

УДК 667.621

А.Н. Бабин<sup>1</sup>, М.А. Гусева<sup>1</sup>

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В ПОЛИМЕРНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-5-5

*В представленной работе реологическим методом исследована совместимость компонентов полимерной композиции «полисульфон–эпоксидный олигомер». Установлены процессы и определены факторы, влияющие на растворимость полисульфона в эпоксидных олигомерах различного молекулярного строения. Образцы изучены как в режиме ротации, так и осцилляции.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** реология полимерных связующих, ротационная вискозиметрия, полисульфон, эпоксидные олигомеры.

*In this work a compatibility of the components of polymer composition «polysulfone–epoxy oligomer» has been studied by rheological method. The processes and factors influencing the solubility of polysulfone in epoxides of different molecular structure have been established. Samples have been studied both in rotation and oscillation conditions.*

*Work is executed within implementation of the complex scientific direction 13.1. «Binding for polymeric and composite materials of structural and special purposes» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

**Keywords:** rheology of polymeric binder, rotational viscometry, polysulfone, epoxy oligomers.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

### Введение

Разработка современных полимерных связующих и композиционных материалов требует привлечения большого количества методов исследований и испытаний. Подбор оптимального соотношения между компонентами и регулирование их физико-химических характеристик обеспечивает получение материалов с требуемыми параметрами прочности, модуля упругости и т. д. Свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) зависят от используемого полимерного связующего, так как в процессе получения изделий в результате физических и химических процессов оно превращается в матрицу, которая и обеспечивает прочность конструкционного материала. Многие технологические характеристики ПКМ определяются именно полимерной матрицей: деформационная устойчивость, термо-, атмосферостойкость и др. [2–5]. Одними из важных характеристик связующих являются реологические – время гелеобразования, экзотермичность реакции отверждения, исходные реологические характеристики и динамика их изменения в процессе переработки и др., полученные при различных тем-

пературах и напряжениях сдвига, которые дают возможность применять обоснованные методы расчета технологических режимов переработки, рассчитывать оптимальные условия для переработки и позволяют получить информацию о структуре полимеров [6–8]. В процессе переработки полимерных материалов происходит их деформирование, которое сопровождается структурными превращениями и изменением реологических свойств полимеров. Почему реология так важна при обработке полимеров? Потому что полимерные материалы, включающие компаунды, смеси и композиционные материалы, являются термопластами, а наиболее важная часть процесса переработки происходит в расплавленном состоянии.

Для определения реологических параметров, зависящих от технологических свойств полимерных материалов, используют ротационные вискозиметры. Ротационный метод вискозиметрии заключается в том, что исследуемая жидкость помещается в малый зазор между двумя телами, необходимый для сдвига исследуемой среды. Одно из тел на протяжении всего опыта остается неподвижным, другое, называемое ротором, совершает вращение с постоянной скоростью. Вращательное движение ротора вискозиметра передается к другой поверхности посредством движения вязкой среды.

Наиболее распространенные материалы для создания ПКМ – эпоксидные олигомеры, характеризующиеся адгезионной прочностью, технологичностью и др. Один из методов модификации эпоксидных олигомеров – использование термопластов, которые вводят в эпоксидный олигомер на стадии его приготовления, до введения в систему отверждающего агента. Широкое распространение в качестве таких термопластов получили полисульфоны. Полисульфон (ПСФ) – это аморфный полимер, основными характеристиками которого являются термические, электрические и механические свойства, типичные для кристаллического полимера. Он обладает повышенной стойкостью к химическому и температурному воздействию, устойчив к термической и термоокислительной деструкции, к радиационным воздействиям. На основе полиарилсульфонов получают термопластичные материалы с рабочими температурами длительной эксплуатации 200°C и выше. Следует отметить, что хотя существует ряд работ, посвященных исследованию структуры и механических свойств отвержденных эпоксидных матриц, модифицированных ПСФ, реология совместимости неармированных полимерных смесей изучена мало [9–14].

### Материалы и методы

#### *Характеристика исходных веществ:*

ПСК1 (ТУ6-06-46–90), ПСФФ30, ПСФФ70, ПСФФ90 (ТУ2226-455-00209349) – порошкообразные клеевые полиарилсульфоны разработки ОАО «Институт пластмасс» использовали без дополнительной очистки.

