

На правах рукописи

**Осипов Павел Владимирович**

**РАЗРАБОТКА И РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ  
АРМИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2011**

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Осипчик Владимир Семенович**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Коврига Владислав Витальевич**  
ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»  
доктор технических наук, профессор  
**Лотменцев Юрий Михайлович**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация: ОАО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

Защита состоится 7 декабря 2011 г. в 14-00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г.  
Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале университета (ауд.443).

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

Автореферат диссертации разослан «2» ноября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01

Будницкий Ю.М.

## **Общая характеристика работы.**

### **Актуальность работы.**

Полимеры, армированные углеродными волокнами, относятся к одному из наиболее перспективных типов композиционных материалов. Наряду с характерными свойствами для всех композитов: высокой прочностью, низкой плотностью – они имеют ряд уникальных свойств - модуль упругости, не уступающий модулю упругости конструкционной стали, высокую теплостойкость, химическую стойкость, теплопроводность.

В настоящее время достигнуты определенные успехи в области создания армированных композиционных материалов.

Вместе с тем, применение армированных материалов ограничивается отсутствием современных связующих с комплексом необходимых деформационно-прочностных и технологических характеристик, отсутствием эффективных методов регулирования их структуры и свойств, высокими внутренними напряжениями и низкими скоростями релаксации. Кроме того, разработка материалов осуществляется для решения локальных задач, определенной области применения.

В настоящее время при создании армированных материалов наиболее широко применяются эпоксидные олигомеры. Армированные композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают хорошей адгезией к углеродным волокнам, высокими деформационно-прочностными характеристиками, теплостойкостью, низкой усадкой и другими ценными свойствами.

В связи с этим создание связующих с улучшенными и регулируемые свойствами представляет собой весьма актуальную задачу.

**Цель работы.** Разработка способов регулирования физико-химических превращений эпоксисодержащих олигомеров и создание на их основе армированных материалов с улучшенными прочностными и технологическими свойствами.

### **Направления работы.**

1. Исследование и регулирование процессов образования пространственно-сетчатых полимеров на основе эпоксисодержащих олигомеров.
2. Изучение влияния физико-химической модификации на технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных олигомеров и материалов на их основе.

3. Разработка технологии получения препрегов и армированных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров и проведение комплексных технологических, физико-механических исследований.

**Научная новизна.** Разработаны физико-химические методы направленного регулирования структуры и свойств эпоксисодержащих олигомеров и установлена зависимость характера процесса отверждения, параметров образующейся структурной сетки от природы используемых модификаторов и технологических параметров процесса отверждения.

Установлено, что наиболее эффективное влияние на процессы формирования сетчатых структур эпоксидных олигомеров оказывают соединения близкие по своей химической природе и способные в процессе отверждения образовывать совместные структуры с эпоксисодержащими соединениями, что позволяет регулировать деформационно-прочностные характеристики отвержденных продуктов в широких пределах.

Установлена зависимость физико-механических свойств микроуглепластиков от характера межфазного взаимодействия на границе раздела полимерное связующее – угольное волокно и поверхностных свойств на границе раздела, определяемых природой используемых модификаторов.

Разработаны и оптимизированы процессы получения углепластиков на основе модифицированных эпоксидных связующих с улучшенным комплексом свойств.

#### **Практическая значимость.**

Результаты данной работы показывают возможность получения связующих на основе модифицированных эпоксидных олигомеров, которые могут быть использованы для создания армированных композиционных материалов различного функционального назначения. Разработаны конструкционные армированные материалы на основе модифицированных эпоксидных олигомеров. Расширенные испытания армированных материалов показали высокую стабильность их характеристик, улучшенные эксплуатационные и технологические свойства.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы доложены и обсуждены на: IV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2008 (12-15 ноября 2008, г.Москва), X

Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009» (7-12 сентября, г.Волгоград), V Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2009 (10-15 ноября 2009, г.Москва), VI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2010 (8-11 ноября 2010, г.Москва), Научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии - ПИРХТ 2010» (30 июня- 2 июля 2010, г.Воронеж), V Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. – Композит 2010» (30 июня – 2 июля 2010, г. Энгельс).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 2 научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов и методов исследования, экспериментальной части, состоящей из трех глав, общих выводов, списка литературы из 152 наименований. Работа изложена на 158 страницах, содержит 41 рисунок и 15 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и ее практическая значимость.

