

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Нгуен Ле Хоанг

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

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук,
профессор, В.С. Осипчик

Москва – 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1. Эпоксисоволачные смолы	8
1.2. Эпоксифенольные смолы	17
1.3. Отверждение эпоксидных смол аминами	28
1.4. Кремнийорганические смолы.....	39
1.5. Эпоксидные смолы, модифицированные полиорганосилоксанами.....	46
1.6. Наночастицы как наполнители эпоксидных материалов	52
1.6.1. Углеродные нанотрубки	53
1.6.2. Нановолокна и наночастицы оксида алюминия	54
1.6.3. Органобентонит	54
1.6.4. Волластонит	55
1.6.5. Стеклосферы	56
1.7. Выводы к литературному обзору	56
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	57
2.1. Объекты исследования	57
2.2. Методы исследования	68
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	77
3.1. Выбор отвердителя и изучение процесса отверждения эпоксиаминных композиций на основе эпоксифенольных смол различной функциональности .	77
3.1.1. Оптимизация содержания аминных отвердителей в составе эпоксиаминных композиций на основе ЭТФ	78
3.1.2. Оптимизация содержания аминных отвердителей в составе эпоксиаминных композиций на основе D.E.N. 431	84
3.1.3. Изучение процесса отверждения эпоксиаминных композиций методом ИК-спектроскопии.....	87

3.1.4. Изучение процесса отверждения эпоксиаминных композиций методом вискозиметрии	88
3.1.5. Выбор способа получения эпоксиаминных композиций	106
3.2. Физическая модификация эпоксифенольных композиций	115
3.2.1. Модификация смолы ЭТФ наночастицами различной природы	116
3.2.2. Модификация эпоксиаминных композиций гидроксилсодержащими полиорганосилоксанами	121
3.2.2.1. Изучение совместимости эпоксифенольных смол и полиорганосилоксанов	122
3.2.2.2. Оптимизация состава и изучение свойств эпоксисилоксановых композиций	126
3.3. Создание и изучение свойств композиционных материалов на основе разработанных эпоксисилоксановых композиций	162
ВЫВОДЫ	172
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	174
Приложения	189

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время, эпоксидные материалы – армированные пластики, клеи, заливочные и герметизирующие составы и антикоррозионные покрытия используются практически во всех областях промышленности: в строительстве, электронике, авиа-, корабле- и машиностроении, дизайне. Это объясняется возможностью получения на основе эпоксидных смол высокопрочных, химстойких материалов, имеющих малую усадку и обладающих хорошей адгезией к различным субстратам.

Однако, в ряде случаев, теплостойкость подобных материалов недостаточна. К тому же, присущая многим материалам на основе эпоксидных смол хрупкость ограничивает их использование в ответственных изделиях.

В связи с этим, несмотря на большой ассортимент эпоксидных материалов, потребность в создании новых композиций с улучшенными свойствами остается актуальной.

На сегодняшний день достигнуты определенные успехи в области создания и применения полимерных конструкционных связующих. Вместе с тем, применение конструкционных композиционных материалов ограничивается отсутствием эффективных связующих с комплексом необходимых технологических характеристик, отсутствием эффективных методов регулирования их структуры и свойств в процессе формирования густосетчатых полимеров, высокими внутренними напряжениями и низкими скоростями релаксации. Это приводит к тому, что в каждом случае разработка материалов проводится для конкретного узкого применения.

Создание эпоксикремнийорганических композиций – известный способ улучшения свойств обоих типов полимеров, направленный на устранение присущих им недостатков и придание новых свойств. Так, введение кремнийорганических соединений в эпоксидные композиции позволяет повысить

их тепло- и термостойкость, пластичность, гидрофобность и ряд других характеристик.

Изменяя соотношения компонентов, режим отверждения или применяя ультразвук для диспергирования, мы варьируем упругость, прочность, термостойкость, композиций, а также их диэлектрические и адгезионные свойства.

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

Работа проводилась в следующих направлениях:

- выбор отвердителя и изучение процесса отверждения эпоксиаминных композиций на основе эпоксифенольных смол различной функциональности;
- изучение влияния полиорганосилоксанов на процесс отверждения эпоксиаминных композиций;
- оптимизация состава и технологии приготовления эпоксисилоксановых композиций;
- определение физико-механических и эксплуатационных свойств эпоксисилоксановых композиций;
- получение композиционных материалов на основе разработанных эпоксисилоксановых композиций и изучение их свойств.

Научная новизна:

- проведено многостороннее исследование связующих на основе эпоксидных и кремнийорганических полифункциональных олигомеров и установлено, что свойства связующих определяются составом и строением эпоксидных олигомеров, а также природой органических групп в кремнийорганических соединениях, что, в конечном итоге, определяет свойства композиционных материалов на основе разработанных связующих.
- установлено, что скорость отверждения эпоксикремнийорганических связующих определяется сочетанием технологических параметров и условий

процесса образования сетчатых структур, а также возможностью одновременного протекания физического и химического структурирования.

- показано, что применение разработанной технологии, при условии использования компонентов в оптимальных соотношениях, приводит к получению связующих с заданными технологическими характеристиками (повышенными теплостойкостью и деформационно-прочностными свойствами), необходимыми для создания композиционных материалов с улучшенными, стабильными свойствами.

- установлены методы управления свойствами наполненных минеральным наполнителем композиционных материалов за счет введения комплексной системы, состоящей из стеклосфер и функционального кремнийорганического соединения, использование которой позволяет повысить адсорбционно-адгезионные и прочностные свойства композитов.

Теоретическая и практическая значимость.

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

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

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

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

Апробация работы. XI и XII Международные конгрессы молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2015» и «МКХТ-2016», Москва; XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», Москва, 2015 г.; Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов» Москва, 2015 г.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Эпоксисоволачные смолы

Эпоксисоволачные смолы являются продуктами конденсации новолачных фенолоформальдегидных смол с различной молекулярной массой и эпихлоргидрина, в результате которой образуются полифункциональные (содержащие более двух эпокси-групп в молекуле) эпоксидные соединения, которые обеспечивают, в условиях высокотемпературного отверждения, получение материалов с хорошей прочностью, тепло- и химической стойкостью [1].

Эпоксисоволачные смолы являются альтернативой эпоксидиановым смолам благодаря особенностям своего химического строения. В молекуле эпоксисоволачных смол сочетается высокая реакционная способность эпоксидных смол (за счет наличия эпокси-групп) с термостойкостью, характерной для фенолоформальдегидных, из которых состоит главная цепь эпоксисоволачных смол (рис. 1.1).

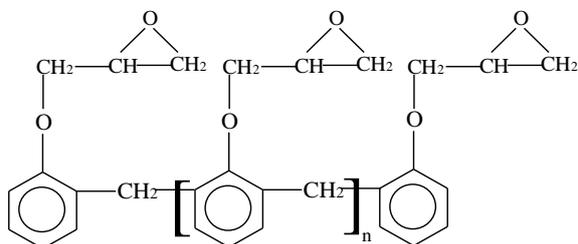


Рис. 1.1. Молекулярная структура эпоксисоволачных смол

(n - число повторяющихся блоков)

Особенностью эпоксисоволачных смол является их высокая функциональность. Среднее значение n составляет:

$$\text{D.E.R. 354} = 0,2$$

$$\text{D.E.N. 431} = 0,7$$

$$\text{D.E.N. 438} = 1,6$$

$$\text{D.E.N. 439} = 1,8$$

Следовательно, учитывая концевые эпоксидные группы, функциональность смолы D.E.N. 431 составляет 2,7, а смолы D.E.N. 438 - 3,8.

Подобная молекулярная структура позволяет получать плотно сшитые системы, основными преимуществами которых по сравнению с эпоксидиановыми смолами являются:

- высокая тепло- и термостойкость;
- сохранение хороших прочностных свойств в условиях высоких температур и повышенной влажности;
- минимальная усадка;
- хорошие адгезионные свойства при повышенных температурах;
- повышенная кислото- и щелочестойкость, а также устойчивость к действию растворителей;
- более высокая плотность.

Независимо от температуры плотность эпоксисовлачных смол превышает плотность эпоксидиановых (рис. 1.2). Это обусловлено большим количеством и, следовательно, повышенной концентрацией функциональных групп в композиции на основе эпоксисовлачных смол, обеспечивающих более высокую плотность сшивки и более высокую плотность и жесткость образующегося отвержденного продукта.

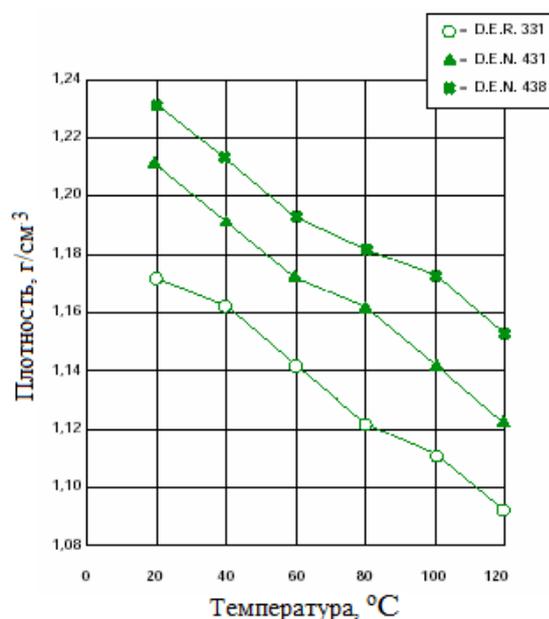


Рис. 1.2. Температурные зависимости плотности эпоксисмоляных смол D.E.N. 431, D.E.N. 438 и эпоксидиановой смолы D.E.R. 331

Эпоксисмоляные смолы ЭН-6 (ТУ2225-023-33452160-14) и УП-643, получаемые конденсацией эпихлоргидрина с новолачными смолами (СФ-0113 и СФ-0121 соответственно), имеют структуру, аналогичную смолам марки D.E.N. Эти смолы обладают высокой деформационной теплостойкостью, устойчивостью к длительному тепловому старению, стабильными прочностными характеристиками в отвержденном состоянии при эксплуатации в условиях повышенных температур. Основное назначение таких смол - покрытие по металлам, клеи и стеклопластики. При изготовлении лакокрасочных покрытий полиэпоксидные смолы модифицируют путём нагревания с моно- и диглицеридами высыхающих и полувсыхающих масел. При этом эпоксидные группы смолы взаимодействуют с гидроксильными группами глицеридов и образуются простые эфиры. Смола УП-643 - для использования в составе тепло- и химически стойких связующих для стеклопластиков, клеев, компаундов в электротехнической промышленности. Вместе с тем, композициям на основе УП-643 свойственна повышенная хрупкость [2].