ЭД-20 (ГОСТ 10587–84) – неотвержденный эпоксидно-диановый олигомер, изготовленный ФКП «Завод им. Я.М. Свердлова», использовали без дополнительной очистки.

УП-637 (ТУ2225-690-11131395–2013) – гидроксилсодержащая (до 2% гидроксильных групп) эпоксидная смола с большим количеством эпоксидных групп (не менее 30%) на основе эпоксидированного резорцина (производство ЗАО «ХИМЭКС Лимитед»); перед смешением с ПСФ прогревали в течение 30 мин при температуре 80°C, применяли без дополнительной очистки.

ЭМДА – теплостойкая азотсодержащая эпоксидная смола с тетрафункциональным олигомером N,N,N',N'-тетраглицидилдиаминофенилметаном – продукт взаимодействия эпихлоргидрина с 4,4'-диаминодифенилметаном (экспериментальный образец); использовали без дополнительной очистки.

### *Получение образцов*

Порошок на основе ПСФ вводили в эпоксидный олигомер при комнатной температуре простым смешением в стеклянном стакане, затем из общей массы отбирали пробы для дальнейших реологических исследований.

### *Реологические испытания образцов*

Реологические испытания смесей проводили на реометре AR2000ex (США). Образец помещали на измерительную ячейку, термостатировали при заданной температуре ~5 мин, затем проводили измерения вязкости в динамическом режиме со скоростью нагрева 2°C/мин и постоянной скоростью сдвига 1 с<sup>-1</sup>. При испытании образцов определяли зависимость вязкости от скорости сдвига в изотермическом режиме при температурах 80, 100 и 130°C.

### **Результаты и обсуждение**

Исторически определение основ реологии относят к V веку до н. э., когда Гераклит создал труд под названием «Все течет». В XVII веке Ньютон ввел понятие сдвигового напряжения, и реология формально стала научным направлением. Сам термин официально был принят с подачи американского ученого Бингама в 1929 г. на симпозиуме по пластичности. Реология – наука о течении. Течение – это направленное перемещение молекул вещества относительно друг друга под действием внешних сил. Основная характеристика реологического поведения жидкости – это вязкость, которая характеризует сопротивляемость жидкости течению. Вязкость является одним из важных технологических параметров, который контролируют на различных этапах производственного цикла. Она определяется структурой веществ и отражает физико-химические изменения в материале. Во время внешнего воздействия в полимерах может происходить изменение первоначальной вязкости, при этом в зависимости от величины напряжения такие изменения могут быть обратимыми или необратимыми.

Переработка термопластов в изделия осуществляется, как правило, из расплавов, которые ведут себя как упруговязкие тела. Расплавы термопластов проявляют способность к эластической деформации (растяжение струи при течении, разбухание после выхода из капилляра и т. д.) как аномально вязкие жидкости, не подчиняющиеся закону Ньютона. Для них коэффициент динамической вязкости ( $\eta$ ) не является постоянной величиной (как для ньютоновских жидкостей), а зависит от скорости деформации, температуры, давления и других факторов.

Для реологических исследований полимерных смесей применяют реометры различных типов. В качестве примера авторы использовали ротационный реометр марки AR2000ex (США) (рис. 1), который подходит для выполнения широкого круга задач, включая исследования жидкостей с низкой вязкостью, расплавов полимеров, твердых и терморезистивных материалов.

В отличие от других ротационных реометров в прибор марки AR2000ex встроен тройной воздушный подшипник, благодаря которому такая конструкция дает максимальную вертикальную и радиальную твердость измерительной системы, позволяя работать с материалами с высокой твердостью, сохраняя при этом низкий и воспроизводимый уровень остаточного крутящего момента. Для удобства пользователя прибор оснащен программным обеспечением, которое позволяет изменять условия испытаний в широких пределах по скоростям сдвига, температуре, выбирать режим эксперимента (ротационный или осцилляционный), геометрическую форму измерительных систем и так далее. Прибор также снабжен устройствами, позволяющими проводить измерения с контролируемой нагрузкой и скоростью, пошаговым изменением деформации или в осцилляционном (с контролем деформации или нагрузки) режимах. В реометре марки

AR2000ex используют системы охлаждения по технологии SmartSwap – патентованную технологию бесконтактных температурных сенсоров для постоянного контроля температуры нижней и верхней насадок. Подобный контроль позволяет более точно проводить тесты с малыми амплитудами колебаний. Температурный контроль проводится непосредственно на тестирующих поверхностях, т. е. на поверхности соприкосновения образца и насадки без какого-либо влияния на образец.