**2. В литературном обзоре** представлены работы, посвященные связующим для армированных материалов, модификации эпоксидных олигомеров химическими соединениями различной природы, наночастицами, влиянию различных армирующих наполнителей на свойства композиционных материалов и созданию армированных материалов.

**3. Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования использовали эпоксисодержащие олигомеры различной природы: эпоксидиановый олигомер ЭД-20, эпоксисовлачный олигомер DEN 425. В качестве отвердителей были выбраны ангидриды дикарбоновых кислот: метилэндиковый (МЭА) и изометилтетрагидрофталевый ангидрид (и-МТГФА), анилиноформальдегидный олигомер СФ-340А. В качестве ускорителя использовали 2,4,6-три(диметиламинометил)фенол (УП 606/2).

В качестве модификаторов применяли пропиленкарбонат (ПК), фурфурол, олигофенолсилоксан (ОФС), полиуретановый каучук с концевыми эпоксиуретановыми группами (ППГ-3А), алифатический эпоксидный олигомер (ДЭГ-1), олигоэфиракрилат (ТГМ-3).

В качестве наполнителей применяли углеродное волокно и углеродные ленты отечественного и зарубежного производства, а также нанонаполнители - органомодифицированные монтмориллониты (ОБ) и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ).

Процесс отверждения изучали методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА), ротационной вискозиметрии.

Физико-механические свойства (прочность при растяжении, прочность при изгибе, прочность при сдвиге, ударную вязкость), водопоглощение, стойкость к действию УФ-излучения определяли по стандартным методикам.

Параметры сшитой структуры изучали термомеханическим методом с помощью консистометра Хепплера.

Поверхностное натяжение олигомерных композиций определяли по методу Вильгельми. Краевой угол смачивания определяли по методу «лежащей» капли.

Теплофизические характеристики исследовали методом динамической  $\lambda$ -калориметрии.

## **4. Результаты и их обсуждение**

### **4.1. Исследование процессов формирования и регулирования сетчатых структур**

При получении связующих для армированных материалов одной из основных задач является выбор отвердителей. Химическая природа и строение отвердителей определяют структуру сетки, оказывают влияние на технологические свойства исходных композиций и на эксплуатационные характеристики армированных пластиков.

При создании армированных композиционных материалов отвердители эпоксидных олигомеров должны обладать низкой вязкостью, что способствует

хорошему смачиванию и пропитке армирующего наполнителя, и обеспечивать заданную жизнеспособность композиций. К числу перспективных низковязких отвердителей относятся ангидриды дикарбоновых кислот и спирто-ацетоновые растворы анилиноформальдегидных олигомеров, отверждение которыми проводят при повышенных температурах.

Исследовано влияние отверждающих систем на основе ангидридов дикарбоновых кислот (МЭА, и-МТГФА) и анилиноформальдегидного отвердителя СФ-340А на процессы отверждения эпоксисодержащих олигомеров. Отвердители МЭА, и-МТГФА и СФ-340А вводили в стехиометрических соотношениях.

Скорости реакции отверждения эпоксисодержащих олигомеров значительно зависят от природы введенного отвердителя. Наиболее медленно протекают реакционные процессы в системе ЭД-20 – СФ-340А. Превращения с ангидридами дикарбоновых кислот происходят с более высокими скоростями.

Рассчитанные значения параметров кинетики процесса отверждения по данным ротационной вискозиметрии (время гелеобразования-  $\tau_{\text{гел}}$ , константа скорости реакции -  $K_{\eta}$ , эффективная энергия активации –  $E_{\text{эфф}}$ ), структуры ( $M_c$  – молекулярная масса между сшивками) и свойств (ударная вязкость -  $A$ , прочность при изгибе -  $\sigma_{\text{изг}}$ ) эпоксидных олигомеров при использовании различных отвердителей представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Параметры кинетики процесса отверждения, структуры и свойств эпоксидных олигомеров при использовании различных отвердителей ( $T_{\text{отв}}=160^{\circ}\text{C}$ )

Отвердитель	$\tau_{\text{гел}}$ , мин	$K_{\eta}$ , 1/с	$E_{\text{эфф}}$ , кДж/моль	$T_c$ , °С	$M_c$ , г/моль	$A$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа
СФ-340А	13	0,0068	68	120	1085	8	74
и-МТГФА	2,0	0,0464	71	150	1570	12	92
МЭА	2,2	0,0420	73	140	1336	10	83

Таким образом, изменяя отверждающую систему можно регулировать технологические и физико-механические свойства эпоксидных олигомеров в зависимости от требований к композиционным материалам на их основе.

