксидных полимеров и композитов .

Взаимодействие компонентов связующего изучали методом ИК-спектроскопии.

Степень отверждения материалов на основе исследуемых связующих изучали методом экстракции.

Методом атомно-силовой микроскопии изучали структуру разработанных материалов.

Липкость препрегов определялась по разработанной методике на универсальной испытательной машине Instron 5543.

Прочностные и эксплуатационные характеристики определяли по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 3.1. Обоснование выбора эпоксидолигомерного состава композиции.

На основе литературных данных и результатов прочностных испытаний образцов композиционных материалов установлено оптимальное соотношение эпоксидных олигомеров в связующем. Для дальнейшей работы выбрана смесь эпоксидноволачного и эпоксидианового олигомера в соотношении 1:1.

Глава 3.2. Обоснование выбора модифицирующих систем.

Приведены результаты влияния модифицирующих систем различной природы на физико-механические и технологические свойства связующих, препрегов и углепластиков. Для

дальнейшей работы выбраны пропиленкарбонат, олигофенилсилоксан, олигоуретандиэпоксид, ОБ и УНТ в виде суперконцентратов на основе фурфурола (количество твердого вещества составляло 20%).

Глава 3.3. Изучение межфазных явлений на границе «армирующее волокно - полимерная матрица».

Важнейшими процессами, определяющими возникновение прочного сцепления на поверхности раздела, являются адсорбция и смачивание.

Одним из критериев оценки совместимости (взаимодействия) полимерной матрицы и углеродного волокна была выбрана величина Гиббсовской адсорбции связующего в растворе на волокне. Полученные значения приведены в таблице 1.

Методом погруженной пластины Вильгельми определены величины межфазного натяжения (γ) на границе раздела «связующее – армирующее волокно».

Важным фактором при формировании адгезионного контакта между наполнителем и полимерным связующим является смачивание поверхности волокна. Распространенными методами оценки краевых углов смачивания являются метод «покоящейся капли» и метод «малой» капли. Однако данные методы являются несовершенными в случае определения краевых углов смачивания для углеродных волокон. Наряду с методом «малой» капли в работе был применен гравиметрический метод.

В данном случае стоит говорить о динамическом угле смачивания θ_d , который определялся путем изучения кинетики пропитки наполнителя связующим и рассчитывался по формуле:

$$\frac{\gamma \cdot \cos \theta}{\eta} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{r_b \cdot \ln R / r_b}{8 \cdot \pi \cdot l \cdot K_{\Pi}} \quad (1),$$

где dV/dt – скорость пропитки, $\gamma \cdot \eta^{-1} \cdot \cos \theta$ – скорость смачивания, r_b - радиус элементарного волокна, R – радиус комплексной нити, K_{Π} – коэффициент пористости комплексной нити.

Адгезионное взаимодействие между волокном и полимерной матрицей является основополагающим фактором реализации прочности углеродного волокна в композите. Наиболее удобно при расчетах использовать работу адгезии W_a отвержденного полимера, которая является количественной характеристикой адгезии. Расчет данной величины проводился с помощью выражения, основанного на различных приближениях уравнений молекулярной теории смачивания:

$$W_a = 2 * ((\gamma_{SV(s)}^d * \gamma_{SV(a)}^d)^{1/2} + (\gamma_{SV(s)}^p * \gamma_{SV(a)}^p)^{1/2}), \quad (2)$$

где надстрочные индексы d и p относятся к полярной и дисперсионной компонентам удельной свободной поверхностной энергии.