Рис. 1. Ротационный реометр марки AR2000ex

При реологических испытаниях образец помещали на измерительную ячейку, термостатировали при заданной температуре ~5 мин, затем проводили измерения вязкости в динамическом режиме со скоростью нагрева  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и постоянной скоростью сдвига  $1 \text{ c}^{-1}$ . В результате получили кривые, приведенные на рис. 2.

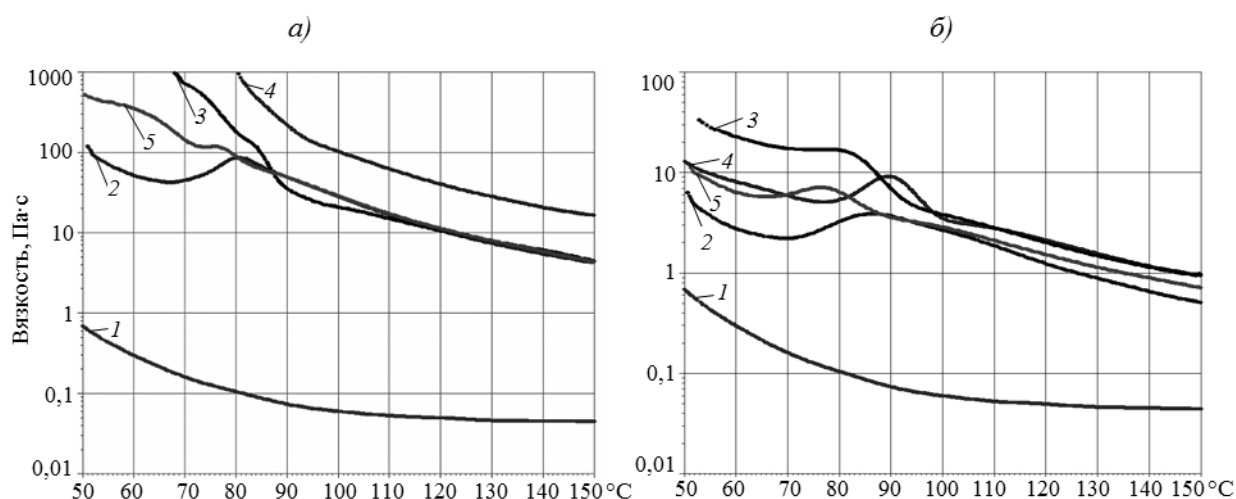


Рис. 2. Реокинетические кривые смесей на основе олигомера ЭД-20 (1) и различных марок полисульфона (ПСФ: Ф30 (2), Ф70 (3), Ф90 (4) и ПСК1 (5)) при концентрациях ПСФ 25 (а) и 13% (по массе) (б) при нагревании со скоростью  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и скоростью сдвига  $1 \text{ c}^{-1}$

Проводили сравнение реологических свойств смеси ЭД-20/ПСФ и чистого эпоксидного олигомера. В работе [14] показано, что зависимость между логарифмом вязкости смеси и концентрацией ПСФ – линейная. С учетом того, что вязкость смеси после добавления отвердителей при получении полимерных связующих может увеличиваться и, следовательно, результирующие значения вязкости будут возрастать, полученные предварительные данные уже позволяют описать и оптимизировать дальнейшие процессы при разработке полимерных материалов.

При отсутствии химических превращений вязкость должна уменьшаться с ростом температуры, однако вязкость исследуемой системы в области температур 70–90°C изменяется, проходя через максимальное значение. При уменьшении температуры вязкость возвращается к значению чуть выше исходного с учетом прошедших молекулярных изменений в системе и повторяет характер ветви кривой на первой стадии нагрева, что отражается петлей гистерезиса на графике (рис. 3). Аналогичные реокинетические кривые получены в работе [15] при исследовании смеси «ПВХ-триоксиэтилендиметакрилат» (соотношение 60:40, скорость нагрева и охлаждения 1°C/мин). Таким образом, проявляется неравновесность системы.

