

На правах рукописи



**Буй Дык Мань**

**Разработка композиционных материалов  
на основе эпоксиуретановых олигомеров с  
улучшенными эксплуатационными  
свойствами**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2015**

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Осипчик Владимир Семёнович,**  
заведующий кафедрой переработки пластмасс  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
профессионального образования «Российский химико-  
технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Мухин Виктор Михайлович,**  
начальник лаборатории активных углей открытого  
акционерного общества «Электростальское научно-  
производственное объединение «НЕОРГАНИКА»

кандидат технических наук, доцент  
**Мийченко Ирина Петровна,**  
доцент кафедры «Технология композиционных  
материалов, конструкций и микросистем»  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
профессионального образования «МАТИ –  
Российский государственный технологический  
университет имени К.Э. Циолковского»

Ведущая организация: Открытое акционерное общество «Институт  
пластмасс имени Г.С. Петрова»

Защита состоится «20» мая 2015 г. в 11<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета  
Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская  
пл., д. 9. В конференц-зале (ауд. 443).

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

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01



Биличенко Ю. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одной из проблем современного материаловедения является создание композиционных материалов, способных эксплуатироваться при повышенных температурах и влажности при сохранении высоких эксплуатационных свойств. Поэтому разработка и внедрение высокоэффективных композиционных материалов на основе полимерных связующих, надёжно работающих в жёстких условиях эксплуатации, представляет собой актуальную задачу. В связи с тем, что требования современной техники к композиционным материалам постоянно возрастают, возникает необходимость разработки новых полимерных связующих. Особый интерес представляет получение новых эпоксидных соединений и композиционных материалов на их основе с улучшенными характеристиками, что имеет важное научно-техническое значение.

**Целью работы** является разработка композиционных материалов с улучшенными свойствами на основе эпоксисодержащих соединений с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками за счёт использования в качестве регуляторов активных разбавителей и нанонаполнителей.

Работа проводилась в следующих направлениях:

- Изучение влияния модификаторов различной природы на процессы отверждения и физико-механические свойства эпоксисодержащих соединений.
- Изучение процессов образования эпоксиуретановых олигомеров в присутствии циклокарбонатов и нанонаполнителей.
- Разработка композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с улучшенными свойствами и рекомендаций по их использованию.

### **Научная новизна**

1. В результате проведённых работ установлено, что при использовании в качестве модификатора эпоксидных олигомеров циклопропиленкарбоната происходит образование аддукта в присутствии аминных отвердителей. Установлено, что образующиеся при этом эпоксиуретановые соединения оказывают влияние на процессы отверждения и улучшают основные характеристики структурированных продуктов.

2. При исследовании влияния модификаторов на основе глицидиловых эфиров на процессы структурообразования эпоксиуретановых олигомеров установлено, что

эффективность их действия определяется введением в систему наномодифицирующих систем, что приводит к снижению внутренних напряжений, формированию более плотных сетчатых структур и интенсификации процессов отверждения.

3. Установлено, что при получении эпоксисодержащих препрегов введение алюминийоксидных нанотрубок играет роль ускорителя отверждения, что связано с наличием на поверхности нанонаполнителя льюисовских кислотных центров.

4. Разработана технология изготовления препрегов с повышенной жизнеспособностью. Установлено, что введение глицидилсодержащих соединений в качестве модификаторов позволяет в широких пределах регулировать скорость формирования сетчатых структур, что способствует повышению жизнеспособности и улучшению технологических параметров получения препрегов.

**Практическая значимость.** В результате проведенных работ были созданы композиционные материалы на основе эпоксиуретанов, получаемых безизоцианатным способом. Исследования этих материалов показали, что они имеют улучшенные технологические и физико-механические свойства. Результаты испытаний свидетельствуют, что наномодифицированные эпоксиуретановые материалы могут быть использованы для покрытий в условиях повышенной влажности и температуры. Разработанные составы прошли испытания на ООО НПП "Полипласт" и дали положительные результаты.