Эпоксисоволачные смолы, такие как D.E.N. 431 и D.E.N. 438 используются при изготовлении препрегов, электротехнических изделий, в качестве покрытий, а также связующих для абразивов шлифовочных и полировочных дисков [3]. Эти смолы отличаются хорошей термостойкостью, химической стойкостью и высокой плотностью структурной сетки в отвержденном состоянии.

Несмотря на высокую вязкость некоторых эпоксисоволачных смол (например, смолы D.E.N. 439) их применение в виде растворов при создании армированных пластиков обеспечивает качественное вакуумное формование при невысокой липкости препрегов после удаления. На основе препрегов, изготовленных с применением смол марки D.E.N., получают слоистые материалы методом прессования.

Для улучшения свойств материалов на основе хлорсодержащих смол используют термостойкие эпоксисоволачные смолы, получая конструкционные слоистые материалы, применяемые при производстве печатных плат, а также в таких ответственных областях, как аэрокосмическая промышленность.

Другими областями применения эпоксисоволачных смол являются клеи, герметики, покрытия, отливки, пресс-порошки, полупроводники, эксплуатирующиеся в условиях повышенных температур и предназначенные для электротехники, строительства и других ответственных областей.

Одним из достоинств эпоксисоволачных смол является их высокая химическая стойкость, вследствие чего их применяют при производстве различных труб, емкостей, деталей насосов и другого оборудования, получаемых методом намотки. Из этих смол получают также противокоррозионные покрытия.

В табл. 1.1 приведены свойства некоторых новолачных эпоксидных смол компании The Dow Chemical Company.

Таблица 1.1. Свойства эпоксисмоляных смол марки производства The Dow Chemical Company

Свойство	D.E.R. 354LV²	D.E.R. 354	D.E.N. 431	D.E.N. 438	D.E.N. 438-MK75	D.E.N. 438-EK85	D.E.N. 438-A85	D.E.N. 439	D.E.N. 439-EK85
Эквивалентный вес эпоксиды (ЭВЭ)	160-170	158-175	172-179	176-181	176-181	176-181	176-181	191-210	191-210
Вязкость при 25°C, сП	2000-3000	3000-5500	-	-	200-600	600-1600	500-1200	-	4000-10000
Вязкость при 52°C, сП	-	-	1100-1700	22500-50000	-	-	-	15000-35000 ¹	-
Удельный вес при 4 °C	1,19	1,19	1,21	1,22	1,09	1,14	1,14	1,22	1,15
Точка размягчения по Меттлеру, °C	-	-	-	-	-	-	-	48-58	-
Температура вспышки (в закрытом тигле по Пенски-Мартену), °C	257	257	218	218	13	-9	-20	218	-9
Цвет по Гарднеру, макс.	3	4	3	2	2	2	2	3	3
Растворитель, масс. %	-	-	-	-	Метил-изобутил-кетон, 25±1	Метил-этил-кетон, 15±1	Ацетон	-	Метил-этил-кетон, 15±1
Плотность, кг/литр	1,19	1,19	1,21	1,22	1,10	1,14	1,14	1,22	1,15

¹ вязкость измерена при 71 °C

Некоторые эпоксипрозрачные смолы, например D.E.N. 438 и D.E.N. 439, имеют высокую вязкость при комнатной температуре. Вследствие этого их применение затруднительно в тех областях, где необходима низкая вязкость (например, при изготовлении препрегов). Снижения вязкости достигают несколькими способами:

1. Растворение в растворителях (обычно в метилэтилкетоне)

Этот способ может применяться на практике, в том случае, если использование растворителя допустимо и не приводит к снижению качества полуфабриката или готового изделия.

2. Использование разбавителей, пластификаторов или других смол с низкой вязкостью (например, смолы на основе диглицидиловых эфиров бисфенола А (D.E.R. 331, D.E.R. 383) или бисфенола F (D.E.R. 354).

Рис. 1.3 иллюстрирует существенное уменьшение вязкости, которого можно добиться при повышении содержания низковязких смол марки D.E.R. в смеси с эпоксипрозрачной смолой D.E.N. 438.

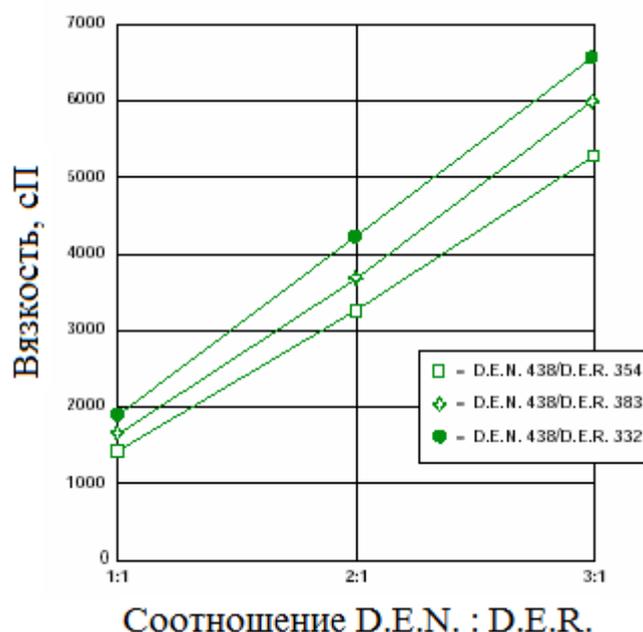


Рис. 1.3. Вязкость смесей неразбавленных смол при температуре 52 °C (вязкость смолы D.E.N. 448 - 23200 сП)

Из рисунка видно, что вязкость почти пропорционально снижается при изменении соотношения смол D.E.N. : D.E.N. от 1:3 до 1:1.

Следует отметить, что этот способ снижения вязкости не лишен недостатков: при смешивании эпоксиноволачных смол с разбавителями, пластификаторами или смолами, обладающими низкой вязкостью, происходит ухудшение эксплуатационных характеристик изделий при повышенных температурах и снижение их химстойкости.

3. Нагревание, способствующее уменьшению вязкости смол.

Этот способ не требует введения дополнительных компонентов в композицию и последующего удаления растворителя или побочных продуктов реакции. Применение нагревания для снижения вязкости смол позволяет уменьшить вязкость в разы (рис. 1.4).

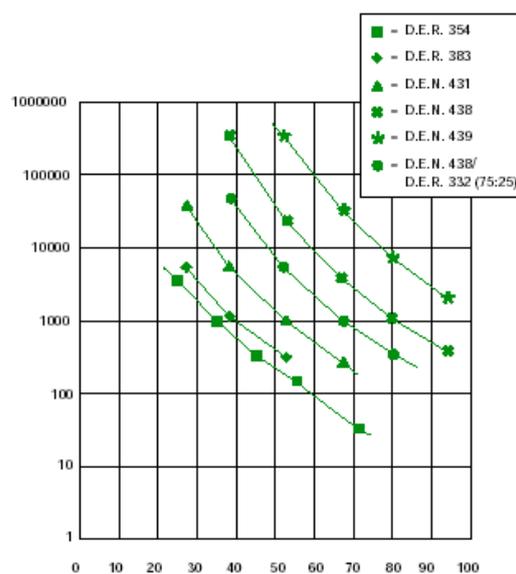


Рис. 1.4. Зависимость вязкости от температуры для неразбавленных смол

Даже при температурах 80-90 °С вязкость смол снижается настолько, что они становятся способны легко смешиваться с большинством отвердителей эпоксидных смол, в том числе находящихся в твердом агрегатном состоянии.

Известно, что направленно регулировать свойства эпоксидных смол можно путем введения модификаторов различной природы - реакционноспособных

(химическая модификация) или нереакционноспособных - смесевые композиции, которые, в частности, могут быть получены путем смешения между собой эпоксидных смол различного строения [4, 5].

Модификаторы, обычно используемые для изменения свойств эпоксидиановых смол, могут также применяться при работе с эпоксиноволачными смолами. С этой целью вводят полиэфиры, полиолы, фенольные и полисульфидные смолы, которые используются в эпоксиаминных клеевых композициях. Отдельного внимания заслуживают кремнийорганические соединения. Их возможно использовать для улучшения растекаемости и смачиваемости.

При изготовлении изделий на основе эпоксидных смол в состав композиций зачастую вводят наполнители. Цели их введения могут различаться.

Во многих случаях наполнители вводят для удешевления композиций. Другой целью может быть уменьшение усадки, особенно в тех случаях, когда важно сохранить размеры эпоксидного композита после отверждения. Например, в случае, если эпоксидный материал используется в качестве герметизатора.

Наполнение дисперсными металлами повышает теплопередачу, наполнители из мягких металлов (например, порошкообразного Al), улучшают обрабатываемость изделий. Наночастицы металлов приводят к улучшению прочностных характеристик композитов. Для повышения износостойкости композитов на основе эпоксиноволачных смол используют графит и MoS_2 .

