



DOI: 10.31643/2019/6445.37

УДК 621.039.419

МРНТИ 55.09.43

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

Исследование влияния пластификаторов и термопластов на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор)

Мустафа Л.М.^{1,2}, Исмаилов М.Б.^{1,2}, Ермаханова А.М.¹, Санин А.Ф.³

¹Национальный центр космических исследований и технологий, г. Алматы, Казахстан

²Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

³Днепропетровский Национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепр, Украина

Received: 07 October 2019 / Peer reviewed: 15 October 2019 / Accepted: 18 October 2019

Аннотация. Задача создания технологии упрочнения эпоксидной смолы (ЭС) и углепластика актуальна для многих разделов техники: космической, авиационной, оборонной, автомобильной и др. Вопрос решается многочисленными приемами модификации ЭС, компонентов углепластика. Модификация ЭС осуществляется путем ввода различных химических соединений. Одним из методов упрочнения углепластика является модификация пластификаторами (трикрезилфосфат, олеиновая кислота) или термопластами (полисульфон, поликарбонат, полистирол, ударопрочный полистирол). В работе собраны имеющиеся в литературе экспериментальные данные по влиянию различных видов модификаторов на прочность ЭС и углепластика. Проанализирован механизм модифицирования ЭС и углепластика пластификаторами и термопластами. Введение пластификаторов в качестве модификаторов ЭС приводит к улучшению ударной вязкости в 2 раза. Оптимальный ввод пластификаторов в ЭС составляет 15 % и зависит от полноты растворимости в связующем, дальнейшее увеличение ввода пластификатора приводит к снижению прочности материала. Модификация термопластами углепластика может привести к улучшению прочности на сжатие на 20% и ударной вязкости в 2 раза. При введении термопластов свыше 20% в углепластик показатели прочности снижаются. Полученные данные необходимы для разработки отечественной технологии производства ударопрочных углепластиков.

Ключевые слова: эпоксидная смола, модификаторы, пластификаторы, термопласты, термообработка, ударная вязкость, прочность.

Information about the authors / Информация об авторах:

Mustafa L. M. - Ph.D., JSC "National Center for Space Research and Technologies", Almaty, Kazakhstan. ORCID ID:

0000-0002-9779-0007. E-mail: mustafa_Laura@mail.ru; **Ismailov M. B.** - Doctor of Technical Sciences, Prof., JSC

"National Center for Space Research and Technology", Almaty, Kazakhstan. E-mail m.ismailov@spacers.kz;

Yermakhanova A. M. - Ph.D., JSC "National Center for Space Research and Technologies", Almaty, Kazakhstan. ORCID

ID: 0000-0002-2145-5122. E-mail: a.yermakhanova@mail.ru; **Sanin A. F.** - Doctor of Technical Sciences, prof., Olesya

Gonchara Dnipro National University, Dnipro, Ukraine. E-mail: sanin56@mail.ru

Мустафа Л. М. – Ph.D. студент, АО «Национальном центре космических исследований и технологий», Алматы,

Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-9779-0007. E-mail: mustafa_Laura@mail.ru; **Исмаилов М. Б.** – Д.т.н., проф., АО

«Национальном центре космических исследований и технологий», Алматы, Казахстан. E-mail

m.ismailov@spacers.kz; **Ермаханова А. М.** – Ph.D., АО «Национальном центре космических исследований и

технологий», Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0002-2145-5122. E-mail: a.yermakhanova@mail.ru; **Санин А. Ф.** –

Д.т.н., проф., Днепропетровский Национальный университет им. Олеся Гончара, г. Днепр, Украина. E-mail:

sanin56@mail.ru

Введение

Углепластик – это композитный материал (КМ), созданный на основе эпоксидной смолы (ЭС), играющий роль матрицы и углеродного

волокна, выполняющий функции арматуры [1, 2, 26, 27]. Армированные пластики обладают рядом преимуществ по сравнению с такими более распространенными конструкционными материалами, как алюминий, титан, сталь и

другие сплавы, благодаря малому весу, высоким удельным упруго-прочностным характеристикам, химической стойкости, однако, существуют недостатки. Наиболее существенным является – низкая сопротивляемость ударному воздействию ЭС и углепластика.

В настоящее время в развитии углепластиков актуальна задача поиска путей повышения ударной вязкости при сохранении достигнутых уровней статической прочности. Увеличение ударной вязкости углепластика осуществляется приемами модификации путем введения специальных добавок: термопласты, пластификаторы [3-6]. Экспериментальным исследованиям по проверке возможностей этого метода, должен предшествовать подробный литературный анализ имеющихся публикаций.

Цель настоящей работы – анализ литературных данных по модификации и упрочнения ЭС и углепластика путем введения различных видов модификаторов.