Компоненты удельной свободной поверхностной энергии волокна и отвержденного связующего определялись двухжидкостным методом путем решения системы, состоящих из уравнений (3) и (4):

$$(1 + \cos \theta_{L1}) * \gamma_{LV(1)} = 2 * (\gamma_{LV(1)}^d * \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 * (\gamma_{LV(1)}^p * \gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (3)$$

$$(1 + \cos \theta_{L2}) * \gamma_{LV(2)} = 2 * (\gamma_{LV(2)}^d * \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 * (\gamma_{LV(2)}^p * \gamma_{SV}^p)^{1/2}, \quad (4)$$

где θ_{L1} и θ_{L2} – краевые углы смачивания тестовых жидкостей поверхности отвержденного связующего, $\gamma_{LV(1)}^d$, $\gamma_{LV(1)}^p$, $\gamma_{LV(2)}^d$ и $\gamma_{LV(2)}^p$ – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей. В качестве тестовых жидкостей использовались вода и этиленгликоль.

Адгезионную прочность определяли методом вырыва волокна из адгезионной ячейки в виде петли. Отверждение проводили при 165⁰С в течение 3-х часов. В таблице 1 представлены межфазные характеристики исследуемых систем.

Таблица 1

Межфазные характеристики исследуемых связующих

Система	Гиббсовская адсорбция, мг/мл	Поверхностное натяжение $\gamma * 10^{-3}$, н/м	Краевой угол смачивания θ , град	Динамический угол смачивания θ_d , град	Работа адгезии W_a , мДж/м ²	Адгезионная прочность τ , сН/Текс
OL	29,94	71	46	39	70,17	48
OLDEN	34,74	64	37	30	75,22	55
OLDEN +ППГ-3А	31,06	60	35	29	81,10	59
OLDEN +ПЕНТ	38,67	58	30	26	84,11	62
OLDEN +ОБ	-----	57	33	25	83,32	62
OLDEN +ПК	39,43	53	28	20	85,56	66
OLDEN +ПК+УНТ	-----	52	25	21	87,67	68

Установлено, что введение модификаторов и нанонаполнителей приводит к заметному изменению межфазного взаимодействия и улучшению адсорбционно-адгезионных характеристик. Следует отметить, что имела место симбатная зависимость,

т.е. наибольшее улучшение смачивания сопровождалось самым заметным возрастанием адгезионной прочности.

Глава 3.4. Изучение процесса отверждения.

Изучение и понимание реологических характеристик связующего является важным этапом для разработки и отработки технологии получения композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров, и имеет не только практическую, но и научную ценность. Адгезионная прочность и прочность композиционного материала в целом зависят от режима отверждения.

Реокинетический подход позволяет определять изменение комплекса характеристик реакционной системы (вязкости, модуля упругости, тангенса механических потерь) на различных этапах структурирования.

Реологическое поведение системы до точки, характеризующей начало процесса гелеобразования, изучалось методом ротационной вискозиметрии. Были получены временные зависимости вязкости от температуры (120, 140, 160°C) для связующих OL и модифицированных композиций OLDEN.

В результате установлено, что для всех систем при вышеуказанных температурах изменение вязкости может быть описано уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k\tau), \quad (5)$$

где η_0 – начальная вязкость, k – константа нарастания вязкости, τ – время отверждения.

Экстраполяцией к нулю зависимости $1/\eta = f(\tau)$ определяли время гелеобразования $t_{гел.}$

Установлено, что композиция OLDEN в сравнении с OL имеет более низкую вязкость при комнатной температуре. Это может объясняться меньшей вязкостью эпоксисовлака в сравнении с эпоксидиановым олигомером. Модификация OLDEN веществами различной природы также приводила к изменению вязкости.

В результате исследований установлено, что для композиции OLDEN время гелеобразования более чем в два раза меньше, чем для OL. Это можно объяснить иным механизмом образования сетки в сравнении с эпоксидиановым олигомером, так как эпоксисовлачный олигомер обладает большей функциональностью и способствует более быстрому нарастанию вязкости и формированию более плотной сетки.

При изучении характера зависимости вязкости от времени для системы модифицированной пропиленкарбонатом (OLDEN+ПК) установлено, что нарастание

вязкости вблизи точки гелеобразования происходит мгновенно, в отличие от других систем, где кривые нарастания вязкости имеют более пологий характер. Вероятно, это свидетельствует о химическом участии ПК в процессе образования пространственной сетки при достижении определенных условий в процессе отверждения. Пропиленкарбонат и ОБ ускоряют процесс гелеобразования, в то время как введение ППГ-3А и силоксана замедляет процесс.