При производстве конструкционных армированных пластиков на основе эпоксиноволачных смол используют наполнители из кевлара, углеродных и стеклянных волокон и тканей, а также их комбинации [6]. Перед совмещением наполнителя с эпоксидной композицией рекомендуется выдержать его при температурах 150-200 °С для удаления влаги, в присутствии которой снижаются механические и электрические свойства готовых изделий [7].

Как уже было сказано ранее, вследствие высокой вязкости смол марки D.E.N. перед введением наполнителя их необходимо нагревать до 75-100 °С. Если же в составе композиции присутствуют низковязкие модификаторы или разбавители, то наполнение можно осуществлять при более низких температурах. При этом следует помнить, что чрезмерное понижение вязкости может привести к стеканию связующего с поверхности волокнистых наполнителей, а также к излишнему отжиму связующего в процессе прессования. Эти факторы могут негативно сказаться на конечных свойствах армированных пластиков [5].

При выборе отвердителя для использования с новолачными эпоксидными смолами необходимо учитывать его воздействие на характеристики отвержденной смолы. Модифицированные амины, каталитические отвердители и некоторые ангидриды обеспечивают оптимальные характеристики при повышенной температуре. Кроме того, эпоксидные новолаки, отвержденные полиамидными отвердителями, или алифатическими полиаминами и их продуктами присоединения показывают улучшенные характеристики по сравнению с аналогичными системами, в которых используются эпоксидные смолы на основе бисфенола А. Однако эксплуатационные характеристики при повышенной температуре все равно ограничиваются характеристиками самого отвердителя.

Эпоксиноволачные смолы марки D.E.N. обеспечивают высокую тепло- и термостойкость отвержденных материалов.

На T_c отвержденных материалов на основе эпоксидных смол оказывает влияние целый ряд факторов:

- тип отвердителя и/или катализатора в составе композиции;
- соотношение между эпоксидной смолой и отверждающим агентом;
- температурно-временной режим отверждения;
- плотность сетчатых структур в отвержденной композиции.

В зависимости от марки эпоксиноволачной смолы температуры стеклования (T_c) композиций находятся в диапазоне 126-255 °С, что превышает соответствующие значения для эпоксидиановых смол. Более высокая деформационная теплостойкость эпоксиноволаков сочетается в них с большей термостойкостью и термостабильностью.

1.2. Эпоксифенольные смолы

Выше была охарактеризована структура, состав и свойства эпоксидных смол на основе бисфенола А. На практике применяются также эпоксидные смолы на основе других ди- и полифенолов. Речь идет о глицидиловых эфирах резорцина, бисфенола Р (4,4'-диоксидифенилметана): об эпоксиноволачных смолах и о других подобных веществах, которые широко применяются в составе промышленных эпоксидных композиций. Для примера в таблице 1.2 приведены названия, структурные формулы и физико-химические свойства пяти образцов таких смол [8].

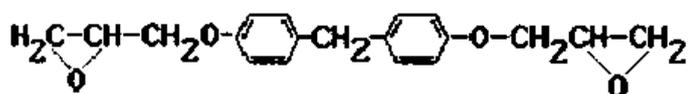
Что касается реакционной способности эпоксифенольных смол, то смолы этой группы можно отверждать всеми видами отвердителей подобно ЭСБА. Среди рассмотренных эпоксифенольных смол наиболее активным соединением является эпоксирезорциновая смола (ДЭР). Аминами эта смола отверждается значительно быстрее, чем эпоксидные смолы на основе бисфенола А. а ангидридными и другими кислотными отвердителями эпоксирезорциновая смола отверждается примерно с той же скоростью, что и ЭСБА. Диглицидиловый эфир бисфенола F столь же активен, как диглицидиловый эфир бисфенола А. Остальные олигомеры этой группы менее активны, чем ЭСБА и во многих случаях для получения полимеров с комплексом ценных свойств необходимо применять достаточно жесткие режимы отверждения. Иногда различия в активности эпоксифенольных и других эпоксидных смол столь значительны, что возникают проблемы при использовании их смесей. В таких случаях хорошие

результаты дает кинетическое решение задачи соотверждения, а также применение математических методов планирования экспериментов [8].

Санитарно-химические характеристики эпоксифенольных смол изучены значительно меньше, чем подобные свойства ЭСБА. Тем не менее, исходя из опыта работы с эпоксидами этой группы, можно утверждать, что по токсическим свойствам они весьма сходны с ЭСБА и при работе с эпоксифенольными смолами следует предпринимать такие же меры предосторожности как при использовании эпоксидных смол на основе бисфенола А. Хотелось бы отметить сильную кожно-раздражающую активность эпоксирезорциновой смолы. Однако, можно считать установленным, что сильным раздражителем является не сам диглицидиловый эфир резорцина, а летучие примеси, которые в значительных количествах содержатся в составе технических образцов ДЭР.

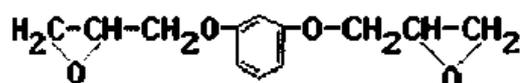
Названия, структурные формулы и физико-химические показатели эпоксидных смол на основе ди- и полифенолов.

Диглицидиловый эфир 4,4'-диоксидифенилметана (бисфенола F)



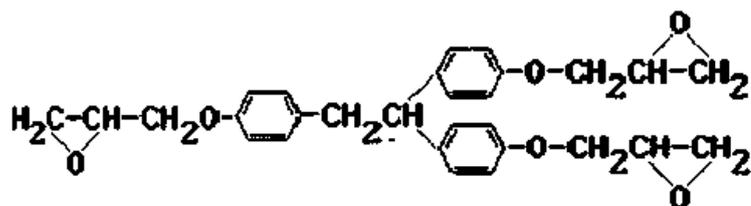
**ДГЭБФ, XD-7818
DOW Chem.Co.**

Диглицидиловый эфир резорцина (эпоксирезорциновая смола)



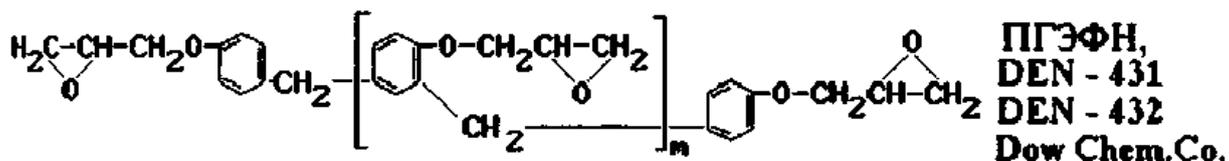
**ДЭР Araldite ERE -
1359 Ciba-Geigy AG.**

Триглицидиловый эфир 1,1,2 -трис (4-оксифенил)-этана резорцина (эпокситрифенольная смола).

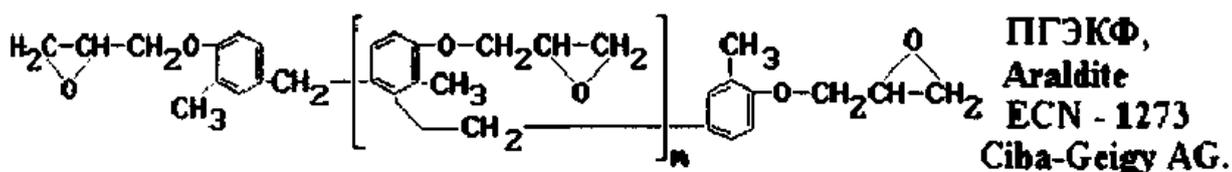


ЭТФ, Tactix - 742

Полиглицидиловый эфир фенолоформальдегидного новолака



Полиглицидиловый эфир крезолоформальдегидного новолака



Ассортимент эпоксифенольных смол не ограничен типичными структурами, показанными в таблице 1.2. В литературе описан ряд соединений и смол этой группы, обладающих своеобразными свойствами и реакционной способностью. позволяющих получать эпоксидные полимеры с ценным комплексом показателей. Для примера приведем формулы эпоксифенольных смол спироацетального типа (А и В). а также эпоксиноволачных смол ряда оксиарил-3,4-эпоксициклогексилметана (С и D).

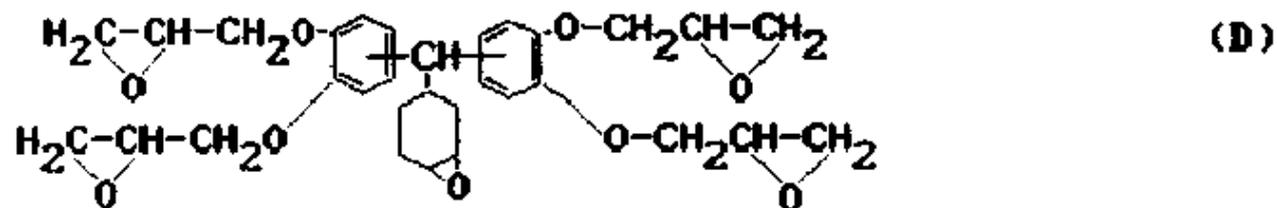
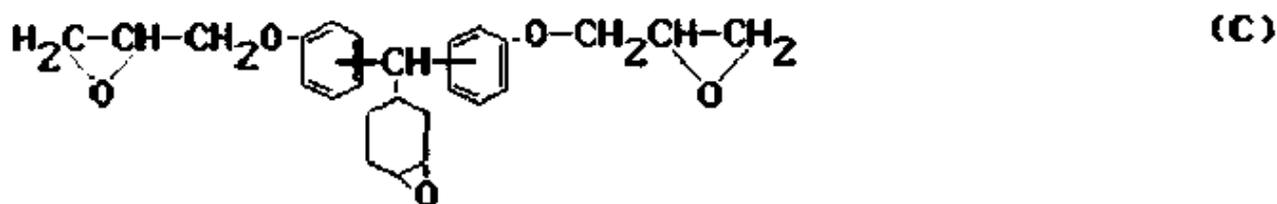
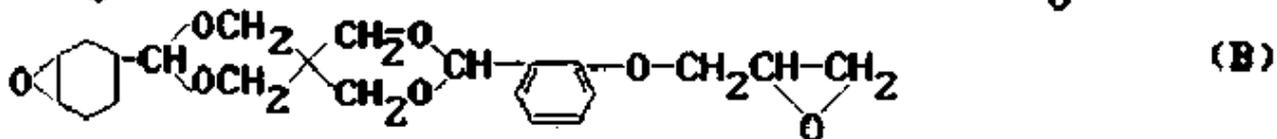
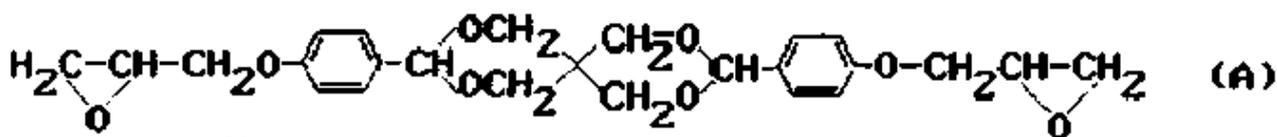


