

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,
профессор В. С. Осипчик

Москва – 2014

Содержание

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	5
1.1. Эпоксидные смолы и их применение	5
1.2. Эпоксидные композиции	12
1.2.1. Аминные отвердители и катализаторы отверждения эпоксидных смол	14
1.2.2. Модификация эпоксидных смол	20
1.3. Эпоксипуретановые материалы – получение, свойства, применение	26
1.3.1. Изоцианатный способ получения эпоксипуретанов	26
1.3.2. Эпоксипуретаны, получаемые без применения изоцианатов	28
Глава 2. Объекты и методы исследования	43
2.1. Объекты исследования	43
2.2. Методы исследования	55
Глава 3. Обсуждение результатов	77
3.1. Создание наполненных материалов холодного отверждения на основе эпоксипуретановых связующих	77
3.2. Исследование наномодифицированных эпоксипуретановых композитов	95
3.3. Разработка связующих на основе эпоксипуретановых олигомеров для производства стеклопластиков	109
Выводы	123
Литература	125
Приложение	140

Введение

Существующий спрос на ремонтные и герметизирующие составы для восстановления деталей оборудования требует создания полимерных материалов, способных эксплуатироваться в условиях повышенных температур, ударных и других видов воздействий. Поэтому разработка и внедрение высокоэффективных композиционных материалов на основе полимерных связующих, надежно работающих в экстремальных условиях, представляет собой актуальную задачу.

В настоящее время для этих целей широко используют материалы на основе эпоксидных олигомеров, обладающих высокой адгезией, теплостойкостью, незначительной усадкой и отсутствием летучих продуктов при отверждении. Вместе с тем, эпоксидным материалам присущи повышенная хрупкость, недостаточная стойкость к диссипации энергии при ударе и устойчивость к действию различных агрессивных сред.

Одним из способов устранения этих недостатков и регулирования свойств эпоксидных материалов является их модификация реакционноспособными олигомерами.

Используя метод физико-химической модификации возможно направленно регулировать параметры сетчатой структуры, скорость процесса отверждения, физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных композиций.

В настоящей работе большое внимание уделено модификаторам, способным снижать вязкость и взаимодействовать с компонентами эпоксидного связующего.

Несмотря на большое количество эпоксидных соединений, их характеристики не всегда соответствуют требованиям современной техники, особенно при «холодном» отверждении. Поэтому получение эпоксидных

материалов, обладающих улучшенными показателями, имеет важное научно-техническое значение.

В настоящее время существует большой спектр модификаторов эпоксидных связующих, наиболее эффективными из которых являются реакционно-способные мономеры и олигомеры, позволяющие изменять деформационно-прочностные характеристики эпоксидных материалов, снижать их хрупкость. Поэтому использование активных разбавителей и модификаторов, содержащих реакционноспособные полярные группы, при создании композиционных материалов с регулируемыми свойствами на основе эпоксидных олигомеров, является актуальной задачей.

Цель работы: Разработка композиционных материалов с улучшенными свойствами на основе эпоксидиановых соединений с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками.

В соответствии с этим в диссертационной работе проводились исследования по следующим направлениям:

- Изучение влияния ряда модификаторов на процесс отверждения эпоксидных олигомеров.
- Изучение влияния количества и природы модификаторов на физико-химические свойства эпоксидных материалов.
- Изучение влияния наномодификаторов на физико-химические свойства модифицированных эпоксидных материалов.
- Разработка композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с улучшенными свойствами.

Глава I. Литературный обзор

1.1. Эпоксидные смолы и их применение

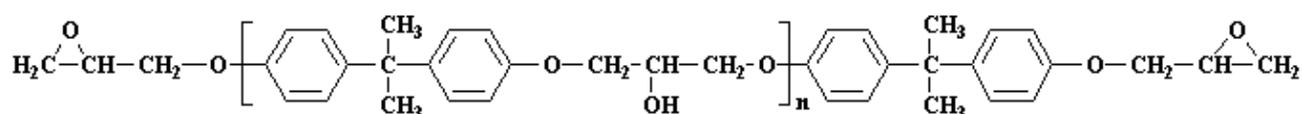
Эпоксидные олигомеры (ЭО) - один из наиболее известных и широко используемых классов реакционноспособных олигомеров. Большинство промышленных ЭО имеют молекулярную массу от сотен до нескольких тысяч и содержат в своем составе эпоксидные группы $\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{C} \diagdown \\ \quad \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$. Промышленные ЭО, содержащие две и более эпоксидные группы в молекуле, принято называть эпоксидными смолами (ЭС). Наиболее важными являются следующие группы эпоксидных смол [1]:

- ЭС на основе бисфенола А;
- ЭС на основе других ди- и полифенолов;
- амино-эпоксидные смолы;
- циклоалифатические ЭС;
- алифатические ЭС и моноглицидные соединения;
- олигоуретанэпоксиды;
- галогенсодержащие ЭС.

Большая часть (по разным оценкам от 70 до 90 %) общего объема производства приходится на долю дифенилолпропановых (или диановых) ЭС [2].

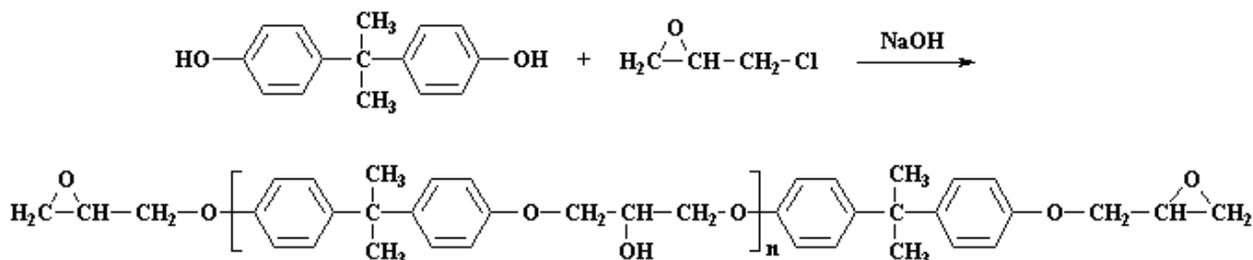
Эпоксидиановые смолы

Эпоксидные диановые смолы содержат в олигомерной цепи ароматические ядра и гидроксильные группы, а на концах цепи - эпоксидные группы и имеют общую формулу [3]:



где n — средняя степень полимеризации смолы

Эпоксидиановые смолы получают, главным образом, конденсацией 2,2'-ди-(*n*-оксифенил)-пропана (диана, бисфенола А) с эпихлоргидрином, по следующей схеме [4]:



Диановые смолы имеют молекулярную массу от 340 для диглицидилового эфира бисфенола А до 4500 и выше. К кристаллизации склонны эпоксидиановые смолы с небольшой молекулярной массой, поскольку содержание в них вторичных гидроксильных групп невелико. Для предотвращения кристаллизации промышленные диановые смолы содержат высокомолекулярные фракции. С ростом *n* молекулярная масса повышается и, одновременно, возрастает количество гидроксильных групп при одновременном снижении содержания эпоксидных. В так называемых фенокисмолах (диановых смолах с высокой молекулярной массой) содержание эпоксидных групп не превышает доли процента.

Эпоксидиановые смолы обладают высокой реакционной способностью и способны отверждаться с высокой скоростью даже при минимальном давлении [5]. Наличие в олигомерных цепях эпоксидиановых смол полярных эпоксидных и гидроксильных групп обеспечивает их высокую реакционную способность как при взаимодействии с другими реагентами (эпоксидная группа способна реагировать с более чем 50 функциональными группами), так и с различными субстратами, что обуславливает высокую адгезионную прочность ЭС после отверждения и возможность их использования в качестве герметизирующих и клеевых составов, а также полимерных матриц при производстве композиционных материалов [6-8]. Простая эфирная связь и наличие ароматических колец придают смолам химическую и термостойкость, а также

способствуют высокой адгезии ЭС [1, 9]. Равномерное распределение функциональных групп способствует образованию равномерной сетчатой структуры и определяет высокие прочностные характеристики, жесткость и нагревостойкость ЭС после отверждения. На рис. 1 схематично отражена взаимосвязь структуры и свойств, присущих ЭС.

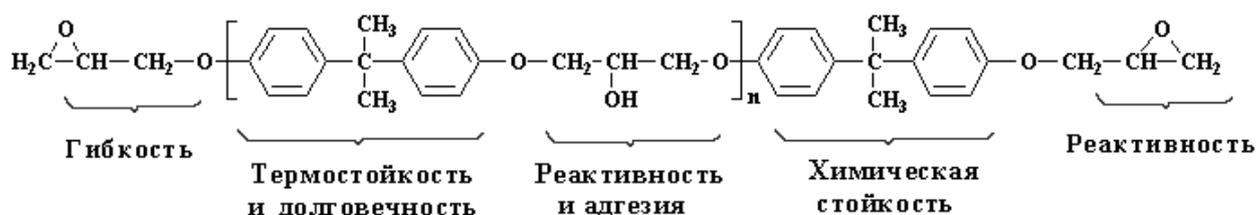


Рис. 1. Структура и свойства эпоксидных смол

Применение эпоксидных смол

Материалы на основе ЭС обладают уникальным комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств [1-3, 9]. Их основными достоинствами являются:

- высокая адгезия ко многим материалам;
- отсутствие выделения побочных веществ при отверждении;
- способность отверждаться в широком диапазоне температур;
- малая усадка в процессе отверждения;
- хорошие физико-механические и электроизоляционные свойства;
- химическая стойкость;
- малая ползучесть под нагрузкой;
- универсальность процессов переработки (ЭС могут быть переработаны методами литья и заливки в формы, пултрузии, намотки и др.).

На протяжении десятилетий уникальные свойства ЭС обеспечивают их успешное использование в различных отраслях промышленности, включающих аэрокосмическую, автомобильную, химическую, электронную, отрасли гражданского строительства и многие другие, в качестве полифункциональных

материалов [3-5, 8-13].

По технологическим признакам (составу, реологии, способу переработки в изделия) все эпоксидные композиции разделяются на [14]:

1. Компаунды (жидкие смеси для литья, заливки, пропитки, обволакивания);
2. Связующие для армированных и слоистых пластиков;
3. Клеи (жидкие, твердые: пленочные и порошкообразные);
4. Лакокрасочные материалы (жидкие пленкообразующие без растворителей; лаки, краски, эмали на основе растворов эпоксидных смол; водные дисперсии эпоксидных смол; порошкообразные пленкообразующие);
5. Прессматериалы - твердые, перерабатываемые литьем под давлением и горячим прессованием.
6. Полимербетоны - высоконаполненные вязкие композиции с грубозернистыми наполнителями (песок, щебень и др.);
7. Пенопласты.

Требования к эпоксидным материалам достаточно близки, хотя технологические показатели могут различаться. Основные технологические свойства эпоксидных материалов и факторы, которые обеспечивают их эксплуатационную пригодность зависят от состава и технологии переработки. Высокий уровень свойств эпоксидных материалов обусловлен следующими технологическими факторами [9, 15]:

- вязкость (желательно ее снижение, которое может достигаться путем нагревания или введением в компаунд разбавителей, пластификаторов, флексибилизаторов);
- жизнеспособность (повышение времени жизнеспособности обеспечивается выбором типа и количества отвердителя, а также нагреванием, изменением объема отливки);
- экзотермичность (уменьшение экзотермического эффекта возможно путем теплоотвода, изменения объема отливки и подбором соответствующего

отвердителя);

- усадка (необходимо уменьшение химической и температурной усадки для уменьшения уровня внутренних напряжений и предотвращения трещинообразования в отвержденных материалах [16];

- коэффициент теплового расширения (снижают путем введения наполнителей с меньшим КТР, чем у эпоксидного связующего);

- нагревостойкость и стойкость к термоудару (можно повысить используя термостойкие ЭС и модификаторы, а также путем наполнения эпоксидных композиций термостойкими наполнителями).

Эпоксидиановые смолы, находящиеся при нормальных условиях в жидком агрегатном состоянии, применяются, главным образом, при производстве клеев, заливочных компаундов, покрытий, связующих для армированных пластиков и других композиционных материалов. Это объясняется тем, что, благодаря низкой вязкости, они легко смешиваются с наполнителями и другими добавками, а их высокая реакционная способность приводит к получению густосшитой полимерной матрицы, обеспечивающей высокую термо-, химстойкость и устойчивость к растворителям отвержденных материалов [13, 17, 18]. Смолы средней молекулярной массы применяют для изготовления эмалей, лаков, шпаклевок и клеев. Смолы с большой молекулярной массой используются там, где требуются высокие вязкость и адгезия. Твердые эпоксидиановые смолы используют в виде растворов для антикоррозионных составов и лакокрасочных материалов, защитных лаков для консервной тары и листового металла, а также в составе порошковых красок и пресспорошков [4, 19].

В таблице 1 перечислены некоторые из наиболее распространенных областей применения ЭС.

Таблица 1. Основные области применения эпоксидных смол и материалов

Отрасль применения	Основные виды эпоксидных материалов	Основное назначение	Преимущественные показатели
Строительство	Полимербетоны Компаунды Клеи	Разметочные полосы дорог Плиты для полов, наливные бесшовные полы	Физико механические показатели Износостойкость, беспыльность Высокая адгезия
	Покрyтия (лакокрасочные, порошковые, водно-дисперсионные)	Декоративно облицовочные и защитные функции	Малая усадка Химическая стойкость
	Связующие для стекло-, углепластиков	Ремонт железобетонных конструкций, дорог, аэродромов Склеивание конструкций мостов и др. Вытяжные трубы и емкости хим. производств Трубопроводы	Атмосферостойкость Химстойкость Прочность Теплостойкость
Электро-машиностроение и радиотехника	Компаунды Связующие для армированных пластиков Покрyтия Пресс-материалы Пенопласты	Герметизация изделий Эл. изоляционные материалы (стеклопластик и др.) Заливка трансформаторов и др. Эл. изоляционные и защитные покрытия	Радиопрозрачность Диэлектрические показатели Малая усадка при отверждении Отсутствие летучих продуктов отверждения
Судостроение	Связующие для стеклопластиков	Судовые гребные винты, лопадки компрессоров	Прочность Кавитационная стойкость
	Покрyтия из жидких ЛКМ и порошков	Сосуды для газов и топлива	Водо-, химстойкость Абразивная стойкость
	Синтаксические пенопласты	Обтекатели гребных винтов	Ударпрочность при низких температурах

Отрасль применения	Основные виды эпоксидных материалов	Основное назначение	Преимущественные показатели
Машино-строение, в т.ч. автомобилестроение	Компаунды Лакокрасочные материалы Клеи	Ремонт и заделка дефектов литейных изделий Формы, штампы, оснастка, инструмент (модели, копии и т.д.)	Прочность Твердость Износостойкость Размерная стабильность
	Полимербетоны	Направляющие металлорежущих станков Станины прецизионных станков	Теплостойкость Высокая адгезия к подложкам и наполнителям Функциональные и антифрикционные свойства
	Связующие для армированных пластиков	Емкости, трубы из стеклопластиков «мокрой» намотки	Химстойкость Ударопрочность
	Пресс-материалы и порошки	Подшипники и др. антифрикционные материалы Пружины, рессоры из эпоксидных пластиков Электропроводящие материалы Спортивный инвентарь	
Авиа- и ракетостроение	Связующее для армированных стекло- и органоластиков	Силовые конструкции и обшивки крыльев, фюзеляжа, оперения Конуса сопел и статоры реактивных двигателей	Высокая удельная прочность и жесткость Радио прозрачность Абляционные свойства (теплозащитные)
	Покрытия защитные	Лопастей вертолета Топливные баки ракет Корпус реактивного двигателя Баллоны для сжатых газов	Стойкость к действию топлива

1.2. Эпоксидные композиции

ЭС обычно применяют в виде композиций, основным компонентом которой, помимо ЭС, как правило, является отвердитель. Кроме того, в состав эпоксидной композиции могут вводиться различные модификаторы и добавки для улучшения их свойств [3, 4]. Для этого существует ряд причин, в том числе:

- снижение хрупкости отвержденной ЭС, обусловленной высокой плотностью их пространственной сетки;
- придание или улучшение определенных свойств неотвержденной (например, вязкость, экзотермия) и/или отвержденной эпоксидных систем (электропроводность, химическая и водостойкость);
- регулирование параметров отверждения (времени и температуры);
- снижение экологической опасности при работе с эпоксидными композициями путем замены летучих органических, токсичных и воспламеняемых компонентов на более безопасные;
- снижение стоимости эпоксидных материалов (замена дорогостоящих компонентов, наполнение).

Разнообразие исходных компонентов для изготовления эпоксидных материалов, роль которых приведена в таблице 2, огромно. В их число входят немодифицированные и модифицированные ЭС, отвердители и катализаторы, наполнители и добавки, пластификаторы и модификаторы, разбавители и растворители, и другие агенты [2-4].

Таблица 2. Компоненты эпоксидных композиций и их роль

Составные части	Ингредиенты	Роли
Основная смоляная часть	Эпоксидная смола	<p>Основной компонент, который обеспечивает основные характеристики, такие как смачиваемость, отвержденные свойства, прочности и устойчивости к среде.</p> <p>Тип диановых смол является наиболее распространенным. Тем не менее, существует множество других типов эпоксидных смол, имеющих различные свойства.</p>
	Отвердители и катализаторы	<p>Отвердители и катализаторы реагируют с эпоксидными группами, чтобы сформировать трехмерную сетчатую структуру.</p> <p>Отвердители составляют часть отвержденной эпоксидной сети, поэтому они существенно влияют на конечных свойств материалов. А катализаторы остаются неизменными в реакции отверждения и только используются в небольших количествах.</p>
Модифицированные компоненты	Пластификаторы	Улучшать прочность на отрыв, ударную вязкость, и удлинение.
	Разбавители и растворители	<p>Снижать вязкости и изменять условия обработки неотвержденного система.</p> <p>Растворители полностью испаряются от эпоксидной системы до отверждения, а разбавители отстают и будут частью конечного композита.</p>
	Наполнители	Уменьшить затраты или улучшить свойства применения и эксплуатационные качества.
	Термостойкие добавки	Обеспечивать повышенную теплостойкость.
	Тиксотропные агенты	Управлять потоком и увеличить вязкость.
	Другие агенты	Пигменты, связующие агенты, противопенные агенты, пленкообразующие агенты, и т.д. используются для специфических свойств.

1.2.1 Аминные отвердители и катализаторы отверждения эпоксидных смол

Важнейшим свойством ЭС, обеспечившим их широкое применение в различных областях науки и техники, является возможность перехода из жидкого в терморезактивное, упруго-твердое состояние при помощи полифункциональных сшивающих агентов либо путем катализируемой ионной полимеризации по эпоксидным группам. Переход осуществляется в присутствии химически активных веществ — отвердителей, катализаторов, активаторов, одни из которых промотируют процесс отверждения не участвуя в реакции, другие же взаимодействуют с эпоксидным олигомером и входят в состав конечного отвержденного продукта. В последнем случае они оказывают существенное влияние на комплекс свойств отвержденных ЭС.

Отверждение, как правило, экзотермический процесс, который может, в зависимости от выбранного отвердителя, протекать как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Низкомолекулярные ЭС (с молекулярной массой 350-600) обладают высокой реакционной способностью, что позволяет отверждать их при «умеренных» температурах алифатическими аминами. Смолы средней молекулярной массы (от 600 до 4000) обычно отверждают по «горячему» режиму ангидридами дикарбоновых кислот, ароматическими аминами, фенолоформальдегидными смолами и другими отвердителями. Полимеры на их основе менее хрупки, чем предыдущие.

Интересен тот факт, что ассортимент отвердителей шире, чем ассортимент эпоксидных смол и классифицировать их можно по таким критериям, как природа и количество функциональных групп, характерный температурный интервал отверждения, направление применения и пр. Отвердителями служат мономеры, олигомеры или смеси веществ с различными функциональными группами: кислоты и основания Льюиса, амины, ди- и поликарбоновые кислоты и их ангидриды, феноло- и аниноформальдегидные

смолы, ди- и полиизоцианаты, некоторые карбофункциональные олигомеры и элементоорганические соединения [1, 20-22].

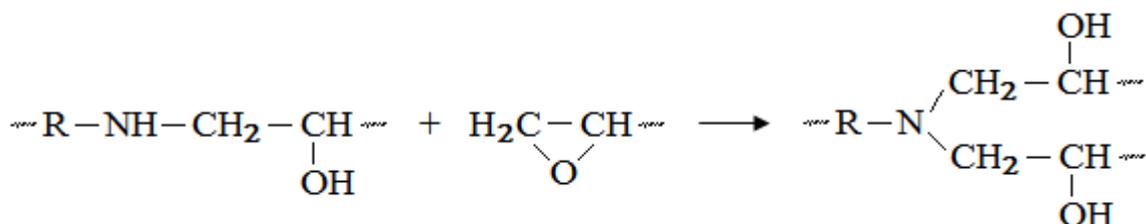
Аминные отвердители — первичные и вторичные ди- и полиамины (алифатические, алициклические, арилалифатические, ароматические, гетероцепные, гетероциклические амины или их смеси) - одни из наиболее широко используемых видов отвердителей, способных отверждать ЭС в различных температурных условиях.

Алифатические амины – первые из промышленно освоенных и широко применяемых в практике до настоящего времени отвердителей.

Реакцию взаимодействия алифатических аминов с эпоксидными группами упрощенно можно представить следующим образом [5]:



Первичные аминогруппы более реакционноспособны, чем вторичные, поэтому расходуются первыми. В результате реакции по вторичным аминогруппам происходит сшивание двух молекул эпоксидной смолы с образованием трехфункционального узла:



Первичные алифатические амины (этилендиамин, гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин) — низковязкие жидкости, хорошо совмещающиеся с ЭС и отверждающие их при комнатной температуре. Однако процесс сильно экзотермичен (при реакции амина с одним эквивалентом эпоксидной группы выделяется 103 кДж) в результате чего отверждающаяся система может разогреться до 200-250 °С. Для уменьшения экзотермичности процесса в эпоксидные композиции вводят разбавители, пластификаторы, наполнители и

другие добавки. ЭС, отвержденные алифатическими аминами, отличаются высокой адгезионной способностью, приемлемой механической прочностью, теплостойкостью, устойчивостью к растворам солей и щелочей. К недостаткам следует отнести высокую хрупкость и наличие значительных внутренних напряжений в отвержденных материалах, а также летучесть и токсичность самих алифатических аминов. Еще одной сложностью применения данного типа отвердителей является необходимость их точной дозировки: отклонение от оптимального содержания амина в составе эпоксидной композиции способно существенно ухудшить комплекс свойств материала [23-28].

Как правило, необходимое количество аминного отвердителя устанавливается расчетным путем исходя из стехиометрического соотношения водородных и эпоксидных групп [3], хотя некоторые авторы считают, что это не всегда является оптимумом [1]:

$$\frac{MM_A/[H]}{\mathcal{E}_{ЭГ}} \cdot 100\% = [NH_2]$$

где MM_A — молекулярная масса амина;

$[H]$ — количество атомов водорода амина;

$\mathcal{E}_{ЭГ}$ — эквивалентная масса эпоксидных групп (г/экв);

$[NH_2]$ — количество амина (мас. ч.) на 100 мас. ч. смолы.

Алициклические, ариалифатические, гетероциклические ди- и полиамины можно отнести к структурно-функциональным аналогам алифатических полиаминов. Они имеют сходную структуру, молекулярную массу и функциональность, эффективно отверждают ЭС при комнатной температуре, примерно в одинаковой степени токсичны, однако менее летучи, чем алифатические полиамины и, в некоторых случаях, более предпочтительны как отвердители. Их применяют для изготовления литевых изделий, слоистых пластиков и лакокрасочных материалов [1-4].

Ароматические ди- и полиамины менее реакционноспособны, чем алифатические вследствие малой подвижности фенильных звеньев. Тем не менее, они являются хорошей альтернативой алифатическим аминам. Как правило, это – твердые вещества, реже – высоковязкие жидкости, которые отверждают ЭС при нагревании (обычно по ступенчатому режиму). С их помощью возможно получение конструкционных материалов с высокими физико-механическими свойствами и химической стойкостью, а также высокопрочных и теплостойких клеев и герметиков [7, 8, 26, 28].

Для улучшения комплекса технологических свойств — снижения вязкости, улучшения растворимости в ЭС, увеличения жизнеспособности композиций, обеспечения хорошего смачивания армирующих наполнителей и подложек, снижения экзотермического эффекта реакции отверждения — используют модифицированные ароматические аминные отвердители, представляющие собой эвтектические смеси с различными аминами, в том числе алифатическими, катализаторами отверждения ЭС и другими добавками [2-4, 13, 20, 22].

Так, для устранения проблем совмещения ароматических отвердителей с ЭС используют эвтектические смеси мета-фенилендиамина с диаминодифенилметаном — УП-0638) [22].

Составы на основе смесей модифицированных ароматических аминов с высокоактивными алифатическими отвердителями (АФ-2, УП-583Д, УП-583Т) или в присутствии катализаторов (УП-606/2, салициловая кислота) могут отверждать ЭС на влажных поверхностях, под водой и при пониженных температурах. Диапазон свойств полимерных материалов, которые могут быть получены с использованием модифицированных ароматических аминов, колеблется от эластичных резиноподобных материалов до твердых и прочных пластиков. Такие материалы обладают высокими диэлектрическими и теплофизическими показателями, хорошей водо- и химстойкостью.

Ароматические амины отверждают ЭС при повышенной температуре,

однако в присутствии катализаторов (фенолов, салициловой или трихлоруксусной кислот) процесс отверждения возможен при комнатной и даже пониженной температуре. Фирма «Эпитал» производит отвердитель такого типа под маркой Этал-45М. Это нетоксичный, низковязкий отвердитель аминного типа (по имеющимся данным [29] - смесь ароматического и алифатического ди- или полиаминов и введением салициловой кислоты), имеющий ряд преимуществ перед алифатическими аминами (полиэтиленполиамином) [30]:

- более низкая вязкость;
- возможность отверждать ЭС в интервале температур от минус 7 до плюс 45 °С;
- более низкий экзотермический эффект;
- более высокая жизнеспособность;
- меньшая токсичность;
- более высокие физико-механические свойства, тепло- и химическая стойкость отвержденных ЭС.

Эпоксидные композиции, отвержденные ЭТАЛ-45М, применяются для герметизации и изоляции изделий методом заливки и пропитки, изготовления клеев и компаундов с повышенной устойчивостью к кислотам и щелочам, изготовления антикоррозионных покрытий, стойких к воздействию воды, кислот и щелочей, а также в качестве полимерной матрицы при производстве стеклопластиковых изделий методом контактного формования [31-33].

Отдельную группу отверждающих агентов ЭС составляют третичные амины, аминспирты и фенольные основания Манниха, которые могут служить как отвердителями, так и ускорителями процесса отверждения ЭС [20, 24]. Они различаются структурой, консистенцией, активностью, летучестью, токсичностью и другими показателями. Третичные амины вводят в нестехиометрическом количестве, подбираемом экспериментальным путем [2, 5, 13].

Являясь основаниями Льюиса, третичные амины инициируют анионную

[34]. Одним из способов регулирования свойств отвердителей и эпоксидных композиций с их использованием является использование аддуктов.

Аддуктом называют продукт реакции присоединения, образующийся в результате взаимодействия соединений без выделения побочных продуктов.

Амины способны к образованию аддуктов. Например, аддукт бутилметакрилата с диэтилентриамином [35]. Запатентован аддукт, получаемый взаимодействием алифатических диаминов с простыми полиэфирными, содержащими концевые циклокарбонатные, эпоксидные и гидроксильные группы [36]. Применение этого аддукта для приготовления эпоксидных композиций холодного отверждения позволило сократить время отверждения и получить материалы с высоким уровнем физико-механических показателей.

Известны аддукты аминных отвердителей с ЭС - эпоксидированные амины, образующиеся в результате реакции с эпоксигруппами [4, 13, 20]. В обзоре [37] представлены свойства ряда циклоалифатических аминоксидных аддуктов.

Применение аддуктов ЭС и различных аминов (например, с диэтилтетраамином - марки УП-0616; УП-0617; УП-0620 или УП-606/2 и пирразола) позволяет снизить летучесть и токсичность отвердителя, понизить пиковую температуру экзотермической реакции, эластифицировать полимерную матрицу и улучшить физико-механические свойства композиции [38-40].

Аддукты аминов с ЭС используют для получения клеев и армированных пластиков [3], поскольку относительно высокая вязкость и малая жизнеспособность композиций ограничивают возможность их использования для получения литевых изделий или красок без использования растворителей.

1.2.2. Модификация эпоксидных смол

Известно, что ЭС являются одним наиболее широко применяемых полимеров при производстве конструкционных, лакокрасочных материалов, герметиков, клеев и защитных покрытий. Однако несмотря на уникальные свойства ЭС, они не лишены некоторых недостатков: им свойственны высокие вязкость, жесткость и хрупкость. Для устранения этих недостатков

используется модификация ЭС реакционноспособными и нереакционно-способными добавками.

В силу особенностей химического строения ЭС хорошо совместимы со многими типами полярных органических веществ и хорошо смачивают поверхности различных наполнителей и субстратов, что открывает большие возможности для рецептурной модификации. Общие практические задачи модификации эпоксидных полимеров показаны на рис. 2 [13].

В последнее время на смену традиционно используемым нереакционноспособным модификаторам (пластификаторам, растворителям, каучукам), которые наряду с повышением эластичности эпоксидных материалов, приводят к снижению густоты сетки и способны мигрировать из материала в процессе эксплуатации и повышать усадку, приходят модификаторы, способные встраиваться в эпоксидную матрицу. При этом предпочтение отдается тем модификаторам, которые не приводят к образованию побочных продуктов реакции и не увеличивают количество выделяющихся летучих. К таким модификаторам относятся, в частности, моно- и полифункциональные низкомолекулярные и олигомерные эпоксидные соединения, а также моно- и полифункциональные циклокарбонаты [41].



