

Российский химико-технологический университет им.  
Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Сопотов Ростислав Игоревич

**Связующие для композиционных материалов на основе  
эпоксидного олигомера, модифицированного смесями  
термопластов**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель - доктор химических наук  
Профессор Горбунова И.Ю.

Москва - 2016

## Оглавление

Введение.....	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Модификация эпоксидных композиций термопластами.....	5
1.2. Научно-технические методы построения полимерных композиционных материалов.....	12
1.3. Механизмы разрушения армированных пластиков при разных видах напряженного состояния.....	16
1.4. Пластики на основе матриц, модифицированных термопластами.....	19
1.5. Изучение процесса отверждения реакционноспособных олигомеров.....	21
1.6. Изучение свойств отверждающихся систем до гелеобразования.....	22
Постановка задачи исследований.....	37
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1. Объекты исследования.....	38
2.2. Методы исследования.....	44
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	
3.1. Вискозиметрические исследования.....	69
3.2. Калориметрические исследования.....	99
3.3. Свойства связующих, модифицированных термопластичными полимерами.....	126
3.4. Адгезионная прочность системы.....	141
3.5. Композиционные материалы, модифицированные термопластами.....	163
Заключение. Практическое применение результатов исследований.....	174
Выводы.....	175
Список использованной литературы.....	177

## **ВВЕДЕНИЕ**

На сегодняшний день огромное распространение в качестве матриц для получения заливочных и пропиточных композиционных материалов (КМ) получили эпоксидные олигомеры, в частности эпоксиаминные.

При использовании в качестве связующего для КМ эпоксидных олигомеров можно получить изделия сложной конфигурации при малой себестоимости компонентов. Данное преимущество является необходимым условием их конкурентоспособности.

Модификация эпоксидных олигомеров различными термопластами позволяет значительно повысить прочностные характеристики конечного продукта, что чаще всего является первостепенной задачей при разработке КМ на их основе. Это необходимо, поскольку отверждённая система на основе эпоксидного олигомера без модификатора не обладает прочностными характеристиками, удовлетворяющими практическим задачам.

Изучение процесса отверждения играет важную роль при разработке материала с заданными свойствами. От особенностей процесса структурирования зависит технология получения связующих, степень конверсии (степень отверждения) и конечные эксплуатационные характеристики. В связи с этим исследование макрокинетики структурирования и её последующее математическое описание является важной научной и практической задачей.

В данной работе калориметрическим, вискозиметрическим и методам динамического механического анализа определены основные закономерности реокинетического поведения эпоксидного олигомера, модифицированного различными термопластами и их смесями, и отверждаемого диаминодифенилсульфоном. Установлено, что для описания процесса отверждения на различных стадиях применимы различные уравнения.

Введение различных модификаторов позволило повысить значения температуры стеклования отвержённой системы, что было проверено методом построения термомеханических кривых и методом динамического механического анализа.

Свойства будущих КМ во многом зависят от адгезии связующего к волокнам. Поэтому для регулирования свойств будущих изделий необходимо знать величину адгезии и закономерности её изменения при введении модификатора.

Разработанное в данной работе связующее было использовано для создания КМ на его основе. Полученные КМ показали повышенные ударные характеристики и трещиностойкость.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Модификация эпоксидных композиций термопластами

В последнее время значительная часть работ, посвящённая модифицированию эпоксидных смол, рассматривает различные термопласты, выступающее в роли модификатора. Всё чаще можно встретить статьи, где подробно исследованы и описаны смеси эпоксидных смол с полиэфиримидами, поликарбонатами, полисульфонами, полиэфирсульфонами.

Процесс введения термопластичного модификатора в термореактивную матрицу обычно осуществляется посредством растворения модификатора в эпоксидной смоле. Термопласт с высокой температурой стеклования  $T_g$  при этом переходит в вязкотекучее состояние и образует гомогенную систему (раствор). При отверждении этой системы формируется гетерогенная система, обладающая высокими диссипативными свойствами. Такая система обладает высокими прочностными характеристиками. Авторы работы [1] выделяют следующие основные механизмы, по которым происходит упрочнение эпоксидных композиций термопластами: закрепление трещин (пиннинг), перекрывание трещин, изменение образование сдвиговых полос, направления распространения трещины, образование микротрещин в матрице, пластическая деформация частиц модификатора. При рассмотрении кристаллизующихся термопластов стоит отметить, что существует дополнительный механизм упрочнения, связанный с диссипацией энергии при фазовом переходе в модификаторе [2].

При этом наибольший интерес вызывают полисульфоны, так как отверждённые композиции, модифицированные ими, сочетают в себе высокие механические характеристики, стойкость к воздействию окислителей, хорошую гидролитическую и термическую стабильность.

Вышеперечисленные термопласты призваны заменить каучуки при модифицировании жестких эпоксидных матриц. Принимая во внимание

довольно большой ассортимент термопластов, представленных в мире, стоит ожидать, что все они по-разному влияют на такие свойства отверждённых композитов, как трещино- и ударостойкость, а также другие физико-механические характеристики. Также стоит отметить, что использование различных режимов отверждения смесей эпоксидных смол с такими термопластами может повлиять на весь ряд эксплуатационных характеристик.

Совмещение эпоксидных смол с полисульфоном, приводит к полному растворению модификатора, т.е. к образованию гомогенной системы [3].

Как правило, в процессе отверждения происходит распад смеси по спинодальным механизмам и механизмам "нуклеации и роста", в результате чего образуется двухфазная система [4,5,6,7,8]. При этом, для смесей, модифицированных полиэфирсульфоном и полисульфоном наблюдается нижняя критическая точка. С увеличением концентрации термопластичного модификатора меняется морфология отвержденных смесей.

Для небольших концентраций термопласта (< 5 м.ч.) термопласт представляет собой дисперсную фазу, распределённую в эпоксидной фазе, представляющей собой матрицу. Для смесей с высоким содержанием термопласта (10-15 м.ч.) происходит инверсия фаз: обогащенная термопластом фаза становится более протяженной, а эпоксидная фаза, наоборот, становится дисперсной. С увеличением концентрации модификатора, как правило, наблюдается неоднозначная картина, зависящая от используемого термопласта. Так, например, в фазе полисульфона могут находиться включения эпоксидного олигомера [6,7]. Для полиэфиримида (рис. 1.1.1), при концентрации 20 м.ч., наблюдается только рост фазы модификатора. На фазовый распад значительное влияние оказывает молекулярная масса термопласта.

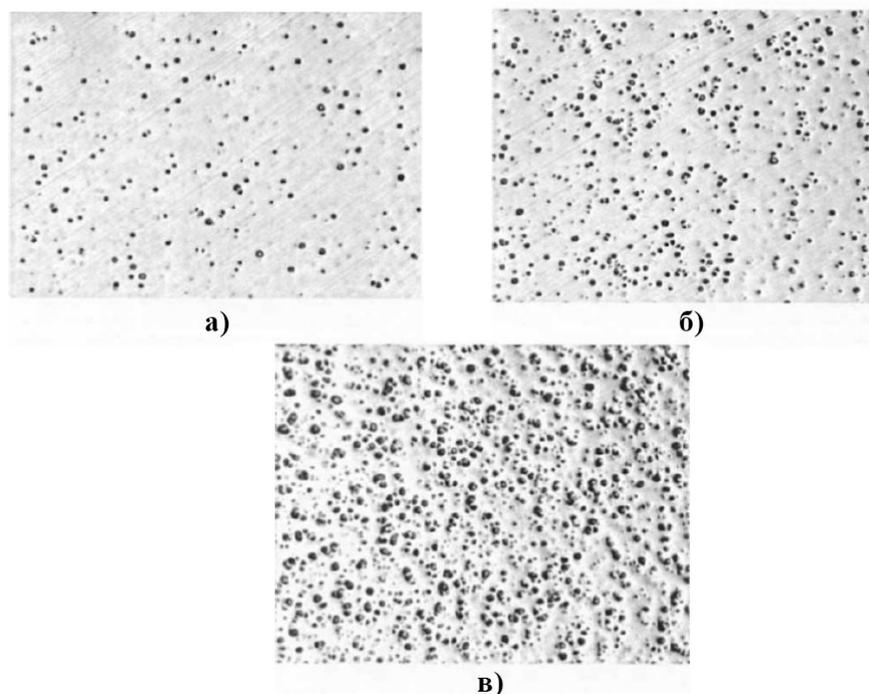


Рис. 1.1.1 Морфология поперечного скола отвержденных при 177 °С эпоксидных смол с содержанием полиэфиримида а) – 6%, б) – 10% , в) – 14%. Отвердитель ДЦДА [9]

Судя по выводам из многих работ, повышение ударной вязкости и трещиностойкости в системах реактопласт-термопласт возникает в результате разделения фаз. Также, можно сделать вывод о том, что морфология смеси эпоксидный олигомер-термопласт играет главную роль в трещиностойкости и ударных характеристиках отверждённых образцов.

В работе [10] проводилось исследование влияния добавок полиэфирсульфона на свойства эпоксидного олигомера. Исследовались два режима отверждения: в одном смеси получались гомогенными, втором - наблюдался фазовый распад. При этом рассматривались различия в характере изменения трещиностойкости при добавлении модификатора, а также разные механизмы растрескивания полученных матриц. Обнаружено, что для гомогенных смесей изменение трещиностойкости происходит по кривой с максимумом. Максимум наблюдается при содержании полиэфирсульфона 10 масс.%, при этом прирост трещиностойкости составил около 65% относительно немодифицированных образцов. По мнению авторов, такое увеличение трещиностойкости можно объяснить ростом деформативности

модифицированных матриц. Доказательством этого служит корреляция с зависимостью максимального прогиба при изгибе.

Однако, в работе [11], наоборот, не удалось получить прироста трещиностойкости для гомогенной системы, модифицированной полиэфирсульфоном. Трещиностойкость удалось увеличить только за счёт введения в систему эпоксидный олигомер-полиэфирсульфон каучука. В ряде работ, посвящённых исследованию трещиностойкости образцов, модифицированных фенолфталеинполиэфирэфиркетонном также не наблюдался прирост исследуемого параметра [12]. Следует отметить, что исследованные матрицы имели гомогенную структуру. Отсюда можно сделать вывод о том, что образование трещин в гомогенных системах реактопласт-термопласт, не всегда происходит по одному механизму и, возможно, имеет более сложный характер, обусловленный рядом факторов.

Для гетерогенной системы рост трещиностойкости происходит по другим механизмам.

Как видно из рис. 1.1.2, 1.1.3, наблюдается разветвление трещины в её вершине для систем, модифицированных полиэфирсульфоном. Причем, с увеличением концентрации полиэфирсульфона, трещина ветвится всё больше.

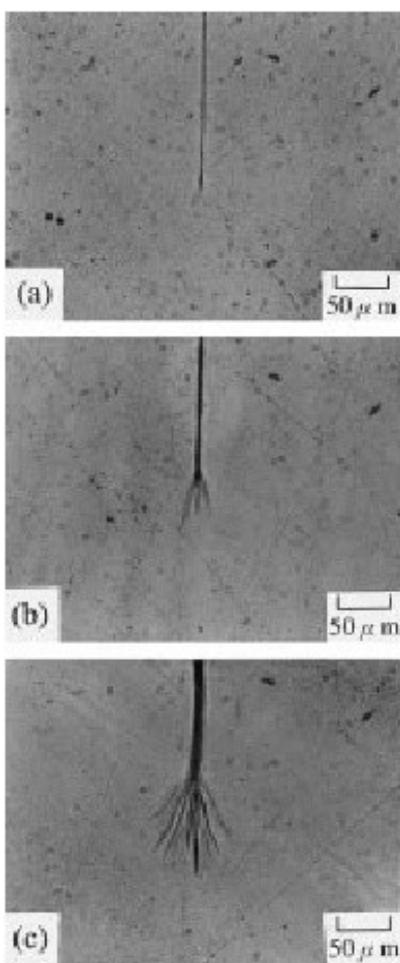


Рис. 1.1.2. Оптическая микрофотография поверхности микротрещины. Температура формования  $180^{\circ}\text{C}$  (соответствует гетерогенной матрице). Содержание полиэфирсульфона:  
а – 0%, б – 10%, в – 20% [10]

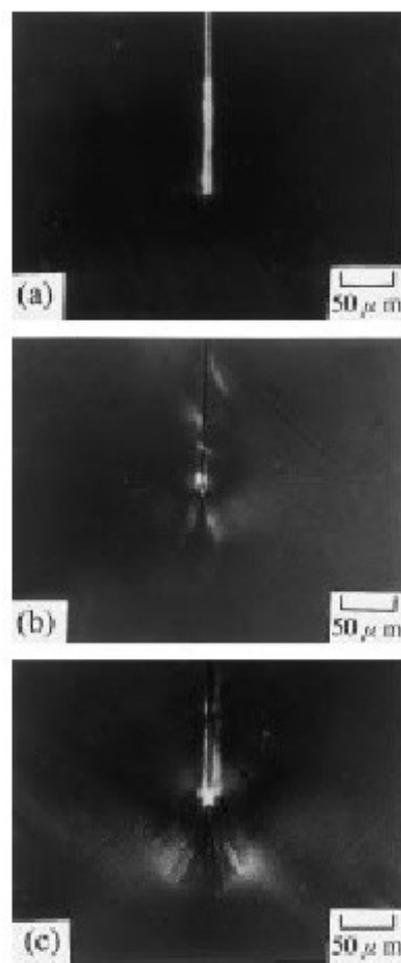


Рис. 1.1.3. Оптическая микрофотография поверхности микротрещины, полученная в поляризованном свете. Температура формования  $180^{\circ}\text{C}$  (соответствует гетерогенной матрице). Содержание полиэфирсульфона:  
а – 0%, б – 10%, в – 20% [10]

Также с увеличением концентрации полиэфирсульфона наблюдается увеличение зон пластических деформаций. Для этого случая трещиностойкость увеличивается монотонно с ростом концентрации термопласта. Максимальный прирост трещиностойкости ( $\sim$  в 2 раза) наблюдается при содержании полиэфирсульфона 20масс.%. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [7,8,10,11].

Однако, как для случая с гомогенной системой, скорость роста трещиностойкости различна для разных модификаторов. Так, авторы работ [7,8] отмечают, что максимальное увеличение  $G_{IC}$  и  $K_{IC}$  наблюдается при концентрациях 7-10 масс.% полисульфона в эпоксидном олигомере. При этом, прирост  $G_{IC}$  и  $K_{IC}$  составил  $\sim 30\%$ . С увеличением концентрации полисульфона в эпоксидном олигомере скорость прироста исследуемого параметра уменьшалась.

Авторы работ [10-13] также наблюдали монотонный прирост трещиностойкости эпоксидных матриц модифицированных полисульфоном. Максимальный прирост исследуемого параметра происходил для систем, содержащих 20 масс.% модификатора. Отмечалось, что скорость прироста трещиностойкости напрямую связана с молекулярной массой вводимого полисульфона [13] (рис. 1.1.4).

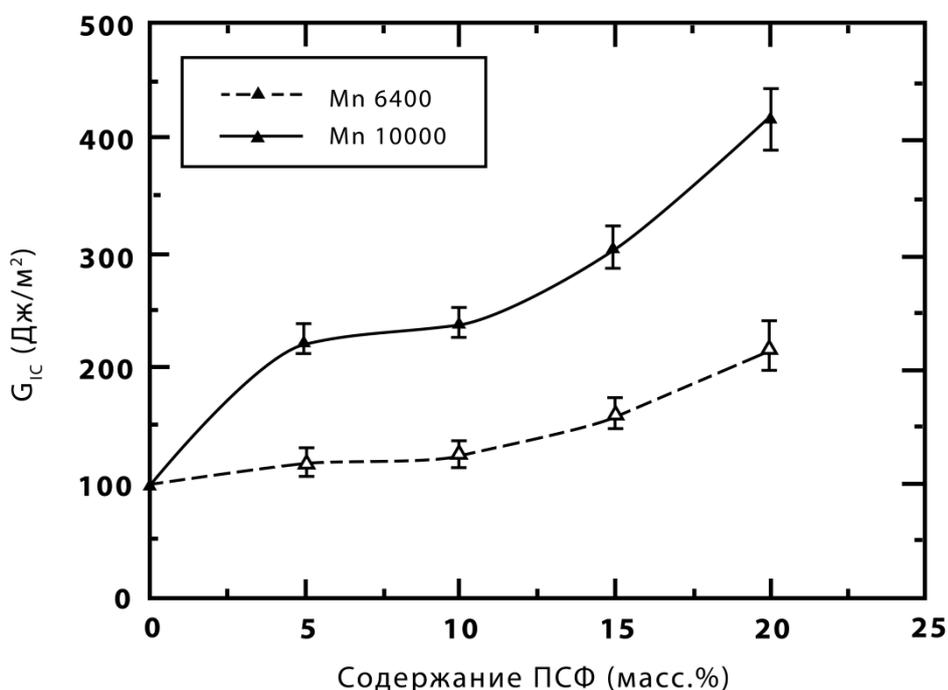


Рис. 1.1.4. Влияние содержания полисульфона на трещиностойкость отвержденных композиций эпоксид-полисульфон [13]. Молекулярная масса полисульфона: 1 –  $M_n=10000$ , 2 –  $M_n=6400$

Как видно из рис. 1.1.4 для системы с низкомолекулярным полисульфоном вязкость разрушения изменяется примерно в два раза при увеличении его концентрации до 20 масс.%. Для система же с высокомолекулярным модификатором наблюдается прирост трещиностойкости ~400% для 20 масс.% полисульфона в матрице. Но, не смотря на это, более низкая вязкость системы с низкомолекулярным полисульфоном является решающим фактором при выборе модификатора. Для усиления взаимодействия на границе раздела фаз эпоксидный олигомер – термопласт полисульфон, как правило, активируют, путём прививания различных функциональных групп [13].

Влияние режима формирования эпоксидных матриц, модифицированных термопластом, на их физико-механические свойства хорошо показано в работах [5,10,14,15]. Авторы работы [15] меняли режим отверждения от 140 до 200 °С. Было выявлено, что для данного интервала температур трещиностойкость, прочность и модуль при изгибе модифицированных матриц не изменяются. Однако, изменениям подвергается температура стеклования: для композиций, отверждённых при 140 °С она приблизительно на 8% ниже, для композиций, отверждённых при 160-200 °С. В работе [16] рассматриваются различные способы дополнительной термообработки отвержденного эпоксидного олигомера, содержащего 10 масс.% модификатора. Показано, что прирост трещиностойкости может составлять от 20 до 70% относительно немодифицированной системы в зависимости от режима. Авторы полагают, что подобный прирост связан с изменениями размера и распределения частиц модификатора в эпоксидной матрице. Было отмечено, что температура стеклования также увеличивается после отжига. При использовании в качестве модификатора полиэфирэфиркетона [17], также наблюдается увеличение температуры стеклования с увеличением температуры отверждения. В работе [13] показано, что прирост прочности при изгибе (~ в

2 раза) был получен при увеличении температуры отверждения систем, модифицированных полиэфирсульфоном. Также отмечен рост ударной вязкости в несколько раз при изменении режима отверждения для систем, содержащих различные термопласты [18].

Следует отметить, для большинства модификаторов при температурах отверждения выше 160 °С температура стеклования либо не меняется [12,15,16], либо увеличивается [13,14,17,19].

## **1.2. Научно-технические методы построения полимерных композиционных материалов**

Композиционные материалы на основе реактопластичных полимеров представляют собой гетерофазные системы. Получают их из двух или более компонентов при сохранении индивидуальности и свойств каждого отдельного компонента [20]. Для полимерных композитов характерны следующие признаки:

- искусственное происхождение материалов;
- различие компонентов по химическому составу и свойствам;
- существование между компонентами четкой поверхности раздела (что свидетельствует о гетерофазности);
- наличие в материале свойств и характеристик, не наблюдающихся у каждого компонента в отдельности [20,21].

Компонент, который обладает непрерывностью по всему объему материала, называется матрицей. Другой компонент, распределенный в объеме матрицы, называется армирующим или усиливающим.

По типу армирующего компонента композиционные материалы можно разделить на две группы [20]: дисперсно-упрочненные и волокнистые.

В настоящее время особый интерес представляют волокнистые композиты. Объемная доля волокон в таких композитах может достигать более 75%. Назначение матрицы заключается в обеспечении совместной работы отдельных элементов наполнителя благодаря собственной жесткости и взаимодействию по поверхности раздела фаз. Матрица также обеспечивает монолитность композиционного материала, придает и фиксирует форму изделия, а также сохраняет взаимное расположение усиливающих элементов, за счёт чего действие напряжений распределяется равномерно по всему объему материала. Это обеспечивает одинаковую нагрузку на все участки композиционного материала и перераспределение нагрузки при разрушении части армирующих элементов. Основная доля напряжений, при действии внешних нагрузок, приходится на непрерывные волокна, которые обеспечивают жесткость и прочность композиционного материала в направлении ориентации волокон. Сама армирующая же фаза представляет собой, как правило, совокупность непрерывных волокнистых армирующих элементов, представленных в виде элементарных волокон, тканых элементов или жгутов. Наличие армирующего эффекта при использовании непрерывных волокон наблюдается лишь при определенной длине волокна  $l_k$ , которая называется критической длиной армирующих волокон. Под  $l_k$  подразумевают минимальную длину волокна, при которой на границе раздела с матрицей, касательные напряжения при приложении внешней нагрузки, оказываются достаточными для реализации прочности волокон [21]. Рассчитывается  $l_k$  по формуле:

$$l_k = \frac{\sigma_B d}{2\tau_{AD}}, \quad (1.2.1)$$

здесь  $\sigma_B$  - прочность армирующих волокон при разрыве;  $d$  - диаметр волокон;  $\tau_{AD}$  - прочность при сдвиге границы раздела волокно-матрица.

Отношение  $l_k/d$  для полимерных композитов, как правило, составляет  $> 100$ .

Другой отличительной особенностью волокнистой композиции является анизотропия свойств, которая обусловлена расположением волокон или способом армирования. Полимерные композиты можно классифицировать по ориентации и типу наполнителя, материалу матрицы, способу получения и их назначению.

Как было отмечено ранее, в полимерных композиционных материалах, армированных непрерывными волокнами, именно волокна характеризуют будущие свойства материала. Функция же полимерной матрицы заключается в обеспечении возможности волокнам максимально использовать весь комплекс их физико-механических свойств, а также передавать напряжение от одного волокна к другому, тем самым предотвращая изгибание волокон [22,23]. Для достижения оптимальной структуры применяются различные методы изготовления композитов.

Процесс получения армированных пластиков главным образом связан с пропиткой армирующего материала полимерным связующим или полимерной матрицей, с последующей определенной ориентацией волокон и уплотнением структуры будущего материала. При этом важно принимать во внимание реологические свойства полимеров, а также их смачивающую способность, которая обеспечивает снижение пористости системы. Наличие пор крайне нежелательно, оно приводит к существенному ухудшению эксплуатационных характеристик армированных пластиков. Основная причина возникновения пор в армированных пластиках связана с условиями пропитки волокон полимерным связующим. Большое значение при этом имеет вязкость связующего, т.к. скорость пропитки снижается при увеличении вязкости, а это, в свою очередь приводит к повышению пористости. Стоит отметить, что довольно большое влияние оказывает тип замасливателя, натяжение волокнистого материала и др. факторы [24,25].

Обычно для получения армированных пластиков используются эпоксидные и полиэфирные олигомеры из-за своего низкого молекулярного

веса ( $M_m=200-1000$ ) и малой вязкости  $0,1 - 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , при  $T=40-80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако, вязкость теплостойких термопластичных полимеров с высокой молекулярной массой (около 20-40 тыс.) в несколько раз превышает вязкость вышеописанных эпоксидных олигомеров. Это приводит к плохой смачиваемости термопластом волокон и довольно высокими температурами их переработки [26].

Армированные пластики, как правило, получают прессованием или намоткой. Наилучшим образом позволяет контролировать параметры процесса прямое горячее прессование. Если требуется изготовить изделие сложной формы, то помимо прямого прессования применяют автоклавное и термокомпрессионное прессование. Существенным недостатком всех этих методов является то, что они не обеспечивают строгую ориентацию волокон в материале, что отрицательным образом сказывается на прочности. В результате процессов течения происходит локальное смещение волокон, сдвиг слоев друг относительно друга, а также нарушение их ориентации и частичное повреждение.

На сегодняшний день одним из самых распространенных методов получения композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами, является метод намотки. Суть метода состоит в укладке волокнистых материалов, пропитанных полимерным связующим, на оправку с дальнейшей фиксацией на ней формы будущего изделия. В результате процесс формирования армированных пластиков происходит непосредственно по ходу изготовления изделий. Достоинством метода намотки является возможность осуществления натяжения и строгой ориентации волокон в соответствии с заданной схемой армирования. Благодаря этому в большей степени реализуется высокая жесткость и прочность армирующих волокон в материале, чем в композитах, полученных другими методами.

Также преимуществом метода намотки является возможность изменять в широких пределах структуру армированного пластика, а именно, относительное содержание компонентов и схему армирования. Всё это, в свою очередь, позволяет варьировать эксплуатационные характеристики получаемого материала.

Недостатком метода является невозможность изготовления изделий сложной конфигурации. Методом намотки изготавливают изделия имеющие форму только тел вращения.

Следует отметить, что все вышеперечисленные методы изготовления полимерных композитов должны обеспечивать минимальное повреждение волокон, одинаковое их натяжение, строгую их ориентацию параллельно друг другу. В конечном итоге, армирующий наполнитель должен образовывать структуру с минимальной пористостью и максимальной плотностью упаковки [27].

### **1.3. Механизмы разрушения армированных пластиков при разных видах напряженного состояния**

Чаще всего на практике применяют изделия из полимерных композитов, имеющих сложную укладку армирующих элементов. При этом, схему армирования стремятся выбрать так, чтобы она максимально обеспечивала прочность и жесткость волокон в будущем изделии. Основной нагрузкой в каждом слое армирующего материала является растяжение и сжатие вдоль волокон.

Структура, напряжённое состояние определяют прочность композита.

В случае осевого растяжения вдоль волокна выделяют три основных механизма разрушения:

- истощение несущей способности волокон в результате накопления их разрывов;

- как следствие увеличения концентрации напряжений, возникающий рост поперечной магистральной трещины в результате последовательного разрыва волокон в вершине;

- расслоение вдоль волокон в матрице, самому волокну или границе раздела в зависимости от соотношения свойств волокна и матрицы.

Случай, когда увеличение прочности и жесткости полимерной матрицы приводит к уменьшению критической длины волокна и, таким образом, к увеличению прочности композиционного материала, возникает в результате конкуренции первых двух механизмов. Однако, при этом в вершине трещины увеличивается концентрация напряжений (в соседних с разорванными волокнами). Это приводит к преждевременному разрушению композиционного материала по второму механизму.

Авторы работ [28,29] отмечают, что при испытаниях композиционных материалов наблюдается экстремальная зависимость прочности композитов от температуры, скорости испытания, концентрации пластифицирующих добавок в связующем. Причиной этому служит конкуренция механизмов разрушения композитов и температурно-временная зависимость предела текучести полимерной матрицы. Это приводит к тому, что матрица должна быть оптимально упругой и прочной. Природа и характеристики волокон определяют, наличие в композиционном материале геометрических и технологических концентраторов напряжений определяют величину оптимума.

Возникновение третьего механизма разрушения (продольное расслоение) обусловлено сравнительно медленным распространением трещин вдоль волокон, что, в свою очередь связано с действием сдвиговых или трансверсальных напряжений в местах, где нарушается соосность волокон или различаются коэффициенты теплового расширения, коэффициенты Пуассона и др.

При сжатии вдоль направления укладки волокон наблюдаются три следующих механизма разрушения.

- различные формы потери устойчивости волокна [30];
- продольное расслоение, и, как следствие, потеря устойчивости элементов композита [31];
- образование полос сброса (кинков). Они расположены под небольшим углом к оси материала, и приводят к его хрупкому разрушению или текучести [30,32].

Первый механизм реализуется весьма редко – в стеклопластиках на основе толстых волокон или образцах, имеющих идеальную структуру, испытанных в специальных условиях [32]. При этом прочность повышается с увеличением степени наполнения и повышением модуля упругости полимерного связующего. Довольно часто стеклопластик разрушается расслоением, вызванным растяжением и наличием дефектов в структуре материала. Между прочностью при сжатии и сдвиге наблюдается прямая зависимость [32].

Для анизотропных органических или углеродных волокон, у которых прочность на сжатие существенно ниже, чем прочность при растяжении, характерен третий механизм разрушения. При этом прочность композиционного материала подчиняется правилу аддитивности.

В результате для процессов получения композитов, проходящих не в идеальной среде, разрушение армированных пластиков происходит преимущественно из-за расслоения вдоль волокна или из-за роста магистральной трещины. Данные типы разрушения определяются когезионными и адгезионными свойствами полимерной матрицы.

От этих свойств будет зависеть устойчивость армированного пластика к возникновению и распространению трещин. Эффективность передачи напряжений через границу раздела фаз [20], возможность совместной работы компонентов при нагружении [27,28,33,34] и долговечность

композиционного материала также определяется адгезионным взаимодействием волокна с матрицей.

Поэтому одна из важных задач при создании полимерных композиционных материалов – выбор или разработка полимерной матрицы, обеспечивающей достижение максимальных прочностных характеристик композита и удовлетворяющей различным технологическим и эксплуатационным требованиям.

#### **1.4. Пластики на основе матриц, модифицированных термопластами**

На сегодняшний день получило распространение модифицирование полимерных матриц термостойкими термопластами.

Авторы работы [35] рассматривали слоистые углепластики, полученные на основе эпоксидного олигомера, бисмалеимидов и термопласта типа полисульфона. Сами композиты получали путём напыления модификатора на углеродные волокна, предварительно пропитанные реактопластами, и последующим отжигом полученных образцов при заданной температуре. В результате этого происходило растворение модификатора в реактопласте и отверждение состава. Результаты работы показали, что прочность композиционного материала повышалась в ~1,2-2 раза при использовании различных смол и модификатора.

В [36] рассмотрены слоистые композиты, полученные на основе разных эпоксиполисульфоновых композиций. Прочность при изгибе и межслоевом сдвиге таких стеклопластиков монотонно возрастает. При этом, для смесей, содержащих 10 масс.% полисульфона прочность возрастает на 3-5%, 20 масс.% – на 5-20%. Однако, в работе нет данных по вязкости разрушения или трещиностойкости композитов.

В работе [37] наблюдался монотонный рост трещиностойкости для стеклопластиков, полученных на основе эпоксидной матрицы и

модификатора полисульфона. В связи с большой пористостью композита получены заниженные значения  $G_{IC}$ . Порообразование авторы связывают с применением растворителя на стадии получения смеси. По причине наличия пор в конечных композитах и, как следствие, значительного разброса данных испытаний, определить закономерность изменения прочности затруднительно.

В [38] проводилось исследование углепластиков, полученных на основе эпоксидной матрицы и термопласта полиэфиримида. Модификатор наносился на волокна из раствора. Установлено, что при увеличении концентрации модификатора вблизи армирующих волокон прочность композиционного материала при изгибе возрастает примерно на 20%, а трещиностойкость  $G_{IC}$  – в 2 раза. Прочность при сдвиге же не зависит от содержания модификатора.

Авторы работы [39] рассматривали углепластики, полученные на основе эпоксидного олигомера и термопластов: полиэфиримида, поликарбоната и феноксида. Все модификаторы в виде порошка вносили между слоями армирующего наполнителя. Трещиностойкость  $G_{IC}$  образцов, модифицированных полиэфиримидом или феноксидом возрасла больше чем в 2,5 раза. Для образцов, модифицированных поликарбонатом, значение  $G_{IC}$  снизилось на 40%.

В работе [40] наблюдался роста трещиностойкости  $G_{IC}$  углепластиков, полученных на основе эпоксидных матриц и термопласта полифениленэфира. При довольно большом содержании модификатор (40 масс.%) межслоевая вязкость разрушения возрастает приблизительно в 4 раза.

Таким образом, в большинстве случаев, при использовании состава эпоксидный олигомер-термопласт в качестве матрицы для композиционных материалов, трещиностойкость возрастает, без снижения остальных эксплуатационных характеристик (прочности при изгибе и сдвиге). Ощутимый прирост трещино- и ударостойкости происходит только при

высоких концентрациях модификаторов. Важно отметить, что теплостойкость композита не понижается при модифицировании.

### **1.5. Изучение процесса отверждения реакционноспособных олигомеров**

Реакционноспособные олигомеры способны в процессе отверждения образовывать трехмерную сетку и переходить в нетекучее (сшитое или неплавкое) состояние. Данная способность приводит к изменению всего комплекса реологических свойств полимера.

Сам термин «реокинетика» применяется к рассмотрению и изучению реологических свойств в процессе различных химических превращений, и, в частности, реакции отверждения.

Используя реологические методы, можно установить непосредственную связь между кинетическими закономерностями реакций и реологическими свойствами, а также, при этом, количественно рассчитать кинетические параметры исследуемых процессов. По сравнению с традиционным кинетическим анализом, реокинетика может предоставить качественно новую информацию, так как одна и та же конверсия может приводить к разным физическим состояниям системы в зависимости от физико-химических свойств реагентов.

Поскольку для подбора оптимальных условий отверждения будущего изделия необходимо знать вязкоупругие характеристики отверждаемой системы, то изучение реологических аспектов протекания процесса становится важной задачей [41].

В общем случае, процесс отверждения можно разделить на 2 стадии. Первая стадия характеризуется ростом разветвленности макромолекул, однако, при этом отсутствует единая сетка, охватывающая весь

объём материала. Данная сетка начинает формироваться на второй стадии. Критическая степень превращения, при которой происходит переход от первой стадии ко второй, сопровождающийся потерей текучести, называют различными терминами – «гелеобразование», «желатинизация», «структурирование», обозначают  $\beta_{гел}$ .

При исследовании процесса структурирования эпоксидных олигомеров, необходимо отметить, что только метод ИК–спектроскопии позволяет осуществлять непрерывную регистрацию вступающих в реакцию реакционноспособных групп [42,43]. Но в ряде случаев, при использовании данного метода, получаются неоднозначные результаты из-за наложения полос поглощения, отвечающих различным функциональным группам. Это делает затруднительным применение данного метода. Поэтому для оценки процесса отверждения наибольшее распространение получили реологические и калориметрические методы анализа. При этом наиболее информативным является реокинетический подход, поскольку он дает возможность связать изменение физико–механических свойств реакционной системы (вязкость, модуль упругости) с макрокинетическим описанием реакции. Данный метод также позволяет по изменению вязкости системы определять положение точки гелеобразования.

### **1.6. Изучение свойств отверждающихся систем до гелеобразования**

Первой стадией процесса отверждения эпоксидных смол считается момент времени до точки гелеобразования. Для изучения поведения системы на этом промежутке используются вискозиметрические методы. Важной характеристикой отверждаемой композиции является зависимость вязкости,  $\eta$ , от времени,  $t$ , и температуры,  $T$ , отверждения, т.е. «жизнеспособность» [41]. Так как момент гелеобразования – это один из важнейших параметров процесса отверждения, то точность его определения приобретает особую

значимость. Самыми распространёнными для этих целей являются реологические и методы золь–гель анализа.

Так как система находится в вязко–текущем состоянии на первой стадии процесса отверждения, наиболее информативным на этом этапе является метод вискозиметрии.

Авторы работы [44] приводят несколько моделей, на основании которых реологические изменения терморективных смол можно рассматривать как функции времени и температуры. Довольно часто связь между вязкостью и временем реакции выражается следующей зависимостью [45,46]

$$\eta(\tau) = \eta_0 \exp(k_\eta \tau), \quad (1.6.1)$$

здесь  $\eta(\tau)$  – вязкость, значения которой изменяются со временем,  $\eta_0$  – вязкость в начальный момент времени,  $k_\eta$  – константа скорости реакции,  $\tau$  – время реакции.

Роллер [47], предположив Аррениусовский тип зависимости  $\eta_0$  и  $k_\eta$  от температуры, получил следующее уравнение:

$$\ln \eta(\tau, T) = \ln \eta_\infty + \frac{E_\eta}{RT} + A \exp\left(\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \tau\right), \quad (1.6.2)$$

здесь  $\eta_\infty$  и  $A$  – Аррениусовские предэкспоненциальные факторы в уравнениях:

$$\eta_0 = \eta_\infty \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad \text{и} \quad k_\eta = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$E_a$  и  $E_\eta$  – значения энергии активации химической реакции и значения энергий активации вязкого течения соответственно.

В случае неизотермического процесса, когда температура является некоторой функцией времени  $T = T(\tau)$ , предложенная Роллером модель преобразуется к следующему виду:

$$\ln\eta(\tau, T) = \ln\eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{RT(\tau)} + A \int \exp\left(\frac{E_a}{RT(\tau)}\right) d\tau, \quad (1.6.3)$$

Данное уравнение было получено для моделирования хемореологического поведения термореактивных смол. Однако в работе [48] было показано, что оно пригодно для некоторых эпоксидных смол, не проявляющих первого порядка кинетики реакции сшивания.

Для общего же случая уравнение (1.6.1) также применимо, за тем исключением, что величина константы  $k_{\eta}$  не равна константе скорости химической реакции,  $k$  [49]. В этом случае  $k_{\eta}$  – это константа нарастания вязкости, являющаяся самостоятельной величиной.

Имеет место также описание изменения вязкости с помощью степенного закона:

$$\eta = k\tau^n, \quad (1.6.4)$$

здесь  $k$  – константа, величина которой зависит от температуры и природы полимера;  $n$  – показатель степени, изменяющийся в процессе отверждения [50].

Уравнения (1.6.1) и (1.6.4) имеют общий недостаток - они не учитывают момент гелеобразования. Используя данные уравнения, становится возможным рассчитать величину вязкости в любой момент времени, однако, найденные значения будут неверными вблизи и после точки гелеобразования. Если связать вязкость со степенью превращения, то исключается влияние температуры, концентрации катализатора и других параметров на вязкость.

В связи с этим был предложен ряд моделей, где связывается вязкость и степень превращения:

Перколяционная модель [51,52] :

$$\eta = B \cdot \left(1 - \frac{\beta}{\beta_{gel}}\right)^{-p}, \quad (1.6.5)$$

здесь  $\beta$  – текущая степень превращения (определяется калориметрическим методом),  $\beta_{gel}$  – критическая степень превращения в момент гелеобразования,  $B$  и  $p$  – константы.

Макоско предложил следующее выражение [53-55]:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{\beta_{gel}}{\beta_{gel} - \beta}\right)^{F(\beta)}, \quad (1.6.6)$$

здесь  $\beta_{gel}$  – степень превращения в момент гелеобразования,  $F(\beta)$  – функция степени превращения.

В работе [56] использована похожая модель:

$$\eta = k \cdot \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{\beta_{gel}}{\beta_{gel} - \beta}\right)^{a+b\beta}, \quad (1.6.7)$$

здесь  $k$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{\eta}$  – энергия активации вязкого течения,  $a$  и  $b$  – константы,  $\beta_{gel}$  – степень превращения в момент гелеобразования.

Авторы работы [57] предложили уравнение:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[\frac{\beta_{gel}}{\beta_{gel} - \beta}\right]^{a+b\beta}, \quad (1.6.8)$$

здесь  $\beta$  – конверсия,  $\beta_{gel}$  – конверсия в момент гелеобразования,  $a$  и  $b$  – константы.

В работах [58,59] был предложен альтернативный подход, согласно которому необходимо использовать уравнение Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) для описания температурной зависимости вязкости реакционной массы, и связать параметры данного уравнения с кинетикой реакции

сшивания. Фактор сдвига, выраженный отношением диэлектрического или механического времени релаксации при температуре  $T$  к времени релаксации при температуре  $T_s$ , может быть аппроксимирован уравнением:

$$\beta_T \sim \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)}, \quad (1.6.9)$$

здесь  $\eta(T)$  – величина вязкости при любой температуре  $T$  и  $\eta(T_s)$  – величина вязкости при заданной температуре  $T_s$ .

Эта зависимость может быть преобразовано следующим образом:

$$\lg \eta(T) = \lg \eta(T_s) + \frac{c_1(T - T_s)}{c_2 + (T - T_s)}, \quad (1.6.10)$$

или

$$\lg \eta(T) = \lg \eta(T_s) - \frac{26,8(T - T_s)}{13,4 + (T - T_s)}, \quad (1.6.11)$$

причем, надо отметить, что параметры  $\eta(T_s)$  и  $T_s$  - это функция содержания непрореагировавшего отвердителя, т.е. по сути степени отверждения.

Можно модифицировать уравнение ВЛФ следующим образом [52]:

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_c)} = - \frac{c_1(\beta)[T - T_c(\beta)]}{c_2(\beta) + [T - T_c(\beta)]}, \quad (1.6.12)$$

здесь  $\beta$  – степень превращения,  $T_c(\beta)$  – температура стеклования, меняющаяся в процессе отверждения, значения величин  $C_1$  и  $C_2$  изменяется со структурой полимера, и из констант они превращаются в параметры.

Было обнаружено [60], что для ряда используемых в промышленности эпоксидных смол существует однозначная зависимость между температурой стеклования и вязкостью:

$$\lg \eta(T_c) = c_3 + c_4 T_c, \quad (1.6.13)$$

Уравнение (1.6.13) можно подставить в уравнение (1.6.7):

$$\lg \eta(T) = c_3 + c_4 T_c + \frac{c_1(T - T_c)}{c_2 + (T - T_c)}, \quad (1.6.14)$$

здесь  $c_1, c_2, c_3, c_4$  – константы.

Это выражение, так же как и (1.6.12) может быть использовано для определения поведения вязкости во времени с изменением температуры. В этом уравнении время входит в неявном виде в функцию температуры, которая увеличивается в процессе сшивки.

Стоит отметить, что процесс образования сетки лабильных межмолекулярных связей может вносить ощутимый вклад в кинетику отверждения реакционноспособных олигомеров (особенно это характерно для эпоксиаминных композиций). Авторы работы [61], основываясь на модели ветвящихся процессов, рассматривают влияние температуры отверждения на значение степени конверсии в точке. На основании полученных данных были предложены уравнения, связывающие изменение конверсии в критической точке с образованием межмолекулярных связей.

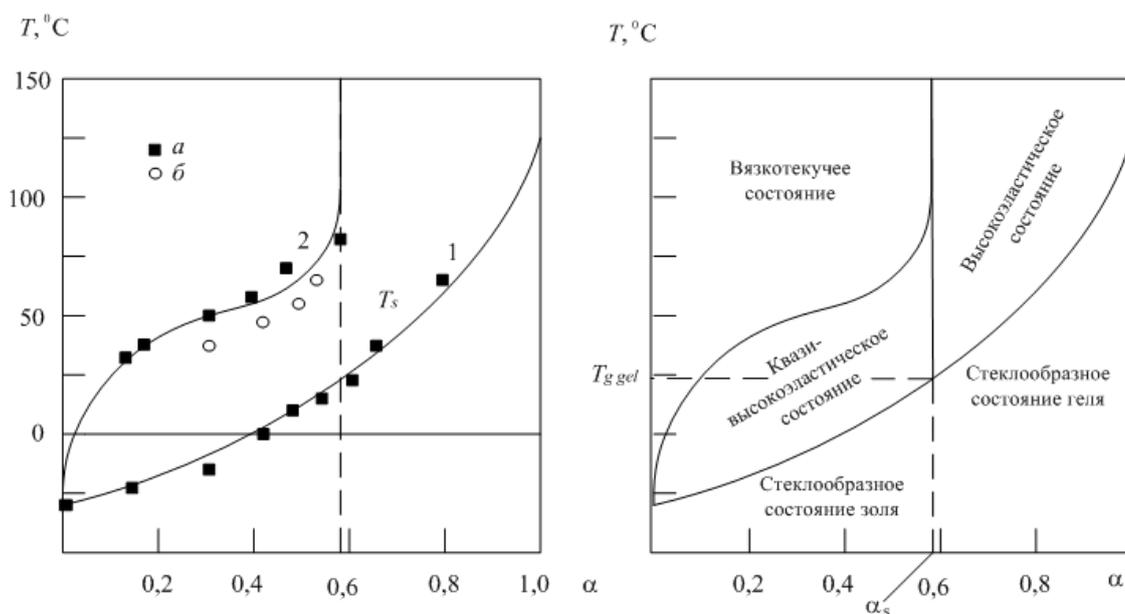


Рис. 1.6.1. Слева – зависимость температуры стеклования эпоксиаминного полимера на основе ДГЭБА + 4,4"-диаминодигидроксибензол от глубины превращения: точками нанесены экспериментальные результаты, сплошная кривая – расчет по уравнению Ди Марцио-Ди Бенедетто; 2 - зависимость критической конверсии от температуры отверждения для этой же системы (а) и данные, полученные методами вискозиметрии и крутильного маятника (б); справа – диаграмма релаксационных состояний этой же системы

Авторы данной работы выделяют на диаграмме релаксационного состояния ( $T_g$ ,  $T_{gel} = f(\beta)$ ) особую область, в которой система из-за образования полимерной сетки с лабильными физическими связями находится в квазивысокоэластическом (рис. 1.6.1). Авторы ряда других работ [62] также подтверждают наличие данной области, используя методы низкочастотной реологической и диэлектрической спектроскопии.

Как правило, до гелеобразования приходится иметь дело с нешитым полимером. В связи с этим в мировой практике получил распространение подход к описанию кинетики отверждения, основывающийся на изменении молекулярной массы. Используя довольно трудоёмкие и сложные методы исследования можно рассчитать изменение молекулярного веса полимера в

процессе отверждения. Тогда вязкость в процессе отверждения можно выразить как функцию молекулярного веса и температуры [63-65]:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta}/RT) (M_w/M_{w0})^{f(T, M_w)}, \quad (1.6.15)$$

здесь  $M_{w0}$  – начальная средневесовая молекулярная масса. Но в данном случае функцию  $f(T, M_w)$  следует подбирать эмпирически.

Гиллхэм, развивая этот подход, предложил модель, по которой вязкость определяется двумя факторами. Первый фактор – увеличение молекулярной массы, второй – рост температуры стеклования. Для этой модели общая формула расчета вязкости отверждающейся системы выглядит следующим образом [57]:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \ln M_w + \frac{E}{RT} - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}, \quad (1.6.16)$$

здесь  $C_1$  и  $C_2$  – константы уравнения ВЛФ,

$$T_0 = T_c + 50 \text{ при } T < T_c + 50,$$

$$T_0 = T_c \text{ при } T \geq T_c + 50,$$

$M_w$  – средневесовая молекулярная масса.

Из формулы (1.6.16) можно получить зависимость вязкости от конверсии, при условии, если известны соотношения между температурой стеклования и конверсией, а также средней молекулярной массой и конверсией. Следует отметить, что уравнение (1.6.16) адекватно описывает изменение вязкости при большой удаленности от температуры стеклования [66].

В работе [67] было использовано модифицированное уравнение ВЛФ:

$$\frac{\lg \eta(T, \tau)}{\eta_c} = - \frac{C_1(T) \cdot (T - T_c)}{C_2(T) + (T - T_c)}, \quad (1.6.17)$$

здесь  $\eta_c$  – значение вязкости системы при температуре стеклования,  $C_1$  и  $C_2$  – зависящие от температуры константы.

Однако, не так давно появилось еще одно приближение, описывающее взаимосвязь вязкости и молекулярной массы эпоксидных олигомеров [68]. Данное приближение основывается на модификации уравнения (1.6.4) [69] по образу зависимости вязкости термопластов от молекулярной массы [70]:

$$[\eta(\tau)]^{1/\eta} = f k \tau, \quad (1.6.18)$$

здесь  $f$  – функциональность олигомера,  $k$  – константа,  $n$  – параметр, который косвенно характеризует молекулярную массу в процессе отверждения и зависит от структурного и физико–химического состояния системы в данный момент времени  $\tau$ .

В [71] изучалось влияние наполнителя на реокинетику образования сетчатого полиуретана. Авторы исследовали системы с содержанием от 0 до 28 об.%  $\text{TiO}_2$  (диоксид титана). Установлено, что изменение вязкости системы без наполнителя описывается уравнением:

$$\eta = K(T) \cdot M_w^m, \quad (1.6.19)$$

здесь  $K(T)$  – коэффициент, зависящий от температуры,  $M_w$  – средневесовая молекулярная масса,  $m$  – коэффициент, значения которого изменяются от 1,0 до 3,4 в зависимости от структуры полимерной системы.

По литературным данным можно сделать вывод о том, что лучшее теоретическое обоснование имеют модели изменения вязкости в процессе отверждения, основанные на изменении  $M_w$ , по сравнению с временными моделями (1.6.1), и моделями, в основе которых лежит степень превращения (1.6.5) или температура стеклования (1.6.12). Это обусловлено тем, что  $M_w$ –модели рассматривают структуру системы в целом, а не изменение отдельного параметра. Однако для термореактивных систем такие модели являются трудными для точной проверки из-за сложности определения

молекулярного веса отверждённого полимера. Молекулярно-весовые данные для сшитого полимера могут быть получены только в узком диапазоне степени превращения, так большая часть данных реактопластов нерастворимы.

Для предсказания молекулярного веса [72,73] могут быть использованы статистические теории формирования трехмерной сетки Флори [74] и Штокмайера [75,76] или рекурсивный подход Миллера и Макоско [77-79]. Однако, для систем с более чем одной реакцией сшивания и большой реактивностью (большое значение параметра  $f$ ),  $M_w$ -модели становятся очень сложными, как, например, показано в работе [80], где рассматриваются полимочевины.