Таблица 1.2. Названия, структурные формулы и физико-химические показатели эпоксидных смол на основе ди- и полифенолов

	ДГЭБ	ДЭР	ЭТФ	ПГЭФН	ПГЭКН
Молекулярная масса, г/моль	312	222	474	960	1247
Массовая доля эпоксидных групп,	27,5	38,7	27,2	24,1	19,5
Плотность, г/см ³	1,172	1,122	1,184	1,205	1,186
Вязкость при 25 °С, Па·с	5-8	0,3-0,5	3-5	900*	73**
Поверхностное натяжение, мН/м	49,8	40,0	50,1	52,0	56,2
Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	2,19	2,22	2,17	2,16	2,27
Показатель преломления, n (D)	1,5619	1,5135	1,5626		

* При 52 °С.

** Температура размягчения, °С (Поверхностное натяжение и удельная теплоемкость эпоксидноволачной и эпоксикрезольной смол найдены методом экстраполяции.)

Эпоксифенольная смола (ЭТФ), синтезирована для технического использования в составе связующих для армированных пластиков, пропиточных и заливочных компаундов, клеев в электротехнической промышленности и авиастроении с повышенной теплостойкостью [9]. Смола отверждается ангидридами ди- и поликарбоновых кислот, аминами, фенолформальдегидными и анилиноформальдегидными смолами, отвердителями каталитического типа.

Смола ЭТФ, обладая невысокой молекулярной массой (350-700), при обычной температуре представляет собой вязкую жидкость, что особенно важно в технологии формования крупногабаритных изделий.

Обладая высоким содержанием эпоксидных групп (13-29 %), эта смола весьма реакционноспособна. Неотвержденная смола ЭТФ может быть переведена в неплавкое и нерастворимое состояние действием отверждающих агентов, таких как:

- ангидриды ди- и поликарбоновых кислот (малеиновым, фталевым, изо-

метилтетрагидрофталевым и др.), при отверждении которыми образуются материалы с недостаточно высокой теплостойкостью и ограниченной жизнеспособностью;

- первичные амины (алифатические и ароматические) и другие отвердители.

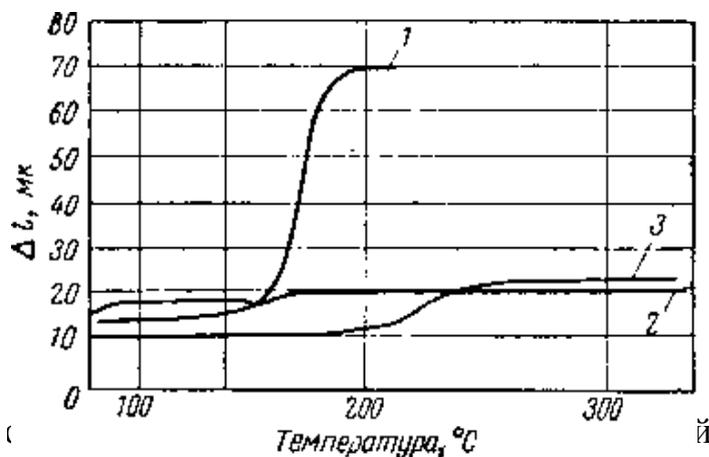
При наличии алифатических отвердителей аминного типа ЭТФ отверждается без подогрева, практически не выделяя летучих продуктов (до 2,5%). Применение ароматических аминов требует проведения горячего отверждения. Процесс отверждения смолы ЭТФ фенолоформальдегидными смолами также необходимо проводить при нагревании (до 180-200°C). Горячее отверждение этого связующего позволяет получать пластики со стабильными и более высокими физико-механическими характеристиками, особенно прочностью и жесткостью. Такие материалы используются при производстве ответственных конструкций.

Применение для отверждения смолы ЭТФ различных видов смол (мочевино-, меламино- и амино- и анилиноформальдегидных, кремнийорганических соединений, низкомолекулярных полиамидов, алкоколятов металлов) позволяет получать материалы с повышенной эластичностью и пластичностью, расширяя области применения эпоксидных композиций.

Термомеханические свойства смолы ЭТФ незначительно изменяются при изменении температуры (рис. 1.5) [10].

Рис. 1.5. Термомеханические кривые отвержденных эпоксидных смол при $a = 12$ кг/см^2 :

1 - ЭД-5, отвержденная МА;
2 - ЭТФ, отвержденная МФДА;
3 - ЭТФ отвержденная МА.
(Отверждение при 180-200 °С в течение 4 ч).



Смола отличается теплостойкостью, химической стойкостью (выдерживает нагревание при 180 °С свыше 41000 ч). Теплостойкость смолы, отвержденной такими отвердителями как анилино- и фенолформальдегидные смолы, м-фенилендиамин, малеиновый ангидрид и ТЭАТ, выше 250 °С (потеря массы после кратковременного нагревания при 500 °С составляет не более 16 %). Материалы на основе смолы ЭТФ характеризуются стабильностью электроизоляционных свойств при нагревании.

Физико-механические и диэлектрические свойства смолы ЭТФ и композиций на ее основе представлены в таблице 1.3 [11].

Благодаря комплексу ценных свойств при высокой температуре отверждения, ЭТФ широко применяется в промышленности.

Смола ЭТФ используется для изготовления стеклотекстолитов.

Стеклотекстолит, представляет собой слоистый материал, полученный методом горячего прессования стеклоткани, пропитанной эпокситрифенольной смолой.

Таблице 1.3. Физико-механические и диэлектрические свойства смолы ЭТФ и композиций на ее основе

Показатели	Отвердитель м-фениленлиамин					Отвердитель малеи- новый ангидрид
	ЭД-5	ЭТФ	ЭТФ : ЭД-5			
			80 : 20	50 : 50	20 : 80	ЭТФ
1	2	3	4	5	6	7
Предел прочности, кГ/см ² при изгибе при 20° С	1000-1200	500-750	500-750	550 - 900	600 - 900	500-700

1	2	3	4	5	6	7
при 150° С	650-730	300-400	350-400	320-400	320-470	200-300
при 200° С	35-45	170-350	200-400	360-500	150-400	
При сжатии	1500	1450-1600	1400-1600	1500-1600	1400-1600	1500-1900
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	11-20	8-20	4-10	7-15	10-19	6-11
Твердость по Бринеллю, кГ/мм ²	22-25	20-23	22-25	20-24	20-23	22-24
Удельное электрическое сопротивление объемное, Ом·см	$\frac{5,3 \cdot 10^{15}}{4,3 \cdot 10^{12}}$	$\frac{3,5 \cdot 10^{15}}{9,3 \cdot 10^{12}}$				$\frac{7 \cdot 10^{16}}{12 \cdot 10^{13}}$
поверхностное, Ом	$\frac{2,5 \cdot 10^{16}}{9 \cdot 10^{12}}$	$\frac{2,5 \cdot 10^{16}}{3 \cdot 10^{12}}$		-	-	$\frac{3 \cdot 10^{16}}{9 \cdot 10^{12}}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ , Гц	$\frac{0,021}{0,04}$	$\frac{0,02}{0,017}$	-	-	-	$\frac{0,018}{0,007}$
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ , Гц.	4.1 - 4,3	4,1 - 3,7	-	-	-	3,5
Электрическая прочность, кВ/мм	$\frac{18,5}{15,7}$	$\frac{15,7}{26,7}$	-	-	-	17
Теплостойкость по Мартенсу, °С	140-150	180-200	180-184	160-173	163-168	140-145
Водопоглощение, %	-	0,08	-	-	-	0,07

Благодаря использованию в составе композиции модифицированной

эпоксидной смолы, обладающей повышенной теплостойкостью, стеклотекстолит марки СТ-ЭТФ в отличие от марки СТЭФ может длительно эксплуатироваться при температуре до 180 °С, таким образом, относясь к материалам, предназначенным для систем изоляции класса Н.

Стеклотекстолит СТ-ЭТФ прессуют в листы толщины от 0,35 до 50 мм. Этот материал имеет хорошие физико-механические и электрические свойства [12]. Удельное объемное электрическое сопротивление листов после кондиционирования в течение 24 часов при температуре 230 °С и влажности 93%, определенное на листах толщиной до 8 мм составляет не менее $1 \cdot 10^{10}$ Ом·м. Сопротивление изоляции после нахождения в дистиллированной воде в течении 24 часов при 230 °С составляет $5 \cdot 10^4$ МОм, а тангенс диэлектрических потерь - 0,04 при частоте $1 \cdot 10^6$ Гц. Пробивное напряжение параллельно слоям стеклоткани в трансформаторном масле при 900 °С составляет более 35 кВ. Электрическая прочность листов толщиной 0,35 мм перпендикулярно слоям стеклоткани в тех же условиях равна 16,9 кВ/мм, а листов толщиной 3,0 мм - 11,5 кВ/мм.