Рис. 2. Задачи модификации эпоксидных полимеров

Модификация эпоксидных смол алифатическими эпоксидными смолами

Пластификаторы, растворители и нереакционноспособные каучуки ухудшают свойства эпоксидных композиций [42]. Одной из причин ухудшения комплекса свойств в случае подобной рецептурной модификации является «разрежение» молекулярной сетки отвержденной эпоксидной композиции или снижение уровня межмолекулярного взаимодействия [43].

В противоположность им активные разбавители способны встраиваться в эпоксидную сетку. В качестве активных разбавителей и флексибилизаторов ЭС широко используются алифатические соединения - эпоксисодержащие модификаторы на основе глицидиловых эфиров [44]. Из-за низкой вязкости их называют активными разбавителями ЭС, поскольку они способны заменить растворители в составе эпоксидных композиций и сополимеризуются с ЭС без выделения побочных продуктов. Происходит «химическая» модификация эпоксидной композиции за счет встраивания гибких фрагментов в жесткую полимерную сетку и увеличение молекулярной массы сегмента M_c .

Среди активных разбавителей хорошо зарекомендовали себя глицидиловые эфиры олигооксиалкиленгликолей (марка «Лапроксид» производства НПП «Макромер») [45-51].

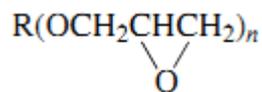
Их применение позволяет [3, 4, 13, 52]:

- снизить вязкость эпоксидных композиций (облегчить переработку);
- улучшить комплекс свойств отвержденных материалов (повысить ударную вязкость и эластичность компаундов и клеев, увеличить пределы прочности при растяжении и сжатии, улучшить теплостойкость и гидрофобность);
- исключить миграцию растворителей в окружающую среду.

Лапроксиды - это эпоксидные мономеры и олигомеры, содержащие в молекуле одну или более эпоксидных групп (от 17 до 30 мас. %). Они представляют собой низковязкие при комнатной температуре (0,05-1,0 Па·с) прозрачные жидкости от бесцветного до желтого или коричневого цвета,

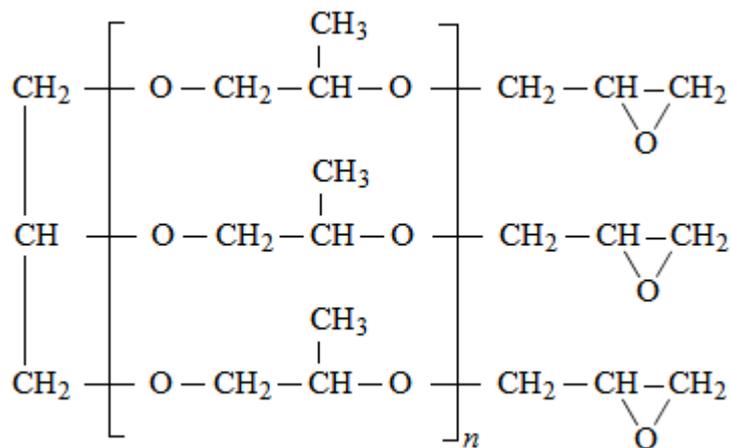
которые хорошо совмещаются с ЭС, образуя оптически однородные, стабильные при хранении композиции, и отверждаются всеми известными отвердителями ЭС [53].

В обобщенном виде формулу Лапроксидов можно представить следующим образом [48]:



где $n=1-3$; R – остаток моно- или полифункционального спирта или алкилфенола.

Например, формула триглицидилового эфира полиоксипропилентриола выглядит следующим образом [54]:



Данный лапроксид был использован для приготовления клеевой композиции и защитного покрытия для бетонных и железобетонных поверхностей с повышенной ударной и когезионной прочностью и адгезией к бетону.

Выбор марки Лапроксида определяется назначением эпоксидной композиции [53]. Алифатические монофункциональные Лапроксиды используют для снижения вязкости компаундов и обеспечения хорошего смачивания наполнителей при создании высоконаполненных композиционных материалов. Ароматические монофункциональные Лапроксиды повышают кислотостойкость и электрические свойства эпоксидов. Низкомолекулярные ди-

и трифункциональные Лапроксиды, незначительно снижая скорость отверждения, позволяют повысить прочность при сжатии, тепло-, водостойкость и электроизоляционные свойства. Олигомерные ди- и трифункциональные Лапроксиды позволяют создавать материалы с хорошей ударной прочностью. Использование Лапроксидов возможно достичь повышения ударной вязкости отвержденных материалов на 10 - 120 % при «холодном» и на 10 - 40 % при «горячем» отверждении, получить материалы с хорошими диэлектрическими свойствами и приемлемой водостойкостью, повысить разрушающее напряжение при растяжении и сжатии на 10-50 % (при холодном) отверждении.

1.3. Эпоксиретановые материалы — получение, свойства, применение

Так же, как и материалы на основе ЭС, полиуретановые материалы обладают высокими эксплуатационными свойствами и нашли широкое применение при получении высококачественных защитных покрытий, полимербетонных композиций, строительных мастик и других материалов [53-56]. Однако каждый из этих видов смол имеет свои недостатки. ЭС уступают полиуретановым материалам по стойкости к истиранию, адгезионной прочности к алюминию и цветным металлам, а также устойчивости к ароматизированному топливу. В свою очередь полиуретановые смолы недостаточно устойчивы к воздействию кислот и щелочей, а также уступают ЭС по твердости и прочности. Поэтому эффективным способом устранения вышеперечисленных недостатков является взаимная модификация обоих типов полимеров [57-63].

Известны следующие основные способы получения эпоксиретановых (ЭУ) материалов [64]:

- взаимодействие гидроксилсодержащих ЭО с изоцианатами и их аддуктами;
- материалы, получаемые без применения изоцианатов.

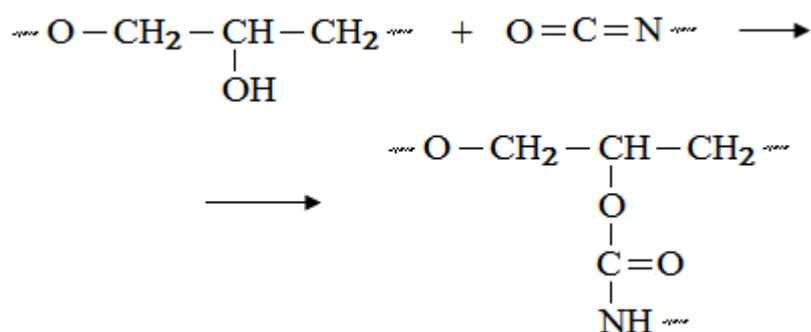
1.3.1. Изоцианатный способ получения эпоксиретанов [65-76]

Модификация эпоксидных смол изоцианатами с образованием эпоксиретановых соединений способствует повышению функциональности эпоксидов, улучшению прочностных показателей, теплостойкости, приводит к существенному росту когезионной и адгезионной прочности [65, 71]. Это обусловлено тем, что изоцианатные группы взаимодействуют с присутствующими в эпоксидных смолах вторичными гидроксильными группами с образованием уретановых групп -NH-CO-O-, обладающих высокой энергией когезии.

Разнообразие доступных сырьевых компонентов позволяет, варьируя

строение гидроксилсодержащей ЭС и изоцианата, изменять эксплуатационные свойства ЭУ материалов, а также получать их при различных температурно-временных условиях.

В работе [72] было показано, что в эпокси-изоцианатных системах без катализатора основной реакцией при температуре менее 60 °С является реакция уретанообразования за счет взаимодействия изоцианатных и вторичных гидроксильных групп эпоксиолигомеров:



В случае проведения реакции без подвода тепла процесс образования сетчатого полимера осложняется тем, что реакционная система может перейти в стеклообразное состояние, вследствие чего реакция отверждения практически прекращается, что приводит к невозможности получить на практике эпоксиуретановые материалы с высокими эксплуатационными характеристиками.

В качестве аддуктов изоцианатов могут быть использованы так называемые блокированные изоцианаты — продукты их взаимодействия с соединениями, содержащими активный атом водорода, например аминами [73-75]. В этом случае получают новые отвердители ЭС. Температура отверждения ЭС блокированными изоцианатами колеблется в широком температурном диапазоне от 100 до 200 °С и зависит от температуры разблокировки изоцианата последних, которая в свою очередь зависит от блокирующего агента и колеблется в широких пределах – 100-200 °С.

Введение изоцианатов и их аддуктов позволяет [72, 76]:

- облегчить протекание релаксационных процессов в формируемой сетке

в результате снижения ее плотности из-за боковых гибких уретановых ответвлений;

- повысить ударную прочность вследствие увеличения уровня молекулярной подвижности за счет введения гибких уретановых звеньев в пространственную структуру полимерной матрицы, что способствует диссипации подводимой механической энергии удара;

- увеличить когезионной и адгезионной прочности материалов, что обуславливается взаимодействием изоцианатных групп с присутствующими в эпоксидных смолах вторичными гидроксильными группами с образованием уретановых групп $-NH-CO-O-$, обладающих высокой энергией когезии [71];

- повысить водо-, химическую и износостойкость модифицированных эпоксидных композиций.

К недостаткам ЭУ композиций, полученных изоцианатным способом, относятся:

- высокая токсичность;
- резкий неприятный запах;
- недостаточная водостойкость;
- в некоторых случаях высокая исходная вязкость, требующая применения растворителей;

- желательный подвод тепла, поскольку в случае отверждения материала в естественных условиях возможен его преждевременный переход в стеклообразное состояние, до достижения необходимой степени отверждения;

- в случае использования блокированных изоцианатов возможно высвобождение самих изоцианатов, осаждение катализаторов, блокирующих агентов или продуктов их реакции.

1.3.2. Эпоксиретаны, получаемые без применения изоцианатов

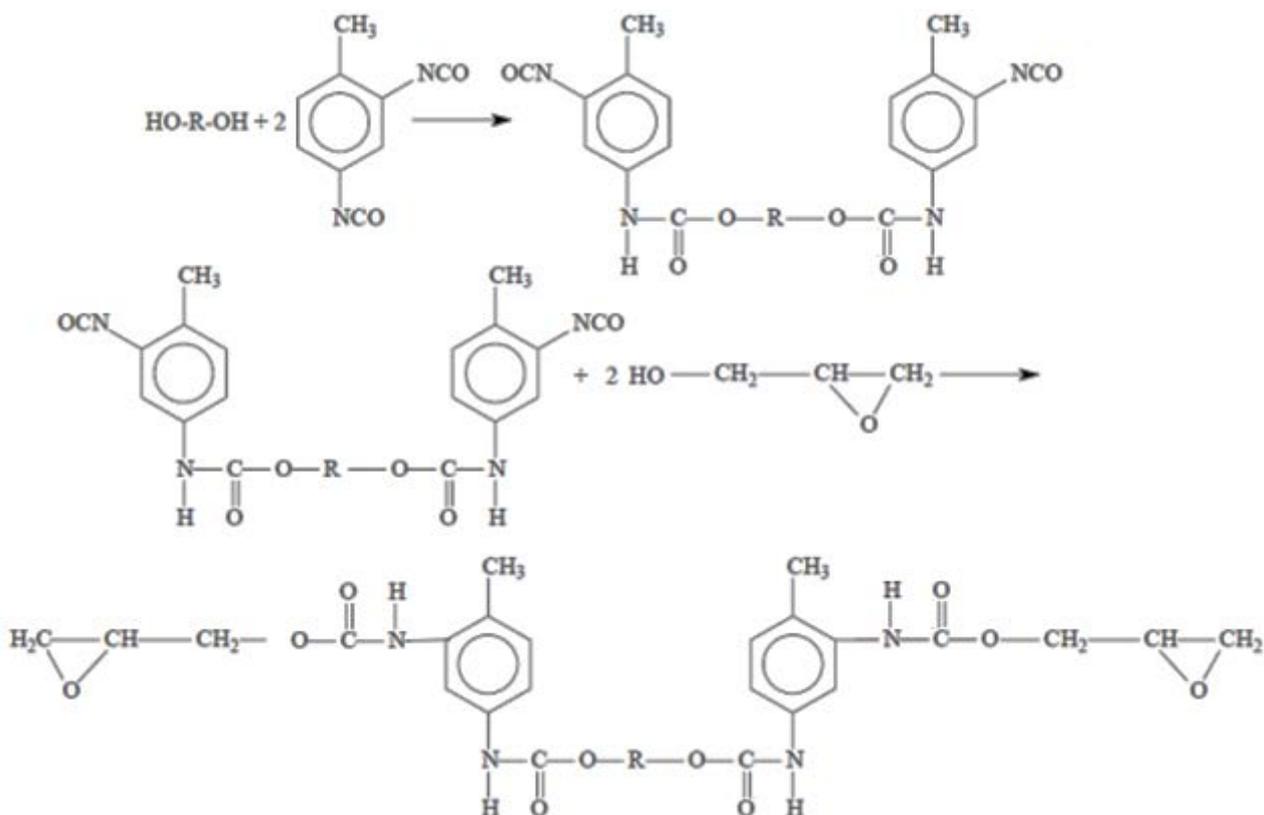
Основными способами получения эпоксиретанов в отсутствие изоцианатов являются [77]:

- совместное отверждение ЭС и эпоксиуретановых олигомеров/каучуков;
- взаимодействие мономерных или олигомерных циклических карбонатов с аминами, являющимися одновременно отвердителями для ЭС;
- модификация ЭС эпоксициклокарбонатными соединениями;

Модификация эпоксидных смол эпоксиуретановыми олигомерами и каучуками [78-88]

Эпоксиуретановые олигомеры и каучуки хорошо зарекомендовали себя в качестве модификаторов, способных улучшить такие свойства ЭС, как эластичность и адгезионная прочность. Существует целый ряд литературных источников [78-82], в которых описывается применение низкомолекулярных и олигомерных эпоксиуретановых модификаторов эпоксидных композиций.

Для изучения модифицирующего эффекта эпоксиуретановых олигомеров авторами [79] был получен ряд модификаторов для ЭС:



Полученные эпоксиуретановые олигомеры были применены для модификации эпоксидных лаков на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20.

Модификаторы вводили в эпоксидное связующее в количестве 10-50 масс. %. Было установлено, что покрытия на основе модифицированных лаков обладают повышенным комплексом деформационно-прочностных характеристик, по сравнению с покрытиями на основе немодифицированного олигомера ЭД-20.

Одними из наиболее часто используемых при модификации ЭС являются эпоксиуретановые каучуки ПЭФ-3АК, ППГ-3А и ПДИ-3А [82-87]. Введение эпоксиуретановых каучуков придает ЭС большую водостойкость, устойчивость к перепадам температур и воздействию динамических нагрузок.

В работе [78] было исследовано влияние совместной модификации эпоксидной диановой смолы ЭД-20 алифатическими ЭС (ДЭГ-1, ТЭГ-1) и уретановым каучуком на основе простого полиэфира. Авторы показали возможность направленной модификации свойств ЭД-20 с использованием указанных реагентов, установили, что введение уретанового каучука позволило повысить релаксационные характеристики клеевой композиции, понижая тем самым величину остаточных внутренних напряжений и повышая плотность упаковки сетчатого полимера в стеклообразном состоянии, а также увеличить адгезионную прочность при сдвиге в 2-3 раза.

В патенте [88] предложена эпоксидная композиция холодного отверждения для изготовления препрегов, пропиточных, клеевых композиций и для защитных покрытий металлических и бетонных поверхностей. Введение в ее состав эпоксиуретановой смолы (5-95 мас. %) позволило обеспечить достижение повышенных прочностных характеристик без повышения хрупкости системы за счет введения в жесткую эпоксидную матрицу относительно подвижных уретановых групп путем модификации через боковую гидроксильную группу в цепи эпоксидного дианового олигомера.

Использование в качестве добавок эпоксиуретановых каучуков, помимо несомненных достоинств, имеет существенный недостаток: данные каучуки обладают значительной вязкостью, что приводит к повышению вязкости модифицированных эпоксидных композиций. В этой связи в некоторых работах

предлагается использовать для снижения вязкости растворители, однако это может негативным образом сказаться на всем комплексе прочностных свойств и экологической чистоте материалов.

Модификация эпоксидных смол циклическими карбонатами

Наиболее перспективным и экологически безопасным способом получения эпоксиуретановых материалов является модификация эпоксидных композиций циклокарбонатами (ЦК). Основными способами являются введение мономерных или олигомерных ЦК в эпоксиаминные композиции [89], создание аддуктов аминов с ЦК [90] или отверждение предварительно синтезированных эпоксициклокарбонатов аминами [91].

Среди безизоцианатных методов получения эпоксиуретанов реакция между циклокарбонатными и амино-группами наиболее легко технологически осуществима и предполагает дальнейшее получение материалов из доступного сырья [92, 93]. Реакцию проводят как в среде растворителей и так и в массе. Строение и свойства получаемых продуктов зависят от выбора исходных реагентов, их строения и вида заместителей в молекуле ЦК.

Анализ литературных данных показал, что имеется большое количество работ, посвященных изучению эпоксидных материалов, модифицированных ЦК и эти работы ведутся уже давно [94-100]. Данный способ модификации ЭС позволяет формировать единую пространственную сетку благодаря общности отвердителя (амина) и, изменяя строение ЦК и соотношение компонентов в составе композиции, в широких пределах регулировать прочностные, упруго-деформационные и эксплуатационные свойства получаемых эпоксиуретанов.

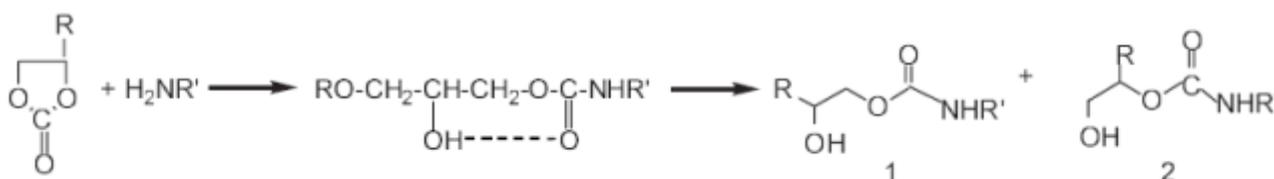
Исходные олигоэфирциклокарбонаты получают в результате олигомераналогичного превращения соответствующих эпоксиолигомеров при их взаимодействии с CO_2 [56, 101]. Получаемые по этой технологической схеме промышленные олигомеры, известные под маркой «Лапролат» («НПП «Макромер»), содержат циклокарбонатные, эпоксидные и гидроксильные

группы. Реакцию проводят при температуре 20-50 °С в течение 2-4 часов в массе или в протонном растворителе (например, изопропиловом спирте) при молярном соотношении:

$$\frac{\text{первичная аминогруппа}}{\text{сумма циклокарбонатных и эпоксидных групп}} = 2$$

С использованием самих ЦК могут быть получены различные уретансодержащие полимеры, полигидроксисоединения и полиэферы. Однако наибольший практический интерес представляет модификация ЭС, отверждаемых аминами. Модифицированные таким образом ЭС обладают повышенными механическими свойствами, пониженным экзотермическим эффектом реакции отверждения, большей жизнеспособностью, возрастающей с ростом содержания циклокарбонатных групп [102-104].

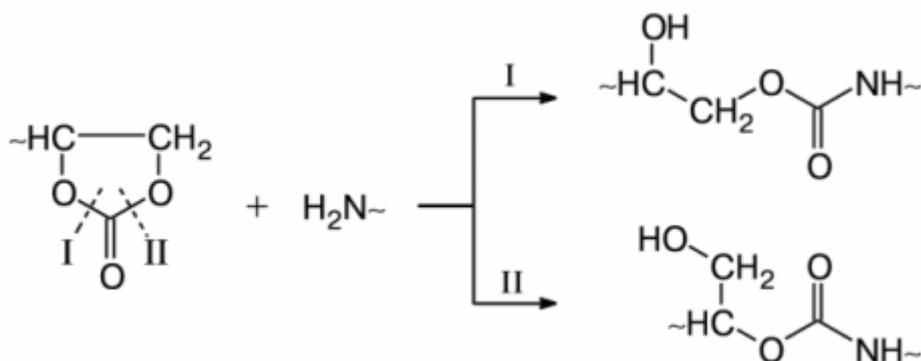
Как было показано авторами обзора [105] ароматические амины практически не реагируют с ЦК вплоть до 150 °С. Алифатические амины при взаимодействии с ЦК превращаются в линейные гидроксиуретановые олигомеры и полимеры. Реакция протекает при 20-140 °С по следующей схеме [106]:



В реакции с алифатическими аминами карбонильная группа пятичленного цикла ЦК атакуется, образуются внутримолекулярные водородные связи между гидроксильным водородом и карбонильной группой. Блокирование карбонильного кислорода существенно снижает чувствительность уретановой группы к гидролизу и термоокислению. Более того, материалы, содержащие внутримолекулярные водородные связи, показывают повышенную химстойкость (в 1,5-2 раза) в сравнении с материалами подобной структуры, но без внутримолекулярных связей. В

конечном итоге, в результате взаимодействия ЦК с аминами образуются β -гидроксиуретаны с двумя изомерными структурами: 70-75% изомера 1 и 25-30% изомера 2 [107]. Скорость данной реакции зависит от исходной концентрации амина и катализируется гидроксильными группами [108]. Таким образом, эта реакция становится автокаталитической как только в реакционной массе образуются гидроксильные группы (они появляются при каждом расщеплении цикла).

Данный механизм реакции подтвержден и российскими учеными [109], которые на примере взаимодействия этиленкарбоната и пропиленкарбоната с метиламином показали, что реакция может протекать как по одностадийному, так и по многостадийному пути с участием одной или двух молекул амина. Вторая молекула амина, по их мнению, играет роль катализатора процесса, приводящего к существенному снижению энергии активации реакции.



Существует и другое мнение. В [102] показано, что при температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ β -гидроксиуретаны реагируют с другой молекулой амина, образуя дизамещенную производную мочевины.

В [110] О. Фиговский утверждает, что в реакции образования β -гидроксиуретанов принимают участие только первичные аминогруппы. Этот вывод подтверждается работой [100], в которой путем кинетических исследований, проведенных на модельных соединениях (пропиленкарбонате, н-гексиламине и дибутиламине) было установлено, что константа скорости реакции ЦК с первичным амином в 16 раз выше, чем со вторичным. Поэтому

авторами предложено при изучении процесса отверждения эпоксициклокарбонатных композиций без подвода тепла пренебрегать взаимодействием ЦК со вторичными аминами.

Следует отметить, что возможность получения сетчатых эпоксиуретанов возрастает с ростом функциональности ЦК и аминного отвердителя [56, 111-113].

Соотношение скоростей реакции между аминным отвердителем и циклокарбонатными и эпоксидными группами зависит от температурных условий проведения процесса и соотношения компонентов [92, 114]. При комнатной температуре скорость реакции аминнолиза по циклокарбонатным группам выше, чем по эпоксидным. На скорость и степень превращения эпоксидных групп оказывают каталитическое влияние образующиеся по реакции циклокарбонат-амин гидроксиуретановые группы [104]. Наличие оптимального соотношения компонентов при котором скорость реакции максимальна (70% ЭС - 30% ЦК в случае стехиометрического количества вводимого в состав эпоксидной композиции аминного отвердителя) объясняется действием нескольких процессов:

- замедлением аминнолиза по мере роста содержания циклокарбонатных групп;
- ускорением превращения эпоксидных групп вследствие каталитического действия гидроксиуретановых фрагментов;
- обеднением системы первичными аминогруппами на начальной стадии отверждения из-за взаимодействия с олигоциклокарбонатом (Лапролатом 803);
- уменьшением молекулярной подвижности эпоксиполимеров в стеклообразном состоянии по мере введения в структуру гидроксиуретановых групп в результате дополнительного межмолекулярного взаимодействия [63].

Зависимость степени превращения от количества олигоциклокарбоната носит сложный характер, что отражает влияние на кинетические параметры реакции изменения соотношения прореагировавших первичных и вторичных

аминогрупп. В результате преимущественного взаимодействия NH_2 -групп реакционная система обедняется первичным амином, а поскольку со вторичными аминами ЦК при комнатной температуре взаимодействуют очень медленно [104], то предельная скорость превращения циклокарбонатных групп снижается. Взаимодействие циклокарбонатных групп с аминными завершается за 8-10 суток.

Изучение диэлектрическим методом кинетики процесса отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20 и олигоэфиртрициклокарбоната (Лапролат-803) алифатическими аминами при различных температурах отверждения (от 20 до 50 °С) показало [114], что скорость отверждения Лапролата-803 алифатическими аминами в 1,7 раза больше по сравнению с ЭД-20. При повышении температуры рост скорости реакции по эпоксидным группам выше и при 50 °С условная скорость процесса отверждения ЭД-20 в 1,5 раза превосходит аналогичный показатель Лапролата-803. Были установлены также основные закономерности влияния соотношения олигомеров на кинетические параметры начальной стадии процесса отверждения эпоксиуретановых композиций, показавшие возможность регулирования их жизнеспособности, оптимизации состава и режима отверждения.

Исследованию влияния мономерных и олигомерных ЦК на физико-механические свойства, технологические и эксплуатационные свойства отвержденных эпоксидных композиций посвящен ряд работ [92, 48, 115-117].

К мономерным ЦК относится пропиленкарбонат, представляющий собой низковязкую жидкость, хорошо совмещающуюся с ЭС. Его применение для модификации алифатических аминных отвердителей эпоксидных смол хорошо известно [100, 118, 119]. Процесс получения уретансодержащих полиаминов предложено проводить путем выдержки эквимолекулярной смеси компонентов при 60-70 °С в течение 3-4 ч [118].

К олигомерным ЦК относятся, в частности, Лапролаты производства НПП «Макромер». Эти ЦК хорошо совмещаются с ЭС и, обладая значительной

демпфирующей способностью в широком интервале температур, позволяют изменять комплекс свойств эпоксидных композиций [120]. Модифицированные Лапролатами композиции применяются в качестве клеев и герметиков, защитных покрытий, при производстве наливных полов. Однако влияние олигомерных ЦК на свойства эпоксидных композиций неоднозначно [41, 48, 92, 121, 122].

В [92] было установлено, что с увеличением содержания олигоциклокарбоната (Лапролата 803) снижается теплостойкость и степень отверждения модифицированных композиций, что свидетельствует об уменьшении их плотности сшивки. С ростом концентрации Лапролата 803 монотонно возрастают ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве, что связано с возрастающей степенью превращения циклокарбонатных групп, обуславливающих появление дополнительных релаксаторов — алифатических звеньев олигоциклокарбоната. Аналогичные сведения приводят и разработчики Лапролатов [48].

Влияние полифункциональных Лапролатов на физико-механические свойства эпоксиаминных композитов, отвержденных без подвода тепла было предметом исследования в работе [41]. Модификаторы, содержащие эпоксидные или циклокарбонатные группы вводили в количестве до 20 мас. %. Авторами работы было установлено, что содержание модификаторов существенно влияет на комплекс свойств эпоксидных композиций: разрушающее напряжение при разрыве и изгибе, а также ударная вязкость повысились в 2 и более раза; твердость композиций снизилась с 189,6 МПа для немодифицированного связующего до 165,94 МПа и 154,53 МПа при введении Лапролата 630 и Лапролата 803 соответственно. Полученные результаты объясняются встраиванием молекул модификатора в эпоксидную матрицу с образованием эластичных эпоксиполиуретанов.

Модифицированные олигоэфирциклокарбонатами эпоксидные покрытия обладают низкими внутренними напряжениями, что способствует их более

длительной эксплуатации [121].

Эффект от модификации ЭС при получении эпоксиуретановых соединений реализуется при правильном сочетании в структуре полимера «жестких» и «гибких» фрагментов — релаксаторов. Пространственно сшитый полимер, в котором оптимизировано содержание жестких эпоксидных и эластичных гидроксиуретановых фрагментов позволяет получать материалы с высокими прочностными, деформационными и адгезионными свойствами [118]. Варьируя соотношение между ЭС и ЦК, можно получать эпоксиуретаны с модулем упругости от 5 до 500 МПа. При создании композиционных материалов высокополярные уретановые группы могут блокировать активные центры высокоэнергетических поверхностей (бетонов, металлов), препятствуя избирательной сорбции компонентов адгезива и формированию неотвержденного пограничного слоя (характерного для немодифицированных эпоксиаминных композиций) [123]. Эта особенность положительно сказывается на адгезионной прочности, повышая ее значения в 2-3 раза.

Комплексное улучшение свойств эпоксидных материалов путем целенаправленного воздействия на процесс образования пространственной сетчатой структуры в случае применения в качестве модифицирующих добавок эпоксиуретановых олигомеров было достигнуто при разработке связующих, предназначенных для создания конструкционных материалов — пластиков, армированных различными волокнами [124, 125]. Авторами [124] предложена полимерная композиция на основе эпоксидной диановой смолы, в которую введен моноциклокарбонат полиоксипропиленгликоля с массовой долей циклокарбонатных групп 25-29. Отверждается данная композиция смесью алифатических и ароматических аминов, которые могут быть взяты в различных соотношениях.

В патенте [125] заявлены модифицированные Лапролатом-301 эпоксидные композиции с высокими физико-механическими и диссипативными свойствами. Техническим результатом от использования изобретения является

повышение прочности и модуля упругости при растяжении, вязкости разрушения и температуры стеклования при снижении вязкости композиции и увеличении ее жизнеспособности при температурах переработки (20-70°C). Данная композиция пригодна для изготовления на ее основе стекло-, угле-, органо- и боропластиков известными методами, включая «сухую» и «мокрую» намотки.

В [126] отмечается, что невозможно приготовить неизоцианатные ЭУ материалы с высоким уровнем свойств путем совместного, одновременного смешения веществ, содержащих эпоксидные и циклокарбонатные группы с аминным отвердителем, поскольку в процессе отверждения происходит неконтролируемое взаимодействие этих групп с первичными амино-группами. Поскольку циклокарбонатные группы взаимодействуют только с первичными амино-группами, то большое их количество не участвует в реакции вследствие стерических затруднений. Таким образом, подобный способ получения ЭУ приводит к тому, что в отвержденном продукте ЦК только пластифицируют эпоксидный полимер.

