



На правах рукописи

Нгуен Ле Хоанг

**Разработка эпоксикремнийорганических
материалов с улучшенными теплостойкостью и
прочностными характеристиками**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2017

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Осипчик Владимир Семенович,
профессор кафедры технологии переработки
пластмасс, Российский химико-
технологический университет
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор химических наук,
Евтушенко Юрий Михайлович
старший научный сотрудник, Институт
синтетических полимерных материалов
имени Н.С. Ениколопова РАН

Кандидат технических наук, **Подорожко
Елена Анатольевна** старший научный
сотрудник лаборатории криохимии
(био)полимеров, Институт
элементарноорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский технологический
университет»

Защита состоится «14» декабря 2017 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Били ченко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Несмотря на большой ассортимент эпоксидных материалов, используемых в различных отраслях промышленности, потребность в создании новых композиций с улучшенными свойствами остается актуальной.

Эпоксидные материалы обладают хорошими прочностными характеристиками, малой усадкой, стойкостью к действию агрессивных сред, но, вместе с тем, им свойственны хрупкость, недостаточная деформационная теплостойкость и невысокая ударная вязкость.

Существуют разные способы устранения указанных недостатков, к наиболее распространенным из которых относится модификация эпоксидных композиций различными классами реакционноспособных или инертных соединений. Особое место среди них занимают кремнийорганические соединения, такие как алкоксисиланы, кремнийорганические каучуки, линейные и циклические силоксаны, полиорганосилсесквиоксаны, а также гидроксилсодержащие полиорганосилоксановые олигомеры (ПОС), позволяющие, в зависимости от выбранного модификатора, добиваться улучшения тепло- и термостойкости, пластичности и прочности эпоксидных материалов.

Известно, что растворы ПОС используются для получения термостойких лакокрасочных покрытий, однако сведений по их применению в качестве модификаторов эпоксидных композиций недостаточно. В связи с этим создание эпоксикремнийорганических композиций и композиционных материалов на их основе является актуальной задачей.

Цель работы. Разработка эпоксикремнийорганических композиций с повышенными прочностными свойствами и деформационной теплостойкостью, а также создание композиционных материалов на их основе.

Научная новизна.

- проведено многостороннее исследование связующих на основе эпоксидных и кремнийорганических полифункциональных олигомеров и установлено, что свойства связующих определяются в значительной степени составом и строением эпоксидных олигомеров, а также природой органических групп в кремнийорганических соединениях, что, в конечном итоге, определяет свойства композиционных материалов на основе разработанных связующих;

- установлено, что скорость отверждения эпоксикремнийорганических связующих определяется сочетанием технологических параметров и условий процесса образования сетчатых структур, а также природой органических заместителей у атома кремния.

- показано, что применение разработанной технологии получения связующих способствует созданию композиционных материалов на их основе с повышенными теплостойкостью и деформационно-прочностными характеристиками;

- установлено, что применение предложенных модификаторов способствует регулированию межфазного взаимодействия в композиционных материалах, улучшению адгезионных характеристик и ускорению процесса формирования сетчатых структур при переработке.

Теоретическая и практическая значимость. В результате исследований была показана возможность направленного регулирования комплекса свойств связующих на основе эпоксифенольной и эпоксисиловоэфирной смол с использованием методов физической и физико-химической модификации.

Проведена модификация связующих кремнийорганическими олигомерами различного состава и получены материалы, обладающие повышенными тепло- и термостойкостью, улучшенными прочностными характеристиками и ударной вязкостью.

Проведенные на предприятии ООО «Бропласт» испытания показали, что разработанные связующие могут быть использованы при производстве стеклопластиков.

Достоверность результатов обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследования, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на XI и XII Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2015» и «МКХТ-2016», Москва; XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», Москва, 2015 г.; Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» Москва, 2015 г.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК, и тезисы 4 докладов.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 193 страницах машинописного текста, иллюстрирована 82 рисунками, 5 диаграммами и 31 таблицей. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной литературы из 131 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор научных публикаций и патентов, посвященных созданию композиций на основе эпоксифенольных смол, применяемым при этом отвердителям, кремнийорганическим соединениям, используемым для модификации эпоксидных композиций и областям применения эпоксикремнийорганических материалов.

Во второй главе приведены сведения об исследуемых материалах и методах проведения исследований и испытаний. В работе были изучены композиции на основе эпокси трифенольной смолы ЭТФ и эпоксиноволачной смолы D.E.N.-431 (DEN). В качестве отвердителей применяли диаминодифенилметан (ДДМ) и его аддукты - Бензам АБА (АБА) и отвердитель 40 АФВ-14 (АФВ). Модификаторами служили гидроксилсодержащие полиорганосилоксаны - К-9, К-10 и КМ-9К. При изготовлении композиционных материалов использовали волластонит, стеклосферы и стеклоткань.

Процесс отверждения изучали методами термомеханического анализа на консистометре Хепплера, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, динамического механического анализа (ДМА), используя анализатор DMA242C (NETZSCH), а также методом диэлектрического анализа на вольтметре В7-20 в термокамере ВТК-400 в диапазоне частот от 1 до 10 кГц. Время гелеобразования определяли, используя гель-таймер GELNORM и ротационный вискозиметр с рабочим узлом конус-плоскость. Взаимодействие между компонентами и превращения, происходящие в композициях в процессе отверждения изучали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре с приставкой НПВО и дополнительным оборудованием Nicolet 380. Структуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy. Фазовое разделение в смесях оценивали при

помощи автоматического рефрактометра Rudolph Research J357. Внутренние напряжения, развивающиеся в композициях в процессе отверждения, определяли консольным методом. Оптическую плотность разбавленных растворов эпоксидных композиций определяли на фотоэлектродетекторе КФК-2МП. Разрушающее напряжение при сжатии и изгибе, ударную вязкость и адгезионную прочность при сдвиге определяли по стандартным методикам. Озвучивание эпоксидных композиций осуществляли УЗ-диспергатором МОД МЭФ-91.¹

В третьей главе приводится обсуждение полученных результатов.