Стеклотекстолит СТ-ЭТФ применяется для изготовления деталей электротехнического назначения, предназначенных для работы на воздухе в условиях нормальной и повышенной относительной влажности и температуре окружающей среды от -60°С до 180°С при частоте электрического тока 50 Гц и напряжении до 1000 В [12, 13].

Стеклотекстолит СТ-ЭТФ обладает высокой механической прочностью при умеренной и повышенной температуре, высокой стабильностью электрических свойств при высокой влажности.

Связующее на основе эпокситрифенольной смолы марки ЭТФ и бромсодержащей эпоксидной смолы марки УП-631 может быть использовано для получения огнезащищенного стеклотекстолита с высокими диэлектрическими, физико-механическими показателями и рабочей температурой 155 °С. При этом с

увеличением содержания брома в связующем с 16 до 32 % кислородный индекс текстолита возрастает с 36,2 до 50 %. В то же время резко снижается его термостойкость (потеря массы после 200 ч выдержки при 200 °С составляет 8 %) [14].

Смолу ЭТФ применяют в сочетании с эпоксидиановой смолой для изготовления полимерных композиционных материалов, работающих в условиях повышенной влажности при ударных и знакопеременных нагрузках.

Состав для получения связующего для препрегов включает эпокситрифенольную смолу, низкомолекулярную эпоксидиановую смолу, высокомолекулярную эпоксидиановую смолу, отвердители - дициандиамида и бис(N,N'-диметилкарбамид)дифенилметан, растворитель - смесь алифатического спирта с ацетоном в массовом соотношении 3:5. Способ получения связующего для препрегов заключается в смешивании предварительно приготовленной пасты - измельченной до размера частиц 3-5 мкм смеси отвердителей с частью расплавленной низкомолекулярной эпоксидиановой смолы - с последующим совмещением пасты со сплавом оставшейся части низкомолекулярной эпоксидиановой смолы, эпокситрифенольной смолы и высокомолекулярной эпоксидиановой смолы и использованием при необходимости растворителя. Препрег содержит указанное эпоксидное связующее 30-42 масс.% и волокнистый наполнитель 58-70 масс.%. Формованием препрега получают изделие. Этот процесс позволяет снизить или исключить содержание растворителя в препреге при сохранении оптимального уровня технологических свойств и повысить водостойкость и прочностные характеристики изделий [15].

Смола ЭТФ используется в комбинации с N, N-диметилакриламидом, 2-гидроксиэтилметакрилатом, отвержденным аминными соединениями для получения композиций с низкой усадкой. Получаемые после отверждения материалы устойчивы к циклическим тепловым воздействиям в условиях

существенного изменения температуры, а также имеют также ряд других ценных свойств [16].

Известны связующие на основе эпокситрифенольной смолы, предназначенные для армированных пластиков с повышенной коррозионной стойкостью и термостабильностью. Одно из них содержит смолу ЭТФ, разбавитель-пластификатор, представляющий собой эпоксиалифатическую смолу ДЭГ-1, отверждающую систему, состоящую из новолачной фенолоформальдегидной смолы СФ-0112 и катализатора 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола (УП-606/2), а также растворитель - смесь ацетона, спирта этилового и толуола. В другом варианте изобретения связующее содержит в качестве катализатора комплекс трехфтористого бора с бензиламином в 50%-ном растворе диэтиленгликоля (УП-605/3р). Продукты отверждения связующих - монолитные композиты - обладают улучшенными физико-механическими, теплофизическими, электрическими свойствами. Изобретение позволяет получать органо-, базальто-, угле-стеклопластики с повышенной тепло- и термостойкостью, химической стойкостью в агрессивных и водных средах со стабильно высокой степенью отверждения [17].

Разработано эпоксидное связующее для стеклопластиков, содержащее эпоксидную диановую смолу, модифицированную диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля, эпокситрифенольную смолу, бромсодержащую эпоксидную диановую смолу и отвердитель - бис-N, N-диметилкарбамидодифенилметан в спиртоацетоновом растворителе. После отверждения, получены визуально монолитные непористые образцы композиционных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами, возможность экспресс-анализа качества получаемого материала по электрофизике [18]. К недостаткам связующего следует отнести наличие растворителя, что потребует тщательного вакуумирования связующего в процессе отверждения для снижения количества дефектов.

ЭТФ используется для изготовления стеклотекстолитовых нагревостойких трубок (например, марок ТС-ЭТФ и ЦС-ЭТФ).

Трубки ТС-ЭТФ представляют собой диэлектрик с поперечным сечением в виде кольца, получающийся в результате намотки на основу стеклоткани (стеклянных скрученных нитей), которая пропитывается связующим компонентом. Эти трубки обладают хорошей нагревостойкостью, выдерживают длительное воздействие температур до 180° С, без потери своих эксплуатационных характеристик. Трубки ТС-ЭТФ разработаны для использования в условиях воздушной или масляной среды при воздействии высоких температур, а также в качестве электроизоляционных материалов в разнообразных электромеханических машинах и установках [19].

Нагревостойкие стеклоэпоксифенольные трубки ЦС-ЭТФ производятся, из стеклоткани, пропитываемой эпоксифенольным компаундом. Они выдерживают длительный нагрев без потери рабочих характеристик - 180° С и служат электроизоляционным материалом в различных технических и электромеханических аппаратах и устройствах [19].

Для изготовления лонжерона лопасти несущего винта вертолета разработано связующее ЭДТ-69Н на основе смолы ЭТФ (табл. 1.4).

Таблица 1.4 - Рецепт раствора связующего ЭДТ-69Н [20]

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов связующего, %
Смола ЭТФ	19
Смола УП-631У	19
Смола КДА	19
Отвердитель 9	3,1
Спирт этиловый	24
Ацетон	16

К недостаткам данного связующего также следует отнести значительное (до 40%) содержание растворителей.

1.3. Отверждение эпоксидных смол аминами

Сами по себе эпоксидные смолы не могут быть использованы на практике. Их применяют совместно с отвердителями. Отверждающие агенты играют важную роль в определении практического использования эпоксидной смолы [21, 22, 23]. Превосходные свойства, такие как механическая прочность, термостойкость, долговечность и адгезионную прочность, получают путем взаимодействия эпоксидной смолы с подходящими отвердителями для образования трехмерных сшитых структур.

Благодаря высокой химической активности эпоксидных групп, в качестве отвердителей могут быть использованы многие классы органических и неорганических соединений [24].

Отвердитель может быть индивидуальным веществом или смесью веществ с различными молекулярными массами и функциональными группами.

Все отвердители эпоксидных смол можно разделить на две группы. К первой из них относятся отвердители, которые взаимодействуют с эпоксидными смолами путем присоединения активного атома водорода к эпоксидной группе. Наиболее важными представителями этой группы отвердителей являются амины, а также карбоновые кислоты и их ангидриды. Вторая группа отвердителей ускоряет гомополимеризацию эпоксидных смол. К этой группе относятся органические и неорганические кислоты и основания, в том числе кислоты и основания Льюиса [25].

Таким образом, химическая природа и молекулярная структура отвердителя, а также условия отверждения определяют технические характеристики эпоксидного полимера [26].

В зависимости от типа отвердителя реакция может протекать при комнатной температуре с выделением тепла или при нагревании до 120-180 °С и выше.

Число промышленных марок отвердителей превышает 100, однако все они составляют несколько классов, отличающихся химической природой основного блока молекулы, типом и числом реакционноспособных групп.

В табл. 3 приведена классификация отвердителей, типичные температурные условия отверждения и основные области применения.

Несмотря на то, что эпоксидные смолы могут быть отверждены многими типами отвердителей, ароматические амины сохраняют заметное положение в высокотехнологичных областях [27, 28]. Они отличаются друг от друга по количеству активных атомов водорода, химической природе молекулы, строению цепи и условиям использования. Аминные отвердители можно классифицировать следующим образом:

Амины, отверждающие эпоксидные смолы при комнатной температуре:

В первую очередь это алифатические ди- и полиамины [24], включая алифатические амины, имеющие в молекуле активные группы $-NH_2$, $H_2N-RNH-$.

- Технические полиэтиленполиамины (ПЭПА), представляющие собой смесь линейных, разветвленных этиленовых и пиперазин содержащих этиленовых полиаминов со средним молекулярным весом $\sim 220-250$ и очень широкой полидисперсностью. Несмотря на большое количество недостатков ПЭПА, этот отвердитель до сих пор применяется весьма широко, прежде всего из-за дешевизны.

- Гексаметилендиамин и кубовые остатки его производства в виде 50%-ного раствора в изопропиловом или этиловом спиртах ранее широко использовался в лакокрасочной промышленности под названием «отвердитель №1». В настоящее время этот отвердитель больше не используется на практике.

- В настоящее время в качестве отвердителей используют более качественные и однородные по составу дистиллированные продукты ДЭТА, ТЭТА, тетраэтиленпентамин (ТЭПА).

Чем длиннее алифатический блок у диаминов, тем большей эластичностью обладают отвержденные эпоксидные материалы.

К недостаткам первичных алифатических аминов относятся токсичность, летучесть, а также большой экзотермический эффект (230-250 °С), сопровождающий процесс отверждения.

- Низкомолекулярные полиамиды (называемые олигоаминоамидами) марки Л-18, Л-19, Л-20; марки ПО-200, ПО-300, И-5М, И- 6М и АФ-1, АФ-2 и АФ-3, а также аминоакриловый - ДТБ-2.

- Полиоксипропиленди- и -триамины, триметилгексаметилендиамин, 2-метилпентаметилендиамин, диэтилдиаминопропан тоже относятся к этой группе.

- Аминокремнийорганические отвердители марок АГМ-9, Асот-2.