Протекание процессов отверждения в системе эпоксиноволачный олигомер DEN 425-метилэндиковый ангидрид в диапазоне температур 100-180°C оценивали методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием по изменению интенсивности полос поглощения функциональных групп в области 4000-400 см<sup>-1</sup>.

Анализ полученных зависимостей показывает, что уменьшение интенсивности полос поглощения ангидридных и эпоксидных групп свидетельствует об изменении скорости реакции от времени в процессе отверждения при 100°C и 140°C. Кроме того, при температурах 100°C и 140°C достижение 100%-ной конверсии функциональных групп не достигается (рис 1).

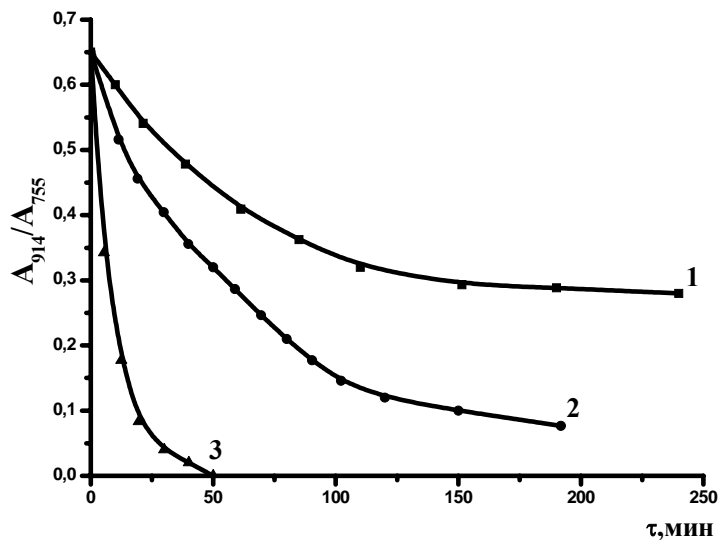


Рис.1. Зависимость относительного коэффициента экстинкции эпиксидной группы композиции DEN-425 – МЭА от времени реакции при температурах: 1- 100°C, 2-140°C, 3-180°C

При отверждении связующего при низких температурах (100 и 140°C) замедление скорости реакции, вероятно, связано с переходом реакции из кинетической в диффузионную область. Отверждение связующего при 180°C позволяет достичь степень превращения близкой к 100%.

Потери ангидрида при отверждении эпоксиангидридных композиций уменьшаются с увеличением температуры отверждения. Однако, повышение температуры отверждения повышает вклад реакции гомополимеризации эпиксидного олигомера с образованием простых эфирных связей; быстрое отверждение способствует росту внутренних напряжений, что отрицательно сказывается на физико-механических характеристиках отвержденной системы. Установлено, что двухступенчатое температурное отверждение (100°C/1ч, 180°C/2ч) не приводит к повышению потери массы по



сравнению с отверждением при 180°C и способствует повышению прочностных характеристик сетчатых полимеров.

Методом экстракции установлено, что содержание гель-фракции для систем, отвержденных при различных температурах согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, установлен оптимальный температурно-временной режим получения сшитых полимеров и показано, что природа отвердителя оказывает существенное влияние на кинетику процессов отверждения, параметры образующейся структурной сетки и свойства отвержденной композиции. В зависимости от технологических и эксплуатационных требований целесообразно использовать тот или иной отвердитель, обеспечивающий максимально возможное сочетание необходимых свойств.

Однако, процессы отверждения протекают при достаточно жестких условиях, что приводит к образованию значительных внутренних напряжений, затруднено регулирование технологических характеристик, сетчатые полимеры не достигают необходимого уровня прочностных свойств.

#### **4.2. Регулирование процессов отверждения и свойств эпоксидных олигомеров**

Химическая модификация является одним из методов направленного изменения и регулирования процесса отверждения и свойств эпоксидных связующих и композиционных материалов.

В настоящей работе для регулирования свойств связующих при создании армированных композиционных материалов был использован ряд модифицирующих систем различной природы: олигоуретандиэпоксид (ППГ-3А), пропиленкарбонат (ПК), олигофенолсилоксан (ОФС), эпоксиалифатический олигомер (ДЭГ-1).