1 Виды модификаторов эпоксидных смол, в том числе пластификаторы и термопласты

Одним из методов модификации углепластика является *пластификация* – изменение свойств полимера путем добавления в композицию низкомолекулярную добавку – пластификаторов. Пластификаторы изменяют вязкость системы, гибкость и подвижность молекулярных структур. Многие пластификаторы позволяют повысить ударную вязкость полимера без потери прочности и модуля упругости, также могут улучшить огневую, световую и тепловую устойчивость. Среди пластификаторов интерес представляют трикрезилфосфат (ТКФ) и олеиновая кислота (ОК) за счет их совместимости с ЭС [7,8].

Трикрезилфосфат – это сложный эфир ортофосфорной кислоты трикрезола или дикрезола (рисунок 1).

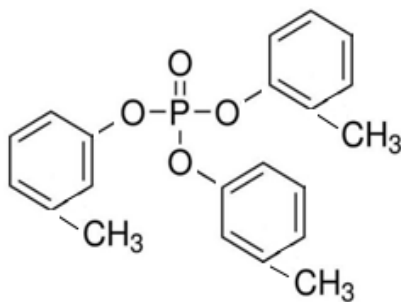


Рисунок 1. Химический состав трикрезилфосфата

ТКФ легко растворяется в жирах, маслах и во многих органических растворителях, не растворим в воде. ТКФ стабилен при нормальных температурах и давления, а его точка кипения лежит в пределах 280-290 °С, что исключает образования паров во время работы. ТКФ часто применяется в космической, реактивной технике и авиации.

Олеиновая кислота – мононенасыщенная жирная кислота, содержащую в молекуле только одну ненасыщенную связь, относится к группе Омега-9 ненасыщенным жирным кислотам (рисунок 2). По физическим свойствам ОК представляет собой бесцветную вязкую жидкость с температурой плавления от 13,4 до 16,3 °С, температурой кипения 286 °С и плотностью 0,895 г/см³. ОК растворяется в органических растворителях и не растворяется в воде. ОК распространён в виде ненасыщенных жирных кислот и содержится в растительных и животных жирах. ОК применяют в качестве компонентов моющих средств, лаков, олиф, эмульгаторов и пластификаторов.

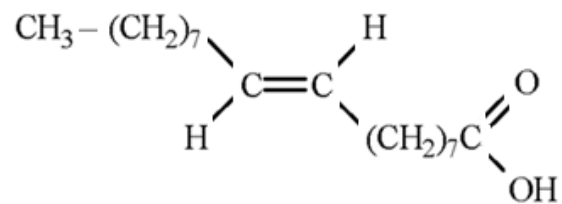


Рисунок 2. Химический состав олеиновой кислоты

К этому классу термопластов относят полимеры:

1 Полистирол

Полистирольные пластики (ПС) представляют собой многочисленную группу термопластичных материалов, химический состав полимерной части которых содержит мономер стирол или продукты его сополимеризации.

Процесс образования полимера полистирола из мономера стирола изображено на рисунке 3 следующим образом:

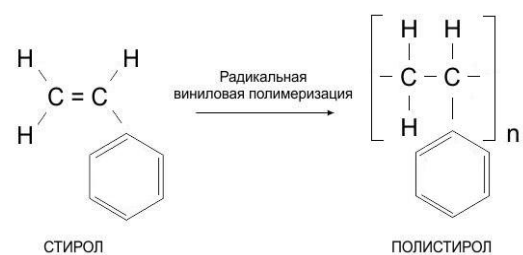


Рисунок 3. Химический состав полистирола

Вследствие прозрачности ПС относят к группе органических стекол. Плотность полистирола выше плотности воды и составляет 1050–1100 кг/м³. Температура плавления полистирола 190-230^oC [5].

2 Ударопрочный полистирол

Ударопрочный полистирол (УПС) обладают более высокой термостойкостью и стойкостью к ударным нагрузкам. УПС температура плавления 190-230^oC. Образование ударопрочного полистирола показано на рисунке 4 [5].

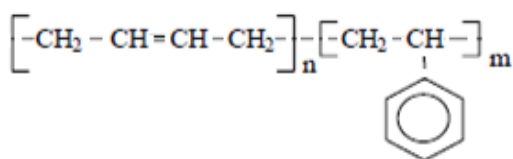


Рисунок 4. Химический состав ударопрочного полистирола

3 Поликарбонат

Поликарбонат (ПК) – сложные полиэфиры угольной кислоты и двухатомных спиртов, химический состав которого приведен на рисунке 5. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты, в первую очередь, поликарбонат на основе Бисфенола А, синтезируемого конденсацией фенола и ацетона. ПК температура плавления 220-240 ^oC[5].

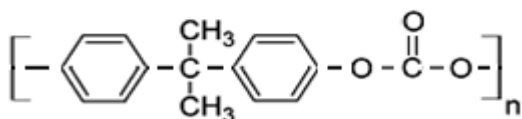


Рисунок 5. Химический состав поликарбоната

4 Полисульфон

Полисульфоны (ПСФ) – полимеры, содержащие в основной цепи повторяющиеся группы SO₂, химический состав, которого изображен на рисунке 6. ПСФ – аморфные прозрачные термопластичные полимеры от светло-желтого до коричневого цвета, молекулярной массой (30-60)10³. ПСФ температура плавления 245-400^oC [5].