- Jeffamine D-230, D-400, D-2000, D-4000 (олигомеры с двумя аминогруппами) и Jeffamine T-403, T-3000, T-5000 (олигомеры с тремя аминогруппами).

- Аддукты эпоксидных олигомеров с аминами, чаще всего с ДЭТА, марок, УП-0616, УП-0617, УП-0620, оксиэтилированные амины, например, УП-0619.

Эти отвердители, представляющие собой низколетучие жидкости, могут легко смешиваться с эпоксидными смолами. Процесс отверждения происходит при комнатной температуре в течение нескольких часов или суток с меньшим экзотермическим эффектом. При этом степень расходования активных групп в формирующемся полимере при этом составляет не более 75-85%. Их более полное использование (до 95-99%) достигается прогревом изделий и позволяет заметно улучшить физико-химические свойства получаемых материалов.

Таблица 1.5. Отвердители эпоксидных смол [25]

Название	Активные группы	Температура отверждения	Область применения			
			Клей	Компаунды и литьевые изделия	Лакокрасочные материалы	Армированные пластики
Немодифицированные алифатические полиамины	NH ₂ , NHR	20-60	+	+	+	+
Алициклические полиамины	То же	70-150	-	+	+	+
Ароматические полиамины	»	120-130	+	+	-	+
		150-200				
Оксиалкилированные и цианэтилированные полиамины	»	20-60	+	+	-	+
Аминоаддукты эпоксидных смол	»	20-60	+	-	+	+
Полиаминоамиды	»	20-60	+	-	+	-
Полниминоимидазолины	»	20-60	+	-	+	-
Дициандиамид и его производные	NH ₂ , NHR, C=N	150-220	+	-	+	+
Полиизоцианаты	N=C=O, C=O	20-160	-	-	+	-
Ангидриды карбоновых кислот	$\begin{array}{l} \diagup \text{C=O} \\ \text{O} \\ \diagdown \text{C=O} \end{array}$	100-120	+	+	+	+
		150-200				
Фенольные смолы	ArOH, CH ₂ OH	150-250	+	-	+	+
Кислоты Льюиса	-	От 10 до 220	-	-	+	+

Полученные полимеры, отличаются высокой адгезионной способностью, механической прочностью, стойкостью к растворам солей и щелочей.

- Алициклические полиамины: циклоалифатические диамины изофторондиамин; 1,2-диаминоциклогексан; 4,4'-метилден-бис (циклогексиламин); мета-ксилилендиамин; метандиамин-, циклогексил-, диаминопропил- и другие. Эти отвердители менее распространены, чем алифатические, хотя токсичность их ниже, а экзоэффект отверждения невысок. Их применяют для изготовления литьевых изделий, слоистых пластиков, лакокрасочных материалов.

Это связано с их относительно высокой летучестью и токсичностью, сильной экзотермичностью процесса отверждения, часто наблюдающимся образованием на поверхности отверждающейся системы белого и липкого слоя за счет реакции с водой и углекислым газом воздуха (так называемая «карбонизация») и рядом других недостатков. Идеальным разбавителем для вязких эпоксидных смол является отвердитель. Многие алифатические ди- и полиамины являются низковязкими жидкостями, однако их необходимое количество часто недостаточно для разбавления системы [24].

Важно, что эти продукты необходимо использовать строго в оптимальном соотношении, так как недостаток и особенно избыток амина резко ухудшают свойства получаемого полимера. В большинстве случаев оптимальным количеством аминного отвердителя является стехиометрическое по отношению к эпоксидным группам.

Способность реакции амина уменьшается в направлении: алифатические амины (первичные амины > вторичные амины > третичные амины) > ароматические амины >)

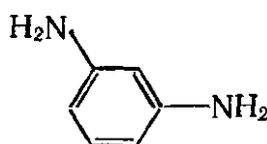
Ароматические полиамины менее реакционноспособны вследствие наличия малоподвижных фенильных заместителей и более низкой основности. Поэтому процесс отверждения эпоксидных смол ароматическими полиаминами проводят

при высоких температурах - чаще всего по двухступенчатому режиму: первый этап - при более низкой температуре с целью уменьшения экзотермического эффекта, а второй - для достижения оптимальных показателей полимера.

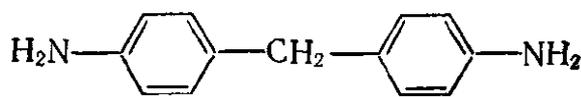
Эпоксидные смолы, отвержденные ароматическим амином, обычно обеспечивают повышенную экологическую (гидролитическую) стабильность, выдающиеся термостойкие и механические свойства [27, 29].

Наиболее широко используют следующие ароматические амины [25]:

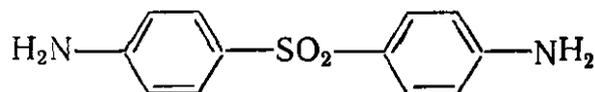
М-Фенилендиамин (МФДА)



4, 4'-Диаминодифенилметан (ДАДФМ)

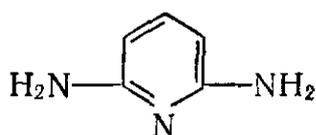


4, 4'-Диаминодифенилсульфон (ДАДФС)

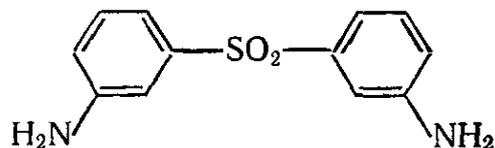


В последние годы все большее применение находят:

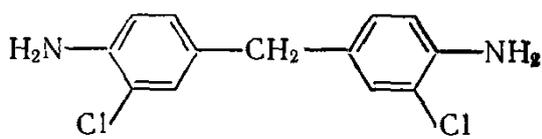
2, 6-Диаминопиридин



3, 3'-Диаминодифенилсульфон



3, 3'-Дихлор-4, 4'-диаминодифенилметан



Основными коммерческими ароматическими аминными отвердителями являются 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ), м-фенилендиамин и 4,4'-диаминодифенилсульфон. Эти традиционные ароматические амины обладают низкой молекулярной массой, однако, позволяют получать высоко сшитые материалы, которые, однако, характеризуются существенной хрупкостью. Как правило, возрастающая молекулярная цепь отверждающего агента уменьшает плотность сшивки и дополнительно улучшает прочность сети [30]. Поэтому ароматические амины, имеющие удлиненные цепи с многоарильным скелетом могут обеспечить хороший баланс между механическими и тепловыми свойствами.

Для отверждения эпоксидных смол при температурах от 80-100 до 200-250 °С применяют такие ароматические амины, как фенилендиамин, диаминодифенилметан (метиленадианилин, Тонокс) и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (диамет X), диаминодифенилсульфон. Все указанные соединения являются твердыми, довольно высокоплавкими веществами, трудно совмещающимися с эпоксидными смолами.

Для улучшения совместимости ароматических аминов с эпоксидными смолами их подвергают физической или химической модификации, в результате

которой они переходят в жидкое или низкоплавкое состояние. В случае физической модификации получают эвтектические смеси, например, мета-фенилендиамина и диаминодифенилметана (УП-0638). Другим способом решения проблемы является применение производных аминов или получение в процессе производства самих аминов жидких смесей орто-, пара-изомеров ароматических диаминов и других примесей [24].

Например, Бензам АБА, Бензам ДХАБА, Диамин 304 и Бензамин Н являются такими смесями изомеров аминобензиланилина, диаминодифенилметана или 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана. Эпоксидные композиции, полученные в результате отверждения смесями ароматических аминов, могут представлять собой как эластичные материалы, так твердые, прочные пластики. Для них характерны хорошие прочностные, диэлектрические и теплофизические свойства, а также стойкость к действию различных агрессивных сред. В состоянии аддукта отвердитель легко смешивается с эпоксидной смолой даже при комнатной температуре, что упрощает и удешевляет процесс получения эпоксидных материалов.

Свойства ароматических аминных отвердителей, используемых в виде аддукта, представлены в таблице 1.6.

При использовании ароматических аминов в качестве отвердителя, возможно получение полимеров, обладающих высокими физико-механическими свойствами и диэлектрическими характеристиками, теплостойкостью, химической стойкостью, особенно к органическим растворителям и щелочам, а также высокопрочных и теплостойких клеев и герметиков [25, 31, 32, 33, 34]. Эпоксифенольные смолы, отверждаемые ароматическими аминами, используются в качестве связующих при производстве армированных пластиков, клеев, литевых и заливочных компаундов [26]. Некоторые композиции способны отверждаться в атмосфере повышенной влажности.

Таблица 1.6. Нормы марок различных аминных отвердителей

Наименование показателей	Норма для марок					
	40 АФВ-14	40 АГ-16	Бензам АБА	Т-4М-10	ПЭА-3	254
Внешний вид	Однородная вязкая жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета				Вязкая жидкость от темно-коричневого до черного цвета	Прозрачная жидкость от темно-коричневого до темно-вишневого цвета
Аминное число в пересчете на азот, %, не менее	14,0	16,0	65	-	-	-
Аминное число, мг КОН/г	-	-	-	300-400	200-275	-
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246, с	-	-	-	150-450	100-250	3-16

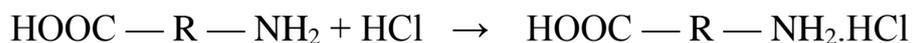
Диапазон свойств полимерных материалов, которые могут быть получены с использованием модифицированных ароматических аминов, колеблется от эластичных резиноподобных материалов до твердых и прочных пластиков. Такие материалы обладают высокими диэлектрическими и теплофизическими показателями, хорошей водо- и химстойкостью.

Для характеристики ароматического аминного отвердителя, обычно используют аминное число и аминный эквивалентный вес [35].

Аминное число и аминный эквивалентный вес являются показателями реакционной способности отвердителя и могут быть использованы для вычисления стехиометрических соотношений компонентов для композиций на основе эпоксидных олигомеров. Эти соотношения могут меняться в зависимости от требуемых свойств композиции.