Времена микрогелеобразования ($t_{\text{микро}}$) определяли по наличию излома на кривой зависимости вязкости от времени отверждения в логарифмических координатах перкаляционного уравнения - $\ln(\eta/\eta_0)$ от $\ln(1-t/\tau_{\text{ГЕЛ}})$. Из данной зависимости были рассчитаны значения скейлингового коэффициента.

Характеристические времена процесса отверждения, соответствующие определенным структурным превращениям в системе ($t_{n=3.4}$, $t_{n=4.5}$) определяли с помощью модифицированного уравнения Малкина-Куличихина:

$$[\eta(t)]^{1/n} = f \cdot K \cdot t, \quad (5)$$

где f – функциональность олигомера, K – константа скорости реакции, t – время, n – константа.

В таблице 2 представлены сводные данные кинетики отверждения исследуемых связующих.

Известно, что армирующий наполнитель в зависимости от своей природы оказывает влияние на процесс отверждения связующего. Влияние угольного волокна Тогауса Т700S, используемого в работе в качестве армирующего наполнителя, на процесс гелеобразования изучали на ротационном вискозиметре Муни. Содержание волокна в образцах составляло 15%. Установлено, что углеродное волокно Т700S замедляет процесс гелеобразования в исследуемых системах. Чем выше температура, тем больше эффект замедления. Данные представлены в таблице 3.

Методом ДСК изучали процесс отверждения от начала и до конца химической реакции. При этом анализ термограмм процесса отверждения показал, что введение модификаторов увеличивает тепловой эффект, что, вероятно, связано с протеканием экзотермических реакций взаимодействия между модификаторами и компонентами связующего.

Параметры кинетики отверждения исследуемых композиций

Система	Т, °С	Характеристическое время, мин				Энергия активации $E_{эфф}$, кДж/моль		Константа скорости, K, c^{-1}	Скейлинговый коэффициент, b
		$t_{гел}$	$t_{микро}$	$t_{n=3.4}$	$t_{n=4.5}$	по k	по $1/t_{гел}$		
OL	120	73,0	33,2	35,0	55,6	68	68	0,0021	0,25
	140	32,5	20,4	23,0	28,3			0,0025	0,28
	160	21,0	10,6	11,2	17,1			0,0032	0,14
OLDEN	120	33,0	10,2	10,5	18,8	44	49	0,1885	1,02
	140	15,5	6,1	11,4	14,3			0,3581	1,11
	160	8,1	2,2	2,5	4,7			0,6599	1,74
OLDEN +ППГ-3А	120	43,4	5,5	5,0	22,5	58	53	0,1024	1,18
	140	19,0	---	12,0	15,0			0,2015	1,10
	160	9,7	---	6,0	9,0			0,5416	1,15
OLDEN +ПК	120	30,5	4,5	21,0	29,5	54	54	0,1334	0,76
	140	12,5	4,7	5,0	7,0			0,5459	0,79
	160	6,6	---	5,0	6,0			0,6048	0,66
OLDEN +ПЕНТ	120	41,2	7,7	8,8	29,0	73	48	0,1233	0,88
	140	20,2	2,5	2,5	12,0			0,3024	0,87
	160	10,5	8,4	4,8	7,5			0,9619	1,17
OLDEN +ОБ	120	31,0	5,8	2,5	21,0	51	52	0,1772	0,99
	140	13,7	5,5	5,0	11,0			0,5165	1,68
	160	7,0	---	5,5	6,6			0,7627	3,18
OLDEN +ПЕНТ+ОБ	120	37,5	7,1	8,0	23,0	58	56	0,1634	0,78
	140	17,7	5,2	5,5	12,5			0,4231	0,81
	160	8,8	---	4,0	6,8			0,8652	0,73
OLDEN +ПК+УНТ	120	30,0	4,3	16,2	26,1	51	50	0,1401	0,79
	140	11,8	4,2	4,5	7,2			0,5049	0,88
	160	6,0	---	4,0	5,3			0,7154	0,99

Как следует из табл. 2, все использованные модификаторы в различной степени оказывают влияние на протекающие процессы отверждения.