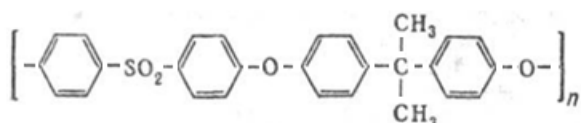


Рисунок 6. Химический состав полисульфона

2 Исследование влияния пластификаторов и термопластов на прочность ЭС и углепластика

Влияние пластификаторов. Авторами в работе [9] были изучены влияние ТКФ на свойства эпоксидного композита на основе ЭД-20 с применением двух типов отвердителя: полиэтиленполиамин (ПЭПА) и низкомолекулярный полиамид марки ПО-300. В результате проведенных исследований было установлено, что содержание пластификатора ТКФ в количестве 30 масс.ч. для составов отверженных ПЭПА, достигаются более высокие показатели разрушающего напряжения при изгибе в 2 раза, ударной вязкости в 4 раза, как показано в таблице 1.

Таблица 1. Свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, 15 масс.ч. ПЭПА	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
100ЭД-20	17	3	225
70ЭД-20+30ТКФ	34	13	84

При введении в ЭС пластификатора ТКФ, отверженный ПО-300, устойчивость к удару увеличивается в 2,5 раза, значение которого составляет 36 кДж/м², в случае испытания на изгиб не происходит разрушения образца (таблица 2).

Таблица 2. Свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, 40 масс.ч. ПО-300	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа
100ЭД-20	76	13	185
70ЭД-20+30ТКФ	8*	36	-

Примечание: * - не разрушается

Авторами в работе [10] были исследованы свойства эпоксидных композиций на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 и отвердителем ПЭПА с добавлением оболочки гречихи и проса, трихлорэтилфосфата и ТКФ. ТКФ применяли в качестве пластификатора и замедлителя горения. При использовании состава 70 ЭД-20 + 30 ТКФ + 15ПЭПА были получены наиболее оптимальные комплексные свойства. Физико-механические и теплофизические свойства этого состава

выглядят следующим образом: ударная вязкость повысилась от 9 до 14 кДж/м² по сравнению с составом без модификатора ТКФ, разрушающее напряжение при изгибе увеличилось в два раза, что составляет 98 МПа.

В работе [11] разработаны составы на основе смолы ЭД-20 с модификаторами ТКФ. В качестве отвердителя смолы использовали отвердитель ПЭПА. Образцы получали в виде прессованных таблеток с толщиной 1 мм с содержанием 70% от массы ЭД-20, 15% ПЭПА, 30% ТКФ. Испытания проводили на изгиб, ударную вязкость и определяли такие показатели, как время гелеобразования, время и температура отверждения эпоксидных композиций. Результаты исследования показали, что введение в состав смолы пластификатора ТКФ улучшает ударную вязкость в 3 раза (10 кДж/м²), изгиб в 3 раза (57 МПа), твердость на 59% (197 МПа). Также увеличивается время гелеобразования от 24 до 60 мин., время отверждения от 39 до 115 мин и снижает температуру отверждения от 125 до 44 °С.

В работе [12] изучали влияния добавок на физические свойства смолы. В качестве смолы использовали ненасыщенную полиэфирную смолу с введением триэтилфосфата, ТКФ. После смешивания и обработки ультразвуком образцы отверждали в печи 3 часа при 70 °С, 1 час при 100 °С и 1 час при 150 °С. Образцы испытывали и определяли предел прочности на изгиб, модуль упругости. Предел прочности на изгиб увеличился от 88 до 94 МПа, модуль упругости 0,63-0,7*10⁶ кгс/см².

Авторами [13] были исследованы влияние модификаторов на механические свойства смолы. Для получения композита использовали следующие материалы и компоненты: ненасыщенная полиэфирная смола, отвердители – пероксид метилэтилкетон и нафтанат кобальта, модификатор – ТКФ. Концентрация ТКФ в композиции 5%, 10% и 15% от массы смолы. Анализ механических свойств показывает, что введение 5% ТКФ повышает предел прочности на разрыв в 1,3 раза (98 МПа). Добавление 15% ТКФ улучшает ударную вязкость на 12% (1,47 кДж/м²).

В работе автора [14] разработаны и исследованы эпоксидные композиты на основе смолы ЭД-20 с применением пластификаторов. Для отверждения смолы применяли отвердитель аминного типа – ПЭПА. Для пластификации использовали олеиновую кислоту. Концентрация ОК в составе смолы составляет 10%, 15% и 20% от массы смолы. Результаты анализа свойств показывает, что введение ОК повышает устойчивость к изгибам в 6 раз (105 МПа), ударную вязкость в 5.5 раз (17 кДж/м²).