Выражение (1.6.20) близко к выражениям в экспоненциальной форме, полученным на основе перколяционной теории для описания реологических характеристик вблизи гель-точки (1.6.5–1.6.8):

$$\eta \sim (\beta_{gel} - \beta)^{-b}, \quad (1.6.20)$$

Однако, узкий интервал значений  $\beta$  вблизи гель-точки ограничивает применение уравнения (1.6.20). Как правило, при приближении к гель-точке перестают работать соотношения, характерные для более ранних стадий процесса отверждения. Предполагая, что в этом интервале  $\beta \sim \tau$ , то [81,82]:

$$\eta \sim (\tau_{gel} - \tau)^{-b}, \quad (1.6.21)$$

В работе [83] экспериментально было показано, что во временном интервале  $10^3 < \Delta\tau/\tau^* < 5 \cdot 10^{-2}$  уравнение (1.6.21) хорошо подходит для описания кинетики возрастания вязкости, а также, что параметр  $b$  близок к теоретическому значению, равному 0,7.

Существует два подхода, описывающих структурообразование в полимерах – гомогенный и гетерогенный. Классическая теория Флори и

Штокмайера подразумевает, что рост макромолекул олигомера происходит в однородной среде. При рассмотрении гомогенного процесса отверждения предполагается однородность материала в процессе реакции отверждения. Образование сетки происходит по законам макромолекулярных разветвлений [84] и продолжается от начала до геле-точки. При достижении геле-точки при некоторой критической степени превращения молекулы объединяются в единую гигантскую макромолекулу и образуют гель. Данный подход был использован и подтвержден во многих работах [85-86]. Как показано в [84], статистическая теория макромолекулярных разветвлений может предсказать такие параметры, как ММР, критическую степень превращения, гидродинамические характеристики макромолекул перед геле-точкой и др. При достижении системой определенной степени конверсии возможно образование областей различного размера, включающих группы связанных между собой цепей, называемые микрогелем. Структурная теория гелеобразования получила развитие в работах Т.Э. Липатовой [87]. Согласно им, формирование сетки происходит через стадию образования областей локальной упорядоченности, которые возникают из-за межмолекулярных взаимодействий. В результате возникающей термодинамической несовместимости, обусловленной протекающими процессами фазового разделения, упорядоченность расположения олигомерных молекул делает возможным негетерогенное отверждение полимерных систем.

Структурная теория гелеобразования базируется на положении о том, что определяющими факторами формирования сетки являются: уровень межмолекулярных взаимодействий и физические характеристики среды. Сетка, возникающая в области гелеобразования, отличается неравномерностью расстояний между узлами сшивки. Следует отметить, что вначале происходит сшивание агрегатов разветвленных макромолекул, и только на более глубоких стадиях гелеобразования они связываются

проходными цепями друг с другом проходными цепями, в результате чего образуется сплошная пространственная сетка.

В работах [57,88] показано, что частицы так называемого микрогеля также могут в процессе отверждения олигомеров. Данные частицы затем объединяются в общую сетку [89]. Они могут образовываться с самого начала реакции или в определенный момент. При протекании гетерогенного процесса наблюдаются две критические точки. Первая соответствует выпадению частиц микрогеля из зоны реакции, вторая – реологическому переходу из жидкого состояния материала в сшитое, сопровождающееся потерей текучести и образованием трехмерной пространственной сетки (геля).

Результаты одновременного определения изменения вязкости и оптической плотности подтверждают гетерогенность механизма отверждения. Задолго до достижения системой гелевой точки, её оптическая плотность начинает резко возрастать. Это происходит из-за образования частиц, размер которых равен длине световой волны (коллоидного размера). Гетерогенность также объясняет тот факт, что при увеличении вязкости вблизи гелевой точки, уменьшается средняя молекулярная масса  $M_w$  реакционной среды [90-92]. Это происходит из-за того, что фракция, имеющая большую молекулярную массу образует частицы микрогеля. Микроскопические исследования процесса отверждения эпоксидного олигомера диамином [90], хорошо иллюстрируют данный механизм. Благодаря этим исследованиям появилась возможность регистрировать момент образования микрогелей и их последующий рост вплоть до момента полного сшивания.

Подобные реакционные системы можно рассматривать как наполненные композиции. Данное предположение позволяет применять известные реологические концепции к описанию зависимости вязкости от времени

отверждения. Взаимосвязь между вязкостью и концентрацией наполнителя можно представить в виде:

$$\frac{\eta}{\eta_0} \sim (1 - \varphi/\varphi_{max})^{-C}, \quad (1.6.22)$$

здесь  $\varphi$  – значение концентрации наполнителя,  $\varphi_{max}$  – максимальная концентрация наполнителя, величина которой зависит от метода упаковки,  $C$  – константа.

Однако, при построении кривых в кинетических координатах вязкость-время, на них не отражается критическое состояние системы, соответствующее микрогелеобразованию. Но данное состояние можно зафиксировать экспериментально.

Предположив, что наполнитель образуется в ходе реакции, т.е. концентрация наполнителя пропорциональна времени отверждения, можно получить уравнение (аналогичное перколяционному), которое будет описывать изменение вязкости в процессе гелеобразования. Однако стоит отметить, что данный подход значительно отличается тем, что вязкость дисперсионной среды не постоянна, а изменяется в процессе отверждения. Концепция скейлинга [82,93] позволяет провести строгое теоретическое рассмотрение зависимости  $\eta(\tau)$ . Исходя из этого, зависимость вязкости от времени отверждения при нахождении системы вблизи гель-точки может быть описана уравнением [57]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{gel}}\right)^{-s}, \quad (1.6.23)$$

здесь  $\eta$  – величина вязкости реакционной системы,  $\eta_0$  – величина вязкости дисперсионной среды,  $\tau_{gel}$  – время в момент гелеобразования,  $s$  – скейлинговый коэффициент, величина которого предположительно равна  $0,7 \pm 0,07$ .

Авторы работы [94] показали, что данное уравнение применимо к отверждению меламиноформальдегидных, эпоксидных, фенолформальдегидных, карбамидных, и других олигомеров. Было показано, что для ряда систем данная зависимость справедлива для всего диапазона времени протекания процесса, а не только вблизи гель–точки. Однако, скейлинговый коэффициент не равен своему теоретическому значению. Более того, он не постоянен, а, в зависимости от химической природы отверждаемого олигомера, температуры и иных факторов, изменяется в довольно широком диапазоне значений. Непостоянство параметра  $s$  свидетельствует о том, что скейлинговая концепция во многих практически важных случаях приводит к неверным результатам. Этот экспериментальный факт можно привести в качестве косвенного подтверждения гетерогенности системы при отверждении олигомерных материалов [95].

Для описания зависимости  $\eta(\tau)$  также предлагались многочисленные эмпирические зависимости [95]. Заслуживает внимания следующее уравнение:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \left( 1 - \frac{\tau}{\tau_{gel}} \right)^{-b} \right], \quad (1.6.24)$$

В данном уравнении содержится небольшое количество параметров, имеющих подгоночный характер (коэффициент  $b$ , например). Однако, оно удовлетворительно описывает основные особенности зависимости  $\eta(\tau)$ , а именно наличие гель–точки (вблизи которой  $\eta \rightarrow \infty$ ) и резкое возрастание вязкости в процессе сшивания.

Выражение, учитывающее величину вклада всех факторов, влияющих на вязкость отверждающейся системы, а также среднечисленную молекулярную массу олигомера, может быть представлено следующим образом [57]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left( \frac{1 + k\tau}{1 + \tau/\tau_{gel}} \right)^a, \quad (1.6.25)$$

здесь  $k$  – величина константы скорости реакции,  $a$  – степенная константа.

Стоит отметить, что почти все подобные уравнения, используемые для описания изменения вязкости в процессе отверждения, должны учитывать момент, когда система переходит из вязкотекучего в сшитое состояние, т.е. момент гелеобразования.

## **Постановка задачи исследований**

Из рассмотренных литературных данных следует, что введение термопластичных модификаторов может приводить к существенному повышению свойств полимерных материалов.

Целью настоящей работы является повышение ударных характеристик и температуры стеклования эпоксидного связующего за счёт модификации его термопластичными полимерами. Также для определения оптимальных условий отверждения необходимо изучить кинетику процесса образования сетчатого полимера, характеристики отверждённой системы и эксплуатационные свойства получаемых армированных пластиков.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнение следующих задач:

- Исследовать влияние различных термопластичных модификаторов и их смесей на процесс отверждения эпоксидного связующего.

- Оценить возможность использования смесей термопластичных модификаторов для повышения физико-механических свойств связующего и композитов на его основе

- Определить влияние модификатора на теплостойкость и эксплуатационные свойства получаемых связующих и композиционных материалов.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследований использовались композиции на основе эпоксидианового олигомера, отвердителя и термопластичных модификаторов.

В качестве основы исследуемых систем был выбран **эпоксидный олигомер ЭД-20** (ГОСТ 10587-72), который получается взаимодействием эпихлоргидрина с бисфенолом А в щелочной среде и имеет структурную формулу:

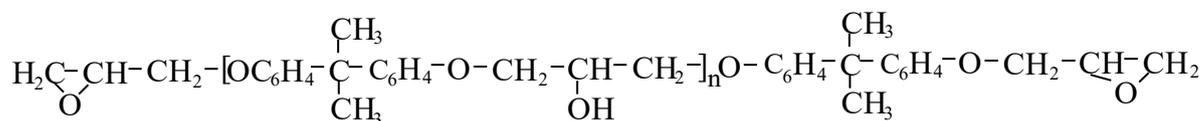


Таблица 2.1.1. Основные свойства эпоксидного олигомера ЭД-20

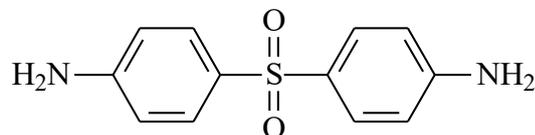
Молекулярная масса, Мп	390
Mw/Mn	1,10
Содержание эпоксидных групп, %	21,0
Содержание гидроксильных групп, не более, %	1,7
Динамическая вязкость при 25 °С, Па*с	18,4
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,13
Содержание летучих не более, %	1

ЭД-20 – вязкая прозрачная жидкость светло-жёлтого цвета, хорошо растворимая в кетонах, толуоле, хлорированных углеводородах и других органических растворителях; нерастворима в воде, бензине и ограниченно растворима в спиртах.

В качестве отвердителя использовался **диаминодифенилсульфон (ДАДФС)**, который представляет собой слегка окрашенное кристаллическое вещество, хорошо растворимо в спиртах, ацетоне, разбавленных кислотах,

плохо растворимо в воде. Температура плавления 174°C, содержание азота 10±0,2%.

Структурная формула:



В настоящей работе отвердитель использовался в количестве 30 м.ч. на 70 м.ч. эпоксидного олигомера, что соответствует стехиометрическому соотношению.

В качестве модификаторов использовались термостойкие термопластичные полимеры: полиэфиримид (марки Ultem 1010, производитель компания General Electric), поликарбонат (марка Macrolon 2800, производитель компания Bayer), полисульфон (марка Ultrason S 2010, производитель компания BASF), полиэфирсульфон (марка Ultrason E 2010, производитель компания BASF).

Для изготовления композиционного материала использовалось стеклянное волокно РВМН-10-420-80 (ГОСТ 17739-79).

## Полиэфиримид

Структурная формула:

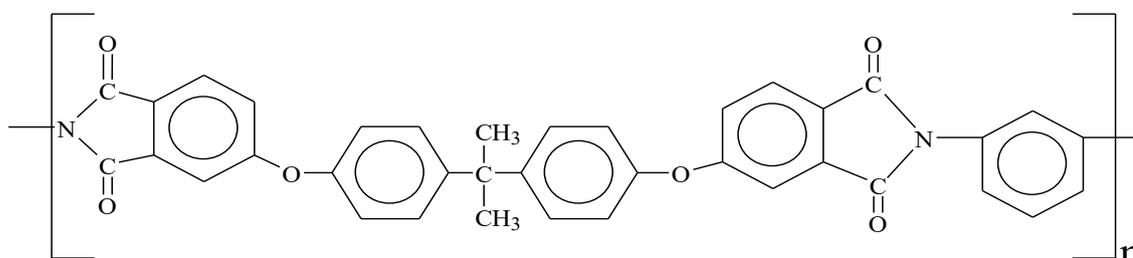
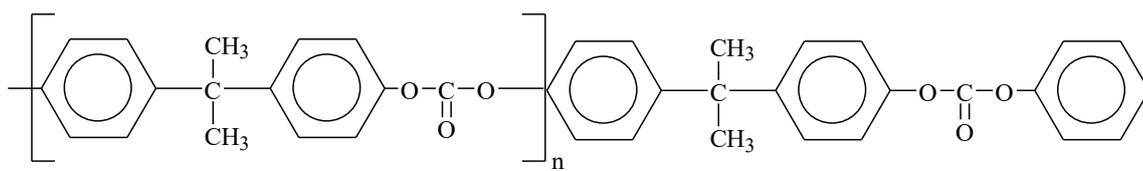


Таблица 2.1.2 Основные свойства полиэфиримида [96]

Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,28
Температура стеклования, °С	217
Температура текучести, °С	290
Прочность при растяжении, МПа	105
Относительное удлинение при растяжении (при 23 °С), %	60
Водопоглощение за 24 часа, %	0,25

### Поликарбонат

Структурная формула:



$M_w 30 \cdot 10^3$

$M_w/M_n \approx 2.5$

Таблица 2.1.3. Основные свойства поликарбоната [97]

Метод испытания ASTM		Показатель
D 638	Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,20
D 695	Температура стеклования, °С	162
D 790	Прочности, МПа при:	
	• растяжении	56-70
D 638	• сжатии	84
D 790	• статическом изгибе	77-91
D 256 (12.3x3.18мм)	Модуль упругости, МПа при:	
	• растяжении	1900-2200
	• изгибе	2200-2400
D 638	Удельная ударная вязкость с надрезом, кГ см/см <sup>2</sup>	25,2-33,6
D 785	Относительное удлинение при разрыве, %	
	Твердость по Роквеллу	60-100
D 648		R=115
D696	Теплостойкость при нагрузке 4,6 кГ/см <sup>2</sup> , °С	
	КЛТР в интервале 0-60 °С, град <sup>-1</sup>	143
		3,9 10 <sup>-5</sup>

## Полисульфон

Получают поликонденсацией щелочных солей бисфенола А с 4,4'-дигалогендифенилсульфоном в растворе.

Структурная формула:

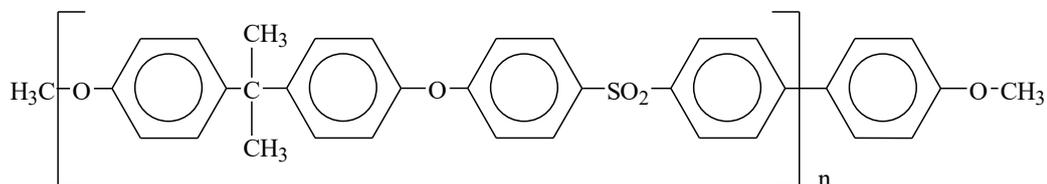


Таблица 2.1.4. Основные свойства полисульфона [98]

Средневесовая молекулярная масса	64900-65100
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,27
Показатель текучести расплава (Т=300 <sup>0</sup> С, Р=2,16 кг), г/10мин	2,5
Температура стеклования, °С	183
Температура плавления, °С	220-240
Прочность при растяжении, МПа	60-70
при изгибе, МПа	85-88
Относительное удлинение при растяжении, %	50
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,9
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	110-120
Водопоглощение за 24 ч, %	0,22
Температура длительной эксплуатации, °С	150

Полисульфон (ПСФ) – твёрдый прозрачный аморфный термопластичный полимер от светло-жёлтого до коричневого цвета. Растворяется в полярных ароматических и хлорированных углеводородах и апротонных биполярных растворителях, концентрированной серной кислоте. ПСФ устойчив к действию щелочей, сильных минеральных кислот и растворов минеральных солей, масел, топлив. Не растворяется в воде и простых органических растворителях.

### Полиэфирсульфон

Структурная формула:

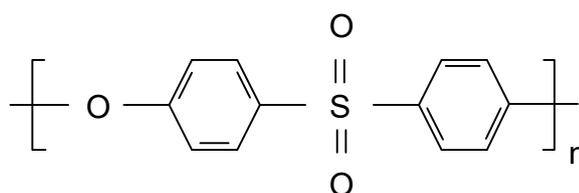


Таблица 2.1.5. Основные свойства полиэфирсульфона [99]

Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,37
Температура стеклования, °С	200
Температура текучести, °С	250
Прочность при растяжении, МПа	90
Относительное удлинение при растяжении (при 23 °С), %	30-40
Водопоглощение за 24 часа, %	0,37

### Стекловолоконное волокно РВМН-10-420-80 (ГОСТ 17739-79)

Химический состав: 64% SiO<sub>2</sub>, 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% MgO,  
1% (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+BaO).

Показатели	Значения
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,58
Линейная плотность, текс	420
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,2 – 2,4
Модуль упругости при растяжении, ГПа	70 – 75
Относительное удлинение при разрыве, %	4,7 – 4,9
Коэффициент линейного термического расширения, 1/°С×10 <sup>5</sup>	0,5
Температурный интервал применения, °С	–60 ÷ +450
Температура плавления, °С	1200
Начало снижения прочности волокна, °С	250
Гигроскопичность, % не более	7-20

Стекловолоконные волокна наиболее распространенный и изученный тип высокопрочных армирующих наполнителей. Они представляют собой

высокоориентированный аморфный материал, состоящий, в основном, из оксида кремния. Вследствие своей неорганической природы, стекловолокна не горючи и теплостойки. Удельная прочность (отношение прочности к плотности) стекловолокон превышает аналогичную характеристику стальной проволоки.

## **2.2. Методы исследования**

### **Определение адгезионной прочности**

Технологический процесс склеивания состоял из следующих стадий: 1 - подготовка поверхности, 2 - нанесение клея, 3 - отверждение клеевой композиции.

1. Субстрат – сталь (марка стали – сталь 3) обрабатывали методом шлифования для придания определенного микрорельефа с известной шероховатостью. Склеиваемые поверхности обезжиривали ацетоном.
2. Клеевую композицию наносили на поверхности субстрата. После этого склеиваемые поверхности соединялись друг с другом, образцы помещались в специальные кассеты под определенной нагрузкой и отверждались при заданных температурах.
3. Время отверждения соответствовало времени, при котором переставало изменяться значение модуля упругости, определяемого методом динамического механического анализа.

Сдвиговую адгезионную прочность при различных температурах оценивали по ГОСТ 14759-69. Скорость движения зажимов - 20 мм/мин.

Адгезионную прочность при равномерном отрыве оценивали по ГОСТ 14760-69.

Адгезионную прочность при вырыве металлической проволоки оценивали по методике, разработанной Институтом химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Адгезионный образец состоит из:

1. подложки – чашечки, изготовленной на специальной пресс-форме из кружков алюминиевой фольги, толщиной 30 мкм и высотой до 5 мм;
2. субстрата – высокопрочной стальной проволоки марки ОВС – кроме Fe проволока содержит C ~ 0,71 %, Si ~ 0,27 %, Mn ~ 0,65 %, Cr ≤ 0,25 %, Ni ≤ 0,25 %, S ≤ 0,035 %, P ≤ 0,03 %; диаметр проволоки d = 150 мкм; усилие, необходимое для её разрушения при растяжении – 50 Н (при скорости нагружения 1 Н/с);
3. адгезива – уже отверждённой, модифицированной или немодифицированной композиции, методика приготовления которой была описана выше.

Несмотря на то, что существует общий подход к изготовлению адгезионных образцов, каждый модификатор, и даже каждая концентрация модификатора, требует отдельного подхода.

Так как теория адгезионной прочности основана на статистическом факторе, то для получения достоверных данных требуется изготовление большого количества образцов (до 50 шт. и больше на одну композицию) с различной площадью контакта. Поэтому используются многогнездные алюминиевые формы, рассчитанные на 45-48 адгезионных образцов. В отверстия этих форм помещаются предварительно отштампованные алюминиевые чашечки. Далее, очищенная от загрязнений ацетоном и нарезанная на отрезки длиной 50-60 мм, стальная проволока пинцетом продевается сквозь центр каждой чашечки и закрепляется в отверстиях на нижней пластине формы (см. рис. 2.2.1).

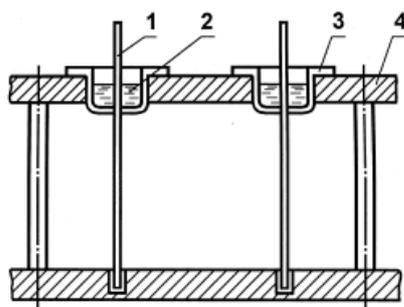


Рис. 2.2.1. Изготовление образцов с жёсткими волокнами с  $d > 100$  мкм. 1 – волокно, 2 – полимер, 3 – алюминиевая чашечка, 4 – форма

После подготовки формы, производится заполнение чашечек приготовленными композициями.

Для немодифицированной смеси ЭД-20+ДАДФС, а также для композиций, содержащих 5%, 10%, 20% модификатора используется метод, при котором с помощью металлической палочки разогретые до 120-130 °С (в течение 2-3 мин.) композиции непосредственно закапываются в чашечки, т.к. являются достаточно текучими.

После помещения адгезива в чашечки, форму ставят в нагретый до 180 °С термошкаф на 8 ч., где происходит растекание композиции по чашечке, формирование контакта адгезива с субстратом и окончательное отверждение образцов. Охлаждение в данной работе осуществлялось постепенно, по мере остывания термошкафа, для уменьшения остаточных температурных напряжений и сокращения образования дефектов.

Для количественной оценки явлений, происходящих на границе раздела полимер-волокно, была определена прочность модельных адгезионных соединений в условиях низкоскоростного воздействия (см. рис. 2.2.2). Испытания проводились по методу "pull-out". ГОСТа на адгезию не существует.

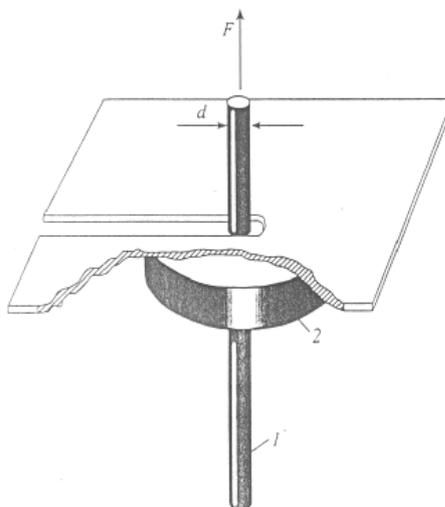


Рис. 2.2.2. Схема определения сдвиговой адгезионной прочности в соединениях полимеров с волокнами: 1 - ВОЛОКНО диаметром  $d$ , 2 - слой полимера толщиной  $l$  (мм)

Полученные образцы испытывали на адгезиометре МАВ-2ТС с помощью которого определяли усилие  $F$ , необходимое для выдёргивания волокна из слоя адгезива, т.е. определялась сдвиговая адгезионная прочность (значение нагрузки разрушения  $F$  (в [Н]) в момент выдёргивания волокна из адгезива фиксировалось автоматически на компьютере). Измерения проводили при постоянной скорости нагружения, равной 1 Н/с.

Адгезиометр (см. рис.2.2.3) включает систему нагружения, силоизмеритель и устройство для закрепления образцов. Привод осуществляется электродвигателем РД-0.9 (1) через редуктор (2), шестеренчатую (3) и винтовую (4) пары. Нагружение образцов (рабочий ход) производится при осевом перемещении стержня (5) вверх. Холостой (обратный) ход осуществляется реверсированием электродвигателя.

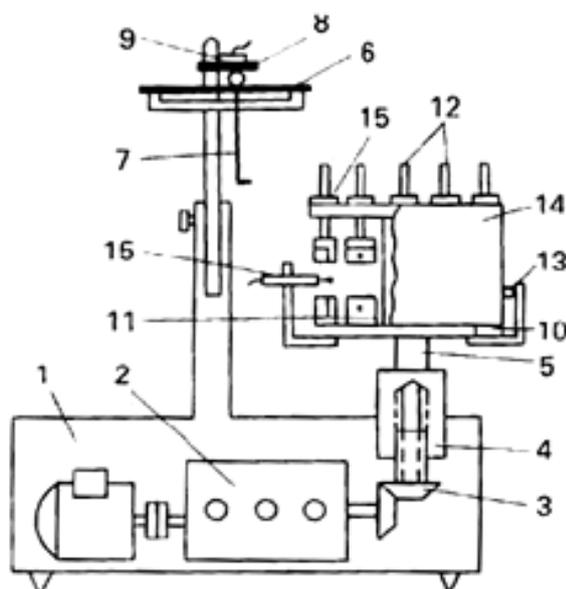


Рис. 2.2.3. Многогнездовой адгезиометр; пояснения в тексте

Силоизмеритель состоит из силовой (6) и измерительной (8) упругих балочек. Балочка (6) с помощью тяги (7) соединена с верхним зажимом и прогибается при нагружении образца. При этом деформируется также и связанная с ней измерительная балочка (8) малой жесткости, к которой приклеены рабочий и компенсационный тензодатчики сопротивления (9). Диаграмма разрушения, а также вся информация об испытываемой системе и о каждом образце записывается автоматически на жёсткий диск компьютера (в текущий файл испытания). Специально разработанная компьютерная программа позволяет менять чувствительность (цену деления) прибора, и временную развёртку при построении диаграммы разрушения  $F = f(t)$ , где  $t$  – время нагружения. Точность измерения нагрузки – 1%.

Используемый адгезиометр, как и большинство других машин, предназначенных для определения прочности при растяжении, сжатии и сдвиге, обеспечивает проведение измерений при постоянной скорости перемещения подвижного зажима, т.е. при приблизительно постоянной скорости деформации. Однако малая длина адгезионных соединений полимеров с волокнами и, соответственно, малые удлинения не позволяют

измерить деформацию непосредственно. Поэтому при нагружении образца на ленте прибора фиксируется рост силы в процессе нагружения, и скорость приложения нагрузки характеризуется скоростью роста напряжений на границе раздела:  $\dot{\tau} = dF/(S \cdot dt)$

Как отмечалось, для исследования адгезионной прочности в соединениях полимеров с волокнами необходимо знать площадь контакта ( $S$ ) связующего с волокном, т.е. необходимо измерить толщину слоя адгезива ( $l$ ).

Формула для расчёта площади контакта:

$$S = \pi dl, \quad (2.2.1)$$

где  $d$  – диаметр стального волокна, равный 150 мкм.

Толщину слоя полимера у образцов, отлитых в формы, измеряли после разрушения адгезионного соединения. При этом использовали микрометр с двумя конусными вставками МВМ. Так как при смачивании волокна адгезивом всегда образуются мениски, то высоту слоя полимера измеряли непосредственно над отверстием, остающимся после выдергивания волокна. Диаметр площади опоры конических вставок составляет 1-2 мм. Использование такой малой площади опоры позволяет избежать ошибок за счет неровности полимерного слоя. Толщина фольги известна заранее (0,03мм) и вычитается из измеряемой длины. Точность измерений – 0,01 мм.

Адгезионную прочность  $\tau$  для каждого испытанного образца рассчитывают по формуле:

$$\tau = \frac{F}{S}, \quad (2.2.2)$$

Для строгого выполнения формулы (2.2.2) и, соответственно, для получения «безусловного» значения  $\tau$  необходимо, чтобы:

1. сечение волокна было круглым;
2. диаметр погруженного в матрицу участка волокна – постоянным;

3. волокно равномерно (без нарушения сплошности) было покрыто полимером;
4. видимая и истинная площади соприкосновения волокна и полимера были одинаковые;
5. касательные напряжения на границе раздела между связующим и волокном были распределены равномерно.
6. количество образцов, приходящееся на одну смесевую композицию, должно быть не менее 40 шт.

Площадь  $S$  исследованных адгезионных соединений измеряли в интервале 0,2-1,3 мм<sup>2</sup>. При обработке результатов этот интервал делили на субинтервалы с одинаковой площадью  $\Delta S = 0,1$  мм<sup>2</sup>. Для каждого субинтервала рассчитывались соответствующие средние значения  $\bar{F}$  и  $\bar{\tau}$ , которые использовали для построения рабочих зависимостей  $\bar{F} = f(S)$  и  $\bar{\tau} = f(S)$ . Достоверность полученных зависимостей подтверждена по сходимости результатов (для некоторых смесей изготавливались дополнительные партии образцов в идентичных условиях), а также по тому факту, что на каждое усреднённое значение нагрузки разрушения или адгезионной прочности приходится от 5 до 25 образцов.

### **Определение температуры стеклования**

Температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь при нагревании образца и возбуждении свободно-затухающих колебаний в камере крутильного маятника типа МК-3 (подробнее метод определения тангенса угла механических потерь описан в методах кинетических и реологических исследований).

Температуру стеклования оценивали также по термомеханическому методу с использованием консистометра Хепплера. Для проведения

испытаний изготавливались образцы в форме таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм, при этом поверхности образца должны быть гладкими.

Исследуемый образец помещался на подставку, находящуюся внутри измерительного стакана. Сверху на образец ставился стержень, который соприкасался с индикатором. Показания индикатора при комнатной температуре должны соответствовать нулевому делению шкалы. Далее производился нагрев испытуемого образца со скоростью 1-2 °С в минуту и замерялась деформация через каждые 5 °С, при этом к образцу прикладывалась нагрузка в течение 10 сек., по истечении которых замерялась величина деформации, после чего нагрузка снималась. Температура стеклования определялась по зависимости деформации от температуры.

Методика *снятия* термомеханических *кривых* основана на измерении деформаций полимера, возникающих при периодическом вдавливании цилиндрического наконечника в образец, нагреваемый со скоростью 1-2 °С / мин под действием напряжения 0,2-0,3 МПа. Образцы выдерживают под нагрузкой в течение 10 с через каждые 10 °С для термостойких материалов и через 5 °С - для нетермостойких. Температура стеклования определяется путём проведения касательных к полученным кривым.

## **Кинетические и реологические исследования**

Изучение изменения вязкости в процессе отверждения (до гелеобразования) проводили на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус-плоскость [100]. Исследуемую систему смешивали с отвердителем, помещали на рабочую поверхность прибора и каждую секунду фиксировали измерение параметра  $\alpha$  в изотермическом режиме.

Между измеренными значениями и реологическими параметрами имеется следующая взаимосвязь:

$$\tau = \alpha \cdot c \quad (2.2.3)$$

где  $\tau$  - напряжение сдвига ( $10^{-1}$  Па),  $c$  – постоянная конуса ( $10^{-1}$  Па/деление шкалы), зависящая от геометрических размеров измерительного конуса и упругости пружины динамометра измерительного механизма ( $c_1 = 16,9$  -1ый диапазон;  $c_2 = 171,74$  – 2ой диапазон),  $\alpha$  – отсчитываемое деление шкалы на индикаторном приборе.

Значение вязкости (мПа\*с) рассчитывалось по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (2.2.4)$$

где  $D$  – скорость сдвига ( $c^{-1}$ ) клинообразной щели.

Степень отверждения и количество выделявшейся теплоты определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на термографе «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix». Процесс отверждения проводили при различных температурах (132–200 °С), регистрируя количество выделяющегося тепла. Масса микрообразца 10-15 мг. Степень превращения  $\beta$  оценивали по отношению теплового эффекта химической реакции при определённой температуре ( $Q_{ISO}$ ) к общему тепловому эффекту ( $Q_{MAX}$ ), полученному в сканирующем режиме при скорости нагрева 3 °С/мин [101,102]:

$$\beta = \frac{Q_{ISO}}{Q_{MAX}}, \quad (2.2.5)$$

Модуль упругости и тангенс угла механических потерь в процессе отверждения определяли с помощью крутильного маятника МК-3 методом свободно-затухающих колебаний.

Исследуемая композиция помещалась в термокриокамеру прибора, термостатировалась в течение 3 минут. С помощью электромагнита в системе возбуждались колебания; в ходе их свободного затухания регистрировались значения периода и логарифмического декремента затухающих колебаний. Измерение проводились каждые 2-5 минут не менее 4 раз.

Форм-фактор рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{b \cdot d^3}{3 \cdot l} \cdot \left(1 - 0,63 \frac{d}{b}\right), \quad (2.2.6)$$

где  $b$  – ширина образца,  $d$  – толщина образца,  $l$  – длина образца.

Модуль упругости рассчитывали по формуле:

$$G'' = \frac{I}{F} \left( \frac{4 \cdot \pi^2 + \lambda_k^2}{T_k^2} - \frac{4 \cdot \pi^2}{T_0^2} \right), \quad (2.2.7)$$

$I$  – момент инерции,  $F$  – форм-фактор образца,  $\lambda_k$  – логарифмический декремент,  $T_k$  – период колебаний системы с образцом,  $T_0$  – период колебаний системы без образца,  $\pi = 3.1426\dots$

Тангенс угла механических потерь рассчитывали по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\lambda_k}{\pi} \cdot \left( \frac{1}{1 + \frac{\lambda_k^2}{4\pi^2} \frac{T_k^2}{T_0}} \right), \quad (2.2.8)$$

Определение способности смачивания и остаточных напряжений

Значения косинуса краевого угла рассчитывали по основным размерам капель композиции: высоте  $h$  и диаметру основания  $d$ :

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}, \quad (2.2.9)$$

Исследуемая композиция наносилась на стеклянную пластину и затем помещалась в термокамеру, где проводилось измерение основных параметров капель  $h$  и  $d$  с помощью установки, основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячейка-кювета и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли на исследуемой поверхности. Далее процесс повторялся вплоть до отверждения композиции.

Величина остаточных напряжений определялась методом «консольной балки». Процесс состоял из следующих операций:

1. Подготовка стеклянных подложек;
2. Нанесение исследуемой композиции на поверхность подложки;
3. Отверждение композиции.

Исследуемая композиция наносилась на стеклянную подложку, которая закреплялась в специальном зажиме параллельно железной пластине. Зажим обеспечивает крепление стеклянной подложки, а также предотвращает её перекося. При помощи специального прибора измерялось начальное расстояние между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Зажим с закрепленной на нем стеклянной пластиной помещался в термошкаф на 30 минут, после чего охлаждался. После охлаждения проводилось измерение расстояния между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Далее процесс повторялся до полного отверждения клеевой композиции. По величине отклонения определялись внутренние напряжения, возникающие в исследуемой системе.

Величина остаточных напряжений находилась по формуле:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{hE\sigma_1^3}{3l^2(\sigma_1 + \sigma_2)\sigma_2 \cdot (1 - \mu^2)}, \quad (2.2.10)$$

где  $E$  - модуль упругости стекла ( $73 \cdot 10^3$  МПа),  $\delta_1$  - толщина стеклянной подложки,  $\delta_2$  - толщина пленки связующего,  $\mu$  - коэффициент Пуассона (для стекла – 0,2),  $l$  - длина свободного конца подложки,  $h$  - отклонение свободного конца подложки.

### **Структура образца**

Структуру образца исследовали методом электронной микроскопии. Использовался растровый электронный микроскоп FEI Quanta 600 FEG с

системой микроанализа EDAX Trident XM 4. Микроскоп позволяет получать изображения различных объектов с увеличением, превышающим 100 000 крат. Он предназначен для выполнения различных исследований с минимальными затратами времени на препарирование объектов, обеспечивая их наблюдение с исключительной глубиной резкости. FEI Quanta 600 FEG позволяют работать с разнообразными типами образцов (в том числе непроводящими, загрязненными, влажными образцами и образцами, способными к газовой выделению при вакуумировании).

Для проведения испытания образцы подвергаются напылению тонкого проводящего слоя углерода. Затем образец помещается на специальную плоскость в вакуум-камере. Тонкий электронный зонд (электронный пучок) направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом генерируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, возможно получить карту рельефа проанализированной зоны.

### **Определение прочностных характеристик**

Ударную вязкость отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 14235-69 на приборе "Динстат" №1893/57/30 [103]. Для испытаний применялись прямоугольные образцы, размером  $15 \times 10 \times (2,0-3,0)$  мм.

Метод испытания на статический изгиб. Испытания проводят на испытательной машине, обеспечивающей равномерную скорость относительного движения нагружающего наконечника и опор и позволяющей производить измерение нагрузки с погрешностью  $\pm 1\%$ , а прогиба – с погрешностью  $\pm 2\%$ .

Испытание проводят при температуре  $(23\pm 2) ^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $(50\pm 5) \%$  по ГОСТ 12423-66, если в нормативно-технической документации на материал нет других требований. Расстояние между опорами должно быть от 15 до 17 *h*. Расстояние между опорами измеряют с погрешностью  $\pm 0,5\%$ .

Образец устанавливают на опоры широкой стороной. Если образец подвергался механической обработке с одной стороны, то его кладут на опоры той стороной, которая не подвергалась механической обработке. Нагружение образца проводят в середине между опорами плавно, без толчков.

Изгибающее напряжение ( $\sigma_1$ ) в МПа при нагрузке вычисляют по формуле

$$\sigma_1 = \frac{M}{W}, \quad (2.2.11)$$

где  $M$  – изгибающий момент, Н·мм<sup>3</sup>;  $W$  – момент сопротивления сечения образца, мм<sup>3</sup>

Изгибающий момент  $M$  в (Н·мм) вычисляют по формуле

$$M = \frac{F \cdot L_v}{4}, \quad (2.2.12)$$

где  $F$  – нагрузка, Н;  $L_v$  – расстояние между опорами, мм.

Момент сопротивления сечения образца ( $W$ ) в мм<sup>3</sup> вычисляют по формуле

$$W = \frac{b \cdot h^2}{6}, \quad (2.2.13)$$

где  $b$  – ширина образца, мм;  $h$  – толщина образца, мм.

Отсюда

$$\sigma_1 = \frac{3F \cdot L_v}{2b \cdot h^2}, \quad (2.2.14)$$

За результат испытания принимают среднее-арифметическое всех определений.

Метод определения когезионной прочности. Процесс состоял из следующих операций:

1. подготовка формы;
2. заливка в форму нужное количество образцов;
3. отверждение образцов (в данном случае по 4 образца на каждую смесь);
4. испытание образцов на когезионную прочность.

В заготовленную форму мы заливали смолу ЭД20+ДАДФС с различными модификаторами. После отверждения образцы вынимались из формы и испытывались на разрывной машине. В расчетах использовались не только показания прибора, но и площадь сечения, где произошел разрыв образца.

Данный метод является вариацией стандарта ASTM C633, который используется для определения адгезионной или когезионной прочности газотермического покрытия, подвергающегося растяжению перпендикулярно поверхности.

Прочность при сжатии оценивалась в соответствии с ГОСТ 4651-82. Величину прочности при сжатии рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{A_0 \cdot 9,8}, \quad (2.2.15)$$

где  $F$  – показание прибора (кгс),  $A_0$  – площадь поперечного сечения образца.

## Изготовление однонаправленных композитов на основе модифицированных эпоксидных матриц

В данной работе армированные пластики получали мокрой намоткой по безрастворной технологии, т.е. в связующее на стадии нанесения и пропитки армирующего наполнителя не добавлялся растворитель, снижающий вязкость смолы. Образцы получали в виде колец.

Подготовка к намотке проходила в несколько этапов. Сначала собиралась оправка, состоящая из основных и промежуточных дисков (рис. 2.2.4).

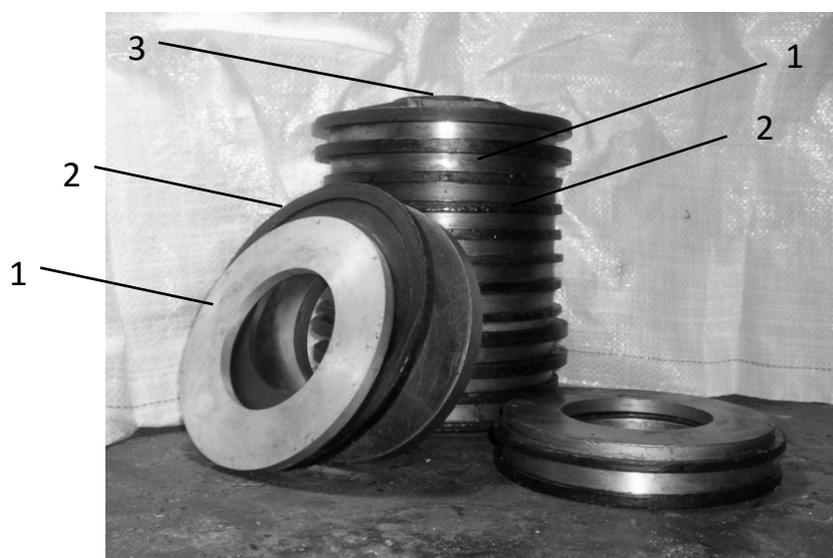


Рис. 2.2.4. Оправки для намотки лабораторных образцов полимерных композиционных материалов: 1 – основные кольца, 2 – промежуточные кольца, 3 – вал с гайкой

Промежуточные диски имеют больший диаметр, чем основные. Готовая оправка представляла собой чередование промежуточных и основных дисков, причем каждый основной диск находился между двумя промежуточными. Далее на оправку наносили слой антиадгезива.

Заранее рассчитывалось время намотки, необходимое для получения образца требуемого сечения. Пусть требуется намотать кольцо или пластину толщиной  $h$  и шириной  $b$ . Тогда площадь поперечного сечения кольца равна:

$$S_{\text{ОБР}} = bh, \quad (2.2.16)$$

Если объемное содержание волокна в композите  $\varphi$ , то площадь поперечного сечения  $S_{\text{Ж}}$  непропитанного жгута равна:

$$S_{\text{Ж}} = \varphi S_{\text{ОБР}}, \quad (2.2.17)$$

Число оборотов оправки, необходимое для получения кольца с площадью сечения  $S_{\text{ОБР}}$  равно:

$$n = \frac{S_{\text{Ж}}}{\delta_{\text{Ж}}}, \quad (2.2.18)$$

где  $\delta_{\text{Ж}}$  - площадь поперечного сечения волокна.

Значение  $\delta_{\text{Ж}}$  рассчитывается из соотношения:

$$\delta_{\text{Ж}} = \frac{T}{\gamma_{\text{ВОЛ}}}, \quad (2.2.19)$$

где  $T$  - линейная плотность жгута,  $\gamma$  - плотность волокна.

Если скорость вращения оправки  $N_{\text{БР}}$ , то время намотки  $t_{\text{Н}}$  определяется как:

$$t_{\text{Н}} = \frac{n}{N_{\text{БР}}}, \quad (2.2.20)$$

Волокна наматывали на цилиндрические оправки. При этом использовались две технологические схемы намотки. Схема, разработанная в ИХФ РАН, показанная на рис. 5, пригодна для получения композитов на основе низковязких связующих. Её особенность состоит в том, что волокна на всех этапах переработки не подвергаются существенным повреждениям, и при этом не происходит проскальзывания и истирания волокон, что очень важно при применении стеклянных и высокомодульных углеродных волокон. Количество наносимого на жгут связующего дозируется, а натяжение осуществляется устройством, обеспечивающим одновременно пропитку волокон связующим.

На рис. 2.2.6 показана принципиальная схема процесса намотки армированных пластиков на основе высоковязких смесей. Эта технологическая схема, также разработанная в ИХФ РАН, успешно применялась нами для изготовления композитов на основе исследуемых модифицированных высоковязких эпоксидных связующих. Её особенность состоит в том, что изготовление композитов происходит по безрастворной технологии, совмещающей в себе признаки методов намотки на основе реактопластов и получения препрегов на основе термопластов.

Жгут, расположенный на бобине 1, находящейся на шпулярнике 2 проходя через направляющее кольцо 3, подается на натяжные барабаны 4. Нанесение связующего осуществляется на устройстве 6, напоминающем капиллярный вискозиметр (рис. 2.2.5). Устройство для нанесения связующего состоит из угловой головки 1, соединенной с материальным цилиндром 2, в котором находится разогретое до температуры намотки связующее. Подача связующего в угловую головку осуществляется равномерным движением плунжера 3 с заданной скоростью. Дозирование связующих производили с помощью регулировочного винта 4, частично перекрывающего канал капилляра. Для равномерного нанесения связующего на волокно на капиллярном вискозиметре 6 расположен прикаточный ролик 6. Угловая головка и материальный цилиндр обогревались с помощью электрических нагревателей 5. Контроль за температурой осуществляется с помощью электронного блока управления, способного удерживать заданную температуру с точностью до 1 °С. Далее жгут с нанесенным на него связующим подается через перегибной ролик 7 на пропиточное устройство 8, совмещенное со штоком раскладчика. Пропиточное устройство (рис. 2.2.6) состояло из трех неподвижных роликов, расположенных на разных уровнях. На роликах происходит окончательное пропитывание жгута, его профилирование и снятие излишков связующего.

Пропиточное устройство также обогревается потоком горячего воздуха, создаваемого феном 9. Затем пропитанный жгут поступает на обогреваемую цилиндрическую оправку 10.

Следует отметить некоторые особенности предложенного тракта.

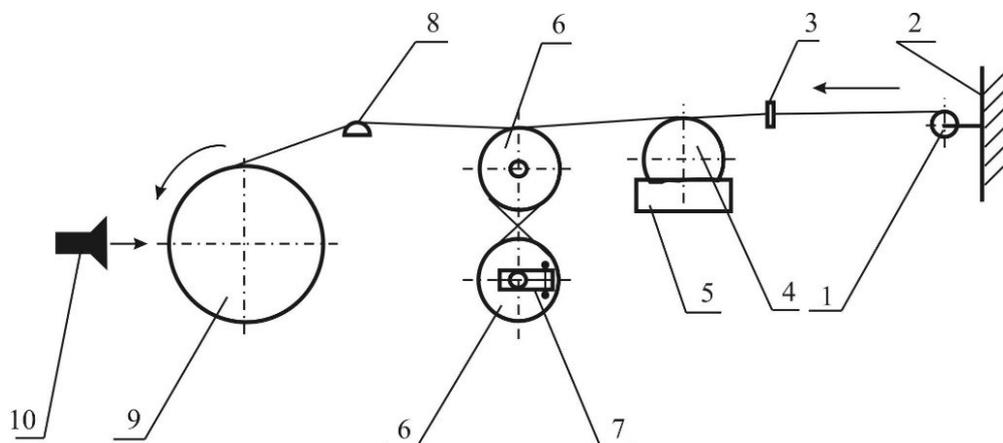


Рис. 2.2.5. Схема пропиточно-натяжного тракта для намотки лабораторных образцов армированных пластиков при использовании низковязких связующих (описание в тексте) [104]

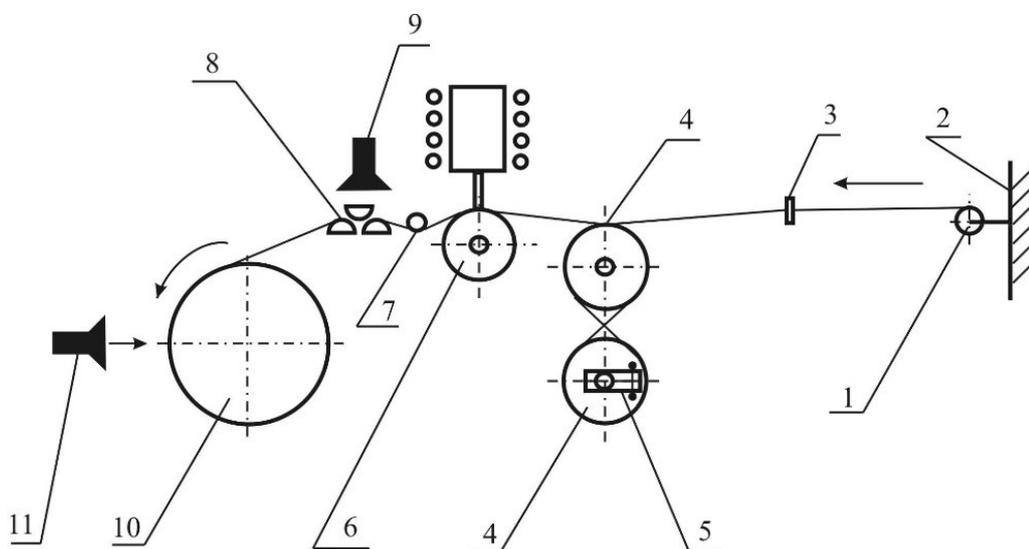


Рис. 2.2.6. Схема пропиточно-натяжного тракта для намотки лабораторных образцов армированных пластиков при использовании высоковязких связующих (описание в тексте) [104]

После прохождения наполнителя через натяжные барабаны жгут профилируется, т.е. моноволокна распределяются в жгуте в несколько слоев, что существенно облегчает пропитку. На угловой головке профилированный жгут точно проходит над каналом, через который подается связующее. При этом происходит частичное проникновение полимерной смеси внутрь жгута. Пропиточное устройство совмещается с раскладчиком лишь для того, чтобы сохранить профилированную структуру жгута.

Усилие вдавливания полимера внутрь жгута определяется диаметром роликов и углом перегиба на них жгута. Количество волокна контролируется натяжением жгута.

Технология позволяет получить однонаправленные армированные пластики с большим содержанием волокна (около 65 % (об.)) и небольшим содержанием пор (2-4 % (об.)).

После намотки оправки снимали с вала намоточного станка и отверждали в термошкафу при 180 °С в течение 8 часов. Охлаждение до комнатной температуры происходило в термошкафу. Далее оправки разбирали.