Влияние армирующего наполнителя на время гелеобразования.

Связующее	Время гелеобразования, мин		
	T=120°C	T=140°C	T=160°C
OLDEN	33,0	15,5	8,1
OLDEN+T700S	39,9	23,4	14,3

Установлено, что на начальной стадии реакции процесс адекватно описывается уравнением второго порядка (7), тогда как заключительная стадия процесса описывается принципиально другим уравнением – уравнением второго порядка с автоторможением (8).

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)^2, \quad (7)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1-\xi\beta), \quad (8)$$

где ξ – безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения реакции на конечных стадиях превращения.

Данный факт свидетельствует о принципиальной незавершенности процесса отверждения. Возникновение процесса автоторможения в данном случае связано с тем, что в результате каждого последующего акта реакции, в особенности после релаксационного перехода, существенно ограничивается подвижность системы. Тем самым дальнейшее протекание процесса отверждения локализуется в ограниченных областях.

Сравнением экспериментальных данных, полученных при разных температурах, установлено, что с ростом температуры эффект торможения процесса отверждения сдвигается в сторону больших степеней превращения.

Значения энергии активации процесса автоторможения сопоставимы с энергией активации диффузионных процессов, что подтверждает переход в диффузионно-контролируемую область.

Все системы также исследовались методом ДМА. Были получены зависимости модуля упругости G' и тангенса угла механических потерь от времени для исследуемых систем после точки гелеобразования, подтвержден переход систем в стеклообразное состояние при температуре 160°C.

Установлено, что присутствие эпоксиноволачного олигомера и модификаторов приводит к увеличению модуля упругости по сравнению с OL, что указывает на более

глубокое прохождение процесса структурирования и формирования менее дефектной и более сшитой структуры. Изменение степени превращения в процессе отверждения, фиксируемое с помощью метода ДМА, адекватно описывается уравнением второго порядка (7). Стоит отметить, что времена процесса отверждения при методе ДМА больше, чем при ДСК. Тем самым подтверждаются полученные ранее данные о замедлении волокном процесса отверждения. На рис.1 приведена наглядная анаморфоза, иллюстрирующая процесс отверждения связующего OLDEN.