Авторами в работе [15] были исследованы влияния пластификатора диглицидиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ-1) на механические свойства смолы ЭД-20 с отвердителями ПЭПА и ПО-300. Анализ свойств после испытания показывает, что для образцов, отверженных как ПЭПА, так и ПО-300, наблюдается увеличение ударной вязкости. При содержании 70 масс.ч. ЭД-20, 15 масс.ч. ПЭПА и 30 масс.ч. ДЭГ-1 устойчивость к ударным нагрузкам составил 15 кДж/м², что на 5 раза выше по сравнению со смолой без добавления модификатора.

В случае с ПО-300, при соотношении 60 масс.ч. ЭД-20, 40 масс.ч. ПО-300 и 40 масс.ч. ДЭГ-1 ударная вязкость повысилась от 13 до 20 кДж/м², образцы при изгибе не разрушаются.

Работ, посвященных модификации углепластика пластификаторами отсутствуют. Рассмотрим ряд работ по влиянию термопластов на механические свойства углепластика.

Влияние термопластов. В работе [16] в качестве термопласта использовался поликарбонат марки Lexan. Поликарбонаты — группа термопластов, сложные полиэферы угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы (-O-R-O-CO-)n.



Рисунок 7. Зависимость ударной вязкости композиционного материала от концентрации ПК [15]

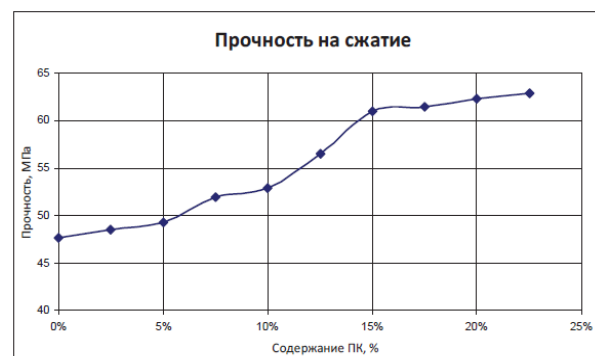


Рисунок 8. Зависимость прочности при сжатии композиционного материала от концентрации ПК [15]

Как видно из рисунков 7 и 8, добавление 15-20% поликарбоната увеличивает ударную вязкость композитного материала почти в 2 раза, кроме того прочность при сжатии увеличилась в 1,5 раза [15].

В работах [17, 18] авторами изучено влияние термопластов полисульфона и полиэфирсульфона на свойства эпоксидной смолы ЭД-20. Показано, что с увеличением содержания полисульфона в ЭС до 20 % ударная вязкость композита увеличивается с начальной величины 24,9 Дж/м² (определялась на приборе типа Дистант) до 103 Дж/м², а прочность на изгиб с 48,8 МПа до 79,9 МПа. В случае модифицирования полиэфирсульфоном, ударная вязкость ЭС достигла максимума 102,3 Дж/м² при 20% содержании модификатора; максимум прочности на изгиб 94,0 МПа достигнут при 5% содержании модификатора, с дальнейшим ростом содержания модификатора прочность монотонно снижается до 75,7 МПа.

В данной работе [19] исследовалось влияние термопластичных модификаторов на термомеханические характеристики отверждённых эпоксидных материалов. Основой для исследуемых систем служила эпоксидная смола ЭД-20, в качестве отвердителя использовали диаминодифенилсульфон (ДАДФС). Модифи-

каторами служили термопластичные полимеры полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭСФ), а также их смеси.

В таблице 3 представлены результаты экспериментов на ударную вязкость и сжатие отверждённых образцов с модификаторами.

В [21] рассмотрены слоистые композиты, полученные на основе разных эпоксиполисульфоновых композиций. Прочность при изгибе и межслоевом сдвиге таких углепластиков монотонно возрастает. При этом, для смесей, содержащих 10 масс.% полисульфона прочность возрастает на 35%, 20 масс.% – на 5-20%. Однако, в работе нет данных по вязкости разрушения композитов.

В [22] проводилось исследование углепластиков, полученных на основе эпоксидной матрицы и термопласта полиэфиримида. Установлено, что при увеличении концентрации модификатора, прочность композиционного материала при изгибе возрастает примерно с 68 МПа до 82 МПа (на 20%). Прочность при сдвиге же не зависит от содержания модификатора.

Авторы работы [23] рассматривали углепластики, полученные на основе эпоксидного олигомера и термопластов: полиэфиримида, поликарбоната и феноксида. Все модификаторы в виде порошка вносили между слоями армирующего наполнителя.