Для образования пространственно-сшитых эпоксиуретановых полимеров используют различные сшивающие агенты [90]. Рядом авторов предложено получать аддукты на основе ЦК и аминов [36, 127, 128].

Сетчатые полимеры могут быть получены двухстадийным способом с первоначальным образованием аддукта при взаимодействии дициклокарбоната с избытком амина и последующим его структурированием диэпоксидом или трициклокарбонатом. Использование аддукта на основе лапролата и смеси циклоалифатического и алифатического аминов для отверждения эпоксидиановой смолы в присутствии разбавителя ЭДОС привело к повышению твердости и износостойкости эпоксидного покрытия.

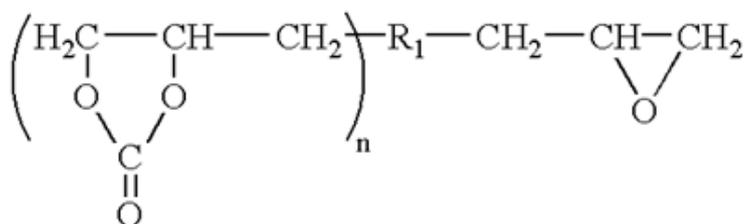
В патенте [127] для повышения износостойкости эпоксидного покрытия предложено модифицировать его, используя аддукт Лапролата 803 с трис(диметиламинометил)фенола в виде аддукта с 6,5-10,5 Лапролата-803.

Имеются сведения о совместном использовании Лапролатов и Лапроксидов в составах эпоксидных композиций [33, 129]. Предложенные композиции позволяют повысить эластичность клеевого соединения при сохранении высоких прочностных и адгезионных характеристик, а также обеспечить демонтаж клеевого соединения без разрушения склеиваемых материалов [33].

В патенте [130] предложено использовать совместно низкомолекулярные модификаторы (олигоэфир Лапролат 803 и олигоэфирэпоксид Лапроксид 702), способные проникать в структуру мононити арамидных волокон, для обеспечения дополнительной прочности сцепления армирующих волокон с полимерной матрицей за счет образования между ними Ван-дер-Ваальсовых мостиков вследствие образования гидроксилуретановых связей. Таким образом, совместное использование низковязкого Лапроксида позволяет Лапролату, имеющему более высокую вязкость глубже проникнуть в структуру комплексных нитей арамидных волокон и в процессе отверждения аминным отвердителем образовать искомые гидроксилуретановые связи, реализующие дополнительное взаимодействие между волокном и связующим.

Как уже было сказано выше, модификация эпоксидных смол эпоксициклокарбонатными соединениями представляет собой один из неизоцианатных способов получения эпоксиуретанов [131].

Эпоксициклокарбонатные модификаторы ЭС представляют собой соединения различного состава и строения, в которых одновременно имеются эпоксидные и циклокарбонатные группы. Пример такого соединения представлен в патенте [132] на способ получения покрытий и клеевых соединений:



Свойства и применение эпоксициклокарбонатных соединений описано в следующих литературных источниках [132-133].

Получение эпоксиуретановых соединений в [133] основано на способности как циклокарбонатных, так и эпоксидных групп взаимодействовать с аминными группами, причем при разработке нового, модифицированного отвердителя учитывали их различную реакционную способность при взаимодействии с алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими амино-группами.

Соединения, имеющие в составе эпоксидные и циклокарбонатные группы, являются эффективными эластификаторами ЭС, поскольку они имеют хорошее сродство к ЭС и способны отверждаться совместно с ними при помощи аминных отвердителей [134].

Модификация эпоксидных композиций наночастицами

Ранее в литературном обзоре была показана эффективность использования активных модификаторов, содержащих реакционноспособные группы различной природы, для регулирования процесса отверждения и целенаправленного изменения комплекса свойств отвержденных эпоксидных композиций.

Еще одним способом модификации эпоксидных композиций является введение в их состав нанонаполнителей — веществ, размеры частиц которых хотя бы по одному из измерений находятся в нанометровом диапазоне. Такие наполнители за счет большой удельной поверхности способны влиять на свойства композиционных материалов при введении их незначительных количествах — 0,05-1,0 мас. %. В литературе [135, 136] описывается использование наноразмерных добавок различной природы для улучшения свойств эпоксидных композиций.

Основной проблемой при использовании наноразмерных наполнителей является их равномерное распределение в объеме полимерной матрицы.

Одним из эффективных способов совмещения наночастиц с полимерами

является их введение через суперконцентраты — суспензии наночастиц в жидкости. В качестве такой жидкости могут выступать активные разбавители ЭС. Так, суперконцентрат, использованный для приготовления высокопрочной эпоксидной композиции [125], был получен путем смешения фуллеренов и наноматериалов силикатного типа (органобентонита) с олигоэфирциклокарбонатом (Лапролатом-301) путем ультразвукового воздействия при частоте 22-44 кГц в течение 30-45 мин.

Наномодификация эпоксидных композиций оказывает существенное влияние на их свойства.

Авторами [137] заявлено, что введение природного или модифицированного монтмориллонита в смесь ЭС и ЦК (Лапролата-803) и последующее отверждение композиции аминным отвердителем, содержащим первичные и/или вторичные амино-группы позволяет снизить время гелеобразования и водопоглощение, а также повысить адгезионные характеристики отвержденных эпоксиуретанов. Использование аналогичных наномодификаторов, а также алмазоуглеродной шихты в работе [138] позволило установить наличие синергического эффекта смеси наноматериалов (органобентонита и шихты), взятых в определенных пропорциях на эксплуатационные свойства эпоксидной композиции.

Таким образом, модификация ЭС алифатическими ЦК позволяет получать прочные, твердые, ударо- и химически стойкие материалы с улучшенными свойствами, в частности, более высокой термоустойчивостью, обусловленной высокой термической стойкостью уретановой связи [115], стойкостью к истиранию и повышенной в 1,5-3 раза адгезией, что особенно важно в случае применения получаемых ЭУ в качестве клеевых и герметизирующих материалов, эксплуатирующихся в жестких климатических условиях. Наномодификация эпоксидных композиций позволяет дополнительно улучшить ряд технологических и эксплуатационных характеристик отвержденных материалов.

Выводы из литературного обзора

На основании анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

- уникальный комплекс свойств ЭС, позволяет рассматривать их как перспективную полимерную матрицу при разработке композиционных материалов полифункционального назначения, в том числе ремонтных и герметизирующих составов, эксплуатирующихся в жестких условиях;

- амины являются универсальными отвердителями ЭС, позволяющими проводить процесс как «холодного», так и «горячего» отверждения с образованием сшитых продуктов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами;

- для устранения недостатков ЭС целесообразно проводить их физическую и химическую модификацию различными добавками;

- в качестве модифицирующих добавок хорошо зарекомендовали себя алифатические эпоксидные соединения, а также циклические карбонаты;

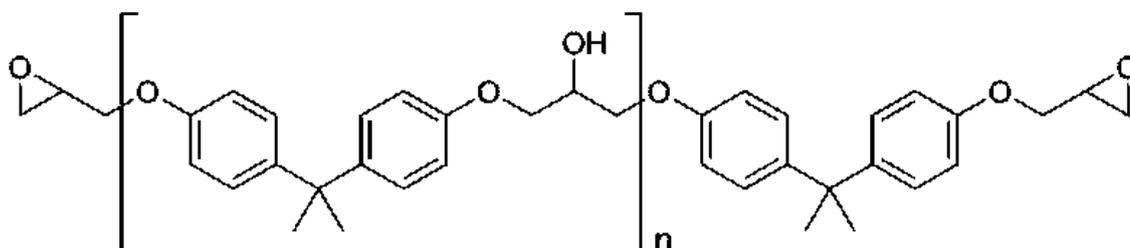
- создание аддуктов эпоксидной смолы или отвердителя с реакционноспособным модификатором является одним из путей направленного регулирования структуры и свойств ЭС.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

В качестве основного компонента при разработке связующих для армированных материалов использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20 по ГОСТ 10587-84, поскольку он обладает низкой вязкостью, узким пределом содержания эпоксидных групп, стабильностью физико-химических свойств [139].

Структурная формула



Наименование показателя:	ЭД-20
Массовая доля эпоксидных групп, %:	19,9-22,0
Массовая доля гидроксильных групп, не более %:	1,7
Динамическая вязкость (Т= 25 °С), сП:	130-280
Плотность, г/см ³ :	1,13-1,25
Молекулярная масса М _n :	390-430
М _w /М _n :	1,10
Содержание летучих не более, %:	0,2

Анилиноформальдегидный олигомер СФ-340А (ГОСТ 18694-80) - твердая фенолформальдегидная смола резольного типа. Продукт поликонденсации фенолов и формальдегида в присутствии катализатора. Применяется в производстве слоистых пластиков, стеклопластиков, прессовочных масс и специальных составов [140].

Наименование показателя:	СФ-340А
--------------------------	---------

Динамическая вязкость раствора смолы, мПа*с:	10-20
Массовая доля свободного фенола, %, не более:	4,0
Температура каплепадения, °С:	90-110
Время желатинизации, с:	60-100
Массовая доля воды, %, не более:	1,5

В качестве ускорителя и отвердителей использовали :

Отвердитель ЭТАЛ-45 (ТУ 2257-003-40035020-96).

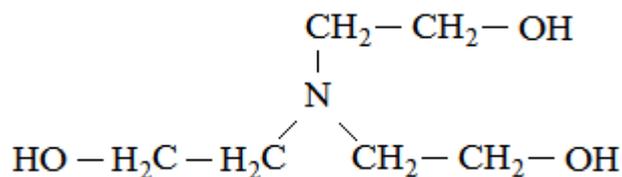
В работе использовали отвердитель «холодного» отверждения на основе алифатических полиаминов – ЭТАЛ 45 (в количестве 50 масс %). Преимущества данного отвердителя: достаточное время жизнеспособности композиций, небольшой экзоэффект реакции отверждения, низкая вязкость, способность к отверждению при низких температурах (до -4°С), возможность нанесения композиции на влажную поверхность, представляет собой однородную жидкость от светло- до темно-коричневого цвета [30].



где $n=1\div 4$.

Триэтаноламин - ТЭА (ТУ 2423-005-78722668-2010) - бесцветная вязкая гигроскопичная жидкость со специфическим аминным запахом.

Структурная формула: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$



Наименование показателей:	марка Б
Плотность при 20°С, г/см ³ :	1,090-1,130
Массовая доля триэтанолamina, %, не менее:	85,0
Массовая доля диэтанолamina, %, не более:	15,0

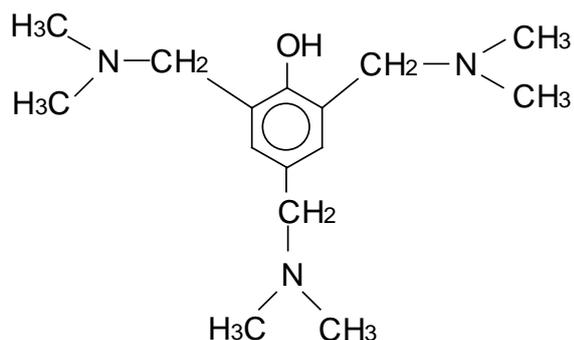
Массовая доля моноэтаноламина, %, не более: 2,0

Массовая доля воды, %, не более: 1,0

2,4,6 – трис (диметиламинометил) фенол УП-606/2 (ТУ 6-00209817.035-96)

Внешний вид: прозрачная жидкость от янтарного до коричневого цвета.

Структурная формула: $C_{15}H_{27}ON_3$



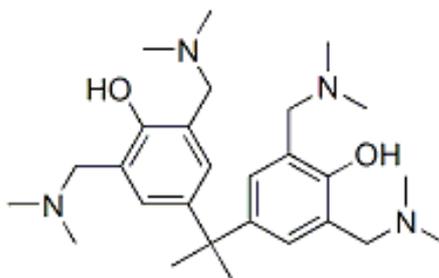
Наименование показателя: УП 606/2

Массовая доля основного вещества, не менее: % 95,5

Показатель преломления при 20°C: 1,516-1,520

3,3.5,5-тетраксис (диметиламинометил) дифенилолпропан УП-0628 (ТУ 6-10-170-92) - кислотный отвердитель каталитического действия. Кристаллическое вещество.

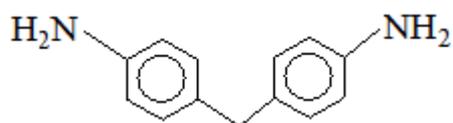
Структурная формула: $C_{27}H_{44}N_4O_2$



Диаминдифенилметан (ДДМ) (ТУ 6-14-415-80)

Внешний вид: кристаллы от белого до желтовато цвета

Структурная формула: $C_{13}H_{14}N_2$

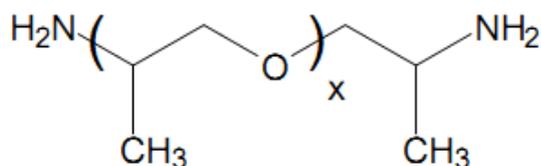


Наименование показателей:	марка Б
Массовая доля диаминдифенилметана, %, не менее:	99,0
Массовая доля нерастворимых в бензоле примесей, %, не более:	0,08
Температура кристаллизации, °С, не ниже:	87,5

Полиоксипропиленамины (полиэфирамины) торговой марки Джеффамины (JEFFAMINE): JEFFAMINE D-230, JEFFAMINE D-400.

Внешний вид: прозрачные жидкости от бесцветного до бледно-желтого света, может быть слегка замутненный.

Структурная формула:



JEFFAMINE D-230 : $x = 2,5$

JEFFAMINE D-400 : $x = 6,1$

Наименование показателя	D-230	D-400
Цвет по Pt-Co шкале, не более	25	30
Первичный амин, % от общего амина, не менее	97	97
Ацетилируемые, мэкв/г	8,3-9,1	4,2-4,9
Общее содержание амина, мэкв/г	8,1-8,7	4,1-4,7
Массовая доля воды, %, не более	0,20	0,25
Эквивалентный вес по аминному водороду	60	115
Вязкость по Брукфилду при 25°С, сПз	9,5	22,0
Плотность при 25°С, г/см ³	0,948	0,972
Температура вспышки, °С	121	163

рН, 5% водный раствор	11,7	11,6
Показатель преломления n_D^{20}	1,4466	1,4482

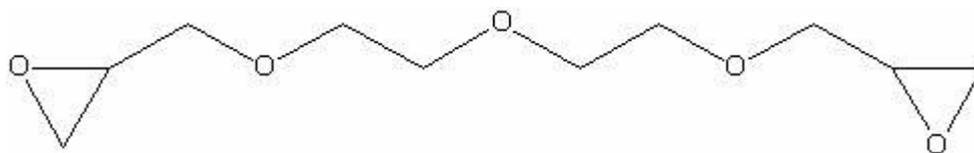
Свойства армированных материалов на основе эпоксидных связующих можно варьировать в широких пределах. Одним из способов улучшения технологических и эксплуатационных свойств, придания композиции специфических свойств, является модификация. Выбор модификатора проводят исходя из свойств модифицирующей добавки, и свойств, которых не хватает модифицируемой системе.

В качестве модификаторов использовали:

Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля ДЭГ-1 (ТУ 2225-390-04872688-98)

Внешний вид: Маслянистая низковязкая жидкость от светло-жёлтого до коричневого цвета

Структурная формула: $C_{10}H_{18}O_5$



Связующие, содержащие ДЭГ-1, применяются в качестве пропиточных составов для армированных материалов. При совместном отверждении с диановыми смолами образует привитые сополимеры с повышенной эластичностью, повышенной прочностью и теплостойкостью, повышенной адгезией [140].

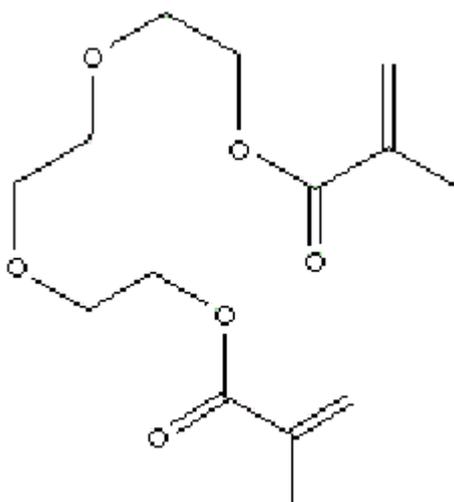
Наименование показателя	ДЭГ-1
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	25
Динамическая вязкость при 25°C, Па.с, не более	0,07
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	1,4

Массовая доля ионов хлора, %, не более	0,05
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,5

Олигоэфиракрилат ТГМ-3 (ТУ 6-16-2010-82) – диметакриловый эфир триэтиленгликоля. Применяется в качестве олигомерной технологической добавки и улучшения физико-механических характеристик композиций [17].

Внешний вид: прозрачная, нелетучая жидкость от белого до желтого цвета.

Структурная формула: $C_{14}H_{22}O_6$

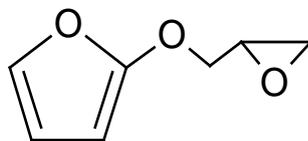


Наименование показателя:	ТГМ-3
Массовая доля основного вещества, %, не менее :	98,3
Относительная вязкость при 20°C, сПз:	0,008 – 0,015
Кислотное число , мгКОН/г, не более:	0,7
Массовая доля гидрохинона, %:	0,03 – 0,06
Массовая доля толуола, %, не более:	1,5
Массовая доля воды, %, не более:	0,1

Фурфурилглицидиловый эфир ФГЭ (ТУ 6-09-5208-85) - продукт конденсации фурфурилового спирта с эпихлоргидрином. Применяется как активный разбавитель эпоксидных смол [140].

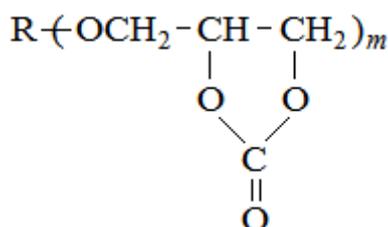
Внешний вид: прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета.

Структурная формула: C₇H₈O₃



Наименование показателя:	Норма по ТУ
Содержание эпоксидных групп, %:	23-28
Содержание общего хлора, %, не более:	1,5
Вязкость кинематическая в сантистоксах, не более:	7,5
Содержание иона хлора, %, не более:	0,016

Олигоэфирциклокарбонаты марки Лапролат 803 и Лапролат 301 (ТУ 2226-034-10488057-2003) – это олигоэфиры с концевыми циклокарбонатными группами, следующего строения:



Лапролаты предназначены для использования в качестве реакционноспособных модификаторов эпоксидных систем для получения эпоксиуретановых материалов различного назначения: покрытий, адгезивов, герметиков, строительных мастик, пигментных паст и т.п. [47, 48]

Отверждаются первичными ди- и полиаминами с образованием гидроксиуретановых связей без использования токсичных изоцианатов.

Лапролат 301 (Л-301) – моноциклокарбонат октооксипропиленгликоля с массовой долей циклокарбонатных групп 26 – 31 %.

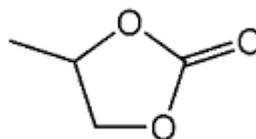
Лапролат 803 (Л-803) – трициклокарбонатпропиловый эфир полиоксипропилен триола с массовой долей циклокарбонатных групп 21 – 31 %.

Наименование показателя	Лапролат 803	Лапролат 301
Функциональность	3	1
Массовая доля циклокарбонатных групп, %	21,0-31,0	26,0-31,0
Массовая доля эпоксидных групп, %, не более	2,5	1,0
Вязкость при 25°C, мПа.с	2100-5800	20-30

Пропиленкарбонат (ПК) - продукт взаимодействия окиси пропилена с углекислым газом. Относится к ряду циклических эфиров. Олигоэфиркарбонаты способствуют образованию уретансодержащих полимеров, что увеличивает ударную вязкость, эластичность, адгезионную прочность, устойчивость к гидролизу и термоокислению сетчатых полимеров. Кроме того, циклокарбонаты увеличивают жизнеспособность композиций, реакция модифицированных смол менее экзотермична [18].

Внешний вид: бесцветная, прозрачная, легкоподвижная жидкость со слабым эфирным запахом.

Структурная формула: C₄H₆O₃



Наименование показателя	ПК
Массовая доля основного вещества, % не менее:	99,7
Молекулярный вес:	102,1
Массовая доля пропиленгликоля, % не менее:	0,2
Массовая доля воды, % не менее:	0,1

Динамическая вязкость при 20°C, Па*с:	0,0028
Плотность при 20°C, г/см ³ :	1,206
Температура вспышки, °С:	123

Органомодифицированный монтмориллонит (органобентонит) (ОБ) - продукт взаимодействия бентонитовой глины (монтмориллонита) с октадециламмоний хлоридом (четвертичной аммониевой солью).

Наименование показателя	ОБ
Внешний вид:	Порошок белого цвета
Насыпная плотность, г/см ³ , не более:	0,45
Плотность, г/см ³ :	1,8
Содержание монтмориллонита, %, не менее:	95-98
Средний размер частицы, нм:	25 x 1000
Содержание влаги, %, не более:	3

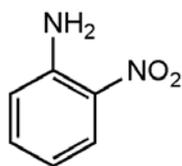
Многослойные углеродные нанотрубки - продукт каталитического пиролиза метана [139].

Внешний диаметр, нм:	5-40
Внутренний диаметр, нм:	3-10
Число слоев:	5-18
Длина нанотрубки, мкм:	20-25
Удельная поверхность, м ² /г:	130-160

В качестве модификаторов использовали также нанотрубки алюминийоксидные (внутренний диаметр = 10-20 нм; длина = 1 мкм) в виде 20% суспензии в ЭД-22.

Для определения кислотно-основных свойств наномодификаторов использовали следующие индикаторы [17]:

О-нитроанилин (1-амино-2-нитробензол)

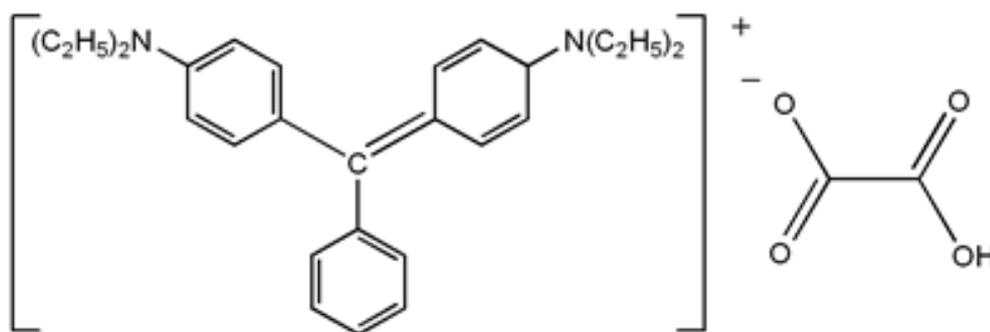


Внешний вид: оранжевые ромбические иглы

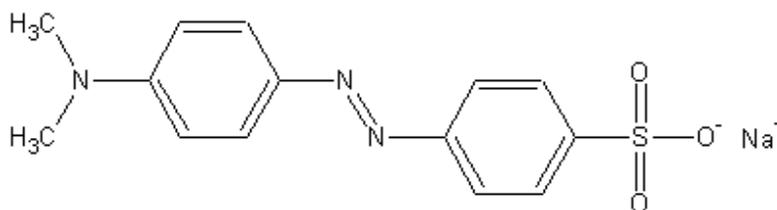
$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$: 71,5

Плотность, г/см^3 : 1,442

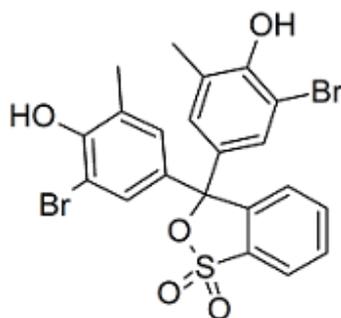
Бриллиантовый зеленый (тетраэтил-4,4-диаминотрифенилметана оксалат) —кисотно-основный индикатор. Интервал рН области перехода от зеленой окраски к желтой — 0,1- 2,6, при рН 7 окраска вновь зеленая.



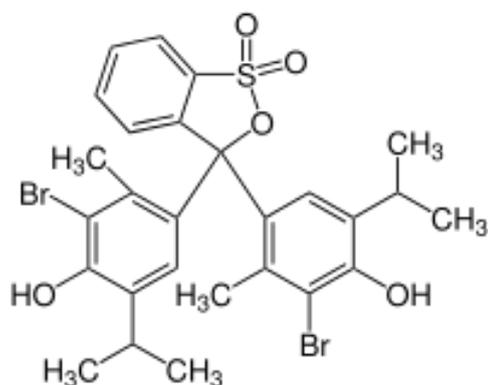
Метилловый оранжевый натрия 4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфонат) — кисотно-основной индикатор. Интервал рН области перехода от красной формы к оранжево-жёлтой — 3,1-4,4.



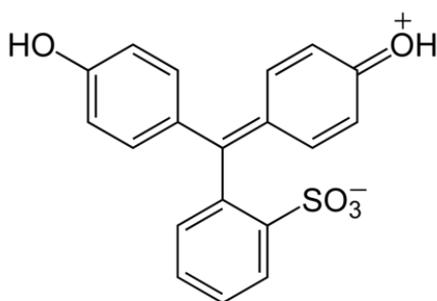
Бромкрезоловый пурпуровый (дибром-о-крезолсульфоталеин) — кисотно-основной индикатор. Интервал рН области перехода от жёлтой формы к ярко красной — 5,2–6,8.



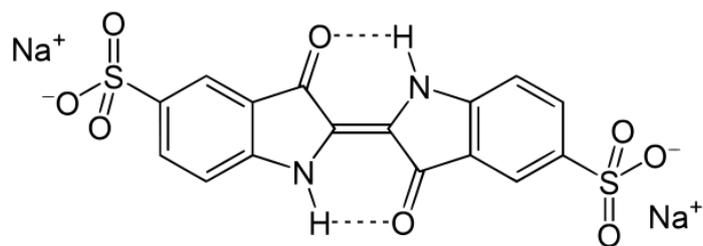
Бромтимоловый синий (3',3'-дибромтимолсульфоталеин) — кислотно-основной индикатор. Интервал pH области перехода от жёлтой формы к синей — 6,0–7,6



Феноловый красный (фенолсульфоталеин, фенолрот, сульфенталь) — кислотно-основной индикатор. Интервал pH области перехода от жёлтой формы к ярко-красной — 6,5-8,0.



Индигокармин (динатриевая соль индиго-5,5'-дисульфокислоты) — кислотно-основной индикатор. Интервал pH области перехода от синей формы к жёлтой — 11,6-14,0.



Для изготовления препрегов и стеклопластиков использовали стеклоткань Т-41-76.

Номинальная масса единицы площади: 330 г/м²;

Номинальная толщина ткани: 0,26 мм;

Разрывная нагрузка основы, не менее: 1764 кгс;

Разрывная нагрузка утка, не менее: 1764 кгс.

Для композиционных материалов холодного отверждения использовали минеральный наполнитель глинозём дисперсностью до 200 мкм.

2.2. Методы исследования

Изучение процесса отверждения важно для отработки технологии получения эпоксидных материалов, поэтому в настоящей работе исследование кинетики структурирования проводили несколькими взаимодополняющими методами.

Метод ротационной вискозиметрии. Первую стадию процесса отверждения – гелеобразование – удобно изучать вискозиметрическим методом. На приборе Реотест-2.1 с рабочим узлом конус-плоскость были получены зависимости вязкости от времени отверждения эпоксидных композиций. Суть измерения состоит в том, что исследуемый материал помещается в клинообразную щель, образуемую между неподвижной пластиной и конусом с радиусом R , который вращается с постоянной скоростью ω (рис. 3) [18].

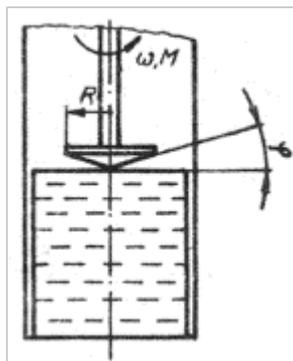


Рис. 3. Реотест-2.1 с рабочим узлом конус-плоскость

Угол клинообразной щели системы конус-пластина является относительно малым и составляет $\varphi = 0,3^\circ$. Термостатирующая камера позволяет проводить исследование материалов в изотермическом режиме. Сдвигающее напряжение зависит от измеренного вращающего момента M , который преобразуется в электрический сигнал.

Эпоксидные композиции помещали на рабочую поверхность прибора и проводили измерение параметра α через определенные промежутки времени при различных температурах. Между измеренными значениями и

реологическими параметрами имеется следующая взаимосвязь, представленная формулой 1:

$$\tau = \alpha \cdot C \quad (1)$$

где τ - сдвигающее напряжение (Па);

C - постоянная конуса (Па/деление шкалы), зависящая от геометрических размеров измерительного конуса и упругости пружины динамометра измерительного механизма ($C_1=16,9$; $C_2=171,74$);

α - отсчитываемое деление шкалы на индикаторном приборе;

D - скорость сдвига (с^{-1}) клинообразной щели, зависящая от геометрических размеров и скорости вращения (угловой скорости) измерительного конуса, указана в таблице ступеней для всех скоростей вращения (чисел оборотов).

По измеренному сдвигающему напряжению τ и скорости сдвига D можно вычислить динамическую вязкость ($\text{Па} \cdot \text{с}$) по формуле 2:

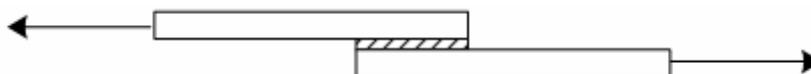
$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (2)$$

Методика определения адгезионной прочности (ГОСТ 14760-69)

Определение адгезионной прочности материала проводят в условиях нормальных температур. Определяют прочность соединения металлов по разрушающей силе при растяжении образца, склеенного внахлестку.