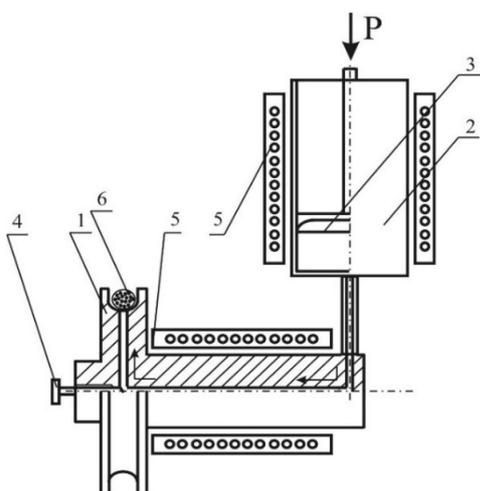


Рис. 2.2.7. Угловая головка экструдера для нанесения связующих на жгут: 1 – ролик, 2 – цилиндр со связующим, 3 – плунжер, 4 – регулировочный винт, 5 – нагреватели, 6 – прикаточный ролик [104]

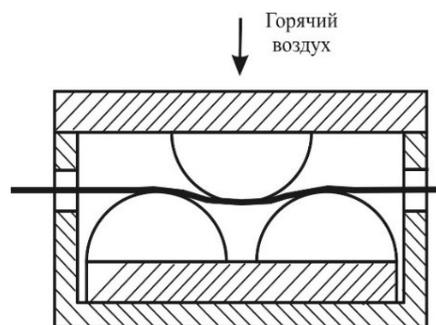


Рис. 2.2.8. Система перегибных пропитывающих роликов [104]

Полученные кольца разрезали на сегменты определенных размеров. Сечение образцов, испытываемых на сдвиг –  $5 \times 6$  мм, длина в направлении армирования - 40 мм. При определении межслоевой вязкости разрушения длина образцов равнялась 110-115 мм при ширине 10 мм, толщина составляла 2 мм; радиус кривизны каждого сегмента 75 мм. Первоначальная длина трещины  $\sim 10$  мм. Она задавалась на стадии намотки при помощи тефлоновой пленки, помещаемой в серединных слоях образца. На концах каждого сегмента наносились пропилы на расстоянии 2 мм от края образца и глубиной 1,5 мм для закрепления петель из стальной проволоки диаметром 250 мкм, через которые прикладывалась внешняя нагрузка.

### Определение прочности при сдвиге

При испытании на сдвиг использовали трехточечную схему нагружения (рис. 2.2.9). Сущность методики заключается в следующем: балка, лежащая на двух опорах, нагружается сосредоточенной силой  $P$  в середине пролета  $l$ . При испытании слоистого композита на изгиб по

трехточечной схеме следует различать прочность при действии нормальных  $\sigma$  и касательных  $\tau$  напряжений.

Разрушение от нормальных напряжений сопровождается разрушением крайних растянутых или сжатых слоев; разрушение от касательных напряжений сопровождается расслоением примерно в средней части образца (рис. 2.2.10).

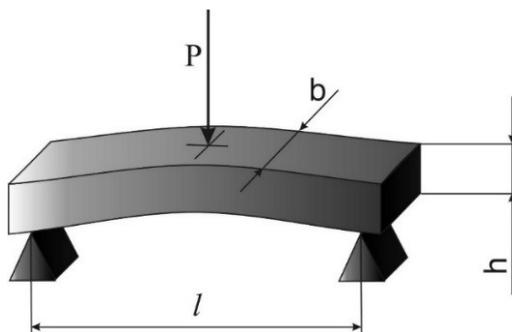


Рис. 2.2.9. Трехточечная схема нагружения образца при испытании на сдвиг

Перераспределение напряжений в образце и характер разрушения зависят от относительного пролета  $l/h$  (отношение длины пролета между опорами  $l$  к толщине образца  $h$ ). При соотношении длины рабочей части образца  $l$  к толщине образца  $h$  равному  $l/h = 5-12$  данная схема нагружения обеспечивает (в большинстве случаев) разрушение слоистых композитов от межслоевого сдвига.

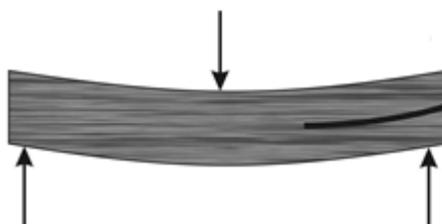


Рис. 2.2.10. Разрушения слоистых композитов при расслоении

Используя описанную схему, в работе проводилось сравнение механических свойств материалов в условиях квазистатического и низкоскоростного ударного нагружения.

### *Динамический метод*

Низкоскоростное ударное нагружение проводили на установке, описанной на с. 56-58 при скоростях нагружения 4,0 и 5,4 м/с (энергия удара –13,0 и 23,6 Дж, соответственно).

### *Квазистатический метод*

В условиях квазистатического нагружения эксперименты проводили на базе разрывной испытательной машины FMPW1000 (VEB, Германия). Скорость нагружения составляла 10 и 80 мм/мин. Таким образом, разница между ударными и квазистатическими скоростями нагружения доходила до шести порядков. Для записи диаграмм нагружения применяли тот же блок, что и в случае ударного нагружения. При этом использовалась вся система, включая усилитель, осциллограф и компьютер.

На основании полученных диаграмм нагружения рассчитывались предел прочности при сдвиге ( $\tau$ ):

$$\tau = \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{bh}, \quad (2.2.21)$$

где  $P$  – предельная нагрузка,  $l$  - длина рабочей части образца,  $b$  и  $h$  – ширина и толщина образца, соответственно [105].

## Определение трещиностойкости

В настоящее время в механике трещин разработано и применяется большое количество методов для оценки энергетических параметров трещиностойкости при нагружении по типу I, II и III (рис. 2.2.11).

Наиболее широкое распространение при исследовании полимерных композиционных материалов получили измерения трещиностойкости при монотонном нагружении по типу I.

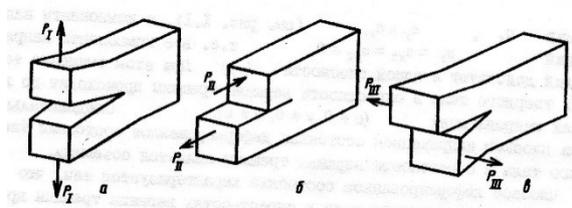


Рис. 2.2.11. Основные типы нагружения твердых тел с трещинами [107]:

а – нормальный отрыв (тип I), б – поперечный сдвиг (тип II), в – продольный сдвиг (тип III)

В наших испытаниях мы также применяли этот тип нагружения и использовали  $G$ -критерий (критерий Гриффитса), как наиболее распространенный, имеющий четкий физический смысл и более всего подходящий для оценки свойств упруго-пластичных материалов, к которым относятся большинство армированных пластиков.

Основой для введения  $G$ -критерия послужила энергетическая концепция Гриффитса, согласно которой распространение трещины при отсутствии влияния внешней среды возможно, если накопленная при деформировании линейно-упругого тела упругая энергия достаточна для образования новых поверхностей при росте трещины. Таким образом, при удлинении трещины накопленная в процессе деформирования упругая энергия превращается в поверхностную.

Самый распространенный метод определения  $G_{IR}$  – расслоение двухконсольной балки [106]: прямоугольный или профилированный образец с начальной трещиной в срединной плоскости (надпил, раскалывание и т.п.),

образующей консоли, подвергался расслаиванию нагрузками, приложенными к концу этих консолей. В процессе испытаний при монотонном нагружении записывается диаграмма нагрузка – перемещение точек приложения нагрузки, которая несет в себе первичную информацию о характере разрушения исследуемого материала и используется для расчета критических параметров трещиностойкости.

Для оценки трещиностойкости армированных пластиков до последнего времени использовались плоские образцы [106]. Однако плоские образцы не всегда соответствуют условиям изготовления и эксплуатации будущего изделия. При выборе формы и способа изготовления образцов из композитов желательно максимально приблизиться к форме будущего материала, изделия или конструкции. В этом отношении определение  $G_{IR}$  на плоских образцах наиболее приемлемо для прессованных или полученных контактным формованием изделий, например, панелей. Для моделирования процессов развития трещин в криволинейных объектах лучше всего подходят образцы в виде сегментов колец. Они имеют ряд преимуществ перед плоскими образцами: простота изготовления; возможность получать одинаковые (намотанные в идентичных условиях) образцы для разных видов испытаний (для растяжения, изгиба, сдвига и т.д.).

Параметр трещиностойкости  $G_{IR}$  при различающейся толщине консолей двухконсольной балки (рис. 2.2.12) можно оценить при помощи «метода углов» (уравнение 2.2.22) [107]. Уравнение используется как при слабом, так и при сильном изгибе консолей.

$$G_{IR} = \frac{F_C (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2)}{b}, \quad (2.2.22)$$

где  $F_C$  – внешняя нагрузка;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  - углы изгиба первой и второй консолей, соответственно;  $b$  - ширина образца.

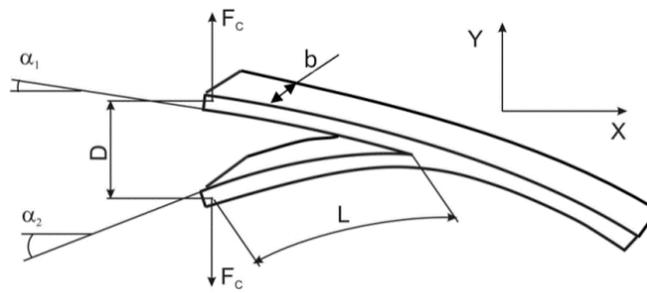


Рис. 2.2.12. Схема двухконсольной балки и контролируемые параметры при измерении трещиностойкости композитов на сегментах колец:  $F_c$ - внешняя нагрузка;  $\alpha_1, \alpha_2$ - углы изгиба верхней и нижней консоли, соответственно;  $D$ - раскрытие трещины;  $L$ - длина трещины

В наших измерениях мы использовали именно этот метод.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Вискозиметрические исследования

Изучение процесса отверждения важно для отработки технологии получения материалов и изделий на основе реакционноспособных олигомеров, и имеет не только практическое, но и научное значение. Поэтому, для более глубокого понимания особенностей поведения той или иной системы в процессе отверждения, необходимо проводить исследование реокинетики структурирования.

До гель-точки система может быть исследована методами вискозиметрии, в частности ротационной вискозиметрии, позволяющими регистрировать изменение реологических свойств в достаточно широком диапазоне вязкостей [108]. Методом ротационной вискозиметрии были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах 132, 152 и 172 °С (рис. 3.1.1).

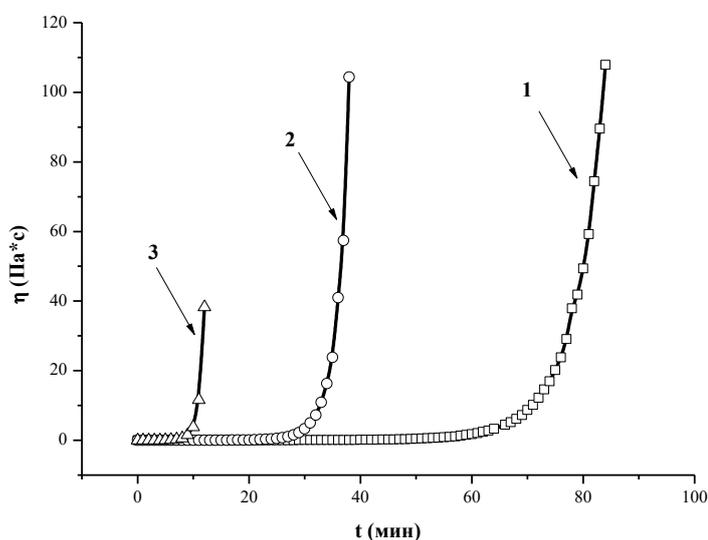


Рис. 3.1.1. Зависимость вязкости от времени при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для немоифицированной композиции

На рисунке 3.1.1 представлены кривые зависимостей вязкости отверждаемой системы от времени отверждения для немодифицированной композиции. Для систем, содержащих модификаторы, данные зависимости выглядят аналогично.

Установлено, что для всех изученных систем изменение вязкости  $\eta$  от времени отверждения  $t$  может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \cdot t), \quad (3.1.1)$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $k_\eta$  – константа нарастания вязкости.

Очевидно, что уравнение (3.1.1) выполняется при спрямлении зависимости в полулогарифмических координатах:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_\eta \cdot t, \quad (3.1.2)$$

откуда графическим способом можно определить значение константы нарастания вязкости для различных систем и при различных температурах отверждения (рис. 3.1.2-3.1.6).

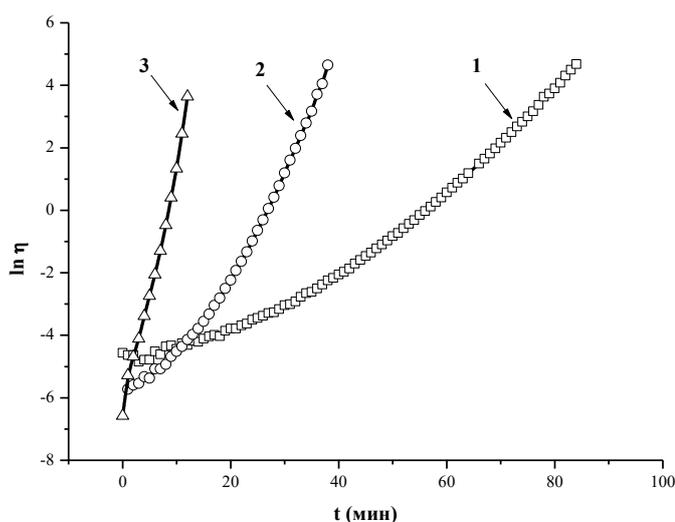


Рис. 3.1.2. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3) для немодифицированной композиции

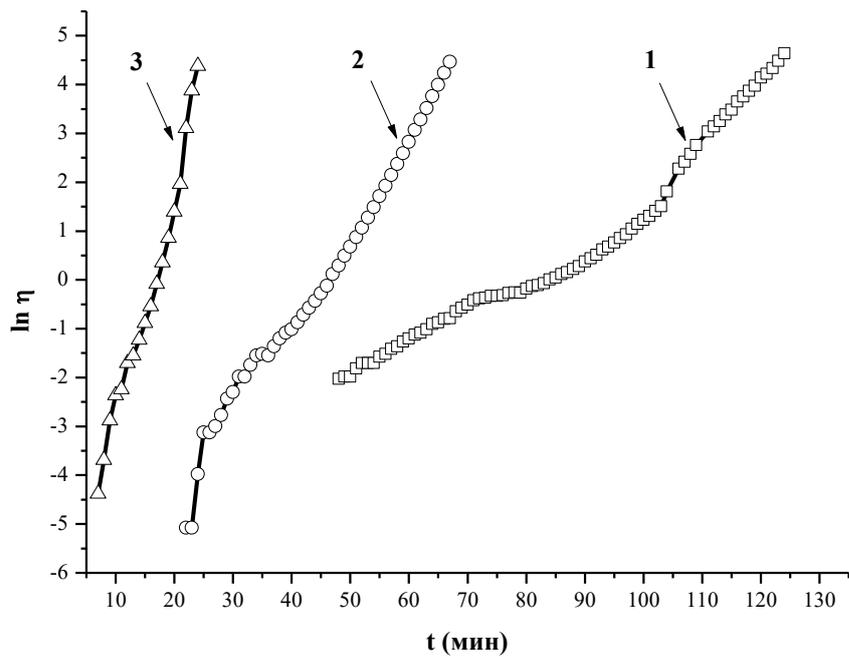


Рис. 3.1.3. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПСФ

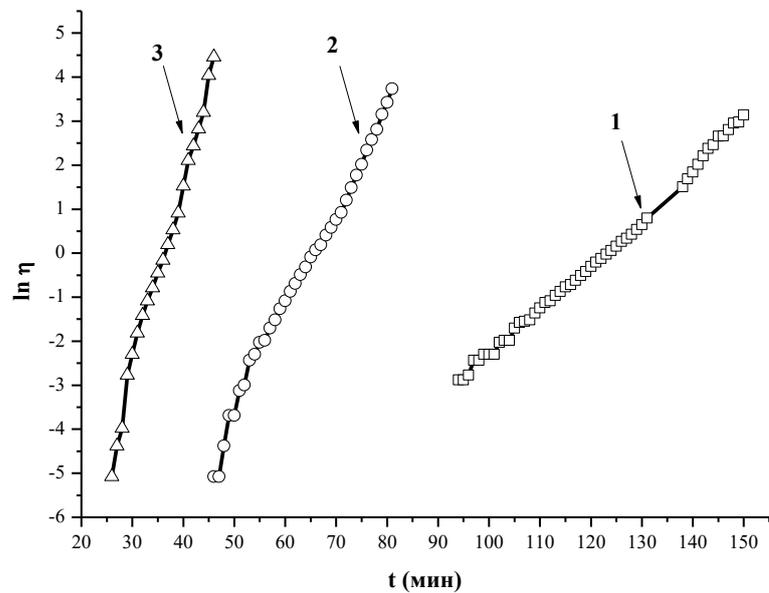


Рис. 3.1.4. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭСФ

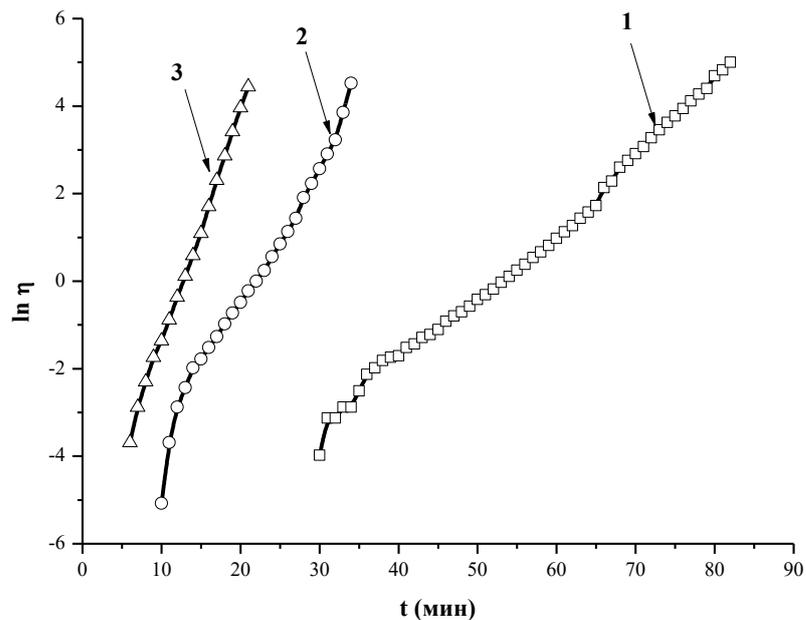


Рис. 3.1.5. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ

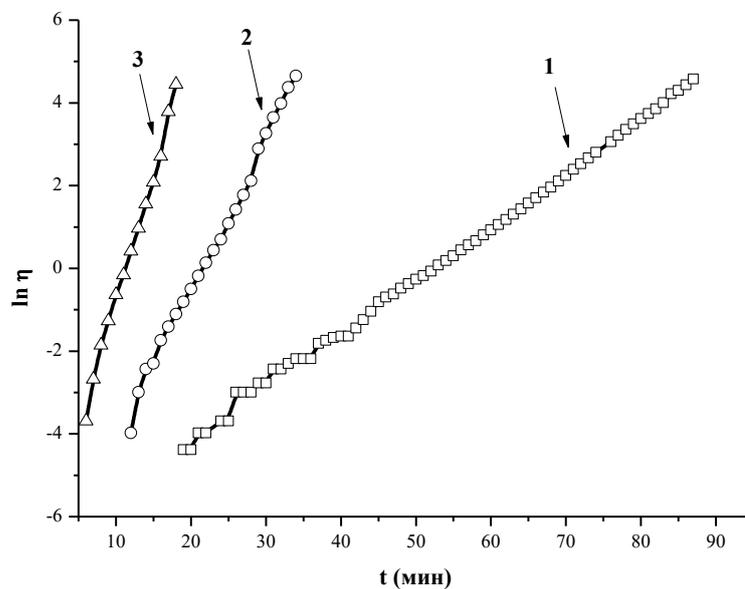


Рис. 3.1.6. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПК

Для систем, модифицированных ПСФ и ПЭИ (рис. 3.1.3, 3.1.5), наблюдается излом кривой, который отчётливо виден при температуре испытания 132 °С. Данный излом свидетельствует о фазовом разделении системы [109]. Причём, с увеличением концентрации термопласта (ПСФ или ПЭИ), данный излом становится более отчётливо заметен (рис. 3.1.7-3.1.10).

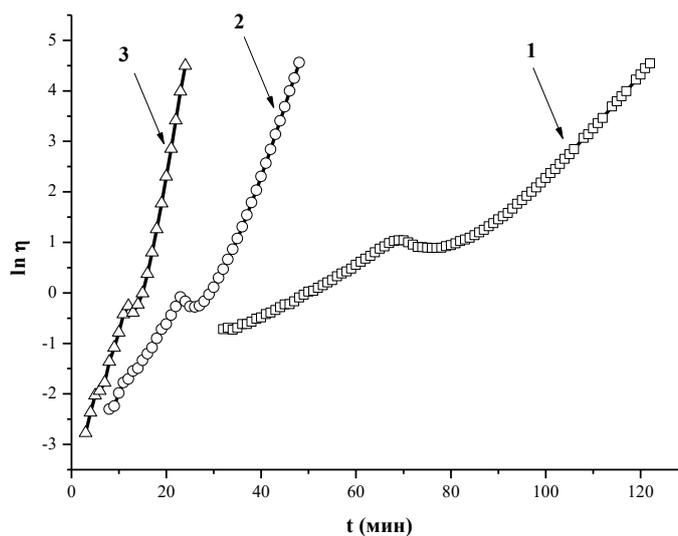


Рис. 3.1.7. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПСФ

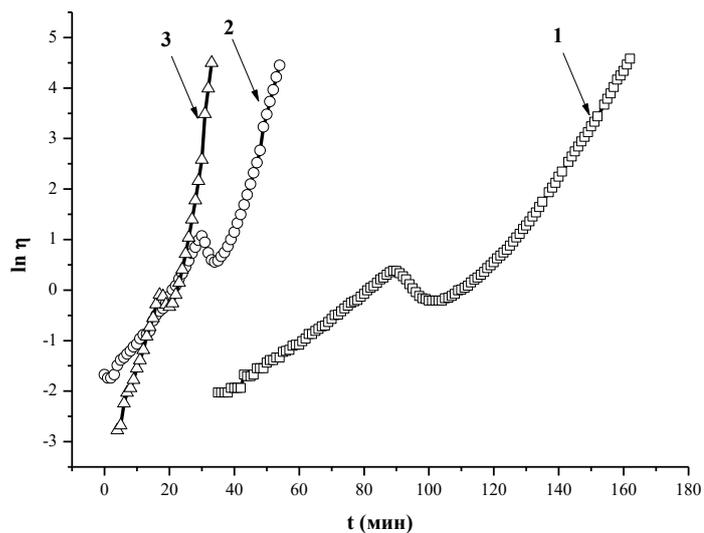


Рис. 3.1.8. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 20 м.ч. ПСФ

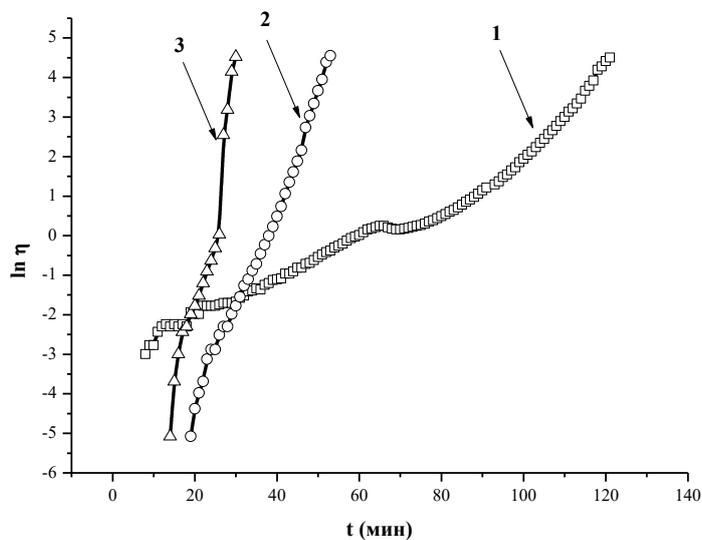


Рис. 3.1.9. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПЭИ

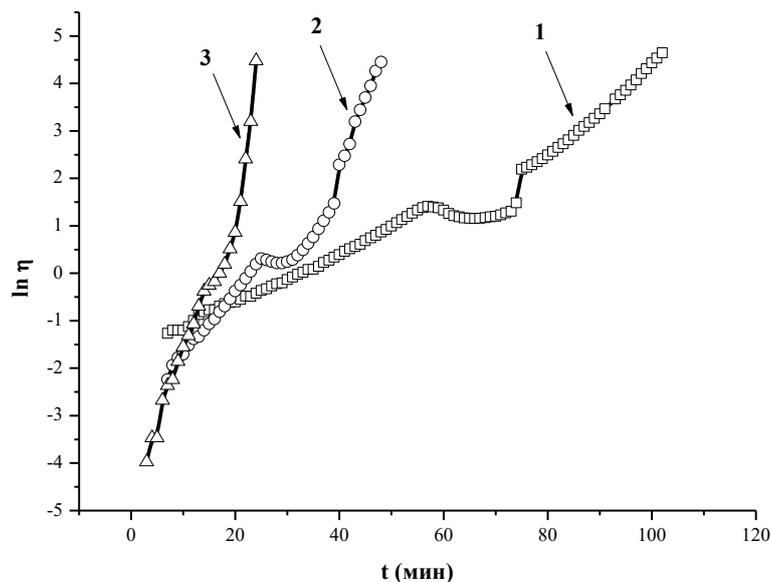


Рис. 3.1.10. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ

При использовании в качестве модификатора ПЭСФ и ПК (рис. 3.1.4, 3.1.6) излома на зависимости вязкости от времени отверждения не наблюдается, поэтому можно сделать вывод об отсутствии фазового разделения системы. Фазовое разделение здесь не наблюдается для всех изученных систем, содержащих только ПЭСФ или только ПК (рис. 3.1.11-3.1.14).

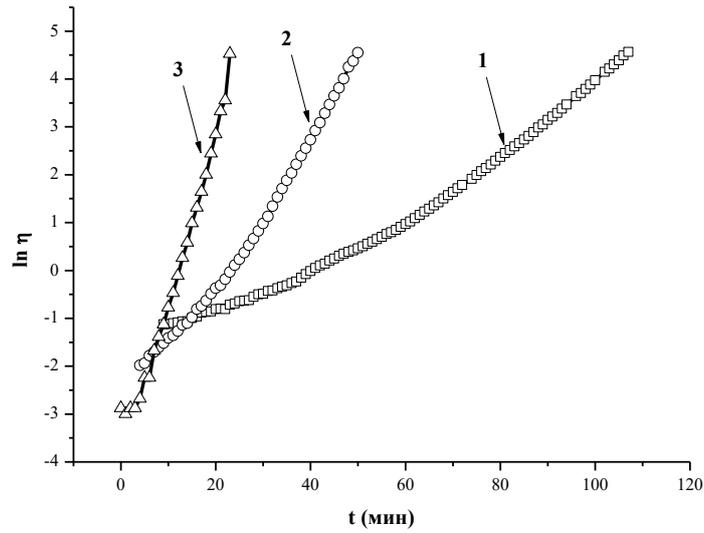


Рис. 3.1.11. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПЭСФ

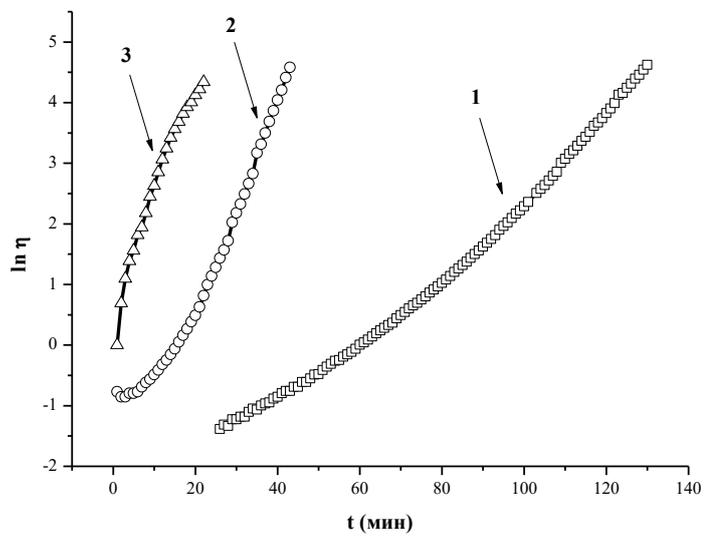


Рис. 3.1.12. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 20 м.ч. ПЭСФ

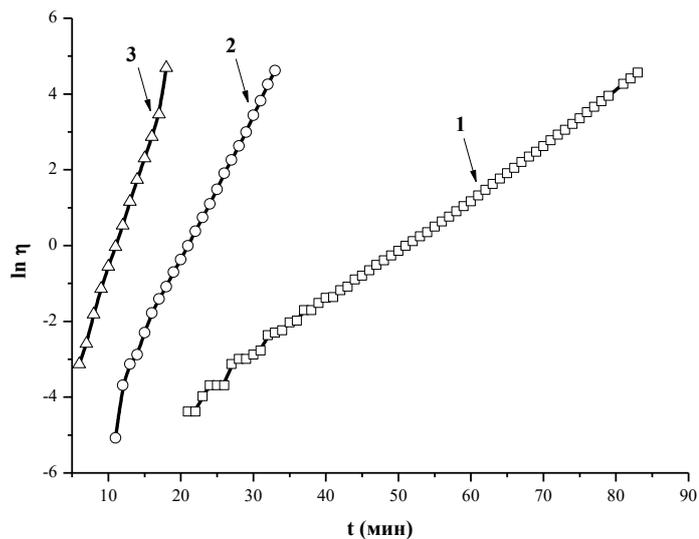


Рис. 3.1.13. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПК

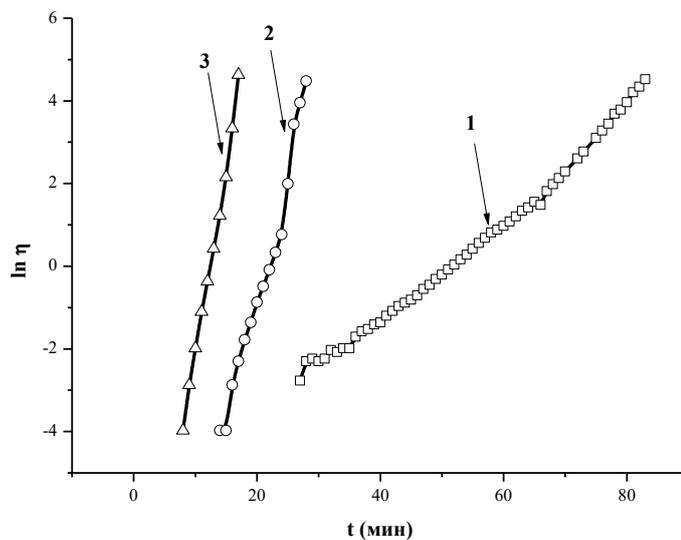


Рис. 3.1.14. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 20 м.ч. ПК

В работе [3] было показано, что за счёт отсутствия группы бисфенола А в молекуле ПЭСФ, модификаторы ПСФ и ПЭСФ имеют различную

совместимость с эпоксидным олигомером, при этом система ЭД-20 – ПЭСФ характеризуется нижней критической температурой совместимости [21]. Вероятно, всё это послужило причиной того, что в смесях, содержащих ПСФ происходит выделение модификатора в отдельную фазу в ходе реакции отверждения.

Влияние смеси модификаторов на фазовое разделение иллюстрируют рис. 3.1.15-3.1.17, 3.1.18-3.1.20.

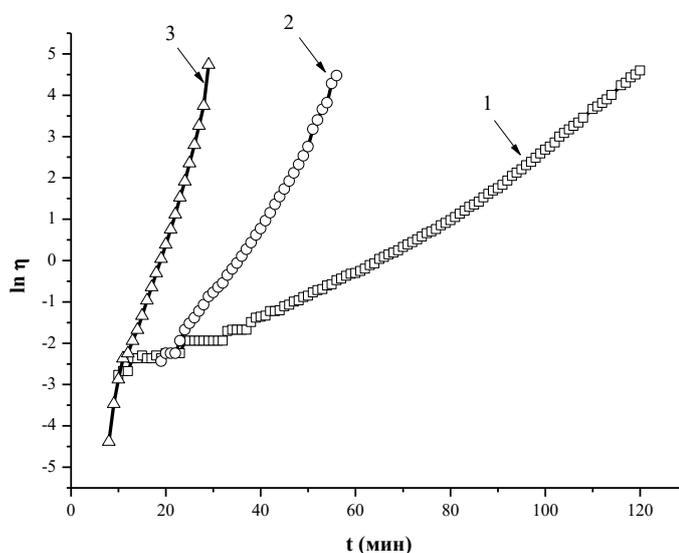


Рис. 3.1.15. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 2,5 м.ч. ПСФ и 7,5 м.ч. ПЭСФ

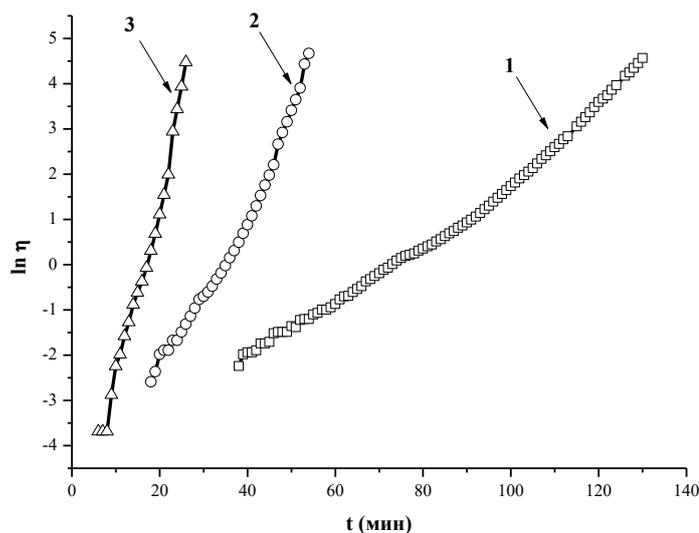


Рис. 3.1.16. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПСФ и 5 м.ч. ПЭСФ

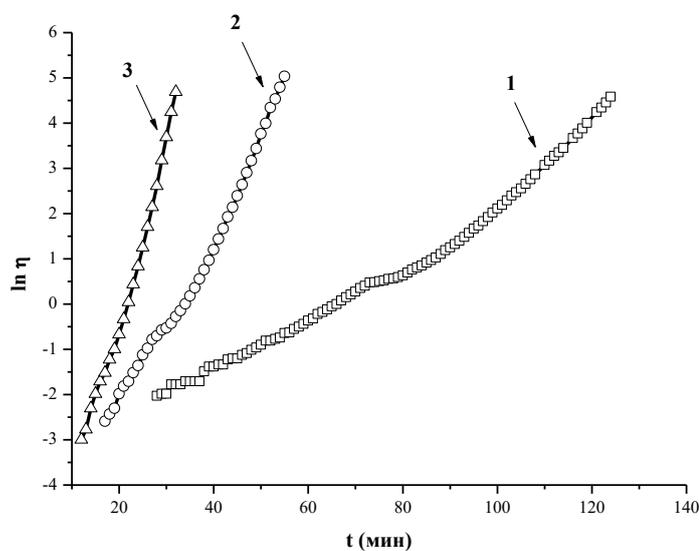


Рис. 3.1.17. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 7,5 м.ч. ПСФ и 2,5 м.ч. ПЭСФ

С увеличением концентрации ПСФ (рис. 3.1.15-3.1.17), более отчётливо наблюдается излом кривых, свидетельствующий о фазовом разделении

системы. Излом более отчётливо виден при температуре отверждения  $132\text{ }^{\circ}\text{C}$  и становится почти незаметным при  $172\text{ }^{\circ}\text{C}$ , возможно, из-за возрастания скорости процесса отверждения.

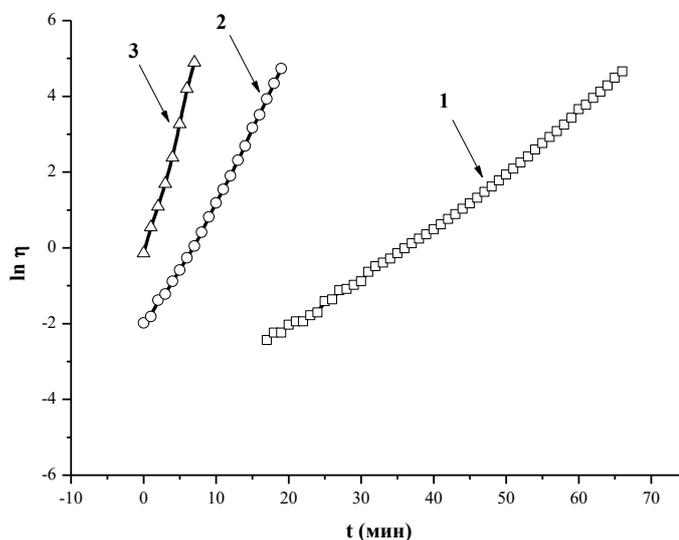


Рис. 3.1.18. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения  $132\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1),  $152\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2),  $172\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3) для композиции, модифицированной 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК

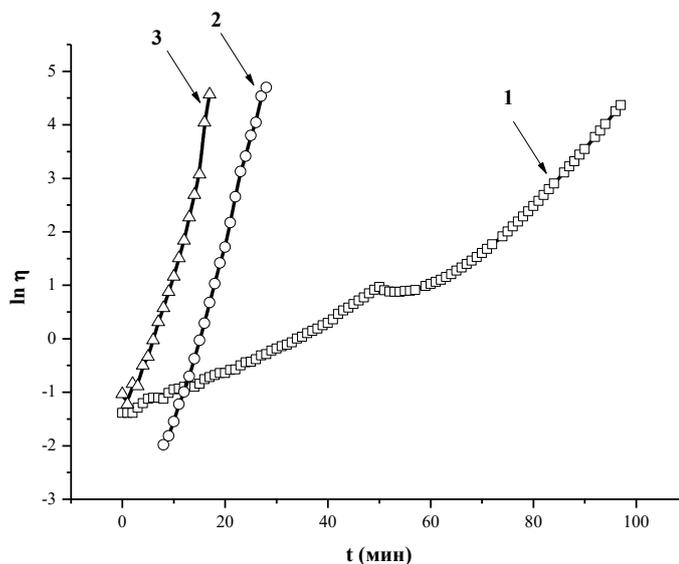


Рис. 3.1.19. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения  $132\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1),  $152\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2),  $172\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3) для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК

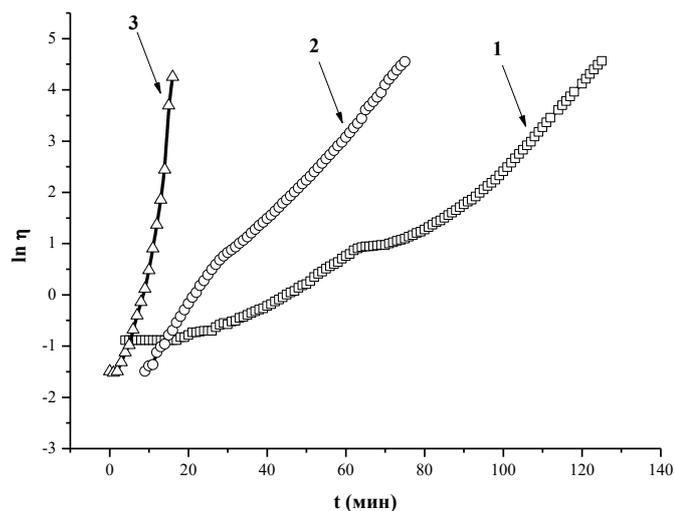


Рис. 3.1.20. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температурах отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3) для композиции, модифицированной 7,5 м.ч. ПЭИ и 2,5 м.ч. ПК

На графиках (рис. 3.1.18-3.1.20) виден излом кривых, также свидетельствующий о фазовом разделении системы, причём с увеличением концентрации ПЭИ он становится более явно выраженным. Это иллюстрируют графики рис. 3.1.21-3.1.22.

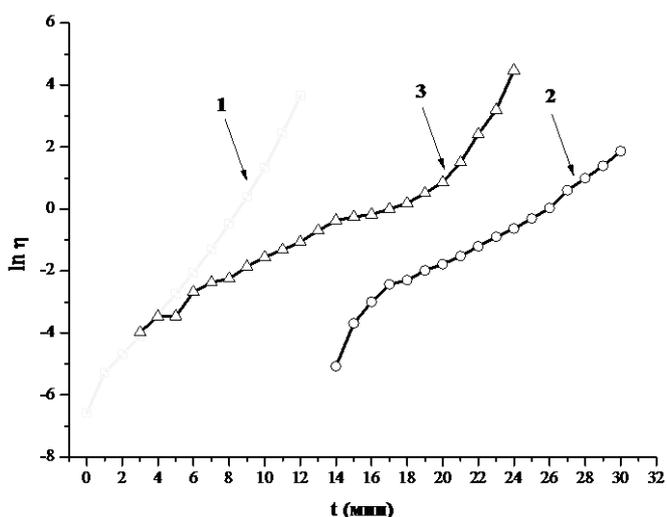


Рис. 3.1.21. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температуре отверждения 172 °С для немодифицированной композиции (1), модифицированной 10 м.ч. ПЭИ (2) и 20 м.ч. ПЭИ (3)

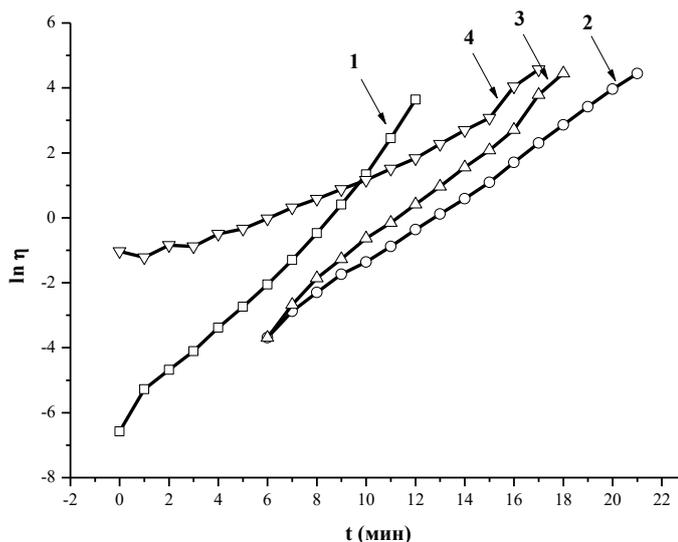


Рис. 3.1.22. Зависимость логарифма вязкости от времени в координатах уравнения (3.1.2) при температуре отверждения 172 °С для немодифицированной композиции (1), модифицированной 5 м.ч. ПЭИ (2), 5 м.ч. ПК (3), 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (4)

Как видно из графиков (рис. 3.1.21-3.1.22), введение 5 и 10 м.ч. ПЭИ замедляет процесс отверждения. С увеличением концентрации ПЭИ до 20 м.ч. скорость реакции возрастает, вероятно, из-за частичного взаимодействия функциональных групп термопласта с компонентами отверждаемой системы [110]. Использование в качестве модификатора 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК заметно ускоряет процесс отверждения.

По кривым  $\ln \eta - t$  можно определить константу нарастания вязкости  $k_\eta$ , для различных систем (табл. 3.1.1). Значения  $k_\eta$  для систем, модифицированных ПСФ и ПЭИ, взяты до и после момента фазового разделения.

Таблица 3.1.1. Значения констант нарастания вязкости для исследуемых систем

Исследуемая система	Константа нарастания вязкости $k_{\eta} \cdot 10^3$ при температуре, °С					
	132		152		172	
Без модификатора	0,13		0,35		0,79	
ПСФ 5 м.ч.	0,06	0,07*	0,19	0,21	0,52	0,64
ПСФ 10 м.ч.	0,05	0,09	0,14	0,25	0,28	0,51
ПСФ 20 м.ч.	0,04	0,09	0,09	0,23	0,20	0,42
ПЭСФ 5 м.ч.	0,09		0,19		0,44	
ПЭСФ 10 м.ч.	0,06		0,14		0,33	
ПЭСФ 20 м.ч.	0,06		0,16		0,28	
ПЭИ 5 м.ч.	0,13	0,17	0,32		0,53	
ПЭИ 10 м.ч.	0,05	0,10	0,26		0,31	
ПЭИ 20 м.ч.	0,05	0,09	0,13	0,31	0,32	0,79
ПК 5 м.ч.	0,13		0,37		0,63	
ПК 10 м.ч.	0,14		0,39		0,62	
ПК 20 м.ч.	0,12		0,59		0,91	
ПСФ 2,5 м.ч. ПЭСФ 7,5 м.ч.	0,07		0,18		0,38	
ПСФ 5 м.ч. ПЭСФ 5 м.ч.	0,06	0,08	0,15	0,24	0,40	
ПСФ 7,5 м.ч. ПЭСФ 2,5 м.ч.	0,05	0,09	0,18	0,24	0,38	
ПЭИ 2,5 м.ч. ПК 7,5 м.ч.	0,14		0,36		0,72	
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	0,04	0,09	0,35		0,34	
ПЭИ 7,5 м.ч. ПК 2,5 м.ч.	0,04	0,07	0,12	0,08	0,34	

\* в разделённых ячейках таблицы указаны значения  $k_{\eta}$  до и после фазового разделения.

При рассмотрении одной температуры, при которой проходили испытания, с увеличением концентрации модификатора, значения  $k_{\eta}$  монотонно уменьшается для смесей, где присутствует только один

термопласт ПСФ, ПЭСФ или ПЭИ. Вероятно, это вызвано возрастанием вязкости системы при увеличении концентрации модификатора.

Влияние ПК на скорость нарастания вязкости неоднозначно: присутствие малых концентраций модификатора практически не сказывается на значения  $k_\eta$  при температурах отверждения 132 °С и 152 °С, лишь при 172 °С происходит незначительное замедление реакции. Однако, с увеличением концентрации термопласта значения  $k_\eta$  существенно возрастают, особенно это заметно для высоких температур отверждения. Подобное поведение системы, вероятно, обусловлено тем, что ПК вступает в химическое взаимодействие с эпоксидным олигомером [111], что сказывается на кинетику протекания реакции отверждения.

Для смесей ПЭИ и ПК константа нарастания вязкости монотонно растёт при увеличении концентрации ПК. Основываясь на данных статьи [112], можно сделать предположение о том, что подобное поведение систем, модифицированных ПК, происходит в связи с образованием сополимеров и снижением ММ полимера при растворении ПК в эпоксидном олигомере.

Также интересно отметить, что скорость реакции резко возрастает после фазового разделения. Вероятно, это обусловлено разбавлением системы при выделении модификатора в отдельную фазу. Понижение вязкости и, как следствие, рост скорости реакции после фазового разделения также можно объяснить развитием сдвиговых деформаций преимущественно по высокоразвитой межфазной поверхности [113].

Как было показано выше, уравнение (3.1.1) выполняется, по крайней мере, до значений  $\eta \approx 3 \times 10^3$  Па·с. Такая форма зависимости удобна для проведения практических расчётов; более того, можно условно характеризовать «технологическую» область переработки материала, как область до достижения некоторого высокого уровня вязкости, например,  $10^3$  Па·с. Это довольно высокий уровень вязкости, близкий к технологическому

пределу, когда материал ещё может рассматриваться как жидкость, поэтому указанное значение вязкости отвечает приемлемому технологическому критерию желатинизации [21]. Однако, использование формулы (3.1.1) не позволяет определить истинное время гелеобразования, которое отвечает условию  $\eta \rightarrow \infty$ .

Время гелеобразования определялось из зависимостей обратной вязкости аппроксимацией прямой на ось абсцисс (рис. 3.1.23).

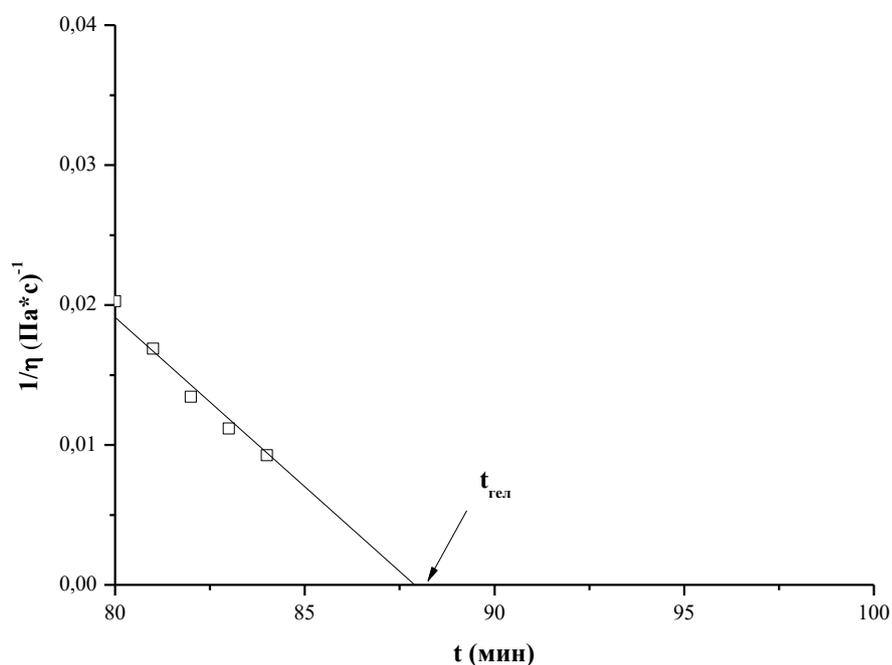


Рис. 3.1.23. Зависимость обратной вязкости от времени при температуре отверждения 132 °C для немодифицированной композиции

Таблица 3.1.2. Значения времён гелеобразования для исследуемых систем

Исследуемая система	Время гелеобразования $t_{гел}$ , мин, при температуре, $^{\circ}\text{C}$		
	132	152	172
Без модификатора	87	42	14
ПСФ 5 м.ч.	131	72	27
ПСФ 10 м.ч.	131	51	26
ПСФ 20 м.ч.	170	60	36
ПЭСФ 5 м.ч.	156	90	50
ПЭСФ 10 м.ч.	116	55	26
ПЭСФ 20 м.ч.	141	58	24
ПЭИ 5 м.ч.	85	40	23
ПЭИ 10 м.ч.	125	60	28
ПЭИ 20 м.ч.	123	55	29
ПК 5 м.ч.	91	38	22
ПК 10 м.ч.	89	36	24
ПК 20 м.ч.	90	32	19
ПСФ 2,5 м.ч. ПЭСФ 7,5 м.ч.	130	61	32
ПСФ 5 м.ч. ПЭСФ 5 м.ч.	139	60	30
ПСФ 7,5 м.ч. ПЭСФ 2,5 м.ч.	131	57	33
ПЭИ 2,5 м.ч. ПК 7,5 м.ч.	70	21	8
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	107	34	20
ПЭИ 7,5 м.ч. ПК 2,5 м.ч.	135	86	20

По данным таблицы 3.1.2 можно сказать, что введение только ПСФ, ПЭСФ и ПЭИ приводит к увеличению значений времени гелеобразования. Однако, нельзя сделать однозначный вывод о характере изменения  $t_{гел}$  при одной температуре испытания для смесей, содержащих различные модификаторы.