3.1. Выбор отвердителя и изучение процесса отверждения эпоксидных композиций на основе эпоксифенольных смол различной функциональности

На основании имеющихся литературных данных об эпоксидных эквивалентах смол и аминных эквивалентах отвердителей, с учетом стехиометрического соотношения между компонентами, было рассчитано и экспериментально подтверждено количество каждого отвердителя, необходимого для получения эпоксидных композиций на основе смол ЭТФ и DEN с высоким уровнем деформационно-прочностных свойств (табл. 1).

Таблица 1 - Оптимизированные составы эпоксидных композиций

Состав композиции	Аббревиатура
100 м.ч. ЭТФ + 23 м.ч. ДДМ	ЭТФ + ДДМ
100 м.ч. ЭТФ + 28 м.ч. АБА	ЭТФ + АБА
100 м.ч. ЭТФ + 17 м.ч. АФВ	ЭТФ + АФВ
100 м.ч. DEN + 28 м.ч. ДДМ	DEN + ДДМ
100 м.ч. DEN + 31 м.ч. АБА	DEN + АБА
100 м.ч. DEN + 21 м.ч. АФВ	DEN + АФВ

Методом ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения, характерной для эпоксидной группы (912 см^{-1}) подтверждено протекание реакции между эпоксидной смолой и аминным отвердителем.

¹ Исследования методом рефрактометрии, ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ проведены в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ротационную вискозиметрию использовали для изучения процесса отверждения композиций до момента гелеобразования. Исходя из реокинетических зависимостей, полученных при температурах 100, 130 и 160 °С, были определены время гелеобразования ($t_{гел}$), индукционный период ($t_{инд}$) и время жизнеспособности композиций ($t_{жиз}$). Энергию активации процесса отверждения ($E_{акт}$) рассчитывали по тангенсу угла наклона линеаризованных зависимостей $\ln(t_{гел}) - f(1/T)$ и $\ln k_{\eta} - f(1/T)$, где k_{η} - константа нарастания вязкости. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Оценку эффективности выбранного ступенчатого температурно-временного режима отверждения проводили, используя термомеханический анализ (ТМА) (рис. 1).

Таблица 2 - Параметры процесса отверждения эпоксиаминных композиций

Состав	Т, °С	$t_{инд}$, мин	$t_{жиз}$, мин	$t_{гел}$, мин	k_{η}	$E_{акт}$, кДж/моль	
						по k_{η}	по $1/t_{гел}$
ЭТФ + ДДМ	100	8,0	14,0	16,0	0,625	31	41
	130	3,5	5,5	7,0	1,383		
	160	2,0	3,2	2,5	2,443		
ЭТФ + АБА	100	18,0	34,0	44,0	0,203	53	60
	130	6,0	11,0	13,0	0,623		
	160	1,5	2,5	3,0	2,153		
ЭТФ + АФВ	100	4,0	8,5	10,0	0,545	35	36
	130	1,5	3,0	3,0	1,833		
	160	0,8	1,7	2,0	2,521		
DEN+ДДМ	100	12,0	16,8	18,0	0,586	40	44
	130	5,5	7,3	7,0	1,538		
	160	3,2	4,2	2,5	3,521		
DEN+АБА	100	29,0	35	45,0	0,186	50	60
	130	10,0	13,4	13,0	0,364		
	160	2,7	3,5	3,0	1,819		
DEN+АФВ	100	4,0	7,6	12,0	0,669	52	40
	130	2,1	3,1	4,0	2,947		
	160	1,4	1,8	2,0	6,836		

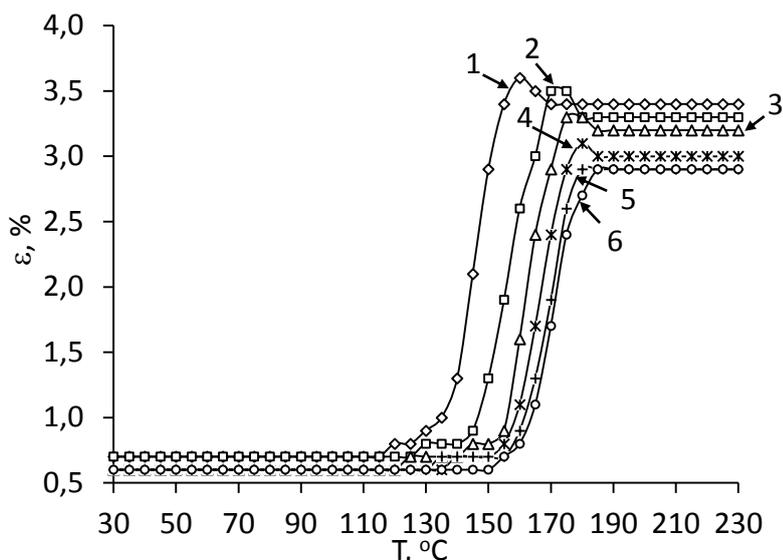


Рис. 1. Влияние времени отверждения на вид термомеханических кривых композиции DEN + ДДМ:

1 - 1ч/130 °С; 2 - 1ч/130 °С + 1ч/180 °С; 3 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С; 4 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 1ч/200 °С; 5 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С; 6 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С + 1ч/230 °С

Представленные результаты показывают, что в течение первых четырех часов процесс отверждения завершен не полностью - на термомеханических кривых наблюдаются пики при температурах 170-190 °С, свидетельствующие о протекании процесса доотверждения композиций в ходе испытаний. Этот вывод подтверждает изменение во времени параметров сетчатой структуры - модуля высокоэластичности (E_B) и плотности сетки (n_c), а также температуры стеклования (T_c) (рис. 2).