**Объекты и методы исследования.** В работе был использован эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20. В работе использовали отвердитель «холодного» отверждения на основе смеси аминов и салициловой кислоты – ЭТАЛ-45. В системах «горячего» отверждения использовали анилиноформальдегидный олигомер, 3,3.5,5-тетраксис (диметиламинометил) дифенилолпропан (УП-0628) - кислотный отвердитель каталитического действия, 2,4,6 – трис (диметиламинометил) фенол (УП-606/2), триэтанолламин, полиоксипропиленамины. В качестве регуляторов процесса отверждения и свойств эпоксидного олигомера использовали диглицидиловый эфир диэтиленгликоля, фурфурилглицидиловый эфир. В качестве реакционноспособных модификаторов эпоксидных систем для получения эпоксиуретановых материалов использовали Лапролат 803 (Л-803), Лапролат 301 (Л-301), пропиленкарбонат (ПК). В качестве модификаторов применяли также

органобентонит (ОБ), многослойные углеродные и алюминийоксидные нанотрубки. Для изготовления препрегов и стеклопластиков использовали стеклоткань Т-41-76. Для композиционных материалов холодного отверждения использовали минеральный наполнитель глинозём дисперсностью до 200 мкм.

Прочностные и эксплуатационные характеристики определяли по стандартным методикам. Структурные и физико-химические превращения изучали методами ИК-спектроскопии, термомеханического анализа, ротационной вискозиметрии, диэлектрическим методом; внутренние напряжения изучали консольным методом.

Характер межфазного взаимодействия был исследован индикаторным методом, определением краевого угла смачивания и адсорбции.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации были представлены на XII Международной научно-практической конференции «Техника и технология: новые перспективы развития» (г. Москва, 2014 г.). По результатам диссертационной работы опубликовано 4 печатные работы. Среди них 3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов и методов исследования, экспериментальной части, состоящей из трёх разделов, общих выводов, списка литературы из 156 наименований. Работа изложена на 140 страницах, содержит 28 рисунков и 24 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

**Литературный обзор** (Глава I) посвящен особенностям протекания процесса отверждения эпоксидных смол, а также неизоцианатным способам получения эпоксиуретанов.

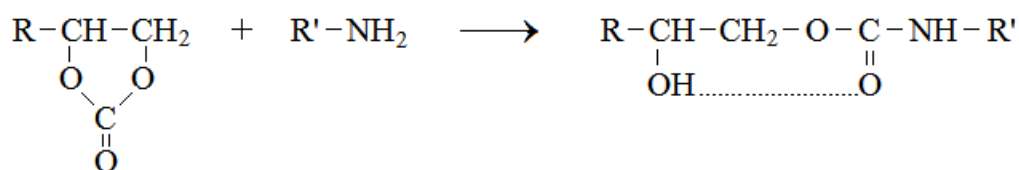
Обобщены результаты по использованию аддуктов эпоксидной смолы и отвердителя с реакционноспособными модификаторами для направленного регулирования структуры и свойств материалов на основе эпоксидных смол.

**Во второй главе** представлена характеристика объектов и экспериментальных методов исследований.

## Глава 3. Обсуждение результатов

### 3.1. Создание наполненных материалов холодного отверждения на основе эпоксиуретановых связующих

Использование высокотоксичных алифатических или ароматических изоцианатов обуславливает их повышенную опасность для человека и окружающей среды. Перспективной альтернативой являются уретановые материалы, не содержащие изоцианаты, получаемые взаимодействием циклокарбонатных олигомеров с соединениями, содержащими первичные аминогруппы:



Характерной особенностью получаемых полимеров является наличие внутримолекулярных водородных связей между гидроксильным водородом и карбонильной группой. Блокирование карбонильного кислорода существенно снижает чувствительность уретановой группы к гидролизу.

Линейные гидроксилуретановые олигомеры и полимеры также можно модифицировать различными сшивающими агентами с образованием трехмерных полимеров, в частности эпоксиуретановых материалов, не содержащих изоцианаты.

Свойства сшитых полимеров в значительной степени определяются параметрами образующейся структурной сетки и степенью отверждения. Установлено, что более плотная сетка химических связей и высокая степень отверждения наблюдается при введении в ЭД-20 аминного отвердителя – аддукта циклоэфиркарбоната со смесью алифатических и ароматических аминов в присутствии салициловой кислоты (ЭТАЛ-45). Аддукт (низковязкая темная жидкость) получали при 50 °С при молярном отношении первичных аминных групп к циклокарбонатным равном 2 путем смешения ПК и ЭТАЛ-45 в течение 3 ч. Имея циклокарбонатную группу, ПК взаимодействует по реакции уретанообразования с аминами, образуя гидроксилуретановую структуру.