Аминное число характеризуется числом мг HCl, необходимым для связывания аминогрупп, содержащихся в 1 г полимера. Иногда аминное число выражают числом мг KOH, эквивалентным числу мг HCl.

Метод основан на взаимодействии аминогрупп полимера и кислоты:



с последующим титрованием избытка кислоты щелочью.

Для количественного протекания реакции анализируемый твердый отвердитель следует тщательно измельчить в тонкодисперсный порошок, хорошо смачиваемый растворителем.

Аминный эквивалентный вес - эквивалентный вес активного водорода амина, который исчисляется пропорциональным соотношением молекулярного веса полиамина и количеством активных атомов водорода. Данный показатель может быть также определен, как количество отвердителя (экв./г) необходимого для получения одного активного атома водорода. Для расчета эквивалентной массы амина N пользуются следующим уравнением:

Уравнение 1:

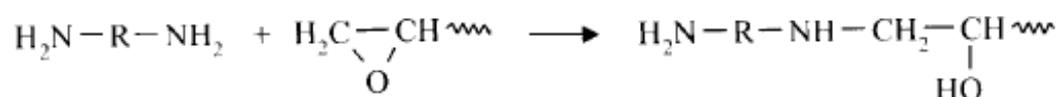
Экв. масса амина = Мол. масса амина /к-во активных атомов водорода

При помощи этого показателя, а также эпоксидного эквивалента эпоксидной смолы (г/экв) - EEW, возможно определить количество отвердителя необходимое для полимеризации эпоксидной смолы в пересчете на 100 г.

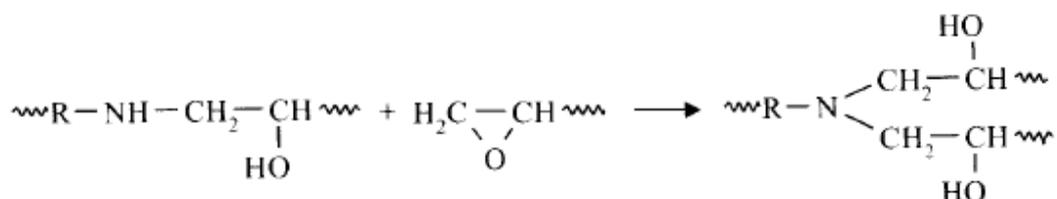
Таблица 1.7. Основные технические характеристики отвердителей на основе ароматических аминов

Наименование	Формула	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Содержание N, %	Аминный эквивалент, /экв
Мета-фенилендиамин	$m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	108,1	66	25,9	27,0
Диаминодифенилметан	$(4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$	198,3	89	14,1	49,6
3,3'-Дихлор-4,4'-диаминодифенилметан	$(3\text{-Cl-4-NH}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{CH}_2$	267,2	104	10,5	66,8
Диаминодифенилсульфон	$(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$	248,3	175	11,3	62,1
УП-0638	Смесь аминов	-	~30		
Бензам АБА	Смесь зомеров	~200	-	> 65*	50
40 АФВ – 14	Смесь зомеров	-	-	> 14,0	
Бензамин Н	Смесь зомеров	~200	-	> 85*	50
Бензам ДХАБА	Смесь зомеров	~270	-	> 65*	67
Диамин ЗОИ	Смесь зомеров	~270	-	> 9,4**	67
Примечание:	* - массовая доля аминобензиланилинов, %; ** - массовая доля аминогруппы NH ₂ .				

В целом, взаимодействие аминов идет с эпоксидными группами протекает по следующей упрощенной схеме [26]:



Поскольку первичные аминогруппы в два раза активнее вторичных, то на первом этапе процесс отверждения идет по первичным аминогруппам. После того, как они почти все прореагируют, начинается образование трифункциональных центров ветвления за счет реакции со вторым протоном аминогрупп:



Вторичные аминогруппы в ряду алифатических аминов и амидов реагируют с эпоксидными группами аналогичным образом. Для получения сетчатого полимера на основе диэпоксидных смол (и поли-) необходимо, чтобы число атомов водорода в аминогруппах отвердителя (первичных и вторичных) было равно числу эпоксидных групп (1:1), а молекула амина имела не менее 2-х аминогрупп с не менее, чем тремя атомами водорода [26].

Как было сказано выше, отверждение эпоксидных смол ароматическими аминами происходит в результате реакций с раскрытием эпоксидных групп и образованием эпоксидных полимеров сетчатого строения. Поэтому расчет определения соотношения между эпоксидной смолой и амином является очень важным вопросом.

1.4. Кремнийорганические смолы

Силиконы представляют собой органические соединения кремния, известные как полиорганосилоксаны. Эта группа продуктов может быть

определена следующим образом:

- они представляют собой полимеры;
- кремний непосредственно связан с углеродом;
- имеется, по меньшей мере, один атом кислорода, подключенный к кремнию.

Силиконы занимают гибридное положение между неорганическими и органическими соединениями, в частности между силикатами и органическими полимерами [36]. Силоксановое звено (Si-O-Si), также обнаруженное в силикатах, отвечает за «неорганический» характер материала. Органические свойства возникают из наличия органических заместителей у атома кремния.

Отправной точкой для изготовления силиконовых смол являются хлорсиланы, которые в большом масштабе получают в результате синтеза Мюллера-Рохова. При этом очень чистый кремний (>98%) подвергают взаимодействию при 280 °С в присутствии катализаторов и промоторов с химикатами, такими как метилхлорид или винилхлорид, в реакторе с псевдооживленным слоем. Кремнийорганические или полиорганосилоксановые смолы представляют собой высокомолекулярные вещества, образующиеся в результате химических превращений различных мономерных соединений кремния, содержащих органические радикалы и функциональные группы, способные замещаться на гидроксил [37].

Эти смолы получают в результате гидролиза и последующей реакции поликонденсации алкил - или арилхлорсиланов (рис. 1.6), где R – органический радикал, который может иметь различные значения: R = CH₃ (метил); R = C₂H₅ (этил); R = CH₂ = CH (винил); C₆H₅ (фенил).

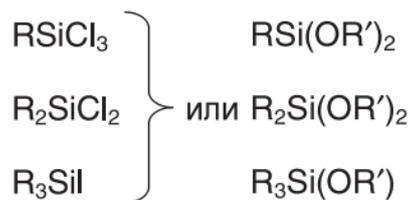


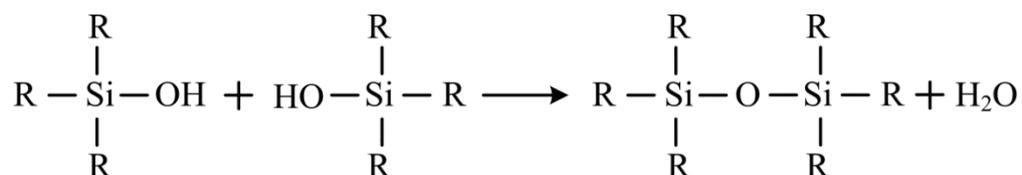
Рис. 1.6 Исходные компоненты и промежуточные продукты для получения полиорганосилоксанов

По своей химической природе полиорганосилоксановые смолы характеризуются тем, что их молекулы имеют циклоразветвленное строение и состоят из силоксановых цепей, построенных из чередующихся атомов кремния и кислорода. Поэтому полиорганосилоксановые смолы по своим свойствам, главным образом по нагревостойкости, занимают промежуточное положение между органическими и неорганическими соединениями.

За счет остальных валентностей кремний может быть связан с различными алкильными, арильными радикалами R и функциональными группами. Группировки атомов кремния и кислорода обуславливают жесткость и твердость композиций, а органические радикалы их эластичность [38].

Физико-химические свойства полиорганосилоксановых смол могут изменяться в очень широких пределах в зависимости от соотношения между органическими радикалами и кремнием, от природы и величины органических радикалов, степени полимеризации конечного продукта и других факторов [39].

Бифункциональные соединения - диалкил(арил)дигидроксисиланы – могут образовывать полимеры по схеме:



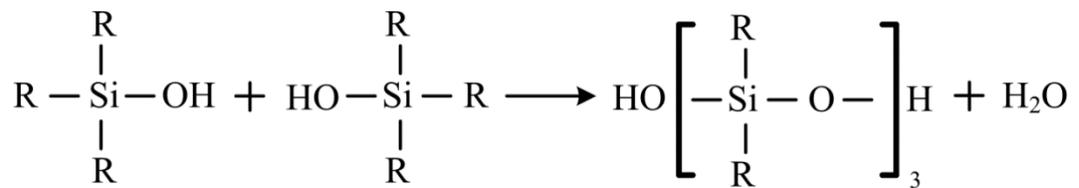


Рис. 1.8 Схема образования диалкил(арил)дигидроксисиланов

Для получения термореактивных полиметилсилоксанов отношение R : Si < 2. При этом получают твердые, очень хрупкие материалы. Повышение отношения R: Si снижает их хрупкость, но повышает температуру и длительность отверждения. Таким образом, изменяя соотношение между би- и трифункциональными силанами, можно регулировать частоту сшивки полимеров.

Свойства полиметил- и полиэтилсилоксанов в значительной, степени аналогичны, но полиэтилсилоксаны обладают большей мягкостью и гибкостью, а также труднее отверждаются. При получении термореактивных полиэтилсилоксанов отношение R : Si меньше, чем в случае полиметилсилоксанов. Оптимально R : Si = 0,5 ÷ 1,5. При R : Si < 0,5 полиэтилсилоксаны теряют растворимость на ранних стадиях конденсации. При R : Si ≈ 1 получают материалы с хорошей адгезией и гибкостью, а при R : Si ≈ 2 - эластомеры.