Так, для систем, модифицированных ПСФ, значения  $t_{гел}$  возрастают с увеличением концентрации термопласта. Однако, для смесей, содержащих ПЭСФ, наоборот, наблюдается снижение значений  $t_{гел}$  с ростом концентрации модификатора. Рассматривая влияние смеси ПСФ и ПЭСФ на значения  $t_{гел}$ , видно, что изменение соотношения компонентов в смеси практически не сказывается на значениях времени гелеобразования.

Анализируя изменение значений  $t_{гел}$  для систем, содержащих ПЭИ, также видно, что с ростом концентрации термопласта, происходит увеличение значений времени гелеобразования, однако, не настолько большое, как при добавлении ПСФ. Введение ПК в эпоксидный олигомер практически не сказывается на значениях  $t_{гел}$ , а при одновременном увеличении концентрации модификатора и температуры испытания, значения времени гелеобразования падают, по сравнению с немодифицированной системой. Полученные значения  $t_{гел}$  для системы, содержащей ПК, хорошо коррелируются с данными для  $k_{\eta}$ .

Рассматривая системы, модифицированные смесью ПЭИ и ПК, видно, что с увеличением концентрации ПЭИ происходит рост значений времени гелеобразования. Однако, для системы, содержащей 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК наблюдается значительное снижение  $t_{гел}$  по сравнению с немодифицированной системой. Вероятно, это обусловлено эффектом синергизма при введении двух модификаторов.

Время гелеобразования  $t_{гел}$  и кинетическая константа нарастания вязкости  $k_{\eta}$  в уравнении (3.1.1) связаны простой зависимостью (уравнение 3.1.3):

$$(t_{гел})^{-1} \sim k_{\eta}, \quad (3.1.3)$$

Очевидно, что при выполнении этой зависимости все точки  $1/t_{гел} = f(k)$  должны находиться на одной прямой (рис. 3.1.24-3.1.27).

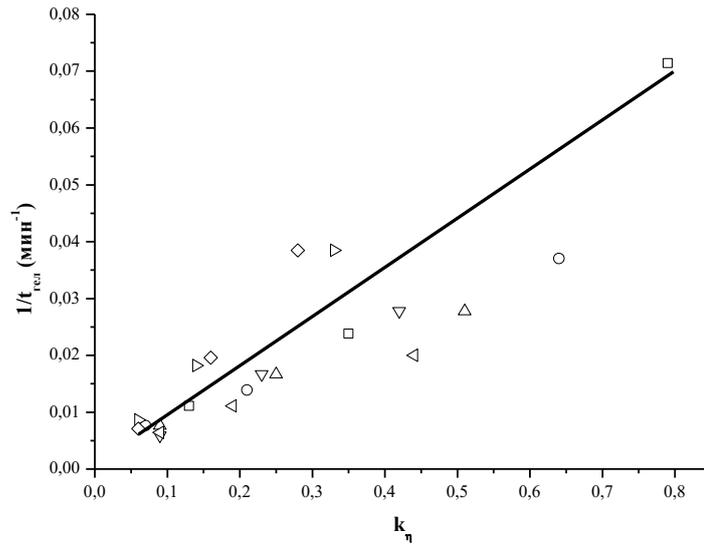


Рис. 3.1.24. График зависимости обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости для немодифицированных систем и систем, модифицированных только ПСФ и только ПЭСФ

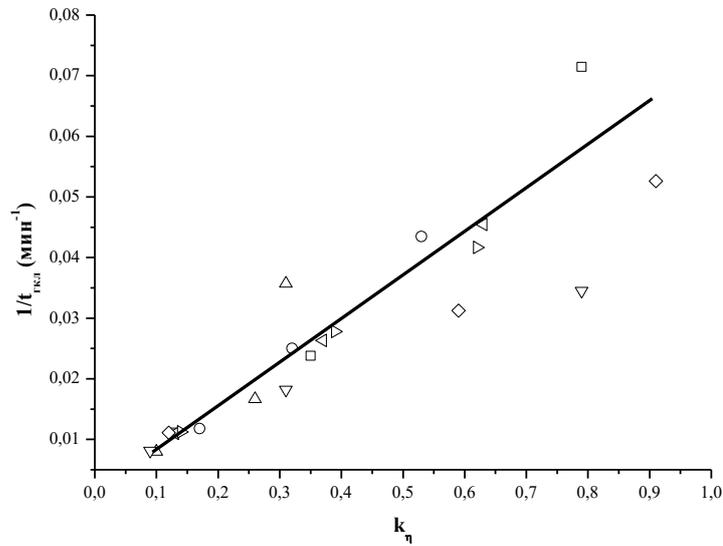


Рис. 3.1.25. График зависимости обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости для немодифицированных систем и систем, модифицированных только ПЭИ и только ПК

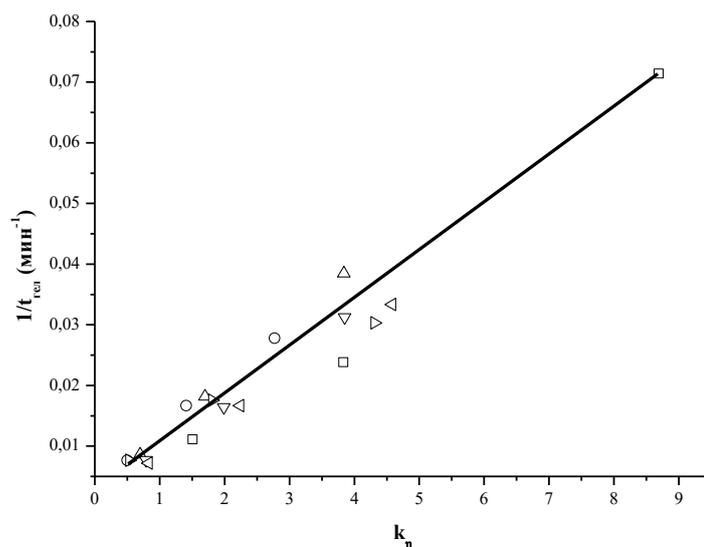


Рис. 3.1.26. График зависимости обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости для немодифицированных систем и систем, модифицированных смесью ПСФ и ПЭСФ

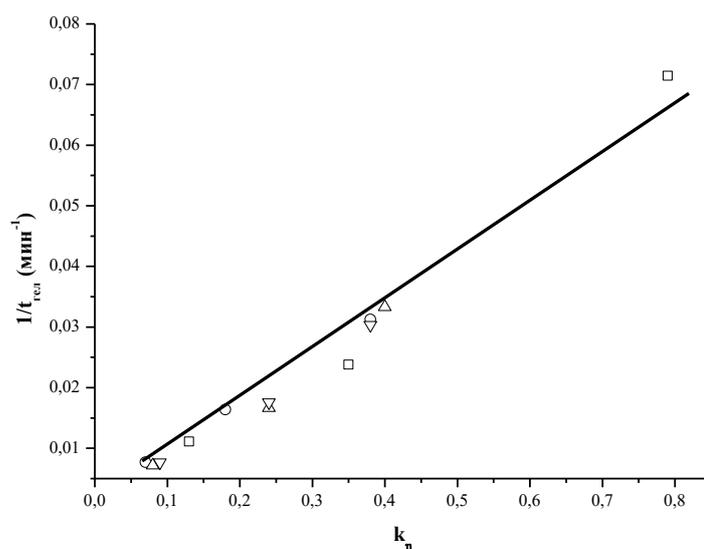


Рис. 3.1.27. График зависимости обратного времени гелеобразования от константы нарастания вязкости для немодифицированных систем и систем, модифицированных смесью ПЭИ и ПК

Температурная зависимость «вискозиметрической» скорости отверждения характеризуемая значением константы  $k_\eta$  в уравнении (3.1.1) может быть представлена аррениусовским уравнением:

$$k_{\eta} = k_0 * \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right), \quad (3.1.4)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_{\eta}$  – эффективная энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

Это позволяет найти эффективную энергию активации  $E_{\eta}$  процесса отверждения путём логарифмирования уравнения (3.1.4):

$$\ln k_{\eta} = \ln k_0 - \frac{E_{\eta}}{RT}, \quad (3.1.5)$$

и построением графической зависимости (3.1.5) в полулогаримических координатах уравнения Аррениуса. На рис. 3.1.24 показана данная зависимость для немодифицированной композиции и композиций, содержащих 5 м.ч., 10 м.ч. и 20 м.ч. ПСФ. Для систем, содержащих другие модификаторы, эта зависимость выглядят аналогично.

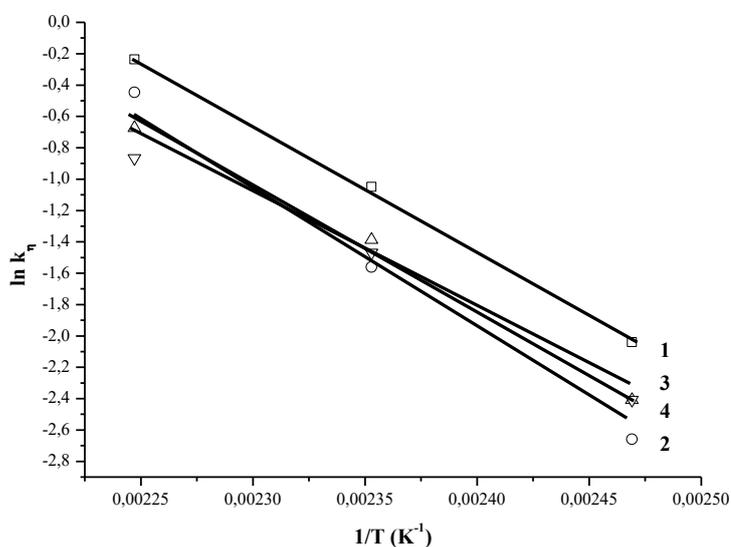


Рис. 3.1.28. Зависимости логарифма константы нарастания вязкости от обратной температуры отверждения для немодифицированной композиции (1); композиции, модифицированной 5 м.ч. ПСФ (2), 10 м.ч. ПСФ (3), 20 м.ч. ПСФ (4)

Поскольку выше было показано, что между константой нарастания вязкости и обратным временем гелеобразования существует прямая пропорциональность, то очевидно, что можно построить аналогичный график по обратному времени гелеобразования, оценив при этом соответствующую энергию активации. На рис. 3.1.28 показана данная зависимость для немодифицированной композиции и композиций, содержащих 5 м.ч., 10 м.ч. и 20 м.ч. ПСФ. Для систем, содержащих другие модификаторы, эта зависимость выглядят аналогично.

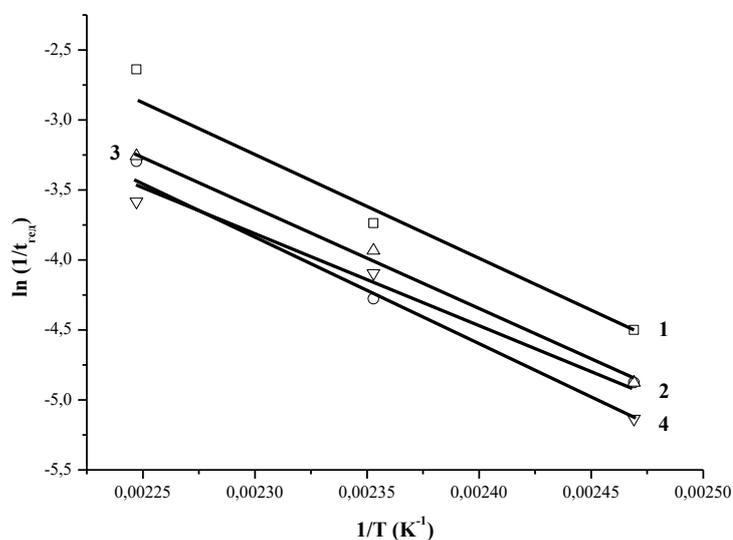


Рис. 3.1.29. Зависимости логарифма обратного времени гелеобразования от обратной температуры отверждения для немодифицированной композиции (1); композиции, модифицированной 5 м.ч. ПСФ (2), 10 м.ч. ПСФ (3), 20 м.ч. ПСФ (4)

Так как  $k_{\eta}$  и  $t_{gel}$  зависят от температуры, то такое простое соотношение (3.1.3) может выполняться только при близости энергий активации процесса, вычисленных по  $k_{\eta}$  и  $t_{gel}$ ; значения энергий активации, определённые различными способами, представлены в таблице 3.1.3.

Как видно из табл. 3.1.3, абсолютное расхождение при определении энергий активации различными способами составляет 5-10 кДж/моль, что

удовлетворительно согласуется с литературными данными по разбросу значений энергии активации, определяемых различными методами для одной системы [114].

По данным таблицы 3.1.3 видно, что увеличение концентрации совместимого модификатора ПСФ приводит к понижению энергии активации процесса отверждения. При увеличении концентрации ограниченно совместимого ПЭСФ, наоборот, наблюдается увеличение энергии активации процесса. Вероятно, это также обусловлено наличием в составе молекулы ПСФ группы бисфенола А.

По данным таблицы 3.1.3, можно сказать, что увеличение концентрации ограниченно совместимого модификатора ПЭИ и, вступающего в химическое взаимодействие с эпоксидным олигомером ПК, в смеси приводит к увеличению энергии активации процесса отверждения. В целом, значения  $E_{\eta}$  не сильно изменяются для систем, содержащих 10 м.ч. одного термопласта и их смеси.

Для систем, модифицированных смесью ПСФ и ПЭСФ, наблюдается снижение  $E_{\eta}$  с увеличением концентрации ПСФ. При одновременном введении 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК наблюдается падение значений энергии активации, по сравнению с двумя другими системами, содержащими смесь данных модификаторов.

Таблица 3.1.3. Значения времён энергии активации для исследуемых систем

Исследуемая система	Энергия активации $E_{\eta}$ , кДж/моль	
	по $k_{\eta}$	по $1/t_{\text{гел}}$
Без модификатора	61,6	69,4
ПСФ 5 м.ч.	82,8	58,9
ПСФ 10 м.ч.	65,1	60,7
ПСФ 20 м.ч.	57,8	50,4
ПЭСФ 5 м.ч.	59,3	42,5
ПЭСФ 10 м.ч.	65,1	55,9
ПЭСФ 20 м.ч.	57,9	63,5
ПЭИ 5 м.ч.	42,6	49,0
ПЭИ 10 м.ч.	42,8	55,9
ПЭИ 20 м.ч.	81,4	54,1
ПК 5 м.ч.	59,3	53,3
ПК 10 м.ч.	56,0	49,3
ПК 20 м.ч.	76,5	58,5
ПСФ 2,5 м.ч. ПЭСФ 7,5 м.ч.	63,4	52,5
ПСФ 5 м.ч. ПЭСФ 5 м.ч.	60,6	57,4
ПСФ 7,5 м.ч. ПЭСФ 2,5 м.ч.	50,5	51,7
ПЭИ 2,5 м.ч. ПК 7,5 м.ч.	61,4	81,3
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	50,5	65,7
ПЭИ 7,5 м.ч. ПК 2,5 м.ч.	58,4	71,2

Известно, что зависимость вязкости от времени отверждения реакционноспособных олигомеров определяется рядом факторов: молекулярной массой и особенностями протекания химической реакции. Зависимости вязкости от времени отверждения описываются степенным уравнением Малкина–Куличихина [69]:

$$\eta = (f \cdot K \cdot t)^n, \quad (3.1.6)$$

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

Зависимость линеаризуется тремя линеаризованными участками, которые характеризуются определенными стадиями процесса отверждения: при  $n=1$  происходит рост молекулярной массы линейного олигомера; при  $1 < n < 3,5$  появляется сетка зацеплений; при  $3,5 < n < 4,5$  начинается формирование сшитой структуры.

В настоящей работе применялось было модифицированное уравнение (3.1.7), такой подход был предложен в работах Л.Б. Кандырина [68]:

$$[\eta(t)]^{1/n} = f \cdot K \cdot t, \quad (3.1.7)$$

На начальном этапе процесса отверждения значение  $n$  примерно равно единице; на втором участке – около 3,4–3,5; на третьем – около 4,5.

В настоящей работе были получены зависимости в координатах  $\eta^{1/n}(t)$  (рис. 3.1.30-3.1.36).

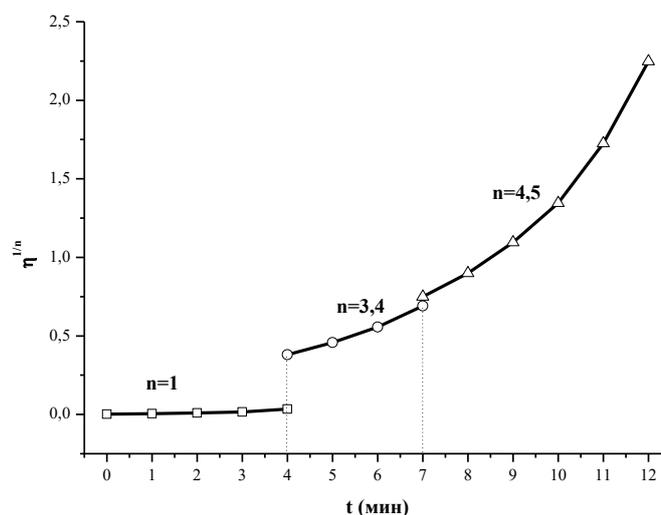


Рис.3.1.30. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (3.1.7) при температуре 172 °C для немодифицированной системы

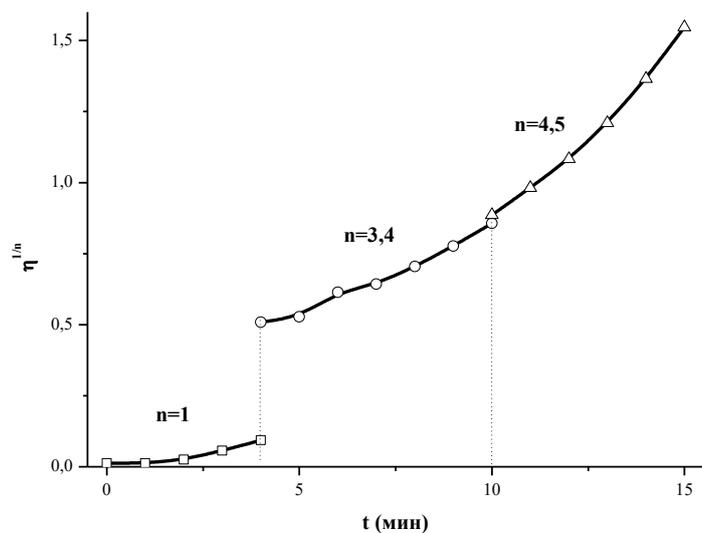


Рис.3.1.31. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (3.1.7) при температуре 172 °С для системы, модифицированной 5 м.ч. ПСФ

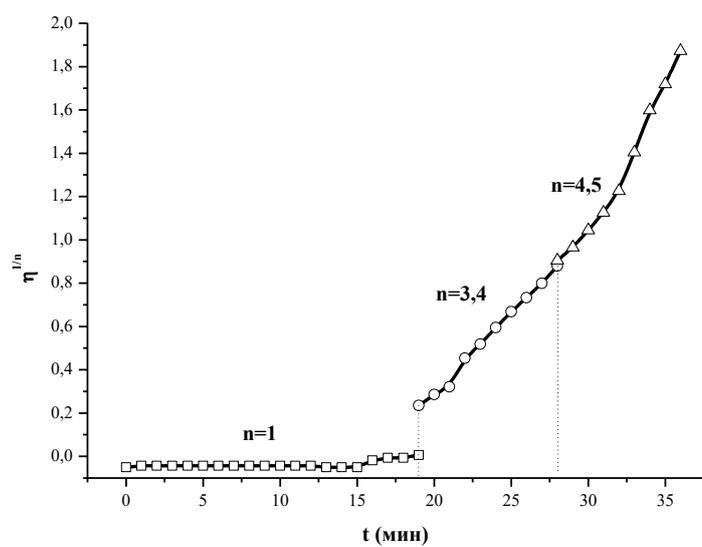


Рис.3.1.32. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (3.1.7) при температуре 172 °С для системы, модифицированной 5 м.ч. ПЭСФ

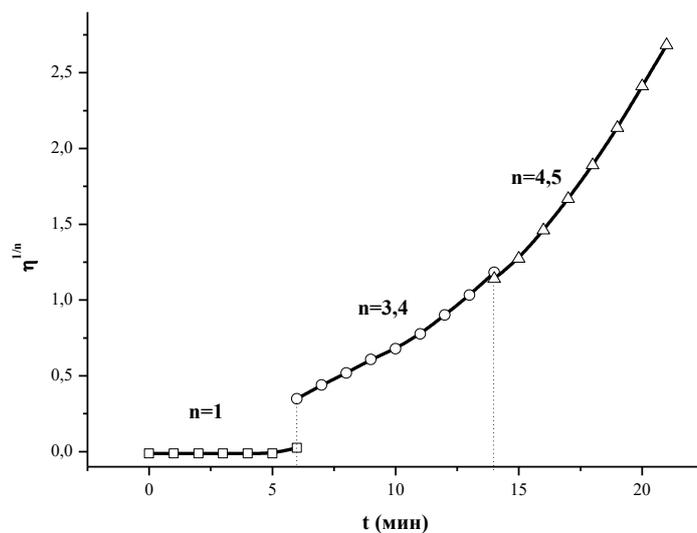


Рис.3.1.33. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (3.1.7) при температуре 172 °С для системы, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ

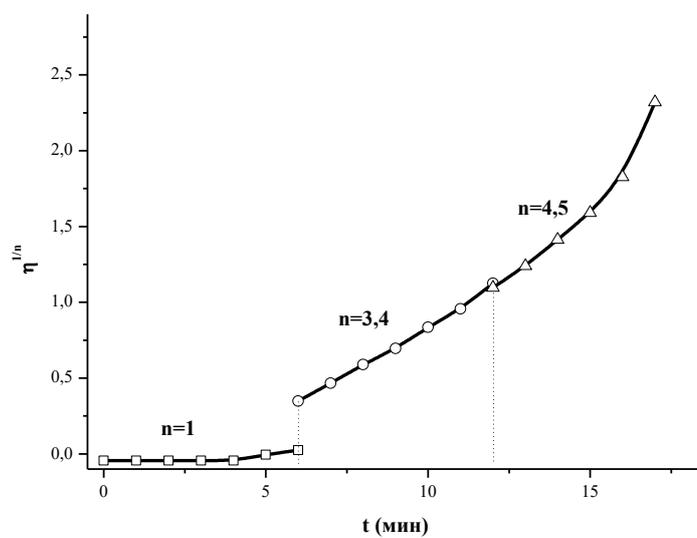


Рис.3.1.34. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (3.1.7) при температуре 172 °С для системы, модифицированной 5 м.ч. ПК

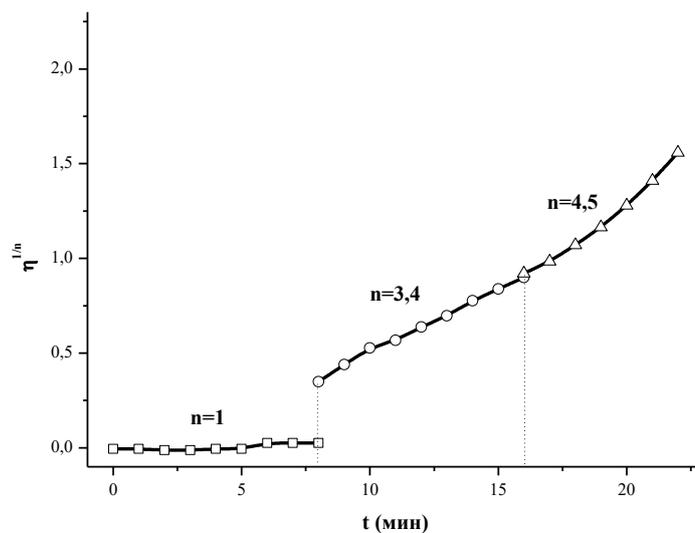


Рис.3.1.35. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (3.1.7) при температуре 172 °С для системы, модифицированной 5 м.ч. ПСФ и 5 м.ч. ПЭСФ

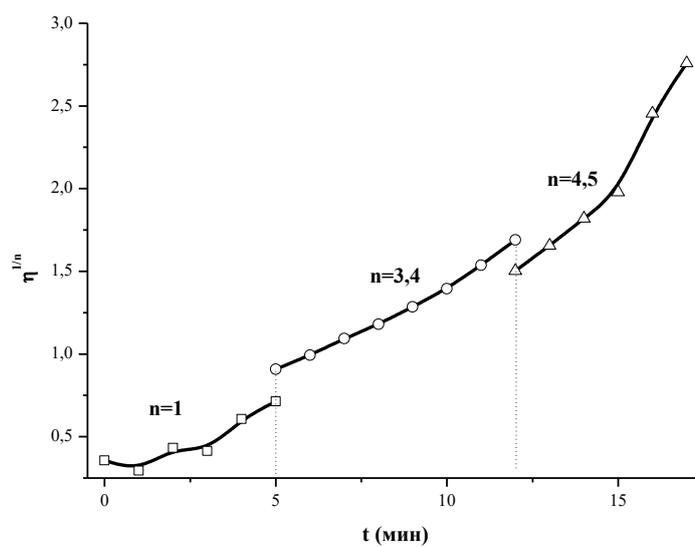


Рис.3.1.36. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (3.1.7) при температуре 172 °С для системы, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК

Полученные аппроксимации (рис. 3.1.30-3.1.36) находятся в хорошем согласовании со сделанным ранее предположением. Кроме того, каждую точку перегиба характеризует определенное время, соответствующее тому или иному структурному превращению в системе до геле-точки.

Стоит отметить, что введение модификаторов приводит к небольшому увеличению первого участка отверждения и существенно увеличивает продолжительность второго участка, особенно отчётливо это заметно для системы, содержащей 5 м.ч. ПЭСФ. С увеличением концентрации ПСФ и ПЭИ определить протяжённость второго и третьего участков проблематично, так как в данных системах наблюдается фазовое разделение.

Как видно из представленных выше данных, химическое строение и количество введённых модификаторов оказывает определяющее влияние на характер протекания реакции отверждения. Так, при использовании близких по строению, но отличающихся совместимостью ПСФ и ПЭСФ, наблюдается различная тенденция в изменении значений  $k_{\eta}$  и  $E_{\eta}$  с увеличением концентрации модификатора. Использование различного соотношения модификаторов в смеси ПСФ и ПЭСФ не приводит к значительному изменению значений  $k_{\eta}$  и  $E_{\eta}$ .

Введение только ПЭИ оказывает влияние, аналогичное введению только ПСФ. Для смесей, содержащих только ПК, наблюдается изменение кинетики отверждения в результате химического взаимодействия его с эпоксидным олигомером.

Особо стоит отметить смеси, содержащие и ограниченно совместимый ПЭИ, и, реагирующий с ЭД-20, ПК. Вероятно, существенные различия в совместимости термопластов приводят к возникновению эффекта синергизма, что проявляется в сокращении времени гелеобразования и ускорению реакции при определённом соотношении модификаторов.

### 3.2. Калориметрические исследования

На сегодняшний день одним из самых распространённых методов исследования процесса отверждения реакционноспособных олигомеров является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [101,102]. Метод ДСК позволяет оценивать изменения в ходе процесса отверждения до и после наступления гелеобразования. В настоящей работе метод ДСК использовался для определения изменения степени превращения,  $\beta$ , в процессе отверждения. Для расчета степени превращения использовалась формула:

$$\beta = \frac{Q}{Q_{max}}, \quad (3.2.1)$$

здесь  $Q$  – теплота процесса при изотермическом режиме отверждения,  $Q_{max}$  – максимальная теплота процесса в сканирующем режиме отверждения при скорости 5 °С/мин (табл. 3.2.1).

Таблица 3.2.1. Значения теплоты процесса отверждения, полученные по методу ДСК для немодифицированной системы при различных режимах

Исследуемая система	$Q_{max}$ , Дж/г	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=132 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=152 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=172 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=180 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=200 °С
Без модификатора	370,7	251,3	274,2	326,1	342,7	370,1

На рис. 3.2.1 представлена зависимость степени превращения от времени отверждения.

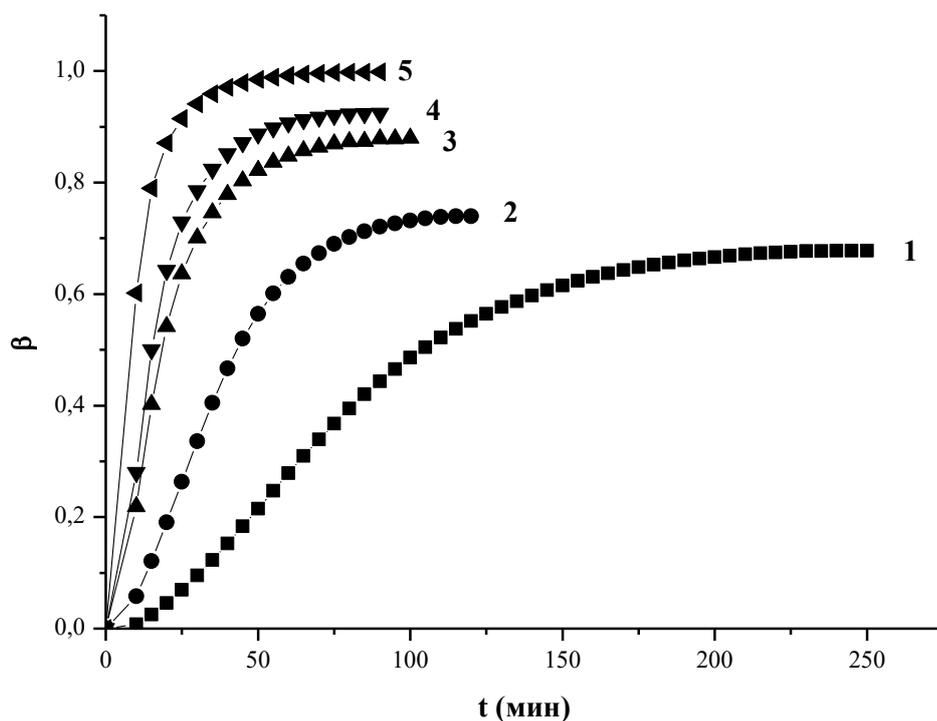


Рис. 3.2.1. Зависимость степени конверсии от времени отверждения при температурах 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4), 200 °С (5) для немодифицированной композиции

Установлено, что уравнение второго порядка описывает изменение степени превращения (рис. 3.2.2):

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)^2, \quad (3.2.2)$$

здесь  $k$  – константа скорости реакции.

Аппроксимация (или границы применимости) уравнения показана прямыми линиями. При рассмотрении полученной зависимости становится очевидно, что во всех процессах скорость реакции меняется при достижении определённой степени конверсии и уравнение второго порядка перестает описывать процесс. Стоит отметить, что при попытке аппроксимации известным уравнением с автоускорением, образуются зависимости, для

которых практически отсутствуют удовлетворительно линейризуемые участки:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 + C \cdot \beta), \quad (3.2.3)$$

здесь  $C$  – константа, отражающая эффект автоускорения.

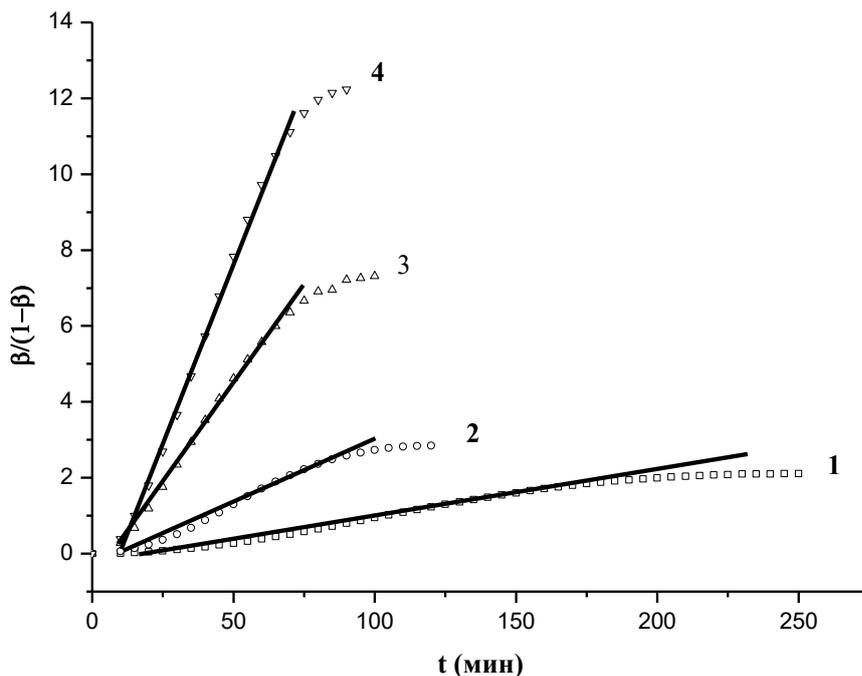


Рис. 3.2.2. Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка для немодифицированной системы при 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3), 180 °C (4)

При математическом описании подобных реакций [115] нужно учитывать, что, при относительно низких температурах проведения отверждения, конверсия (или степень отверждения) не достигает своего максимального значения (рис. 3.2.1). В связи с этим для описания макрокинетики процесса отверждения при глубоких степенях превращения было предложено следующее уравнение, учитывающее эффект автоторможения:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta), \quad (3.2.4)$$

здесь  $\xi$  – безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения на конечных стадиях процесса.

Видно, что при  $\xi = 1$  уравнение (3.2.4) превращается в кинетическое уравнение второго порядка.

Данное уравнение предполагает, что при заданных условиях проведения процесса отверждения реакция завершается при неполной конверсии, т.е. при  $\beta_{\infty} < 1$ . При выполнении следующего условия скорость реакции становится равной нулю:

$$\beta_{\infty} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\beta}{dt} = 0, \quad (3.2.5)$$

Используя это уравнение, можно легко определить значение константы скорости реакции и автоторможения для каждой температуры проведения реакции (табл. 3.2.2 и 3.2.3).

Таблица 3.2.2. Значение константы скорости реакции  $k \cdot 10^3$  для немодифицированной системы при различных температурах

$T_{отв}, ^\circ C$	132	152	172	180	200
$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	13,41	39,25	109	201,45	16743,78

Таблица 3.2.3. Значение параметра  $\xi$  для немодифицированной системы при различных температурах

$T_{отв}, ^\circ C$	132	152	172	180	200
$\xi$	1,48	1,5	1,14	1,08	1,00

При анализе данных табл. 3.2.2 следует отметить, что с увеличением температуры отверждения, значения константы скорости значительно возрастают.

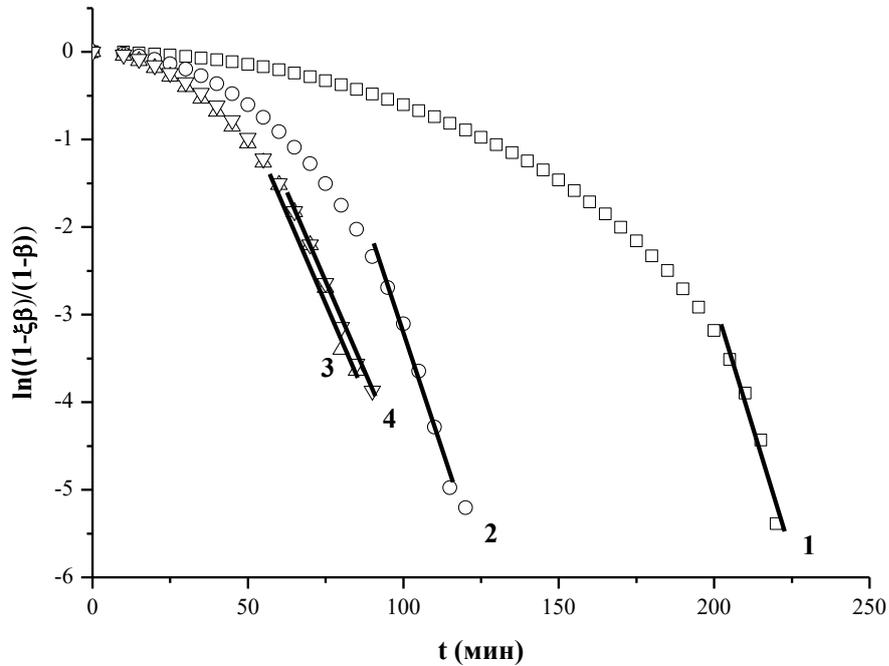


Рис. 3.2.3. Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка с автоторможением для немоифицированной системы при 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3), 180 °C (4)

Интегрируя уравнение (3.2.2) получаем [69]:

$$\beta = \frac{\exp[(1 - \xi)kt] - 1}{\exp[(1 - \xi)kt] - \xi} \quad (3.2.6)$$

или в более удобной для анализа форме:

$$\ln \frac{1 - \xi\beta}{1 - \beta} = (1 - \xi)kt \quad (3.2.7)$$

Таким образом, при использовании выражения (3.2.7) и графическом построении зависимостей  $\beta(t)$  в координатах  $[\ln(1-\xi\beta)/(1-\beta)] - t$  можно

проверить применимость уравнения (3.2.4) для исследуемой системы (рис. 3.2.4).

Видно, что процесс торможения начинается не сразу после достижения системой гель точки. Возможно, он обусловлен влиянием снижения сегментальной подвижности системы при достижении ею более высокой степени конверсии.

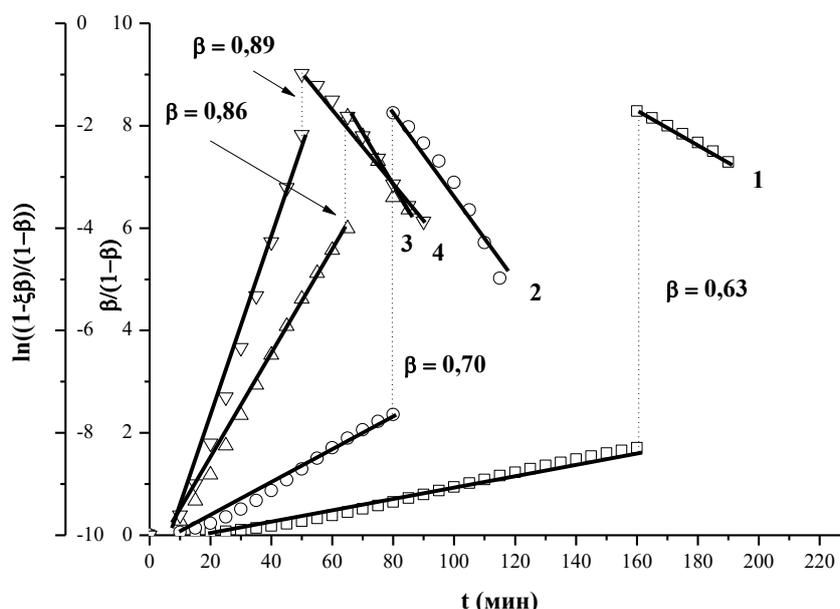


Рис 3.2.4. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для немодифицированной системы при 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4)

На рис. 3.2.4 приведена анаморфоза экспериментальных данных в координатах уравнения второго порядка для первой стадии реакции и второго порядка с автоторможением для второй стадии при температурах отверждения 132, 152, 172, 180 °С. Полученные линейные зависимости в указанных координатах свидетельствует о справедливости уравнений (3.2.4-3.2.7) и о возможности их применения для макрокинетического описания процесса отверждения эпоксидного олигомера.

Сопоставляя экспериментальные данные, полученные при различных температурах проведения процесса, установлено, что эффект автоторможения с повышением температуры изотермического отверждения сдвигается в сторону больших степеней конверсии, что ранее предсказывалось теоретически [69].

### Модифицированные системы

Представляет интерес оценить влияние модификаторов и их смесей на кинетику процесса отверждения. Для этих целей были рассчитаны степени конверсии и построены их зависимости от времени протеканий реакции для испытываемых систем (рис. 3.2.5-3.2.8).

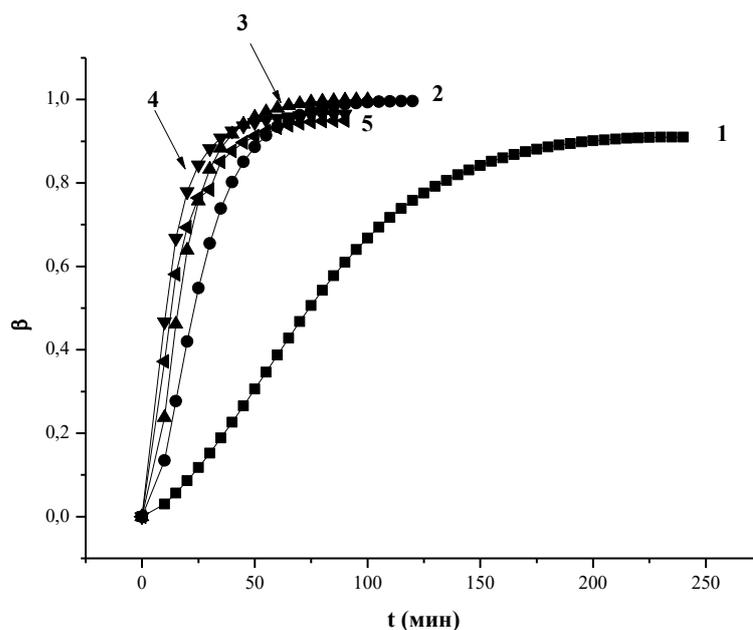


Рис. 3.2.5. Зависимость степени конверсии от времени отверждения при температурах 132 °C (1), 152 °C (2), 172 °C (3), 180 °C (4), 200 °C (5) для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПЭИ

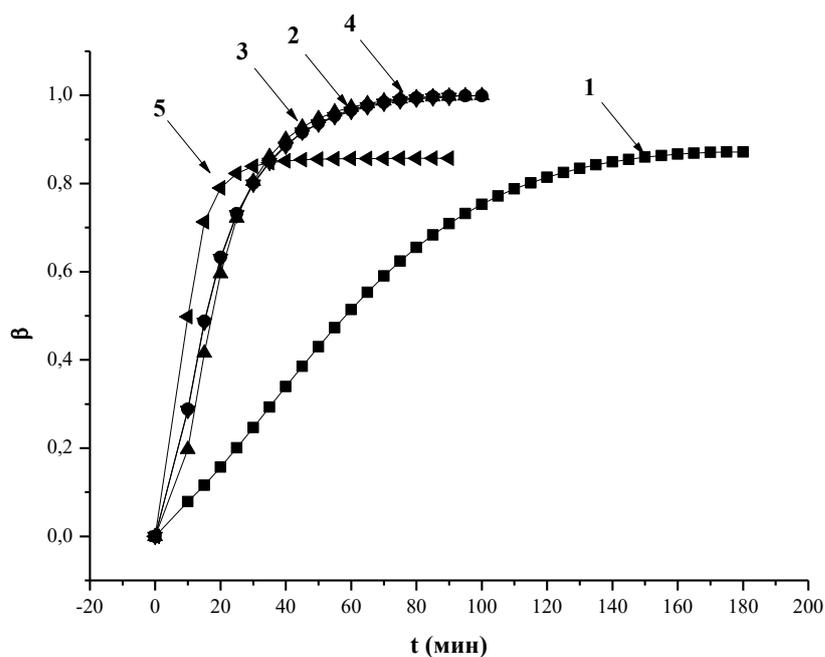


Рис. 3.2.6. Зависимость степени конверсии от времени отверждения при температурах 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4), 200 °С (5) для композиции, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ

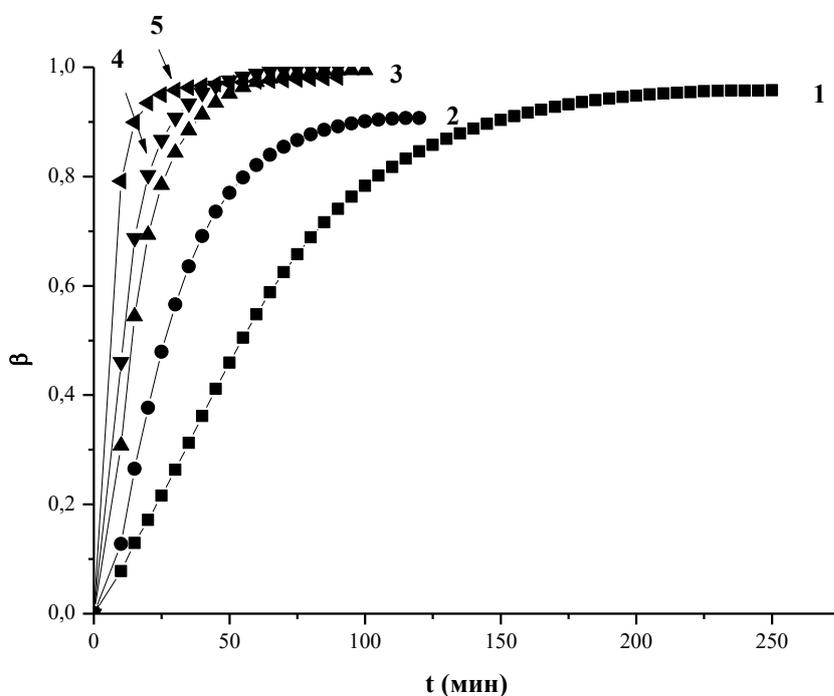


Рис. 3.2.7. Зависимость степени конверсии от времени отверждения при температурах 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4), 200 °С (5) для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПК

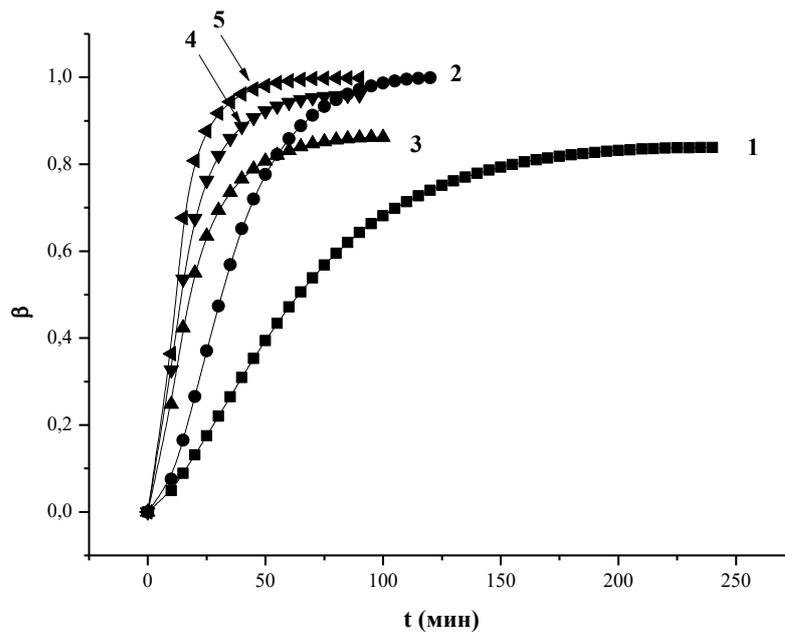


Рис. 3.2.8. Зависимость степени конверсии от времени отверждения при температурах 132 °С (1), 152 °С (4), 172 °С (3), 180 °С (4), 200 °С (5) для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК

Из графиков видно, что с повышением температуры отверждения, максимальные значения степени конверсии возрастают.