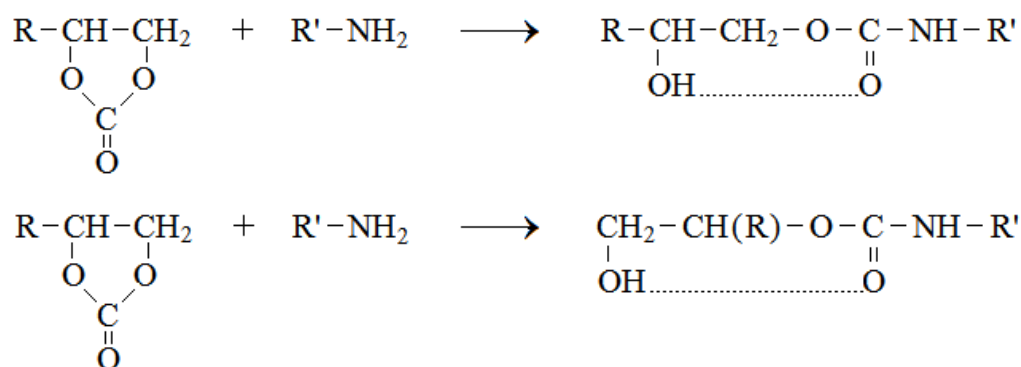
Структурные параметры модифицированных систем представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции, отверждённой при T=20 °С

Модификатор	t <sub>жизн.</sub> , мин.	гель-фракция, %	M <sub>c</sub> , г/моль	n <sub>c</sub> *10 <sup>-3</sup> , моль/см <sup>3</sup>
Без модификатора	40	86	1310	5,3
ПК, 5 м.ч. + ЭТАЛ-45	40	86	1322	5,2
ПК, 10 м.ч. + ЭТАЛ-45	45	87	1487	4,4
ПК, 20 м.ч. + ЭТАЛ-45	48	90	1574	3,8
Л-301, 5 м.ч. + ЭТАЛ-45	43	87	1328	5,8
Л-301, 10 м.ч. + ЭТАЛ-45	50	85	1450	3,6
Л-301, 20 м.ч. + ЭТАЛ-45	60	85	1545	3,2
Л-803, 5 м.ч. + ЭТАЛ-45	40	85	1320	4,6
Л-803, 10 м.ч. + ЭТАЛ-45	45	88	1439	4,2
Л-803, 20 м.ч. + ЭТАЛ-45	50	87	1480	3,8
аддукт 40 м.ч.	35	90	1280	6,5

О взаимодействии циклокарбонатов с аминами судили по изменению характеристической полосы поглощения циклокарбонатных групп в области 1820 см<sup>-1</sup>. Свидетельством снижения массовой доли циклокарбонатных групп являлось отсутствие полосы поглощения при 1820 см<sup>-1</sup> в приготовленном аддукте (3 ч смешения), тогда как в спектрах смеси ПК и ЭТАЛ-45 эта полоса поглощения присутствовала.

Среди реакций циклокарбонатов с соединениями, содержащими активные атомы водорода, особое место занимает взаимодействие с алифатическими аминами. При этом происходит разрыв карбонатного цикла и образование β-гидроксиуретанов (уретаноспиртов). Возможны два направления раскрытия карбонатного цикла: с образованием первичной и вторичной гидроксильной группы:



Методом термомеханического анализа установлено, что использование модифицирующих систем различной природы позволяет регулировать параметры сетки эпоксидных полимеров в широких пределах. Установлено, что аддукт способствует образованию более густой сетки, а Лапролаты и ПК - более редкой сетки, что согласуется с данными, полученными методом равновесного набухания и позволяет регулировать свойства сетчатых полимеров в зависимости от требований к композиционным материалам.

Физико-механические характеристики (ударная вязкость ( $A$ ), прочность при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ), прочность при сжатии ( $\sigma_{сж}$ )) модифицированных систем в зависимости от природы модификатора представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции

Модификатор	$A$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа
Без модификатора	5,5	64	80
ПК, 10 м.ч.	5,5	70	80
ПК, 20 м.ч.	7,9	75	78
Аддукт (ПК + ЭТАЛ45)	15,0	78	77
Л-301, 5 м.ч.	6,0	66	78
Л-301, 10 м.ч.	7,8	72	64
Л-301, 20 м.ч.	10,0	75	60
Л-803, 5 м.ч.	9,0	65	75
Л-803, 10 м.ч.	10,0	76	75
Л-803, 20 м.ч.	15,0	80	72

Как видно из представленных данных, наряду с использованием аддукта для отверждения эпоксидного олигомера, при введении ПК в количестве 20 м.ч. в связующее наблюдается повышение физико-механических свойств композиции.