Таблица 3. Влияние модификаторов на прочность и ударную вязкость ЭС

Количество Модификатора	Tg, определённая по тангенсу угла механических потерь, °C	Tg, определённая по термодинамической кривой, °C	A, Дж/м ²	σ _{сж} , МПа
Без модификатора	160	165	24,9	48,8
ПСФ 5 %	170	173	67,4	73,2
ПСФ 10 %	178	182	77,0	71,5
ПСФ 20 %	183	187	103,0	79,9
ПЭСФ 5 %	170	172	69,3	94,0
ПЭСФ 10 % 5% 5	175	179	98,5	88,7
ПЭСФ 20 %	184	188	102,3	75,7
ПСФ 2,5 % ПЭСФ 7,5 %	184	188	57,7	66,2
ПСФ 5% ПЭСФ 5%	186	190	57,1	79,8
ПСФ 7,5% ПЭСФ 2,5 %	176	180	49,4	113,0

Прочность углепластика, модифицированный полиэфир-мидом или феноксидом возросла больше чем в 2,5 раза.

В работе [24] при довольно большом содержании модификатора термопласта (40 масс.%), вязкость разрушения композита возросла приблизительно в 2 раза.

3. Механизм модифицирования ЭС и углепластика пластификаторами и термопластами

По литературным данным [14] способов модификации можно разделить на три основные группы: химические, химико-физические и физические, которые, в свою очередь, подразделяются на:

– химические: изменение химического состава смолы, регулирование типа отвердителя и добавление реакция способных добавок;

– химико-физические: легирование, добавление ПАВ, совмещение с инертными пластификаторами и разбавителями, растворимыми в смоле, модифицирование твердых нерастворимых крупнодисперсных добавок (минеральных или органических);

– физические: предварительная ультразвуковая обработка смолы, вибрацией, токами высокой частоты, обработка в процессе отверждения.

Чтобы пластификатор был эффективным, он должен быть тщательно перемешан и включен в матрицу полимера. Обычно это достигается за счет нагрева и смешивания до тех пор, пока либо полимер не растворится в пластификаторе, либо пластификатор не растворится в полимере.

Как правило, термопласт растворяется в эпоксидном олигомере, а в процессе отверждения происходит фазовое разделение, которое инициируется ростом молекулярной массы эпоксидного олигомера [18, 19]. Этот эффект подтверждается в литературе [24], где падение прочности углепластика связано с увеличением термопласта (полисульфон) при повышении его молекулярной массы, в связи с чем термопластичному связующему становится труднее пропитать волокна.

Температурный режим отверждения определяет тип фазового разделения, а, следовательно, размер частиц дисперсной фазы. Тип фазового разделения оказывает существенное влияние на ударную прочность ПКМ. Считается, что выделяющаяся в процессе отверждения фаза полимера образует гомогенную дисперсию с размером частиц менее 1 мкм, обеспечивая снижение внутренних напряжений и повышение ударной вязкости, эластичности и трещиностойкости.

Для достижения наибольшего модифицирующего эффекта добавки необходимо сильное адгезионное взаимодействие между матрицей и включениями. Очевидно, что наиболее прочным межфазное взаимодействие будет при образовании химических связей между фазами, т.е. модификатор должен иметь в своем составе функциональные группы, способные реагировать с одним из компонентов отверждающейся системы [6].

Выводы

Исходя из представленного литературного анализа можно заключить следующее:

1) Упрочнение углепластика перечисленными видами модификаторами в основном получены на широко используемой ЭС «холодного отверждения» ЭД-20, которая отверждается при комнатной температуре 24°C. Недостатком применения такой смолы при изготовлении углепластика является низкая прочность, высокая вязкость и короткое время жизнеспособности. Между тем, в технологии производства углепластика большой интерес представляют ЭС «горячего» отверждения. Одним из представителей ЭС этого класса является ЭС марки – Этал-Инжект-Т, которая отверждается при температурах 150-180°C. При этих температурах ЭС, благодаря низкой вязкости, длительной жизнеспособности обеспечивается хорошее качество пропитки углеволокон и способствует получению углепластика с высокими прочностными характеристиками.

2) введение пластификаторов в качестве модификаторов ЭС приводит к улучшению ударной вязкости в 2 раза;

3) наилучшие показатели прочностных характеристик показывают смолы с 15% введенных пластификаторов;

4) введение термопластов может привести к улучшению прочности на сжатие на 20% и ударной вязкости в 2 раза.

5) при введении термопластов свыше 20% показатели прочности снижаются.

Благодарность

Работа выполнена в рамках целевой программы РБП 008 BR05336383 Аэрокосмического комитета Министерства обороны и аэрокосмической промышленности Республики Казахстан (АКК МОАП РК) 2018-2020 годы, «Разработка технологии производства ударопрочного углепластика для изделий оборонного и аэрокосмического назначения».

Ссылка на данную статью: Мустафа Л.М., Исмаилов М.Б., Ермаханова А.М., Санин А.Ф. Исследование влияния пластификаторов и термопластов на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор) // Комплексное использование минерального сырья. – 2019. – №4 (311). – С. 48-56.