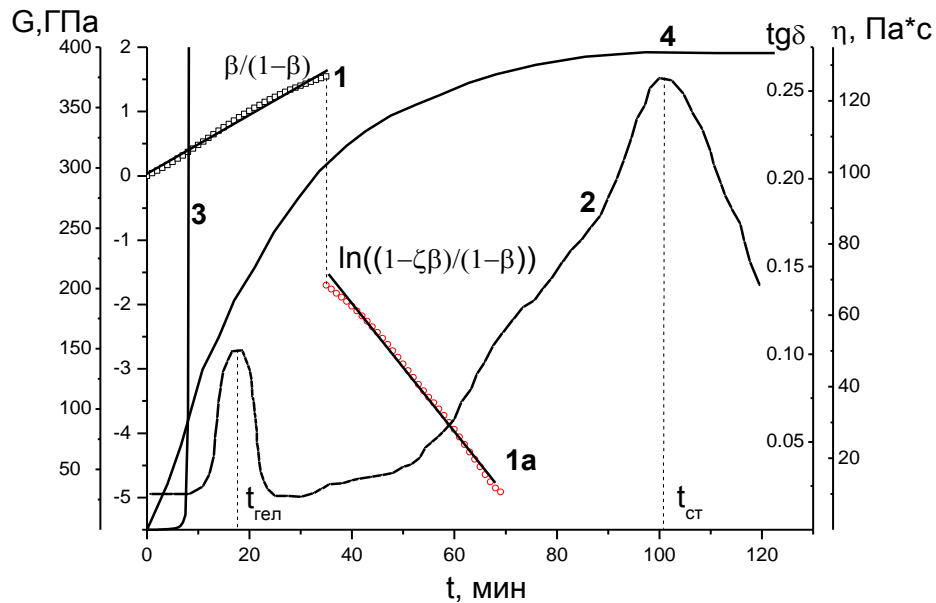


Рис. 1. Процесс отверждения для системы OLDEN при температуре 160С в координатах кинетического уравнения второго порядка (1) и уравнения с автоторможением (1а), тангенса угла механических потерь (2), нарастания вязкости (3) и модуля упругости (4).

Как видно из рис.1, процесс автоторможения начинается вскоре после гелеобразования, а снижение сегментальной подвижности приводит к прекращению процесса автоторможения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении модификаторов различной природы в состав связующего можно регулировать его технологические свойства, улучшая условия пропитки наполнителя и оказывая влияние на протекание процессов отверждения.

Глава 3.5. Изучение технологических особенностей процесса получения препрегов и углепластиков на основе модифицированных эпоксисодержащих связующих.

Получение препрегов – это сложный физико-химический процесс, который зависит от целого ряда факторов, главными из которых являются технология процесса пропитки,

определенное соотношения полимерной матрицы и наполнителя и технологические параметры получения препрегов.

Снижение вязкости связующих на стадии пропитки обеспечивает хорошее смачивание поверхности армирующего наполнителя и проникновение связующего в межволоконное пространство, способствуя снижению пористости материала.

В виду установленного негативного влияния большого количества растворителей на конечные свойства материала при растворной технологии пропитки препрегов нами была оценена возможность проведения процесса по расплавной технологии (без использования неактивных разбавителей).

Была изучена исходная вязкость и ее изменение в процессе нагревания (рис. 2), определены времена гелеобразования ниже 100°C для установления временных границ пропитки при повышенных температурах.

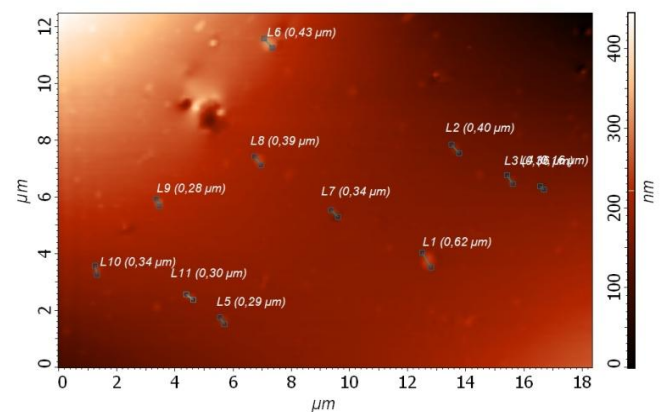
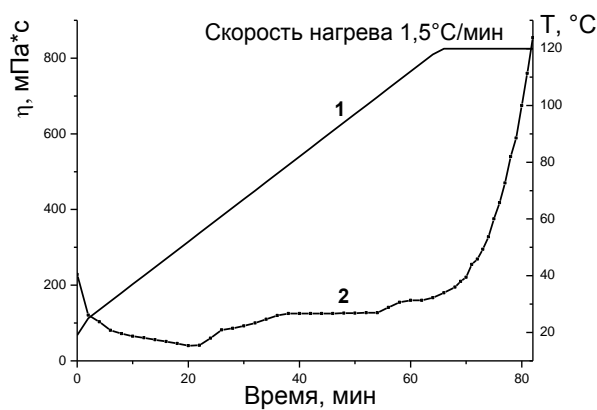


Рис. 2, Изменение вязкости OLDEN в при нагреве: 1 – температура , 2- вязкость

Рис. 3. Структура препрега на основе связующего OLDEN (степень отв. 10%).