### 3.2. Исследование наномодифицированных эпоксиуретановых композитов

Адсорбционное взаимодействие на поверхности раздела фаз в зависимости от природы активного центра твердой фазы может протекать по различным механизмам. В связи с этим важно исследование спектра распределения кислотно-основных центров в зависимости от тех или иных условий.



Кислотно-основные свойства поверхности наполнителей исследовали индикаторным методом в спектрофотометрическом варианте. Метод основан на том, что адсорбируясь на поверхности твердой фазы, индикатор меняет окраску, которая является мерой кислотности (основности) активных центров. Наблюдая за изменением окраски индикаторов в определённом интервале значений рКа можно оценить кислотно-основную силу поверхности твердого вещества. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности наполнителя

Индикатор	рКа	Количество активных центров на поверхности алюминий-оксидных нанотрубок, $q \cdot 10^7$ моль/г	Количество активных центров на поверхности органобентонита, $q \cdot 10^7$ моль/г
О-нитроанилин	-0.2	12,3	10,3
Бриллиантовый зеленый	+1.8	125,6	10,4
Метиловый оранжевый	+3.8	98,5	16,5
Бромкрезоловый пурпур	+6.0	38,5	12,4
Бромтимоловый синий	+7.9	12,4	87,6
Феноловый красный	+8.0	6.0	90,5
Индигокармин	+12.5	6.4	128,7

Существенное увеличение основных центров Бренстеда ( $pK_a=+12,8$ ) на поверхности органобентонита в сравнении с алюминийоксидными нанотрубками обусловлено наличием оксидов щелочноземельных металлов. Это подтверждается так же повышением значений рН водной вытяжки органобентонита ( $pH= 8,2$ ).

Кинетические параметры начальной стадии процесса отверждения эпоксидных композиций определяли диэлектрическим методом, который основан на регистрации изменения удельного объёмного сопротивления и оценки скорости реакции по возрастанию этой величины.

В таблице 4 представлены результаты электрокинетических исследований эпоксидных композиций. Анализ данных таблицы 4 показывает, что введение наномодификаторов способствует некоторому увеличению скорости начальной стадии отверждения эпоксиполимера. Это связано с тем, что поверхность

наномодификаторов создает условия для большего адсорбционного, а возможно и хемосорбционного взаимодействия с кислотными активными центрами Бренстеда ( $pK_a \leq +1,5$ ), количество которых на поверхности алюмооксидных трубок значительно больше по сравнению с другими применяемыми нанонаполнителями.

Таблица 4 – Кинетические параметры процесса отверждения эпоксиаминных композиций на стадии гелеобразования

Композиция	Условная скорость отверждения эпоксиполимера на начальной стадии при температуре, °С			Эффективная энергия активации, кДж/моль
	20	30	40	
без наномодификатора	0,0086	0,012	0,0205	37,4
органобентонит	0,012	0,032	0,042	39,2
алюминий-оксидные нанотрубки	0,028	0,055	0,068	42,5

Таким образом, показано, что кислотно-основные характеристики поверхности нанонаполнителей оказывают существенное действие на начальную стадию процесса отверждения эпоксидных композиций. Эти процессы могут быть описаны и объяснены с точки зрения наличия на твердой поверхности активных кислотно-основных центров.

Одним из способов оценки распределения наночастиц наполнителя в полимерной матрице является изучение реологических характеристик материала. В работе для модификации связующих использовали углеродные нанотрубки (УНТ), алюминийоксидные нанотрубки (АНТ) и органомодифицированный бентонит (ОБ).

В процессе работы было исследовано влияние способа введения и количества наполнителя на свойства композиции. Наполнители вводили перемешиванием на высокоскоростной мешалке и обработкой ультразвуком в виде 20 % суперконцентрата в ЭД-20. Методом ротационной вискозиметрии изучено влияние наномодификаторов на кинетику отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 при температуре 20 °С. Введение наномодификаторов приводит к повышению эффективной вязкости эпоксидного олигомера независимо от способа введения ( $\eta_{эфф.}$ ), что может свидетельствовать о распределении модификатора в полимерной матрице.