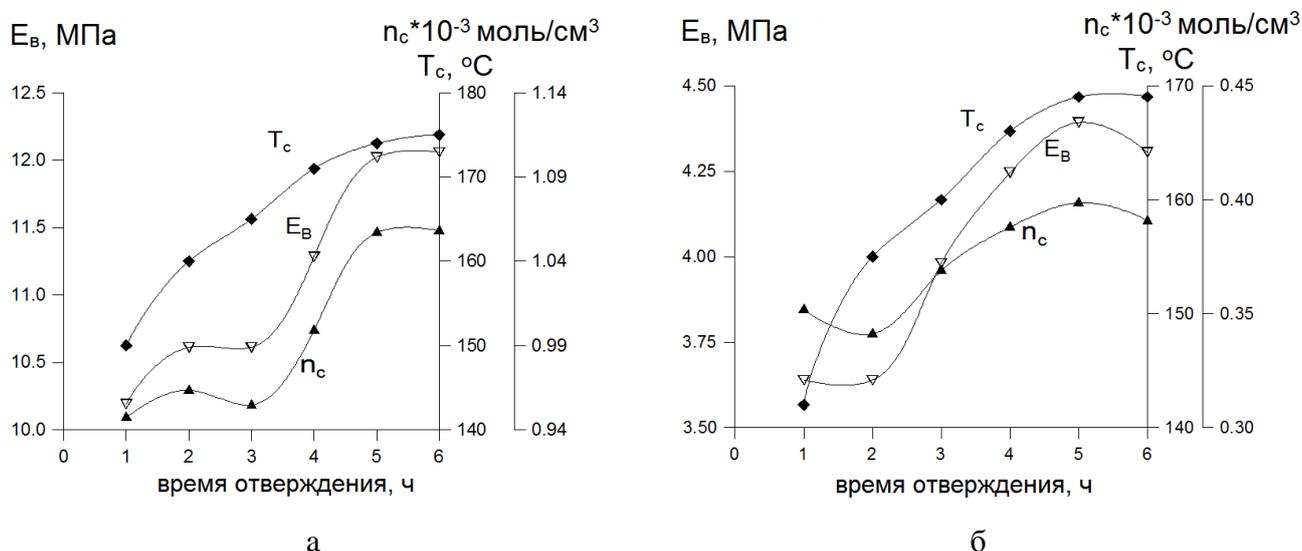


Рис. 2. Влияние времени отверждения на T_c , E_B и n_c композиций:

а - ЭТФ + АФВ; б - DEN + ДДМ

Более высокие значения модуля высокоэластичности и плотности сетки у композиций на основе ЭТФ, по сравнению с отвержденными композициями на основе DEN, обеспечивают получение материалов с высокими прочностными характеристиками и T_c (рис. 2 и табл. 3), однако, как показали результаты ДМА (рис. 3), с меньшей

способностью диссипировать энергию (максимальное значение тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta_{\text{ЭТФ}} < \text{tg}\delta_{\text{DEN}}$).

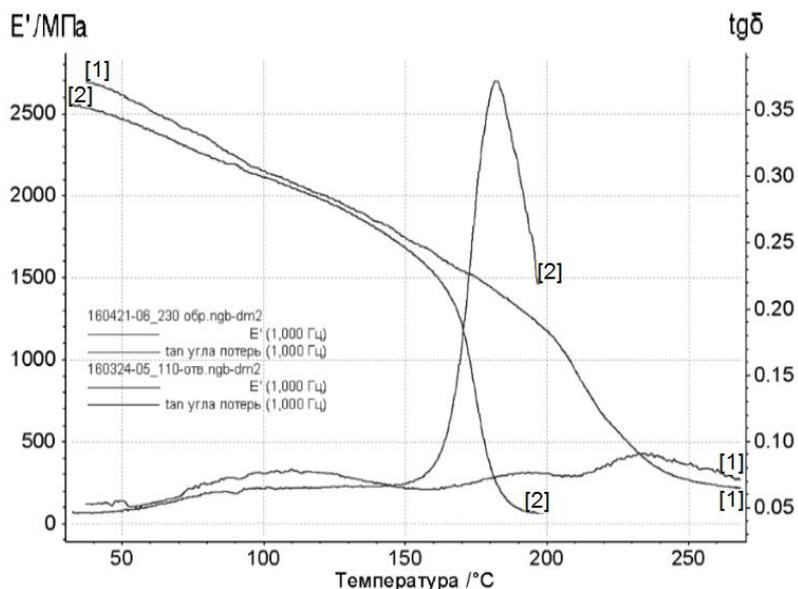


Таблица 3 - T_c композиций по данным ДМА

Состав композиции	$T_c, ^\circ\text{C}$	
	по E'	по $\text{tg}\delta_{\text{max}}$
ЭТФ + АФВ	230	234
DEN + ДДМ	175	183

E' - модуль упругости;
 $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ - максимум тангенса угла механических потерь

Рис. 3. Результаты ДМА композиций:

1 - ЭТФ + АФВ; 2 - DEN + ДДМ

Проведенные исследования по изучению особенностей процесса отверждения и оптимизации состава эпоксиаминных композиций позволяют заключить, что строение молекул эпоксифенольных смол оказывает влияние на их свойства. Это проявляется в различной скорости нарастания вязкости, различиях в плотности образующейся сетчатой структуры, физико-механических свойствах и деформационной теплостойкости отвержденных материалов. По-видимому, ЭТФ, имеющая разветвленное строение, активнее вступает во взаимодействие с аминными отвердителями, о чем свидетельствует снижение $E_{\text{акт}}$, $t_{\text{жиз}}$ и $t_{\text{гел}}$ композиций.

3.2. Физическая модификация эпоксиаминных композиций

В данной работе исследованы возможности применения методов физической и физико-химической модификации для улучшения свойств эпоксиаминных композиций.

В работе применяли:

- озвучивание композиций (УЗ-обработка);
- модификацию наночастицами различной природы;
- модификацию кремнийорганическими олигомерами - гидроксилсодержащими ПОС, имеющими различные углеводородные заместители;

- наполнение волластонитом и стеклосферами при получении композиционных материалов на основе разработанных композиций.