Образец состоит из двух полос металла с размерами $20 \times 2 \times 60$ мм. Пластинки наклеиваются таким образом, чтобы сдвигающее усилие было направлено от композиции.

Схема испытаний материалов на адгезионную прочность:



Скорость движения активного захвата машины 20 мм/мин, расстояние

между захватами машины 30 мм. Образец захватывается верхним и нижним зажимом на расстоянии 20 мм от слоя композиции.

Адгезионная прочность, МПа, рассчитывается формуле 3:

$$\sigma = \frac{P}{S} \quad (3),$$

где P – разрушающая нагрузка, Н;

S – площадь склеивания, мм².

Методика испытания на изгиб (ГОСТ 25.604-82)

Метод испытаний образцов из композиционного материала на изгиб состоит из определения:

- предела прочности при изгибе
- отношения максимального изгибающего момента в момент разрушения образца к моменту сопротивления сечения при изгибе.

Испытания проводят на любой испытательной машине, обеспечивающей нагружение на изгиб с заданной постоянной скоростью перемещения активного захвата, измерение нагрузки с погрешностью не более 1 % измеряемой величины.

Для определения максимальных напряжений при изгибе используют образец в виде полосы прямоугольного сечения, форма и размеры образца указаны на рис. 4.

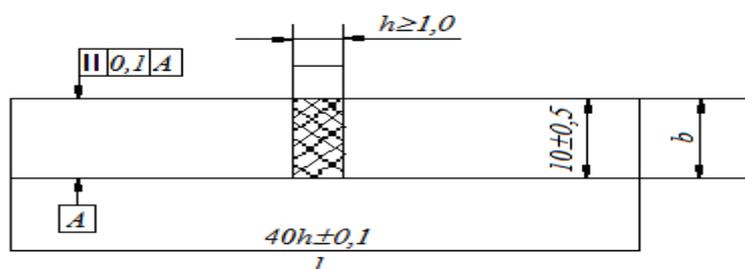


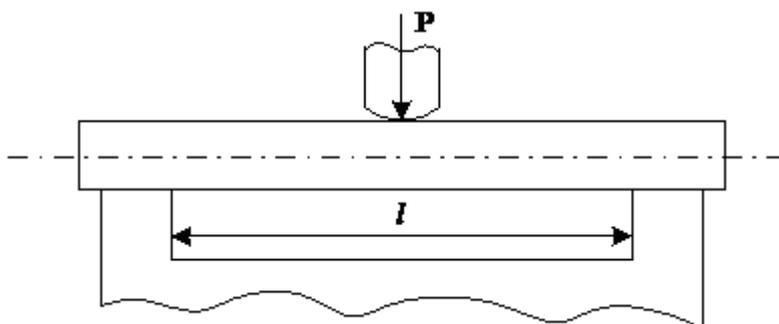
Рис. 4. Форма и размеры образца углепластика при испытаниях на изгиб.

Устанавливают скорость перемещения нагружающего наконечника

согласно данным технических условий на материал 5÷20 мм/мин.

При определении предела прочности записывают максимальную нагрузку, предшествующую разрушению образца.

Схема испытаний материалов на изгиб:



Предел прочности при поперечном изгибе σ_B^H , МПа, вычисляют по формуле 4:

$$\sigma_B^H = \frac{1,5F_{\max}l}{bh^2} \quad (4)$$

где F_{\max} - максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н.

l - расстояние между опорами, мм;

b, h - ширина и высота образца, мм;

Методика определения ударной вязкости (ГОСТ 14235-69)

В практике оценки свойств пластмасс наибольшее применение нашел поперечный удар, который реализуется на маятниковых копрах. Образец в держателе копра может располагаться подобно балке при двухопорном изгибе (по Шору) или консольно.

Ударной вязкостью называется работа удара, необходимая для разрушения образца, отнесенная к единице площади его поперечного сечения (5):

$$a = \frac{A}{b \times h} \quad (5)$$

где A - работа, необходимая для разрушения образца, Дж;

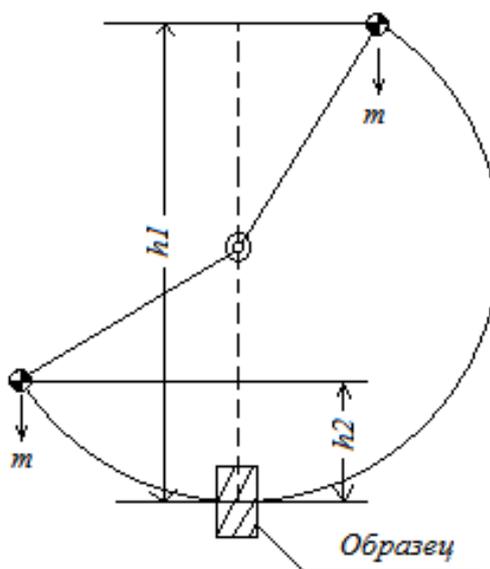
b, h - ширина и высота образца, мм;

Ударная вязкость определяется на стандартных образцах, изготовленных из испытуемого материала, и выражается в килоджоулях на квадратный метр (кДж/м²).

Механической обработкой образцы изготавливаются в виде брусков прямоугольного сечения размерами $(15 \pm 0,5) \times (10 \pm 0,5) \times (3 \pm 1,5)$ мм без надреза и с надрезом прямоугольной формы, расположенным на широкой грани образца.

Испытание проводят не менее чем на пяти образцах. Перед испытанием у каждого образца измеряют толщину и ширину, вычисляют площадь его поперечного сечения. Испытание проводят маятниковом копре. В ходе испытания угол подъема маятника составляет 90°. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение определений на всех испытанных образцах.

Схема испытания на ударную вязкость:



Испытание проводят следующим образом. Образец кладут на две опоры, расположенные в нижней части маятникового копра, так, чтобы удар приходился по широкой стороне бруска. Маятник поднимают до верхнего положения и закрепляют специальной защелкой. Стрелку на шкале или движок устанавливают в исходное положение на нуль, затем освобождают защелку и

дают маятнику свободно падать. Разность между высотой подъема маятника до и после проведения испытания показывает работу удара, необходимую для разрушения образца.

Определение прочности при сжатии (ГОСТ 4651-82)

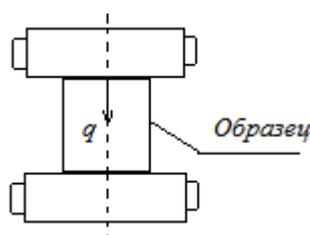
Прочностью при сжатии называется способность материала оказывать сопротивление сжимающей нагрузке до момента, когда наступает разрушение образца или образование трещин.

Для характеристики материалов, не разрушающихся при сжатии, определяют напряжение при заданной относительной деформации сжатия в МПа. На основании полученных результатов рассчитывают отношение нагрузки в момент достижения заданной величины деформации сжатия, равной 25%, к площади начального поперечного сечения образца, при приведенной ниже формуле, где q – нагрузка при достижении заданной деформации сжатия на 25%.

Испытания проводят на универсальной машине, позволяющей подвергать образец сжатию при равномерно возрастающем усилии со скоростью 2,5 МПа в секунду до полного его разрушения и измерять нагрузку с точностью до 1%.

Предел прочности при сжатии определяется на стандартных образцах, имеющих определенную форму и размеры. Образцы для испытания формовочных и прессовочных материалов изготавливают в виде цилиндров диаметром $10 \pm 0,5$ и высотой 15 или $30 \pm 0,5$ мм.

Схема испытания прочности при сжатии



Испытания проводят на пяти образцах. Перед испытанием измеряют каждый образец и находят площади поперечного сечения их с точностью до 1

мм². Испытуемый образец помещают между двумя плитами и подвергают воздействию возрастающего давления до полного его разрушения.

Предел прочности при сжатии, *МПа*, рассчитывают по формуле 6:

$$\sigma = \frac{q}{S} \quad (6)$$

где *q* - нагрузка, при которой образец разрушился, Н;

S - площадь поперечного сечения образца, мм².

Вычисления производят с точностью до 1%. Результаты округляют до целого числа. Для расчета берут среднее из пяти определений.

Методика определения степени отверждения методом экстрагирования в аппарате Сокслета [139].

Отвержденную при определенном времени композицию тщательно измельчают. Для взятия навески готовят патрон из фильтровальной бумаги, взвешивают на аналитических весах с точностью 10⁻⁴ г, в патрон помещают навеску в количестве 0,45-0,50 г и взвешивают с точностью 10⁻⁴ г, помещают патрон с испытуемым материалом в пустой аппарат непрерывного действия.

После экстрагирования патроны с навесками вынимают из аппарата, высушивают до постоянного веса и взвешивают на аналитических весах с точностью 10⁻⁴ г.

Определяют количество растворенного вещества в каждом патроне. Сумму растворенной смолы рассчитывают в % к весу образца по формуле 7.

$$X = \frac{A - B}{A} * 100\% \quad (7)$$

где

A – навеска материала до экстракции, (г);

B – навеска материала после экстракции, (г);

Количество гель-фракции (*Y*) рассчитывали в % по формуле 8:

$$Y = 100\% - X \quad (8)$$

Метод термомеханического анализа [141]

Назначение прибора:

Консистометр Хепплера (рис. 5) является универсальным прибором. Его можно использовать как для проведения реологических исследований (вязкость, пластичность, точка текучести) так и для определения эластичности и твердости.

При работе на приборе для снятия термомеханической кривой необходимо иметь следующие принадлежности: термометр, секундомер и набор грузов.

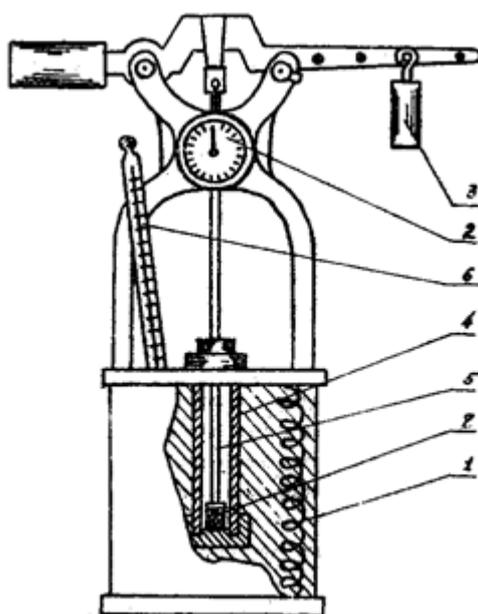


Рис. 5. Консистометр Хепплера.

Консистометр Хепплера состоит из следующих основных частей:

1. Кожух прибора, в который вмонтирована спираль электрообогрева.
2. Измерительный индикатор, с помощью которого определяется деформация.
3. Рычаг с грузами, с помощью которых на испытуемый образец может быть наложена нагрузка.
4. Измерительный стакан, в который помещается исследуемый образец.
5. Стержень, с помощью которого передается нагрузка на образец.
6. Термометр для контроля температуры.

7. Нагрев прибора осуществляется переменным током от сети 127 В. или 220 В. В цепь последовательного электрообогреву включен ЛАТР с помощью которого меняется напряжение в цепи, можно регулировать скорость нагрева. Измерение температуры осуществляется термометром.

Подготовка образцов для испытания.

К образцам для проведения испытания предоставляются следующие требования:

1. Образец должен иметь форму таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм.
2. Поверхность образца должна быть достаточно гладкой.

Изготовление образцов производится с помощью формования в пресс-форме или же в литевой форме, при температуре перехода испытуемого материала в вязко–текучее состояние.

Проведение испытаний.

Исследуемый образец помещается на подставку, находящуюся внутри измерительного стакана. Сверху на образец ставится стержень, который соприкасается с индикатором. Дают нагрузку на образец и ставят стрелку индикатора на ноль. Показания индикатора при комнатной температуре должны соответствовать нулевому делению шкалы. Далее производят нагрев испытуемого образца со скоростью 1-2°С в минуту и замеряют деформацию через каждые 5°С. Образец держат под нагрузкой в течении 10 сек. По истечении этих 10 сек. Замеряется величина деформации, после чего снимают нагрузку и в течении последующих 10 сек. Замеряют величину остаточной деформации. Показания индикатора записывают в таблицу.

По данным термомеханического анализа рассчитывали модуль высокоэластичности (E_B), молекулярную массу отрезка цепи между узлами сшивки (M_c), плотность сшивки (N_c), а также температуру стеклования (T_c).

E_B , N_c и M_c определяли по следующим формулам :

$$E_B = \frac{F \times \varepsilon_0}{S \times \Delta \varepsilon} \quad (9)$$

$$N_c = \frac{\rho}{M_c} \quad (10)$$

$$M_c = \gamma \frac{3\rho \times R \times T \times S}{F \times \varepsilon_0} \Delta\varepsilon \quad (11)$$

где F – нагрузка на образец, кгс;
 S – площадь сечения образца, см²;
 ε_0 – начальная высота образца, мм;
 $\Delta\varepsilon$ – высокоэластичная деформация, мм;
 ρ – плотность испытуемого образца, г/см³;
 T – начальная температура высокоэластичного состояния, К;
 $\gamma = 1$, $R = 84,8$ кгс·см/моль·К – газовая постоянная.

Для определения структурных параметров сшитой структуры пользовались золь-гель анализом. Он заключается в нахождении равновесного набухания отверждённых продуктов. Для количественной характеристики пространственной сетки обычно пользуются среднечисловой молекулярной массой M_c отрезков полимерных цепей между соседними узлами пространственной сетки, которую можно определить из данных измерений равновесного набухания по формуле 12:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_r + \mu V_r^2 + 2,31 \lg(1 - V_r)}{V_p + \rho(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})} \quad (12),$$

где V_r – доля полимера в набухшей системе;
 μ – параметр взаимодействия полимер – растворитель;
 V_p – молярный объём растворителя;
 ρ – плотность полимера.

С величиной M_c связан важный показатель N_c – концентрация отрезков молекулярных цепей в единице объёма отверждённого продукта:

$$N_c = \rho N_A / \mu_c \quad (13),$$

где N_A – число Авогадро.

Метод гидростатического взвешивания [142]

Образцы в количестве не менее трех взвешивают с точностью до 0,01 г и насыщают жидкостью кипячением либо вакуумированием. Кипятят в течение 2-3 ч на решетчатых подставках в сосуде, который заливают водой так, чтобы уровень воды перекрывал на 2-3 см поверхность образцов. В ходе кипячения воду доливают до указанного уровня. Затем образцы охлаждают до комнатной температуры, ускоряя процесс добавлением холодной воды.

Насыщают водой или керосином при вакуумировании в вакуумной ячейке при остаточном давлении 2000-2500 Па.

Для определения плотности, пористости и водопоглощения необходимо взвесить образцы сухие и насыщенные жидкостью, последние – в погруженном в жидкость состоянии, для чего используют специальные весы. Перед взвешиванием на воздухе насыщенных жидкостью образцов с их поверхности влажным отжатым полотенцем удаляют избыток жидкости. При взвешивании в погруженном состоянии образец помещают на легкую сетчатую подставку или подвешивают проволоочной петлей. Перед взвешиванием уравнивают чашки весов с подвесным устройством.

Расчет водопоглощения B (%), открытой пористости Π_o (%) и средней плотности ρ_c (г/см³) производят по формулам:

$$B = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \cdot 100\% \quad (14)$$

$$\Pi_o = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_2)} \cdot 100\% \quad (15)$$

$$\rho_c = \frac{m_0 \cdot \rho_{ж}}{(m_1 - m_2)} \quad (16)$$

где m_0 , m_1 , m_2 – соответственно масса образцов сухого, насыщенного жидкостью и погруженного в жидкость;

$\rho_{ж}$ – плотность использованной жидкости

Методика определения теплостойкости по Мартенсу (ГОСТ 21341-75)

Для испытаний берут три образца. Образцы должны иметь форму брусков, имеющих размеры $(120\pm 2) \times (15\pm 0,5) \times (10\pm 0,5)$

Прибор для определения теплостойкости по Мартенсу состоит из зажимно-нагрузочного устройства, указателя деформации, термошкафа с системой регулирования и измерения температуры, нагревательное устройство и система регулирования температуры должна обеспечивать равномерное повышение температуры воздуха в термошкафу со скоростью $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ в 1 ч, начиная от температуры $25\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Температуру измеряют ртутным термометром с ценой деления шкалы не более 1°C . Независимо от числа испытываемых образцов для измерения температуры используют два термометра и размещают их так, чтобы шарики с ртутью находились в зоне расположения образцов.

Образцы устанавливают в зажимно-нагрузочное устройство и затем помещают его в термошкаф. Сторона образца, на которой были заусенцы, возникшие во время прессования и снятые шлифованием, должна находиться в зоне сжатия. Перед началом испытания образец должен находиться в вертикальном положении, а рычаг зажимного устройства - в горизонтальном. После установки в термошкаф зажимно-нагрузочного устройства с образцами устанавливают термометры и включают обогрев с системой регулирования температуры. Температура в термошкафу должна равномерно повышаться на $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ за час. Начальная температура испытания $25\pm 2^{\circ}\text{C}$.

В момент, когда деформация достигнет $6,0\pm 0,1$ мм, отмечают показания двух термометров и вычисляют среднее арифметическое значение двух показаний с округлением до целых градусов. Вычисленная температура является теплостойкостью по Мартенсу для данного образца.

Если на образце после испытания обнаружались трещины, вспучивание,

расслоение и другое, испытание считают недействительным и проводят испытание на другом образце. Теплостойкость по Мартенсу в целых градусах Цельсия определяют как среднее арифметическое значение теплостойкости трех испытываемых образцов.

Методика определения смачивания [143]

Смачивание количественно характеризуется краевым углом θ или $\cos\theta$. Краевой угол θ определяется как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела, при этом он всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз. Краевой угол определяли с использованием катетометра по основным размерам капель жидкости: высоте h и диаметру основания d .

В этом случае значение $\cos\theta$ рассчитывается по формуле 17:

$$\cos Q = \left(\frac{d}{2}\right)^2 - \frac{h^2}{\left(\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2\right)} \quad (17)$$

Определение концентрации весовым методом

Метод заключается в нагревании пробы раствора при определенной температуре до достижения постоянной массы.

Аппаратура и реактивы:

- шкаф сушильный, обеспечивающий температуру $150 \pm 2^\circ\text{C}$;
- стаканчик для взвешивания (бюкс) типа СН по ГОСТ 25336-82;
- эксикатор по ГОСТ 25336-82, исполнение 2;

Проведение испытаний:

Навеску испытываемого раствора массой 3,0-5,0 г распределяют на дне бюкса, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре $(65 \pm 2^\circ\text{C})$ и взвешенного с погрешностью не более 0,002 г.

Бюкс с испытуемым раствором «ЭД-20-толуол» закрывают крышкой и взвешивают с погрешностью не более 0,002 г. Затем открывают крышку, помещают бюкс и крышку в сушильный шкаф и высушивают при $(110,2 \pm 2^\circ\text{C})$ в течение 12-15 часов до постоянной массы.

Первое взвешивание производят по истечении 2 часов после нагревания, при этом бюкс закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с указанной погрешностью.

В дальнейшем операцию нагревания, охлаждения и взвешивания повторяют через каждые 30 минут до тех пор, пока расхождение между двумя последовательными взвешиваниями не будет превышать 0,005 г.

Перед каждым взвешиванием бюкс выдерживают в эксикаторе в течение одного и того же времени.

Концентрацию ЭД-20 в растворе толуола определяем по формуле 18:

$$C = \frac{m_{\text{раствора}}}{m_{\text{сухого_остатка}}} * 100\% \quad (18)$$

где $m_{\text{раствора}}$ – масса раствора до сушки, г;

$m_{\text{сухого_остатка}}$ – масса ЭД-20 после сушки (испарения толуола), г;

Методика определения адсорбции (весовым методом) [18]

Готовят 10% раствор ЭД-20 в толуоле ($V=100\text{мл}$). Готовят концентрации раствора ЭД-20 в толуоле в интервале от 0,3 до 10%, путем разбавления уже приготовленного 10% раствора. Взвешивают 10 колб ($V=25\text{ мл}$, с притертыми пробками) на аналитических весах до 4-го знака, взвешивают по 1 грамму наполнителя и заливают одинаковым объемом раствора соответствующей концентрации. Колбы устанавливают в вибро-машину для установления адсорбционного равновесия (на 24 часа). Затем отделяют адсорбционный раствор от наполнителя центрифугированием в машине (на 30-50 минут при 3000 об/мин).

Вычисляют равновесные концентрации весовым методом. Рассчитывают

Гиббсовскую адсорбцию по формуле 19:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m_{\text{напол.}}} * V_{\text{р-ра}} \quad (19)$$

где $m_{\text{напол.}}$ – масса наполнителя, г;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, мл;

C_0 – начальная концентрация, г/мл;

C_p – равновесная концентрация, г/мл.

Методика определения кислотно-основных свойств поверхности наполнителей [17]

В основе методики лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности наполнителей из водной среды. Ассортимент используемых индикаторов позволяет регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне от -4 до +12, некоторые их характеристики приведены в таблице 3.

Количественное определение центров адсорбции (q_{pKa} мг-экв:г) данной кислотной силы проводят спектрофотометрическим методом в видимой области спектра. Растворы фотометрируют в кюветах с $l = 1$ см относительно растворителя при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора.

Таблица 3. Кислотно-основные характеристики индикаторов

Название	pKa	Длина волны максимальная, нм
О-нитроанилин	-0,2	430
Бриллиантовый зеленый	+1,8	440
Метилловый оранжевый	+3,8	460
Бромкрезоловый пурпурный	+6,0	540
Бромтимоловый синий	+7,9	430
Феноловый красный	+8,0	340
Индигокармин	+12,5	690

Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывают по формуле 20:

$$q_{pKa} = \frac{C_{Ind} \times V_{Ind}}{D_0} \left(\frac{D_0 - D_1}{m} + \frac{D_0 - D_2}{m} \right) \quad (20)$$

где C_{Ind} – концентрация раствора индикатора, мг-моль:мл;

V_{Ind} – объём раствора индикатора, взятого для анализа, мл;

D_0 – оптическая плотность «холостого» опыта;

D_1 – оптическая плотность раствора индикатора до адсорбции;

D_2 – оптическая плотность раствора индикатора после адсорбции;

m – масса навески индикатора.

Эксперимент для каждого наполнителя состоит из трёх серий.

Серия 1 (рабочий раствор). В пробирки ёмкостью 5 мл залить нужные объёмы индикаторов с определённым значением рКа, разбавить до метки водой, перемешать и через 30 минут всыпать навески наполнителя ($m=0.2$ г). После установления адсорбционного равновесия (1 час) измерить при длине волны, соответствующей каждому индикатору, значение оптической плотности D_1 . В этом опыте учитывается взаимодействие образца с растворителем в процесс адсорбции.

Серия 2 («холостой» опыт). Навески образца поместить в пробирки ёмкостью 5мл и залить 3 мл воды. Через час раствор декантировать в другую пробирку, добавить нужное количество индикатора, довести до метки водой, выдержать в течение 30 минут и измерить значение оптической плотности D_2 . В этом опыте исключается процесс сорбции индикатора.

Серия 3 (раствор индикатора). В пробирки ёмкостью 5 мл залить растворы индикаторов, разбавить до метки водой, перемешать и через 30 минут измерить значение оптической плотности.

Консольный метод определения остаточных напряжений

Величину остаточных напряжений определяли при консольном изгибе

образцов. В качестве основания использовали стеклянную подложку, модуль упругости которой брали в справочной литературе. Вследствие возникновения внутренних напряжений в нанесенной на подложку пленке, пластина изгибается и свободный конец консоли отклоняется от первоначального положения.

Значения внутренних напряжений рассчитывали по формуле 21[144]:

$$\sigma = \frac{E \times t_1^3 \times h}{3 \times l^2 \times (t_1 + t_2) \times t_2} \quad (21)$$

где E – модуль упругости подложки, МПа;

t_1 – толщина подложки, см;

l – длина пленки, см;

t_2 – толщина пленки, см;

h – отклонение консоли, см.

Методика изучения влияния постоянного магнитного поля на теплопроводность ненаполненного полимера

Образцы в виде полимерных пленок в неотвержденном состоянии толщиной 1 мм помещались во фторопластовые кюветы с поверхностями, покрытыми антиадгезивом. Кюветы вместе с нагревательным элементом устанавливались между полюсами электромагнита, создающего магнитное поле напряженностью до $H = 24 \times 10^4$ А/м. Время обработки магнитным полем составляло 20 мин, температура композиции поддерживалась в пределах 60 °С. После отверждения магнитообработанные полимерные пленки исследовались на теплопроводность на установке, функционирующей по методу двух температурно-временных интервалов.

Методика приготовления связующего для препрегов

Взвесить смолу СФ-340А, фурфурилглицидиловый эфир (ФГЭ), ацетон (для растворения смолы СФ-340А). Растворить при перемешивании ФГЭ в

ацетоне. В смеситель загрузить смолу СФ-340 А, раствор ФГЭ в ацетоне и перемешивать 30 минут. Затем взвесить смолу ЭД-20 и ввести в смеситель. Перемешать в течение 30 минут и профильтровать (марля 4 слоя). Аналогично готовят связующее с другими модификаторами. Затем добавляют отвердители и ускорители.

Для пропитки применять связующее с концентрацией $50\pm 5\%$. Концентрацию доводить до рабочей спирто-ацетоновой смесью по правилу «Креста».

Заданную концентрацию раствора записать согласно ниже приведенной схеме «Креста» в месте пересечения двух линий. Известные концентрации входных смешиваемых растворов (для растворителя она равна нулю) записать друг под другом у пересекающихся линий слева, затем произвести вычитание (направление вычитания указывается стрелкой) этих концентраций от заданной концентрации, написанной в центре «Креста». Разности записать у свободных концов тех же линий справа. Эти числа указывают, сколько массовых частей каждого раствора следует взять, чтобы получить раствор заданной концентрации.

Пример 1. Имеется раствор связующего А – 58 % концентрации и растворитель Б (спирто-ацетоновая смесь 1:1). Требуется приготовить N г раствора связующего с концентрацией 50 %.

Согласно правилу «Креста» имеем

50 мас. ч. 58 % раствора связующего А и 8 мас. ч. растворителя Б.

Для приготовления N г 50 % раствора связующего необходимо взять:

раствора связующего $A = \frac{50 \cdot N}{58}, \text{ г};$

растворителя $B = \frac{8 \cdot N}{58}, \text{ г}.$

Пример 2. Имеются растворы связующего А– 58 % концентрации и Б – концентрацией 48 %. Требуется приготовить N г раствора связующего с концентрацией 50 %.

Согласно правилу «Креста» имеем:

2 мас. ч. 58 % раствора связующего А и 8 мас. ч. 48 % раствора связующего Б.

Для приготовления N г 50 % раствора связующего необходимо взять:

$$\text{раствора связующего А} = \frac{2 \cdot N}{10}, \text{ г};$$

$$\text{раствора связующего Б} = \frac{8 \cdot N}{10}, \text{ г}.$$

Изготовление препрега

Однослойный препрег получают путем пропитки стеклоткани с помощью велюрового валика длиной 80 мм и диаметром 20 мм. В процессе пропитки контролируют равномерность распределения связующего по поверхности угольной ленты (визуально). Сушка препрегов происходит при температуре 50-55°C в термошкафу 3 ч. Процесс сушки контролируют по внешнему виду и по содержанию летучих.

По внешнему виду пропитанный наполнитель должен быть равным, без наплывов смолы и непропитанных участков. После сушки препрег не должен быть сухим.

Для предотвращения слипания пропитанной ленты применяли разделительный слой из полиэтиленовой пленки. При этом необходимо плотно прикатать разделительную пленку для предотвращения доступа воздуха.

Пропитанную ткань хранили в полиэтиленовых мешках с запаянными торцами.

Определение содержания связующего в препреге

Перед пропиткой вырезать по шаблону образец сухой непропитанной ткани размером 200×50 мм, и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,001 г. По тому же шаблону вырезать образцы пропитанной и подсушенной ткани, взвесить на аналитических весах. Масса пропитанного образца должна

быть в пределах, рассчитанных для минимального и максимального наноса связующего (г) по формулам.

$$P_{\max} = \frac{P}{100 - A_{\max}} * 100\% \quad (22)$$

$$P_{\min} = \frac{P}{100 - A_{\min}} * 100\% \quad (23)$$

где P – масса непропитанного образца (сухой ленты), г;

A_{\max} – максимальное массовое содержание связующего в пропитанной ткани, %;

A_{\min} – минимальное содержание связующего в пропитанной ткани, %.

Определение содержания растворимой смолы в препреге

На аналитических весах взвесить навески пропитанной ткани с точностью до 0,001 г. Затем поместить навески в мешочки из стеклоткани с биркой, где указан номер образца.

В стеклянные стаканы, емкостью 0,75 л, залить спирто-ацетоновую смесь (1:1) на высоту 150 ± 5 мм. В каждый из них погрузить мешочки с образцами и выдержать в стакане в течение 5 – 6 мин.

После окончания выдержки образцы в мешочках сушить на воздухе 30 минут и в термостате 1 ч при температуре 90 ± 5 °С. Высушенные образцы взвесить с точностью до 0,001 г.

Содержание растворимой фазы (смолы) в процентах определить по формуле 24:

$$C = \frac{P_2 - P_3}{P_2 - P_1} * 100\% \quad (24)$$

где P_1 – масса непропитанного контрольного образца, г;

P_2 – масса пропитанного образца до экстракции, г;

P_3 – масса пропитанного образца после экстракции, г.

Из массы всех образцов необходимо вычесть массу стеклянного мешочка. За окончательный результат принимается среднее арифметическое значение трех параллельных определений, округленное до 0,1 %. Расхождение между результатами параллельных испытаний не должно превышать 2 %.

Определение содержания летучих в препреге

На аналитических весах взвесить навески пропитанной ткани с точностью до 0,001 г. Затем поместить навески в ПЭ пакет и запаять. Определять содержание летучих (C_1) по формуле 25:

$$C = \frac{m_0 - m_t}{m_0} * 100\% \quad (25)$$

где m_0 - начальная масса образца,

m_t - масса образца после выдержки в течение времени t .