Создание армированных материалов сопровождается формированием пространственно-сетчатой структуры при отверждении эпоксидного олигомера, что представляет собой сложный физико-химический процесс. С достаточной достоверностью о первоначальной стадии процесса отверждения (до точки гелеобразования) можно судить по изменению вязкости модифицированных эпоксидных олигомеров при заданной температуре. Как видно из графиков (рис. 2),

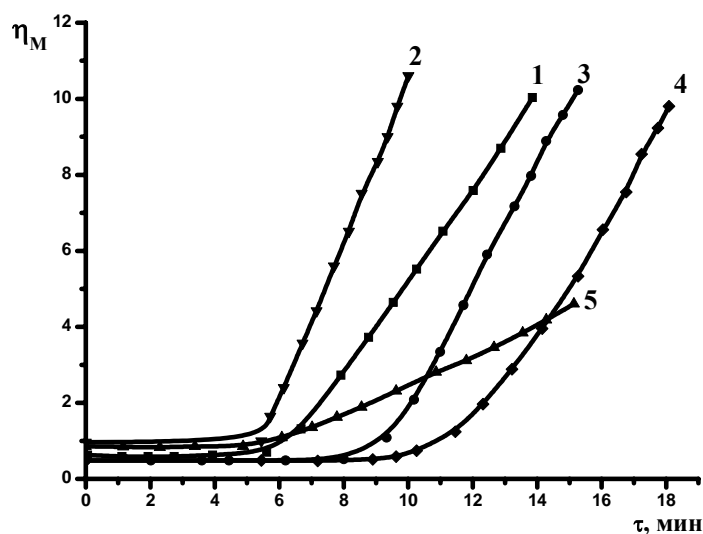


Рис.2. Зависимость вязкости композиции ЭД-20 + СФ-340А от природы модифицирующих систем ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ): 1-немодифицированная, 2- +ППГ-3А, 3-+ПК, 4- +ДЭГ-1, 5-+ОФС

олигомера значительно меняется при введении модификаторов.

зависимость вязкости от времени отверждения характеризуется наличием индукционного периода, а затем носит линейный характер. По тангенсу угла наклона зависимости вязкости ( $\eta$ ) от времени определяли константу нарастания вязкости, характеризующую скорость гелеобразования. Было установлено, что скорость процесса отверждения эпоксидного

Таблица 2.

Основные параметры процесса отверждения модифицированных композиций на основе ЭД-20 ( $T=180^{\circ}\text{C}$ )

Модификатор	$\tau_{\text{инд}}$ , мин	$\tau_{\text{гел}}$ , мин	$K_{\eta}$ , 1/с	$E_{\text{эфф}}$ , кДж/моль
Без модификатора	6	13	0,0068	68
ППГ-3А	5	10	0,0112	60
ПК	7	15	0,0094	72
ДЭГ-1	11	18	0,0085	79
ОФС	6	16	0,0033	67

На основании анализа полученных результатов по кинетике процесса отверждения (таблица 2), установлено, что модификаторы ППГ-3А, ПК, активно участвуют в формировании сетки и способствуют интенсификации процесса образования сетчатых структур. Олигофенолсилоксан (ОФС), алифатический эпоксидный олигомер (ДЭГ-1) выступают в роли активных разбавителей, наблюдается более

медленное нарастание вязкости, увеличение времени гелеобразования по сравнению с исходной композицией.

Методом ДСК были получены зависимости степени отверждения от времени при различных температурах. Результаты показывают, что при введении модификаторов процессы отверждения ускоряются.

Свойства сшитых полимеров в значительной степени определяются параметрами образующейся структурной сетки и степенью отверждения. Методом термомеханического и динамического механического анализа установлено, что использование модифицирующих систем различной природы позволяет регулировать параметры сетки и эпоксидных полимеров в широких пределах.

Таблица 3.

Влияние модифицирующих систем различной природы на параметры структурной сетки и физико-механические характеристики

Модификатор	$A$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{изг}}$ , МПа	$\sigma_{\text{сдв}}$ , МПа	$T_c$ , °С	$M_c$ , г/моль	$N_c \cdot 10^{-3}$ , моль/см <sup>3</sup>
Без модификатора	9	92	5,6	150	1570	5,1
ППГ-3А	22	130	10,2	155	2560	3,6
ПК	16	142	9,5	160	1410	5,3
ОФС	13	156	9,3	170	1220	6,1
ДЭГ-1	18	121	7,1	140	2170	4,2