Было установлено, что на плотность сетчатой структуры, образующейся в процессе отверждения композиций, оказывает влияние способ смешения компонентов, а именно ультразвуковое воздействие (табл. 4).

Таблица 4 - Влияние УЗ-обработки на параметры сетчатой структуры, T_c и физико-механические свойства композиций

Состав композиции	Время озвучивания, мин	E_b , МПа	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³	T_c , °С	A , кДж/м ²	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сдв}$, МПа
ЭТФ + ДДМ	-	5,3	0,47	175	5,8	134	47	6,5
ЭТФ + ДДМ	1	9,8	0,86	177	9,7	141	55	7,4
ЭТФ + ДДМ	2	11,6	1,00	180	10,4	144	58	7,2
ЭТФ + АФВ	-	6,3	0,56	170	8,2	135	38	5,1
ЭТФ + АФВ	1	12,1	1,06	174	9,2	142	42	5,5
ЭТФ + АФВ	2	13,3	1,16	175	9,4	145	42	5,4

Анализ представленных данных позволяет говорить о позитивном влиянии УЗ-обработки на физико-механические свойства (ударную вязкость A , прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$, адгезионную прочность при сдвиге $\sigma_{сдв}$), T_c , E_b и n_c . Достаточным временем ультразвукового воздействия на композицию ЭТФ + АФВ объемом 100 см³ следует считать 1 мин., поскольку озвучивание в течение 1,5 мин. не способствовало существенному улучшению свойств, а более длительное озвучивание (2 мин.) приводило к появлению темно-коричневой окраски смеси и выделению летучих, что вероятно, связано с термоокислительной деструкцией композиции.

Было предложено осуществлять регулирование свойств эпоксиаминных композиций путем введения наноразмерных модификаторов: органобентонита (ОБ); углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон оксида алюминия (Al_2O_3). Установлено, что введение 0,1 м.ч. наночастиц приводит к повышению адгезионной прочности и прочности при сжатии (рис. 4).

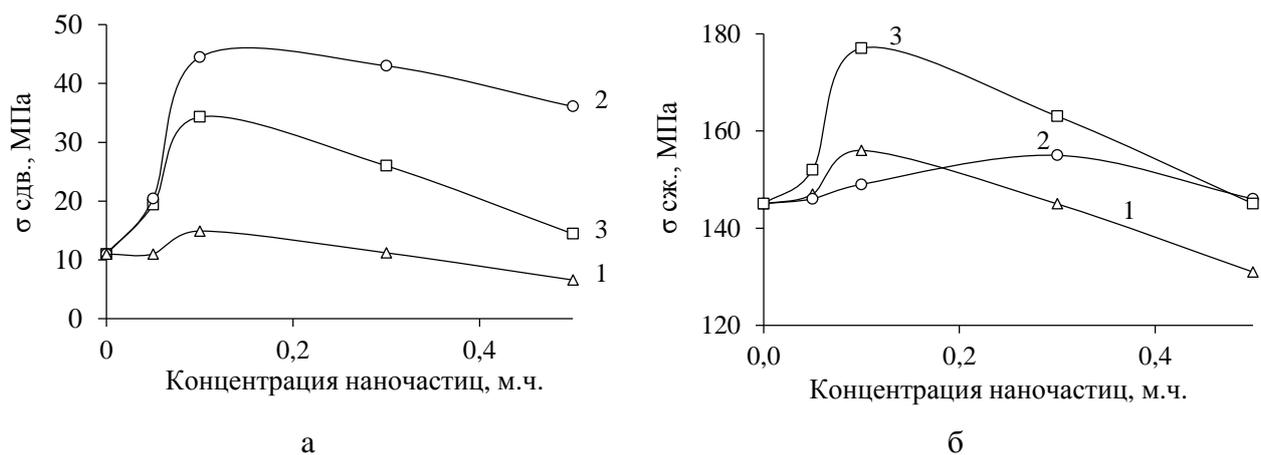


Рис. 4. Влияние наноразмерных модификаторов на адгезионную прочность (а) и прочность при сжатии (б) композиции ЭТФ + АФВ: 1 - Al₂O₃; 2- ОБ; 3 - УНТ

При введении в состав композиции 0,1 м.ч. ОБ адгезионная прочность повышается в 4 раза, при модификации композиции 0,1 м.ч. УНТ прочность при сжатии возрастает на 20%.

Методом ТМА были определены T_c наномодифицированных композиций (табл. 5).

Таблица 5 - Влияние наноразмерных модификаторов на T_c исследуемых композиций

Параметр	Состав композиций		
	ЭТФ + АФВ	ЭТФ + АФВ + УНТ	ЭТФ + АФВ + ОБ
T _c	175	197	213

С целью повышения прочностных характеристик и деформационной теплостойкости разработанных эпоксиаминных композиций (ЭТФ + АФВ и DEN + ДДМ) в данной работе использовали кремнийорганические модификаторы разветвленного строения - ПОС, содержащие концевые гидроксильные группы:

- полифенилсилоксановую смолу К-10 (К10);
- полиметилфенилсилоксановую смолу К-9 (К9);
- полиметилсилоксановую смолу КМ9-К (КМ9К).

ПОС вводили в эпоксидные смолы, нагревая смесь при температуре 60-70 °С для снижения вязкости и ускорения процесса растворения. Контроль совместимости компонентов смеси осуществляли рефрактометрически. Было установлено, что в диапазоне температур от 25 до 80 °С экспериментально полученные значения показателя преломления всех смесей удовлетворительно описываются линейными

уравнениями. Следовательно, фазового разделения в данных смесях при этих температурах не происходит.

Для того, чтобы определить происходит ли при смешении химическое взаимодействие между ЭТФ и К10 использовали метод ИК-спектроскопии. В режиме НПВО были получены ИК-спектры поглощения исходных компонентов, смеси ЭТФ и К10 и, для сравнения, выполнено математическое сложение ИК-спектров исходных компонентов в соответствующих соотношениях (рис. 6).