Таблица 3.2.4. Значения теплоты процесса отверждения, полученные по методу ДСК для различных композиций при различных режимах

Исследуемая система	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=132 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=152 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=172 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=180 °С	$Q_{ISO}$ , Дж/ при T=200 °С
Без модификатора	251,3	274,2	326,1	342,7	370,1
ПЭИ 10 м.ч.	337,3	369,3	370,5	357,7	352,1
ПЭИ 20 м.ч.	323,1	370,3	370,5	369,1	317,8
ПК 10 м.ч.	355,5	336,2	369,8	370,3	363,7
ПК 5 м.ч. ПЭИ 5.м.ч.	310,9	370,4	319,5	355,5	370,1

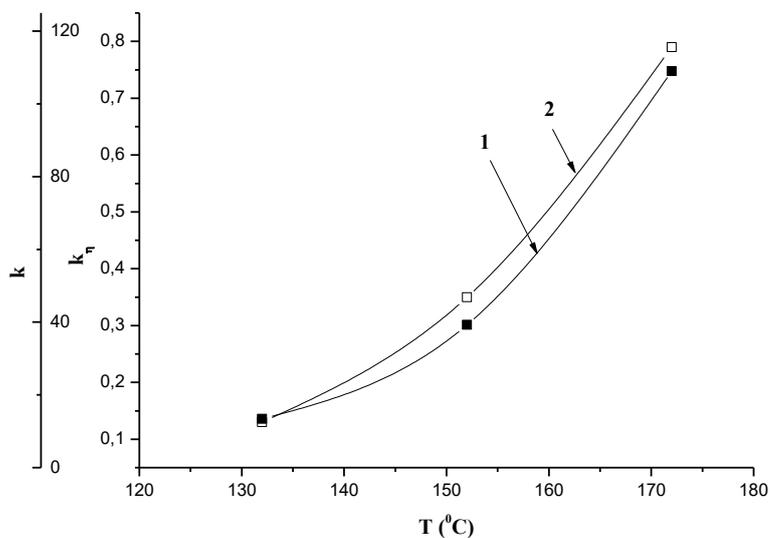


Рис. 3.2.9. Зависимость константы скорости реакции, определённой методом ДСК (1) и константы нарастания вязкости, определённой вискозиметрическим методом (2) от температуры проведения реакции для немодифицированной композиции

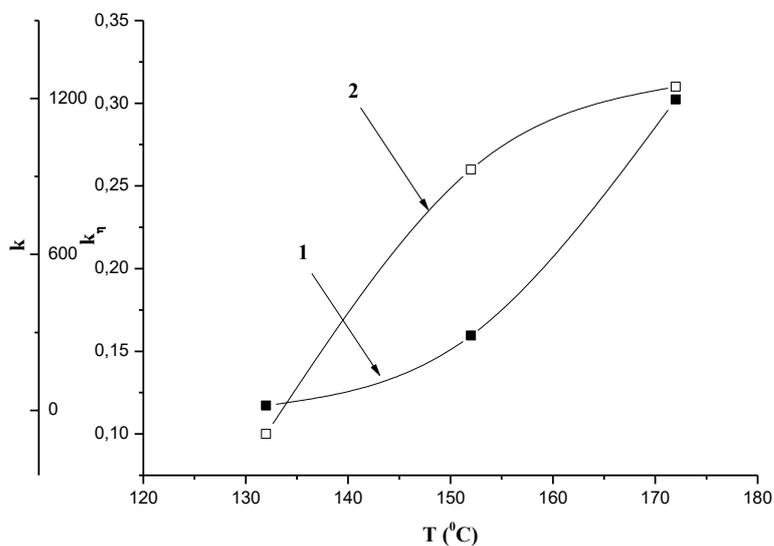


Рис. 3.2.10. Зависимость константы скорости реакции, определённой методом ДСК (1) и константы нарастания вязкости, определённой вискозиметрическим методом (2) от температуры проведения реакции для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПЭИ

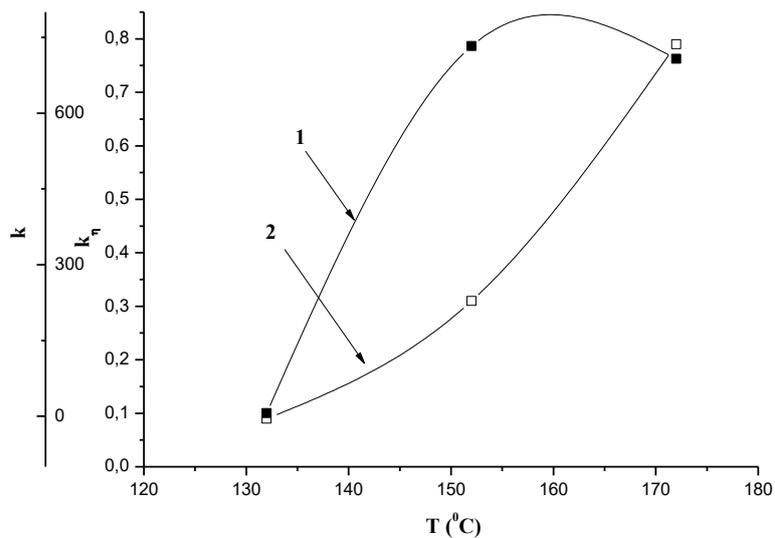


Рис. 3.2.11. Зависимость константы скорости реакции, определённой методом ДСК (1) и константы нарастания вязкости, определённой вискозиметрическим методом (2) от температуры проведения реакции для композиции, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ

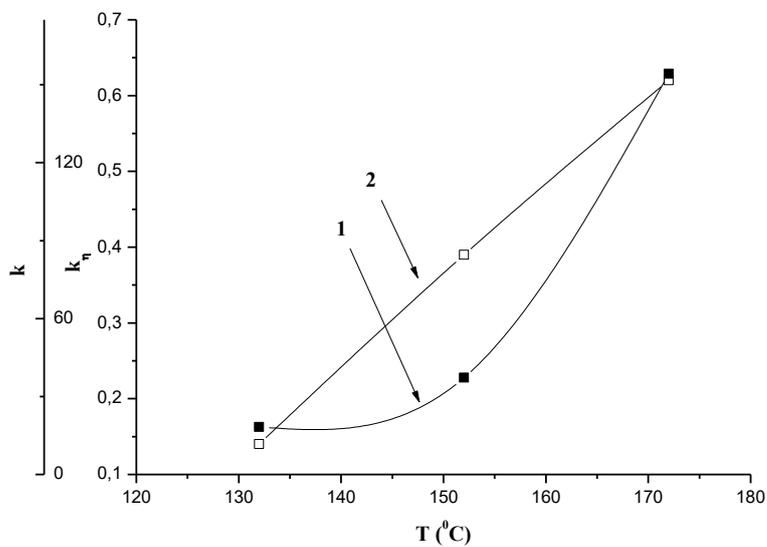


Рис. 3.2.12. Зависимость константы скорости реакции, определённой методом ДСК (1) и константы нарастания вязкости, определённой вискозиметрическим методом (2) от температуры проведения реакции для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПК

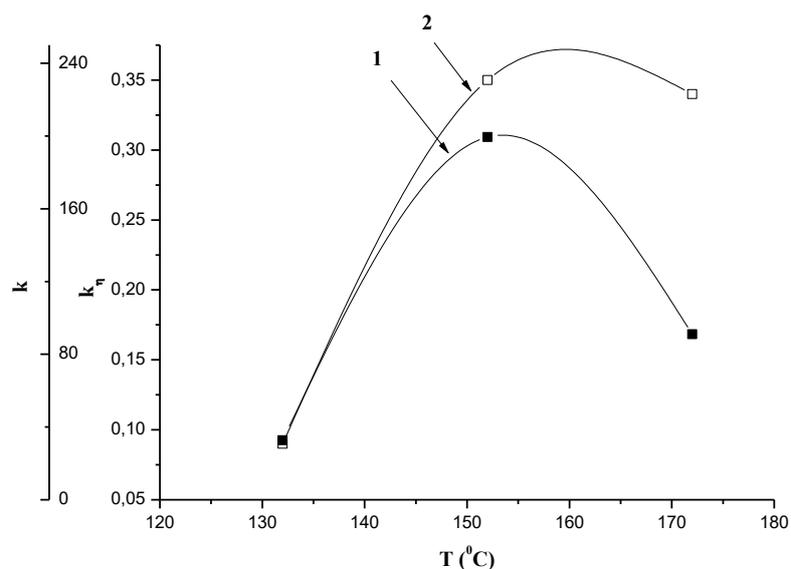


Рис. 3.2.13. Зависимость константы скорости реакции, определённой методом ДСК (1) и константы нарастания вязкости, определённой вискозиметрическим методом (2) от температуры проведения реакции для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК

По данным таблицы 3.2.5 можно сделать вывод о характере роста скорости реакции с изменением температуры протекания процесса для различных систем. При низких температурах отверждения (132 °С) введение модификатора не сильно сказывается на значениях  $k$ . С увеличением температуры протекания процесса и при добавлении модификатора наблюдается снижение максимальных значений константы скорости реакции приблизительно в 10 раз. Однако, значения  $k$  для модифицированных систем возрастают быстрее с ростом температуры, хотя и не достигают своего максимального значения. Так при 172 °С значения константы скорости модифицированных систем реакции в 3-7 выше по сравнению с немодифицированной. Это обуславливает более быстрое фазовое разделение, которое, в свою очередь, приводит к более высоким показателям ударной вязкости модифицированных систем [116]. Также следует отметить, что для системы, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ значения  $k$  падают с увеличением

температуры отверждения. Возможно, это вызвано стеклованием системы в ходе процесса.

Таблица 3.2.5. Значение константы скорости реакции  $k \cdot 10^3$  для различных систем при различных температурах

Исследуемая система	Константа скорости реакции $k \cdot 10^3$ при температуре $T_{отв}, ^\circ\text{C}$				
	132	152	172	180	200
Без модификатора	13,4	39,3	109,0	201,5	16743,8
ПЭИ 10 м.ч.	18,4	288,3	1196,2	443,8	310,5
ПЭИ 20 м.ч.	6,1	732,8	707,7	652,4	181,5
ПК 10 м.ч.	18,2	37,2	154,2	972,4	480,7
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	32,79	199,4	91,0	386,9	965,7

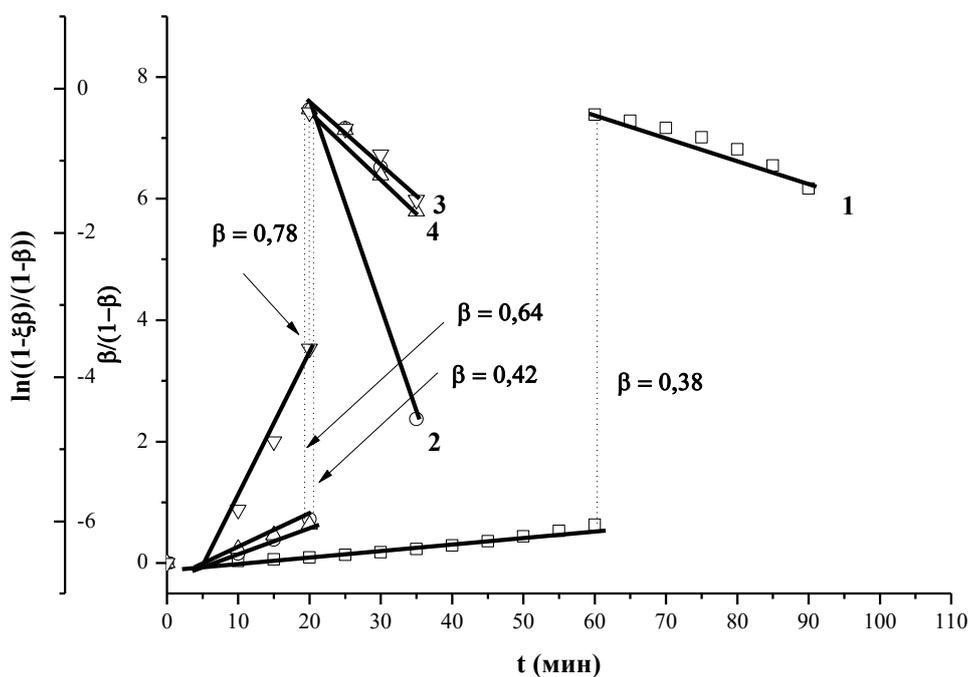


Рис 3.2.14. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для системы, модифицированной 10 м.ч. ПЭИ при 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4)

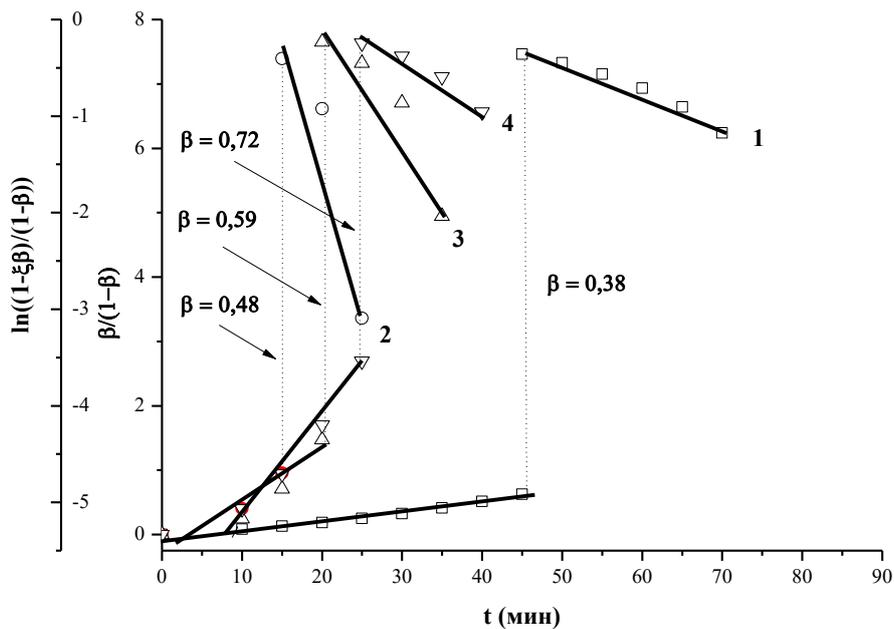


Рис 3.2.15. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для системы, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ при 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4)

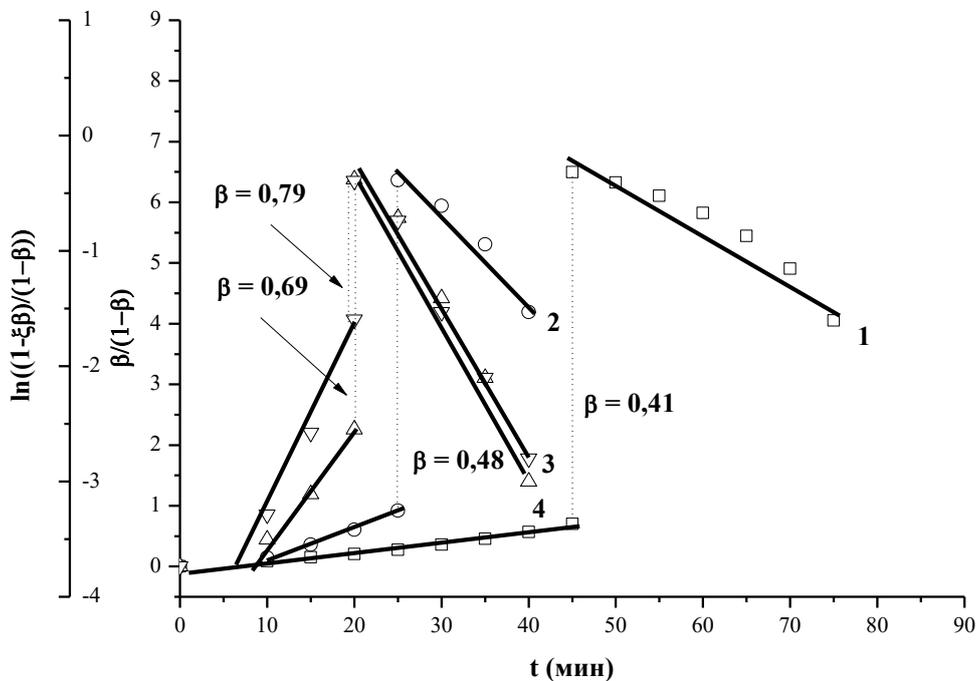


Рис 3.2.16. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для системы, модифицированной 10 м.ч. ПК при 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4)

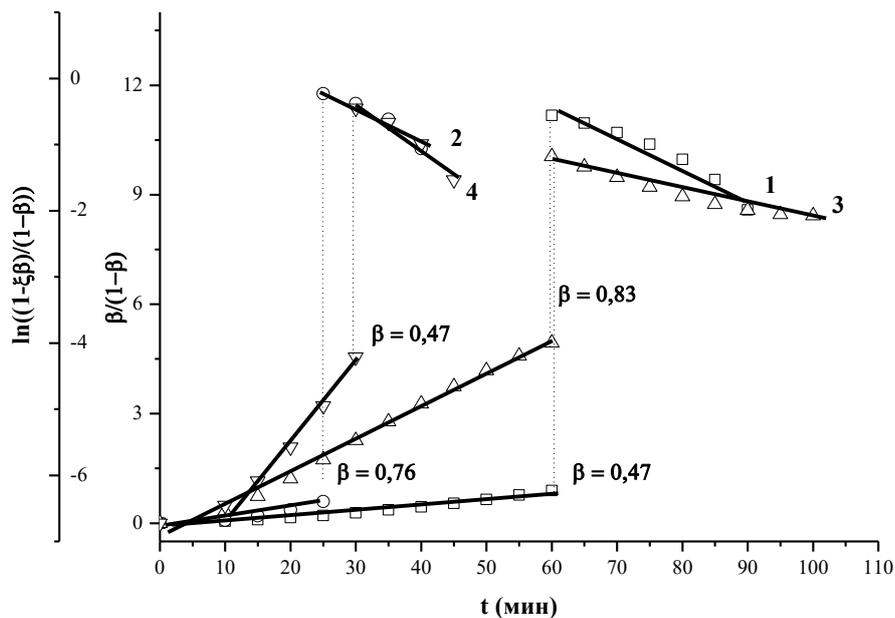


Рис 3.2.17. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для системы, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК при 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4)

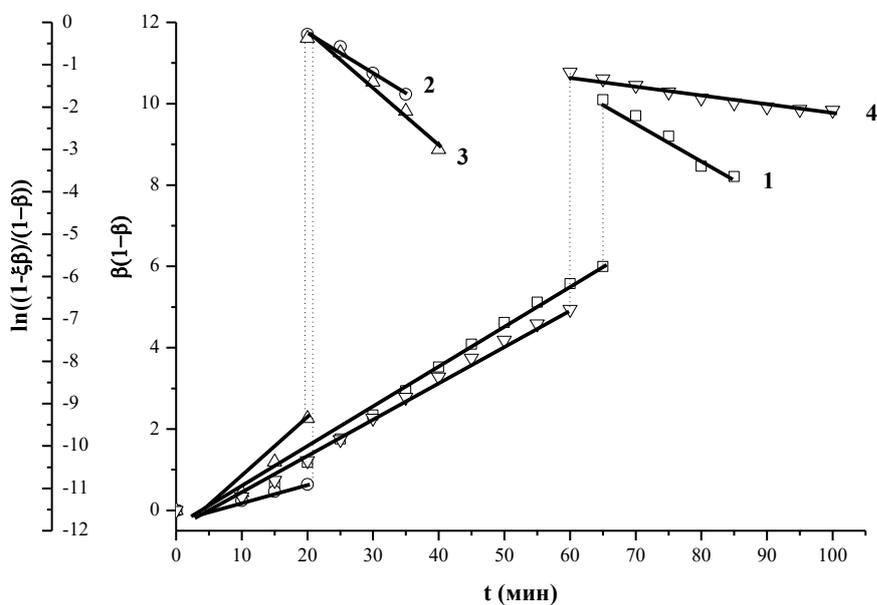


Рис 3.2.18. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка и уравнения с автоторможением для немодифицированной системы (1), системы, содержащей 10 м.ч. ПЭИ (2), 10 м.ч. ПК (3), 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (4). Температура испытания 172 °С

Из графиков (рис. 3.2.14-3.2.18) видно, что процесс отверждения для модифицированных систем также удовлетворительно описывается уравнениями (3.2.4-3.2.7).

На основании данных, полученных вискозиметрическим методом, а также методами ДМА и ДСК, имеет смысл оценить влияние модификатора на процесс отверждения.

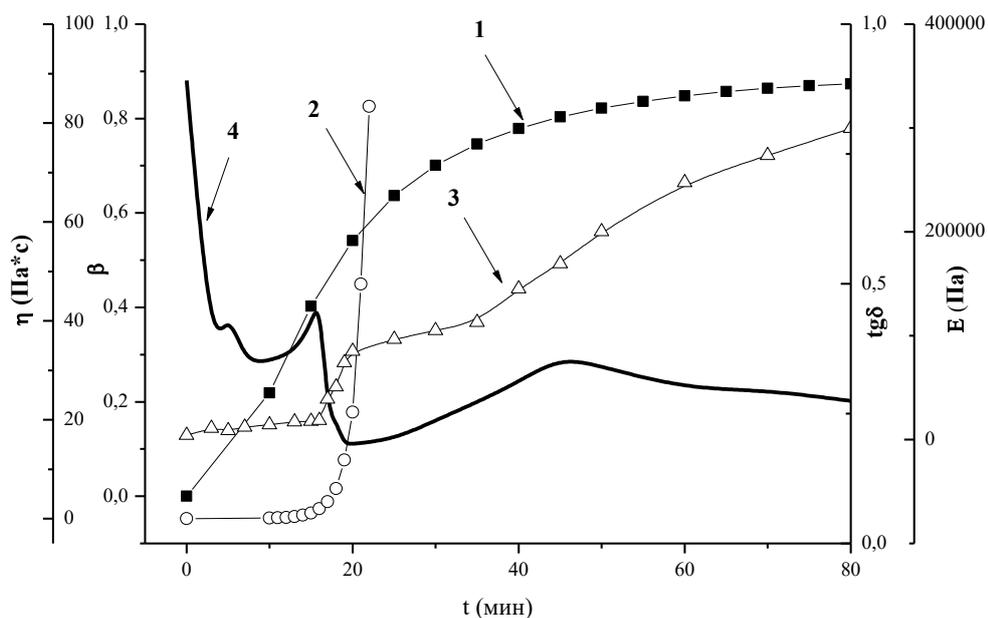


Рис.3.2.19. Зависимость степени конверсии (1), вязкости (2), динамического модуля упругости (3), тангенса угла механических потерь (4) от времени отверждения при 172 °С, для немодифицированной композиции

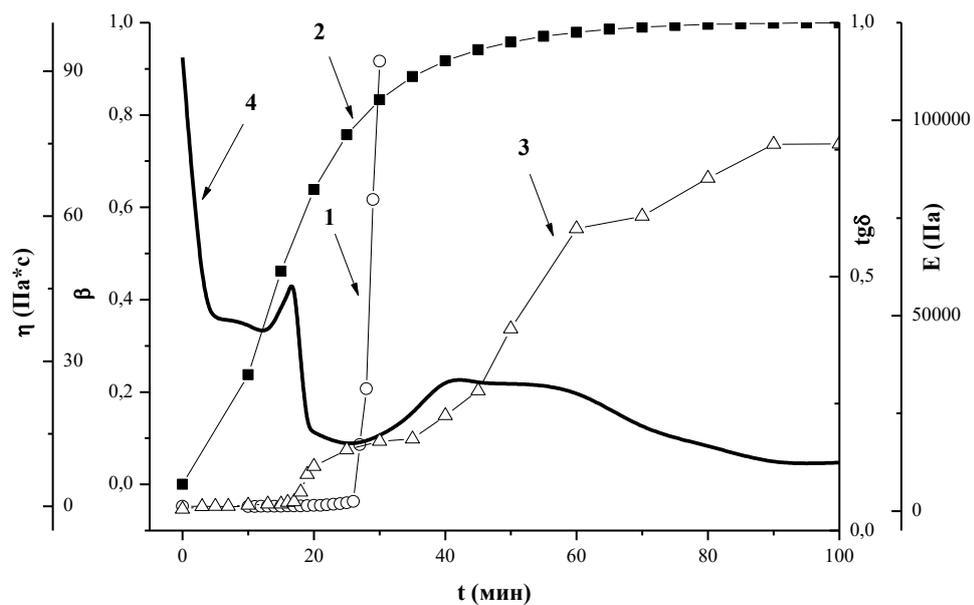


Рис.3.2.20. Зависимость степени конверсии (1), вязкости (2), динамического модуля упругости (3), тангенса угла механических потерь (4) от времени отверждения при 172 °С, для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПЭИ

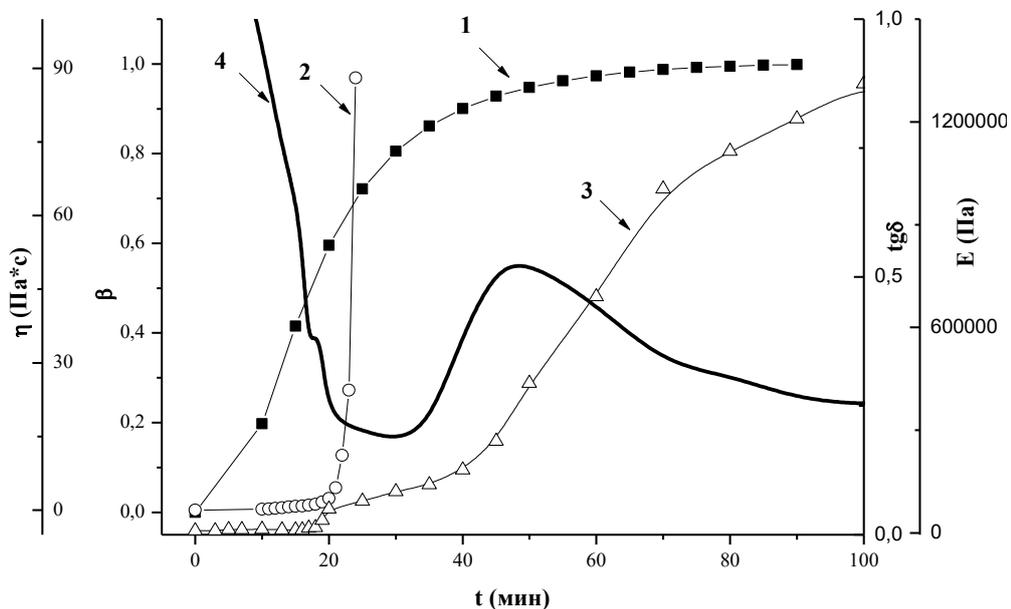


Рис.3.2.21. Зависимость степени конверсии (1), вязкости (2), динамического модуля упругости (3), тангенса угла механических потерь (4) от времени отверждения при 172 °С, для композиции, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ

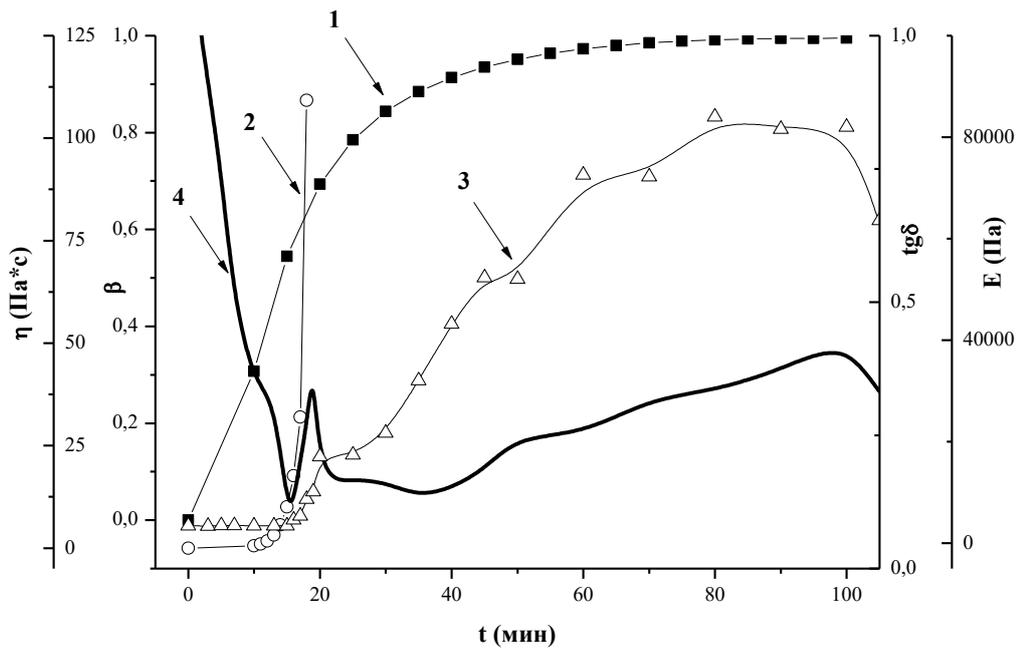


Рис.3.2.22. Зависимость степени конверсии (1), вязкости (2), динамического модуля упругости (3), тангенса угла механических потерь (4) от времени отверждения при 172 °С, для композиции, модифицированной 10 м.ч. ПК

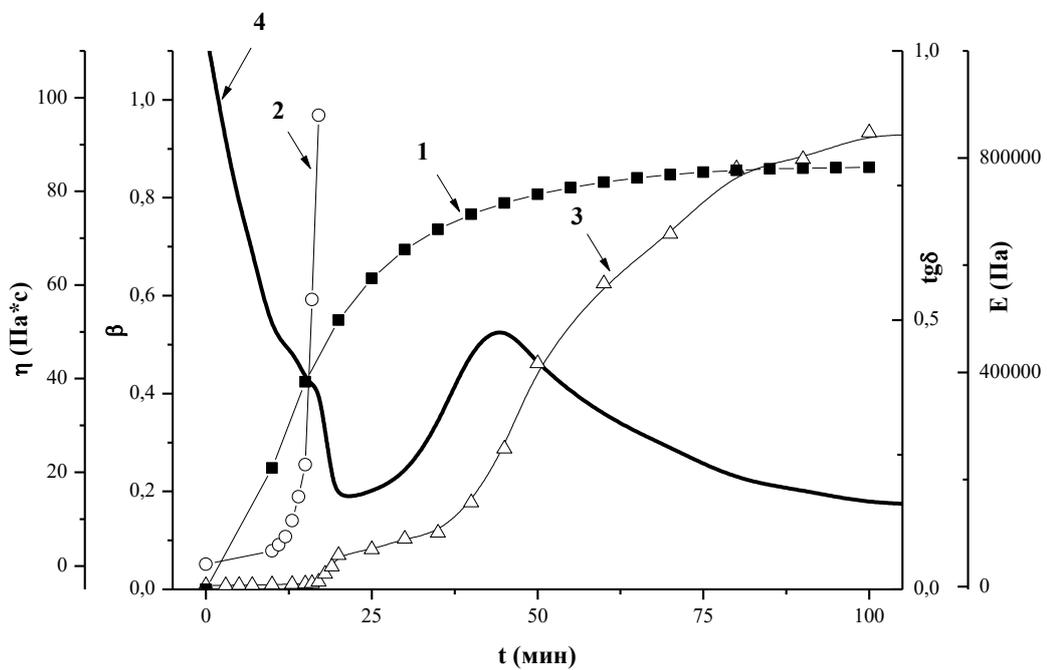


Рис.3.2.23. Зависимость степени конверсии (1), вязкости (2), динамического модуля упругости (3), тангенса угла механических потерь (4) от времени отверждения при 172 °С, для композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК

Таблица 3.2.6. Значение  $t_{ф.р.}$ ,  $t_{гел}$  и  $t_{расст}$  для различных систем

Исследуемая система	Время фазового разделения, мин	Время гелеобразования, мин	Время стеклования, мин
Без модификатора	-	14	129
ПСФ 5 м.ч.	10	27	135
ПСФ 10 м.ч.	12	26	149
ПСФ 20 м.ч.	19	36	139
ПЭСФ 5 м.ч.	-	50	139
ПЭСФ 10 м.ч.	-	26	129
ПЭСФ 20 м.ч.	-	23	166
ПЭИ 5 м.ч.	-	28	126
ПЭИ 10 м.ч.	15	29	126
ПЭИ 20 м.ч.	15	22	121
ПК 5 м.ч.	-	24	100
ПК 10 м.ч.	-	19	98
ПК 20 м.ч.	-	32	110
ПСФ 2,5 м.ч. ПЭСФ 7,5 м.ч.	11	30	119
ПСФ 5 м.ч. ПЭСФ 5 м.ч.	11	33	126
ПСФ 7,5 м.ч. ПЭСФ 2,5 м.ч.	13	8	160
ПЭИ 2,5 м.ч. ПК 7,5 м.ч.	-	20	124
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	-	20	126
ПЭИ 7,5 м.ч. ПК 2,5 м.ч.	-	14	119

Как видно из графиков (рис.3.2.19-3.2.23) резкое возрастание вязкости, приходящееся фактически на момент гелеобразования, совпадает с началом роста динамического модуля упругости,  $G$ , и первым максимумом тангенса угла механических потерь,  $tg\delta$ . Введение модификаторов приводит к росту времени гелеобразования (~ на 2 минуты), однако, для систем, содержащих один модификатор, процесс гелеобразования происходит при более высоких степенях конверсии, по сравнению с немодифицированной системой.

Таблица 3.2.7. Значения степени конверсии, тангенса угла механических потерь и динамического модуля упругости в момент гелеобразования при 172 °С для системы, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ

Время, мин	$\beta$	$tg\delta$	$E$ , Па
15	0,41	0,58	1804

Энергия активации процесса торможения реакции  $E_{\xi}$ , рассчитывается по уравнению:

$$\xi = \xi_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{\xi}}{RT}\right) \quad (3.2.8)$$

и лежит в пределах 7-10 кДж/моль. Энергия активации, рассчитанная по уравнению второго порядка для первого этапа реакции отверждения, составляет 115-125 кДж/моль (табл. 3.2.8).

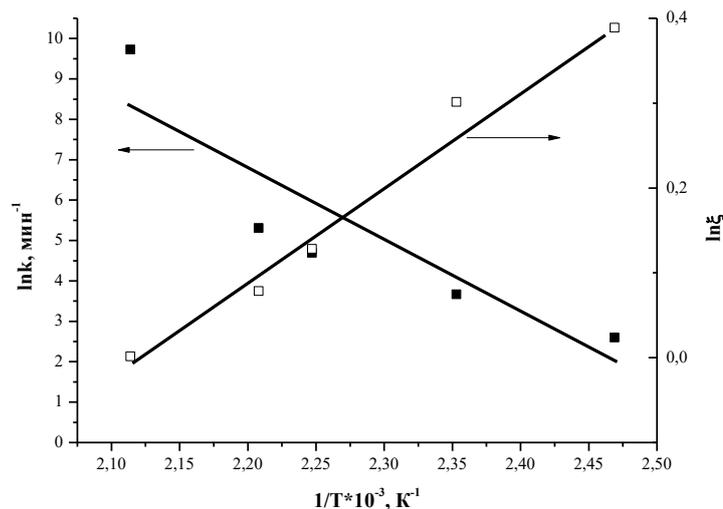


Рис. 3.2.24. Зависимость константы скорости реакции  $k$ , константы автоторможения  $\xi$  от температуры

Таблица 3.2.8. «Калориметрическая» энергия активации процесса отверждения немодифицированной системы, определённая с помощью двух кинетических моделей, описывающих разные стадии процесса, а также энергия активации, определённая по вискозиметрическому методу

Энергия активации, кДж/моль			
Калориметрия		Вискозиметрический метод	
$E_k$	$E_\xi$	$E_\eta$ , рассчитанная из графика $f(\ln k_\eta) = 1/T$	$E_\eta$ , рассчитанная из графика $f(\ln 1/t_{gel}) = 1/T$
56,00	9,26	113,55	125,46

Значения  $E_\xi$  сопоставимы с величиной энергии активации диффузионных процессов, что полностью подтверждает гипотезу о приближении или начале перехода системы в стеклообразное состояние. Кроме того, ориентировочное значение времени стеклования (так как для заданной температуры в этой точке процесс ещё не завершён) можно определить путём проекции точки излома на ось абсцисс.

По данным таблицы 3.2.8, значения энергии активации, рассчитанные по кинетическому уравнению второго порядка, сопоставимы со значениями энергии активации, которые были рассчитаны по методу ротационной вискозиметрии. Данный факт свидетельствует о применимости обоих методов к описанию процесса отверждения.

Основываясь на полученных данных можно также отметить, что энергия активации при неизотермическом режиме отверждения зависит как от температуры, так и от степени конверсии (что справедливо также для изотермического режима отверждения).

Данный вопрос имеет смысл рассмотреть более подробно, так как, если изменение механизма реакции связано с изменением энергии активации, то это возможно определить с использованием метода, не зависящего от аппроксимации какой либо кинетической моделью, или, так называемого, изоконверсионного метода [117].

За основу для различных вариантов изоконверсионных методов [118] взят общий принцип: скорость реакции при каком-либо фиксированном значении степени конверсии – есть функция только температуры:

$$\left[ \frac{d \ln \left( \frac{d\beta}{dt} \right)}{dT^{-1}} \right]_{\beta} = - \frac{E_{\beta}}{R}, \quad (3.2.9)$$

здесь индекс  $\beta$  указывает на то, что данные значения получены при любом постоянном значении степени конверсии.

С целью оценки зависимости энергии активации исследуемой системы было решено использовать усовершенствованный изоконверсионный метод, предложенный Вязовкиным [117]. Однако, в настоящей работе результаты, полученные по методу Вязовкина, сильно отличались от рассчитанных энергий активации, поэтому зависимости энергии активации от степени

отверждения были рассчитаны по константе уравнения второго порядка при различных степенях превращения. Результаты представлены ниже.

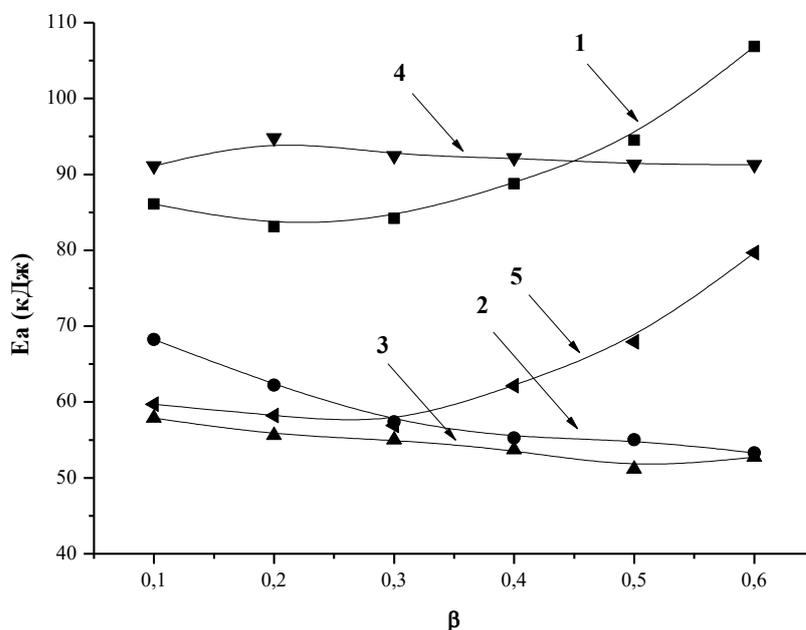


Рис. 3.2.25. Зависимость энергии активации от степени конверсии для немодифицированной системы (1), системы, содержащей 10 м.ч. ПЭИ (2), 20 м.ч. ПЭИ (3), 10 м.ч. ПК (4), 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (5)

Как видно из рис. 3.2.25, значения энергии активации, рассчитанные данным методом имеют более высокие значения и согласуются с данными, полученными вискозиметрическим методом. Следует отметить, что введение полиэфиримида приводит к снижению энергии активации, а поликарбоната – почти не влияет.

По данным таблицы 3.2.10 видно, что степень конверсии в момент гелеобразования при введении одного модификатора существенно возрастает и практически не зависит от типа термопласта и его количества. Однако, при введении смеси ПЭИ и ПК наблюдается не такой существенный рост  $\beta$  в момент гелеобразования.

Таблица 3.2.10. Значения степеней конверсии в момент фазового разделения и момент гелеобразования для различных систем при T=172 °C

Исследуемая система	$\beta$	$\beta$ в момент фазового разделения	$\beta$ в момент гелеобразования
Без модификатора	0,36	-	0,36
ПЭИ 10 м.ч.	0,80	0,46	0,80
ПЭИ 20 м.ч.	0,78	0,41	0,78
ПК 10 м.ч.	0,76	-	0,76
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	0,54	-	0,54

Исходя из полученных данных видно, для расчёта энергии активации процесса отверждения лучше подходит кинетическое уравнение второго порядка, так как оно учитывает влияние степени конверсии на константу скорости реакции.

На рис. Рис. 3.2.26 - 3.2.30 представлены зависимости вязкости от степени превращения.

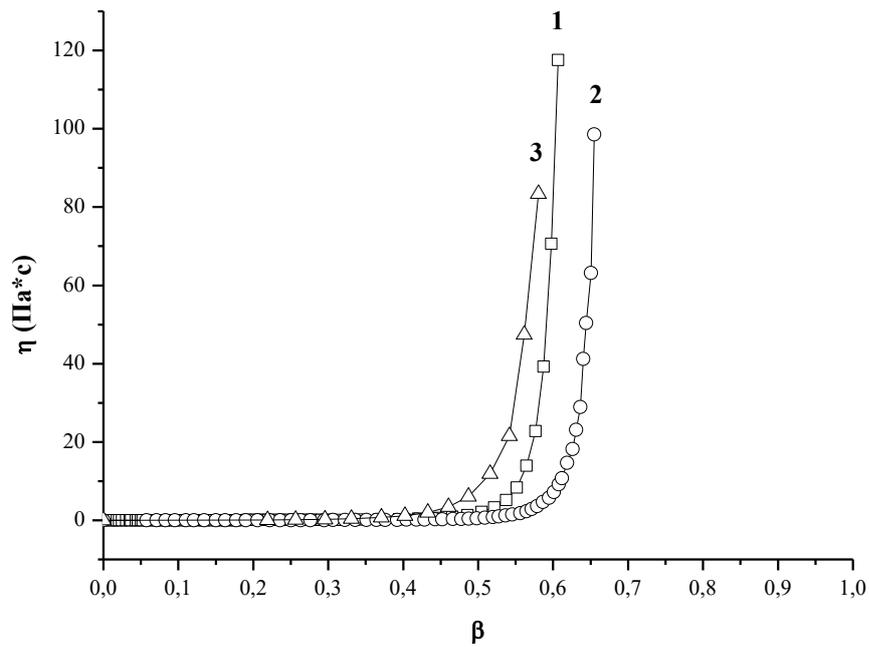


Рис. 3.2.26. Зависимость вязкости от степени превращения немодифицированной композиции при температуре отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3)

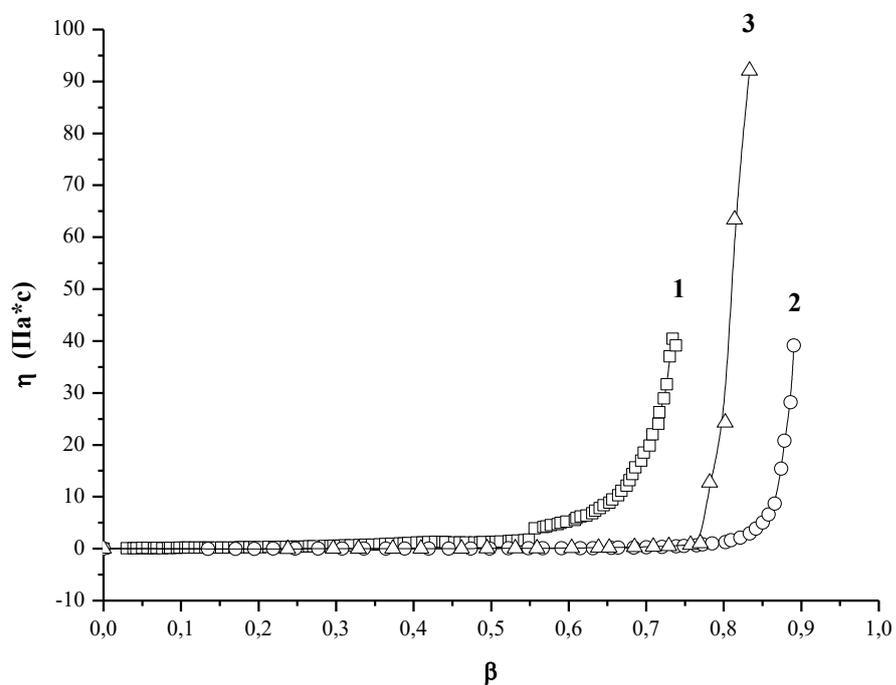


Рис. 3.2.27. Зависимость вязкости от степени превращения композиции, модифицированной 10 м.ч. ПЭИ, при температуре отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3)

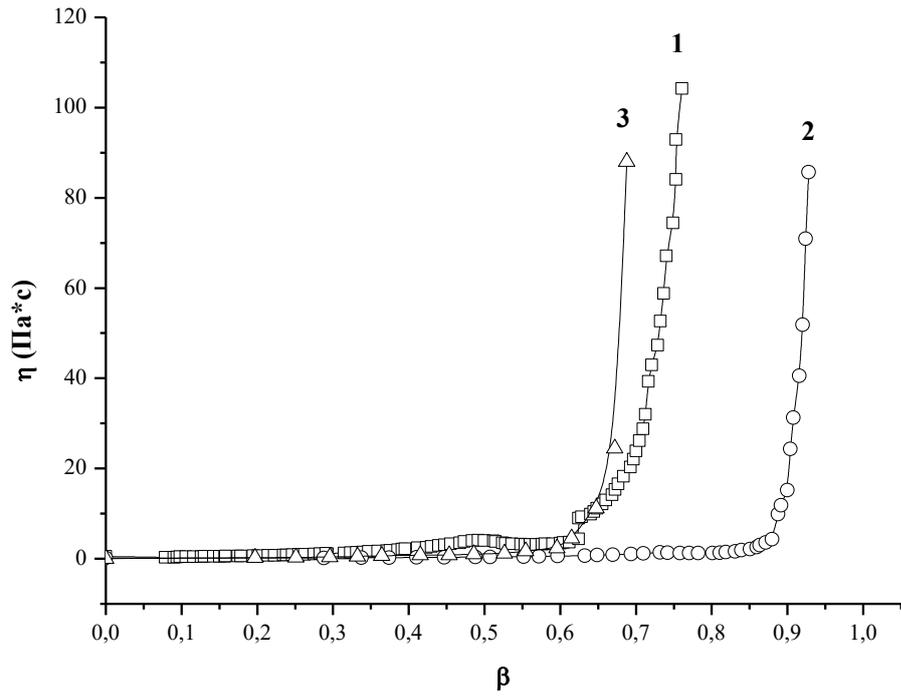


Рис. 3.2.28. Зависимость вязкости от степени превращения композиции, модифицированной 20 м.ч. ПЭИ, при температуре отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3)

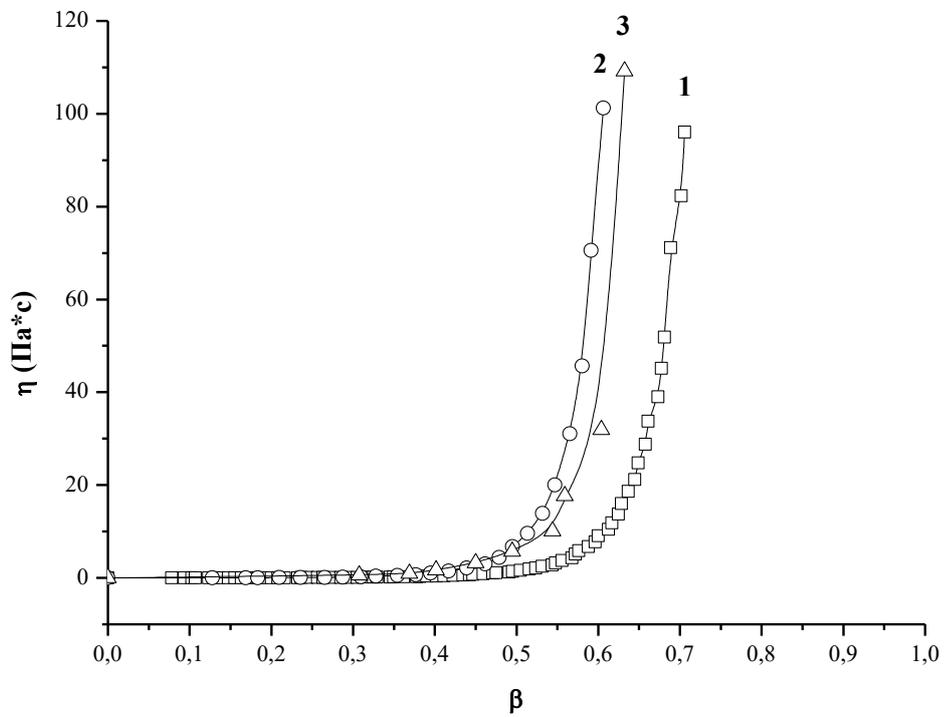


Рис. 3.2.29. Зависимость вязкости от степени превращения композиции, модифицированной 10 м.ч. ПК, при температуре отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3)

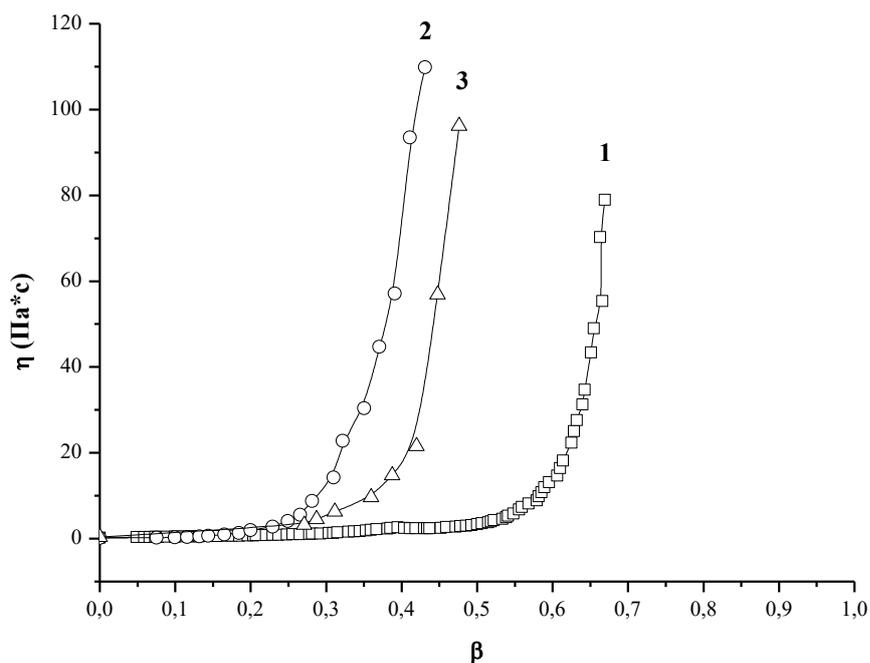


Рис. 3.2.30. Зависимость вязкости от степени превращения композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК, при температуре отверждения 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3)

Из графиков видно, что зависимость вязкости не ложится на одну кривую, как можно было бы предположить. Такое расхождение кривых вязкости и зависимость критической степени превращения от температуры объясняется появлением области высокоэластичности на диаграмме Гиллхема, обусловленное образованием сетки физических связей [61]. Наибольшее проявление высокоэластичности наблюдается при введении полиэфиримида, добавление поликарбоната даже в смеси с полиэфиримидом не увеличивает область высокоэластичности.