Пропитку углеродного волокна осуществляли связующим при температуре $50-60^{\circ}\text{C}$. В указанном температурном интервале жизнеспособность связующих составляет более 3 часов. В результате оптимизированы условия пропитки, обеспечено снижение пористости получаемых УП с 1,6 до 1%, что привело к увеличению прочностных показателей.

При изготовлении препрегов необходимым являлось изучение влияния температуры на глубину и степень отверждения связующего в полуфабрикате, а также определение режима отверждения препрегов в зависимости от состава полимерной матрицы.

На основании полученных ранее данных при исследовании процесса отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров было показано, что процесс предварительного отверждения (термообработки) препрегов в зависимости от исходного

состава необходимо проводить в области от 120 до 160°C при различном времени выдержки ($T=120$ °C, $T=140$ °C, $T=160$ °C). При этом во всех случаях степень отверждения не должна превышать 10-15%, что соответствует полуфабрикату с максимальной жизнеспособностью при хранении. Данные зависимости степени отверждения препрегов от условий термообработки, полученные методом экстракции, согласуются с результатами исследований методами ДСК и ДМА, что позволяет использовать данные методы для прогноза степени отверждения препрегов.

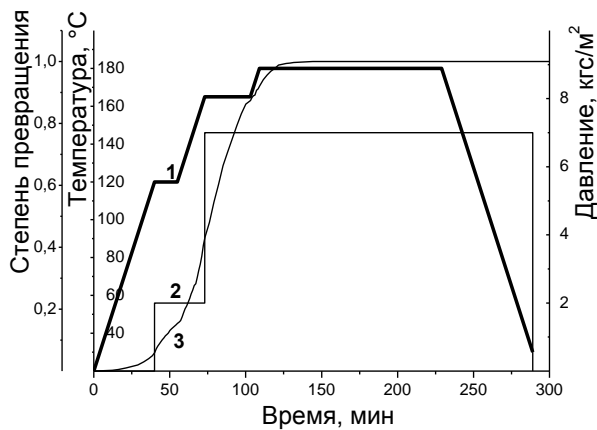


Рис 4. Режим прессования систем на основе OLDEN: 1- температура, 2 – давление, 3 – степень превращения по ДСК.

Для каждой системы были подобраны условия, обеспечивающие получение конечных продуктов с оптимальными свойствами. Разработка технологии получения УП методом прессования на основе разработанной технологии получения препрегов (рис. 4) осуществлялась по данным, полученным при исследовании процессов отверждения.

Глава 3.6. Исследование физико-механических и эксплуатационных характеристик полученных материалов.

Процесс формования и получения композиционных материалов включает в себя решение целого ряда проблем. Для получения углепластиков с заданными свойствами необходимо эту работу проводить во многих направлениях.

Существует тесная связь между режимами переработки композиционных материалов и свойствами изделий из них. В результате исследований влияния режима отверждения на прочностные свойства углепластиков установлено, что адгезионная прочность образцов для испытаний методом вырыва из адгезионной ячейки в виде петли, отвержденных по разработанному ступенчатому режиму прессования, на 23% выше, чем отвержденных при

170°C в течение трех часов. Это может свидетельствовать о более полном завершении процессов отверждения и завершении релаксационных процессов. Характерно, что отверждение выше 190°C – температуры, соответствующей быстрому переходу полимера в гелеобразное состояние – дает в итоге более низкий уровень прочностей. Тогда как проведение дополнительного отжига отформованных образцов композита при 190°C в течение 2-х часов повышает температуру стеклования на 3-5°C и увеличивает прочность при растяжении на 5-10%.

В целях оценки влияния формующего инструмента на характеристики конечного изделия были изготовлены и опробованы полузакрытые пресс-формы. Такой технологический прием позволил повысить прочность образцов при растяжении на 10% в сравнении с формами открыто типа и уменьшил вытекание связующего в процессе прессования, улучшив контроль степени наполнения УП. Очевидно, повышение прочности связано с дополнительной ориентацией расплава, а также отсутствием изменения пространственной ориентации волокон под действием вытекающего связующего.