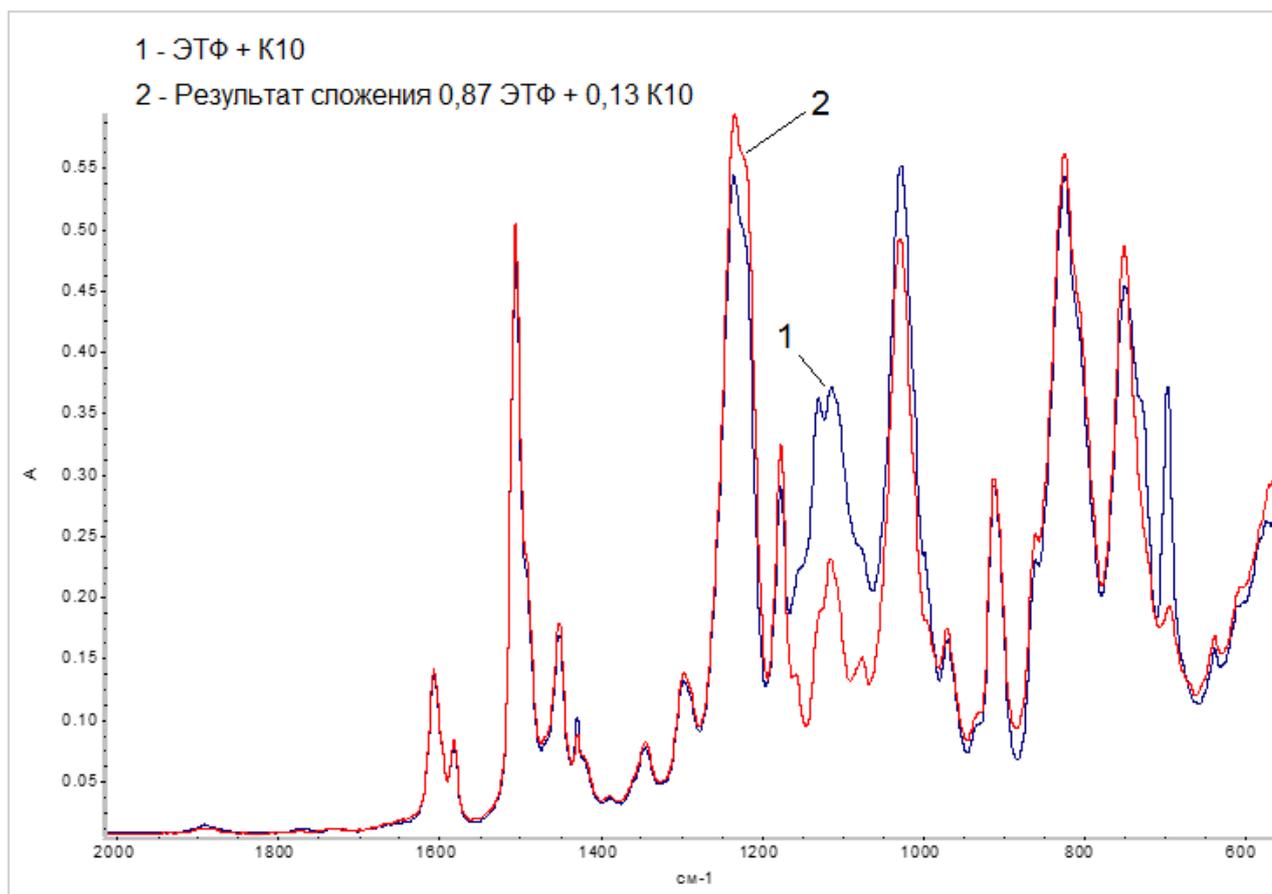


Рис. 6. ИК-спектры смеси ЭТФ и К10: 1 - спектр смеси, снятый на пленочном образце; 2 - результат математического сложения спектров исходных компонентов

Анализируя ИК-спектр смеси ЭТФ + К10 и его математический аналог, можно заключить, что эти спектры практически идентичны, что позволяет говорить о том, что между компонентами системы отсутствует химическое взаимодействие.

На основании предварительных исследований было установлено, что композиции, модифицированные КМ9К обладают невысокими физико-механическими свойствами. Наиболее эффективным модификатором композиции ЭТФ + АФВ является смола К10, композиции DEN + ДДМ - смола К9. С целью

оптимизации их содержания в составе композиции были определены их T_c (по данным ТМА) и физико-механические свойства (рис. 7).

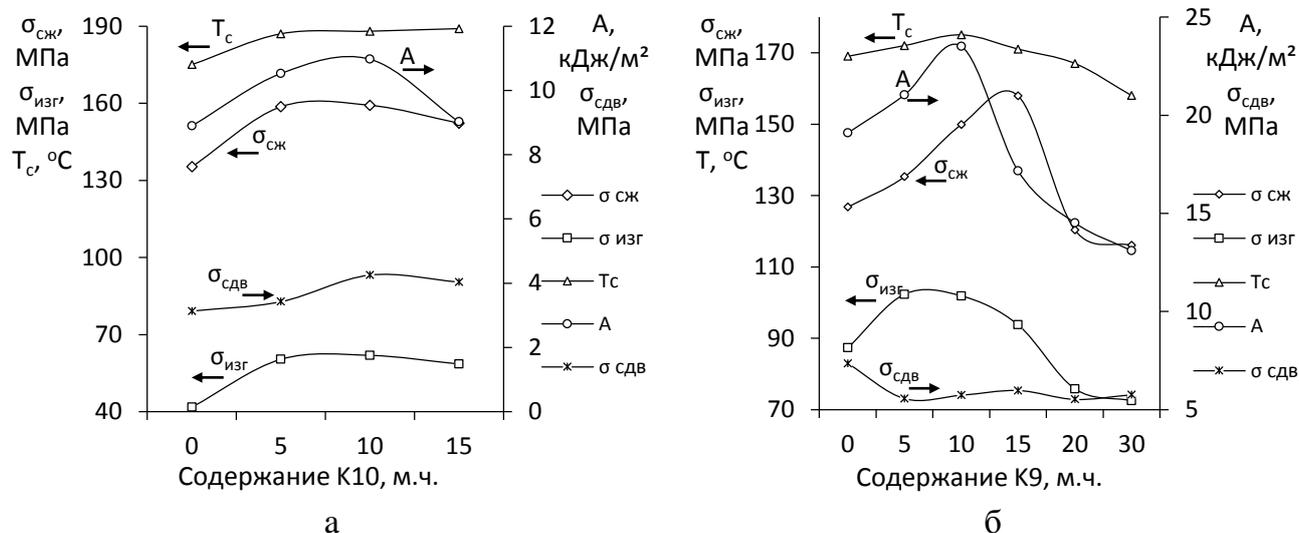


Рис 7. Влияние ПОС на свойства исследуемых композиций:
а - ЭТФ + АФВ; б - DEN + ДДМ