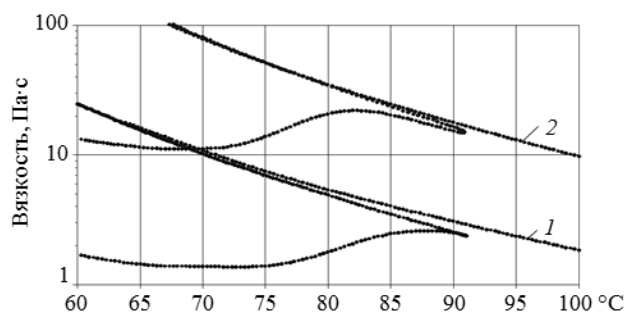


Рис. 3. Реокинетическая кривая смеси на основе олигомера ЭД-20 при нагревании и охлаждении со скоростью 2°C/мин и скоростью сдвига 1 с<sup>-1</sup> с концентрацией ПСФФ30 13 (1) и 25% (по массе) (2)

Подобные кривые отражают характер изменения вязкости на различных стадиях смешения жидких и порошкообразных полимеров. В начале процесса происходит набухание сухого ПСФ в эпоксидном олигомере и на реологической кривой проявляется течение дисперсной системы. С ростом температуры скорость диффузии олигомера в ПСФ возрастает, увеличивается степень набухания сухого вещества и растет размер дисперсных частиц, вязкость возрастает. После образования однофазной системы в соответствии с законами течения высоковязких растворов значение вязкости с ростом температуры уменьшается. При охлаждении вязкость возрастает, так как в данном интервале температур система остается однофазной [15]. Можно предположить, что в данном интервале температур полимерная композиция проявляет тиксотропные свойства, вязкость уменьшается с течением времени при постоянной скорости сдвига.

Результаты исследования зависимости вязкости образцов на основе системы ЭД-20/ПСФФ30 (25% по массе) в изотермическом режиме от скорости сдвига позволяют сделать подобный вывод для рассмотренных смесей. Типичные кривые представлены на рис. 4. Небольшие отклонения от линейной зависимости наблюдаются при 80°C. Несовпадение начальной и конечной точек при изотермическом нагреве свидетельствует о физических процессах в образце: при увеличении температуры (100 и 130°C) эффект гистерезиса пропадает из-за установления равновесия в системе [16].

В целом вязкость не зависит от скорости сдвига при рассмотренных температурах. Можно предположить, что исследуемые смеси не проявляют неньютоновское поведение в интервале скоростей сдвига от 0 до 20 с<sup>-1</sup>, а, следовательно, являются гомогенными однофазными системами [14].

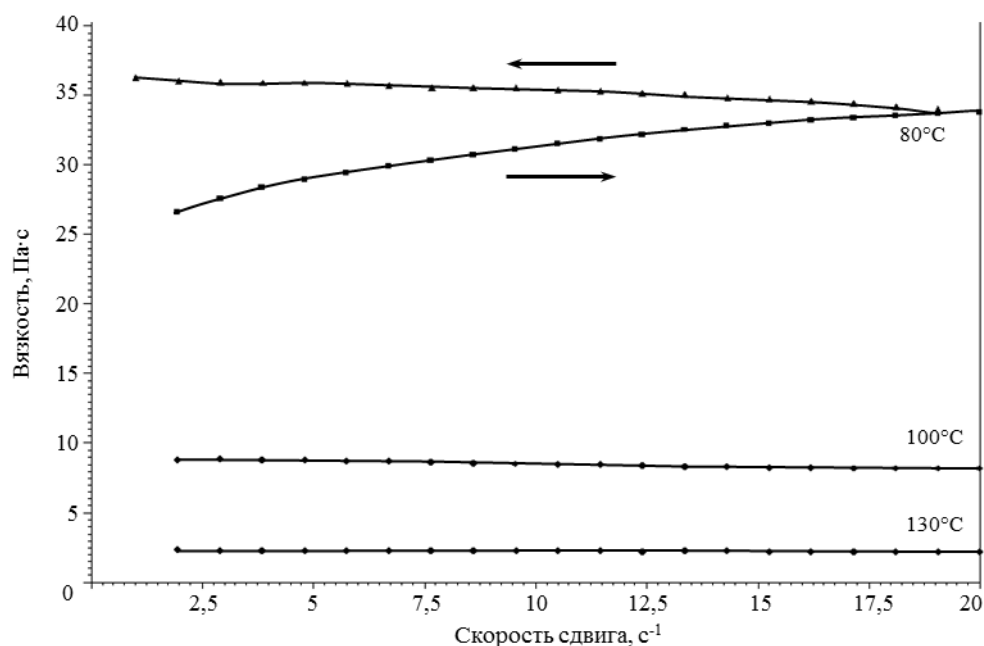


Рис. 4. Зависимость вязкости от скорости сдвига для образца на основе олигомера ЭД-20 и полисульфона ПСФФ30 с концентрацией 25% (по массе) при различных температурах