Процессы отверждения связующих исследовали реокинетическим методом. Физико-механические характеристики отверждённого связующего (прочность при сжатии $\sigma_{сж.}$ и прочность на изгиб $\sigma_{изг.}$) определяли по ГОСТ 4651-82 и ГОСТ 25.604-82 соответственно.

Для испытаний однонаправленных композиционных материалов применялись образцы в виде полосы прямоугольного сечения с закрепленными на концах накладками (рис. 6) (ГОСТ 11262-80).

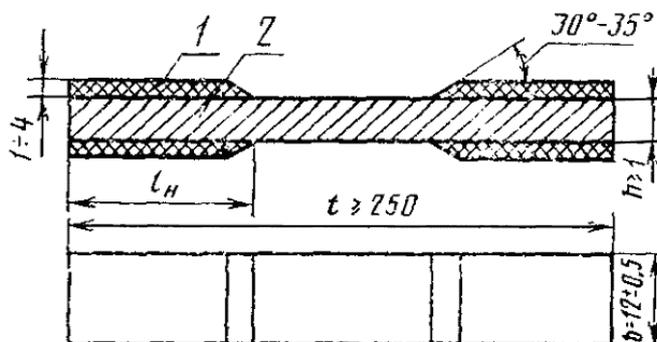


Рис. 6. Образец в виде полосы прямоугольного сечения с закрепленными на концах накладками. 1 - накладка; 2 – образец

Для определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрушении образец равномерно нагружают с заданной скоростью вплоть до его разрушения. Скорость перемещения активного захвата машины составляла 20 мм/мин.

Предел прочности при растяжении, σ_B , МПа, определяют по формуле 26:

$$\sigma_B = \frac{F_{\max}}{b \times h} \quad (26)$$

где F_{\max} - максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, Н;
 b - ширина образца, мм; h - толщина образца, мм.

Относительное удлинение при разрушении (δ), %, определяют по формуле 27 [159]:

$$\delta = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100\% \quad (27)$$

где Δl - абсолютное удлинение расчетной длины образца при разрушении, мм;
 l - начальная расчетная длина образца, мм.

Модуль упругости при растяжении (E), МПа, определяют по формуле 28:

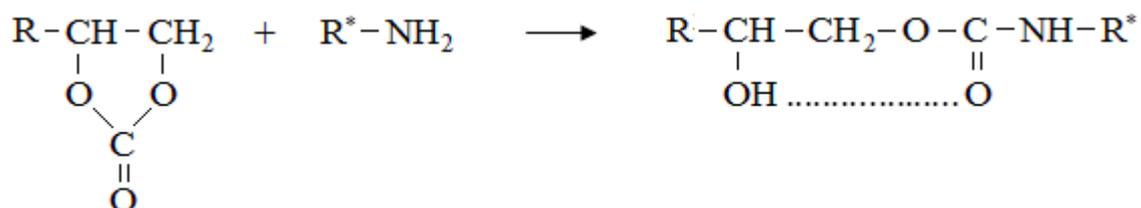
$$E = \frac{\Delta F}{b \cdot h} \times \frac{l}{\Delta l} = \frac{\Delta F}{b \cdot h} \times \frac{1}{\Delta \varepsilon_{II}} \quad (28)$$

где ΔF - приращение нагрузки, Н;
 $\Delta \varepsilon_{II}$ - изменение относительно продольной деформации образца при изменении нагрузки на ΔF ;
 Δl - приращение расчетной длины образца при изменении нагрузки на ΔF , мм.

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 изоцианатов, 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 изоцианатов.

На основании изложенного можно сделать практический вывод, что эпоксиуретановые материалы, совмещая свойства эпоксидных и полиуретановых материалов, имеют в то же время определенные преимущества перед ними. Это в первую очередь высокие водо- и химическая стойкость, более низкая пористость покрытий. Следует отметить и превосходство эпоксиуретановых материалов по адгезии покрытия на его основе к различным подложкам [56].

Свойства сшитых полимеров в значительной степени определяются параметрами образующейся структурной сетки и степенью отверждения. Методом экстракции было показано, что содержание гель-фракции систем, модифицированных ПК, составляет 87-90 %, систем без модификатора и модифицированных Л-803, Л-301 мало различается и составляет 85-88 % (таблица 4).

Значения степени отверждения зависят от типа модификатора. В случае использования монофункциональных модификаторов они имеют более высокие значения, чем при использовании полифункциональных. Это можно объяснить двумя факторами. Во-первых, большей реакционной способностью циклокарбонатных групп монофункциональных модификаторов, во-вторых, снижением подвижности остальных функциональных групп после взаимодействия первой группы в молекуле полифункциональных модификаторов. В то же время взаимодействие эпоксидных групп с аминогруппами прекращается только вследствие перехода системы в стеклообразное состояние.

При использовании активных модификаторов различной реакционной способности появляется возможность регулирования скорости отверждения. Введение в состав композиций функциональных групп с различной реакционной способностью способствует протеканию в самом начале процесса отверждения параллельных реакций соконденсации. ПК и Лапролаты отверждаются по реакции уретанообразования циклокарбонат-амин, образуя гидроксиуретановую структуру.

При этом также растет скорость отверждения по эпоксидным группам, так как в процессе протекания реакции ПК с амином, по-видимому, появляются источники протонов (гидроксильные и уретановые группы), т.е. происходит взаимовлияние двух конкурирующих реакций отверждения, что и приводит к повышению плотности сшивки, рассчитанной по данным равновесного набухания, и содержанию гель-фракции.

Установлено, что более плотная сетка химических связей и высокая степень отверждения наблюдается при введении в ЭД-20 аминного отвердителя - аддукта олигоэфиркарбоната со смесью алифатических и ароматических аминов в присутствии салициловой кислоты (ЭТАЛ-45). Аддукт (низковязкая тёмная 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.

В смеситель загружали 100 г ПК и 24 г ЭТАЛ-45. Реакционную массу перемешивали в течение 3 ч. Имея циклокарбонатную группу, ПК взаимодействует по реакции уретанообразования с аминами, образуя гидроксиуретановую структуру.

Структурные параметры модифицированных систем представлены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры отверждения для модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции.

Модификатор	$t_{\text{жизн.}}$, мин.	гель-фракция, %	M_c , г/моль	$\rho_c^* 10^{-3}$, моль/см ³
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

Взаимодействие циклокарбоната с аминами меняет полосы ИК-спектров, снятых в процессе приготовления аддукта в области 1820 см^{-1} , характерной для циклокарбонатных групп.

По изменению интенсивности характеристических полос поглощения можно судить о превращениях функциональных групп (рис. 7).

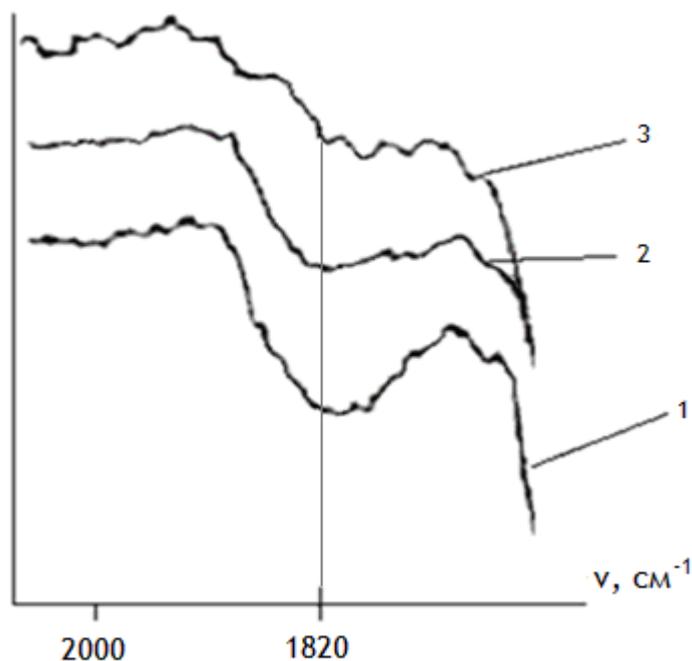
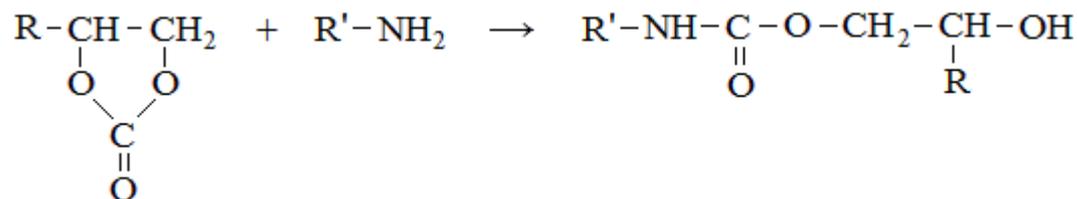
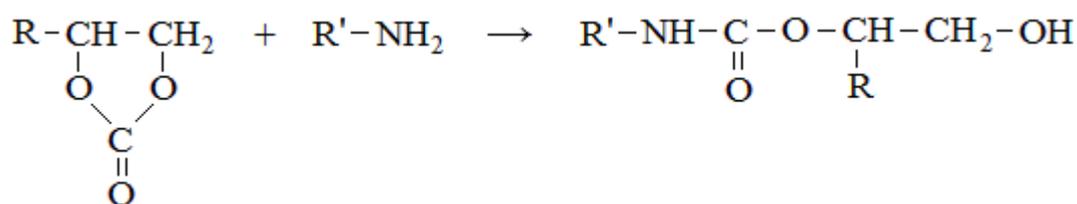


Рис 7. ИК-спектры в процессе взаимодействия ПК с ЭТАЛ-45

1 – 0 ч; 2 – 1 ч; 3 – 3 ч

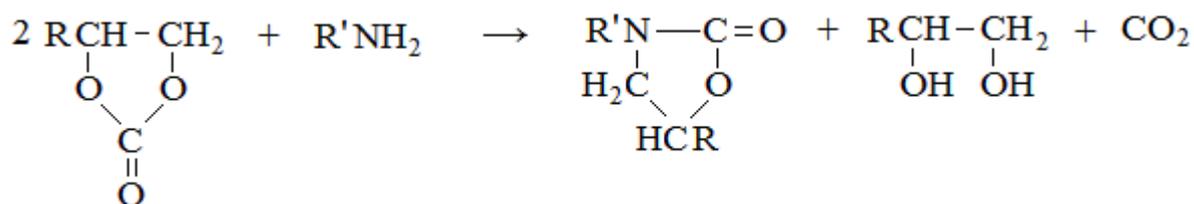
Свидетельством снижения массовой доли циклокарбонатных групп является отсутствие полосы поглощения при 1820 см^{-1} (ν , волновое число) в приготовленном аддукте (3 ч смешения), тогда как в спектрах смеси ПК и ЭТАЛ-45 эта полоса поглощения присутствует.

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 [56]:



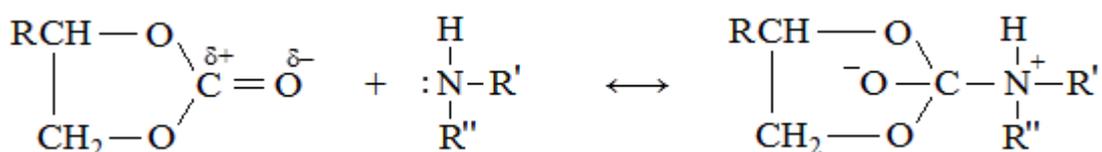
Авторы работ [145, 146] ЯМР-спектроскопией доказали, что продукты реакции представляют собой смесь двух изомерных спиртов, то есть имеют место одновременно оба направления.

Взаимодействие циклокарбонатов с ароматическими аминами в отличие от алифатических не приводит к образованию уретанов. При этом образуются N-гидроксиэтиламины или 2-оксазолидоны (циклические уретаны) [147, 148]:

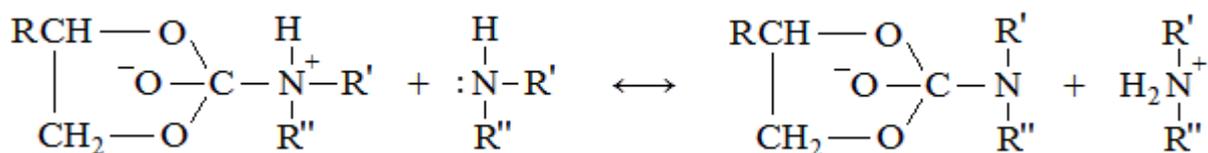


Аминолиз сложных эфиров, частным случаем которого является рассматриваемый процесс, относят к реакциям нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. По аналогии с известным механизмом взаимодействия аминов со сложными эфирами, учитывая каталитическое действие амина предложен следующий механизм образования уретаноспиртов из циклокарбонатов и аминов [149].

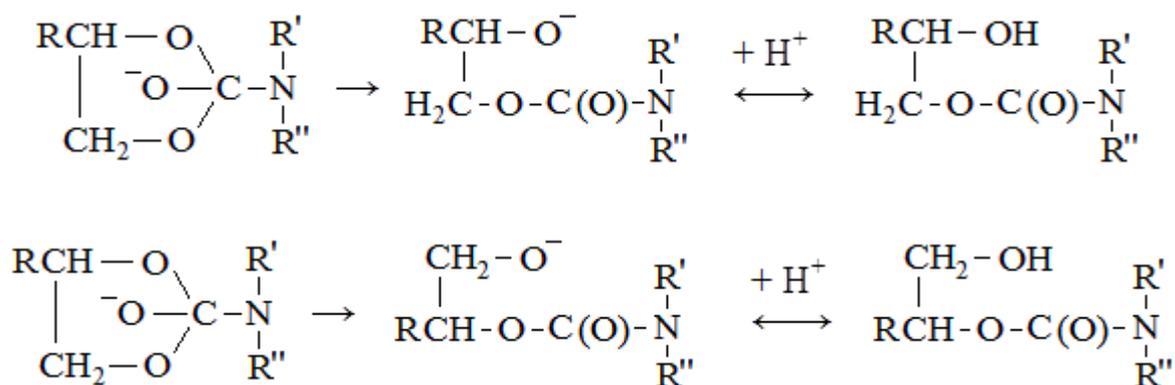
На первой стадии происходит нуклеофильная атака амина по карбонильной группе карбоната с образованием промежуточного продукта - тетраэдрического интермедиата:



На второй стадии в реакции принимает участие вторая молекула амина. Её функции заключаются в депротонировании тетраэдрического интермедиата, имеющего характер биполярного иона:

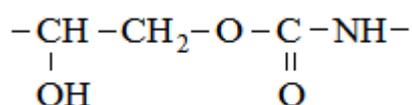


В дальнейшем разрывается связь углерод - кислород, чему благоприятствует повышенная электронная плотность на атоме азота, и образовавшийся алкоколят - ион переходит в продукт реакции:

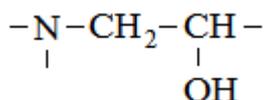


Полученный аддукт был использован в качестве отвердителя для создания эпоксиуретановых связующих. Максимальная степень отверждения была получена в системах, содержащих 40 м.ч. аддукта на 100 м.ч. ЭД-20.

Таким образом, в полимерной матрице на основе ЭД-20 появляется новый структурный элемент



наряду с имеющимся



Это приводит к повышению межмолекулярного взаимодействия, что влияет на температуру стеклования системы, на структурные параметры сетки химических связей и на весь комплекс свойств материала.

Методом термомеханического анализа установлено (рис. 8-10), что использование модифицирующих систем различной природы позволяет регулировать параметры сетки и 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.

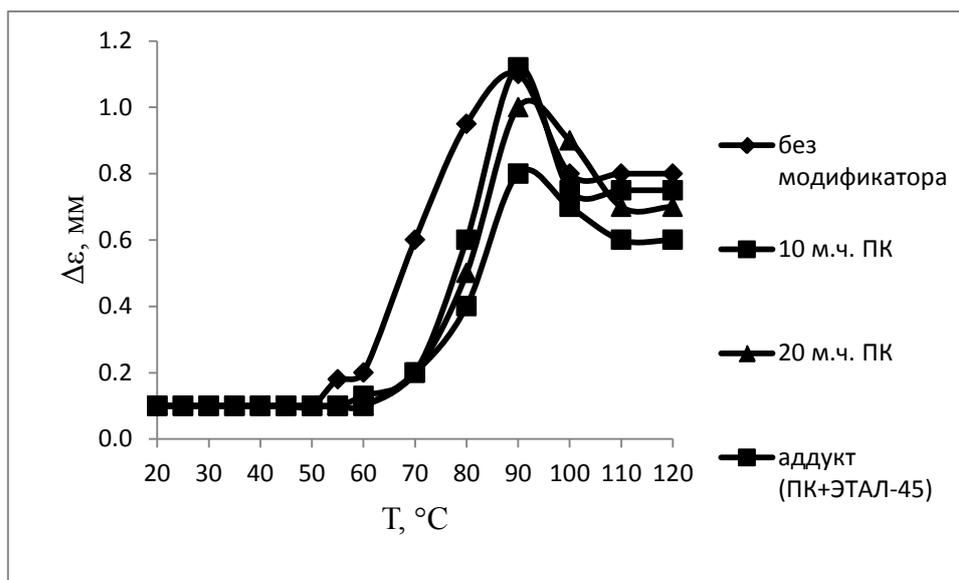


Рис 8. Термомеханические кривые систем, модифицированных ПК

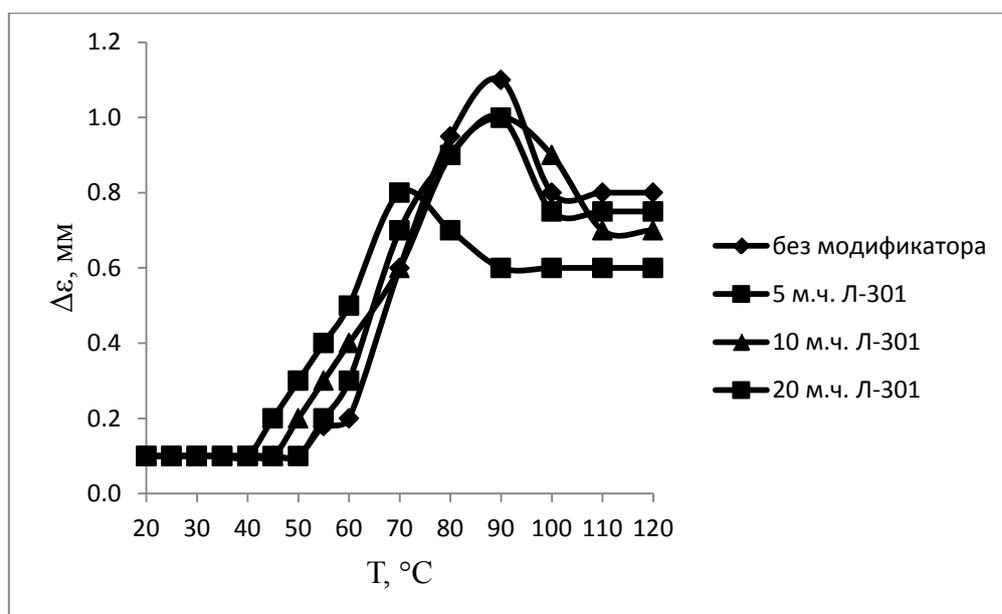


Рис 9. Термомеханические кривые систем, модифицированных Л-301

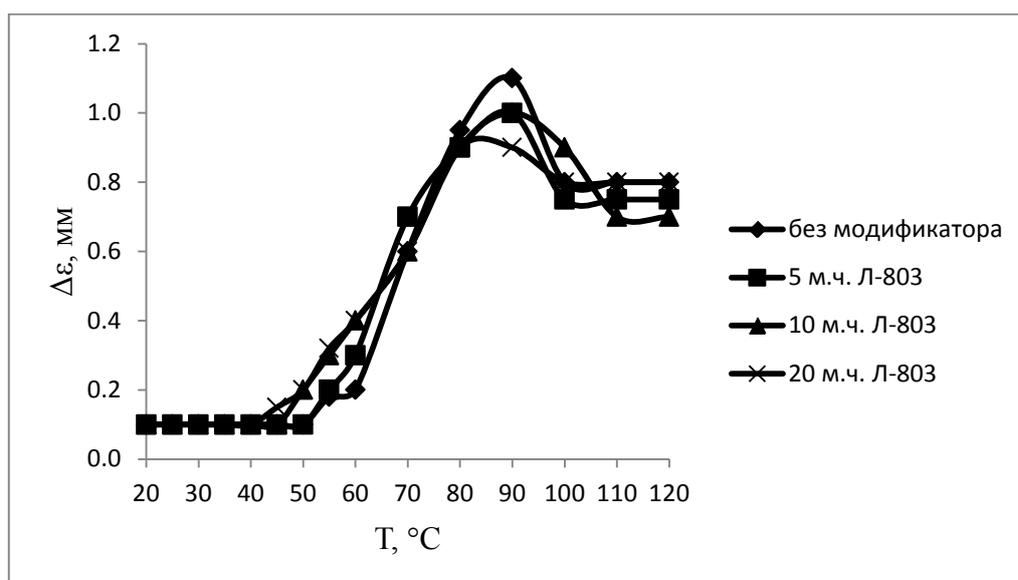


Рис 10. Термомеханические кривые систем, модифицированных Л-803

На основе полученных данных были рассчитаны параметры сетчатой структуры модифицированных систем. Значения параметров образующейся структурной сетки, рассчитанные по данным термомеханического анализа, физико-механические характеристики (ударная вязкость, прочность при изгибе, прочность при сжатии) модифицированных систем в зависимости от природы модификатора представлены в таблицах 5, 6.

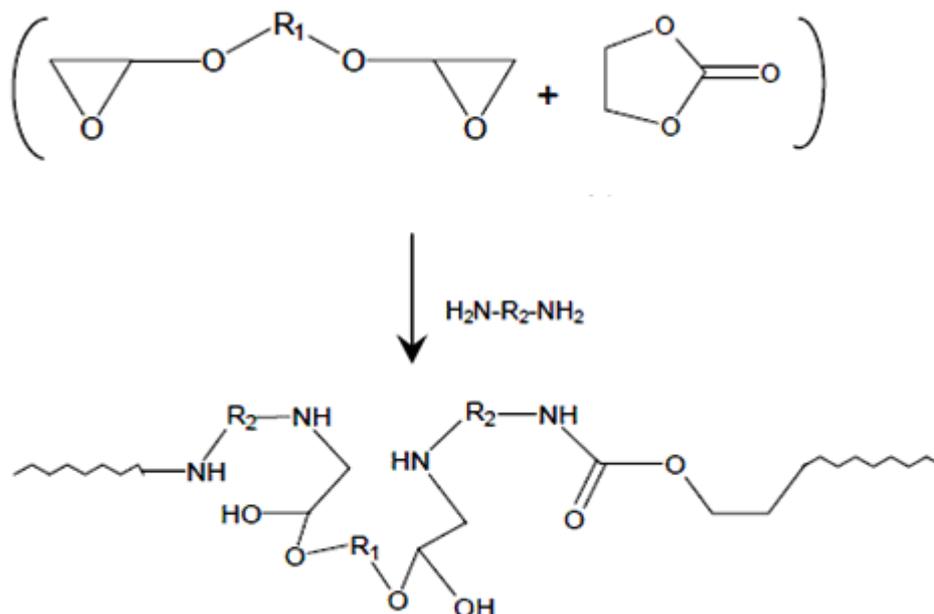
Таблица 5. Параметры модифицированных систем, рассчитанные на основе данных термомеханического анализа

Модификатор	$T_c, ^\circ\text{C}$	$M_c, \text{г/моль}$	$n_c \cdot 10^{-3}, \text{ моль/см}^3$	$E_B, \text{МПа}$
Без модификатора	55	1650	7,6	2,8
ПК, 10 м.ч.	62	1642	7,8	2,8
ПК, 20 м.ч.	65	1620	8,7	3,3
аддукт (ПК + ЭТАЛ-45)	70	1612	9,2	3,7
Л-301, 5 м.ч.	52	1668	7,3	2,6
Л-301, 10 м.ч.	45	1680	6,9	2,4
Л-301, 20 м.ч.	40	1687	6,2	2,0
Л-803, 5 м.ч.	52	1650	7,6	2,8
Л-803, 10 м.ч.	50	1655	7,2	2,8
Л-803, 20 м.ч.	48	1662	7,0	2,4

Таблица 6. Физико-механические характеристики модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции

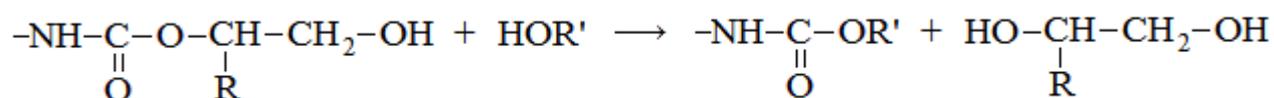
Модификатор	$A, \text{кДж/м}^2$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$
Без модификатора	5,5	64	80
ПК, 10 м.ч.	5,5	70	80
ПК, 20 м.ч.	7,9	75	78
аддукт (ПК + ЭТАЛ45)	15,0	78	77
Л-301, 5 м.ч.	6,0	66	78
Л-301, 10 м.ч.	7,8	72	64
Л-301, 20 м.ч.	10,0	75	60
Л-803, 5 м.ч.	9,0	65	75
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. Механизм действия алкиленкарбонатов основан на реакции взаимодействия с амином, приводящей к образованию изоцианатных связей [150]:

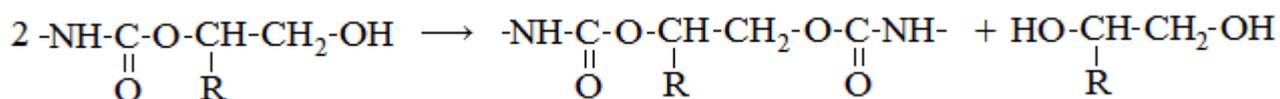


Кроме того, существующие водородные связи, вероятно, будут способствовать формированию физической сетки, которая наряду с химической, будет определять комплекс деформационно-прочностных, теплофизических и адгезионных свойств систем.

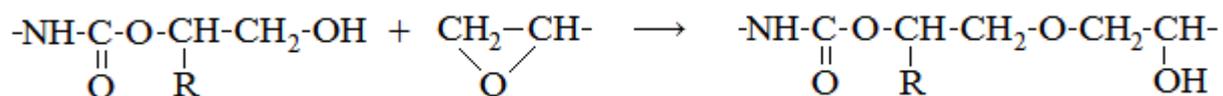
Процесс отверждения эпоксидных олигомеров можно представить протеканием ряда последовательно-параллельных реакций. На первом этапе происходит конденсация β-гидроксиуретановых групп с гидроксильными группами эпоксидного олигомера:



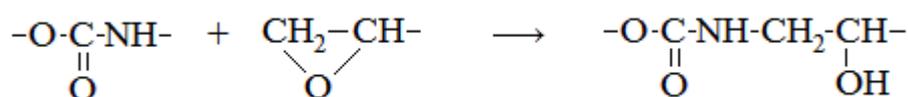
Процесс поликонденсации уретаноспиртов можно представить следующим образом:



Реакция эпоксидных групп олигомера с гидроксиуретановыми группами:



Взаимодействие по уретановым и эпоксидным группам можно представить как:



Внутренние напряжения сетчатого полимера, как видно из рис. 11, не повышаются с введением используемых модификаторов за счёт образования эластичных уретановых структур, и не происходит снижение теплостойкости, кроме композиции содержащей Лапролат-301 (рис. 12).

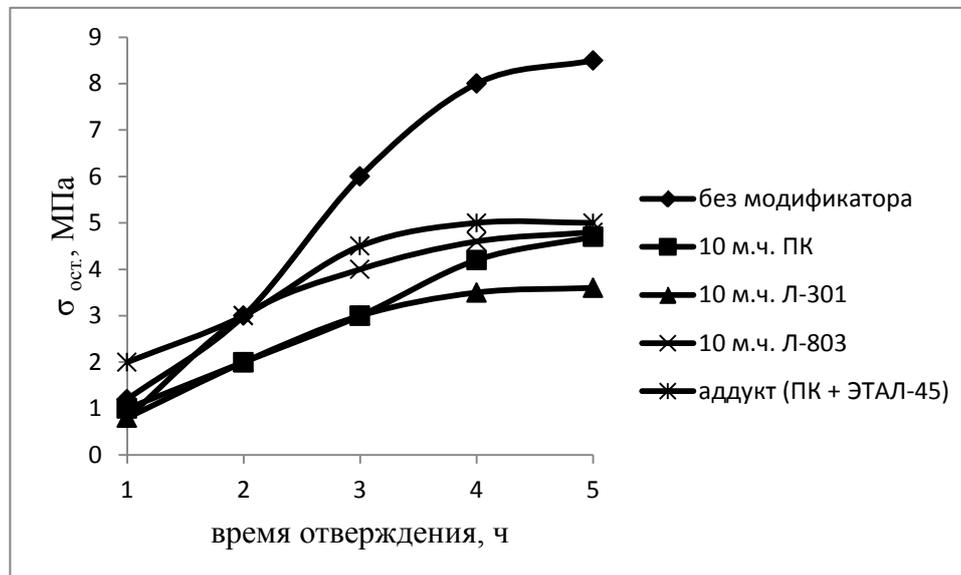


Рис 11 . Изменение внутренних напряжений модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции в процессе отверждения при T= 60 °С

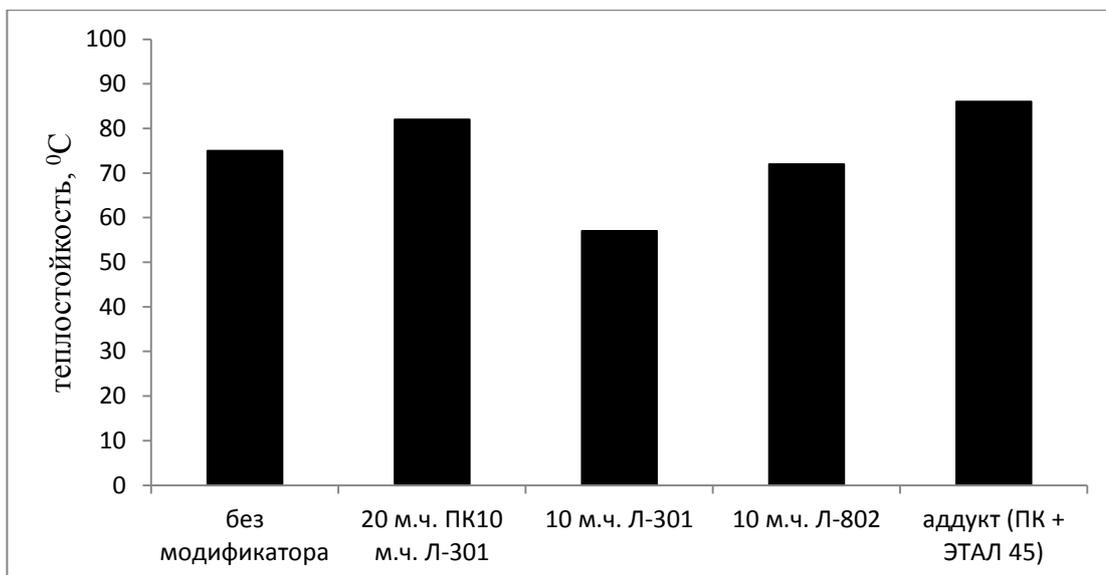


Рис. 12. Теплостойкость по Мартенсу модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции

Водопоглощение матриц определяется полярностью звеньев полимера, плотностью сетки и особенностями структуры матрицы на микро- и макроуровне. Высокая влагоемкость эпоксидных материалов определяется высокой концентрацией ОН- групп. Данные по водопоглощению модифицированных композиций в холодной воде и при кипячении, представлены в таблице 7.