Существует прямая зависимость между модулем высокоэластичности (рис.3) и температурой стеклования ( $T_c$ ) (рис. 4), что свидетельствует о том, что введение модификаторов ПК и ОФС приводит к изменению степени сшивания и величины молекулярной массы между сшивками ( $M_c$ ) исследуемых полимеров. Повышение коэффициента теплопроводности модифицированных сшитых полимеров подтверждает образование более плотной сетки. Исследованы физико-механические свойства модифицированных композиций (ударная вязкость –  $A$ , прочность при изгибе -  $\sigma_{\text{изг}}$ , прочность при сдвиге -  $\sigma_{\text{сдв}}$ ), отвержденных при оптимальных температурных режимах. Данные представлены в таблице 3.

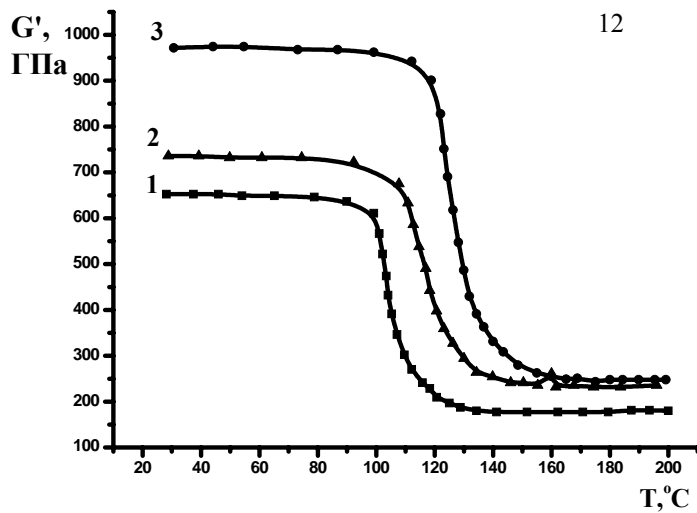


Рис.3. Температурная зависимость модуля упругости от природы модификатора композиции ЭД-20+СФ 340А.

1-немодифицированная 2-+ПК, 3- +ОФС

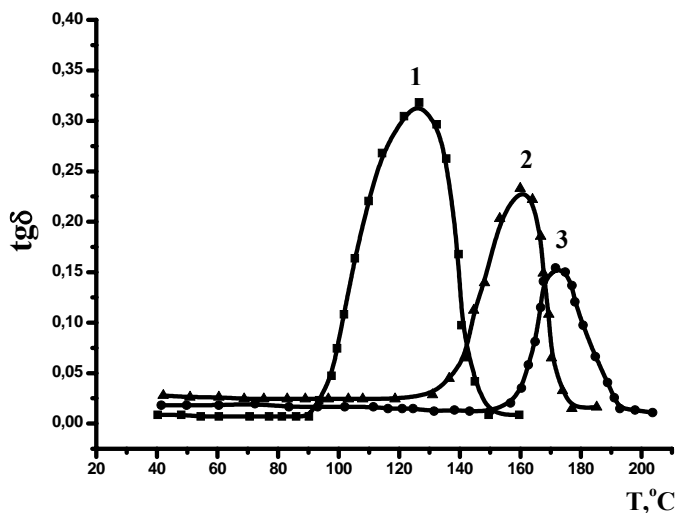


Рис.4. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь от природы модификатора композиции ЭД-20+СФ 340А

1- немодифицированная, 2- +ПК, 3- +ОФС

#### 4.3 Исследование технологических особенностей получения препрегов и углепластиков на их основе

Свойства полимерных армированных материалов в значительной степени определяются структурой и свойствами поверхностного слоя. Важными технологическими характеристиками при создании армированных композиционных материалов являются краевые углы смачивания и поверхностное натяжение.

На основании анализа полученных результатов установлено, что введение модифицирующих систем различной природы приводит к увеличению значений физико-механических характеристик и температуры стеклования связующих (рис. 4).

Таким образом, использование модификаторов различной природы открывает возможности для создания армированных композиционных материалов с улучшенными и регулируемые физико-механическими и технологическими характеристиками, повышенной теплостойкостью.

Известно, что для хорошего смачивания поверхности наполнителя полимерным связующим необходимо низкое поверхностное натяжение.

В настоящей работе для оценки межфазного натяжения был использован метод Вильгельми и исследована зависимость поверхностного натяжения от количества и природы модификатора. Как видно из рис.5, введение модификаторов различной природы позволяет уменьшить поверхностное натяжение. Полученные значения краевых углов смачивания подтверждают, что используемые модифицирующие системы уменьшают значение краевого угла смачивания и его значения коррелируют с данными определения поверхностного натяжения.