Измерение динамических характеристик позволяет судить о переходах полимерной системы под действием деформации из твердого состояния в текучее и обратно. Динамические испытания (режим осцилляции), в которых образец подвергается гармоническим сдвиговым колебаниями, также используют как метод исследования свойств полимерных материалов. Динамические свойства обычно выражают с помощью комплексных динамических модулей упругости при сдвиге ( $G'$ ) и потерь ( $G''$ ). На основании подобных измерений получают релаксационный спектр, который описывает перестройку элементов структур полимерной системы вследствие их теплового движения. Результаты испытаний рассматриваемых полимерных композиций представлены на рис. 5. Поведение смесей типично для образцов с медленно релаксирующими элементами структуры при сопротивлении циклическому деформированию на высоких частотах – с увеличением частоты растут значения модулей упругости и потерь. На рис. 6 показана зависимость комплексной вязкости от частоты – вязкость увеличилась с содержанием ПСФ, а вид кривых зависит от состава смеси. С повышением количества ПСФ в композиции, комплексная вязкость изменяется с частотой и уменьшается с ее увеличением. Этот факт также указывает на увеличение межмолекулярного взаимодействия с повышением концентрации ПСФ в образцах [14].

Для установления качественного характера и общей природы аномального поведения вязкости в динамическом режиме проведены исследования с эпоксидными олигомерами другого молекулярного строения. Получены смеси ПСК1 и ПСФФ30 (25% по массе) с тетрафункциональным эпоксидным олигомером N,N,N',N'-тетраглицидилдиаминофенилметаном (ЭМДА) и диглицидилрезорциновым олигомером марки УП-637. Из данных, приведенных на рис. 7, видно, что химическое строение эпоксидного олигомера может влиять на процесс растворения ПСФ. Несмотря на то что все рассмотренные системы являются гомогенно однофазными, на реокинетических кривых проявляются аномалии вязкости в области температур 70–100°C. Исключение составляет образец на основе эпоксирезорцинового олигомера (рис. 7, кривая 2), где вид реокинетической кривой является классическим для полимерных систем – плавное снижение вязкости с увеличением температуры.

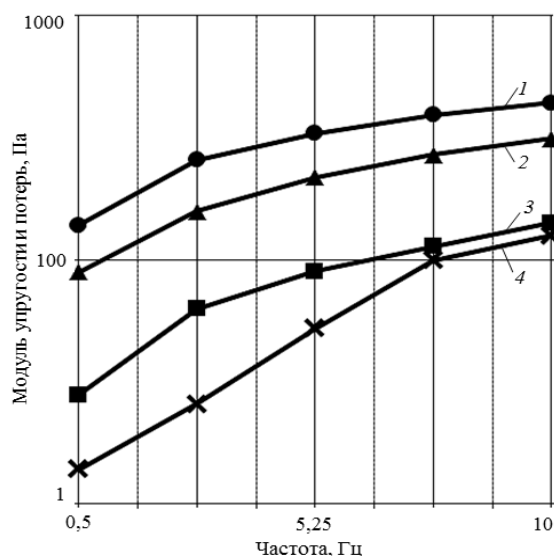


Рис. 5. Зависимость динамических модулей упругости  $G'$  (2, 4) и потерь  $G''$  (1, 3) для смеси на основе олигомера ЭД-20 с концентрацией полисульфона ПСФФ30: 25 (1, 2) и 13% (по массе) (3, 4)

