

Российская академия наук

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(Серия Б)

Том 58    № 2    2016    Март—Апрель

Основан в январе 1959 г.

Выходит 6 раз в год

ISSN: 2308-1139

*Журнал издается под руководством  
Отделения химии и наук о материалах РАН*

*Главный редактор*  
**А.Р. Хохлов**

*Международный консультативный совет:*

M. Antonietti (Potsdam, Germany), M. Ballauff (Berlin, Germany),  
K. Binder (Mainz, Germany), T. Birshtein (Saint-Petersburg, Russia),  
G. ten Brinke (Groningen, the Netherlands), J. Genzer (Raleigh, USA),  
A. Grosberg (New York, USA), A. Fradét (Paris, France),  
A. Kabanov (Omaha, USA), P. Khalatur (Ulm, Germany/Moscow, Russia),  
S. Magonov (Chandler, USA), A. Muzafarov (Moscow, Russia),  
A. Semenov (Strasbourg, France), S. Sheiko (Chapel Hill, USA),  
S. Slomkowski (Lodz, Poland), H. Tenhu (Helsinki, Finland),  
F. Winnik (Montreal, Canada)

*Редакционная коллегия:*

Ал.Ал. Берлин, В.М. Бузник, Я.С. Выгодский, Д.Ф. Гришин,  
А.А. Даринский, С.А. Дубровский, В.П. Зубов, С.С. Иванчев, В.В. Киреев,  
Я.В. Кудрявцев (зам. главного редактора), В.Г. Куличихин, А.Я. Малкин,  
И.А. Новаков, А.Н. Озерин, Э.Ф. Олейник, Е.Ф. Панарин, И.М. Паписов,  
П.М. Пахомов, С.А. Пономаренко, В.Г. Сергеев, Р.П. Тигер,  
Е.В. Черникова (отв. секретарь), А.В. Якиманский

*Зав. редакцией* Е.Г. Горшенина

*Адрес редакции:* 119991 Москва, Ленинский пр., 29  
ИНХС РАН, тел. 955-48-95, E-mail: vms@ips.ac.ru

**Москва**  
**Издательство “Наука”**

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

---

© Российская академия наук, 2016

© Редакция журнала “Высокомолекулярные  
соединения” (составитель), 2016

## ОБЗОР

УДК 541.64:539.3

**ПОВЫШЕНИЕ УДАРО- И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ  
ЭПОКСИДНЫХ РЕАКТОПЛАСТОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ  
С ПОМОЩЬЮ ДОБАВОК ТЕРМОПЛАСТОВ КАК МОДИФИКАТОРОВ**

© 2016 г. М. В. Лобанов, А. И. Гуляев, А. Н. Бабин

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов  
105005 Москва, ул. Радио, 17**e-mail: mvlobanov@yandex.ru (Лобанов Максим Владимирович)*

Поступила в редакцию 29.06.2015 г.

Рассмотрены основные методы модификации эпоксидных композиций для повышения их ударо- и трещиностойкости с акцентом на модификацию с помощью добавок термостойких термопластов. Обсуждается влияние различных факторов (химическая связь модификатор–матрица, морфология, молекулярная масса модификатора) на физико-механические характеристики композиций. Представлены новые подходы к упрочнению полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных реактопластов, основанные на применении модифицированных связующих или введении модификатора между слоями заготовки композита.

DOI: 10.7868/S2308113916010046

**ВВЕДЕНИЕ**

Эпоксидные смолы являются наиболее распространенными основами связующих для современных полимерных композиционных материалов (ПКМ). В то же время для большинства эпоксидных композиций характерна сравнительно низкая ударо- и трещиностойкость. Это особенно актуально для материалов авиакосмической промышленности, где к конструкционным материалам предъявляются повышенные требования [1–3].

Ударо- и трещиностойкость ПКМ зависит от диссипативных свойств полимерной матрицы, регулирование которых возможно посредством модификации химического строения и микроструктуры композиции [4]. Изучение влияния модифицирования на трещиностойкость полимерной матрицы и ПКМ проводят с применением феноменологического (макромеханического) и структурного (микромеханического) подходов [5]. Макромеханический подход, базирующийся на определении трещиновдвижущих сил и критериев инициирования и роста трещин, особенно эффективен для экспериментальной оценки трещиностойкости модифицированных материалов [6]. Микромеханика трещин основана на изучении влияния молекулярной, надмолекулярной и фазовой структур полимерного материала на процессы, протекающие вблизи вершины трещины при ее нагружении, страгивании и росте [7, 8]. Результаты микромеханического анализа применяются для разработки технологических и рецептур-

ных способов направленного повышения диссипативных свойств ПКМ [5, 9].

Традиционным способом модификации хрупкой полимерной матрицы является введение пластификаторов, химически не взаимодействующих с компонентами связующего [10]. При этом проникновение пластификатора может как ограничиваться областями с пониженной когезией (межструктурная пластификация), так и затрагивать элементы надмолекулярной структуры с большей когезией. При определенных условиях возможна так называемая антипластификация [11–13], проявляющаяся как “аномальное” возрастание модуля упругости и прочности терморезистивной матрицы при применении специфических пластификаторов.