Для оценки влияния межфазного натяжения ( $\delta$ ) на физико-механические свойства в работе была разработана технология получения микропластиков на основе углеродных волокон.

Таблица 4.

Влияние природы модификатора на межфазное натяжение и физико-механические характеристики микроуглепластиков

Модификатор	$\delta$ , мН/м	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon$ , %
Без модификатора	70,76	360	1,30
ОФС	64,12	530	1,88
ПК	65,95	515	1,92
ППГ-3А	67,34	490	2,03
ДЭГ-1	67,69	460	1,84
ТГМ-3	68,53	420	1,75

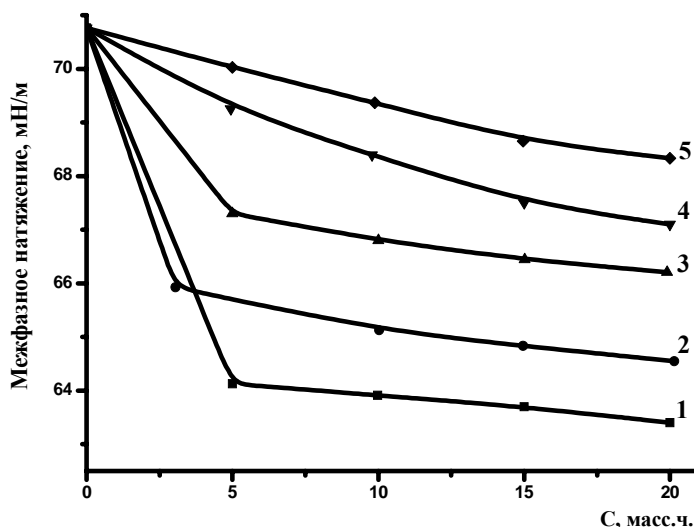


Рис.5. Зависимость межфазного натяжения от количества и природы модификатора композиции DEN-425 – и-МТГФА:  
1-ОФС,2-ПК,3-ППГ-3А,4-ДЭГ-1,5-ТГМ-3

Образцы микропластиков изготавливались путем пропитки углеродной нити связующим с последующим отверждением по установленному ступенчатому режиму. Полученные данные (таблица 4) свидетельствуют, что значения прочности при растяжении ( $\sigma_p$ ) и относительного удлинения ( $\epsilon$ ) микроуглепластика находятся в соответствии с данными поверхностного натяжения.

Таким образом, показано, что использование модифицирующих систем различной природы позволяет регулировать поверхностное натяжение на границе раздела фаз связующее – углеродный наполнитель и физико-механические свойства микроуглепластиков.

Свойства армированных материалов существенно зависят от параметров технологического процесса их переработки.

Методом ИК- спектроскопии были определены условия проведения процесса сушки. Было установлено, что сушку необходимо проводить в области температур 55-60°C в течение 120 минут. При данных условиях происходит незначительное изменение интенсивности характеристических полос поглощения 914  $\text{см}^{-1}$  и 1780  $\text{см}^{-1}$  эпоксидных и ангидридных групп при сохранении высокой реакционной способности связующего.

#### **4.4. Разработка и комплексные испытания армированных материалов**

На основании проведенных исследований были разработаны связующие, модифицированные ПК, ОФС, ППГ-3А, ДЭГ-1, которые были использованы для получения углепластиков.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке композиционных материалов, содержащих нанонаполнители, эффект усиления или модификации при их использовании достигается при очень низких степенях наполнения (до 2% масс.).

В работе для модификации связующих использовали углеродные нанотрубки (УНТ) и органомодифицированный монтмориллонит (ОБ).

Технология получения образцов углепластиков включает приготовление связующего, пропитку углеродной ленты связующим с последующей сушкой препрегов, раскрой препрегов, сборку пакетов, их укладку и прессование.