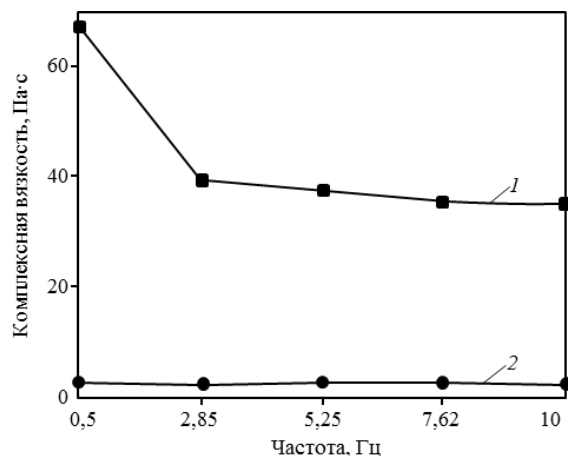


Рис. 6. Зависимость комплексной вязкости от частоты для смеси на основе олигомера ЭД-20 с концентрацией полисульфона ПСФФ30: 25 (1) и 13% (по массе) (2)

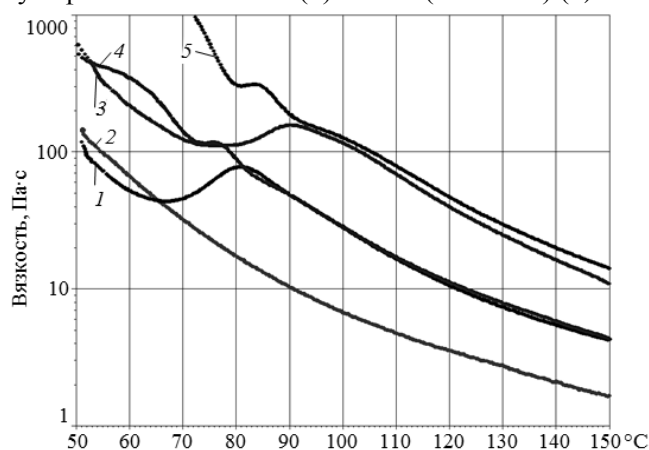


Рис. 7. Реокинетические кривые, полученные при нагревании со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  и скоростью сдвига  $1\text{ с}^{-1}$ , смесей с концентрацией полисульфона (ПСФ) 25% (по массе) с эпоксидными смолами различного строения:

ЭД-20/ПСФФ30 (1); УП-637/ПСФФ30 (2); ЭМДА/ПСФФ30 (3); ЭД-20/ПСК1 (4) и ЭМДА/ПСК1 (5)

### Заключение

Таким образом, можно заключить, что полисульфон полностью растворим в эпоксидных смолах различной природы и образует гомогенную однофазную полимерную систему. В процессе растворения на реологических кривых в области температур 70–100°C в ряде случаев наблюдается максимум вязкости, который характеризуется тиксотропностью и описывает конформационные изменения в полимерной системе. Динамические испытания показали, что повышение концентрации ПСФ в смеси приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия в процессе растворения. Исследуемые композиции не проявляют аномалий вязкости во всем диапазоне рассмотренных температур в интервале скоростей сдвига 0–20 с<sup>-1</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Бабин А.Н., Петрова А.П. Методы испытаний и исследований основных свойств полимерных связующих для конструкционных ПКМ // *Все материалы*. Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам. 2016. №3. С. 2.
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 813.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
5. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонаполнителях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №9. Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 02.11.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.
6. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.
7. Каблов Е.Н., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Столянков Ю.В., Румянцева Т.В. Пенополиимиды // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №4. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 02.11.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-9-9.
8. Яковлев Н.О. Исследование и описание релаксационного поведения полимерных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S4. С. 50–54.
9. Муранов А.Н., Малышева Г.В., Нелюб В.А. и др. Исследование свойств полимерных композиционных материалов на основе гетерогенной матрицы // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2012. №4. С. 2–6.
10. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные терморезистивные связующие (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 45–50.
11. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 39–41.
12. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №11. Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 07.12.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5.
13. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесеые термоэластопласты со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 25–29.
14. Brantseva T.V., Gorbatkina Yu.A., Dutschek V., Kerber M.L. et al. Modification of epoxy resin by polysulfone to improve the interfacial and mechanical properties in glass fibre composites. I. Study of processes during matrix/glass fibre interface formation // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2003. V. 17. №15. P. 2047–2063.
15. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005. 252 с.
16. Новаков И.А., Сидоренко Н.В., Ваниев М.А. и др. Фазовая стабильность и реологические характеристики систем термопласт–полимеризационноспособное соединение в условиях приложения механического поля // *Вестник Башкирского университета*. 2008. Т.13. №4. С. 911–915.