Как известно, физико-механические свойства композита существенно зависят от относительного содержания компонентов. Экспериментально определена оптимальная степень наполнения в композите, позволяющая максимально реализовать прочностные характеристики волокна, которая составила 62-68% для использованного наполнителя. Вероятно, такое соотношение компонентов соответствует оптимальной плотности упаковки волокон.

Комплексное проведение физико-механических испытаний позволило определить ряд эксплуатационных и прочностных характеристик УП, и установить влияние на них вводимых модифицирующих добавок. Важными здесь характеристиками являются: напряжение отслоения, работа разрушения, ударная вязкость, остаточная прочность (по методу CAI), сдвиговая прочность, пористость и влагопоглощение.

Напряжение отслоения и работу разрушения рассчитывали из данных диаграммы зависимости напряжения от деформации при растяжении. Напряжение отслоения, которое является косвенной характеристикой адгезионной прочности, определяли по отклонению от линейности, а работу разрушения (A_p) как площадь под кривой.

Нами было показано, что применение ППГ-3А является эффективным способом увеличения ударной вязкости и относительного удлинения при растяжении, при повышении температуры стеклования и без существенных изменений модуля упругости.

На примере ОБ и УНТ было показано, что нанонаполнители повышают ударную вязкость и модуль упругости, что, вероятно, связано с формированием жестких граничных слоев, а также существенно уменьшают пористость и водопоглощение композитов, возможно, за счет менее дефектной и более плотной структуры полимера.

Вместе с тем было обнаружено, что введение ПК существенно повышает прочность системы при растяжении и сжатии после удара, ему соответствует также максимальное напряжение отслоения и температура стеклования.

Поскольку адсорбционно-адгезионное взаимодействие определяет прочностные показатели композиционного материала, интересным в значительной степени представляется оценка его корреляции с прочностными характеристиками УП. Показано, что улучшение адсорбции и смачивания, повышение адгезионных характеристик полимера приводят к увеличению прочности КМ. Как и следовало ожидать, имеет место симбатная зависимость, т.е. материал с высокими адгезионно-адсорбционными характеристиками обладает и наибольшей прочностью.

Исследования отвержденных полимеров методом атомно-силовой микроскопии показали, что введение модификаторов способствует образованию более равномерной и упорядоченной структуры, что может объяснять увеличение физико-механических характеристик.

Таблица 4.

Расширенные физико-механические характеристики углепластиков

Связующее	σ_p , МПа	ϵ , %	E, ГПа	A_p , кДж/м ²	$\sigma_{отсл}$, МПа	A, кДж/м ²
OL	1530	1,02	110	780	1160	174
OLDEN	1790	1,22	120	1050	1420	213
OLDEN+ПК	2260	1,28	130	1260	1710	257
OLDEN+ОБ	1930	1,24	150	1010	1330	269
OLDEN+ППГ-3А	1860	1,35	110	1135	1440	264
OLDEN+ПЕНТ	1920	1,25	130	1130	1520	253
OLDEN+ПЕНТ+ОБ	1930	1,26	140	1175	1490	271
OLDEN+ПК+УНТ	2210	1,27	148	1200	1690	280

Таким образом, из табл. 4 видно, что применение малых добавок веществ различной природы является эффективным приемом модификации структуры и свойств отвержденных полимеров и приводит к значительным изменениям физико-механических

свойств разработанных УП. Проведенные исследования показали, что пропиленкарбонат является наиболее перспективным модификатором для увеличения физико-механических показателей. Полученные результаты позволяют прогнозировать прочностные характеристики изделий на основе комплекса предложенных методов оценки межфазных явлений. На основании проведенных исследований разработан ряд материалов, которые прошли успешные испытания в ООО «Маруся Моторс» и могут быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов функционального назначения.