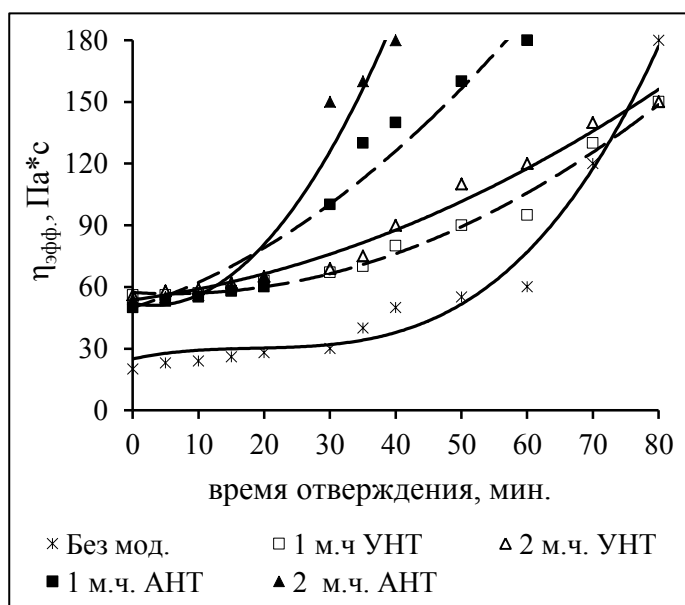


Рис. 1. Зависимости изменения эффективной вязкости систем на основе ЭД-20, модифицированных АНТ и УНТ, от времени отверждения при T=20 °C

Для систем с использованием аддукта циклоэфиркарбоната со смесью алифатических и ароматических аминов в присутствии салициловой кислоты (ЭТАЛ-45), содержащих АНТ, становится характерным снижение времени жизнеспособности и повышение скорости нарастания вязкости (рис. 1). Можно предположить, что система с использованием АНТ будет наиболее эффективно взаимодействовать с эпоксидным олигомером.

Изучено влияние нанонаполнителей на механические свойства связующих при изгибе. Зависимость прочности при изгибе ( $\sigma_{изг.}$ ) от времени представлена на рис. 2.

При приложении изгибающей нагрузки в образце возникает сложная комбинация

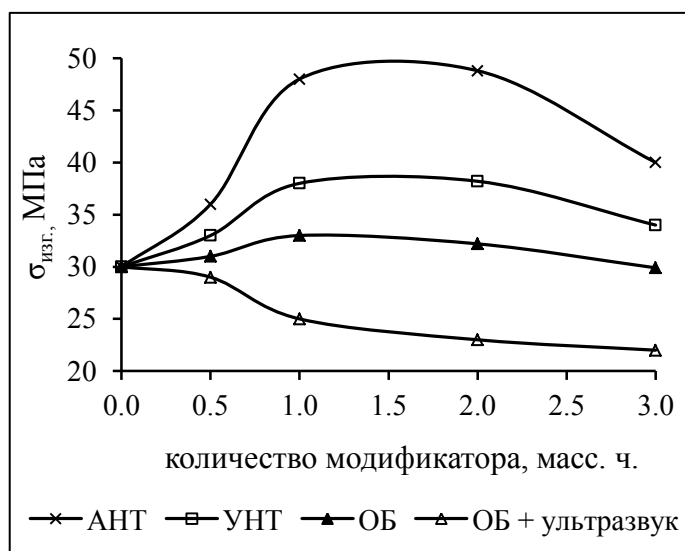


Рис. 2. Зависимость прочности при изгибе связующих на основе ЭД-20 от количества и природы наномодификатора

растягивающих и сжимающих напряжений. Установлено, что при использовании АНТ и УНТ увеличивается прочность при изгибе образца по сравнению с немодифицированной композицией. Механизм, по-видимому, заключается в образовании на поверхности раздела композиции мономолекулярных слоев из частиц АНТ и УНТ, облегчающих подвижность надмолекулярных структур полимера.

Введение нанонаполнителя приводит к существенному возрастанию прочности при изгибе, наибольшее увеличение показали композиции содержащие алюминийоксидные нанотрубки.

Из рис. 2 видно, что значение прочности при изгибе композиций, содержащих наполнитель, подвергшихся воздействию ультразвука, ниже композиций подвергшихся воздействию высокоскоростной мешалки. Это можно объяснить увеличением количеством дефектов, вызванных избыточным увеличением количества частиц в отвержденной системе.