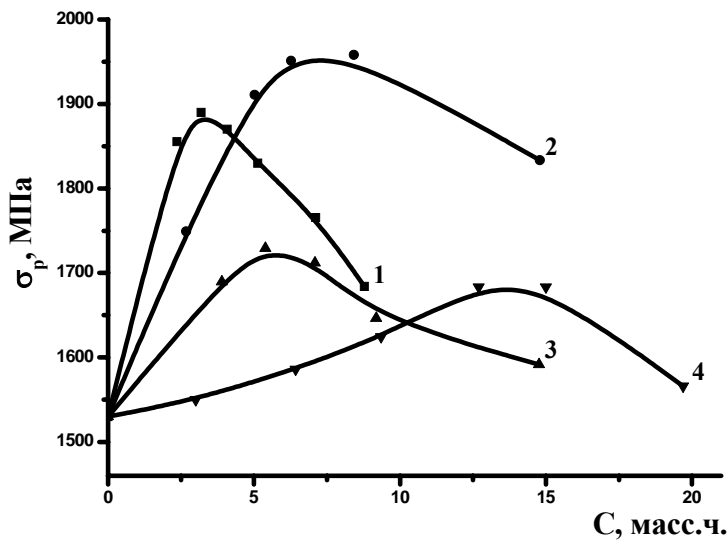


Рис.6. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении от количества модификатора для композиции ЭД-20 – СФ-340А  
1-+ПК, 2-+ОФС, 3 –+ППГ-3А, 4- +ДЭГ-1

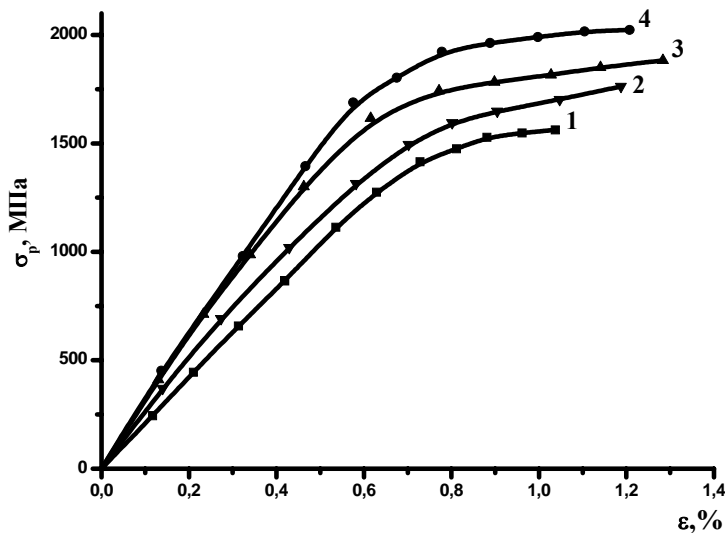


Рис.7. Деформационная кривая для композиции ЭД-20 – СФ-340А в зависимости от природы модификатора  
1-немодифицированная, 2-+ППГ-3А, 3-+ПК, 4-+ОФС  
возрастает на 25% и 28% соответственно.

Были определены оптимальные концентрации модификаторов (рис.6), разрушающее напряжение при растяжении и изгибе, модуль упругости, относительное удлинение, ударная вязкость, водопоглощение. По данным диаграммы

$\sigma$ - $\varepsilon$  (рис.7) были рассчитаны: работа разрушения ( $A_p$ ), напряжение отслаивания волокна от матрицы ( $\sigma_{отсл}$ ). Данные

представлены в таблице 5. Результаты исследований показывают, что при введении ОФС (5%) и ПК (3%), наблюдается увеличение прочности при растяжении на 29% и 23%, ударной вязкости на 50% и 44% соответственно.

Напряжение отслоения, косвенно характеризующее адгезионную прочность матрицы к волокну,

Таблица 5.

Свойства углепластиков на основе модифицированных эпоксидных олигомеров

Показатели	Модификатор				
	Немодиф.	ПК	ОФС	ОФС+УНТ	ОФС+ОБ
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,450	1,440	1,427	1,432	1,438
$\sigma_p$ , МПа	1530	1890	1970	2160	2050
$\varepsilon$ , %	1,02	1,22	1,19	1,24	1,17
$\sigma_{изг}$ , МПа	1690	1980	2040	2250	2175
$E_{изг}$ , ГПа	110	120	125	136	130
$A$ , кДж/м <sup>2</sup>	80	115	120	160	136
$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	780	1150	1170	1340	1200
$\sigma_{отсл}$ , МПа	1190	1520	1490	1650	1560
Теплостойкость, °С	120	165	170	180	175
Водопоглощение, %	0,19	0,15	0,17	0,09	0,07

В работе изучено влияние совместного применения модификаторов и нанонаполнителей на свойства углепластиков. Повышение прочности в данном случае, вероятно, связано с тем, что при эксфолиации происходит внедрение наночастиц в микротрещины и дефектные зоны, что предотвращает дальнейшее трещинообразование, снижает уровень внутренних напряжений. В таблице 5 представлены свойства армированных материалов (углепластиков) при совместном использовании модификаторов и наночастиц.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны армированные композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, что позволило использовать их в качестве материалов конструкционного назначения в аэрокосмической технике и машиностроении.