Существенный недостаток использования пластификаторов — их миграция на поверхность (внешнюю поверхность изделия или границу раздела фаз), что приводит к зависимости свойств материала от времени. Миграция на внутреннюю границу раздела фаз может нарушать адгезию волокно–матрица. По этим причинам в ряде случаев предпочтительной является модификация без использования пластификаторов, которая реализуется путем управления химическим строением образующихся сетчатых структур. Так, возможна модификация рецептуры связующего с использованием более гибкоцепных компонентов [14]. Достаточно широко применяется модификация полиуретаном, в частности, с использованием блокированных преполимеров [15]. Для эпоксидных

реактопластов применяют алифатические (или циклоалифатические [16]) эпоксидные смолы и/или более высокомолекулярные и/или низкофункциональные отвердители. Примером такого гибкоцепного отвердителя могут служить полиэфирамины (Jeffamine).

При перечисленных выше способах модифицирования обычно формируется однофазная структура, что приводит к характерному пластифицирующему эффекту: снижению температуры стеклования, резкому падению модуля упругости, химической и коррозионной стойкости композиции и других важных характеристик [17], а в случае ПКМ уменьшается межслоевое напряжение сдвига [18]. В то же время повышение показателей вязкости разрушения, как правило, незначительно. Оптимальное сочетание свойств часто достигается в системах, в которых в отвержденном состоянии матрица состоит из нескольких полимерных фаз [19]. Эти фазы могут как образовываться в процессе отверждения композиции (микрофазовое разделение), так и быть заранее сформированы и внесены в связующее на различных стадиях получения композита.

Исторически первой группой гетерогенных модификаторов для эпоксидных реактопластов являются каучуки (эластомеры) [20, 21]. Наиболее распространенный вариант модификатора данного класса — бутадиенакрилонитрильный каучук с концевыми амино- или карбоксильными группами. Использование эластомерных модификаторов сопряжено с рядом проблем. Параллельно с повышением ударо- и трещиностойкости снижаются другие эксплуатационные характеристики: модуль упругости, прочность на растяжение, химстойкость и т.д. Модификация эластомерами также, как правило, снижает характеристики при испытаниях на сжатие после термовлажностного воздействия [22]. Перспективный способ повышения эффективности эластомерного модификатора — частичная вулканизация каучука. В работе [23] показано, что при этом достигается существенное повышение ударостойкости по сравнению с традиционной модификацией каучуками (без вулканизации); при этом такие свойства, как модуль упругости и прочность при растяжении, остаются на уровне немодифицированного эпоксидного реактопласта. Повышение ударостойкости в данном случае связывают с формированием взаимопроникающих сеток (ВПС) на границе раздела матрица—модификатор, что способствует возрастанию межфазной адгезии.

В литературе описаны альтернативные подходы к модификации полимерной матрицы с целью повышения ударо- и трещиностойкости. Сводная таблица различных способов модификации приведена в обзоре [24]. Можно перечислить образо-

вание ВПС [25, 26], введение наночастиц различной химической природы и морфологии (в частности, углеродных нанотрубок) [27, 28]. Перспективным подходом является использование гиперразветвленных полимеров: обычно применяют функционализированные (с концевыми гидроксильными или эпоксидными группами) сложные полиэферы. В работе [29] отмечается, что модифицирование полимером с гидроксильными концевыми группами приводит к сильному увеличению вязкости связующего, в то время как при использовании полимера с концевыми эпоксидными группами увеличение вязкости незначительно. Ограничением подхода является то, что применение существующих гиперразветвленных полимеров вызывает ухудшение теплостойкости композиций [30]. Модификация связующих амфифильными блок-сополимерами развивается компанией “Dow Chemical” [31–33]. Такой тип модификации обладает рядом интересных особенностей. Во-первых, эффект упрочнения не зависит от ММ блок-сополимера [32]. Во-вторых, как правило, температура стеклования при модификации повышается, несмотря на “пластификатороподобную” природу модификатора [34]. В обзоре [34] выделяются три группы блок-сополимеров, которые используются или могут использоваться для модификации эпоксидных композиций. Наиболее часто применяются блок-сополимеры, состоящие из совместимых и несовместимых с эпоксидным олигомером блоков и образующие в неотвержденном связующем коллоидную структуру. Сформированная на стадии совмещения с модификатором структура фиксируется при отверждении композиции. Для блок-сополимеров второго типа характерно то, что оба блока смешиваются с эпоксидным олигомером, при этом структура полимерной матрицы формируется в результате микрофазового разделения, характерного для одного из этих блоков. В случае блок-сополимеров третьего типа один из блоков содержит функциональные группы, которые вступают в химическую реакцию с эпоксидной смолой или отвердителем. При использовании блок-сополимерного модификатора домены фаз часто имеют нанометровые размеры [35].

Для современных материалов часто применяются термопластичные модификаторы, что позволяет свести к минимуму негативное влияние на свойства при правильном подборе термопластмодификатора и параметров технологического процесса [19, 36].

## МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТЕРМОПЛАСТАМИ

Введение термопластичного модификатора в термореактивную матрицу обычно осуществляется посредством растворения модификатора в том