### **3.3. Разработка связующих на основе эпоксиуретановых олигомеров для производства стеклопластиков**

Развитие авиационной, космической, машиностроительной и других отраслей промышленности предполагает создание конкурентоспособных композиционных материалов с соотношением прочности и веса, отвечающим современным требованиям техники. Стремление сочетать в композиционных материалах лёгкость с высокой прочностью привело к созданию армированных полимерных матриц.

Препреговая технология изготовления композиционных материалов предъявляет к полимерным связующим дополнительные требования технологического характера, основным из которых является противоречивое требование: сочетание длительной жизнеспособности при температуре хранения и высокой реакционной способности при температурах переработки.

Из химических методов повышения жизнеспособности эпоксидных композиций и препрегов на их основе наиболее эффективным является использование «скрытых» или латентных отвердителей. Суть их состоит в том, что функциональные группы отвердителей скрыты, то есть блокированы, и при обычных условиях не могут взаимодействовать с эпоксидным олигомером. Регенерация (разблокировка) происходит под влиянием внешних воздействий (термообработка, влага воздуха). К латентным отвердителям относятся дициандиамида, цианамиды, дигидразиды многоосновных кислот, имидазолы и их соли, соли металлов органических кислот, производные фосфазенов, соединения бора, комплексы кислот Льюиса, блокированные изоцианаты, основания Шиффа.

Латентные отверждающие системы представляют собой продукты совмещения латентного отвердителя и, по меньшей мере, одного соединения, способного в определённых условиях вызывать повышение реакционной способности латентного отвердителя.

Объектом исследования и разработки является модифицированная отверждающая система, обеспечивающая получение эпоксидного связующего с заданными свойствами для организации промышленного производства композиционных материалов на основе тканей из стекловолокна. Цель этого этапа работы: разработка модифицированной отверждающей системы, обеспечивающей получение высокопрочного эпоксидного связующего со средней температурой отверждения (не выше 95 °С) и длительной жизнеспособностью, для создания промышленного производства легкого конструкционного композиционного материала с использованием полуфабрикатов – предварительно пропитанных тканей (препрегов), обладающих длительной жизнеспособностью (не менее 30 суток).

Поставленные задачи решались в исследовании путём применения в эпоксидных системах отвердителей с низкой реакционной способностью, латентных отвердителей и отвердителей, содержащих комплексообразующие соединения.

В работе исследованы структурно-технологические факторы изготовления модифицированной отверждающей системы для эпоксидного связующего и изучено влияние физико-химической модификации на технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных олигомеров и материалов на их основе.

В качестве эпоксиуретановых олигомеров были использованы продукты модификации ЭД-20 циклопропиленкарбонатом (ПК) и олигоэфирциклокарбонатом марки Лапролат 301. ПК способствует образованию уретансодержащих полимеров, что увеличивает ударную вязкость, эластичность, адгезионную прочность, устойчивость к гидролизу и термоокислению сетчатых полимеров. Кроме того, ПК увеличивает жизнеспособность композиций, повышает температуру стеклования, реакция модифицированных смол менее экзотермична.

Для снижения температуры отверждения использовали ускорители (триэтанолламин, УП-0628, УП-606/2), а также алюминийоксидные нанотрубки,

которые вводили в модификатор и равномерно в нём распределяли. Полученные системы вводили в ЭД-20.

В готовом препреге контролировали: содержание летучих, связующего и растворимой смолы. Содержание летучих определяли как после сушки препрега при 50-55 °С в термошкафу в течение 3 ч, так и в процессе его хранения.

Установлено, что использование триэтаноламина нецелесообразно для разработанных отвердителей, так как степень отверждения при 90 °С связующих на основе ЭД-20 не превышает 40 %. Степень отверждения связующих с ускорителями УП-0628 и УП-606/2 – 85 - 87 %. При использовании алюминийоксидных нанотрубок степень отверждения – 83 %. Таким образом, наномодификатор оказывает влияние на процессы отверждения связующего и может быть использован в качестве ускорителя.