Таблица 7. Зависимость водопоглощения от природы модифицирующей системы

Модификатор	Водопоглощение, %	
	T=20 °C (24 ч)	T=100 °C (1 ч)
Без модификатора	0,48	0,62
ПК, 20 м.ч.	0,23	0,34
Л-301, 10 м.ч.	0,28	0,38
Л-803, 10 м.ч.	0,15	0,26
аддукт (ПК + ЭТАЛ45)	0,18	0,32

Установлено, что водопоглощение матриц снижается с повышением их плотности сшивки, а также с повышением эластичности (повышением M_c), что, вероятно, связано с устранением дефектов, стимулирующих осмотический

механизм всасывания воды.

Для получения композиционных материалов использован минеральный наполнитель глинозём. Построены графики изменения концентрации растворов модифицированных связующих во времени, полученные весовым методом, при взаимодействии с минеральным наполнителем (рис. 13).

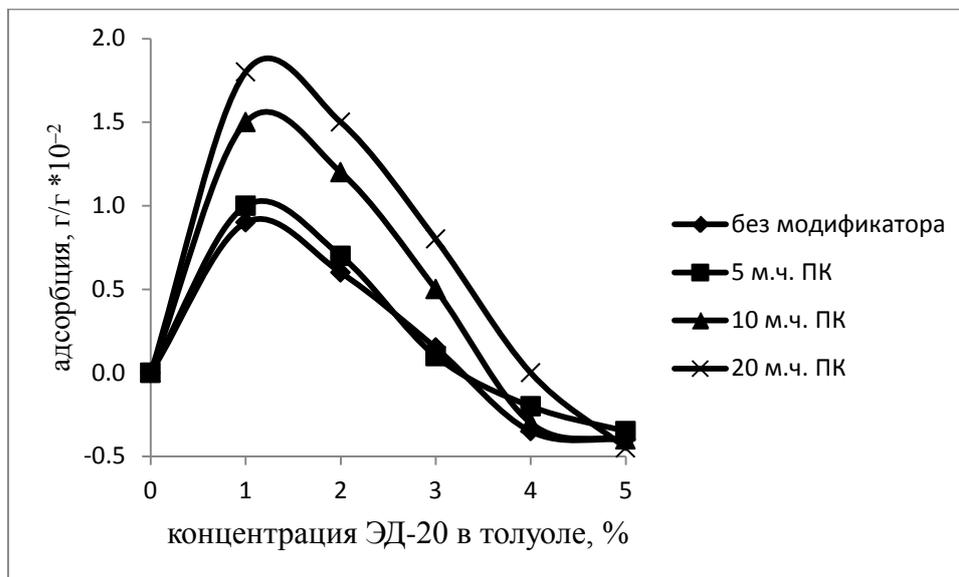


Рис. 13. Изотерма адсорбции модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции из толуола на глиноземе

Обе изотермы имеют U-образный вид, характерный для хорошо растворимых веществ. Такой вид изотермы позволяет оценить емкость монослоя (X_a) адсорбированных молекул смолы на поверхности глинозема (по точке пересечения прямолинейного участка падения изотермы с осью ординат), концентрацию смолы в адсорбционно-сольватном слое в момент заполнения монослоя (C_a) по точке пересечения прямолинейного участка изотермы с осью абсцисс, а также оценить сродство молекул смолы к поверхности глинозема по константе Генри (определяемой по тангенсу угла наклона начальных прямолинейных участков изотермы). Коэффициент Генри k является мерой интенсивности адсорбции. В таблице 8 приведены параметры адсорбции, определенные из изотерм.

Таблица 8. Параметры адсорбции модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции из толуола на глиноземе

Состав	Емкость монослоя, г/г*10 ⁻² , X _a	Концентрация смолы в адсор.- сольватном слое, г/100г, C _a	Сродство молекул смолы к поверхности глинозема, г/г, К Генри
без модификатора	1,3	4,2	0,25
ПК, 5 м.ч.	1,5	4,2	0,32
ПК, 10 м.ч.	2,3	4,5	0,38
ПК, 20 м.ч.	2,8	4,8	0,54

Адсорбционные данные, полученные весовым методом, свидетельствуют об очень малой величине адсорбции смолы, слабом сродстве молекул смолы к поверхности глинозема и низкой концентрации смолы в адсорбционно-сольватном слое. Также необходимо отметить, что используемый растворитель - толуол, прекрасно растворяет эпоксидную смолу и одновременно хорошо смачивает любые поверхности, активно конкурируя с молекулами смолы за активные центры на поверхности глинозема, что и приводит в целом к очень малой величине адсорбции данной смолы из растворов в толуоле на поверхности глинозема.

Становится очевидным, что наилучшими показателями адсорбции обладают модифицированные связующие, что может объясняться протеканием селективной адсорбции низкомолекулярных компонентов, содержание которых в составах достаточно велико, поверхностью наполнителя. Воздействуя на структуру и свойства олигомерного связующего, можно регулировать характер межфазных взаимодействий на границе раздела, что приводит в свою очередь к изменению свойств получаемых композиционных материалов.

К межфазным явлениям на границе раздела фаз относится смачивание. Смачивание наполнителя связующим предотвращает возникновение различных дефектов в межфазных слоях, а это, в свою очередь, уменьшает возможность

появления локальных концентраций напряжений в системе. Хорошее смачивание считается главным условием высокой адгезии. Поэтому изучение смачивания является важным моментом при создании композиционных материалов [49].

Полученные данные по поверхностным свойствам модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции (краевой угол смачивания на стеклянной подложке) представлены в таблице 9.

Таблица 9. Поверхностные свойства модифицированных систем на основе эпоксиуретановой композиции

Состав	краевой угол смачивания, град. (θ)	$\cos\theta$
без модификатора	52,4	0,68
ПК, 20 м.ч.	34	0,86
Л-301, 10 м.ч.	37,7	0,83
Л-803, 10 м.ч.	43	0,78
Аддукт (ПК + ЭТАЛ-45)	55,4	0,58

Как видно из представленных данных, введение аддукта приводит к повышению краевого угла смачивания, что может быть вызвано процессами структурирования системы.

При оценке остаточных напряжений при наполнении ЭД-20 уровень остаточных напряжений возрастает. Модифицированное эпоксиуретановое связующие эффективно снижает напряжения в системе за счет ускорения процессов релаксации (рис. 14).

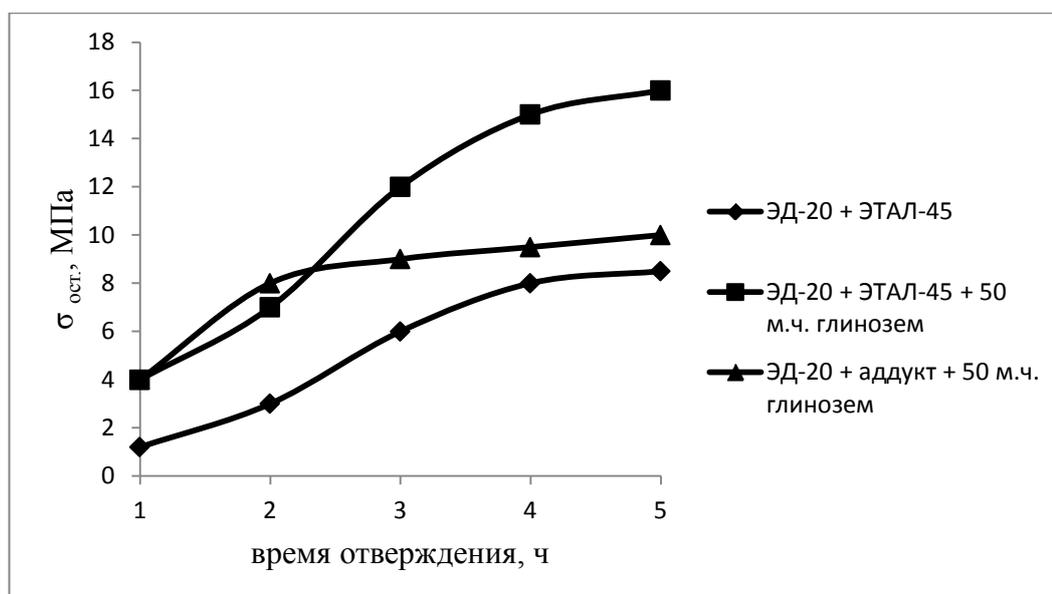


Рис 14. Изменение внутренних напряжений наполненных систем на основе ЭД-20 в процессе отверждения при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Процессы на границе раздела фаз, активность поверхности наполнителей определяют весь комплекс свойств композиционных материалов. В таблице 10 представлены адгезионная прочность наполненных материалов на основе ЭД-20.

Таблица 10. Адгезионная прочность наполненных эпоксидных олигомеров

Состав, м.ч.	ЭД20+ ЭТАЛ45+ глинозём (50 м.ч.)	ЭД20+ ЭТАЛ45+ ПК (20 м.ч.) + глинозём (50 м.ч.)	ЭД20+ ЭТАЛ45+ ПК (10 м.ч.) + глинозём (50 м.ч.)	ЭД20+ Аддукт + глинозём (50 м.ч.)
$\sigma_{\text{адгезии}}$, МПа	3,0	7.5	7,2	9,2

В работе изучали влияние постоянного магнитного поля на теплопроводность ненаполненного полимера и исследовали эффект повышения теплопроводности дисперснонаполненных полимеров.

Теория теплопроводности полимеров утверждает, что теплоперенос идет вдоль цепных макромолекул. Поскольку воздействие магнитным полем на полимер сопровождается упорядочением структурных элементов полимера

вдоль силовых линий, то очевидно следует ожидать изменение пути прохождения теплового потока и соответственно изменения теплопроводности полимера. Результаты, полученные в процессе проведенных экспериментов, приведены в таблице 11.

Таблица 11. Зависимость коэффициента теплопроводности полимерных пленок на основе ЭД-20 от напряженности магнитного поля

Составы	Напряженность магнитного поля $H \times 10^{-4}$, А/м					
	0	6,4	11,2	15,0	21,2	23,0
	Коэффициент теплопроводности полимерной пленки λ , Вт/м×К					
ЭД-20 + ЭТАЛ-45	0,16	0,18	0,20	0,22	0,25	0,26
ЭД-20 + аддукт (ПК + ЭТАЛ-45)	0,16	0,18	0,21	0,23	0,24	0,25

Из таблицы 11 видно, что воздействие магнитным полем на неотвержденную полимерную матрицу сопровождается повышением ее теплопроводности по сравнению с необработанной матрицей. Увеличение напряженности магнитного поля ведет к росту коэффициента теплопроводности полимерной матрицы. Этот эффект может быть связан с изменениями пространственной структуры макромолекул полимера под воздействием магнитного поля. Образование ориентированных структур из макромолекул в направлении силовых линий магнитного поля, по-видимому, приводит к повышению теплопроводности полимера.

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 бентонит (ОБ). Наполнители вводили перемешиванием на высокоскоростной мешалке и обработкой ультразвуком в виде 20 % суперконцентрата в ЭД-20.

Показано, что обработка в магнитном поле полимерных композиций с нанонаполнителем различной природы является эффективной (таблица 12).

Таблица 12. Зависимость коэффициента теплопроводности полимерных пленок на основе модифицированной ЭД-20 от напряженности магнитного поля

Составы	Напряженность магнитного поля $H \times 10^{-4}$, А/м					
	0	6,4	11,2	15,0	21,2	23,0
	Коэффициент теплопроводности полимерной пленки λ , Вт/м×К					
ЭД-20 + ОБ (1 м.ч.) + аддукт (ПК + ЭТАЛ-45)	0,22	0,26	0,28	0,34	0,47	0,55
ЭД-20 + ОБ (1 м.ч.) обработка ультразвуком + аддукт (ПК + ЭТАЛ-45)	0,21	0,27	0,30	0,44	0,57	0,63
ЭД-20 + УНТ (1 м.ч.) + аддукт (ПК + ЭТАЛ-45)	0,23	0,33	0,46	0,54	0,68	0,70

Из таблицы 12 видно, что воздействие магнитным полем на наномодифицированную полимерную матрицу приводит к заметному росту её теплопроводности.

Особенность свойств наноматериалов можно связать с тем, что при процессах переноса (диффузия, электро- и теплопроводность и т.п.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега этого переноса (L_e). При переходе к размерам меньше L_e скорость переноса начинает зависеть от размеров и формы и, как правило, резко возрастает. В качестве L_e может выступать, например, длина свободного пробега электрона.

Для материалов с размерами менее 10 нм появляется возможность проявления квантовых размерных эффектов. Такой размер кристаллитов становится соизмеримым с размером дебройлевской волны для электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$, где m_e – эффективная масса электрона, E – энергия Ферми. Для металлов $\lambda_B \approx 0,1 - 1$ нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и

тугоплавких соединений переходных металлов $\lambda_B \approx 5 - 100$ нм. Для любой частицы с малой энергией (скорость частицы $v \ll$ скорости света c) длина волны де Бройля определяется как $\lambda_B = h/mv$, где m и v – масса и скорость частицы, а h – постоянная Планка. Квантовые эффекты будут выражаться, в частности, в виде осциллирующего изменения электрических свойств, например, проводимости или проявления стационарных энергетических состояний электронов.

Предлагаемый способ получения полимерных материалов с повышенной теплопроводностью представляется перспективным и может найти широкое применение в наукоемких производствах.

3.2. Исследование наномодифицированных эпоксиуретановых композитов

Большинство процессов, которые протекают с участием твердых веществ, имеют локальный характер и определяются природой и энергетическими параметрами конкретных активных центров. 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 изменения в зависимости от тех или иных условий.

Существует донорно-акцепторная модель строения твердого тела, которая представлена в виде распределения центров адсорбции. На шкале распределения центров адсорбции выделено четыре области – льюисовские кислотные центры (рКа от -4 до 0), бренстедовские кислотные (рКа от 0 до 7) и основные (рКа от 7 до 13) центры, льюисовские основные центры (рКа > 13).

Общепринятые понятия кислоты и основания по Бренстеду и Льюису распространяются также и на органические компоненты, которые входят в состав эпоксидной композиции (эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы, ускорители), которые рассматриваются именно с этой позиции.

Исследовались органически модифицированный бентонит – продукт взаимодействия бентонитовой глины с октадециламмоний хлоридом – четвертичной аммониевой солью и алюминийоксидные нанотрубки.

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 13.

Таблица 13. 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
Метилловый 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 связано с гидролизом адсорбированных молекул октадециламмоний хлорида. 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 14 представлены результаты электрокинетических исследований эпоксидных композиций.

Таблица 14. Кинетические параметры начальной стадии процесса отверждения эпоксиаминных композиций

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

Анализ данных таблицы 14 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.

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.

Активные центры на поверхности алюминийоксидных нанотрубок во многом определяют его каталитические свойства. В работах [151-153] исследование активных центров на поверхности оксида алюминия сопряжено с исследованием гидроксильного покрова. В [154] было показано, что на поверхности оксида алюминия присутствуют гидроксильные группы основного, амфотерного и кислотного характера. Начиная с Пери [155,156] исследователи считают, что Льюисовские кислотные центры образуются при дегидроксилировании поверхности оксида алюминия, после удаления изолированных гидроксидов (рис. 15). Сила образующихся центров зависит от координации катиона в исходном полиэдре. Льюисовские кислотные центры образуются в результате удаления гидроксидов из алюмооксидного октаэдра.

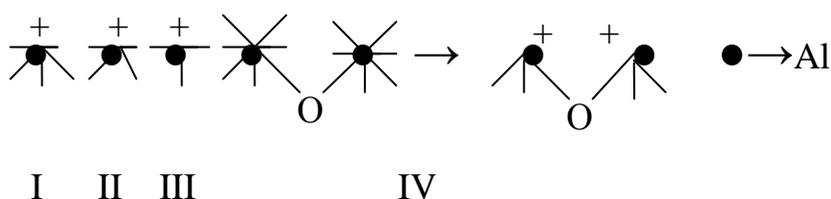


Рис. 15. Образование льюисовских кислотных центров поверхности Al_2O_3 по модели Трохимца и Мардиловича

Льюисовские кислотные центры образуются при дегидроксилировании поверхностных октаэдров (I), пентаэдров (II), тетраэдров (III) или сочленённых октаэдров и тетраэдров (IV).

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.16).

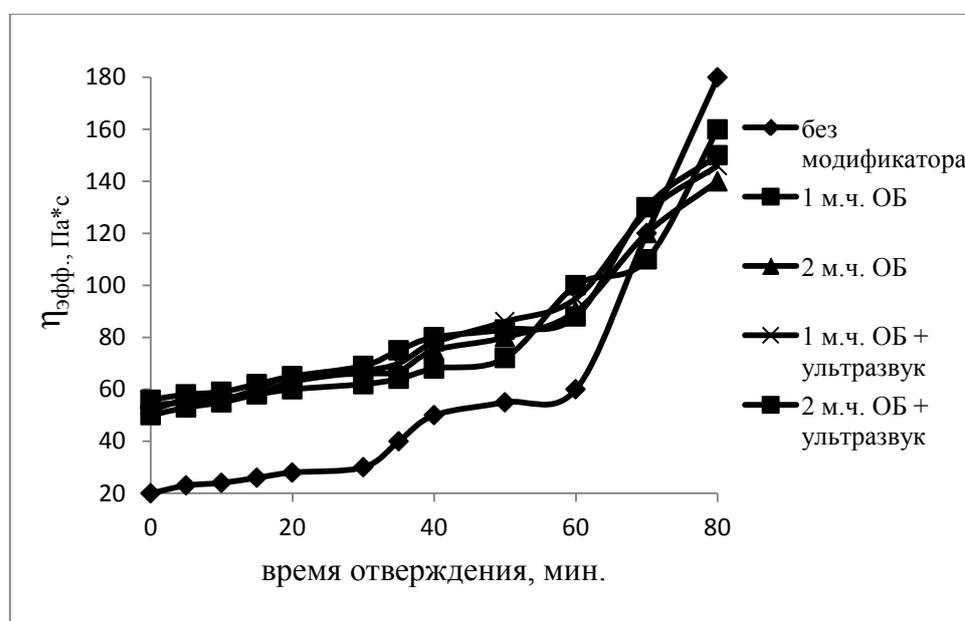


Рис. 16. График зависимости изменения эффективной вязкости систем на основе ЭД-20, модифицированных ОБ, от времени отверждения при T=20°C

Для систем, содержащих АНТ, становится характерным снижение времени жизнеспособности и повышение скорости нарастания вязкости (рис. 17). Можно предположить, что эта система с использованием АНТ будет наиболее эффективно взаимодействовать с эпоксидным олигомером.

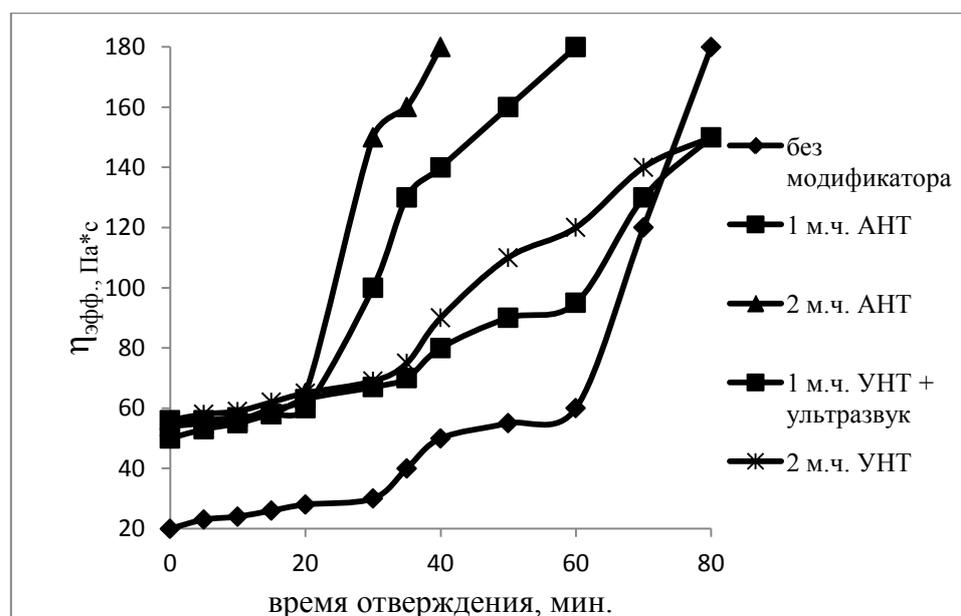


Рис. 17 . График зависимости изменения эффективной вязкости систем на основе ЭД-20, модифицированных АНТ и УНТ, от времени отверждения при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Изучено влияние добавок наномодификаторов на механические свойства связующих при изгибе. Зависимость прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг.}}$) от количества и природы наномодификатора представлена на рис. 18 .

При приложении изгибающей нагрузки в образце возникает сложная комбинация растягивающих и сжимающих напряжений. Установлено, что при использовании АНТ и УНТ увеличивается время разрушения образца по сравнению с немодифицированной композицией. Механизм пластифицирования матрицы, по-видимому, носит межструктурный характер и заключается в образовании на поверхности раздела мономолекулярных слоев из частиц АНТ и УНТ, облегчающих подвижность надмолекулярных структур полимера.

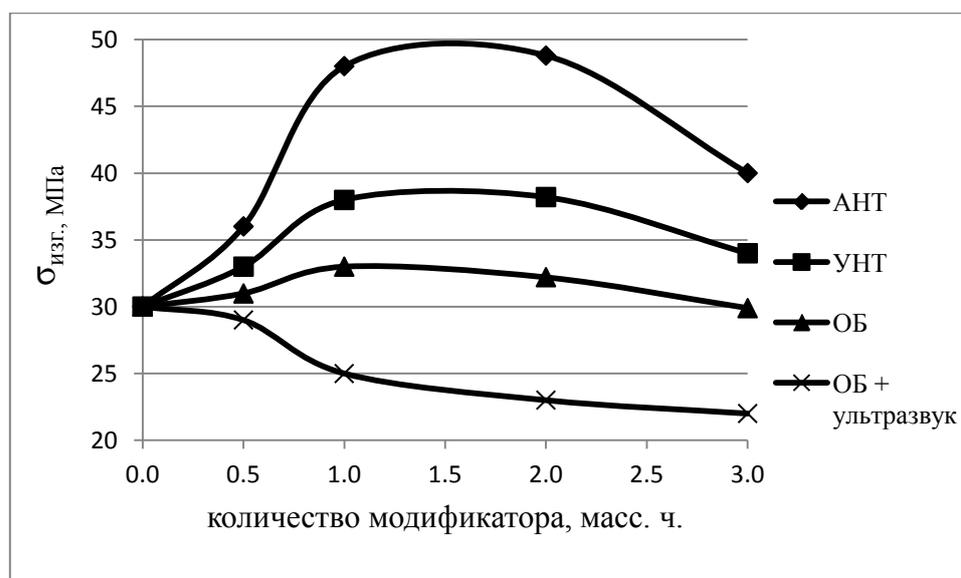


Рис. 18. Зависимость прочности при изгибе связующих на основе ЭД-20 от количества и природы наномодификатора

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

Из рис. 18 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.

Малые добавки АНТ приводят к повышению прочности при изгибе образцов. Вероятно, это связано с тем, что на границе раздела связующее-АНТ образуется высокоориентированный слой полимера.

В работе представлены термомеханические кривые материалов на основе модифицированной ЭД-20. Из представленных данных видно (рис. 19-21), что при повышении температуры деформация образцов ($\Delta\varepsilon$) увеличивается и проходит через максимум, что связано с увеличением подвижности макромолекул, не вошедших в сетку химических связей, и характеризуется сегментальной подвижностью в системе, которая проявляется при температурах

выше температуры стеклования системы.

При дальнейшем нагревании происходит снижение деформации в результате процессов доотверждения. Сегментальная подвижность в системах проявляется при температурах выше температуры стеклования. Деформация образцов увеличивается и проходит через максимум, затем снижается, вероятно, в результате повышения плотности сетки.

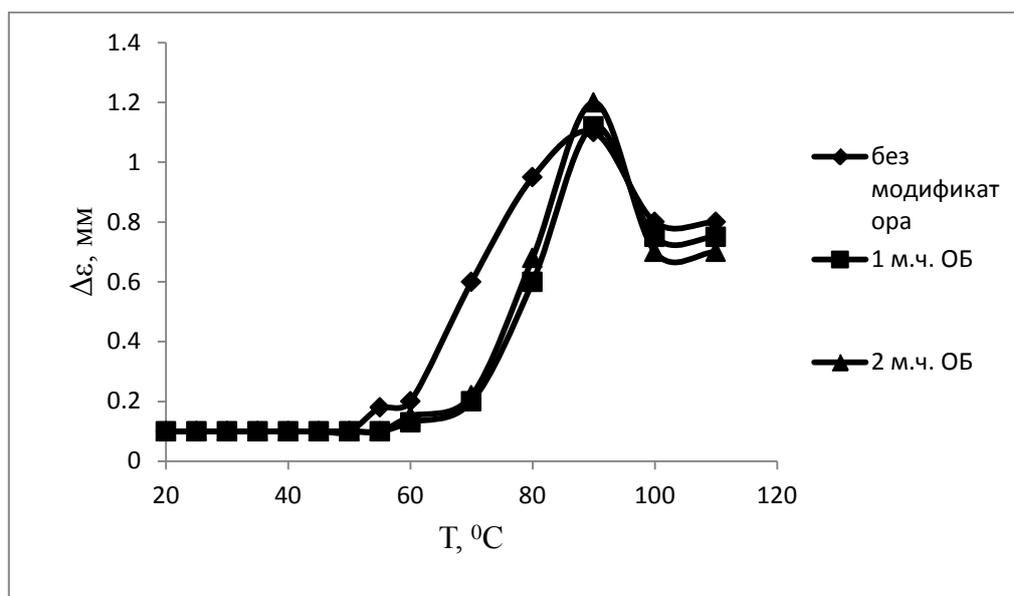


Рис. 19. Термомеханические кривые систем на основе ЭД-20, модифицированных ОБ

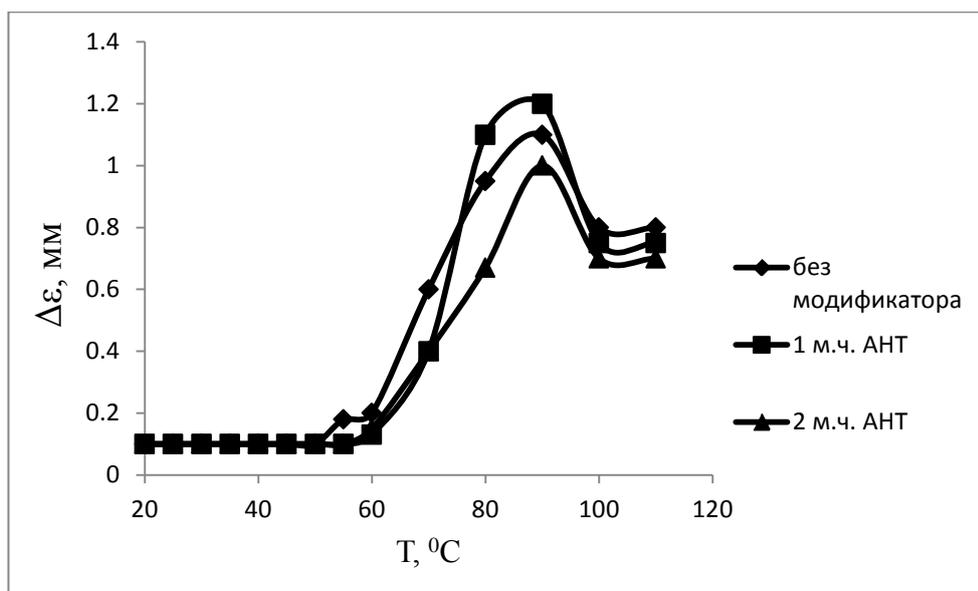


Рис. 20. Термомеханические кривые систем на основе ЭД-20, модифицированных АНТ

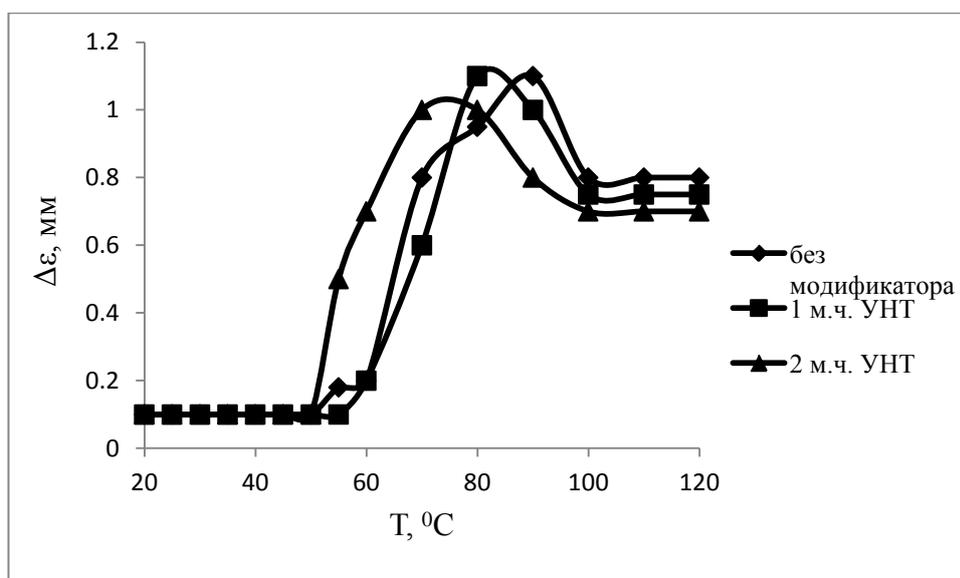


Рис. 21. Термомеханические кривые систем на основе ЭД-20, модифицированных УНТ

Для систем, модифицированных ОБ (рис. 19), при увеличении количества частиц в композиции происходит увеличение температуры стеклования, это связано с образованием более прочных, более упорядоченных граничных слоёв полимера на поверхности наполнителя, что вызывает уменьшение сегментальной подвижности. Нанотрубки также образуют достаточно прочный граничный слой, имеют специфическую форму, что также вносит вклад в повышение температуры стеклования.