Из рис. 7 видно, что оптимальное содержание ПОС составляет: 10 м.ч. K10 для композиции ЭТФ + АФВ и 10-15 м.ч. K9 - для DEN + ДДМ.

Методами ТМА и ДМА была установлена корреляция между плотностью отвержденных образцов (ρ) и n_c , а также E' и $tg\delta$ в зависимости от содержания ПОС (рис. 8).

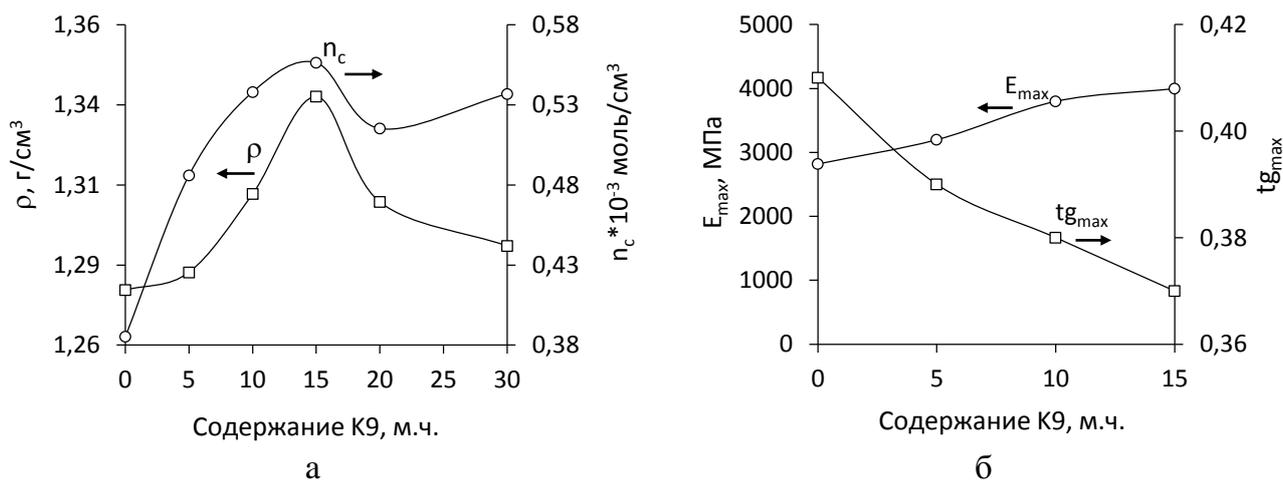


Рис. 8. Влияние содержания K9 на свойства композиции DEN + ДДМ

Эти же методы были использованы при изучении фазового состояния разработанных эпоксикремнийорганических композиций после отверждения (рис. 9).

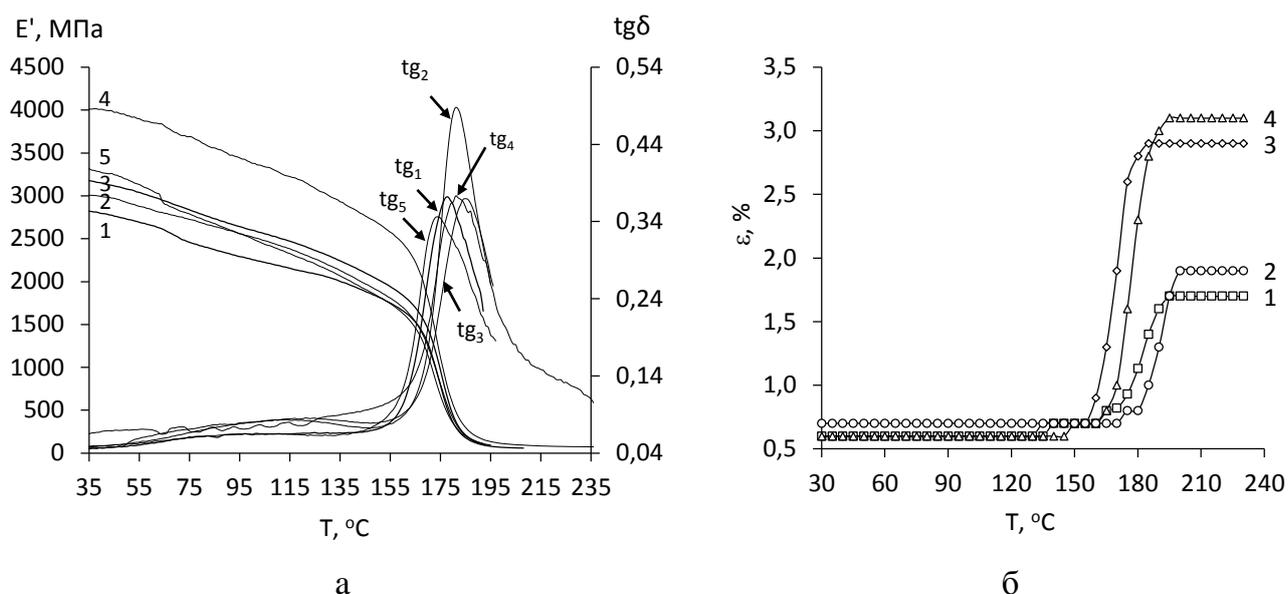


Рис. 9. Результаты исследования разработанных композиций ДМА (а) и ТМА (б): а) зависимости E' (1-5) и $tg\delta$ (1'-5') для композиции DEN + ДДМ, содержащей 0, 5, 10, 15 и 20 м.ч. К9 соответственно; б) 1 - ЭТФ + АФВ; 2 - ЭТФ + АФВ + 10 м.ч. К10; 3 - DEN + ДДМ; 4 - DEN + ДДМ + 10 м.ч. К9