Необходимо отметить, что количество и природа отверждающейся системы определяют полноту отверждения и свойства связующего. Во многих случаях не соблюдалось стехиометрическое соотношение компонентов, поэтому требовался подбор количества отвердителя. Физико-механические свойства связующих представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя

Состав	$\sigma_{сж.}$ , МПа	$\sigma_{изг.}$ , МПа
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + УП-0628	95	72
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + УП-606/2	83	68
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + алюминийоксидные нанотрубки	85	67

На рис. 3 представлены термомеханические кривые связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя при добавлении алюминийоксидных нанотрубок.

Как видно из рис. 3, при использовании алюминийоксидных нанотрубок наблюдается значительное повышение температуры стеклования (от 131 °С до 155 °С), снижение деформации и повышение плотности сшивки.

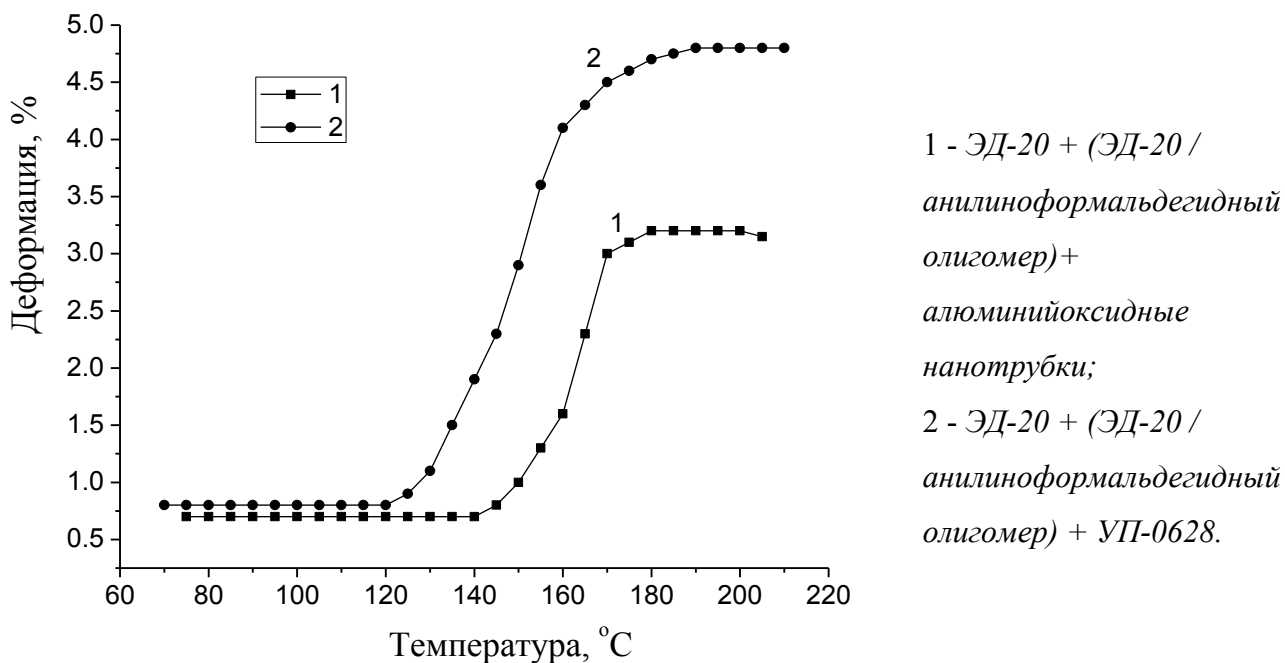


Рис. 3. Термомеханические кривые связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя

На основании данных термомеханических исследований были рассчитаны параметры сетчатой структуры ( $M_c$ ,  $N_c$ ), которые совпадают со значениями, полученными методом равновесного набухания ( $M^*_c$ ,  $N^*_c$ ). Данные представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя

Состав	$T_c$ , °C	$M_c$ , г/моль	$N_c$ , *10 <sup>3</sup> моль/см <sup>3</sup>	$M^*_c$ , г/моль	$N^*_c$ , *10 <sup>3</sup> моль/см <sup>3</sup>
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + алюминийоксидные нанотрубки	155	255	4,68	320	3,8
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + УП-0628	131	464	2,48	480	2,2

На основе разработанных связующих были получены препреги и определены их свойства. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Свойства препрегов на основе разработанных связующих

Состав связующего	содержание связующего в пропитанной ткани, %	содержание летучих после сушки препрега, %
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + УП-0628	24,1	3,5
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + УП-606/2	20,2	3,2
ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + алюминийоксидные нанотрубки	22,5	4,2