Увеличение температуры стеклования может стать результатом следующих причин: небольшие количества наномодификатора хорошо диспергируются в свободном объёме полимера и ограничивают подвижность сегментов полимерной цепи. В случае использования ОБ можно предположить заблокированность макроцепи между слоями органобентонита.

Введение нанотрубок повышает значения деформации. При содержании АНТ более 1 м.ч. наблюдается снижение температуры стеклования, вероятно, объясняется образованием подвижных граничных слоёв (рис. 20).

Эффективность сшивки на основе термомеханического метода и золь-гель анализа представлена в таблице 15.

Таблица 15. Влияние модифицирующих систем различной природы на параметры структурной сетки связующих на основе ЭД-20

Модификатор	$T_c, ^\circ\text{C}$	M_c , г/моль, (термомех. метод /золь-гель анализ)	$n_c * 10^{-3}$, моль/см ³ термомех. метод / золь-гель анализ
Без модификатора	56	1560 / 1420	3,5 / 3,8
1 м.ч. ОБ	68	1390 / 1238	5,3 / 5,7
2 м.ч. ОБ	70	1410 / 1280	5,0 / 5,2
1 м.ч. АНТ	73	1370 / 1200	6,1 / 5,8
2 м.ч. АНТ	52	1520 / 1230	4,2 / 4,4
1 м.ч. УНТ	50	1520 / 1260	4,2 / 4,5
2 м.ч. УНТ	54	1510 / 1250	4,6 / 4,7

Влияние наномодификаторов может также проявляться в дополнительном структурировании системы при формировании физической сетки коагуляционной природы.

Для исследования внутренних остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$) в эпоксидных композициях использовали консольный метод, позволяющий изучать $\sigma_{ост}$ в покрытиях, нанесенных на металлическую подложку. Возникающие в процессе отверждения покрытий $\sigma_{ост}$ вызывали прогиб свободного конца консольно закрепленной пластины с нанесенным на нее слоем отвержденной композиции. Отклонение свободного конца образца фиксировали с помощью оптического микроскопа.

При отверждении ЭД-20 наблюдается заметный рост остаточных напряжений после первого часа отверждения при $T = 60 ^\circ\text{C}$ (рис. 22). Это объясняется тем, что в процессе отверждения образуется пространственная сетка, плотность которой возрастает с увеличением времени воздействия повышенной температуры до тех пор, пока возможна конверсия

реакционноспособных групп, которые участвуют в процессах формирования структуры отверждённого олигомера.

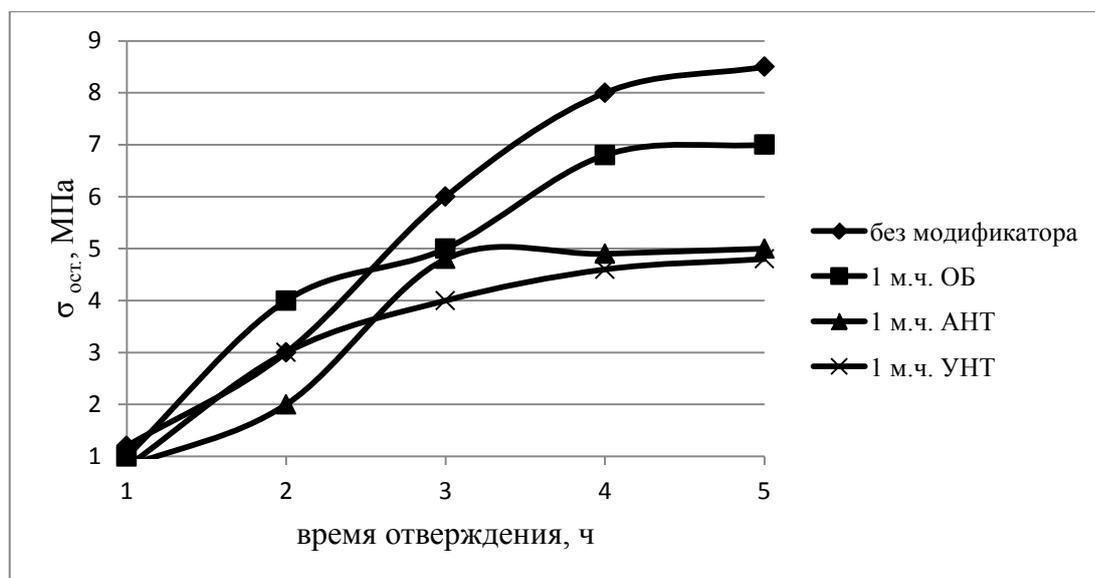


Рис. 22. Зависимость внутренних напряжений связующих на основе ЭД-20 в процессе отверждения при $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ от времени отверждения

В процессе отверждения материала его объем уменьшается за счет процессов структурирования, что вызывает появление напряжений, действующих против сил адгезии. Поскольку внутренние напряжения действуют против сил адгезии, их увеличение сопровождается понижением прочности адгезионного соединения и способствует преждевременному разрушению адгезионного соединения. Поэтому можно использовать внутренние напряжения в качестве критерия для оценки длительной адгезионной прочности.

Наномодификаторы, введённые до 1 м.ч., приводят к повышению способности материала релаксировать перенапряжения и, в конечном итоге, способствует повышению долговременной прочности. В данном случае это, вероятно, связано с тем, что при эксфолиации происходит внедрение модификатора в микротрещины и дефектные зоны, что предотвращает дальнейшее трещинообразование, снижает уровень внутренних напряжений.

Пористость нежелательна для любых конструкционных материалов,

поскольку приводит к возникновению локальных концентраторов напряжений, снижающих прочность материала при нагружении. Зависимость пористости от природы и количества модифицирующей добавки представлена на рис. 23.



Рис. 23 . Зависимость открытой пористости связующих на основе ЭД-20 от количества и природы наномодификатора

Как видно из рис. 23, добавки наномодификатора приводят к уменьшению пористости, что вероятно связано с образованием менее дефектной сетки, повышению адгезии между связующим и волокном. Повышение пористости, по-видимому, связано с образованием агломератов за счет высокой удельной поверхности наномодификатора и образованию дефектов.

В отверждённых системах адсорбция влаги может осуществляться за счёт диффузии в связующее, заполнении трещин и пустот. Механизм изменения свойств, обусловленные сорбцией влаги, связан с двумя основными процессами: потерями прочности и жесткости вследствие пластификации матрицы водой в объеме и потерями из-за микро- и макро-растрескивания матрицы. Установлено, что использование модифицирующих добавок приводит к снижению водопоглощения, что, вероятно, связано с образованием менее дефектных структур, повышением плотности сетки и снижением пористости материалов. Данные представлены на рис. 24.

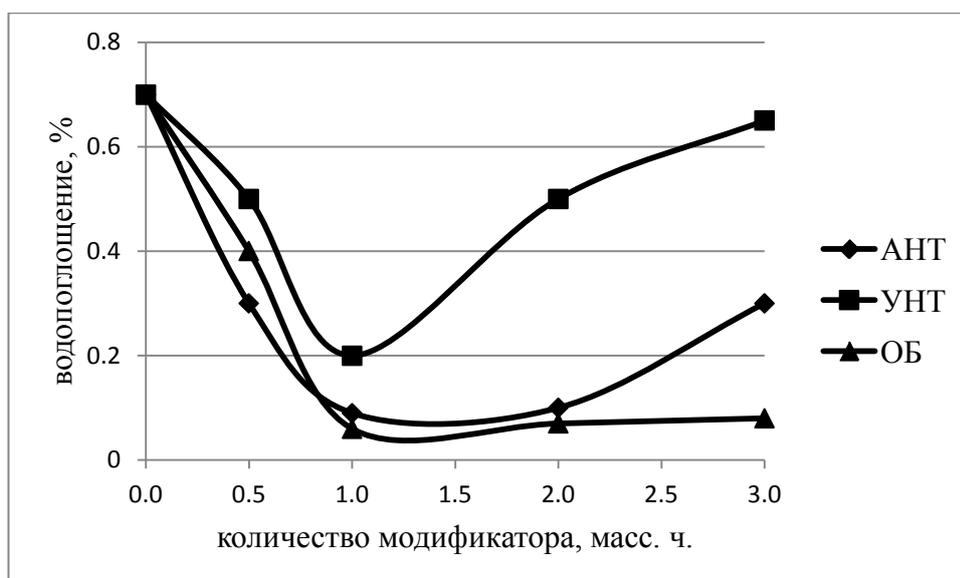


Рис. 24. Зависимость водопоглощения связующих на основе ЭД-20 от количества и природы наномодификатора

Все компоненты солнечного излучения в той или иной мере оказывают вредное воздействие на композиционные материалы. В наиболее сильной степени деструкция происходит под действием ультрафиолетовой части спектра. Энергия ультрафиолетовой радиации достаточна для того, чтобы разрушить межатомные связи. Это воздействие на макромолекулы способствует термической окислительной деструкции, что приводит к понижению всех механических свойств материала. Изучено влияние модифицирующих добавок на прочность при изгибе после воздействия УФ-излучения в течение 72 часов. Данные представлены в таблице 16.

Таблица 16. Влияние УФ-излучения на свойства связующих на основе ЭД-20

Параметры	Модификатор			
	без модификатора	АНТ	УНТ	ОБ
$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа (до УФ-облучения)	30	48	38	33
$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа (после УФ-облучения)	22	43	35	31

облучения)				
Сохранение свойств, %	72	90	92	94

Показано, что использование модифицирующих добавок оказывает положительное влияние на механические свойства связующих при воздействии УФ-излучения.

Термостойкость отвержденных связующих определяется ковалентными связями в сетчатом полимере и возрастает с увеличением частоты узлов полимерной сетки. На рис. 25 представлена зависимость потери массы образцов (ΔG) при выдержки их при температуре 150 °С в течение 6 часов от количества и природы модифицирующей добавки. Показано, что при использовании модифицирующих добавок наблюдается снижение потери массы вследствие улетучивания продуктов, образующихся в результате термоокислительной деструкции, по сравнению с немодифицированной системой.

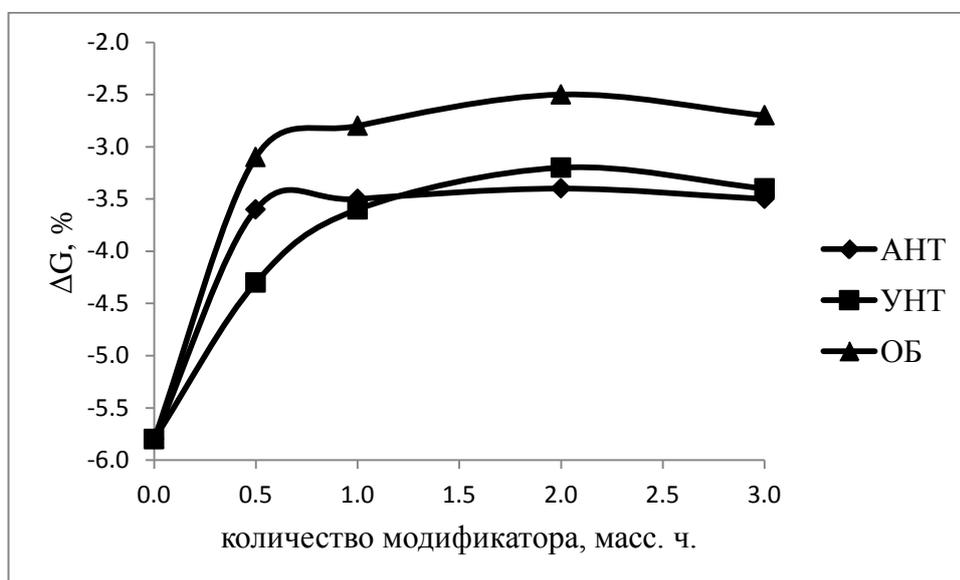


Рис. 25 . Зависимость потери массы образцов связующих на основе ЭД-20 от количества и природы наномодификатора (Т=150 °С, 6 часов)

В работе изучено влияние применения наномодификаторов на свойства эпоксидных связующих холодного отверждения. В таблице 17 представлены

свойства исследуемых систем.

Таблица 17. Свойства материалов на основе модифицированных
эпоксидных олигомеров

Показатели	Модификатор			
	исходный	ОБ (1 м.ч.)	АНТ (1 м.ч.)	УНТ (1 м.ч.)
время жизнеспособности, мин	65	60	35	60
T_c , °C	56	68	73	50
$\sigma_{изг}$, МПа	30	33	48	30
$\sigma_{сж}$, МПа	73	70	68	65
A , кгс/см ²	15	17	14	14
$\sigma_{адг}$, МПа	10,2	11,8	9,0	9,2
водопоглощение, %	0,7	0,06	0,09	0,2
открытая пористость, %	1,3	0,6	0,8	0,9

Таким образом в результате проведенных исследований установлено, что используемые наномодификаторы, не значительно влияя на физико-механические свойства материала, позволяют повысить долговременные характеристики за счёт изменения структуры материала, снижения дефектов и внутренних напряжений.

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. Под термином «жизнеспособность» понимается длительность сохранения агрегатного состояния полимерной композиции, удобного для её использования после того, как эпоксидная смола смешана с отвердителем. Известны физические и химические способы повышения жизнеспособности эпоксидных композиций и препрегов на их основе.

Основная масса химических способов связана с применением в эпоксидных системах отвердителей с низкой реакционной способностью, латентных отвердителей и отверждающих систем.

Значительно реже используются физические методы регулирования жизнеспособности, причём основными из них являются методы, исключающие возможности контакта эпоксидного олигомера и отвердителя до их использования.

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 дициандиамид, 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 композиционного материала на основе тканей из стекловолокна. Цель этого этапа работы: Разработка модифицированной отверждающей системы, обеспечивающей получение высокопрочного эпоксидного связующего со средней температурой отверждения (не выше $\sim 95^{\circ}\text{C}$) и длительной жизнеспособностью, для создания промышленного производства легкого ($\gamma = 1,1\text{г/см}^3$) 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.

Вместе с тем, при использовании эпоксидных олигомеров возникают большие трудности и имеют место серьезные недостатки, связанные с исключительно сложным физико-химическим процессом формирования конечных структур с необходимыми и заданными свойствами, высоким экзотермическим эффектом реакций, что приводит к самопроизвольному повышению температуры при отверждении и переработке; низкой жизнеспособности и нестабильности технологических свойств системы; неравномерностью отверждения в присутствии армирующих наполнителей; разбросом технологических свойств исходных реакционно-способных олигомеров.

Недостатки приводят к тому, что большие трудности вызывает направленное регулирование структуры и свойств систем на основе эпоксидных олигомеров в процессе отверждения и создание композиционных материалов с заданным комплексом свойств.

В связи с этим, задачей исследования была разработка способов регулирования физико-химических превращений эпоксисодержащих олигомеров и создание на их основе армированных материалов с улучшенными прочностными и технологическими свойствами.

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

Областями применения разработанных связующих являются: производители композиционных материалов для авиа-, судо-, машиностроения и оборонной техники.

Отвердители для эпоксидных смол должны обладать низкой вязкостью и обеспечивать заданную жизнеспособность препрегов. К числу низковязких отвердителей относятся ацетоновые растворы анилиноформальдегидных олигомеров, отверждение которых проводят при повышенных температурах.

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

Установлено, что использование JEFFAMINE D-230, JEFFAMINE D-400 в качестве отвердителей в системах ЭД-20 + JEFFAMINE нецелесообразно для препрегов со временем жизни не менее 20 суток, так как отверждение связующего происходит через сутки (связующее переходит в стеклообразное состояние). Степень отверждения связующего - 85 - 87 %. При использовании в качестве отвердителя ДДМ (предварительно растворённого в ацетоне)

отверждение связующего происходит через 2-е суток, степень отверждения - 83 %. Полученные данные представлены в таблице 18.

Таблица 18. Свойства связующих на основе ЭД-20

Состав	Время отверждения	Степень отверждения
1. ЭД-20 + JEFFAMINE D-400	1 сутки	87 %
2. ЭД-20 + JEFFAMINE D-230	1 суток	85 %
3. ЭД-20 + ДДМ (раствор в ацетоне)	2 суток	83 %

Поставленные цели по созданию армированных материалов на основе эпоксисодержащих связующих достигали выбором отверждающих систем и модифицирующих добавок.

Необходимо отметить, что количество и природа отверждающей системы определяют полноту отверждения и свойства связующего. Во многих случаях не соблюдалось стехиометрическое соотношение компонентов, поэтому требовался подбор количества отвердителя. Физико-механические свойства связующих со временем жизни не менее 21 сутки представлены в таблице 19.

Таблица 19. Свойства связующих со временем жизни не менее 21 сутки

Состав	$\sigma_{сж.}$, МПа	$\sigma_{изг.}$, МПа
4. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (30 м.ч.) + ТЭА (3 м.ч.)	90	60
5. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (30 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	95	50
6. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	90	50
7. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (50 м.ч.)	96	58
8. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в	92	50

ДЭГ-1 (150 м.ч.)		
9. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	95	57
10. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	95	50

На основе связующих 4-10 были получены препеги и определены содержание летучих после сушки препрега при $T = 80$ °С и содержание связующего в пропитанной ткани, %. Результаты представлены в таблице 20.

Таблица 20. Свойства препрегов на основе разработанных связующих

Состав связующего	содержание связующего в пропитанной ткани, %.	содержание летучих после сушки препрега, %
4. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (30 м.ч.) + ТЭА (3 м.ч.)	36,3	4,0
5. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (30 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	40,1	3,5
6. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	42,2	3,2
7. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (50 м.ч.)	38,5	4,2
8. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (150 м.ч.)	40,8	3,8
9. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	40,8	3,7
10. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)	36,3	3,5

Для препрегов 4-10 были определены содержание растворимой части смолы и летучих в процессе хранения в запаенном полиэтиленовом пакете при температуре 4 °С. Данные представлены на рис. 26-27.

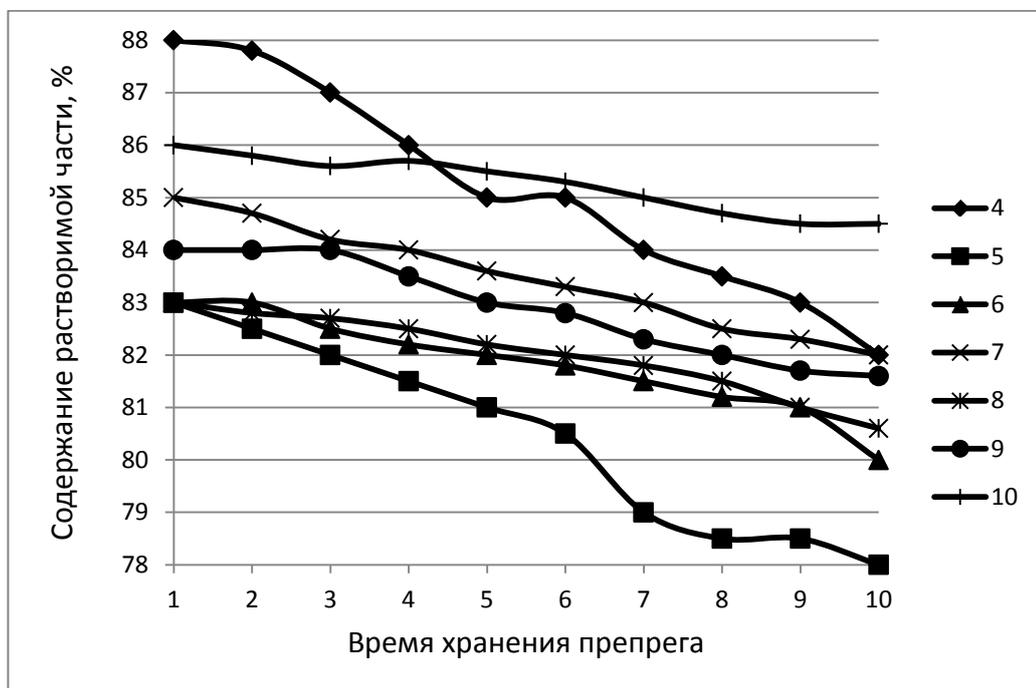


Рис. 26. Изменение содержания растворимой части в препреге при хранении

4. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (30 м.ч.) + ТЭА (3 м.ч.)
5. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (30 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
6. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
7. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (50 м.ч.)
8. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (150 м.ч.)
9. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
10. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)

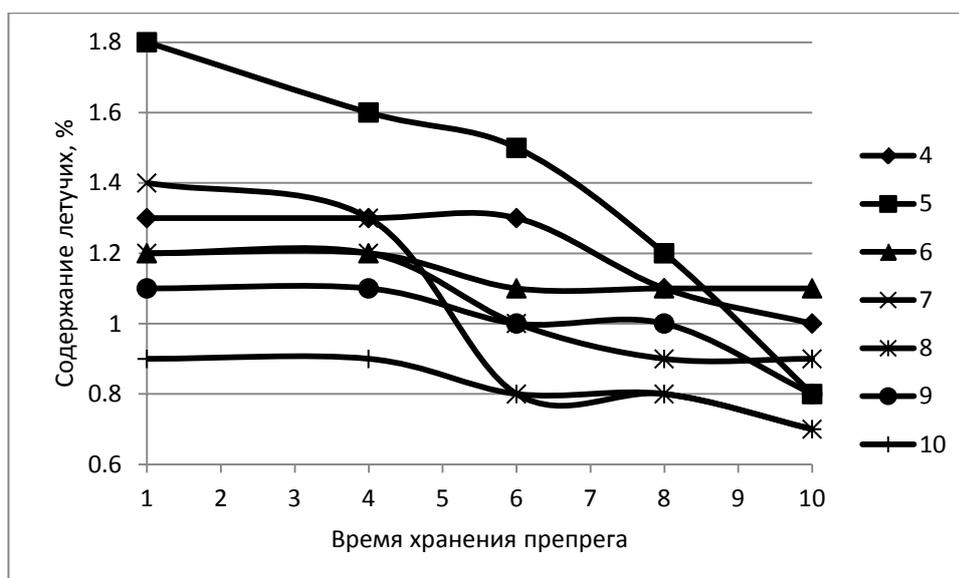


Рис. 27. Изменение содержания летучих в препреге при хранении

4. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (30 м.ч.) + ТЭА (3 м.ч.)
5. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (30 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
6. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
7. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (50 м.ч.)
8. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (150 м.ч.)
9. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
10. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)

Таким образом, установлено:

1. По уровню содержания летучих и растворимой части в препреге удовлетворяют следующие связующие:

4. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (30 м.ч.) + ТЭА (3 м.ч.)
5. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (30 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
6. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
7. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (50 м.ч.)

8. ЭД-20 (100 м.ч.) + раствор 10 % УП-0628 в ДЭГ-1 (150 м.ч.)
9. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ДЭГ-1 (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.)
10. ЭД-20 (100 м.ч.) + СФ-340А (50 м.ч.) + ФГЭ (15 м.ч.) + ТГМ-3 (15 м.ч.) + УП-606/2 (1 м.ч.).

2. Используемые отвердители и модификаторы за исключением СФ-340А и УП-0628 – жидкости хорошо совместимые со связующим. СФ-340А – твердое вещество, хорошо растворимое в ацетоне и используемых модификаторах. УП-0628 – твердое вещество, хорошо растворимое в используемых модификаторах.

3. Для используемых связующих $\sigma_{сж.} = 90 - 95$ МПа, $\sigma_{изг.} = 60-50$ МПа.

4. Для выбора оптимального состава необходима оценка адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз и физико-механических свойств препрега.

5. Установлено, что ДДМ, JEFFAMINE D-400 и JEFFAMINE D-230 нецелесообразно использовать из-за высокой реакционной способности и малого времени жизни связующих на их основе.

На следующем этапе работы в качестве основного компонента при разработке связующих для армированных материалов использовали эпоксиуретановый олигомер, поскольку он обладает низкой вязкостью, узким пределом содержания эпоксидных групп, стабильностью физико-химических свойств. Работу проводили с целью снижения температуры отверждения связующих с 95 до 90 °С.

В качестве эпоксиуретановых олигомеров были использованы продукты модификации ЭД-20 циклокарбонатом (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.

Соотношение компонентов в модификаторе (М):

1. СФ-340А – 100 м.ч.;
2. ФГЭ – 100 м.ч.;
3. ДЭГ-1 – 60 м.ч.
4. ПК – 10 м.ч.
5. Лапролат 301 – 10 м.ч.

Для снижения температуры отверждения использовали ускорители (ТЭА, 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 работе исследовали следующие системы:

1. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + ТЭА (2 м.ч. на 100 м.ч. ЭД-20).
2. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП - 0628 (2 м.ч. на 100 м.ч. ЭД-20).
3. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП- 606/2 (2 м.ч. на 100 м.ч. ЭД-20).
4. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + алюминийоксидные нанотрубки (1м.ч. на 100 м.ч. ЭД-20).

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

Установлено, что использование триэтаноламина (ТЭА) нецелесообразно для разработанных отвердителей, так как степень отверждения при 90 °С связующих на основе ТЭА-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 отверждающей 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 21.

Таблица 21. Свойства связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя

Состав	$\sigma_{сж.}$, МПа	$\sigma_{изг.}$, МПа
2. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП-0628	95	72
3. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП-606/2	83	68
4. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + алюминийоксидные нанотрубки	85	67

На рис. 28 представлены термомеханические кривые связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя при добавлении алюминийоксидных нанотрубок.

Как видно из рис. 28, при использовании алюминийоксидных нанотрубок наблюдается значительное повышение температуры стеклования (от 131 °С до 155 °С), снижение деформации и повышение плотности сшивки (табл. 22).

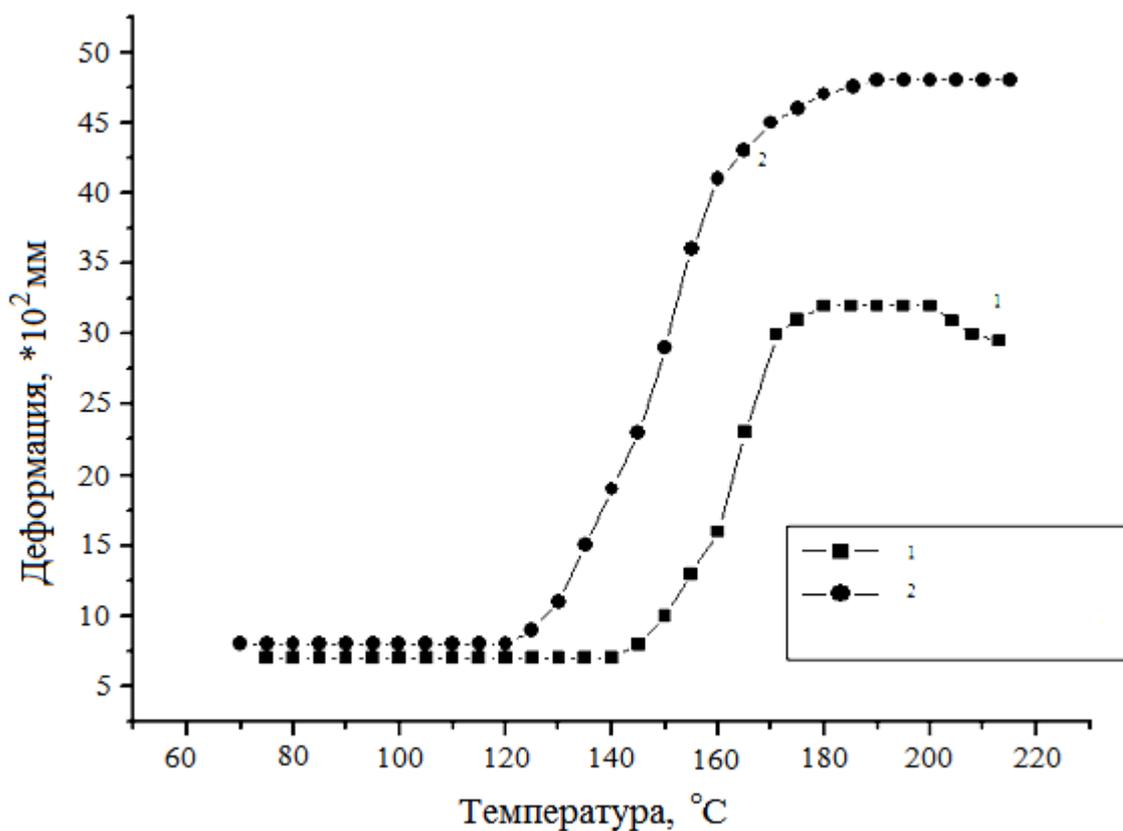


Рис. 28. Термомеханические кривые связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя

1- ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + алюминийоксидные нанотрубки;

2 - ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП-0628.