Таким образом установлено, что введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект автоторможения. На

характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости процесса, оказывают влияние количество и вид термопластичного модификатора.

### 3.3. Свойства связующих, модифицированных термопластичными полимерами

Модификацию эпоксидных полимеров термопластами обычно проводят с целью повышения ударной вязкости и трещиностойкости связующих и композиционных материалов на их основе. Свойства связующих, модифицированных термопластами, в значительной степени определяются их фазовой структурой. Поэтому в данной работе различными методами оценивали влияние используемых модификаторов на структуру отвержденного эпоксидного полимера.

Микрофотография немодифицированного эпоксидного полимера представлена на рис. 3.3.1.

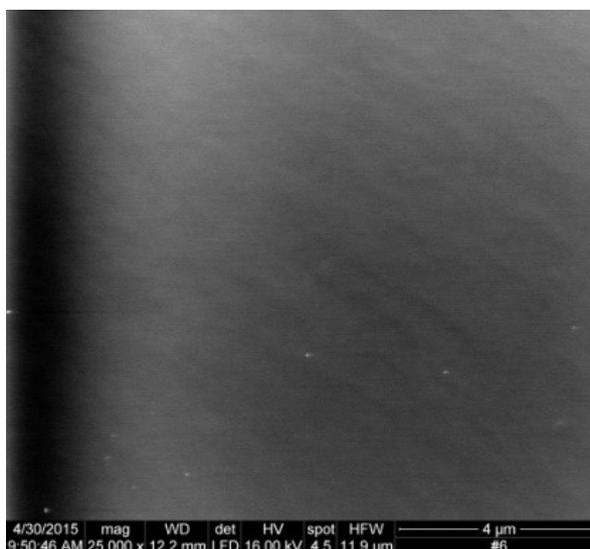
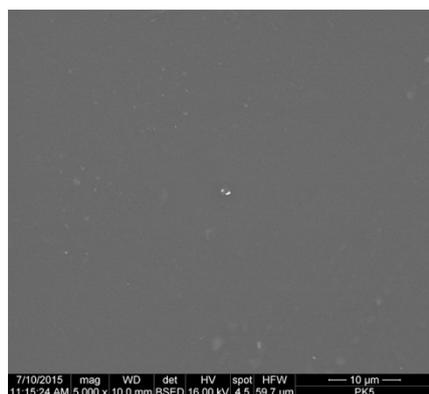
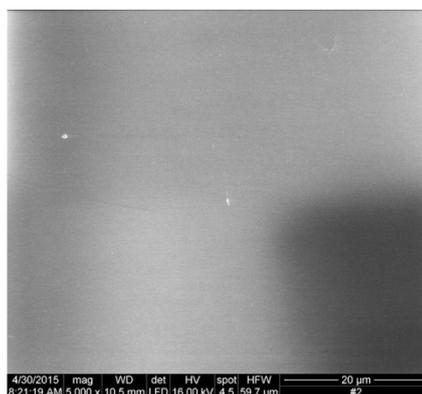


Рис. 3.3.1. Микрофотография эпоксидного связующего ЭД-20 + ДАДФС

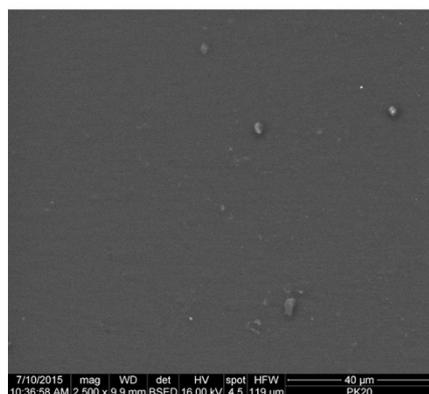
Поликарбонат неограниченно совместим с эпоксидным олигомером, причем в процессе отверждения не происходит выделения ПК в отдельную фазу, о чем свидетельствуют микрофотографии (рис. 3.3.2)



а)



б)



в)

Рис. 3.3.2. Микрофотография эпоксидного связующего ЭД-20 + ДАДФС, содержащего 5 м.ч. ПК (а), 10 м.ч. ПК (б), 20 м.ч. ПК (в)

На зависимостях вязкости от времени отверждения связующего, содержащего различные количества ПК также отсутствуют области снижения вязкости, характерные для жидкостей, в которых происходит фазовое разделение (рис. 3.1.6, 3.1.13, 3.1.14).

Полиэфиримид и полисульфон растворяются в эпоксидном олигомере, однако, в процессе отверждения выделяются в отдельную фазу. Это подтверждается микрофотографиями (рис. 3.3.3), а также областями снижения вязкости на зависимостях вязкости от времени отверждения (рис. 3.1.3, 3.1.5, 3.1.7-3.1.10).

На рис. 3.3.3 представлены микрофотографии модифицированных эпоксидных композиций в момент фазового разделения.

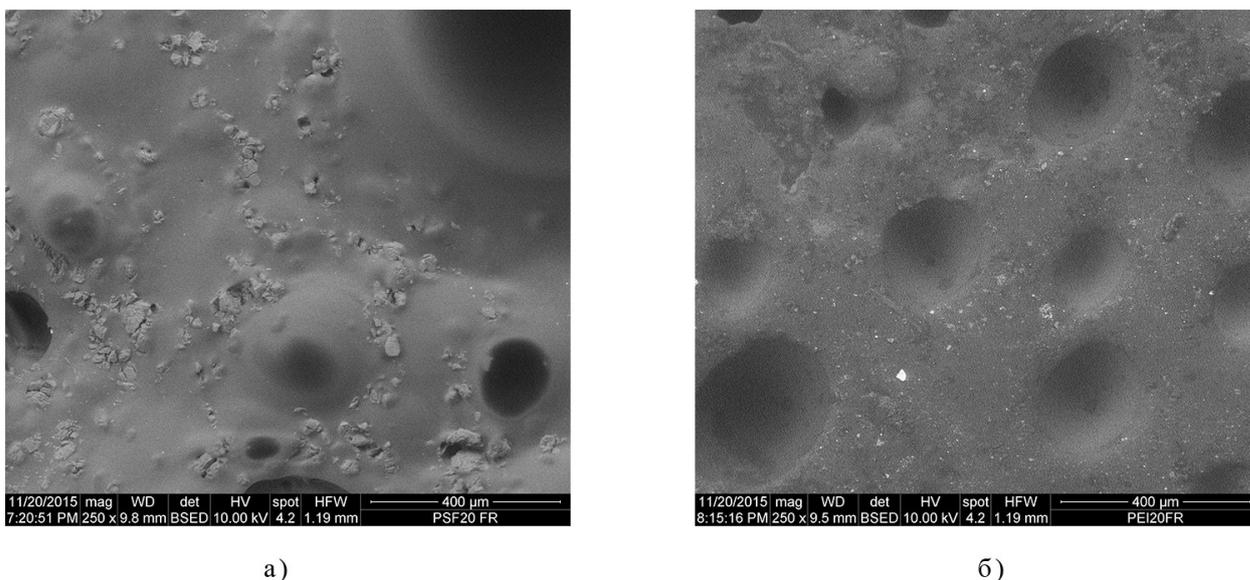


Рис. 3.3.3. Микрофотографии эпоксидного связующего ЭД-20 + ДАДФС + 20 м.ч. ПСФ (а) и ЭД-20 + ДАДФС + 20 м.ч. ПЭИ (б) в момент фазового разделения (время отверждения мин., температура отверждения 172<sup>0</sup>С)

Фазовое разделение в исследуемых материалах происходит по механизму спинодального распада. При этом образуются две фазы: фаза, обогащенная термопластом, содержащая эпоксидный олигомер, и эпоксидная фаза, содержащая термопласт, где фаза, обогащенная термопластом, диспергирована в фазе, обогащенной эпоксидным полимером. В процессе отверждения с ростом молекулярной массы эпоксидного полимера фазовое разделение продолжается. На рис. 3.3.4-3.3.6 представлены микрофотографии полностью отвержденного связующего, модифицированного различными термопластами. Как видно из микрофотографий (рис. 3.3.3, 3.3.4, 3.3.6), размер частиц термопласта у полностью отвержденных материалов существенно меньше, чем в момент фазового разделения. Размер частиц дисперсной фазы определяется особенностями процесса отверждения и соотношением между временем фазового разделения, гелеобразования и, возможно, стеклования [119]. О полноте протекания разделения фаз можно судить по температурам стеклования полимера-матрицы и дисперсной фазы (табл. 3.3.1).

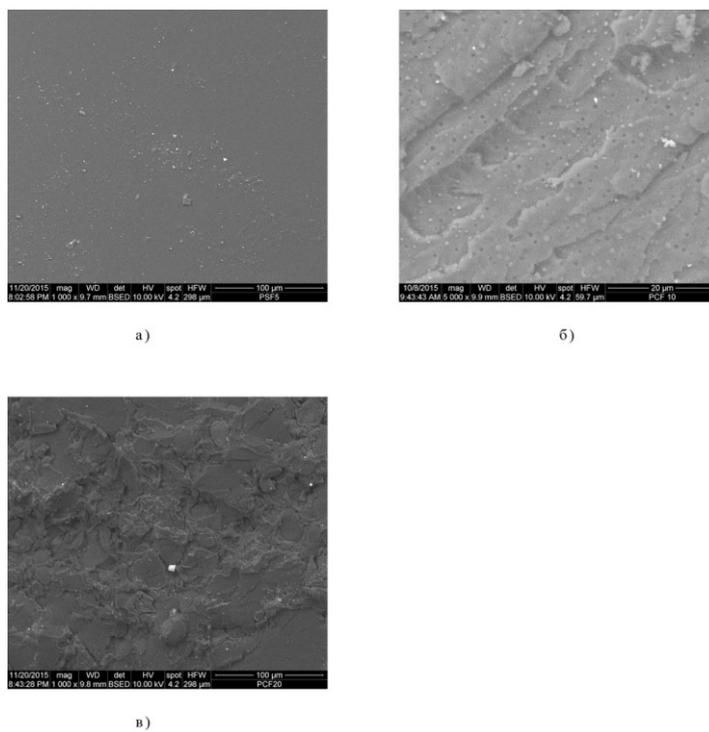


Рис. 3.3.4. Микрофотографии связующего ЭД-20 + ДАДФС, содержащего 5 м.ч. ПСФ (а), 10 м.ч. ПСФ (б), 20 м.ч. ПСФ (в)

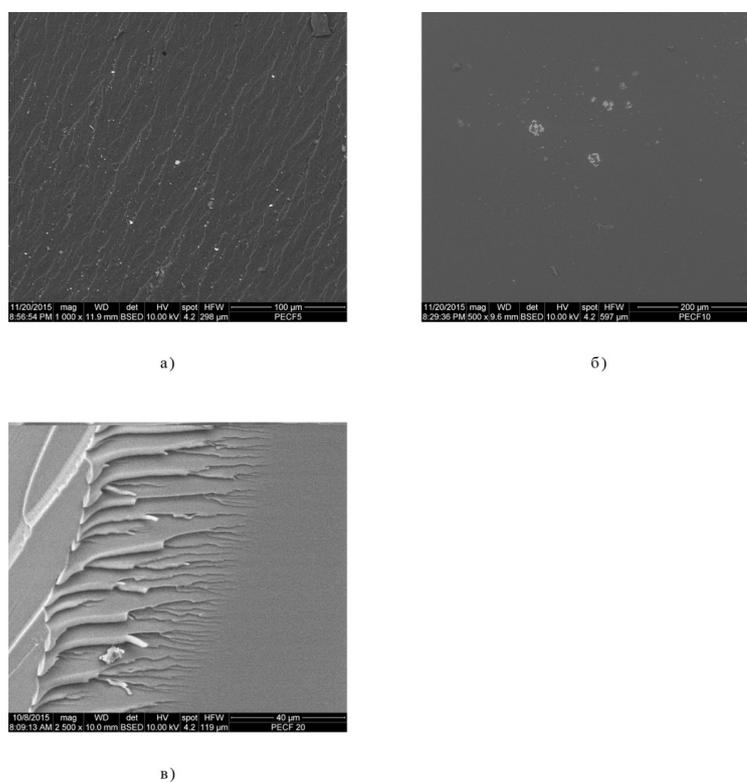
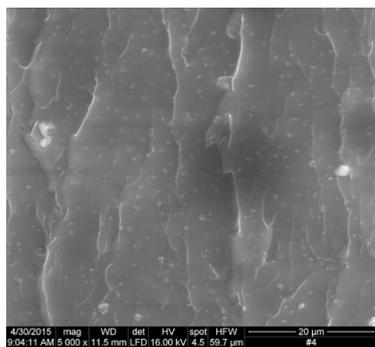
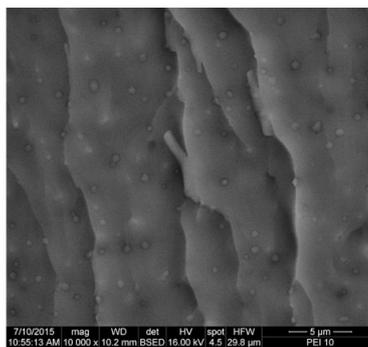


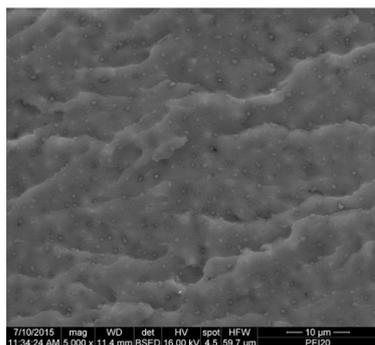
Рис.3.3.5. Микрофотографии связующего ЭД-20 + ДАДФС, содержащего 5 м.ч. ПЭСФ (а), 10 м.ч. ПЭСФ (б), 20 м.ч. ПЭСФ (в)



а)



б)



в)

Рис.3.3.6. Микрофотографии связующего ЭД-20 + ДАДФС, содержащего 5 м.ч. ПЭИ (а), 10 м.ч. ПЭИ (б), 20 м.ч. ПЭИ (в)

Таблица 3.3.1. Температуры стеклования,  $T_g$ , определённые различными методами

Исследуемая система	$T_g$ , °C, определённая методом ДМА	$T_g$ , °C, определённая методом консистометра Хепплера
Без модификатора	150	166
5 м.ч. ПСФ	174	173
10 м.ч. ПСФ	178	180
20 м.ч. ПСФ	170	186
5 м.ч. ПЭСФ	175	171
10 м.ч. ПЭСФ	176	181
20 м.ч. ПЭСФ	174	185
5 м.ч. ПЭИ	156	166
10 м.ч. ПЭИ	163	199
20 м.ч. ПЭИ	185	187
5 м.ч. ПК	161	158
10 м.ч. ПК	162	163
20 м.ч. ПК	160	155
2,5 м.ч. ПЭИ 7,5 м.ч. ПК	150	175
5 м.ч. ПЭИ 5 м.ч. ПК	183	166
7,5 м.ч. ПЭИ 2,5 м.ч. ПК	120	161
2,5 м.ч. ПСФ 7,5 м.ч. ПЭСФ	167	186
5 м.ч. ПСФ 5 м.ч. ПЭСФ	163	189
7,5 м.ч. ПСФ 2,5 м.ч. ПЭСФ	164	179

Повышение ударной прочности и трещиностойкости эпоксидных олигомеров может происходить по механизму кавитации, пластического сдвигового течения, изменения пути трещины и остановки трещины [120]. На микрофотографиях модифицированного полимера видны сферические полости, поверхность раздела достаточно развитая и как бы ступенчатая.

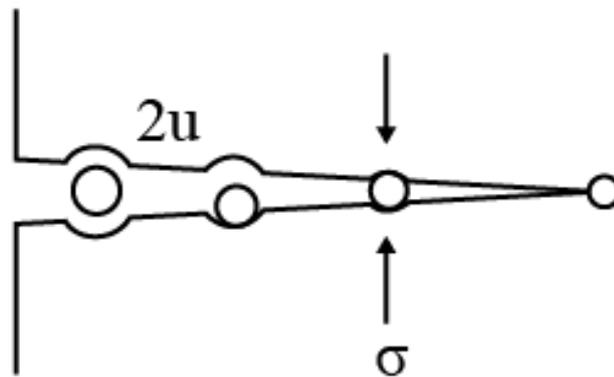


Рис. 3.3.7. Схема разрушения модифицированного эпоксидного полимера [122]

Такая поверхность разрушения позволяет предположить, что механизм разрушения включает отрыв сферических частиц модификатора от эпоксидного полимера. Поверхность, имеющая уступы, может образовываться по механизму отклонения трещины и фрикционной блокировки [121].

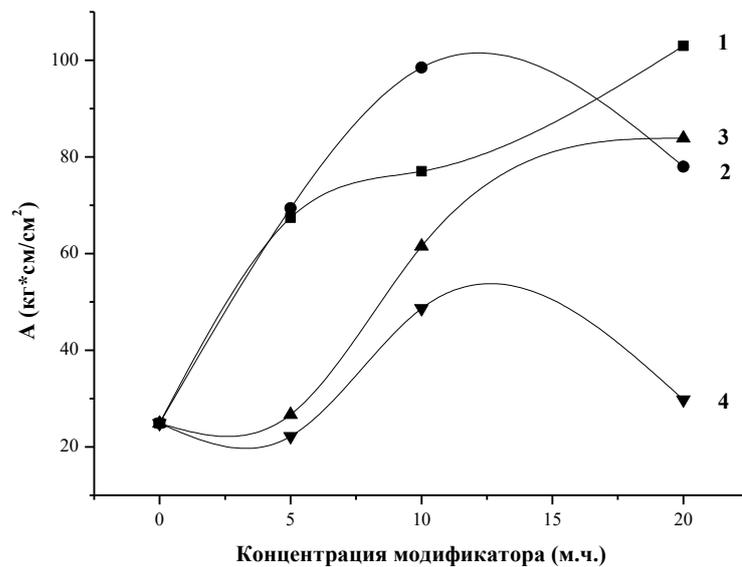


Рис. 3.3.8. График зависимости ударной вязкости от концентрации модификатора ПСФ (1), ПЭСФ (2), ПЭИ (3), ПК (4). Режим отверждения 180 °С 8 ч

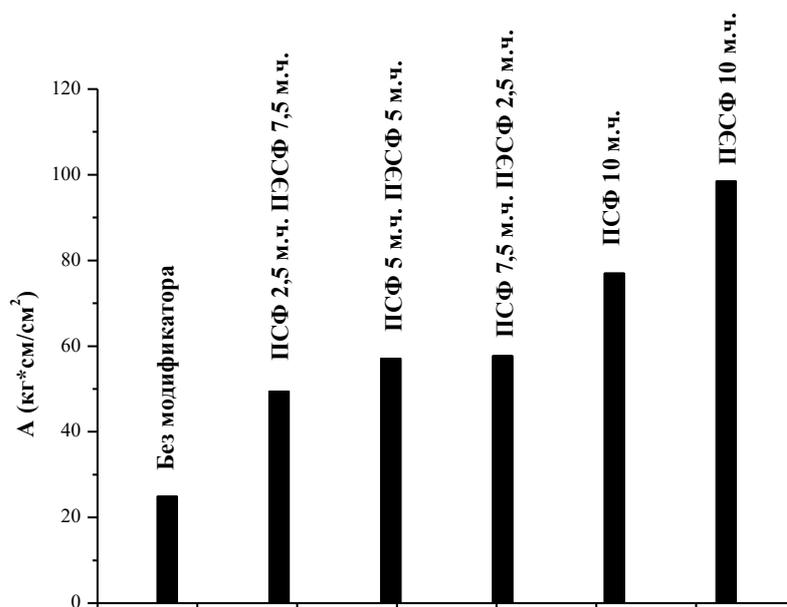


Рис. 3.3.9. Гистограмма ударной вязкости для немодифицированной композиции и композиции, модифицированной смесью полимеров ПСФ и ПЭСФ

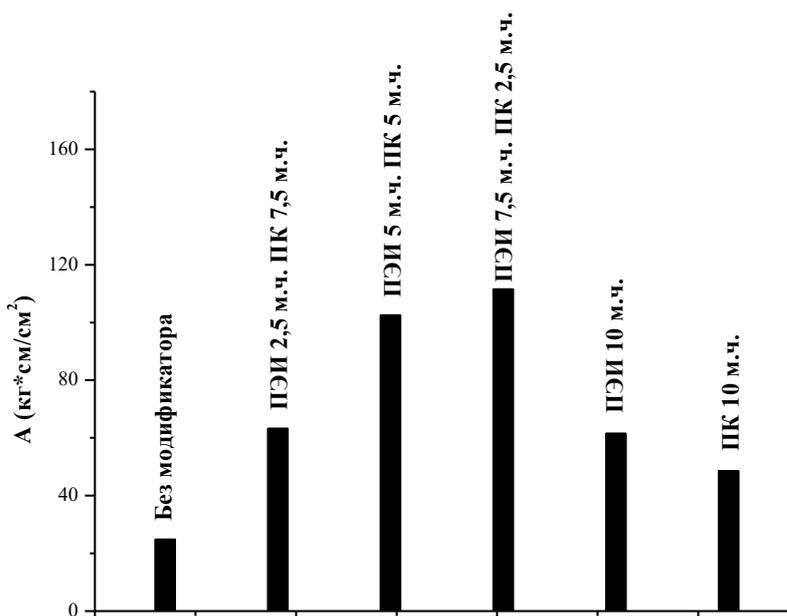


Рис. 3.3.10. Гистограмма ударной вязкости для немодифицированной композиции и композиции, модифицированной смесью полимеров ПК и ПЭИ

На рис. 3.3.8-3.3.10 представлена зависимость ударной вязкости исследуемого связующего от содержания термопластичных модификаторов. Для композиций, модифицированных ПСФ и ПЭИ, наблюдается увеличение ударной вязкости в ~5 раз. Использование в качестве модификатора ПЭСФ привело к росту ударной вязкости в ~4 раза, ПК – в 2 раза. Использование смеси модификаторов ПЭИ-ПК привело к росту исследуемого параметра в ~5 раз. При совместном введении ПСФ и ПЭСФ наблюдается увеличение ударной вязкости в ~3 раза.

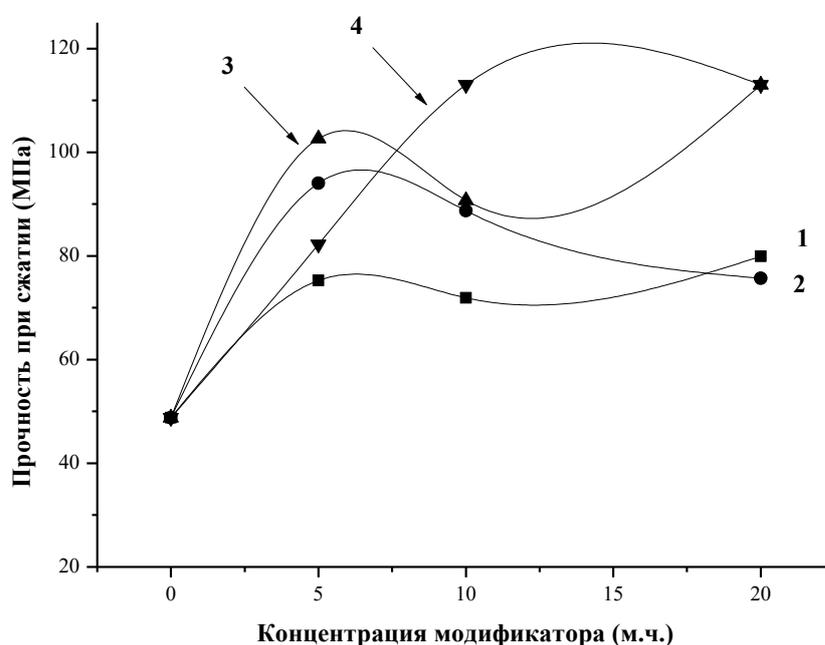


Рис.3.3.11. График зависимости прочности при сжатии от концентрации модификатора ПСФ (1), ПЭСФ (2), ПЭИ (3), ПК (4)

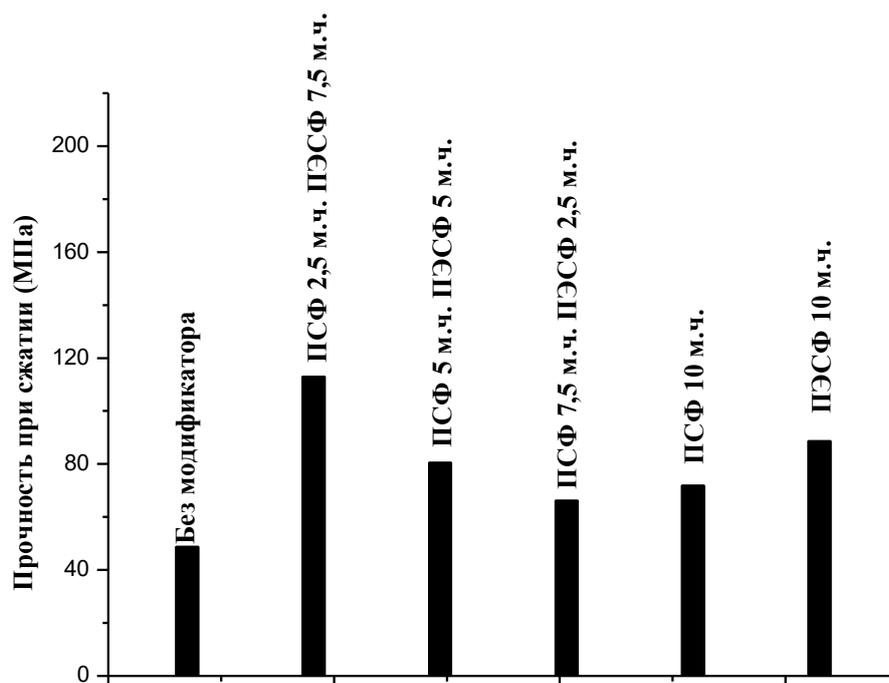


Рис. 3.3.12. Гистограмма прочности при сжатии для немодифицированной композиции и композиции, модифицированной смесью полимеров ПСФ и ПЭСФ

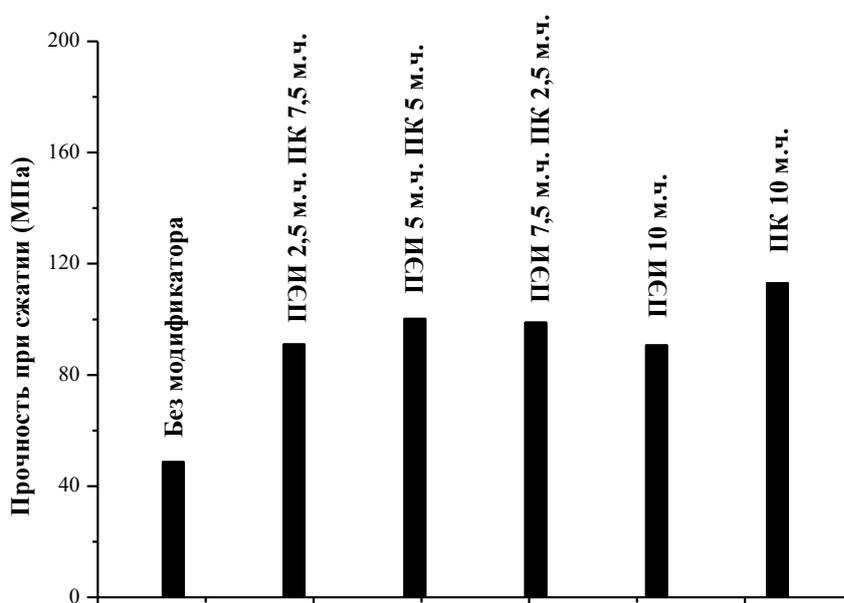


Рис. 3.3.13. Гистограмма прочности при сжатии для немодифицированной композиции и композиции, модифицированной смесью полимеров ПЭИ и ПК

Как видно из графиков (рис. 3.3.11-3.3.13), прочность при сжатии монотонно повышается с ростом концентрации модификатора, причем это происходит примерно одинаково для пар ПСФ-ПЭСФ и ПЭИ-ПК. Значение прочности при сжатии образцов, модифицированных ПЭИ, ПК выше в ~2 раза, образцов, модифицированных ПСФ, ПЭСФ – в ~1,5 раза.

Модифицирование смесями также привело к росту прочности при сжатии примерно в 2 раза для образцов с ПЭИ и ПК, и в 2,5 раза для образцов с ПСФ и ПЭСФ. Это можно объяснить тем, что прочность самих термопластов выше прочности эпоксидного олигомера, поэтому их введение в любых количествах приводит к повышению прочности при сжатии.

Интересно отметить, что тенденция прироста ударной вязкости коррелирует с изменением размеров частиц фазы термопласта (рис. 3.3.14-3.3.15).

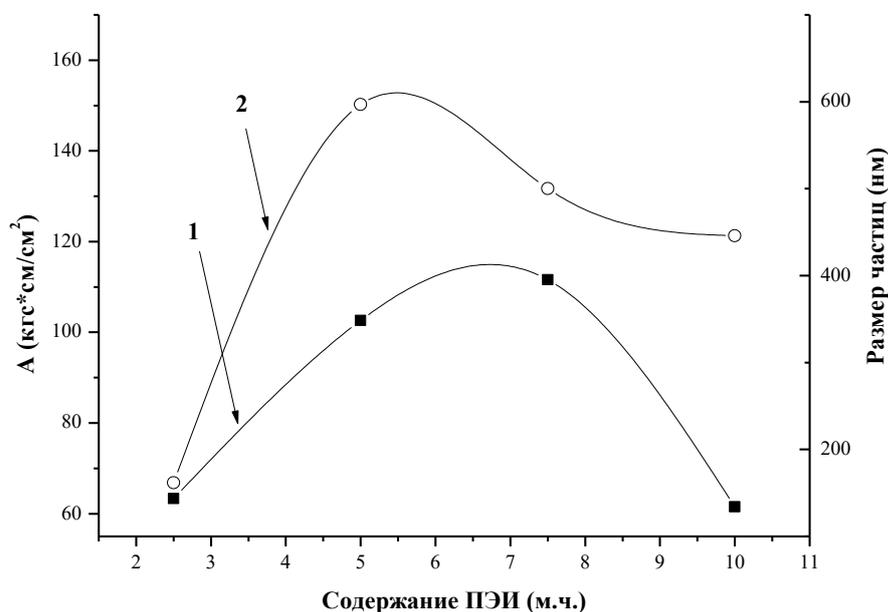


Рис. 3.3.14. Зависимость ударной вязкости (1) и размеров частиц (2) от концентрации модификатора ПЭИ

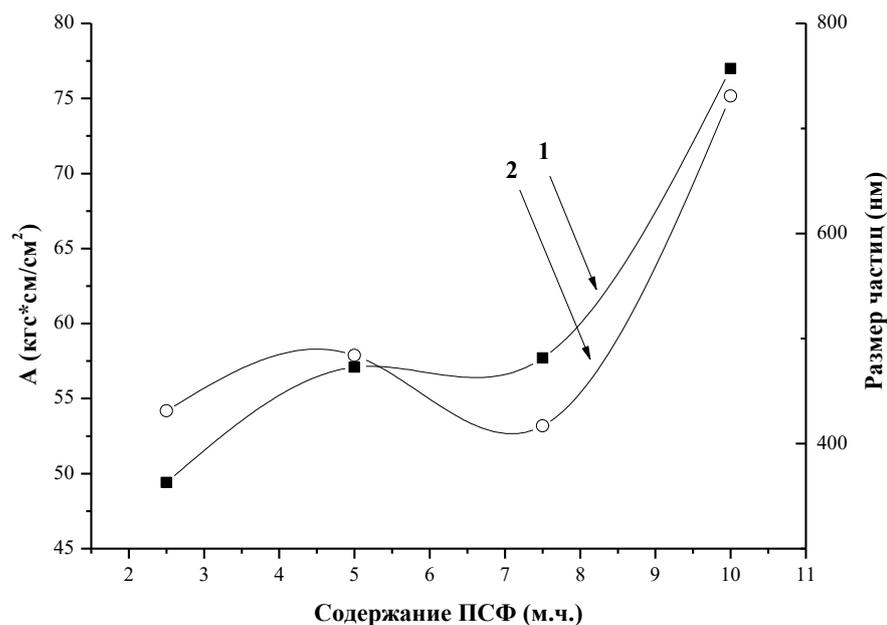


Рис. 3.3.15. Зависимость ударной вязкости (1) и размеров частиц (2) от концентрации модификатора ПСФ (б)

В работе [122] указывается, что ударная вязкость модифицированных эпоксиполимеров зависит от размеров частиц второй фазы. Размер частиц второй фазы должен быть не менее 1 мкм, чтобы ударная вязкость возросла. При одинаковом размере частиц ударная вязкость несколько возрастала с увеличением молекулярной массы модификатора, что авторы объясняют изменением механизма диссипации энергии. Более высокая молекулярная масса ускоряет фазовое разделение, а фазовое разделение, в свою очередь, обычно приводит к повышению ударной вязкости.

Для повышения эффективности в исследуемое связующее добавляли два термопластичных модификатора, чтобы изменить условия фазового разделения. Как видно из рис. 3.3.10, добавление в композицию, модифицированную полиэфиримидом поликарбоната приводит к увеличению ударной вязкости материала.

Размер частиц дисперсной фазы определяется особенностями процесса отверждения и соотношением между временем фазового разделения,

гелеобразования и, возможно, стеклования, а также совместимостью неотвержденной смолы и модификатора.

На рис. 3.3.16 представлена зависимость логарифма вязкости в процессе отверждения композиции, содержащей 5 м.ч. ПЭИ и композиции, содержащей 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК.

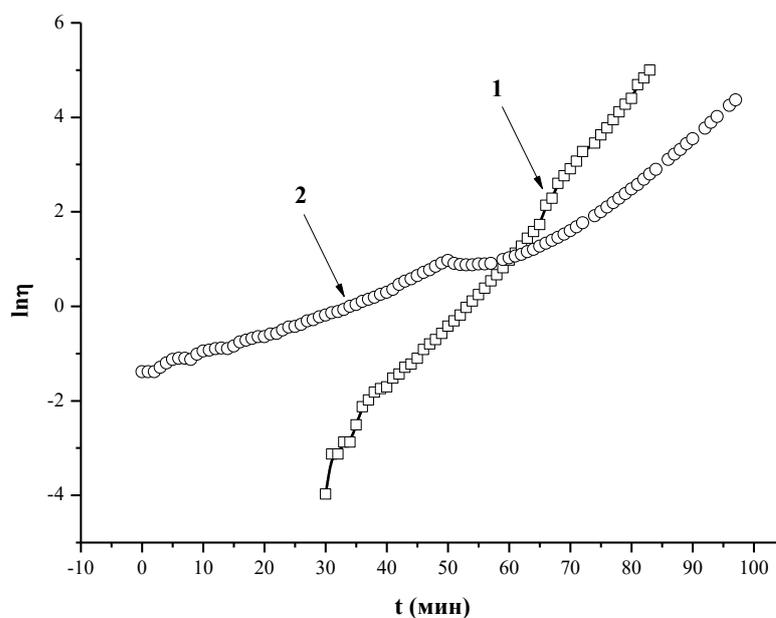


Рис. 3.3.16. Зависимость вязкости от времени отверждения композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ (1) и композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (2)

Как видно из рис. 3.3.16, введение поликарбоната увеличивает начальную вязкость, снижает скорость нарастания вязкости, кроме того, падение вязкости, соответствующее фазовому разделению наступает раньше и более заметно выражено. Размер частиц дисперсной фазы при добавлении 5 м.ч. поликарбоната к системе, содержащей 5 м.ч. ПЭИ, увеличивается от 450 до 580 мкм. Ударная вязкость образца, модифицированного смесью термопластов, возрастает в 5 раз по сравнению с системой, модифицированной таким же количеством ПЭИ или ПК.

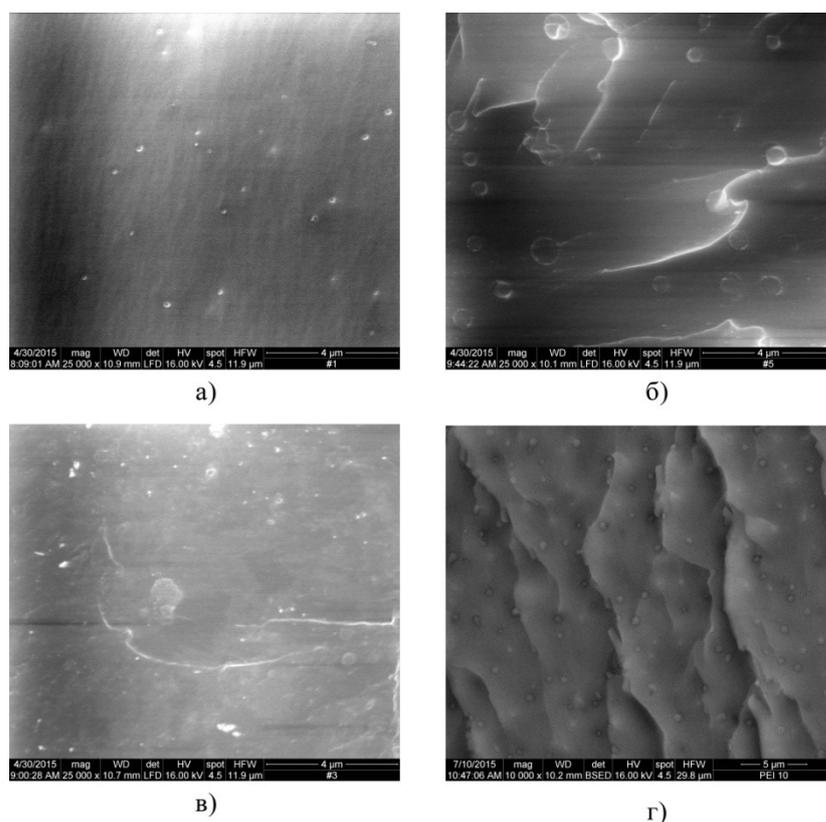


Рис. 3.3.17. Микрофотографии связующего ЭД-20 + ДАДФС, содержащего 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК (а), 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (б), 7,5 м.ч. ПЭИ и 2,5 м.ч. ПК (в), 10 м.ч. ПЭИ (г)

На рис. 3.3.17 представлены микрофотографии эпоксидного полимера с разным соотношением введенных ПЭИ и ПК. Как видно из рисунков, увеличение содержания поликарбоната приводит к увеличению размеров фазы полиэфиримида, вероятно, введение поликарбоната, который совместим с эпоксидным полимером, способствует фазовому разделению ПЭИ и эпоксидного полимера.

Таким образом, показано, что введение смеси термопластов в эпоксидный олигомер приводит к существенному улучшению ударной вязкости связующего, что можно объяснить изменением условий образования второй фазы, что приводит к увеличению размеров частиц второй фазы.

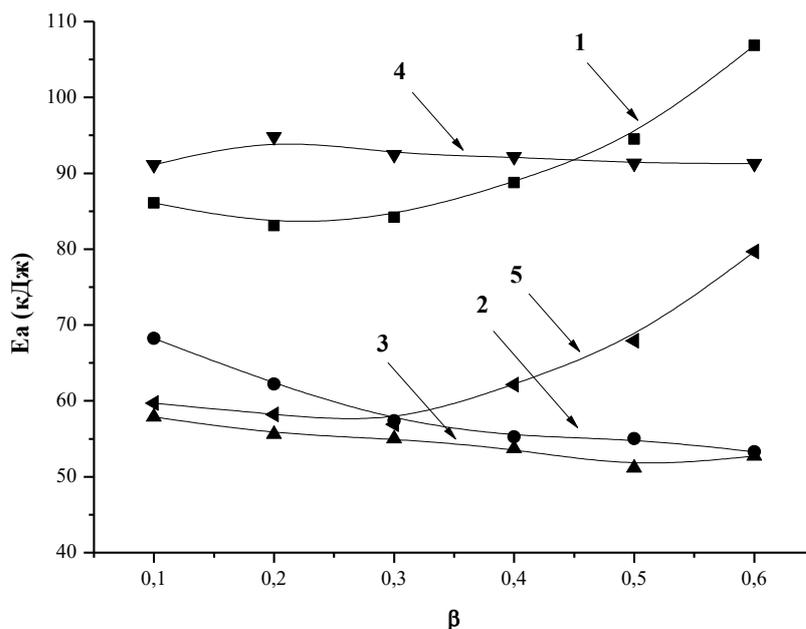


Рис. 3.3.18. Зависимость энергии активации от степени конверсии для немодифицированной системы (1), системы, содержащей 10 м.ч. ПЭИ (2), 20 м.ч. ПЭИ (3), 10 м.ч. ПК (4), 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (5)

Как видно из рис. 3.3.18, значения энергии активации, рассчитанные данным методом имеют более высокие значения и согласуются с данными, полученными вискозиметрическим методом.

По данным таблицы 3.3.9 видно, что степень конверсии в момент гелеобразования при введении одного модификатора существенно возрастает и практически не зависит от типа термопласта и его количества. Однако, при введении смеси ПЭИ и ПК наблюдается не такой существенный рост  $\beta$  в момент гелеобразования.

Таблица 3.3.9. Значения степеней конверсии в момент фазового разделения и момент гелеобразования для различных систем при T=172 °C

Исследуемая система	$\beta$	$\beta$ в момент фазового разделения	$\beta$ в момент гелеобразования
Без модификатора	0,36	-	0,36
ПЭИ 10 м.ч.	0,80	0,46	0,80
ПЭИ 20 м.ч.	0,78	0,41	0,78
ПК 10 м.ч.	0,76	-	0,76
ПЭИ 5 м.ч. ПК 5 м.ч.	0,54	-	0,54

Исходя из полученных данных видно, для расчёта энергии активации процесса отверждения лучше подходит кинетическое уравнение второго порядка, так как оно учитывает влияние степени конверсии на константу скорости реакции.

### 3.4. Адгезионная прочность системы

Прочность сцепления волокон с полимерной матрицей во многом определяет прочностные характеристики будущих волокнистых полимерных композитов. В связи с этим, изучение адгезии связующего к поверхности волокна представляет собой важный этап разработки композиционных материалов.

В данной работе была оценена адгезия связующего к стали марки «сталь 3». Оценить адгезию связующего непосредственно к стеклу довольно затруднительно, поскольку стекло – хрупкий материал, который разрушается ранее, чем произойдёт разрыв клеевого слоя. Однако, в литературе [123]

было показано, что поверхностная энергия стали близка к поверхностной энергии стекла, поэтому оценка адгезии связующего к стали имеет смысл.

Оценка величины адгезионной прочности проводилась различными методами. Наиболее распространёнными испытаниями для определения адгезионной прочности являются испытания на сдвиг и на равномерный отрыв. Как было выявлено в ходе работы, модификация эпоксидного олигомера термопластами приводит к росту адгезионной прочности (рис. 3.4.1-3.4.5).

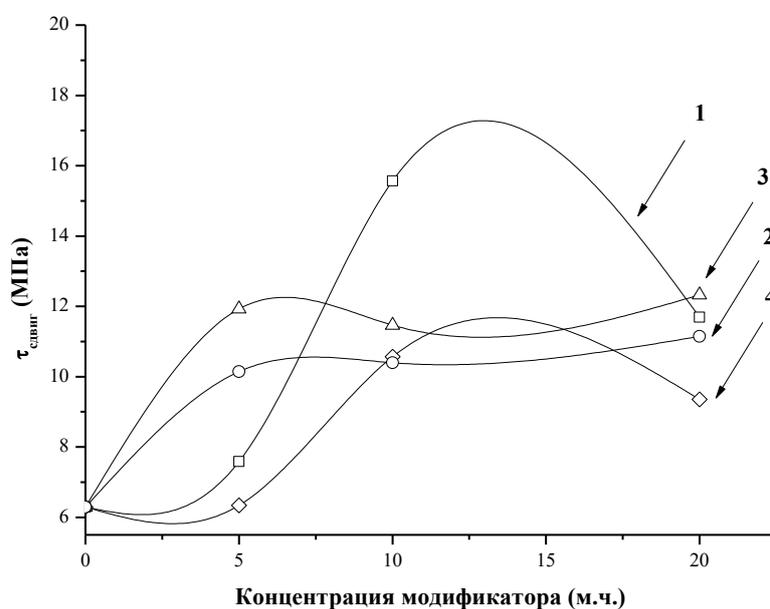


Рис. 3.4.1. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от концентрации модификатора ПСФ (1), ПЭСФ (2), ПЭИ (3), ПК (4)

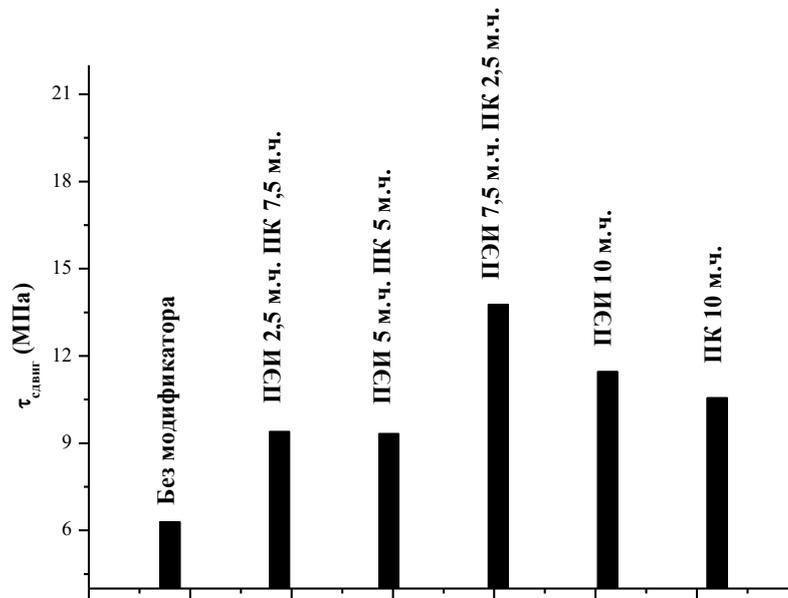


Рис. 3.4.2. Номограмма адгезионной прочности при сдвиге для образцов, модифицированных ПЭИ и ПК

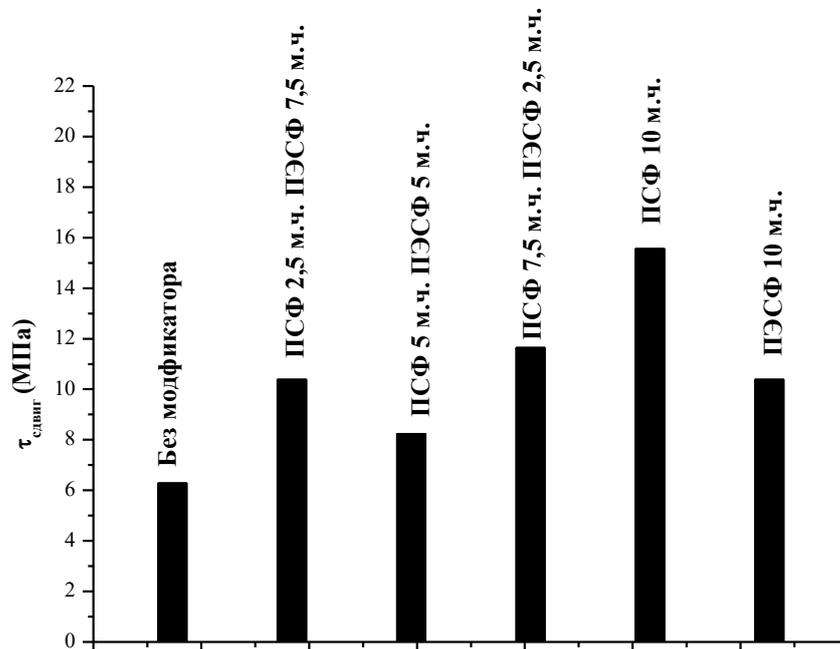


Рис. 3.4.3. Номограмма адгезионной прочности при сдвиге для образцов, модифицированных ПСФ и ПЭСФ

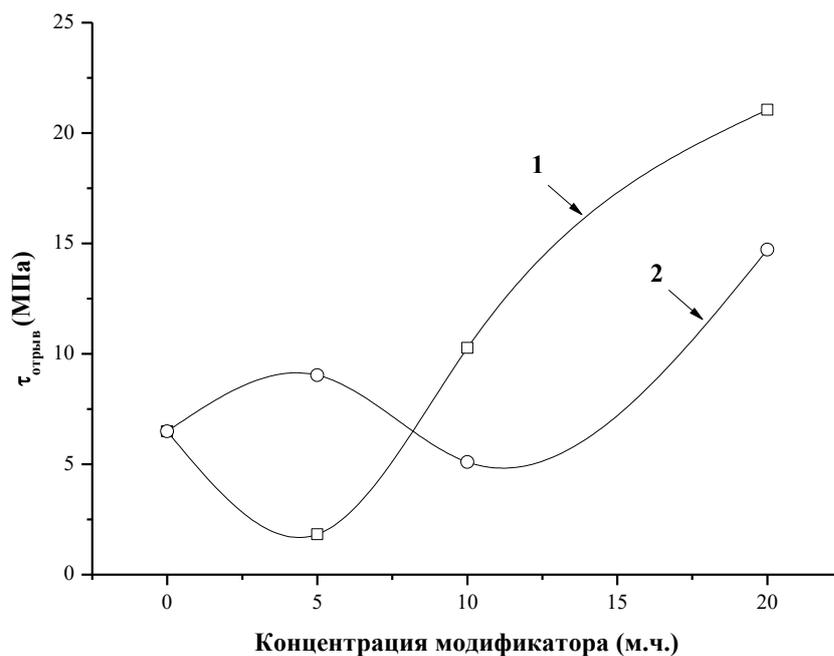


Рис. 3.4.4. Зависимость адгезионной прочности при равномерном отрыве от концентрации модификатора ПЭИ (1), ПК (2)

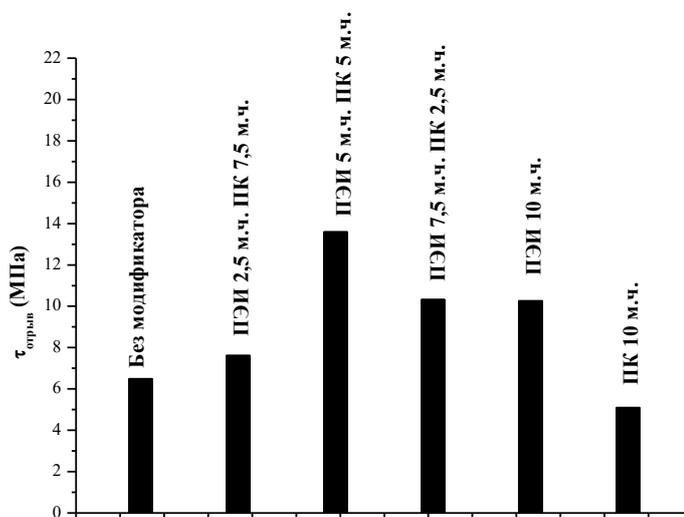


Рис. 3.4.5. Номограмма адгезионной прочности при равномерном отрыве для различных образцов, модифицированных ПЭИ и ПК

Как видно из графика (рис. 3.4.1), сдвиговая адгезионная прочность монотонно возрастает с увеличением концентрации модификатора в 1,5-2

раза. Для систем, модифицированных 10 м.ч. ПСФ наблюдается прирост сдвиговой адгезионной прочности в 2,5 раза. Однако, с ростом концентрации ПСФ адгезионная прочность данных образцов падает.