<https://doi.org/10.31643/2019/6445.37>

Cite this article as: Mustafa L.M., Yermakhanova A.M., Ismailov M.B., Sanin A.F. Issledovaniye vliyaniya plastifikatorov i termoplastov na mekhanicheskiye svoystva epoksidnoy smoly i ugleplastika (Obzor) [Study of the effect of plasticizers and thermoplastics on the mechanical properties of epoxy and carbon fiber reinforced plastic (Review)] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources. - 2019. - No. 4 (311). - p. 48-56. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.37>

Пластификаторлар мен термопластикалардың эпоксидті және көміртекті талшықтардың механикалық қасиеттеріне әсерін зерттеу (Шолу)

Мустафа Л.М., Исмаилов М.Б., Ермаханова А.М., Санин А.Ф.

Түйіндеме. Эпоксид шайырын (ЭШ) және көмірпластикті беріктендіру технологиясын жасау мәселесі көптеген техника салалары үшін өзекті болып табылады: ғарыш саласы, авиация, қорғаныс, автомобиль жасау және т.б. Бұл мәселе көмірпластиктің компоненттерін, ЭШ модификациялаудың көптеген тәсілдерімен шешіледі. ЭШ модификациялау түрлі химиялық қоспаларды енгізу жолымен іске асырылады. Көмірпластикті беріктендірудің бір әдісі пластификаторлармен (трикрезилфосфат, олеин қышқылы) немесе термопласттармен (полисульфон, поликарбонат, полистирол, соққыға төзімді полистирол) модификациялау болып табылады. Бұл жұмыста әр түрлі модификаторлардың ЭШ және көмірпластиктің беріктігіне әсері бойынша әдебиетте кездесетін тәжірибелік мәліметтері жинақталған. ЭШ және көмірпластикті пластификаторлармен және термопласттармен модификациялау механизмі талданған. ЭШ модификатор ретінде пластификаторларды енгізу соққы тұтқырлығының 2 есеге жақсаруына алып келеді. ЭШ пластификаторларды енгізудің оптимальді мөлшері 15% және ол байланыстырғыштағы толығымен ерігіштікке тәуелді, пластификатордың енгізу мөлшерінің ары қарай артуы материал беріктігінің төмендеуіне алып келеді. Көмірпластикті термопласттармен модификациялау сығу беріктігін 20% және соққы тұтқырлығын 2 есе арттыруға алып келуі мүмкін. Термопласттарды 20% артық мөлшерде көмірпластикке қосу кезінде беріктік көрсеткіштері төмендейді. Алынған мәліметтер соққыға берік көмірпластиктерді өндірудің отандық технологиясын әзірлеу үшін қажет болып табылады.

Түйін сөздер: эпоксидті шайыр, модификаторлар, пластификаторлар, термопласттар, термиялық өңдеу, соққы тұтқырлығы, беріктігі.

Study of the effect of plasticizers and thermoplastics on the mechanical properties of epoxy and carbon fiber reinforced plastic (Review)

Mustafa L.M., Yermakhanova A.M., Ismailov M.B., Sanin A.F.

Abstract. Increasing strength of epoxide resin (ER) and carbon fiber reinforced plastic (CFRP) is an aim up-to-date for many machinery sections: space, aviation, defense, automotive, and others. The aim is achieved via numerous methods of ER and carbon fiber reinforced plastic modifications. ER modifications is carried through injection of various chemical compounds. One of efficient modifications assumes introduction of plasticizers (tricresyl phosphate, oleic acid) or thermoplastics (polysulfone, polycarbonate, polystyrene, high impact polystyrene). The article contains experimental data of various types of modifiers influence on strength of ER and CFRP available in literature. The mechanism of modifying ER and CFRP with plasticizers and thermoplastics were analyzed. The introduction of plasticizers as ER modifiers leads to a twofold improvement in impact strength. The optimal input of plasticizers in ER is 15% and depends on the completeness of solubility in the binder, a further increase in the input of plasticizer leads to a decrease in the strength of the material. Modification of thermoplastics with CFRP can lead to an improvement in compression strength by 20% and impact strength by 2 times. With the introduction of thermoplastics over 20% in CFRP, strength indicators are reduced. The acquired data is necessary to elaborate domestic technology for production of high-impact CFRP.

Keywords: epoxy resin, modifiers, plasticizers, thermoplastics, heat treatment, impact strength, strength.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиаты. М.:Мир, 1988. 336с

[2] Yermakhanova A.M., Ismailov M.B. Carbon nanoparticles influence on mechanical properties of epoxide resin and carbon composite // Review. Complex use of Mineral Resources, –Almaty, – 2016 – №4. –P. 63-73. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>

[3] Юдин В.А., Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Сигачев А.Ф. Механические испытания углепластика с эпоксидной матрицей / Materials Physics and Mechanics 30 (2017) 53-60

[4] Пластификаторы / Химическая энциклопедия [Электронный ресурс] - URL. - <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3395.html> (дата обращения 25.08.2019).