На основе данных термомеханических исследований были рассчитаны параметры сетчатой структуры (M_c , N_c), которые совпадают со значениями, полученными методом равновесного набухания (M_c^* , N_c^*).

Таблица 22. Параметры сетки связующих на основе ЭД-20 с использованием азотосодержащего отвердителя

Состав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$M_c,$ г/моль	$N_c, *10^3$ моль/см ³	$M^*_c,$ г/моль	$N^*_c, *10^3$ моль/см ³
ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + алюминийоксидные нанотрубки	155	255	4,68	320	3,8
ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП -0628	131	464	2,48	480	2,2

На основе связующих 2-4 были получены препреги и определены содержание летучих и содержание связующего в пропитанной ткани. Результаты представлены в таблице 23.

Таблица 23. Свойства препрегов на основе разработанных связующих

Состав связующего	содержание связующего в пропитанной ткани, %.	содержание летучих после сушки препрега, %
2. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП-0628	24,1	3,5
3. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + УП-606/2	20,2	3,2
4. ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + алюминийоксидные нанотрубки	22,5	4,2

Свойства разработанного связующего ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + алюминийоксидные нанотрубки представлены в таблице 24.

Таблица 24. Основные характеристики разработанного связующего ЭД-20 + М (соотношение ЭД-20 : СФ-340А = 100 м.ч.: 50 м.ч.) + алюминийоксидные нанотрубки 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, σ , (стеклопластик на основе стеклоткани Т-41-76)	370
Удельная прочность при сдвиге, $\tau_{сдв.}$, (стеклопластик на основе стеклоткани Т-41-76)	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 проведенных исследований показано, что уретаноспирты представляют практический интерес для синтеза уретансодержащих полимеров.

В работе показано, что наиболее перспективным модификатором эпоксидных смол, обеспечивающим высокие физико-механические свойства, является пропиленкарбонат. Этот эффект проявляется благодаря его возможности образовывать уретановые связи с амино-группами отвердителя по аналогии с безизоцианатным способом получения уретановых олигомеров.

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.

Литература

1. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Аркадия пресс Лтд, Тель-Авив, 1995. 370 с.
2. Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер М. К., Кучер Р. В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев. Наукова думка, 1990. 198 с.
3. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 230 с.
4. Edward M. Petrie. Epoxy Adhesive Formulations. McGRAW-HILL, 2006. 536 p.
5. Благоднравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970. 248 с.
6. Клеящие материалы. Справочник. / А. П. Петрова М.: Каучук и резина, 2002. 196 с.
7. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
8. Амирова Л. М. Ганиев М. М., Амиров Р. Р. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров: учеб. пособие (гриф УМО). Казань: ЗАО "Новое знание", 2002. - 167 с.
9. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 416 с.
10. Воронков А. Г. Ярцев В. П. Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций : учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. 92 с.
11. Соколова Ю. А., Готлиб Е. М. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве. М.: Стройиздат, 1990. 176 с.
12. Зеленский Э. С., Куперман А. М., Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Берлин А. А. Армированные пластики - современные конструкционные материалы // Российский химический журнал. 2001. Т. XIV.

№ 2. С. 56-74.

13. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.

14. Строганов В. Ф. Молекулярная подвижность в эпоксидных олигомер-полимерных системах. Черноголовка: ИХФ, 1997. 34 с.

15. Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. М.: Химия, 1971. 256 с.

16. Ричардсон М. Промышленные композиционные материалы. М.: Химия, 1980-472 с.

17. До Динь Чунг Материалы функционального назначения с улучшенными свойствами на основе модифицированных эпоксидных олигомеров: дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. 128 с.

18. Фам Тхуан Куанг Материалы на основе эпоксидных олигомеров с повышенными эксплуатационными свойствами: дис. ... канд. техн. наук. М., 2013. 129 с.

19. Готлиб Е. М., Аверьянова Ю. А. Свойства модифицированных эпоксидных клеев // Пластические массы. 1998. №4. с. 35-36.

20. Кочнова З. А., Жаворонюк Е. С., Чалых А. Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО «Пэйнт-Медия», 2006. 200 с.

21. Бобылев В. А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. 2006. № 4. С. 20-24.

22. Еселев А. Д., Бобылев В. А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 4. С. 2-8.

23. Липатова Ю. С. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. 384 с.

24. May C., Tanaka Y., Dekker M. Epoxy Resins. Chemistry and Technology, 1973. 801 с.

25. Катаева В. М., Попова В. А., Сажина Б. И. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1975. 568 с.

26. Васильева В. В., Тарнопольский Ю. М. Композиционные материалы. М.: Машиностроение, 1990. 512 с.
27. Альперин В. Н., Корольков Н. В., Мотавкин А.В. Конструкционные стеклопластики. М.: Химия, 1979. 360 с.
28. Кардашов Д. А. Эпоксидные клеи. М.: Химия, 1973. 192 с.
29. Способ получения отвердителей эпоксидных смол холодного отверждения: пат. 2207349 РФ. № 2001100283/04.
30. Преимущества отвердителя ЭТАЛ-45 перед отвердителем ПЭПА — полиэтиленполиамины [Электронный ресурс] // Официальный сайт ЗАО ЭНПЦ ЭПИТАЛ: [сайт]. URL: <http://www.epital.ru/hardeneres/etal45m-pepa.html>.
31. Композиция для теплопроводного клеевого состава: пат. 2276169 РФ, заявл. 09.08.2004; опубл. 10.05.2006.
32. До Динь Чунг, Хоанг Тхе Ву, Осипчик В. С., Смотрова С. А., Горбунова И. Ю. Изучение влияния отвердителя на свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 // Пластические массы. 2010. № 10. С. 53-55.
33. Клеевая композиция: пат. 2372368 РФ. № 2008120434/04; заявл. 22.05.2008; опубл. 10.11.2009.
34. Войтович В. А. Клеи и герметики, применяемые в производстве строительных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2004. № 5. С. 34-37.
35. Эпоксидные смолы и материалы на их основе: Каталог: Черкассы: Изд-во НИИТЭХИМ, 1981. С. 40-49.
36. Уретансодержащие простые полиэфиры с концевыми первичными аминогруппами в качестве отвердителей эпоксидиановых смол и эпоксидная композиция на их основе (варианты): пат. 2084467 РФ, № 92007666/04; заявл. 20.10.1992; опубл. 20.07.1997.
37. Еселев А. Д., Гаричева О. Н., Бобылев В. А. Эпоксидные пленкообразователи для полимерных покрытий полов. [Электронный ресурс] // Химэкс Лимитед: [сайт]. 29.07.2010. URL:

http://www.chimexltd.com/content/data/store/images/f_603_48895_1.pdf.

38. Терморезактивные склеивающие полимерные композиции, их получение и использование в качестве материалов для покрытий: пат. 2220166 РФ, № 2000126745/04; заявл. 23.03.1999; опубл. 2003.

39. Водорастворимая эпоксидная композиция: пат. 2365608 РФ, № 2007137472/04; заявл. 11.10.2007; опубл. 2009.

40. Полимерная композиция: пат. 2507227 РФ. заявл. 03.08.2011; опубл. 20.02.2014.

41. Загидуллин А. И., Ефремова А. А., Гарипов Р. М., Дебердеев Р. Я. Влияние реакционноспособных модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Вестник КГТУ. 2003. № 1. С. 313-319.

42. Антипова Е.А., Короткова Н.П., Лебедев В.С. Современные полиуретановые, эпоксидные, ПУ-акрилатные и эпоксиакрилатные связующие для промышленных ЛКМ производства ООО «НПП «Макромер» // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 9, С. 14-21.

43. Гурман И. М., Гриневская Л. А., Гринева Н. С., Храмова Т. С., Фрейдин А. С., Шолохова А. Б., Брамман Г. С, Акутин М. С, Шабадаш А. И., Слоним И. Я. Исследование пластификации эпоксидно-диановых полимеров алкилфталатами // Высокомолекулярные соединения. 1972. 14. № 8А. с. 1803-1807.

44. Модеев С. А., Ладинин М. Е., Курбатов В. Г. Влияние активных разбавителей на свойства ненаполненных эпоксидных композиций. Шестидесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Ярославль. 2013.

45. Осипчик В. С., Смотрова С. А., Томильчик А. Я. Исследование свойств модифицированных эпоксисодержащих олигомеров // Пластические массы. 2011. №2. с. 4-7.

46. Джаванян Э. А. Влияние разбавителей на физико-механические

свойства эпоксидных связующих и композитов на их основе // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. 36 А. №8. С. 1349-1352.

47. Potapochkina I. I., Korotkova N. P., Loginova S. E., and Lebedev V. S. Epoxy and Polyurethane Adhesive Materials of Elad, Aquapol, and Acrolat Brands and Their Components // Glues and Sealing Materials. 2011. Vol. 4. No. 1. P. 45–49.

48. Potapochkina I. I., Korotkova N. P., Tarasov V. N., and Lebedev V. S. Modifying Agents for Epoxy Resins Produced by NPP Makromer // Polymer Science. 2007. Vol. 49. No. 1. P. 37–41.

49. Фам К. Т. Материалы на основе эпоксидных олигомеров с повышенными эксплуатационными свойствами: дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук / Фам Куанг Тхуан: 02.10.13. М. 2013. 129 с.

50. Полимерная композиция: пат. 2277561 РФ. заявл. 14.04.2005; опубл. 10.06.2006.

51. Полимерная композиция: пат. 2292369 РФ. заявл. 14.04.2005; опубл. 27.01.2007.

52. Зарубина А. Ю., Кожевников В. С., Симонов-Емельянов И. Д. Влияние активного разбавителя на реологические свойства эпоксидных связующих для теплостойких армированных пластиков // Материалы XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012». Тула, 2012. С.420.

53. Глицидиловые эфиры — активные разбавители эпоксидных смол [Электронный ресурс] // Макромер; [сайт]. URL: http://www.macromer.ru/catalog/Epoksi_smoli_i_sistemi/Glitsidilovie_efiri_aktivnie_razbaviteli_smol/Aktivnie_razbaviteli_marki_Laproksid/

54. Композиция для склеивания и покрытия: авторское свидетельство 1775453 РФ. № 4782750/05; заявл. 15.01.90; опубл. 15.11.92 Бюл. № 42.

55. Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Химия и технология пленкообразующих веществ. Минск: БГТУ. 2004. 423 с.

56. Михеев В. В. Неизоцианатные полиуретаны: монография. Казань:

КГТУ. 2011. 292 с.

57. Сорокин М.Ф., Шодэ Л. Г. Эпоксиретановые олигомеры для покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 1985. № 5. с.4-5.

58. Суменкова О. Д. Разработка композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера с регулируемыми эксплуатационными свойствами.: дис. ... канд. тех. наук. М., 2004. 170 с.

59. Зубарев П. А. Планирование оптимального соотношения компонентов в полиуретановой системе // Молодой ученый. 2014. № 6. С. 164-166.

60. Амиров Р. Р., Андрианова К. А., Амирова Л. М., Герасимов А. В. Механические и теплофизические свойства эпоксидных полимеров, модифицированных уретановыми каучуками [Электронный ресурс]. Интернет-конференция “Бутлеровские чтения”. URL: <http://butlerov.com/readings/> (поступила в редакцию 21 сентября 2012 г.).

61. Кадурина Т. И., Омельченко С. И., Строганов В. Ф. Эпоксиретановые системы. М.: НИИТЭХИМ. 1983. 28 с.

62. Лебедев В. С., Шульга Р. П., Раппопорт Л. Я. // Пластические массы. 1982. № 10. С. 41-42.

63. Строганов В. Ф., Савченко В. Н., Зайцев Ю. С. // Композиционные полимерные материалы. 1987. № 33. С. 41-47.

64. Кудрявцев Б.Б. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 7-8. С. 24-28.

65. Лапицкий В. А. Крицук А. А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. Киев: Наукова думка. 1986. 96 с.

66. Строганов И. В., Строганов В. Ф. Особенности структурообразования и свойства изоцианатных эпоксиретановых полимеров // Клеи. Герметики. Технологии, 2005, № 7. С. 12-17.

67. Способ получения эпоксиретановой смолы: пат. RU 2295544. РФ, № 2004131789/04; заявл. 02.11.2004; опубл. 20.03.2007 Бюл. № 8.

68. Полимерная композиция: пат. 2295550 РФ, заявл. 2004132069/04,

03.11.2004; опублик. 20.03.2007, Бюл. № 8.

69. Эпоксидная композиция для покрытия: пат. 2360938 РФ, заявл. 2007136850/04, 04.10.2007; опублик. 10.07.2009, Бюл. №19.

70. Николаева Н. П. Композиции на основе эпоксидиановых смол и изоцианатов. Всероссийский молодежный научный семинар «Наука и инновации – 2010». Йошкар-Ола. 2010. С. 171-172.

71. Смирнов Ю. Н., Валуева Л. Ф., Лапицкий В. А. Отверждение эпоксипуретановых олигомеров. Пластические массы. 1985. № 12. с.41-42.

72. Морев Ф. В., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Модифицирование эпоксидиановых смол полиизоцианатами. Труды БГТУ. 2012. № 4. Химия и технология органических веществ и биотехнология. С. 88-91.

73. Кириллов А. Н. Эпоксипуретановые связующие на основе блокированного изоцианата // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 4. С. 19-20.

74. Электроизоляционный лак: пат. 2111994 РФ, заявл. 26.12.95; опублик. 27.05.98, Бюл. № 6.

75. Способ получения твердых смазок для пары трения гребень колеса-рельс: пат. 2383585 РФ, заявл. 2008122640/02, 04.06.2008; опублик. 10.03.2010, Бюл. № 7.

76. Жарин Д. Е. Влияние полиизоцианата на физико-механические свойства эпоксидных композитов // Пластические массы. 2002. № 7. С. 38-41.

77. Stroganov V.F., Stroganov I.V. Structuralization and Properties of Nonisocyanate Epoxyurethane Polymers, Polymer Science. Ser. C. 2007. V. 49. № 3. P. 257-263.

78. Куценко Г. В., Ковтун В. Е., Зиновьев В. М. Модифицированные эпоксипуретановые клеевые композиции. 22-ой симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». М. 2011. Т.2. С. 5-8.

79. Кириллов А. Н., Гарипов Р. М., Дебердеев Р. Я. Влияние эпоксипуретановых модификаторов на свойства эпоксидных лаковых покрытий.

Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2002. Т. 1. С. 236-239.

80. Состав для защитного покрытия: пат. 2290421 РФ, № 2005124341/04; заявл. 01.08.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. № 36.

81. Состав для защитного покрытия: пат. 2394861 РФ, № 2008151401/04, заявл. 25.12.2005; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20.

82. Облегченный полимерный тампонажный состав для нефтяных и газовых скважин: пат. 2288250 РФ, заявл. 2005115407/03, 20.05.2005; опубл. 27.11.2006, Бюл. № 33.

83. Состав для покрытия по металлу: пат. 2345109 РФ. №2007128475/04; заявл. 24.07.2007; опубл. 27.01.2009 Бюл. № 3.

84. Мочалова Е. Н., Гарипов Р. М. Исследование влияния частоты пространственной сетки на физико-механические и адгезионные свойства модифицированных эпоксиминых композитов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. С. 205-210.

85. Углова Т. К., Новоселова С. Н., Татаринцева О. С., Ильясов С. Г. Компоновка рецептур высоконаполненных Полимерных композитов с заданными свойствами // Ползуновский вестник. 2010. № 4-1. С. 243-247.

86. Полимерная композиция для клеевых паст: пат. 2388780 РФ. № 2008121490/04; заявл. 27.05.2008; опубл. 10.05.2010.

87. Старостина И. А., Стоянов О. В., Гарипов Р. М., Кустовский В. Я. Влияние состава эпоксидной грунтовки на ее кислотно-основные и адгезионные свойства // Вестник Казанского технологического университета. 2006. №1. С. 140-145.

88. Эпоксидная композиция холодного отверждения: пат. RU 2479601 РФ, заявл. 02.03.12.; опубл. 20.04.2013.

89. Шодэ Л. Г., Сорокин М. Ф., Кузьмин А. И. Глицидиловые эфиры карбоновых кислот и их применение // Лакокрасочные материалы и их применение. 1982. № 4. С. 20-23.

90. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. М.

НИИТЭХИМ. 1984. 78 с.

91. Михеев В. В., Светлаков Н. В., Семенова Л. В. Самоотверждающиеся эпоксидно-уретановые олигомеры для покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 1987. № 3. С. 12-14.

92. Филипович А. Ю., Остапюк С. Н., Бусько Н. А., Грищенко В. К., Баранцова А. В., Особенности модификации эпоксидных полимеров олигоциклокарбонатом // Полимерный журнал. 2009. Т. 31, №3. С. 251-255.

93. Михеев В. В., Светлаков Н. В., Гарипов Р. М. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1981. № 5. С. 22-25.

94. Тростянская И. И. О некоторых путях синтеза уретановых полимеров с использованием реакции циклокарбонат - амин. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Л. ВНИИСК. 1977. 21 с.

95. Куценок Б. И. Емельянов Ю. В., Федорова В. А., Крейдлин Ю. Г. Эпоксидные композиции, модифицированные циклокарбонатными олигомерами // Лакокрасочные материалы и их применение. 1983. №1. С.4-5.

96. Строганов В. Ф., Савченко В. Н., Омельченко С. И. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. Сер. «Эпоксидные смолы и материалы на их основе». М. НИИТЭХИМ. 1984. 22 с.

97. Кобзева Т. И., Кочергин Ю. С., Зайцев Ю. С., Эль-Хасание З. С., Смирнова О. В., Сторожук И. П. Олигокарбонаты для модифицирования эпоксидных смол // Пластические массы. 1986. №1. С. 39-43.

98. Дебердеев Т. Р., Гарипов Р. М., Иржак Т. Ф., Иржак В. И., Дебердеев Р. Я. Критическая конверсия при «нестатической» поликонденсации. Доклады Академии Наук. 2003. Т. 393. № 2. С. 209-211.

99. Гарипов, Р. М. Формирование эластичных эпоксиаминных матриц при отверждении без подвода тепла. Текст.: дис.: док. хим. наук: 05.17.06: защищена 29.12.04: утв. 13.03.05 / Гарипов Руслан Мирсаетович. Казань. 2004. 427 с.

100. Дебердеев Т. Р., Гарипов Р. М., Сычова М. В., Улитин Н. В., Фомин А. А., Иржак В. И. Описание топологической структуры модифицированных

циклокарбонатом эпоксиаминных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 5. С. 112-118.

101. Stroganov V.F., Savchenko V.N., Kozlova V.N. Synthesis of ciklokarbonates based on glycidyl ethers // Plastic material, 1984, № 5. – P. 6-7.

102. Шаповалов Л. Д., Фиговский О. Л., Кудрявцев Б. Б. Неизоцианатные полиуретаны. Синтез и применение. Материалы II международной школы-конференции по химии и физико-химии олигомеров и полимеров на их основе. С. 232-236.

103. Дебердеев Т. Р., Горинов Р. М., Гарипова Л. Р. Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. 10. С. 59-61.

104. Строганов В. Ф., Савченко В. Н., Сидоренко Е. В. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань. КХТИ. 1985. С. 26-31.

105. Figovsky, O.; Shapovalov, L.; et al. Double liaison. 2002. No. 318, pp.61-64.

106. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R. Recent advances in the development of non-isocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates [Электронный ресурс] URL: www.pu-magazine.com

107. Burgel T., Fedtke M. Reations of Cyclic Carbonates with Amines: Model Studies for Curing Process. Polymer Bull. 1991. № 27, P. 171-177.

108. Dean C. Webster Cyclic carbonate functional polymers and their applications. Progress in Organic Coatings. 2003. № 47. P. 77-86.

109. Забалов М. В., Тигер Р. П., Берлин А. А. Механизм образования уретанов из циклокарбонатов и аминов: квантово-химическое исследование // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 3. С. 518.

110. Figovsky O. Improvinng the protective properties of nonmetallic corrosion-resistant materils and coating // Journal of Mendeleev Chemical Society. NY. USA. 1988. V. 33. № 3. P. 31-36.

111. Раппопорт Л. Я., Петров Г. Н., Тростянская И. И., Гаврилова О. П.

Полиуретановые эластомеры без применения диизоцианатов // Каучук и резина. 1981. № 1. С.25-28.

112. Фиговский О. Л. Повышение защитных свойств неметаллических коррозионностойких материалов и покрытий // Журнал Всесоюзного химического общества. 1988. Т. 33. № 3. С.271-276.

113. Multiple cyclic carbonate polymers: пат. 3072613 США; заявл. 20.08.1957.

114. Скрипинец А. В., Барабош Е. С., Саенко Н. В., Быков Р. А. Исследование процессов структурирования вибропоглощающих эпоксиуретановых композиций. VI Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химия и современные технологии». Тезисы докладов. 2013. Т. 2. С. 102-103.

115. Ященко Л. Н., Тодосийчук Т. Т., Запунная К. В., Кривченко Г. Н. Термические свойства модифицированных эпоксиуретанов // Полимерный журнал. 2007. Т. 29. № 4. С. 253-258.

116. Строганов, В.Ф. Эпоксиполиуретановые системы на основе циклокарбонатов. Республиканская конференция по ВМС. Тез. докл. Киев. 1984. С. 141-142.

117. Dean C. W., Allen L. C. Synthesis and applications of cyclic carbonate functional polymers in thermosetting coatings. Progress in Organic Coatings 40. 2000. P. 275–282.

118. Кузнецов А. А. Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии. Тез. докладов. М. 1988. С. 116.

119. Кириллов А. Н. Эпоксидные покрытия, модифицированные эпоксиуретановыми олигомерами: дисс. ... канд. техн. наук. Казань. 2003. 141 с.

120. Попов Ю. В., Кондратенко А. В. Адгезионно-прочностные характеристики вибропоглощающих полимерных эпоксиуретановых материалов // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве. Материалы X Международной научно-технической интернет-конференции.

Харьков. 2012. С. 59-60.

121. Лапицкий В. А. Улуханов А. Г. Новые модификаторы для высокопрочных эпоксидныхсвязующих: сб. материалов Ориентированные стеклопластики. М. Химия. 1978. С. 61-67.

122. Березовский А. И., Маладыка И. Г., Гвоздь В. М. Определение зависимости коэффициента всплчивания и прочностных характеристик вспученного слоя огнезащитных вибростойких покрытий для металлических конструкций при разном содержании наполнителей // Вестник ЧДТУ. 2013. № 1. С. 117-122.

123. Строганов В. Ф. Проблемы адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических субстратов //Известия КГАСУ. 2012. № 1. С. 118-127.

124. Полимерная композиция: пат. 2277549 Рос. Федерация. заявл. 14.04.05; опубл. 10.06.06.

125. Высокопрочная эпоксидная композиция и способ её получения: пат. 2363712 РФ. № 2007107894/04; заявл. 05.03.2007; опубл. 10.08.2009.

126. Method of synthesis of polaminofunctional hydroxyurethane oligomers and hybriде polymers formed therefrom: пат. EP 1070733 A1; заявл. 21.07.1999; опубл. 24.01.2001, Bull. 2001/04.

127. Композиция для покрытия на основе модифицированной эпоксидной смолы: пат. 2263126 РФ. № 2003127012/04; заявл. 05.09.2003; опубл. 27.01.2005.

128. Cyclocarbonate groups containing hydroxylamine oligomers from ерохусyclocarbonates: пат. 6407198 США. № 09/622960; заявл. 24.11.1999; опубл. 24.082002.

129. Клеевая композиция: пат. 2275405 РФ. №2005106713/04; заявл. 09.03.2005; опубл. 27.04.2006 Бюл. № 12.

130. Способ изготовления полимерного композиционного материала, преимущественно для бронепанели, полимерный композиционный материал, преимущественно для бронепанели и бронепанель из полимерного композиционного материала: пат. 2441760 РФ. № 2010144218/05; заявл.

28.10.2010; опубл. 10.02.2012 Бюл. № 4.

131. Hybrid nonisocyanate polyurethane network polymers and composites formed therefrom: пат. 6120905 США. № 09/094864; заявл. 15.06.1998; опубл. 19.09.2000.

132. Coatings, adhesives; reacting epoxy resin with aromatic diamine: пат. US6407198 B1 США. № US 09/622,960; заявл. 24.11.1999; опубл. 18.06.2002.

133. Both cyclocarbonate and epoxy groups are used to combine with the different diamine molecules by making use of the different reactivities of aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic amine groups: пат. US6218480 B1 США. № US 08/876,998 ; заявл. 16.06.1997; опубл. 17.01.2001.

134. The method of synthesis polyfunctional polycyclocarbonate oligomers and polymers formed therefrom: пат. EP1020457 A1. № EP19990100586; заявл. 14.01.1999; опубл. 19.07.2000.

135. Shelly Simchaemail, Ana Dotan, Samuel Kenigemail and Hanna Dodiukemail Characterization of Hybrid Epoxy Nanocomposites. *Nanomaterials* 2012, № 2(4), 348-365.

136. Y.-W. Mai, Z-Z Yu *Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. Gardners Books. 2006.

137. Nanocomposites based on polyurethane or polyurethane-epoxy hibrid resins prepared avoiding isocyanates: пат. US 2007/0135588 A1 США. № 10/567945; заявл. 13.08.2004; опубл. 14.06.2007.

138. Беяева Е. А., Полукеева Л. Г., Осипчик В. С. Свойства эпоксидных олигомеров, модифицированных наноматериалами углеродного и силикатного типов // *Успехи в химии и химической технологии*. Т. XXII. № 4 (84). С. 82-86.

139. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 237 с.

140. Осипов П.В. Разработка и регулирование свойств армированных материалов на основе эпоксидных олигомеров: дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. 157 с.

141. Пармонов Ю. М., Артемов В. Н., Клебанов М. С. К вопросу оценки плотности сшивки эпоксиполимеров по термомеханическим данным. - В книге «Реакционно-способные олигомеры, полимеры и материалы на их основе». М.: НПО «Пластик», Выпуск Ш, 1976, с. 81 - 86.
142. Гузман И. Я. Практикум по технологии керамики: Учеб. Пособие для вузов / И. Я. Гузман. - М., 2005. - 336 с.
143. Фролова Ю.Г. и Гродского А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия. - 1986. - 216 с
144. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974. 115 с.
145. Katzhendler J. Organic Carbonates. Part 14. Polar and Steric Effects of substituents influencing the Modes of Ring-opening of Highly-branched Ethylene and Trimethylene Carbonates by various Nucleophiles. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1972. Pt. 2. № 14. P. 2019-2025.
146. Delaby R. Action du carbonate d'ethylene sur l'hydrazine. Compt. rend. Acad. Sci. 1958. V. 246. № 24. P. 3353-3355.
147. Заявка Японии. Ароматические N-оксиалкиламины. Н. Окубо, И. Сихатра, Н. Китамура. № 81-86426, опубли. 5.02.81.
148. Golbins E. Synthese von N-arylzubstituierten Oxazolidonen-2. Chem. Ber. 1966. V. 99. № 1. P. 55-61.
149. Изучение реакционной способности циклокарбонатных групп в модифицированных эпоксисаминных композициях / Р.М. Гарипов [и др.]. Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 1. С. 61-64.
150. Morgan P. Carbon fibers and their composites / Published in 2005 by CRC Press.
151. Groff R.P. // J.Catal., 1983, V.79, № 2, P.259.
152. Lavalley J. C., Trouvert J., Lamette J. // J.Chim.-Phys., Phys.Chim.Biol., 1981, V.18, No 1, P.21.
153. Сироткин О.С., Женжурист И.А. // Изв.ВУЗов, Хим., Хим.-Технол.,

1982, T.25, № 11, C.1246.

154. Paukshtis D.A., Soltanov Yu.A. // Collect.Czech.Chem.Comm., 1982, V.47, № 8, P.2044.

155. Peri J.B., Hunnan R. // J.Phys.Chem., 1960, V.64, № 10, P.1526.

156. Peri J.B. // J-Phys.Chem., 1969, V.69, No 1, P.220.

Приложение

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
инновационной деятельности
РХТУ им. Д.И. Менделеева, проф.
Панфилов В.И.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО НПП «Полипласт» к.т.н.
Назаров А.



АКТ

об испытании композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО НПП «Полипласт» проведены работы по испытанию покрытий на основе модифицированного эпоксидного олигомера, рецептура которых разработана на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева (зав. кафедрой, проф. Осипчик В.С., аспирант Буй Дык Мань).

Разработанные материалы устойчивы к действию агрессивных сред при сохранении стабильных прочностных и адгезионных свойств.

Результаты испытаний:

Составы	$\sigma_{\text{адгезии}}$ к стальной подложке, МПа		Водопоглощение, %	Потеря массы образцов при воздействии $T=130^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч, %
	начальная	после выдержки в воде 20 суток		
ЭД20+ аддукт + глинозём (50 м.ч.)	9,8	7,6	0,64	5
ЭД20+ аддукт + глинозём (50 м.ч.) + АНТ	10,0	9,2	0,32	3

Разработанные материалы могут быть рекомендованы для применения в различных областях для защиты металлических поверхностей в условиях действия повышенной влажности и высоких температур.

Исполнитель: Главный технолог Тябенкова В.С.  «01» октября 2014 г.