Выводы

1. Разработаны связующие для углепластиков на основе смеси эпоксидных олигомеров и модифицирующих добавок различной природы, в том числе монтмориллонита и УНТ, с повышенными прочностью при растяжении и деформацией при разрушении, ударной вязкостью, модулем упругости, улучшенными межфазными характеристиками.
2. Установлено, что применение в качестве модифицирующих добавок пропиленкарбоната и олигофенилсилоксана позволяет в широких пределах регулировать скорость процесса отверждения и свойства пространственно сшитых полимеров.
3. Исследование межфазного взаимодействия на границе раздела модифицированной смеси эпоксидных олигомеров с углеродным волокном показало возрастание адгезионно-адсорбционных характеристик и улучшение технологических свойств системы в процессе переработки.
4. Исследование физико-химических и реологических свойств исходных и модифицированных смесей эпоксидианового и эпоксиноволачного олигомеров позволило определить оптимальные условия процесса отверждения и определить взаимосвязь структурных параметров отвержденных полимеров с физико-механическими характеристиками связующих и композиционных материалов на их основе.
5. Показано, что совместное использование эпоксиноволачного и эпоксидианового олигомеров в присутствии модифицирующих систем способствует образованию регулярных пространственных структур в процессе отверждения и получению УП с повышенными прочностными характеристиками.

6. Разработана технология получения препрегов и технологические параметры процесса формования углепластиков с использованием модифицированной смеси эпоксидных олигомеров. Установлено, что термообработку препрегов необходимо проводить до степени отверждения 10-15%, при этом обеспечивается необходимая жизнеспособность и липкость. Углепластики, полученные по разработанной технологии, характеризуются улучшенными прочностными и эксплуатационными свойствами.
7. Разработанные композиционные материалы прошли испытания в ООО «Маруся Моторс» (группа компаний Marussia). Результаты показали, что материалы на основе систем с модификаторами обладают прочностью при растяжении и ударной вязкостью до 60% большей в сравнении с исходными материалами на основе ОЛ. Данные результаты позволяют рекомендовать разработанные связующие и КМ на их основе для применения в производстве изделий конструкционного назначения.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Осипчик В.С., Аристов В.М., Костромина Н.В., Лизунов Д.А., Савельев Д.Н. Исследование абсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз олигомер-наполнитель // Пластические массы. 2011. № 12. С.16-18.
2. Лизунов Д.А., Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П. Влияние эпоксиноволачного олигомера на свойства эпоксифенольного связующего и углепластиков на его основе // Пластические массы. 2013. № 9. С.39-42.
3. Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Олихова Ю.В., Лизунов Д.А., Смотрова С.А. Изучение процесса отверждения высокопрочного эпоксифенольного связующего // Химическая промышленность сегодня. 2013. №7. С.27-32.
4. Лизунов Д.А., Савельев Д.Н., Горбунова И.Ю., Осипчик В.С. Влияние пропиленкарбоната на процесс отверждения эпоксисодержащего связующего // Пластические массы. 2013. № 11. С.47-52.
5. Лизунов Д.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А. Способы регулирования деформационно-прочностных свойств эпоксиуглепластиков // Успехи в химии и химической технологии.- 2011.- XXV (№ 3) .- С. 11-14.

6. Лизунов Д.А., Черненко Ю.А., Скакун Д.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Регулирование технологических процессов получения углепластиков // Успехи в химии и химической технологии.-2012.- XXVI (№ 4).С.23-27
7. Пудовкина Е.В., Антонов А.О., Лизунов Д.А., Майникова Н.Ф. Контроль качества полимерных покрытий // Успехи в химии и химической технологии.- 2012.- XXVI (№ 4).С.77-79
8. Черненко Ю.А., Лизунов Д.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Регулирование технологических процессов получения препрегов // Успехи в химии и химической технологии.- 2013.- XXVII (№ 3).С.131-136.