При использовании смеси модификаторов ПЭИ и ПК (рис. 3.4.2) сдвиговая адгезионная прочность возрастает с увеличением концентрации ПЭИ в смеси. Для системы, содержащей 7,5 м.ч. ПЭИ и 2,5 м.ч. ПК наблюдается максимальное значение сдвиговой адгезионной прочности (~ в 2,25 раза) по сравнению с немодифицированной композицией. Это также превосходит значения сдвиговой адгезионной прочности при использовании 10 м.ч. ПЭИ, 10 м.ч. ПК.

Для систем, модифицированных смесью ПСФ и ПЭСФ (рис. 3.4.3) сдвиговая адгезионная прочность возрастает ~ в 2 раза с ростом концентрации одного из термопластов (системы, содержащие 2,5 ПСФ и 7,5 м.ч. ПЭСФ, а также 7,5 м.ч. ПСФ и 2,5 м.ч. ПЭСФ). Одновременное введение 5 м.ч. ПСФ и 5 м.ч. ПЭСФ не привело к существенному росту исследуемого параметра. Здесь следует отметить, что при различных соотношениях двух модификаторов, не удалось достигнуть значений адгезионной прочности, наблюдаемых у смесей, содержащих 10 м.ч. одного модификатора (ПСФ или ПЭСФ).

При рассмотрении адгезионной прочности при равномерном отрыве (рис. 3.4.4), видно, что при использовании только одного модификатора значения исследуемого параметра вначале снижаются, но с увеличением концентрации термопласта возрастают ~ в 3 раза. Для образцов, модифицированных смесью термопластов ПЭИ и ПК (рис. 3.4.5), также наблюдается падение адгезионной прочности при равномерном отрыве с ростом концентрации ПЭИ. Вероятно, дальнейшее увеличение содержания этого термопласта в смеси приведёт к росту исследуемого параметра, как это было показано на рис. 3.4.4. Здесь также следует отметить, что одновременно введение 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК привело к повышению адгезионной прочности при равномерном отрыве ~ в 2,5 раза.

Для объяснения различий прироста адгезионной прочности в испытаниях на сдвиг и на равномерный отрыв рассмотрим механизмы разрушения клеевых соединений в этих случаях.

Стыковое адгезионное соединение схематически представлено на рисунке 3.4.6.

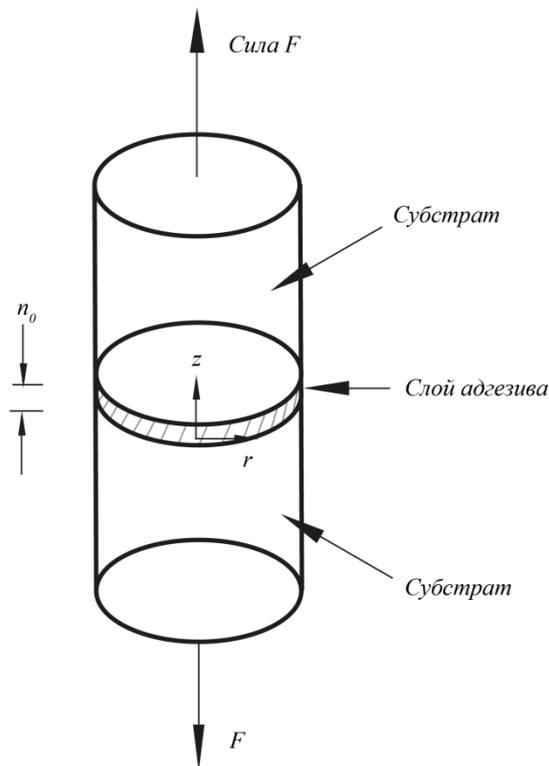


Рис. 3.4.6. Схема осевого нагружения стыкового адгезионного соединения

Данный тип соединений характеризуется тем, что приложенная нормальная деформация  $\varepsilon_z$ , как и растягивающее напряжение  $\sigma_z$ , одинаковы по всем направлениям слоя адгезива. Однако, такая ситуация возможна лишь в том случае, если ни адгезив, ни субстраты не подвергаются деформации в поперечном направлении или деформируются в равной степени под действием приложенных нормальных напряжений  $\sigma_0$  (т.е. у обоих материалов отношение коэффициента Пуассона и модуля Юнга  $\nu/E$  имеют одинаковые значения). Так как данное условие почти невыполнимо, то степень

поперечной (пуассоновой) деформации для элементов системы различна. Как правило, отношение  $\nu/E$  больше для адгезива, чем у субстрата. Однако, принимая во внимание, что межфазная поверхность остаётся не затронутой деформацией, можно сделать вывод, что область адгезива, примыкающая к границе раздела фаз, ограничена более жёсткими субстратами. Это обстоятельство обуславливает сложный характер распределения напряжений в слое адгезива.

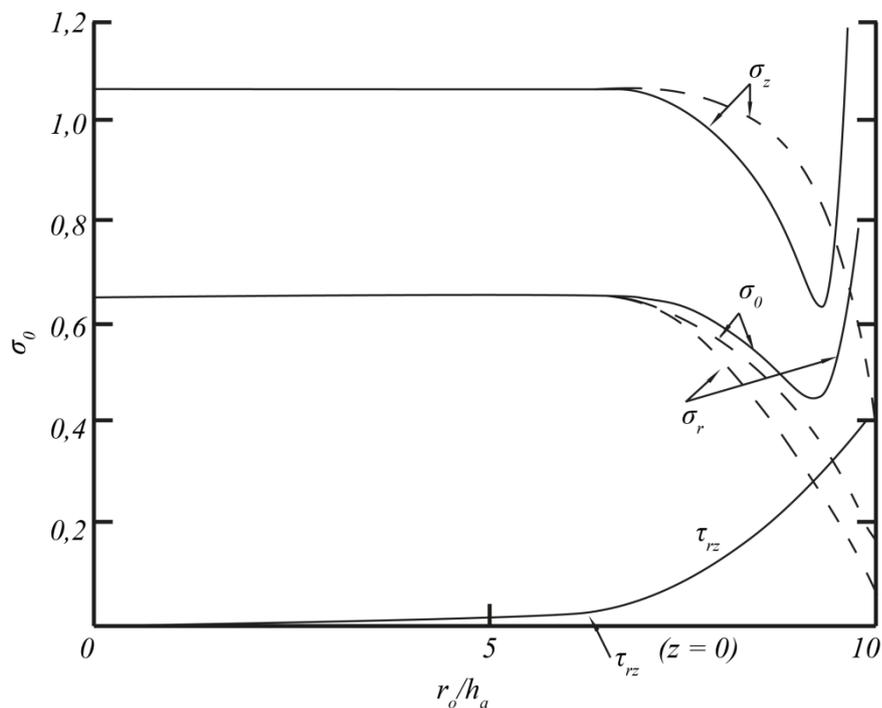


Рис. 3.4.7. Распределение напряжений  $\sigma_0$  в полученных с помощью слоя эпоксидного модифицированного адгезива ( $E_a = 2,5$  ГПа,  $\nu_a = 0,4$ ) толщиной  $h_a$  стыковых адгезионных соединениях расплава алюминия ( $E_s = 69$  ГПа) радиусом  $r_0$  и 20-кратным отношением сторон при их осевом растяжении: сплошные линии - межфазная поверхность ( $z = \pm 0,5h_a$ ), пунктир – срединная плоскость ( $z = 0$ ). Индексы а и s относятся соответственно к адгезиву и субстрату

Чтобы проанализировать распределение напряжений в стыковых соединениях, которые подвергаются растяжению, используем метод конечных элементов в его упругой постановке. Рассматривая результаты (рис. 3.4.7), можно сделать вывод, что в слое адгезива присутствуют два различных участка.

Первый участок в центральной части слоя адгезива. Для него характерно, что растягивающие напряжения однородны, а сдвиговые напряжения  $\tau_{rz}$  равны нулю. Таким образом, центральная область слоя адгезива при стыковом соединении, в случае его осевого нагружения, подвергается действию растягивающих напряжений в трёх направлениях. Стоит отметить, что для случаев, когда адгезив эластомерный с  $\nu_a \approx 0,5$  и используется для соединения довольно жёстких субстратов (т.е.  $E_S \gg E_a$ ), имеем:

$$\sigma_r = \sigma_\theta = \sigma_z$$

Получается, что на эластомерный адгезив действуют объёмные растягивающие напряжения в центральной части соединения.

Второй участок у краёв соединения. Здесь имеется область, где действуют сдвиговые напряжения  $\tau_{rz}$ , величина которых, так же как и величина растягивающих напряжений, неодинакова по всему объёму слоя адгезива. По этой причине  $\tau_{rz}$  зависит от радиуса соединения. Величина растягивающих напряжений уменьшается вдоль срединной плоскости адгезива, достигая при этом низких значений на свободной поверхности. Величина сдвиговых напряжений вдоль срединной плоскости всегда равна нулю. Однако, по краям соединения и на межфазной поверхности имеются значительные концентрации напряжений [124].

Что касается нахлесточных одинарных адгезионных соединений, то в наиболее простых исследованиях адгезив рассматривается как линейно-упругое твёрдое тело, подвергнутое чисто сдвиговым деформациям, что иллюстрирует рисунок 3.4.8.

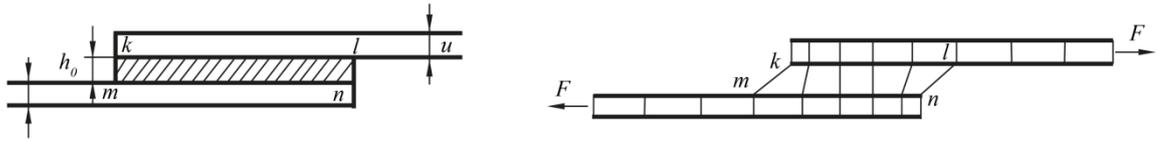


Рис. 3.4.8. Схемы ненагруженного (слева) и растягиваемых (справа) одинарных нахлесточных соединений

Действительное распределение напряжений тут гораздо сложнее.

Во-первых, при переходе из верхней пластинки в адгезив и из адгезива в нижнюю пластинку линии силы должны резко менять направление. Поэтому около точек  $k$ ,  $l$ ,  $m$  и  $n$  имеются концентрации напряжений, аналогичные тем, которые возникают у углов квадрата, вырезанного в листе или плёнке.

Во-вторых, внешние силы растягивают пластинки не одинаково по их длине, в следствии чего плёнка адгезива оказывается не только растянутой, но и скошенной. Правее точки  $l$  в верхнем члене и левее точки  $m$  - в нижнем, вся сила  $F$  действует на пластинки и их относительные деформации достаточно велики. В точках  $k$  и  $n$ , т.е. у свободных концов пластин, никакого напряжения быть не может. Стало быть, относительная деформация постепенно уменьшается от  $l$  к  $k$  и от  $m$  к  $n$ .

В-третьих, пластинки изгибаются при приложении внешней силы (рис. 3.4.9).

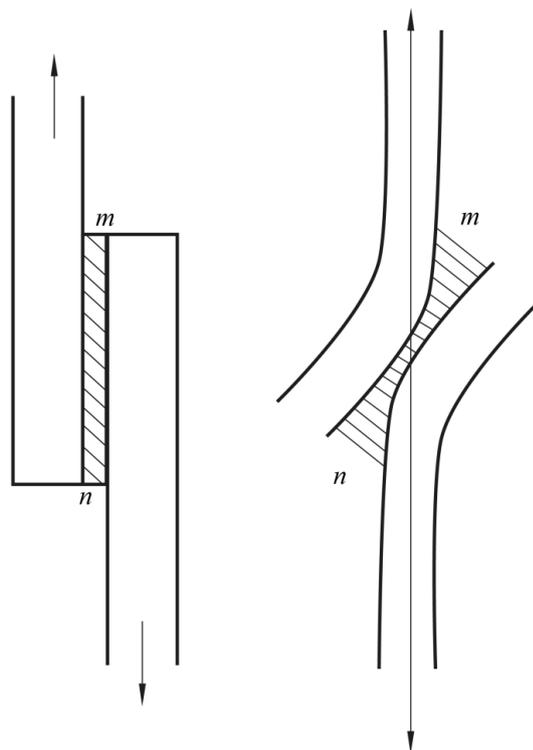


Рис. 3.4.9. Изгиб пластин при растяжении склейки внахлестку

Рассматривая левую половину рисунка 3.4.9 становится очевидно, что система подвержена силе столь малой, что деформация ещё не обнаруживается. Сила, тянущая одну из пластин вверх, действует не по той же линии, что сила, равная по величине, и тянущая другую пластинку вниз. Создаётся крутящий момент, который приводит к деформации, изображенной на правой половине рисунка; здесь обе силы действуют вдоль одной прямой, но обе пластины согнуты. Деформация пластин вызывает деформацию слоя адгезива между ними. Видно, что расстояние между субстратами около точек *m* и *n* длиннее, чем в центре адгезионной плёнки. Адгезив растянут не только в вертикальном направлении, но и деформирован в горизонтальном. Толщина слоя адгезива около концов субстрата заметно больше, чем она была до растяжения, и чем толщина средних участков после растяжения. Напряжения в адгезиве около концов плёнки сходны напряжениям, вызывающим отслаивание [103].

Также была изучена адгезионная прочность композиции методом вырыва волокна. При приложении внешней нагрузки к эластичному волокну максимальное сдвиговое напряжение развивается в точке его входа в матрицу. Так же в силу имеющихся различий коэффициентов термического расширения волокна и матрицы у поверхности раздела возникают термические напряжения, симметрично распределенные вдоль длины контакта. Реальное распределение сдвигового напряжения в образце представляет собой суперпозицию упругих и термических напряжений [125].

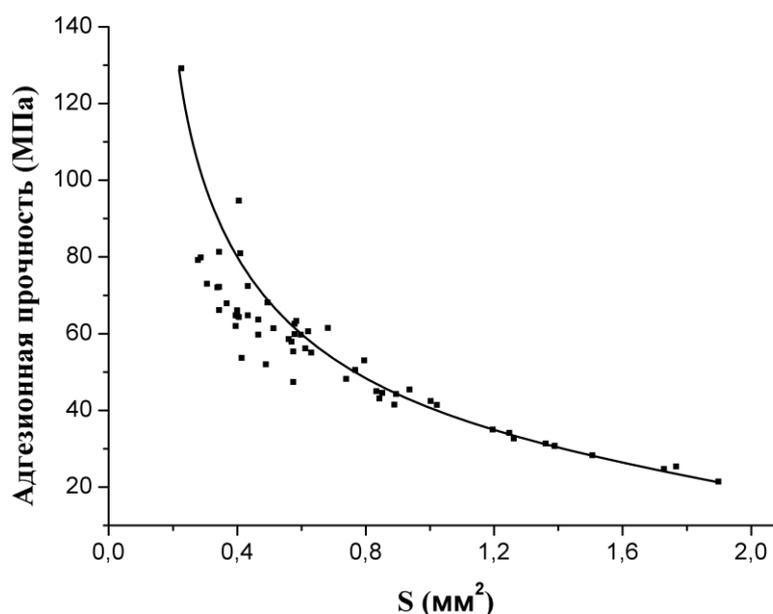


Рис. 3.4.10. График зависимости адгезионной прочности при вырыве волокна от площади поверхности контакта материала и композиции

Рисунок 3.4.10 хорошо иллюстрирует разброс значений и показывает, по какому принципу строились зависимости адгезионной прочности от площади контакта адгезив-субстрат. Ниже представлены подобные зависимости для композиций, модифицированных ПЭИ и ПК.

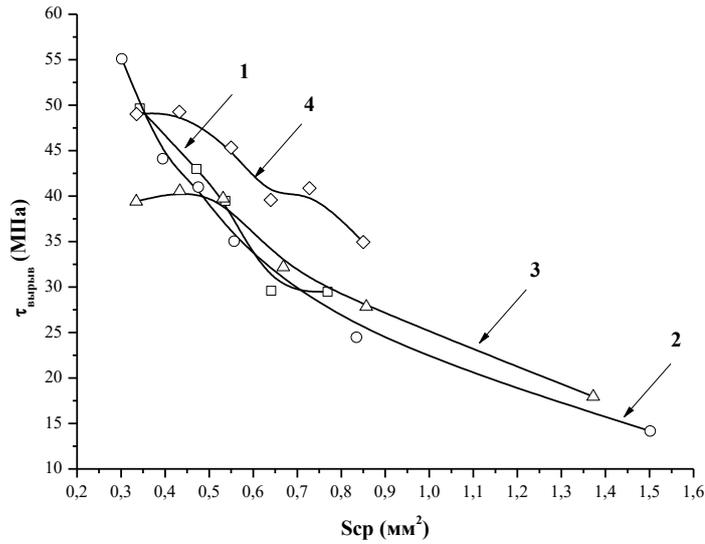


Рис. 3.4.11. График зависимости адгезионной прочности при вырыве волокна от площади поверхности контакта материала и немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ (2), 10 м.ч. ПЭИ (3), 20 м.ч. ПЭИ (4)

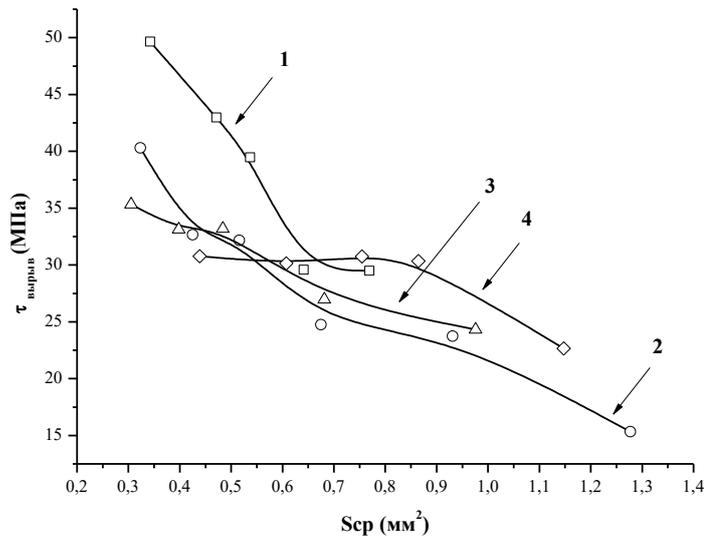


Рис. 3.4.12. График зависимости адгезионной прочности при вырыве волокна от площади поверхности контакта материала и немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 5 м.ч. ПК (2), 10 м.ч. ПК (3), 20 м.ч. ПК (4)

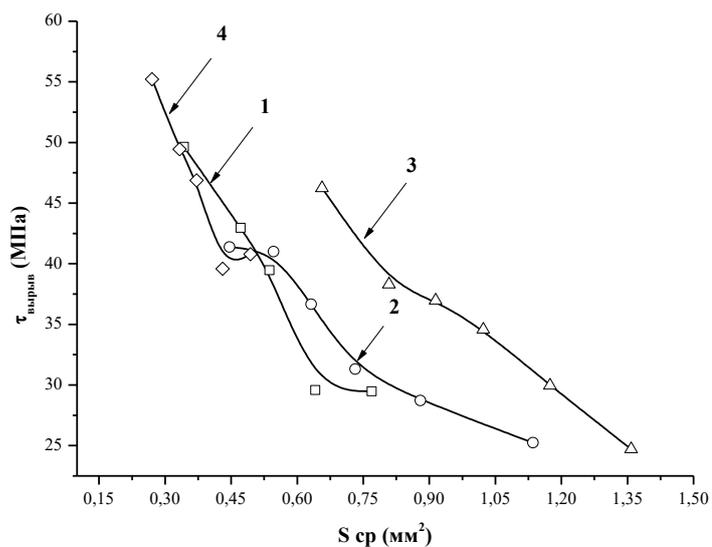


Рис. 3.4.13. График зависимости адгезионной прочности при вырыве волокна от площади поверхности контакта материала и немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 2,5 м.ч. ПЭИ 7,5 м.ч. ПК (2), 5 м.ч. ПЭИ 5 м.ч. ПК (3), 7,5 м.ч. ПЭИ 2,5 ПК (4)

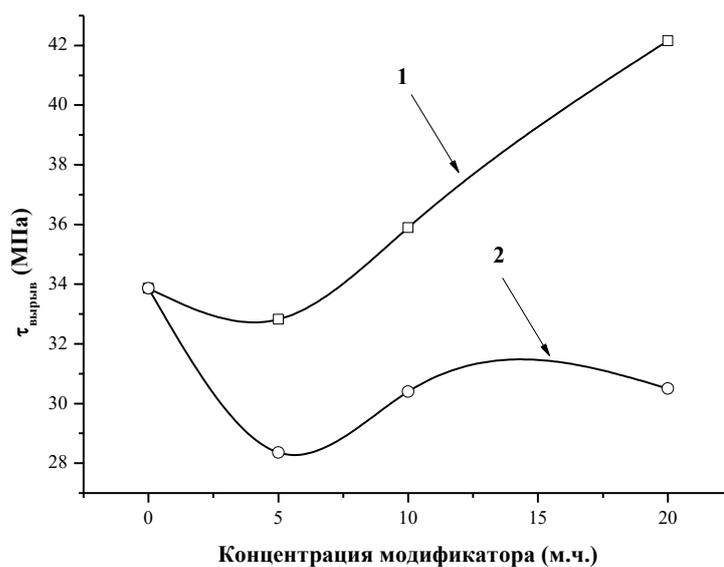


Рис. 3.4.14. График зависимости адгезионной прочности при вырыве от концентрации модификатора ПЭИ (1), ПК (2) (при площади склейки 0,6 мм<sup>2</sup>)

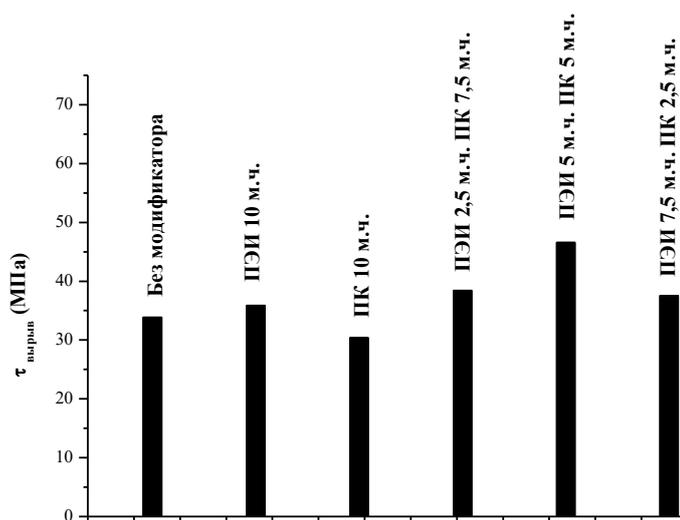


Рис. 3.4.15. Номограмма адгезионной прочности при вырыве для различных образцов (при площади склейки 0,6 мм<sup>2</sup>)

Как видно из графиков (рис. 3.4.10-3.4.15) адгезионная прочность при вырыве возрастает при увеличении содержания модификатора. Наилучшие результаты наблюдаются для композиций с 20 м.ч. ПЭИ, для композиции с ПК наблюдается монотонное снижение адгезионной прочности от содержания модификатора. Самый лучший результат показала смесь с добавлением 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК.

Падение адгезионной прочности с ростом площади контакта адгезив-субстрат объясняется масштабным фактором (увеличение вероятности появления опасного дефекта с увеличением размеров образца), неравномерным распределением сдвиговых напряжений на границе раздела волокно-смола при приложении внешней нагрузки, Остаточными температурными напряжениями при образовании соединения и при его охлаждении [123].

### **Факторы влияющие на прочность адгезионного соединения**

Тремя ключевыми факторами, влияющими на прочность клеевых соединений являются: прочность пограничного слоя адгезив-субстрат, когезионная прочность клеевого материала и остаточные напряжения.

По литературным данным определяющим фактором при равномерном отрыве является когезионная прочность материала [126]. С целью оценки когезионной прочности материала была определена прочность на растяжение отверждённых образцов (рис. 3.4.16).

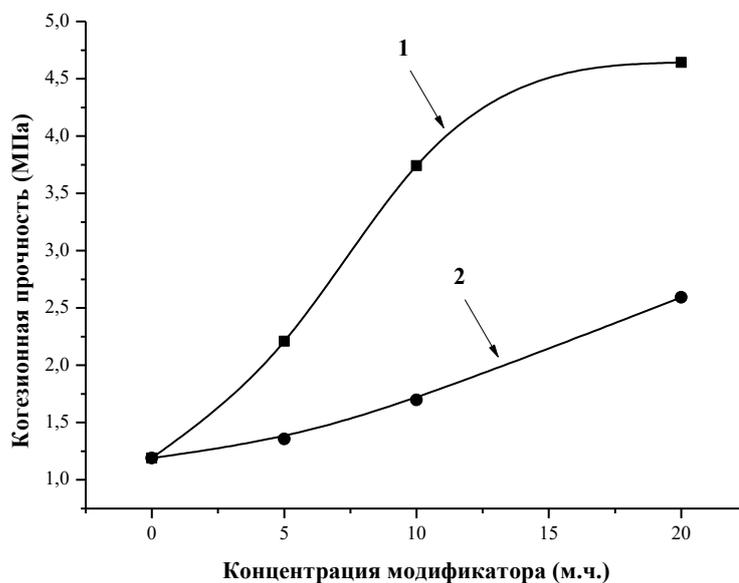


Рис. 3.4.16. График зависимости прочности при растяжении от содержания модификатора ПЭИ (1), ПК (2)

На рис. 3.4.16 представлена зависимость когезионной прочности от концентрации модификатора. С увеличением концентрации модификатора прочность при растяжении увеличивается. Лучший результат показала смесь, содержащая 20 м.ч. ПЭИ.

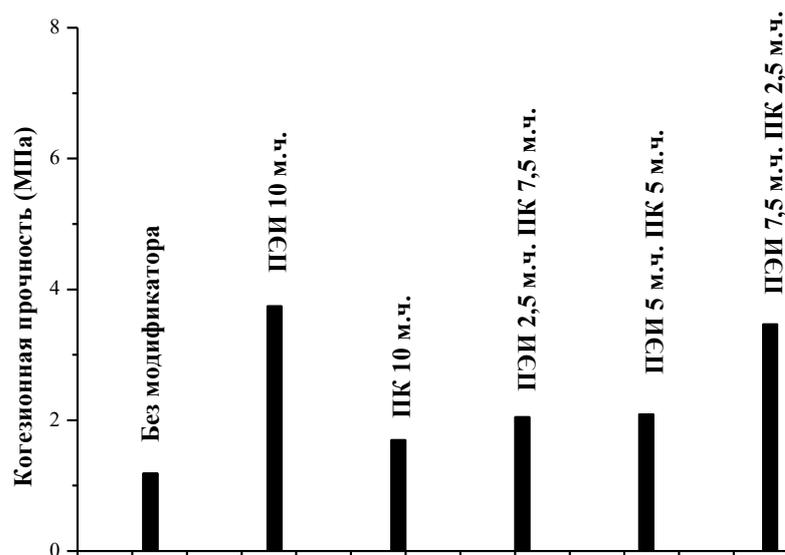


Рис. 3.4.17. Гистограмма когезионной прочности для различных образцов

Увеличение концентрации ПЭИ в смеси модификаторов приводит к повышению адгезионной прочности при использовании смесей модификаторов. Когезионная прочность образцов с содержанием 7,5 м.ч. ПЭИ 2,5 м.ч. ПК больше на 70%, чем образцов на основе немодифицированного олигомера. Изменение адгезионной прочности при равномерном отрыве коррелирует с изменением прочности при растяжении исследуемых материалов.

Адгезионные образцы характеризуются сложным напряженным состоянием при разрушении, чтобы охарактеризовать их поведение в условиях эксплуатации также были получены значения прочности при изгибе.

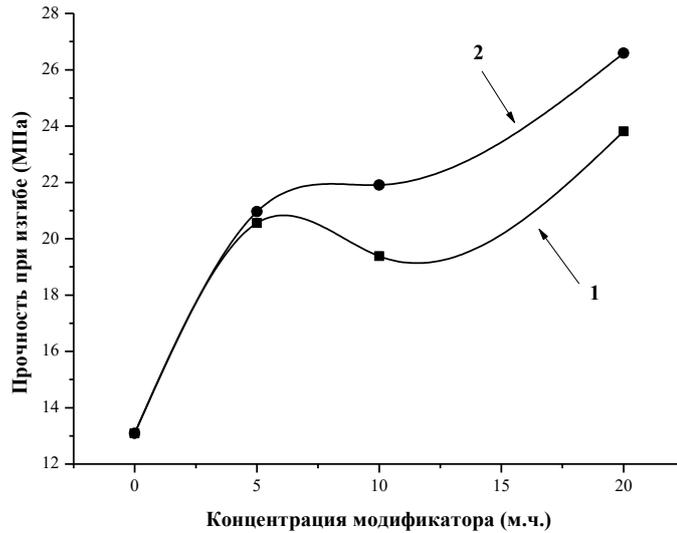


Рис. 3.4.18. График зависимости прочности при изгибе от содержания модификатора ПЭИ (1), ПК (2)

На рисунке 3.4.18 представлена зависимость прочности при изгибе исследуемых композиций. Прочность при изгибе монотонно возрастает с увеличением концентрации модификатора. Наилучшие результаты достигнуты при введении 20 м.ч. ПК. Прочность при изгибе у образцов, содержащих 20 м.ч. ПК больше на 10%, чем у образцов с 20 м.ч. ПЭИ.

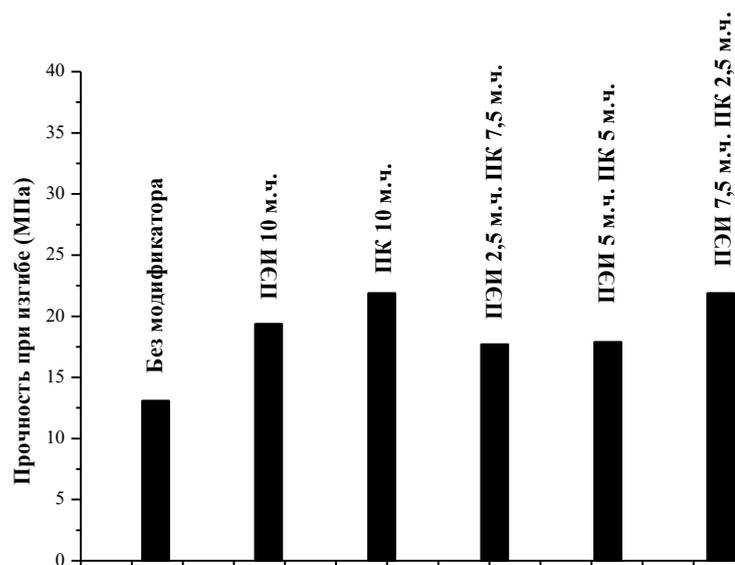


Рис. 19. Гистограмма прочности при изгибе для различных образцов

Как видно по гистограмме увеличение концентрации ПЭИ в смеси приводит к наибольшему увеличению прочности при изгибе среди смесей. Когезионная прочность образцов с содержанием 7,5 м.ч. ПЭИ 2,5 м.ч. ПК больше на 70%, чем образцов на основе немодифицированного олигомера.

Из полученных данных следует, что основной вклад в изменение прочностных характеристик вносят явления, происходящие на границе раздела фаз полимер-субстрат. Вероятно, в тонком клеевом слое присутствует меньше дефектов, что является причиной более высоких прочностных показателей.

Одним из параметров, характеризующих работу адгезии, является смачивание адгезивом субстрата. Адгезионная прочность клеевого соединения обусловлена взаимодействием на границе раздела фаз адгезионной прочностью самого клея и наличием остаточных напряжений. Теоретическая адгезионная прочность составляет  $10^4 - 10^5$  МПа, реальная прочность существенно ниже.

Было изучено влияние исследуемых модификаторов на смачивание полимером субстрата. По уравнению Дюпре-Юнга:

$$\sigma \cdot \cos\theta_s = \sigma_1 - \sigma_2$$

где  $\theta_s$  – краевой угол;  $\sigma$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  – коэффициенты поверхностного натяжения на границе раздела фаз жидкость - газ, твёрдое тело – газ, твёрдое тело – жидкость, соответственно.

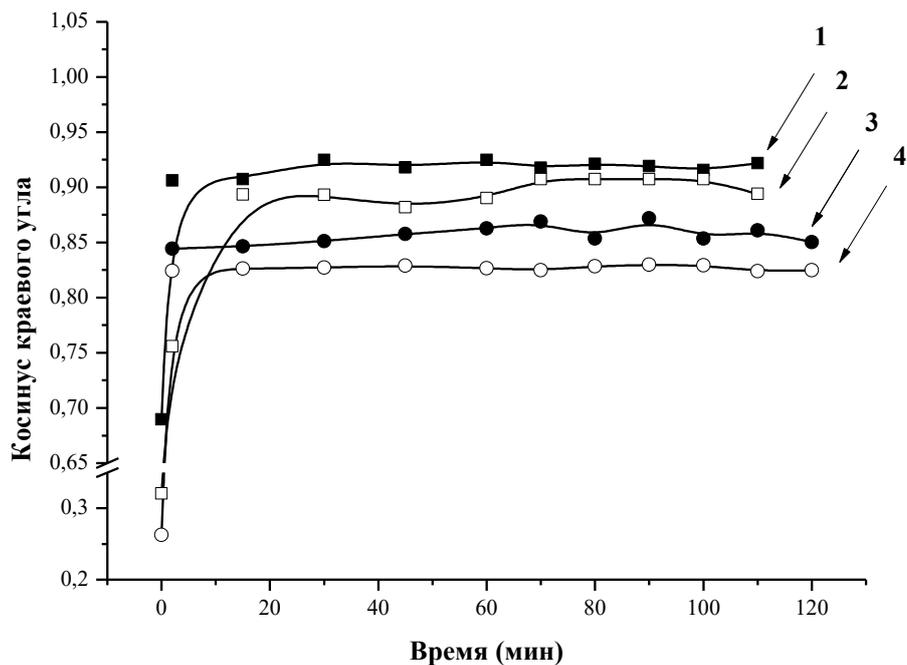


Рис. 3.4.20. График зависимости косинуса поверхностного угла от времени отверждения для немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ (2), 10 м.ч. ПЭИ (3), 20 м.ч. ПЭИ (4)

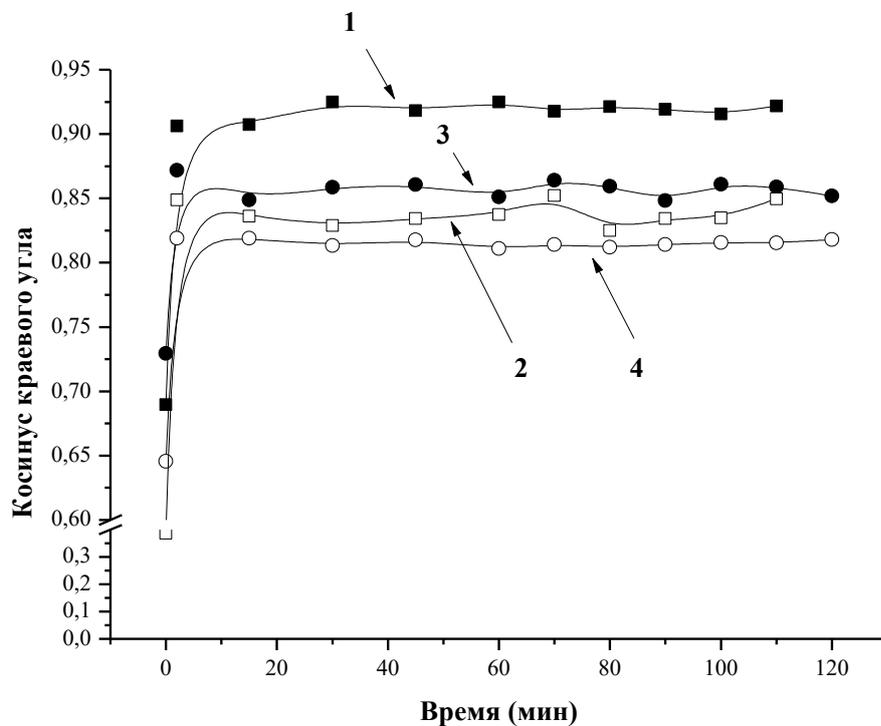


Рис. 3.4.21. График зависимости косинуса поверхностного угла от времени отверждения для немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 5 м.ч. ПК (2), 10 м.ч. ПК (3), 20 м.ч. ПК (4)

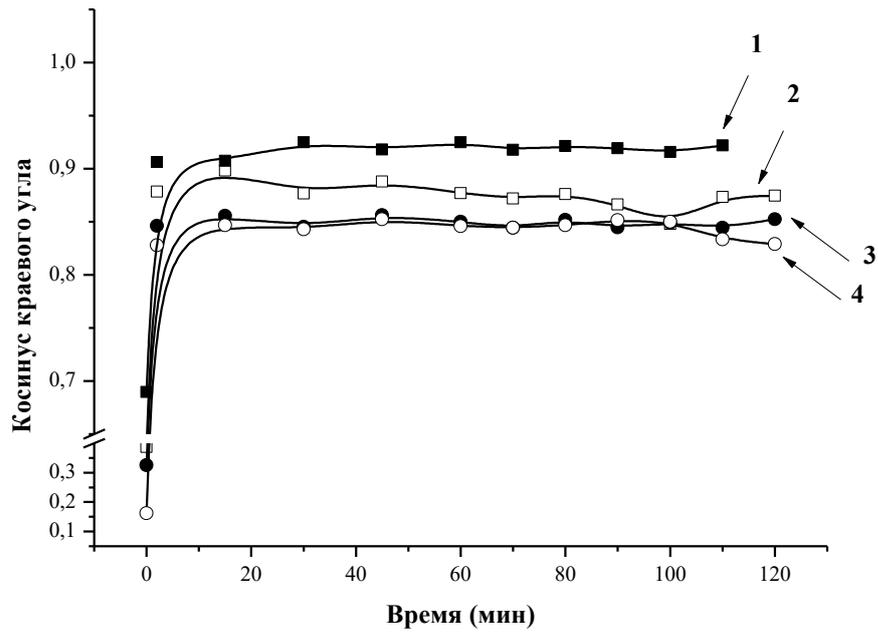


Рис. 3.4.22. График зависимости косинуса поверхностного угла от времени отверждения для немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 2,5 м.ч. ПЭИ 7,5 м.ч. ПК(2), 5 м.ч. ПЭИ 5 м.ч. ПК (3), 7,5 м.ч. ПЭИ 2,5 м.ч. ПК (4)

Как видно из рисунков (3.4.20-3.4.22), все композиции, вне зависимости от содержания термопласта, полностью смачивают металлическую подложку в процессе отверждения.

Как видно из рисунков 3.4.23-3.4.25 величина остаточных напряжений в композициях, содержащих 10 и 20 м.ч. термопласта вдвое меньше, чем в композициях с 5 м.ч. модификатора. Это согласуется с данными испытаний на сдвиг и на равномерный отрыв.

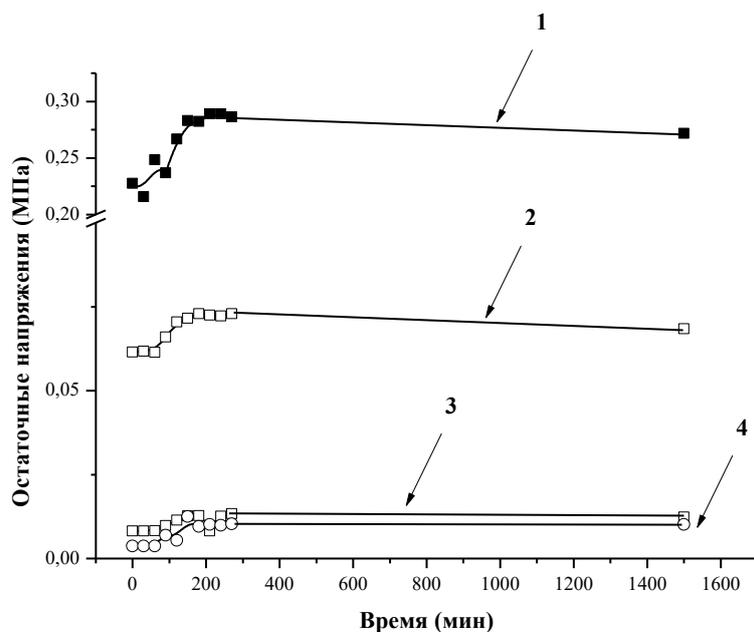


Рис. 3.4.23. График зависимости остаточных напряжений от времени отверждения для немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 5 м.ч. ПЭИ (2), 10 м.ч. ПЭИ (3), 20 м.ч. ПЭИ (4)

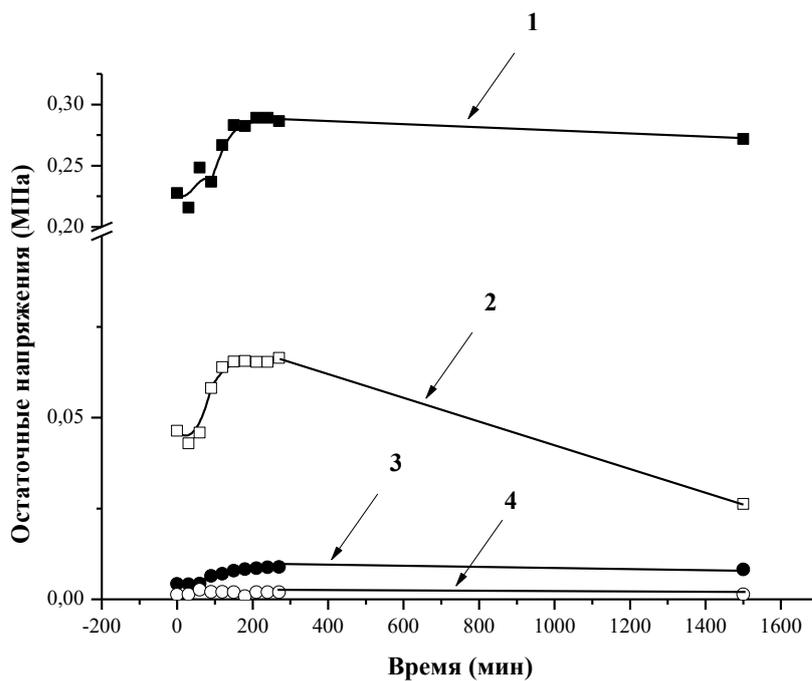


Рис. 3.4.24. График зависимости остаточных напряжений от времени отверждения для немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 5 м.ч. ПК (2), 10 м.ч. ПК (3), 20 м.ч. ПК (4)

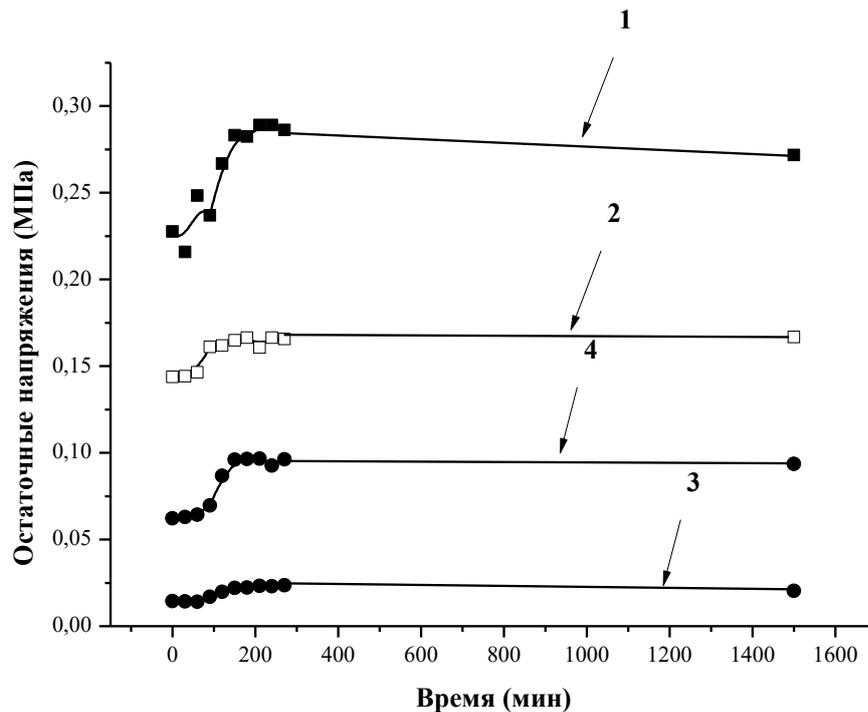


Рис. 3.4.25. График зависимости остаточных напряжений от времени отверждения для немодифицированной композиции (1), композиции, модифицированной 2,5 м.ч. ПЭИ 7,5 м.ч. ПК (2), 5 м.ч. ПЭИ 5 м.ч. ПК (3), 7,5 м.ч. ПЭИ 2,5 м.ч. ПК (4)

Таким образом показано, что введение термопластичных модификаторов приводит к снижению остаточных напряжений и повышению адгезионной прочности. Наибольшая адгезионная прочность при вырыве волокна наблюдается при использовании в качестве модификатора смеси ПЭИ и ПК в соотношении 5:5 м.ч.

В работе [6] показано, что изменение адгезионной прочности связующего, модифицированного полисульфоном, обусловлено изменением структуры межфазного слоя. На рис. 3.4.26 приведены микрофотографии адгезионного слоя после вырыва волокна для систем, содержащих 20 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК.

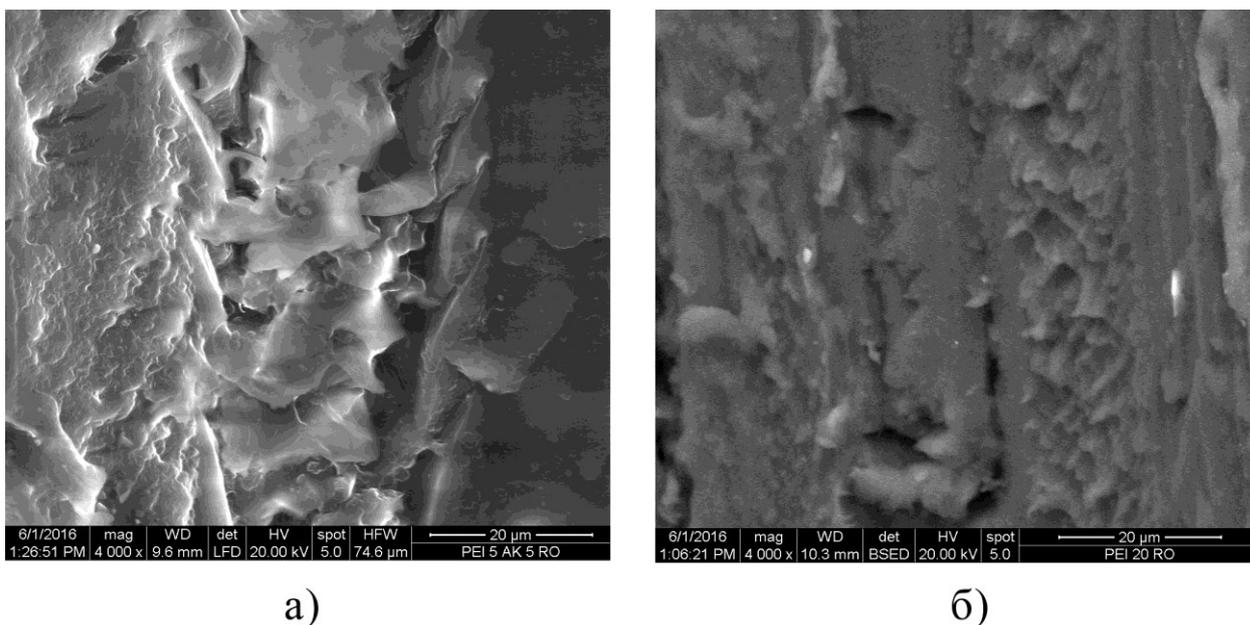


Рис. 3.4.26. Микрофотографии, сделанные в месте контакта связующего с металлической проволокой. Связующее содержит 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (а), 20 м.ч. ПЭИ (б)

Из приведенных рисунков трудно делать какие-либо выводы о строении межфазного слоя, однако, видно, что при вырыве волокна также присутствует механизм крейзообразования.