#### **Практическое использование результатов работы.**

На основе модифицированных эпоксидных олигомеров были разработаны связующие и армированные конструкционные композиционные материалы различного функционального назначения. Расширенные испытания армированных



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

Разработанные составы прошли испытания на предприятии ГП ЦКТБП и показана перспективность их применения.

### **Выводы.**

1. Разработаны армированные конструкционные материалы на основе модифицированного эпоксидного олигомера, обладающие комплексом улучшенных свойств: высокими деформационно-прочностными и технологическими характеристиками и устойчивостью к действию факторов окружающей среды.
2. Проведены реокинетические исследования процессов отверждения эпоксисодержащих олигомеров, модифицированных системами различной химической природы. Установлено, что скорость образования пространственных структур определяется количеством и природой используемых модификаторов, технологическими параметрами отверждения. Показано, что свойства сетчатых полимеров характеризуются структурными параметрами образующейся сетки.
3. Исследовано влияние модифицирующих добавок на комплекс физико-химических свойств отвержденных продуктов. Показано, что наиболее эффективными системами являются соединения близкие по химической природе к эпоксидным олигомерам, а также системы являющимися активными разбавителями на начальной стадии процессов отверждения и способные к образованию совместных структур при повышенных температурах.
4. Проведены исследования технологических и вязкоупругих свойств модифицированных эпоксисодержащих олигомеров в процессе отверждения. Установлено, что вязкость системы и модуль эластичности можно регулировать в широких пределах, что является предпосылкой создания связующих с необходимыми технологическими характеристиками при создании композиционных материалов.
5. Исследован характер межфазного взаимодействия на границе раздела модифицированное эпоксисодержащее связующее – армирующий наполнитель и разработана технология получения микроуглепластиков. Показана взаимосвязь

физико-механических свойств микропластиков от параметров межфазного взаимодействия.

6. Исследованы технологические параметры процессов получения углепластиков. Установлены основные технологические параметры как на стадии получения, так и формования углепластиков.
7. Разработаны углепластики на основе модифицированных эпоксидных олигомеров, проведен комплекс технологических и физико-механических испытаний. Показано, что материалы характеризуется хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами и могут быть рекомендованы для их применения в различных областях промышленности в качестве конструкционных материалов.

#### **Список опубликованных работ по теме диссертации.**

1. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Савельев Д.Н. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров // Пластические массы.- 2011.- № 4.- С. 4-7.
2. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Томильчик А.Я. Исследование свойств модифицированных эпоксисодержащих олигомеров // Пластические массы.- 2011.- № 2.- С. 4-7.
3. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А. Регулирование свойств эпоксидных олигомеров. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч.тр. том XXII. №5(85). У78 – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.- 136с
4. Смотрова С.А., Осипчик В.С., Осипов П.В. Разработка эпоксидных связующих с добавками наночастиц для изготовления агрегатов натуральных конструкций ЛА и их ДПМ. // X Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009»: Тез. Докл. ВолгГТУ – Волгоград, 2009г
5. Осипов П.В., Томильчик А.Я, Осипчик В.С., Смотрова С.А.. Разработка связующих для армированных пластиков на основе эпоксидных олигомеров. // Успехи в химии и химической технологии, У78 – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009
6. Осипов П.В., Томильчик А.Я., Осипчик В.С., Смотрова С.А. Исследование деформационно-прочностных свойств модифицированных углепластиков // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч.тр. том XXII. №5(85). У78 – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.

7. Осипов П.В., Савельев Д.Н., Смотрова С.А., Осипчик В.С. Исследование межфазной адгезии при создании армированных пластиков // Проблемы и инновационные решения в химической технологии – ПИРХТ-2010: Сборник трудов научно-технической конф. – Воронеж, 2010.
8. Осипов П.В., Савельев Д.Н., Смотрова С.А., Осипчик В.С. Физико-химическая модификация эпоксисодержащих полимеров для создания конструкционных материалов//Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. – Композит-2010: Сборник трудов научно-технической конф. – Энгельс, 2010.