Из рис. 9,а видно, что, на зависимостях E' и $tg\delta$ каждой композиции присутствует только один перегиб и один максимум соответственно. Следовательно, независимо от содержания модификатора, фазового разделения в эпоксикремнийорганических композициях не наблюдается. Наличие на термомеханических кривых на рис. 9,б только одной области стеклования также свидетельствует об образовании однофазной системы при отверждении ПОС-модифицированной эпоксидной композиции.

Методом СЭМ были исследованы образцы исследуемых композиций (DEN + ДДМ; б - DEN + ДДМ + 10 м.ч. К9). Установлено, что обе композиции имеют сходную структуру. Наличие включений размером 300-400 нм может объясняться образованием доменных полиорганосилоксановых блоков, встроенных в сетчатую структуру отвержденной эпоксидной смолы. Сведения о возможности образования подобных структур имеются в литературных источниках.

На основании представленных данных можно предположить, что при формировании исследуемых эпоксикремнийорганических композиций процесс отверждения протекает с образованием взаимопроникающих сеток.

Влияние состава композиции на ее термическую устойчивость оценивали после выдержки в термошкафу при температуре 300 °С в течение 6 ч. Было установлено, что

потеря массы образцами композиции, модифицированной К9 меньше, чем исходной (диаграмма 1).

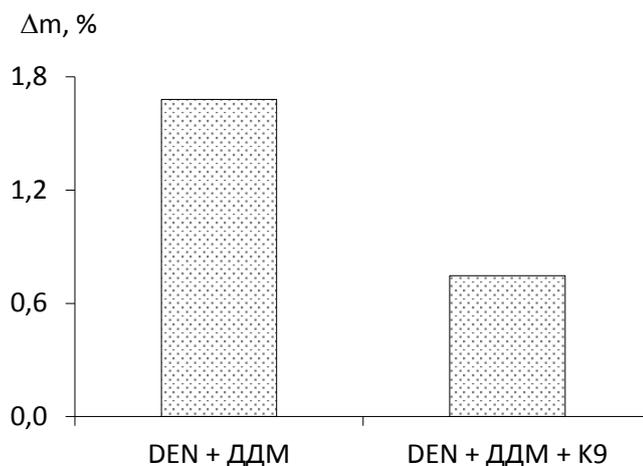


Диаграмма 1. Потеря массы образцов после выдержки при температуре 300 °С в течение 6 ч.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны эпоксикремнийорганические композиции, обладающие улучшенной тепло-, термостойкостью и деформационно-прочностными характеристиками, пригодные для создания на их основе композиционных материалов функционального назначения.

3.3. Создание и изучение свойств композиционных материалов на основе разработанных эпоксикремнийорганических композиций

Разработанные композиции использовали в качестве связующих при получении заливочных компаундов, предназначенных для ремонта металлических поверхностей.

В качестве наполнителя использовали волластонит. Проведенные исследования показали, что оптимальная степень наполнения композиций составляет 50-75 м.ч., однако композиции не обладают стабильностью при хранении вследствие оседания волластонита. Для решения этой проблемы в состав композиционных материалов было предложено вводить стеклосферы, аппретированные γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9).

В результате проведенных исследований было установлено, что стеклосферы не только стабилизируют свойства неотвержденных наполненных систем, улучшают свойства (при введении в количестве 1 м.ч.), но и, за счет хемосорбции, способствуют повышению межфазного взаимодействия со связующим и стальной подложкой (рис. 12 и 13).

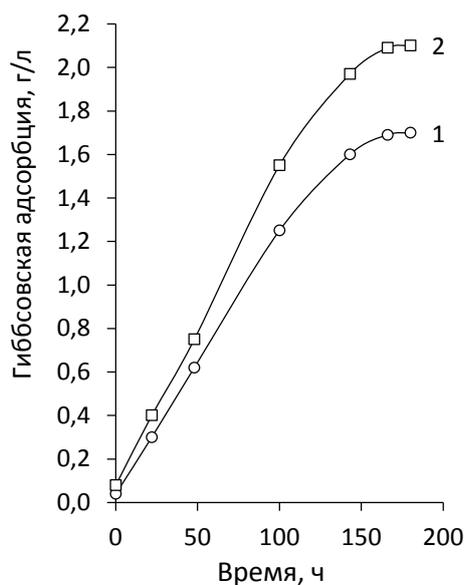


Рис. 12. Изотермы Гиббсовской адсорбции на стеклосферах разбавленных растворов композиций: 1 - DEN + ДДМ; 2 - DEN + ДДМ + 10 м.ч. К9

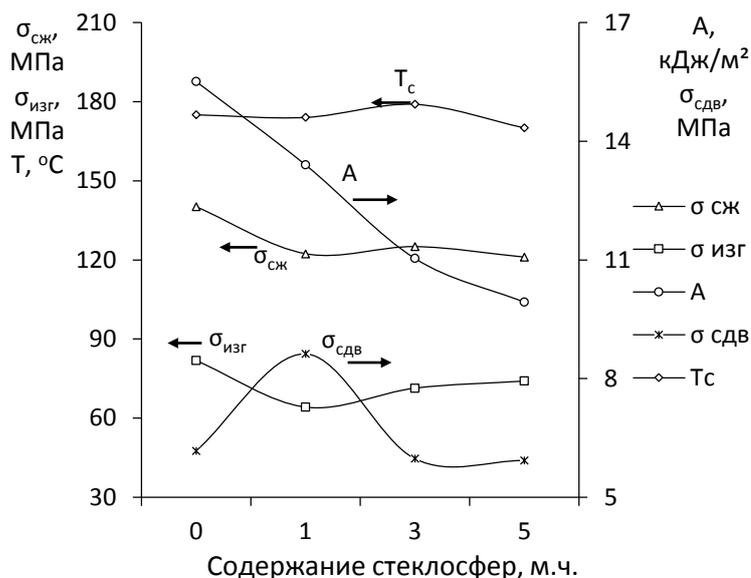


Рис. 13. Влияние содержания стеклосфер на свойства КМ на основе DEN + ДДМ + 10 м.ч.К9; содержание волластонита - 75 м.ч.