### 3.5. Композиционные материалы, модифицированные термопластами

На сегодняшний день в литературе встречается достаточно много работ [127-130], где рассмотрены стандартные физико-механические характеристики модифицированных эпоксидных олигомеров. Однако, работ, посвящённых определению межслоевой энергии разрушения (трещиностойкости) существенно меньше [131-133]. В связи с этим в ходе данной работы были проведены испытания на трещиностойкость, а также сдвиговую прочность армированных пластиков, изготовленных в лаборатории ИФХ РАН.

## Сдвиговая прочность композиционных материалов

Типичная диаграмма нагружения  $P-t$  ( $P$ -нагрузка на образец,  $t$ -время испытания) представлена на рис.3.5.1. Аналогичные диаграммы получены для образцов стеклопластиков на основе эпоксидных матриц с различным содержанием модификатора.

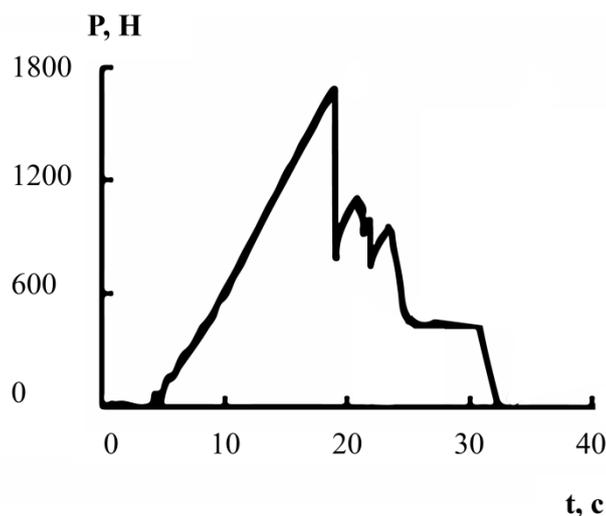


Рис.3.5.1. Типичная диаграмма нагружения однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксидных матриц

Следует отметить, что характер изменения нагрузки (при квазистатическом, и при динамическом нагружении) до момента образования первой трещины практически не менялся. Это справедливо для всех исследованных стеклопластиков и не зависит от количества модификатора.

Моменту образования первой трещины соответствует первый пик на диаграмме. Следует обратить внимание на нелинейность начального участка кривой на диаграммах  $P-t$ . Вероятно, это связано с повреждением образца в местах контактов с опорами и выбором люфтов в зажимах испытательной машины. Также нелинейный характер диаграммы наблюдается вблизи вершины первого пика. В большинстве случаев низкоскоростного удара нагрузка изменяется практически линейно до максимального своего

значения, при этом на характер её роста не влияет количество введённого модификатора. В связи с тем, что протяженность нелинейных участков довольно мала, можно предположить, что стеклопластики деформировались квазиупруго до момента появления и прорастания первой трещины, а также скорость роста напряжения, действующего на образец в течение опыта, сохранялась постоянной.

На диаграмме  $P-t$  дальнейшее разрушение материалов описывается вторичными пиками и зависит от количества введённого модификатора. Разрушение всех образцов, содержащих термопласт, сопровождается множественным растрескиванием. Это выражается в появлении на диаграммах нескольких пиков. Высота данных пиков уменьшается по мере развития процесса разрушения и зависит от количества модификатора.

На основе данных диаграммы  $P-t$  и размеров образцов, была определена прочность при сдвиге композиционных материалов.

На рис. 3.5.2-3.5.5 показана сдвиговая прочность стеклопластиков при статическом нагружении.

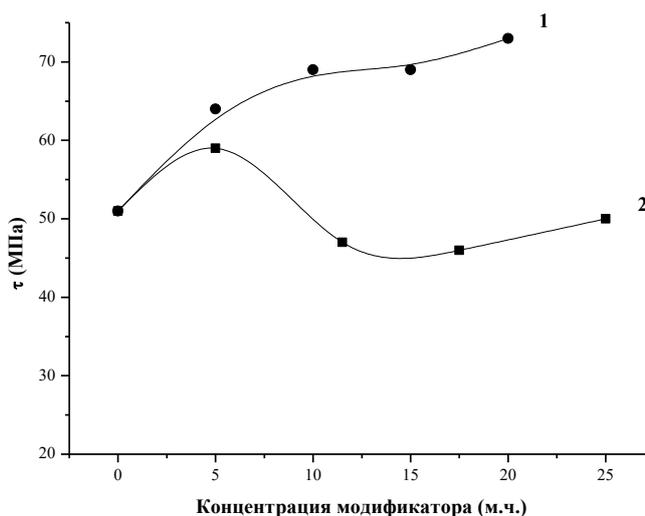


Рис.3.5.2. Зависимость прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц от количества введенного в матрицу ПЭИ (1), ПК (2). Скорость нагружения 10 мм/мин

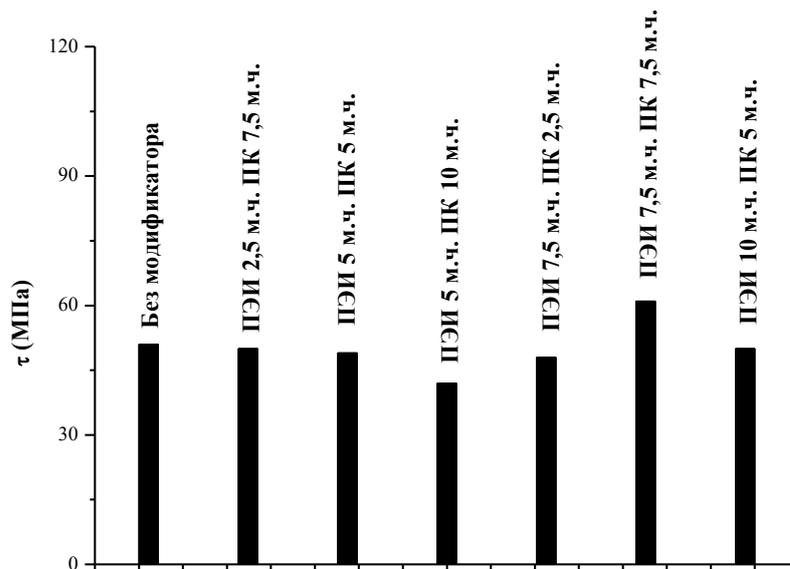


Рис.3.5.3. Зависимость прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц. Образцы содержат различное количество ПЭИ и ПК. Скорость нагружения 10 мм/мин

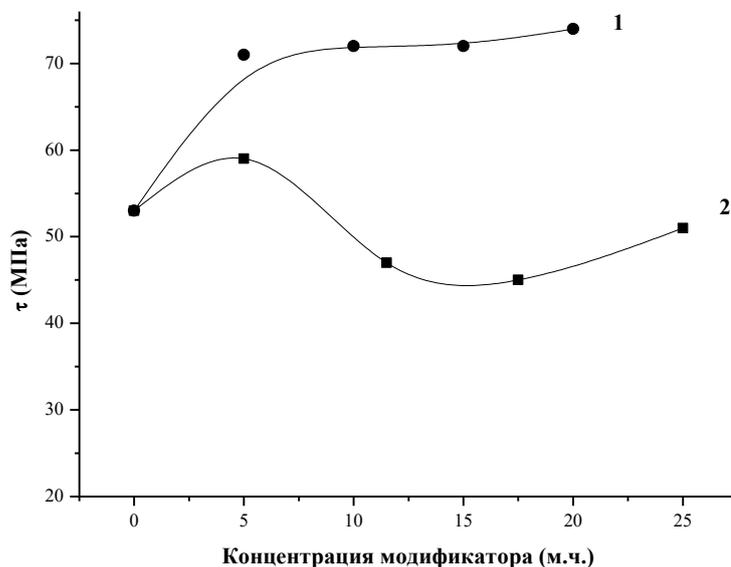


Рис.3.5.4. Зависимость прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц от количества введенного в матрицу ПЭИ (1), ПК (2). Скорость нагружения 80 мм/мин

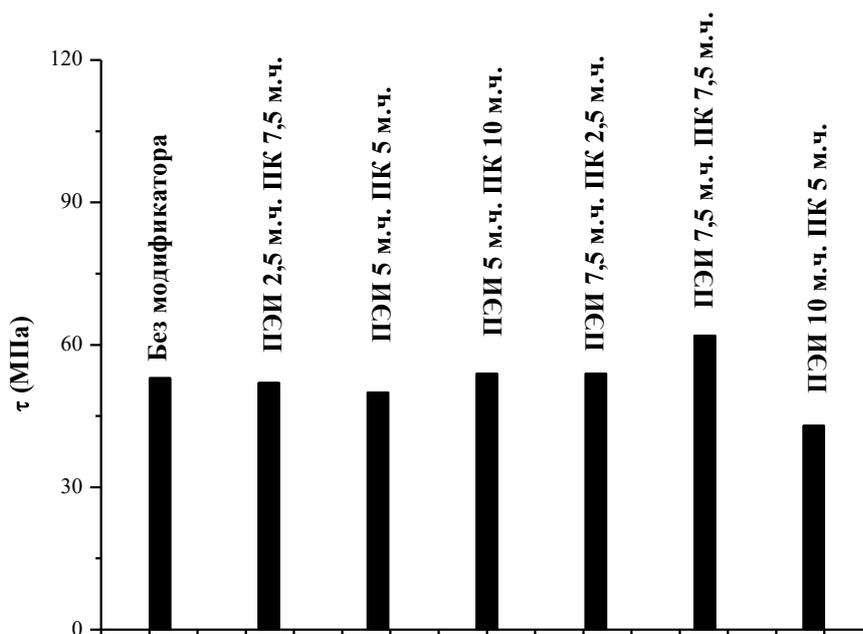


Рис.3.5.5. Номограмма прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц. Образцы содержат различное количество ПЭИ и ПК. Скорость нагружения 80 мм/мин

При скорости нагружения 10 мм/мин, также как и при скорости 80 мм/мин, при увеличении концентрации ПЭИ наблюдался рост сдвиговой прочности стеклопластика. Это, вероятно, можно объяснить выделением ПЭИ в отдельную фазу. Модифицирование поликарбонатом дало улучшение прочности только при 5 массовых процентах модификатора, вероятно, это обусловлено тем, что образовавшаяся структура в результате реакции эпоксидного олигомера с ПК более устойчива к ударным нагрузкам при небольших концентрациях ПК. Возможно, имеет смысл оценить воздействие ПК при концентрациях меньше 5 м.ч.

Модифицирование смесями термопластов не привело к существенному изменению прочности при сдвиге при различных соотношениях смесей.

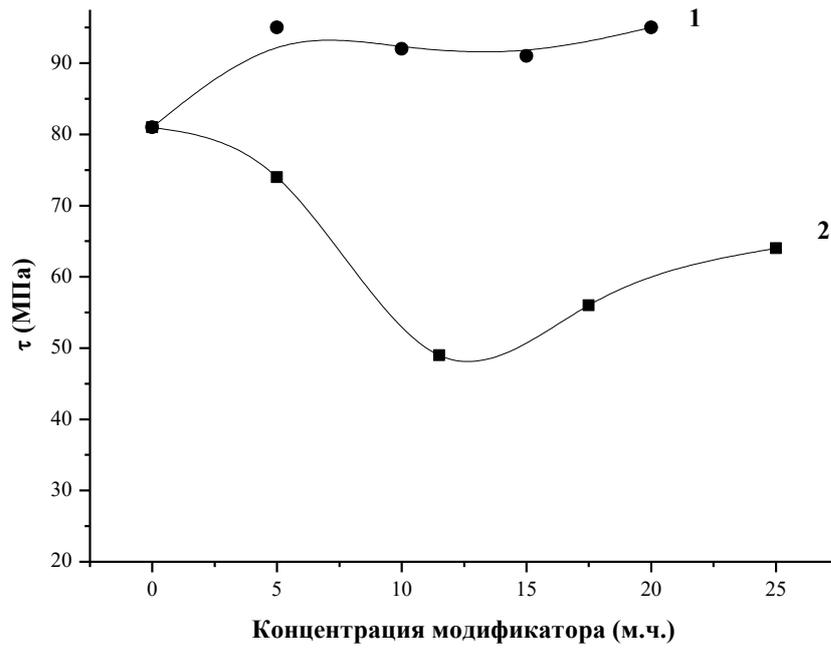


Рис.3.5.6. Зависимость прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц от количества введенного в матрицу ПЭИ (1), ПК (2). Скорость нагружения 4 м/с

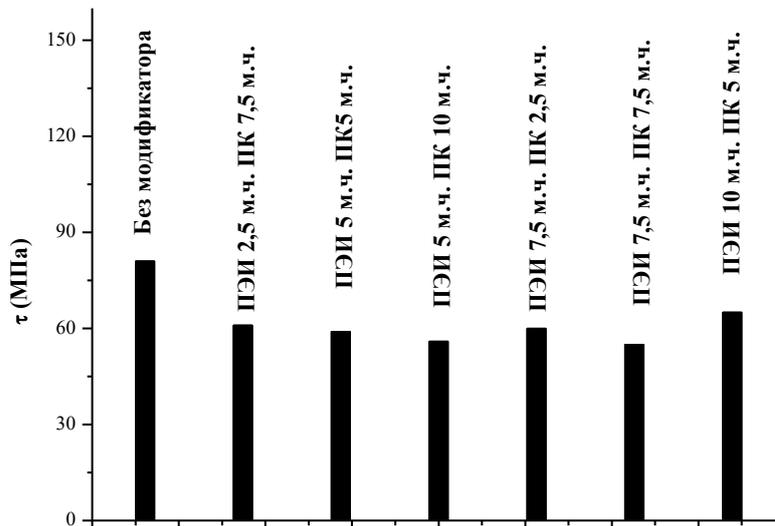


Рис.3.5.7. Номограмма прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц. Образцы содержат различное количество ПЭИ и ПК. Скорость нагружения 4 м/с

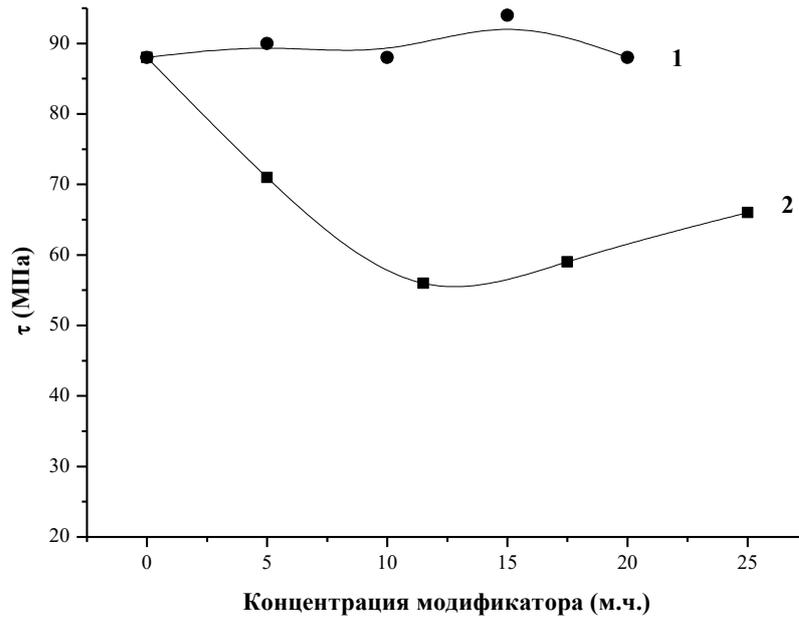


Рис.3.5.8. Зависимость прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц от количества введенного в матрицу ПЭИ (1), ПК (2). Скорость нагружения 5,4 м/с

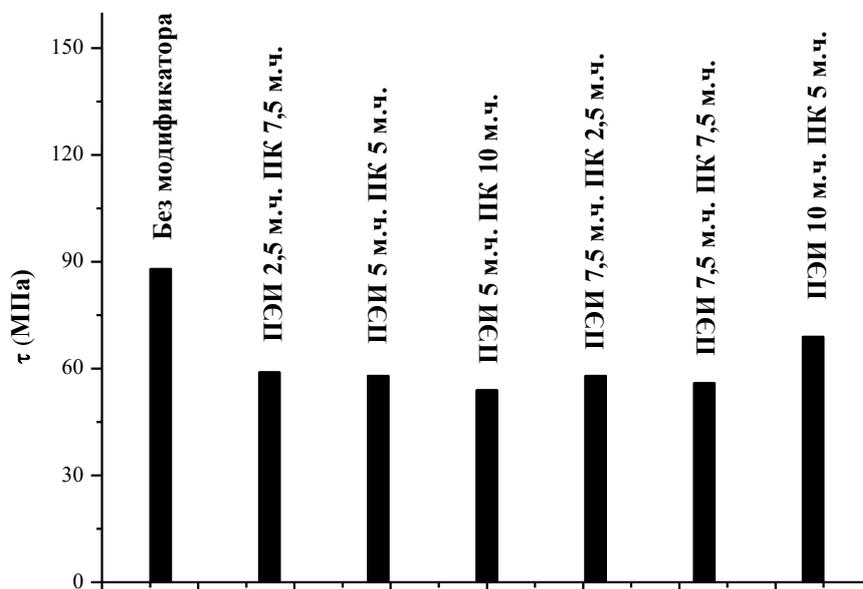


Рис.3.5.9. Номограмма прочности при сдвиге однонаправленных стеклопластиков на основе модифицированных матриц. Образцы содержат различное количество ПЭИ и ПК. Скорость нагружения 5,4 м/с

При динамических условиях нагружения зависимости ведут себя по аналогии со статическими условиями нагружения, но при скорости 5,4 м/с повышение прочности невысокое. Из этого можно сделать вывод, что при динамических нагрузках модифицирование не так эффективно, как при статических.

При динамических условиях нагружения модифицирование смесями термопластов привело к снижению прочности при сдвиге.

### **Трещиностойкость**

Для расчета трещиностойкости использовался модифицированный метод углов. Фотографии образцов делались непосредственно при испытании и затем обрабатывались.

Суть метода заключается в том, что в образец закладывается трещина. Затем образец нагружают до того момента, как трещина становилась длиной более 10 мм. В этот момент делалась фотография, а данные по силе нагружения заносятся в компьютер, затем происходило разгружение образца. Для каждого образца проводилось 5-6 циклов нагружения-разгружения. Фотографии обрабатывались, чтобы найти углы отклонения. Зная величину угла отклонения и значение силы нагружения, можно рассчитать трещиностойкость. Значение силы брали по последней точке перед разгрузкой, в этот же момент и делалась фотография.

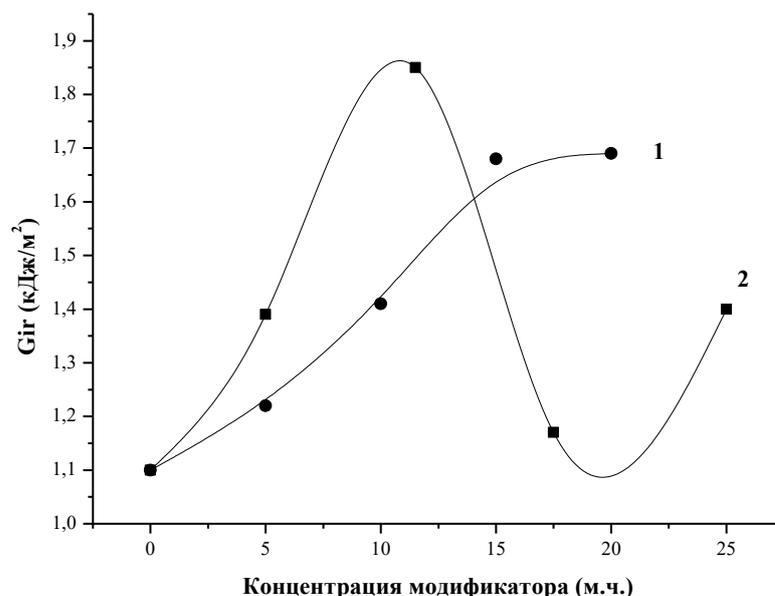
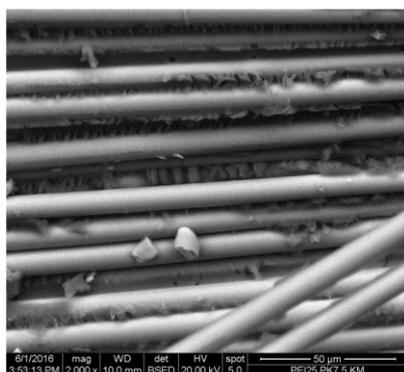
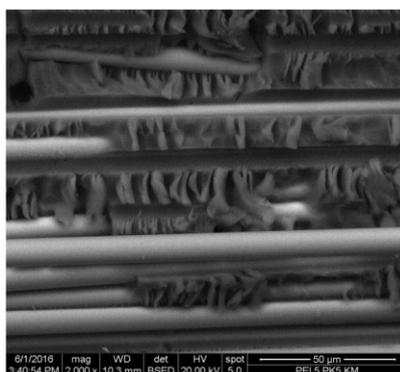


Рис.3.5.10. Зависимость удельной энергии разрушения  $G_{IR}$  стеклопластиков на основе модифицированных эпоксидиановых матриц от концентрации введенного в нее термопласта ПЭИ (1), ПК (2)

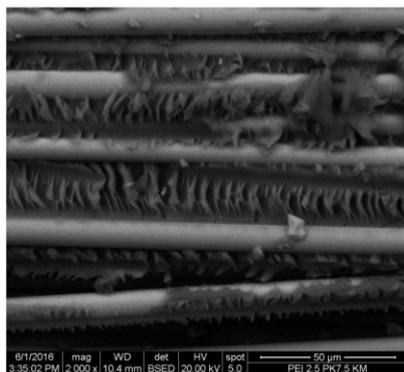
Введение термопластичных полимеров (в основном полисульфона) в композиты на основе эпоксидных олигомеров, как правило, приводит к повышению трещиностойкости [37, 39]. Известно, что повышение свойств композитов при модификации существенно меньше, чем связующих, из-за стесненности деформации [135]. Поведение композитов с однофазными и двухфазными связующими может различаться: для однофазных смесей зависимость трещиностойкости от концентрации описывается кривой с максимумом, увеличение трещиностойкости обусловлено повышением деформативности матрицы. Для двухфазных систем повышение трещиностойкости может быть обусловлено крейзообразованием, т.е. образованием тяжей при разрушении. Как видно из рис. 3.5.11 повышение трещиностойкости исследуемых материалов, вероятно, обусловлено крейзообразованием.



а)



б)



в)

Рис. 3.5.11. Микрофотографии композиционного материала, пропитанного связующим, содержащим 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК (а), 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК (б), 7,5 м.ч. ПЭИ и 2,5 м.ч. ПК (в)

Таким образом, композиция, содержащая 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК и характеризующаяся наибольшей трещиностойкостью, как видно из рис. 3.5.11 деформируется с образованием тяжей, что приводит к повышению трещиностойкости.

Таким образом, показано, что введение термопластичных модификаторов, в том числе смесей термопластичных модификаторов, приводит к повышению трещиностойкости стеклопластиков.

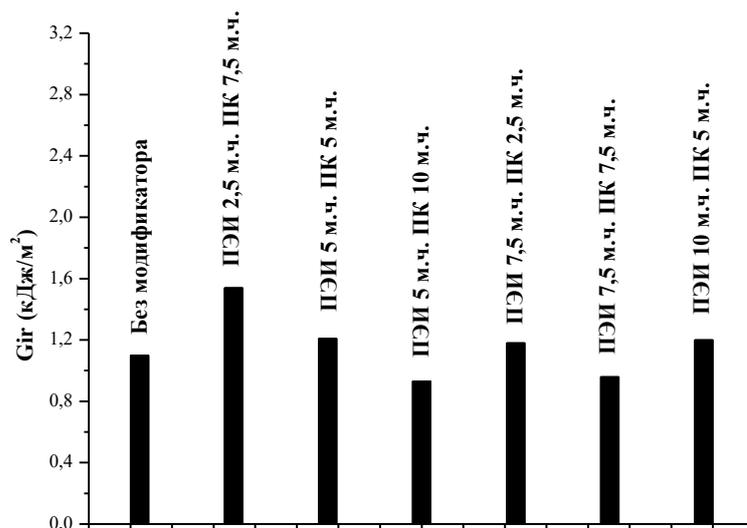


Рис.3.5.12. Номограмма трещиностойкости стеклопластиков, модифицированных смесями термопластов

Модифицирование смесью из 2,5 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК привело к максимальному среди смесей росту трещиностойкости. Возможно, это обусловлено эффектом синергизма и структурой образца.

## **Заключение. Практическое применение результатов исследований**

Результатом исследований, проведенных в настоящей работе, явилась разработка ряда рецептур связующих с высокой прочностью и стойкостью к повышенным температурам. Модификация композиций термопластами и их смесями позволила повысить трещиностойкость, теплостойкость и физико-механические характеристики связующих и композиционных материалов на основе ЭД-20 и диаминодифенилсульфона.

В Институте химической физики им. Н.Н.Семенова были изготовлены опытные образцы композиционных материалов методом намотки на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного термопластами полиэфиримидом (ПЭИ) и поликарбонатом (ПК), отвердителя 4,4-диаминодифенилсульфона и стеклянного волокна РВМН-10-420-80.

Композиционные материалы получали методом мокрой намоткой по безрастворной технологии. Образцы получали в виде колец.

Расширенные испытания показали, что введение термопластичных модификаторов приводит к увеличению прочностных характеристик композиционных материалов

Полученные материалы показали перспективность для использования в качестве связующих для композиционных материалов.

## Выводы

1. Разработаны связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, диаминодифенилсульфона, смесей термопластичных модификаторов с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам, трещиностойкостью, теплостойкостью.
2. Изучено влияние термопластичных модификаторов на процесс отверждения связующего методами ротационной вискозиметрии, калориметрии, динамического механического анализа. На характерные значения степеней превращения, соответствующие гелеобразованию, фазовому разделению и изменению скорости процесса, оказывает влияние количество и вид термопластичного модификатора.
3. Введение термопластичных модификаторов может ускорять процесс отверждения, а также вызывать появление сетки лабильных физических связей, что приводит к появлению зависимости критической степени превращения от температуры. Начальный этап процесса отверждения описывается уравнением второго порядка, а конечный – уравнением, учитывающим эффект автоторможения.
4. Показано, что прочностные свойства связующего определяются морфологией, в частности, размером частиц фазы термопластичного полимера. При введении в систему термопластичных модификаторов удалось повысить в  $\sim 3-5$  ударную вязкость связующего.
5. Введение термопластичных модификаторов приводит к снижению остаточных напряжений и повышению адгезионной прочности. Наибольшая адгезионная прочность при вырыве волокна наблюдается при использовании в качестве модификатора смеси ПЭИ и ПК в соотношении 5:5 м.ч.
6. Проведённые в работе исследования подтвердили преимущество введения термопластичных модификаторов в связующее для повышения ударных характеристик системы без снижения её

теплостойкости. Оптимальное количество модификатора для эпоксисаминной системы составляет 5 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК, оптимально количество модификатора для связующего – 11,5 м.ч. ПК.

## Список использованной литературы

1. М. В. Лобанов, А. И. Гуляев, А. Н. Бабин // Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов, Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2016, том 58, № 1, с. 3–15.
2. Полимерные смеси / Под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. Т. 1.
3. М. П. Аринина, С. О. Ильин, В. В. Макарова, И. Ю. Горбунова, М. Л. Кербер, В. Г. Куличихин // Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами, Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2015, том 57, № 2, с. 152–161.
4. Taesung Yoon, Bong Sup Kim and Doo Sung Lee. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends // Journal Applied Polymer Science. – 1997. – Vol.66. –P. 2233–2242.
5. Sixun Zheng, Qipeng Guo and Yongli Mi. Miscibility and phase behavior in blends of phenolphthalein poly(ether sulfone) and poly(hydroxyether of bisphenol A) // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 867–876.
6. А.Е. Чалых, В.К. Герасимов, Бухтеев А.Е., Шапагин А.В. и др. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон – отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2003. Т. 45, № 7. – С.1148–1159.
7. Oyanguren P.A., Galante M.J., Andromaque K. et al. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends // Polymer. – 1999. – Vol.40. – P. 5249–5255.
8. Bong Sup Kim, Tsuneo Chiba, Takashi Inoue. Morphology development via reaction-induced phase separation in epoxy/poly(ether sulfone) blends:

- morphology control using poly(ether sulfone) with functional end-groups // Polymer. –1995. -Vol.36. – P. 43–47.
9. Brian S. Hayes and James C. Sefelus. Variable Temperature Cure Polyetherimide Epoxy-Based Prepreg Systems // Polymer engineering and science, february 1998, Vol. 38, № 2. P. 357–370.
  10. K. Mimura, H. Ito, H. Fujioka. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 4451–4459.
  11. H. Kishi, Y.-B. Shi, J. Huang, Albert F. Yee. Shear ductility and toughenability study of highly cross-linked epoxy/polyethersulphone // Journal of materials and science. – 1997. – Vol. 32. – P. 761–771.
  12. Zhikai Zhong, Sixun Zheng et al. Phase behaviour and mechanical properties of epoxy resin containing phenolphthalein poly(ether ether ketone) // Polymer. – 1998. – Vol. 39. – P. 1075–1080.
  13. B.-G. Min J. H. Hodgkin, Z.H. Stachurski. Reaction mechanism, microstructure, and fracture properties of thermoplastic polysulfone-modified epoxy resin // Journal of applied polymer science. – 1993. – Vol. 50. – P. 1065–1072.
  14. И.Ю. Горбунова, М.В. Шустов, М.Л. Кербер. Влияние термопластичных модификаторов на свойства и процесс отверждения эпоксидных полимеров // Инженерно-физический журнал. – 2003. Т. 6. № 3. – С. 1–4.
  15. Bejoy Francis et al. Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resin with poly(ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups // Polymer. – 2003. – Vol. 44. – P. 3687–3699.
  16. I. Martinez, M.D. Martin, A. Eceiz, P. Oyanguren , I. Mondragon. Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relationship between curing conditions, morphology and ultimate behavior // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 1027–1035.

17. Kim B.S., Chiba T., Inoue T. Phase separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset/thermoplastic blend // *Polymer*. – 1995. – Vol. 36. – P. 67-71.
18. Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на ударную вязкость эпоксидного связующего // *Успехи в химии и химической технологии*, 2013. - Т. 27. - № 3(143). - С. 101-103
19. G. Di Pasquale, O. Motta et al. New high-performance thermoplastic toughened epoxy thermosets // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38. – P. 4345–4348.
20. Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнапольского. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
21. Армированные пластики / Под ред. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. М.: Издательство МАИ, 1997. 404 с.
22. Cogswell F.N., Clegg D.W. An Introduction to fibre reinforced thermoplastics // *SAMPE journal*, - 1988. - vol.24, - p.1-23.
23. Shumay W.C. New speciality plastic // *Adv. Mater, and Process. Ind. Metal. Prog.* - 1983. - 134, № 4. - p. 47-48.
24. Lou A.Y., Murtha T.P. и др. Continuous fiber thermoplastic composites // *Thermoplast. Compos. Mater.* - 1991. - vol.6 - p. 167-204.
25. Vafna S.S., Baird D.G. An impregnation model for the preparation of the thermoplastic prepregs // *J. Compos. Mater.* - 1992. - 26 - № 5 - p. 683-707.
26. Лебедева О.В., Куперман А.М., Пучков Л.В и др. Армированные пластики на основе термопластичных связующих // *Полимеры-90*, т.2: АН СССР. Ин-т хим.физ. –Черноголовка, 1991. - с. 166-170
27. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Пучков Л.В., Кульков А.А. Технология намоточных пластиков // *Технология. Межотраслевой научно-технический сборник. Серия: Конструкции из композиционных материалов.* - М., 1991. - с. 18

28. Cantwell, P.Curtis, J.Morton. // Composites – 1985 - v.14 - N3 - p.301.
29. Е.Ф.Харченко, С.Л.Баженов, А.А.Берлин, А.А.Кульков. // Механика композитных материалов. – 1988. - №1. - с.7.
30. Б.Розен, Н.Дау. Механика разрушения волокнистых композитов. Мир, М., 1976, с.300.
31. В.В.Болотин. // Механика композитных материалов. - 1984. - №2. - с.230..
32. Баженов С.Л. Дис. доктора физ.-мат. наук М: ИХФ РАН, 1995, 379с.
33. Композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, пер. с англ. Г.П. Черепанов. Т.5, М.: Мир, 1978. 484 с.
34. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно. М.: Химия, 1987, 192 с.
35. McGrail P.T., Jenkins S.D. Some aspects of interlaminar toughening: reactively terminated thermoplastic particles in thermoset composites // Polymer. – 1993. – Vol. 34. – P. 677-683.
36. Seunghan Shin, Jyongsik Jang. The effect of thermoplastic coating on the mechanical properties of woven fabric carbon-epoxy composites // Journal of Materials and Science. – 2000. – Vol. 35. – P. 2047-2054.
37. Pisanova E.V., Zhandarov S.F., Yurkevich O.R. Epoxy-Polysulfone Networks as Advanced Matrices for Composite Materials // The Journal of Adhesion. – 1997. – Vol. 64. – P. 111-129.
38. E.M. Woo and K.L. Mao. Interlaminar morphology effects on fracture resistance of amorphous polymer-modified epoxy/carbon fibre composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 1996. – Vol. 27. – P. 625–631.
39. А.М. Куперман, Э.С. Зеленский, М.Л. Кербер. Стеклопластики на основе матриц, совмещающих термо- и реактопласты // Механика композитных материалов. – 1996. Т.32, №1. – С. 111–117.
40. R.W. Venderbosch, A.A.J.M. Peijs, H.E.H. Meijer, P.J. Lemstra. Fibre-reinforced composites with tailored interphases using PPE/epoxy

- blends as a matrix system // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 1996. – Vol. 27. – P. 895–905.
41. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реокинетика – новое направление в физико–химии и технологии полимеров.// *Пласт. Массы*. – 1993. – №2. – С. 11–13.
  42. Спектроскопия полимеров. Учебное пособие / П.М. Пахомов. Тверь: Тверской государственный университет, 1997. – 142 с.
  43. Dobas I., Eichler J., Klaban J. // *Coll.Czech.Chem.Comm.* – 1975. – vol. 8, №10. – P. 2989.
  44. Roller M. B. Rheology of Curing Thermosets: A Review. // *Polym. Eng. Sci.*, 1986, v. 26, No 6, pp. 432 – 440.
  45. Mussatti F.G., Macosko C.W. Rheology of network forming systems. // *Polym. Eng. Sci*, 1973, v.13, No3, p. 236 – 240.
  46. Горбунова И.Ю., Куличихин С.Г., Кербер М.Л., Шабдаш А.Н. Отверждение наполненной модифицированной клеевой композиции на основе ЭД–20. // *Пластмассы*, 1990, № 5, с. 42–44.
  47. Roller M. B. Characterization of the Time–Temperature–Viscosity Behavior of Curing B–Staged Epoxy Resin. // *Polym. Eng. Sci.*, 1975 v. 15, No 6, pp. 406–414.
  48. Ryan M. E., Dutta A. Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation. // *Polymer*, 1979, No 1, pp. 203 – 206.
  49. Пономарев И.Н., Балашов И.Н., Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Реокинетика отверждения фенольно–уретановой композиции.// 6–ая Межд. Конф. по Химии и Физикохимии Олигомеров «Олигомеры–97». Тез. докл. 1997. – Т.1. – с. 142.
  50. Куличихин С.Г. Реокинетика процессов отверждения эпоксидных олигомеров. // *Проблемы тепло– и массопереноса в топочных устройствах, газогенераторах и химических реакторах*. Минск, 1983. с. 88–98.

51. Serrano D., Peurelasse J., Boned C., Harran D., Monge P. Gelation of an Epoxy Resin and Percolation Theory.// *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1989. v. 25. pp. 55 – 61.
52. Serrano D., Peurelasse J., Boned C., Harran D., Monge P. Application of the Percolation Model to Gelation of an Epoxy Resin.// *J. Applied of Polym. Science.*– 1990. v. 39. pp. 679 – 693.
53. Gonzalez–Romero V. M., Macosko C.W. Viscosity Rise During Free Radical Crosslinking Polymerization with Inhibition. // *J. Rheology*, 1985, V. 29, No 3, pp. 259 – 272.
54. Richter E. B., Macosko C.W. Viscosity Changes During Isothermal and Adiabatic Urethane Network Polymerization. // *Polym. Eng. Sci.*, 1980, v. 20, No 14, pp. 921–924.
55. Lee D. S., Han C. D. A Chemorheological Model for the Cure of Unsaturated Polyester Resin. // *Polym. Eng. Sci.*, 1987, v. 27, No 13, pp.955 – 963.
56. Kim D.S., Kim S.C. Rubber Modified Epoxy Resin. // *Cure Kinetics and Chemorheology.* // *Polym.Eng. Sci.*, 1994. v. 34, № 8. pp. 625 – 631.
57. Malkin A.Ya.,Kulichikhin S.G. Rheokinetics of curing.// *Polym. Compos. Stab. / Curing.* – Berlin etc., 1991. Pp. 218 – 256.
58. Tajima Y. A., Crozier D. Chemorheology of an Epoxy Resin for Pultrusion. // *Polym. Eng. Sci.*, 1988, v. 28, No 7, pp. 491 – 495
59. Tajima A., Crozier D. G. Chemorheology of an Amine–Cured Resin. // *Polym. Eng. Sci.*, 1986, v. 26, No 6, pp. 427 – 431.
60. Han S., Wang K. K–., Hieber C. A. Characterization of the Rheological Properties of Fast–Curing Epoxy–Molding Compound. // *J. Rheol.*, 1997, V. 41, No 2, pp. 177 – 195.
61. Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. О роли физической сетки при формировании сетчатых полимеров. // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 1999. Т. 41.№4. с 624–632

62. Alili L, van Turnout J., te Nijenhuis K. / In: "The Wiley Polymer Networks Group Series. Volume One. Chemical and Physical Networks. Formation and Control of Properties." Edited by K.te Nijenhuis and W.J. Mijs. Chichester. John Wiley & Sons Ltd. 1998. P.255.
63. Lipshitz S. D., Macosko C.W. Rheological Changes During a Urethane Network Polymerization. // Polym. Eng. Sci., 1976, v. 16, No 12, pp. 803–809.
64. Valles E.M., Macosko C.W. Structure and Viscosity of Polydimethylsiloxanes with Random Branches. // Macromolecules, 1979, v.12, No 3, p.521 – 526.
65. Macosko C.W. Rheological changes during crosslinking // Br. Polym. J., 1985, v. 17, No 2, pp. 239 – 245.
66. Куличихин С.Г., Чернов Ю.П., Кожина В.А., Реутов А.С., Мирошникова И.И., Малкин А.Я. Изменение вязкости олигомера при приближении к гель–точке. // Механика композиционных материалов. 1988. 2. 350.
67. Mijovic J., Lee C.H. Modelling of Chemorheology of Thermoset Cure by Modified WLF Equation. // J. Appl. Polym. Sci. 1989 a. 37. 889.
68. Тараненко Е.В, Кандырин Л.Б. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных термореактивных олигомеров. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 79–85.
69. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М, Химия, 1985 – 240 с.
70. Тараненко Е.В. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. Полимерные композиционные материалы на основе термореактивных олигомеров, модифицированных кремнийорганическими эфирами. – МИТХТ им. М.В. Ломоносова, М – 2008.
71. Головки Л.И., Румянцев Л.Ю. Влияние наполнения на реокинетическую образование полиуретана.// Высокомолекулярное соединение. Б. – 1996 – т.38, №7 – с. 1258–1261.

72. Hale A., Macosko C. W. Viscosity Modeling in Novolac–Cured Epoxies. // *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 1988, V. 59, pp. 1196 – 1201.
73. Wang K. J., Huang Y. J., Lee L. J. Reaction Injection Molding of Polyureas. II: Rheo–Kinetic Changes and Model Simulation. // *Polym. Eng. Sci.*, 1990, v. 30, No 11, p. 654–664.
74. Flory P. J.. Principles of polymer chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press. 1953, 672 p.
75. Stockmayer W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers. II. General Cross Linking. // *J. Chem. Phys.*, 1944, v.12, No 4, p. 125–131.
76. Stockmayer W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched–Chain Polymers // *J. Chem. Phys.*, 1943, v.11, No 2, p. 45 –
77. Miller D. R., Macosko C. W. A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers. // *Macromolecules*, 1976, v. 9, No 2, p. 206 –211.
78. Miller D. R., Macosko C. W. Average Property Relations for Nonlinear Polymerization with Unequal Reactivity. // *Macromolecules*, 1978, v. 11, No 4, p. 656–662.
79. Miller D. R., Macosko C. W. Substitution Effects in Property Relations for Stepwise Polyfunctional Polymerization. // *Macromolecules*, 1980, v. 13, p. 1063–1069.
80. Graessley W.W. Entangled Linear, Branched and Network Polymer System. Molecular Theories. // *Adv. Polym. Sci.*, 1982, v. 47, pp. 67–117.
81. Stauffer D., Coniglio A., Adam M. Curing of Unsaturated Polyester Resins: Viscosity Studies and Simulation in Pre–gel State. // *Adv. Polym. Sci.* 1982. v.44. p.103.
82. Adam M., Delsanti M., Durand D., Hild G., Munch J.P. Characterization of the Rheological Properties of Fast–Curing Epoxy–Molding Compound. // *Pure Appl. Chem.* 1981. – v.53. – p.1489.

83. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. Chemical transformation and phase transitions in polymer rheology and technology.// *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993. V.68. pp. 301–322.
84. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С., Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М.: Наука. 1979, 248 с.
85. Dusek K. Chemorheology of Thermosetting Resin.// *J. Polym. Sci.* 1967. C .16. 1289.
86. Dusek K. The Chemorheology and Curing kinetics of Unsaturated Polyester Resin. // *Brit. Polym. J.* 1985. v. 17 .№ 2. pp. 185.
87. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка. 1973. с.39–49.
88. Калинин А.С., Герасимов И.Г., Нечитайло Л.Г. Особенности кинетики гелеобразования при отверждении эпоксидных олигомеров ароматическими аминами.// 6 Всес. Конф. Мол. Ученых и специалистов по физ. Химии «Физхимия–90». Тез. Докл. – 1990.. – Т.1 – М, С.95–96.
89. Dusek K., Plestil J., Lednicky F., Lunak S. Rheological Study of Sol–Gel Transition in Aqueous Dispersions of Industrially Important Polymers and Colloids. // *Polymer.* 1978. 19. 393.
90. Куличихин С.Г., Нечитайло Л.Г., Герасимов И.Г., Кожина В.А., Зайцев Ю.С., Яровая Е.П. Реокинетика гелеобразования при взаимодействии эпоксидиановых олигомеров с ароматическим диамином.// *Высокомолекулярное соединение. Сер. А.* 1989. Т.31. №12. С. 2538–2543.
91. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А., Абенова З. Д., Башта Н. И., Кузьмина Л. А., Блинкова О. П., Брысина Ю. П., Романов Н.М., Матвелашвили Г. С. Изменение вязкости олигомера при приближении к гель–точке. // *Высокомолек. соедин.*, 1989, т. 31А, №8, с. 1716–1720.
92. Candau S.J., Ankrim M., Munch J.P., Hild G. Gelation Kinetics in Elastomer/Thermoset Polymer Blends. // *J. Brit. Polym.* – v.17.№2 – p.215. – 1985.

93. Stauffer D., Coniglio A., Adam M. Gelation and critical phenomena *Adv. Polymer Sci.*, 44, 103 (1982)
94. Begishev V.P., Malkin A.Ya. *Reactive processing of polymers.* // Canada, ChemTec Publishing, 1999. – 253 с.
95. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. // СПб, Профессия, 2007 – 557 с.
96. GE Engineering Thermoplastics, Ultem PEI resins – Product guide, 2003.
97. Macrolon 2800 ISO datasheet – Bayer product description, 2012
98. Ultrason® S 2010 PSU (Polysulfone) – BASF product description, 2016
99. Ultrason® E and P – BASF Product Information, 2012
100. Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М., Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Наука, 1972 – 417 с.
101. Смирнов Ю.Н., Джавадян Э.А., Голодкова Ф.М., Структурно-кинетический эффект сложноэфирного пластификатора при отверждении эпоксидных олигомеров ароматическими аминами // *Высокомолекулярные Соединения.* – 1998. – Т. 40 (Б), №6. С. 1031-1034
102. Nunez L., Fraga F., Nunez M.R., Villanueva M., Effects of Diffusion on the Kinetic Study and TTT Cure Diagram for an Epoxy/Diamine System // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – V. 70. – P. 1931-1938
103. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров. Статья в журнале *Успехи химии* Т. XLI 1972 г.
104. 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.
105. Тарнапольский Ю.М., Кинцис Т.Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. М.: Химия, 1975. – 264 с.

106. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. – 336 с.
107. Солодилов В.И., Баженов С.Л., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Определение энергии межслойного разрушения стеклопластика на образцах в виде сегментов кольца // Механика композитных материалов. – 2003, Т. 38, № 5, – С. 615–626.
108. Piau J.-M., Piau M., The relevance of viscosity and slip early days in rheology and rheometry. J. Rheol., Vol 49, №6 2005 – С. 807-818
109. Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Модификация эпоксидного олигомера термопластичными полимерами// Высокомолекулярные соединения.
110. Wu I., Woo E.M., // J. Polym. Sci., Polym. Phys., 1996. V. 34. №3. P. 789.
111. Wu I, Woo E.M. Effects of chemical interlinks on the morphology of polymer-modified epoxy blends. // J. Polym. Sci. Part B. Vol. 34, 1996, p.789-793.
112. Куличихин С.Г., Горбунова И. Ю., Кербер М.Л., Самардуков Е.В., Реокинетика отверждения эпоксиаминной системы в области стеклования // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т.37, №3. – С. 533-536
113. Кулезнёв В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000, Т. 42. №4. С. 711.
114. Александров И.А., Муранов А.Н., Малышева Г.В. Изучение влияние деформационных свойств связующих на процессы разрушения углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. С.40-45
115. Begishev V.P., Malkin A.Ya., Reactive processing of polymers. // Canada, ChemTec Publishing, 1999. – 253 с.
116. Зюкин С.В., Аринина М.П., Жиронкина Н.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на свойства эпоксиаминного

- связующего // Успехи в химии и химической технологии, 2012. Том XXVI. №3. С. 106-109.
117. Sbirrazuoli N., Vyzovkin S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochimica Acta*, Vol. 38, 2002. – С.289-298.
118. Sbirrazuoli N., Vinsent L., Mija A., Guido N. Integral, differential and advanced isoconversional methods. Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves. *Chem. And Intell. Lab. Sys.* Vol. 16, 2009. – С 112-120.
119. M. A. Andre'S, J. Garmendia, A. Valea, A. Eceiza, I. Mondragon Fracture Toughness of Epoxy Resins Modified with Polyethersulfone: Influence of Stoichiometry on the Morphology of the Mixtures// *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, 183–191 (1998)
120. Козий В.В., Розенберг Б.А. Механизмы диссипации энергии в наполн. эластомерами терморреактив. полимерных матрицах и композитах на их основе. Обзор // *Высокомолек. соед. Серия А.* – 1992. – Том 34, №11. – с.3-52.
121. J. M. Dean, P. M. Lipic, R. B. Grubbs, R. F. Cook, F. S. Bates Micellar Structure and Mechanical Properties of Block Copolymer-Modified Epoxies//*Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, 2996–3010 (2001)
122. H. Wu, J. Xu, Y. Liu, P. Heiden Investigation of Readily Processable Thermoplastic-Toughened Thermosets. V. Epoxy Resin Toughened with Hyperbranched Polyester// *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, 151–163 (1999)
123. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно, М.: Химия, 1987, 192 с.
124. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и Технологии. Пер. с Англ. - М.: Мир, 1991 - 484 с.

125. Колышкин В.А. «Клеевые композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-22 и дициандиамида с улучшенными свойствами», Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. М.: РХТУ. 2006
126. Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. О связи температуры стек-лования сетчатых эпоксидных полимеров с их химическим строением. //Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1978. Т. 10. №3. с 597-602.
127. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
128. Бабаевский П.Г., Бельник А.Р. и др. Влияние минеральных дисперсных наполнителей на деформационно-прочностные свойства и трещиностойкость отвержденных полиэфиров // Механика композиционных материалов. – 1987. №5. – С. 819–824.
129. Перминов В.П., Модянова А.Г. и др. Модификация эпоксидного композиционного материала нанодисперсными наполнителями // Журнал прикладной химии. – 2002. Т. 75, Вып. 4. – С. 650–654.
130. Султанаев Р.М., Хозин В.Г., Воскресенский В.А. Влияние кремнеземистых наполнителей на физико-механические свойства эпоксидных полимеров // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1972. – Т. 15, № 5. – С. 771– 773.
131. В. Г. Железняк, Л. В. Чурсова. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 47-50
132. Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Думнов С.Е., Корохин Р.А. Влияние полисульфона на свойства однонаправленного намоточного эпоксидного органопластика. Полимеры 2007. Сб. трудов VIII ежегодной науч. конф. отдела полимеров и комп. материалов ИХФ РАН, г. Москва, 20-21 марта 2007 г. С. 98-100.
133. 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. - т. 31 - №6, 2012, - с. 63-71.

134. Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Думнов С.Е., Корохин Р.А. Влияние полисульфона на свойства однонаправленного намоточного эпоксидного органопластика. Полимеры 2007. Сб. трудов VIII ежегодной науч. конф. отдела полимеров и комп. материалов ИХФ РАН, г. Москва, 20-21 марта