- [5] Термопласты / новые химические технологий [Электронный ресурс] - URL. - <http://www.newchemistry.ru/material.php?id=1> (дата обращения 26.08.2019).
- [6] Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов / Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». Москва, 2010. 69с.
- [7] Трикрезилфосфат. <http://kurskhimprom.ru/catalog/lkm-syre/trikrezilfosfat>
- [8] Олеиновая кислота. <https://ru.wikipedia.org>
- [9] Мостовой А.С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро и наноуполненных эпоксидных композитов функционального назначения. Саратов, 2014, - 149 с.
- [10] Еремеева Н.М., Никифоров А.В. Исследование свойств эпоксидных композиций на основе модифицированных целлюлозосодержащих материалов. Журнал «Молодой ученый», Москва, №24.1, 2015, - С. 20-23.
- [11] Мостовой А.С. Плакунова Е.В. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств. Перспективные материалы, №1, 2014, - С 37-43.
- [12] Triethyl phosphate. Eastman Chemical Company Corporate Journal. GN-330D, pp 1-12.
- [13] Vasanthakumari R. Flame retardant fibre reinforced polyester formulation for roofing application. Asia-Pacific Conference on FRP in Structures. India, 2007, pp 637-643.
- [14] Мостовой А.С. Рецептура модификация эпоксидных смол с применением новых высокоэффективных пластификаторов. Modern high technologies. №7, 2015, - С 66-70.
- [15] Zhi Wang, Jiajia Zhou. Experimental study of low cycle fatigue properties for epoxy resin with dibutyl phthalate. Archives of civil engineering. Vol. LXIV, 2018, pp 147-159
- [16] Мараховский К.М., Осипчик В.С. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов. Успехи в химии и химической технологии. Том XXX. - 2016. - №10. –С. 56-58.
- [17] Сопотов Р. И. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. - 2016. . – 190 с.
- [18] Ноздрин Л.В., Короткова В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные полимеры для конструкционных композиционных материалов (обзор)/ ВИАМ, Москва, Июль 1990.
- [19] Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Онуцин Д.В., Костенко В.А., Коротова А.И., Борносун Н.В. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфирсульфона на термомеханические свойства эпоксидной матрицы связующего / Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXIX. 2015. № 10.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Куперман А.М., Зеленский Э.С., Кербер, М.Л. Стеклопластики на основе матриц, совмещающих термо- и реактопласты // Механика композитных материалов. – 1996. Т.32, №1. – С. 111–117.
- [25] Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Чеботарев В.П., Ловков С.С., Сазиков В.И. Регулирование свойств полисульфона за счет модификации / ВИАМ, Москва, №12. 2010.
- [26] Kenzhaliyev V. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources). – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75 <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [27] Ермаханова А. М., Исмаилов М. Б. Влияние углеродных нанотрубок на процесс отверждения и прочность эпоксидной смолы. // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – №4. – С. 105-114. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.36>

REFERENCES

- [1] Fitzer E. Uglerodnye volokna i uglekompozity (Carbon fibers and carbon composites). M.:Mir, 1988. 336. (in Russ.).
- [2] Yermakhanova A.M., Ismailov M.B. Carbon nanoparticles influence on mechanical properties of epoxide resin and carbon composite // Review. Complex use of Mineral Resources, –Almaty, – 2016 – №4. –P. 63-73. <https://doi.org/10.31643/2018/166445>
- [3] YUdin V.A., Ivlev V.I., Fomin N.E., Sigachev A.F. Mekhanicheskie ispytaniya ugleplastika s epoksidnoj matricej (Mechanical tests of carbon fiber with an epoxy matrix) / Materials Physics and Mechanics. 30, (2017). 53-60. (in Russ.).