На основе разработанных композиций по инфузионной технологии были получены лабораторные образцы стеклопластиков. Проведены испытания образцов на воздействие ударной нагрузки (1600 Н) с энергией удара 10 Дж. Образцы прошли испытания без разрушения.

Выводы

1. Разработаны эпоксикремнийорганические связующие и композиционные материалы на их основе с применением добавок различной природы, что позволило улучшить комплекс физико-механических и технологических свойств разработанных материалов.

2. Установлено, что применение в качестве регулирующих добавок наномодификаторов позволило ускорить процесс формирования пространственно-сетчатых структур и улучшить свойства отвержденных композиций. Показано, что, в зависимости от условий ультразвуковой обработки, температура стеклования наномодифицированных композиций может повышаться на 25-40 °С.

3. Изучение физико-химических и реологических свойств модифицированных эпоксикремнийорганических олигомеров позволило оптимизировать состав и

установить взаимосвязь процессов отверждения с физико-механическими характеристиками материалов на их основе.

4. Разработана технология получения эпоксикремнийорганических связующих и оптимизирован температурно-временной режим отверждения разработанных материалов, которые характеризуются улучшенными теплостойкостью и физико-механическими свойствами.

5. С помощью различных физико-химических методов (ТМА, ДМА, ДСК, ДЭА) исследованы теплофизические характеристики эпоксикремнийорганических связующих. Показано, что теплостойкость определяется количественным соотношением эпоксидных и кремнийорганических олигомеров и, в случае композиции на основе смолы ЭТФ, может быть повышена на 20-25%.

6. Изучение реокинетических характеристик эпоксиаминных композиций позволило выявить взаимосвязь между строением, функциональностью эпоксидных смол и энергией активации и скоростью процесса их отверждения.

7. Изучено влияние модификаторов различной природы на адгезионно-адсорбционные характеристики в системе эпоксикремнийорганическое связующее - наполнитель. Установлено, что введение до 1 м.ч. обработанных стеклосфер способствует повышению адгезионной прочности на 15-20%.

8. Показано, что при создании композиционных материалов совместное применение волластонита и обработанных стеклосфер способствовало интенсификации процесса отверждения и получению материалов со стабильными характеристиками в процессе эксплуатации.

9. Полученные композиционные материалы прошли испытания в ООО «Бропласт» в качестве покрытий и стеклопластиков. Результаты испытаний показали, что эпоксикремнийорганические материалы имеют хорошие технологические свойства и стабильные характеристики при эксплуатации. Проведенные испытания композиционных материалов показали, что они превышают свойства используемых материалов на 15-20%, что позволяет использовать их при производстве изделий различного назначения.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Осипчик В. С., Олихова Ю. В., Нгуен Л. Х., Луцейкин Г. А., Аристов В. М. Определение температуры стеклования эпоксисилоксановой композиции термическими методами анализа // Пластические массы. 2017. № 7-8. с. 34-37.

2. Олихова Ю. В., Нгуен Ле Хоанг, Костромина Н. В., Аристов В. М., Осипчик В. С. Эпоксисилоксановая композиция с повышенной теплостойкостью и улучшенными деформационно-прочностными свойствами // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №7. с. 7-11.
3. Аكوпова Т. А., Осипчик В. С., Олихова Ю. В., Кравченко Т. П., Нгуен Л. Х. Модификация эпоксидной композиции олигосилсесквиоксанами // Пластические массы. 2015. № 1-2. с. 41-44.
4. Аكوпова Т. А., Нгуен Л. Х., Олихова Ю. В. Полиорганосилсесквиоксаны - модификаторы эпоксидных смол // Актуальные проблемы современной науки в 21 веке сборник материалов 4-й международной научно-практической конференции. Махачкала, 2014. с. 9-10.
5. Нгуен Ле Хоанг, Олихова Ю. В., Кочетков А. И., Ковалевич Ю. А., Полянский Г. Н. Особенности отверждения эпоксифенольной смолы ароматическими аминами // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXIX. 2015. № 10(169). с. 35-37.
6. Олихова Ю. В., Нгуен Л. Х., Беседина Т. Ф., Мараховский К. М. Ультразвуковая сонификация - эффективный метод регулирования свойств наномодифицированных связующих на основе эпоксифенольных олигомеров. В книге: Олигомеры-2015 сборник тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, 2015. с. 208.
7. Нгуен Л. Х., Олихова Ю. В., Кочетков А. И. Применение кремнийорганической смолы для регулирования свойств эпоксифенольной композиции. XIII Андриановская конференция "Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение". Сборник тезисов докладов 28 июня - 1 июля 2015. М.: ИНЭОС РАН, с. 123.
8. Нгуен Л. Х., Олихова Ю. В. Физико-химическая модификация эпоксиаминной композиции / Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». 26-27 ноября 2015 г. М.: РХТУ. с. 147-149.
9. Нгуен Л. Х., Никонов В. А., Олихова Ю. В. Структурная модификация эпоксифенольного связующего горячего отверждения // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXX. 2016. № 10(179). с. 61-63.
10. Луцейкин Г. А., Казейкин Н., Олихова Ю. В., Нгуен Ле Хоанг. Исследование диэлектрических свойств эпоксидной смолы горячего отверждения // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2016. ч. 2. с. 119-121.