Свойства разработанных материалов с использованием алюминийоксидных нанотрубок представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Основные характеристики разработанного связующего (ЭД-20 + (ЭД-20 / анилиноформальдегидный олигомер) + АНТ) и композиционного материала на его основе

Показатели	Величина
Разрушающее напряжение при растяжении (связующее), МПа	75
Относительное удлинение при растяжении (связующее), %	5
Температура отверждения (связующее), °С	80
Время отверждения (связующее), ч	2,5
Удельная прочность при изгибе, $\sigma$ (стеклопластик на основе стеклоткани Т-41-76), кМ	370
Удельная прочность при сдвиге, $\tau_{сдв.}$ , (стеклопластик на основе стеклоткани Т-41-76), кМ	28

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны армированные композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, что позволило использовать их в качестве материалов различного функционального назначения. Расширенные испытания армированных материалов



показали высокую стабильность их характеристик, улучшенные эксплуатационные и технологические свойства.

На основании проведённых исследований показано, что циклокарбонаты представляют практический интерес для синтеза уретансодержащих полимеров.

В работе показано, что наиболее перспективным модификатором эпоксидных смол, обеспечивающим высокие физико-механические свойства, является циклопропиленкарбонат. Этот эффект проявляется благодаря его возможности образовывать уретановые связи с аминогруппами отвердителя по аналогии с безизоцианатным способом получения уретановых олигомеров. Разработана технология изготовления наномодифицированной отверждающей системы для эпоксидной композиций. Полученные материалы могут быть использованы при повышенной температуре и влажности, в том числе в странах Юго-Восточной Азии.

### **Выводы**

1. Установлено, что при введении циклопропиленкарбоната в состав аминного отвердителя эпоксидных смол происходит образование аддукта циклопропиленкарбоната со смесью алифатических и ароматических аминов. Показано, что применение данного аддукта в качестве отвердителя ускоряет процессы отверждения эпоксидного олигомера с образованием более плотной пространственной сетки, что, по-видимому, объясняется образованием эпоксиуретановой связи.

2. Исследовано влияние наномодифицирующих систем на характер отверждения и свойства эпоксидных олигомеров. Показано, что применение наномодификаторов приводит к изменению характера структурирования эпоксидного олигомера, способствует повышению долговременной прочности, при этом снижаются внутренние напряжения и повышается адгезионная прочность.

3. В работе были исследованы кислотно-основные свойства поверхности нанонаполнителей индикаторным методом в спектрофотометрическом варианте. Показано, что кислотно-основные характеристики поверхности нанонаполнителей оказывают существенное действие на начальную стадию процесса отверждения эпоксидных композиций. Установлено, что льюисовские кислотные центры на поверхности оксида алюминия во много определяют его каталитические свойства.

4. Исследовано влияние дисперсных и армирующих наполнителей на эксплуатационные и технологические свойства эпоксидных олигомеров при отверждении. Установлено, что используемые модификаторы влияют на характер межфазного взаимодействия, повышают адсорбционное взаимодействие на границе раздела. В работе подобрано оптимальное соотношение компонентов.

5. Установлено, что наномодифицированные системы проявляют хорошие эксплуатационные свойства и характеризуются стабильностью при воздействии повышенной температуры, влажности и УФ-облучения.

6. Разработанные композиционные материалы прошли испытания на ООО НПП «Полипласт». Результаты испытаний свидетельствуют, что наномодифицированные эпоксидные материалы могут быть использованы для покрытий в условиях повышенной влажности и температуры. Данные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве защитных.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Буй Д.М. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т 57 (3). С. 19-22.

2. Костромина Н.В., Осипчик В.С., Олихова Ю.В., Кравченко Т.П., Буй Д.М. Регулирование межфазного взаимодействия и адсорбционных процессов в клеевых композициях на основе эпоксидного олигомера // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. №6. С. 17-22.

3. Осипчик В.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н., Кладовщикова О.И., Буй Д.М. Разработка связующих на основе эпоксиуретановых олигомеров для производства армированных пластиков // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. №1. С. 123-128.

4. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Буй Д.М. Влияние алюмосиликатных глин на свойства композиционных материалов на основе эпоксидного связующего //Техника и технология: новые перспективы развития: материалы XII Международной научно-практической конференции (25.02.2014). М.: «Спутник +», 2014. С. 125 – 128.