- [4] Plastifikatory / Himicheskaya enciklopediya (Plasticizers / Chemical Encyclopedia) [Elektronnyj resurs] – URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3395.html> (accessed date 25.08.2019). (in Russ.).
- [5] Termoplasty / novye himicheskie tekhnologii (Thermoplastics / New Chemical Technologies) [Elektronnyj resurs] - URL.- <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3395.html> (accessed date 26.08.2019). (in Russ.).
- [6] Alent'ev A.YU., Yablokova M.YU. Svyazuyushchie dlya polimernyh kompozicionnyh materialov (Binders for polymer composite materials) / Uchebnoe posobie dlya studentov po special'nosti «Kompozicionnye nanomaterialy». Moskva, **2010**. 69. (in Russ.).
- [7] Trikrezilfosfat (Tricresyl phosphate). – URL: <http://kurskhimprom.ru/catalog/lkm-syre/trikrezilfosfat> (accessed date 26.08.2019). (in Russ.).
- [8] Oleinovaya kislota (Oleic acid) - URL: <https://ru.wikipedia.org> (accessed date 26.08.2019). (in Russ.).
- [9] Mostovoj A.S. Razrabotka sostavov, tekhnologii i opredelenie svojstv mikro i nanonapolnennyh epoksidnyh kompozitov funkcional'nogo naznacheniya (Development of compositions, technologies and determination of the properties of micro and nanofilled epoxy composites for functional purposes). Saratov. **2014**, - 149. (in Russ.).
- [10] Eremeeva N.M., Nikiforov A.V. Issledovanie svojstv epoksidnyh kompozicij na osnove modifitsirovannyh cellyulozoderzhashchih materialov (Study of the properties of epoxy compositions based on modified cellulose-containing materials). ZHurnal «Molodoj uchenyj», Moskva, №24.1, **2015**. 20-23. (in Russ.).
- [11] Mostovoj A.S. Plakunova E.V. Razrabotka ognestojkih epoksidnyh kompozicij i issledovanie ih struktury i svojstv (Development of flame retardant epoxy compositions and study of their structure and properties). Perspektivnye materialy, №1, **2014**, 37-43. (in Russ.).
- [12] Triethyl phosphate. Eastman Chemical Company Corporate Journal. GN-330D, pp 1-12. (in Eng.)
- [13] Vasanthakumari R. Flame retardant fibre reinforced polyester formulation for roofing application. Asia-Pacific Conference on FRP in Structures. India, **2007**, pp 637-643. (in Eng.)
- [14] Mostovoj A.S. Receptura modifikaciya epoksidnyh smol s primeneniem novyh vysokoeffektivnyh plastifikatorov (Recipe modification of epoxy resins using new highly effective plasticizers). Modern high technologies. №7, **2015**, 66-70. (in Russ.).
- [15] Zhi Wang, Jiajia Zhou. Experimental study of low cycle fatigue properties for epoxy resin with dibutyl phthalate. Archives of civil engineering. Vol. LXIV, **2018**, 147-159. (in Eng.)
- [16] Marahovskij K.M., Osipchik V.S. Modifikaciya epoksidnogo svyazuyushchego s povyshennymi harakteristikami dlya polucheniya kompozicionnyh materialov (High Performance Epoxy Binder Modification for Composite Materials). Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. Tom HKHX. - **2016**. - №10. – 56-58. (in Russ.).
- [17] Sopotov R. I. Svyazuyushchie dlya kompozicionnyh materialov na osnove epoksidnogo oligomera, modifitsirovannogo smesyami termoplastov (Binders for composite materials based on epoxy oligomer modified with mixtures of thermoplastics). Dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk. - **2016**. – 190. (in Russ.).
- [18] Nozdrina L.V., Korotkova V.I., Bejder E.YA. Termoplastichnye polimery dlya konstrukcionnyh kompozicionnyh materialov (obzor) (Thermoplastic polymers for structural composite materials (overview) / VIAM, Moskva, Iyul' **1990**. (in Russ.).
- [19] Sopotov R.I., Gorbunova I.YU., Onuchin D.V., Kostenko V.A., Korotova A.I., Bornosuz N.V. Vliyanie modifikatorov polisul'fona i poliefirsul'fona na termomekhanicheskie svojstva epoksiaminnogo svyazuyushchego (Effect of polysulfone and polyethersulfone modifiers on thermomechanical properties of epoxyamine binder) / Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. TOM XXIX. **2015**. № 10. (in Russ.).
- [20] McGrail P.T., Jenkins S.D. Some aspects of interlaminar toughening: reactively terminated thermoplastic particles in thermoset composites // Polymer. – **1993**. 34. 677-683. (in Eng.)
- [21] 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**. 35. 2047-2054. (in Eng.)
- [22] Pisanova E.V., Zhandarov S.F., Yurkevich O.R. Epoxy-Polysulfone Networks as Advanced Matrices for Composite Materials // The Journal of Adhesion. – **1997**. 64. 111-129. (in Eng.)
- [23] Woo E.M. and Mao K.L. Interlaminar morphology effects on fracture resistance of amorphous polymer-modified epoxy/carbon fibre composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – **1996**. 27. 625–631. (in Eng.)
- [24] Kuperman A.M., Zelenskij E.S., Kerber M.L. Stekloplastiki na osnove matric, sovmeshchayushchih termo- i reaktoplasty (Fiberglass-based matrices combining thermo- and thermosetting plastics) // Mekhanika kompozitnyh materialov. – **1996**. 32, №1. 111–117. (in Russ.).
- [25] Petrova G.N., Bejder E.YA., CHEbotarev V.P., Lovkov S.S., Sazikov V.I. Regulirovanie svojstv polisul'fona za schet modifikacii (Regulation of polysulfone properties through modification) / VIAM, Moskva, №12. **2010**. (in Russ.).
- [26] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources). – **2019**. – №3 (310). –Page: 64-75 (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [27] Yermakhanova A. M., Ismailov M. B. Vliyanie uglerodnykh nanotrubok na protsess otverzheniya i prochnost' epoksidnoy smoly. // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. – **2018**. – №4. – P. 105-114 (In Eng.). <https://doi.org/10.31643/2018/6445.36>