Полиарилсилоксаны по свойствам резко отличаются от полиалкилсилоксанов. Наличие арильных заместителей способствует повышению теплостойкости отвержденных материалов вплоть до 400 °С, однако приводит к повышению их хрупкости.

Физико-механические свойства и твердость полиалкиларилсилоксанов могут быть выше, чем у алкил- и арилсилоксанов. Их получают из алкил- и арилсиланов или же гидролитической поликонденсацией алкил- и арилхлорсилоксанов. Варьируя соотношение алкильных и арильных заместителей в полиорганосилоксанах, возможно изменять свойства отвержденных продуктов в широких пределах. Согласно [40] полиэтилфенилсилоксаны обладают высокой

эластичностью и прочностью при отношении $R : Si \approx 1,5$. Помимо этого полиорганосилоксаны обладают высокой стойкостью к термической и термоокислительной деструкции [41].

Полиорганосилоксаны применяются в виде покрытий, паст, пресс-композиций, связующих высокотемпературных стеклопластиков. Они обладают комплексом ценных свойств, что обеспечивает существенное преимущество их перед другими традиционными типами материалов и покрытий. Прежде всего, необходимо отметить высокую силу сцепления покрытий с металлическими и неметаллическими поверхностями. Долговечность покрытий составляет 20 и более лет. Такие покрытия рекомендованы и широко применяются для антикоррозионной защиты металлоконструкций, защиты арматуры железобетона и анкерных болтов фундаментов опор контактной сети железных дорог от электрокоррозии, для изготовления цветного кирпича, бетонных изделий и других строительных материалов. Органосиликатные покрытия рекомендованы не только к применению на вновь строящихся объектах, но и для защиты от атмосферной коррозии и разрушения зданий, сооружений, конструкций и оборудования действующих предприятий химической, металлургической, машиностроительной, горноперерабатывающей и других отраслей промышленности. Органосиликатные покрытия используются не только как антикоррозионные, но и как термостойкие покрытия на металлических, бетонных, железобетонных, деревянных конструкциях и поверхностях оборудования, подвергаемых воздействию агрессивных сред и высокотемпературным воздействиям. В атомной энергетике органосиликатные покрытия применяются для защиты термоэлектродных проводов микротермопар, тепловыделяющих элементов, трансформаторного железа спиральных электромагнитных насосов с заторможенным ротором. Кроме того, органосиликатными покрытиями защищают от коррозии в агрессивных средах различное оборудование и конструкции, работающие при повышенных

температурах. Органосиликатные покрытия применяются для защиты от низкотемпературной сернокислотной коррозии хвостовой части парогенераторов тепловых электростанций. В радиоэлектронике и электротехнике органосиликатные покрытия применяются в качестве термовлагоэлектроизоляционной защиты проволочных резисторов, радиоаппаратуры, различных нагревательных устройств, электроизоляции индукторов, упрочнения ламп накаливания общего назначения, жаростойкой изоляции обмоточных проводов и кабелей. Многие отрасли (котлотурбинная и вакуумная техника) применяют органосиликатные клеи, например, в высокотемпературной тензометрии, при склеивании различных поверхностей. Органосиликатные покрытия могут быть применены для гидроизоляции, улучшения водонепроницаемости ограждающих конструкций, для защиты от коррозии элементов технических и технологических систем, а также для герметизации различных изделий. Органосиликатные материалы широко применяются в виде покрытий, наносимых на различные поверхности из органосиликатных суспензий [40].

Стеклотекстолиты на основе полиорганосилоксановых смол получают, используя их 60-процентные растворы в толуоле. На первом этапе стеклоткань пропитывают раствором, а затем раскраивают в соответствии с чертежами изделия, собирают в пакеты и прессуют.

Изготавливают также кремнийорганические пресс-материалы типа волокнита со стекловолокнистым и асбестовым наполнителем. Технология их изготовления в основном аналогична изготовлению волокнита на фенолоформальдегидной основе.

Стеклотекстолит и стекловолокнит на полиорганосилоксановых связующих применяют главным образом как электроизоляционные материалы.

Пресс-изделия обладают высокой термостабильностью и теплостойкостью,

механической прочностью и водостойкостью, обусловленной гидрофобностью полисилоксанов. Прессование полисилоксановых пресс-композиций проводится аналогично прессованию фенопластов [40].

На основе полиорганосилоксановых смол и асбеста, стеклянного волокна, кремнезема, карборунда, каолина, слюды и других неорганических материалов путем прессования при нагревании в присутствии катализаторов получают теплостойкие пластические массы, применяемые в электропромышленности, в авиации и т. д. Особенно широко используются слоистые пластические массы из полиорганосилоксановых смол и стекловолокна или стеклотканей, обладающие наряду с высокой теплостойкостью хорошей механической прочностью. При совместном нагревании кремнийорганической смолы, газообразователя и катализатора отвердевания получают пенопласты с плотностью от 0,16 до 0,32, выдерживающие воздействие высокой температуры (370 - 400 °С). Кремнийорганические смолы можно вспенивать непосредственно в конструкциях и отливать в виде блоков, легко поддающихся механической обработке. Кремнийорганические пенопласты применяют в качестве амортизационного материала и как диэлектрики в полях высоких частот. Их можно использовать в конструкциях для противопожарных перегородок. Кремнийорганические смолы применяют также для изготовления термо- и водостойких цементов, служащих для крепления ламповых баллонов к цоколям, для склейки различных порошков металлов при изготовлении радиотехнических деталей и т. д.

На основе полиорганосилоксановых смол получают кремнийорганические лаки, представляющие собой растворы полиметил- и полиэтилфенилсилоксанов в толуоле или других органических растворителях. Лаковые покрытия на основе полиорганосилоксанов применяются в устройствах, работающих при температурах 400-450 °С - камерах сгорания, электродвигателях и других технических изделиях [42].

Однако полиорганосилоксаны имеют недостаточно высокие адгезионно-когезионные свойства, вследствие низкого межмолекулярного взаимодействия. Устранить данный недостаток можно используя полярные кремнийорганические соединения, а также путем модификации полиорганосилоксанов другими олигомерами и полимерами, имеющими полярные функциональные группы. Например, эпоксидными, акриловыми или фенолоформальдегидными олигомерами.

1.5. Эпоксидные смолы, модифицированные полиорганосилоксанами

Модификация реактопластов, в частности эпоксидных олигомеров, силанами и силоксанами с различными функциональными группами значительно улучшает термостойкость, атмосферостойкость, стойкость к агрессивным средам, а также прочностные характеристики материалов на их основе. Это позволяет существенно расширить ассортимент и области применения эпоксидных материалов.

Модификация эпоксидных смол кремнийорганическими соединениями различной природы оказывает существенное влияние на природу межцепных связей, плотность упаковки в аморфных зонах полимеров, и, соответственно, на весь комплекс физико-механических и релаксационных свойств.

При модификации полиакрилатами и эфирами целлюлозы химического взаимодействия этих полимеров с полиорганосилоксаном не происходит. Формирование покрытий в условиях высокотемпературного отверждения приводит к образованию полимеров со структурой типа взаимопроникающих сеток за счет гомополиконденсации полиорганосилоксана.

Использование отверждаемых смесей эпоксидной смолы, содержащих эпоксидные смолы, модифицированные силиконом, в качестве литейных соединений для электронных и электротехнических компонентов дает преимущества в отношении технологии обработки, с одной стороны, и

характеристик и свойств отвержденных литейных соединений и соответствующего литья, с другой. Это справедливо, в частности, для литейного компаунда, предназначенного для литья электронных компонентов на основе полупроводников, таких как чипы и диоды, где большая внутренняя гибкость важнее, чем ударная вязкость или вязкость разрушения.

Модифицированные смеси эпоксидной смолы в соответствии с настоящим изобретением имеют вязкость, достаточно низкую для быстрой обработки даже без разбавления растворителями; При обычных температурах обработки до примерно 80 °С вязкость обычно ниже 50000 мПа·с. Поэтому они также пригодны для крупномасштабного производства, поскольку времена отверждения коротки, т.е. они могут составлять всего от 10 до 120 минут в зависимости от температуры. После окончательного отверждения литейные соединения обеспечивают отличную защиту капсулированных компонентов от воздействия окружающей среды, включая коррозию из-за влаги [43].

Кремнийорганические полимеры используются для модификации эпоксидных смол [44, 45, 46, 47]. При этом, подобрав оптимальное содержание кремнийорганического модификатора, можно получить материал с высокими прочностными и физико-механическими характеристиками [48].

В работе [49] рассмотрены возможности модификации эпоксидиановых смол кремнийорганическими эфирами - тетраэтоксисиланом и этилсиликатом-40. Авторами установлено, что введение алкоксисиланов значительно снижает вязкость эпоксидной композиции (в 10-15 раз), однако приводит к замедлению процесса отверждения и значительному ухудшению прочностных свойств. Вместе с тем, адгезионная прочность эпоксикремнийорганической композиции возрастает в 2,5 раза при одновременном уменьшении усадки. При концентрации кремнийорганических эфиров более 0,1 % снижаются физико-механические свойства, а температура стеклования композиции падает на 10 °С. Авторы

преполагают, что в процессе отверждения происходит расслаивание системы вследствие гидролиза алкоксисиланов.

Авторы работы [50] провели исследования по модификации эпоксидных полимеров полиметилфенилсилоксановой жидкостью и кремнийорганическими каучуками, содержащими фенильные, эпоксидные и метильные группы. При этом содержание модификаторов составляло 0,5-5,0 м.ч. на 100 м.ч. эпоксидного олигомера. Было установлено, что изменение прочностных свойств полимеров носит экстремальный характер и максимальный эффект достигается при использовании в качестве модификатора каучука, содержащего в своей структуре эпоксидные группы, которые в процессе отверждения могут участвовать в образовании трехмерной структуры. Было установлено, что система эпоксидный олигомер – кремнийорганический каучук является гетерогенной, однако введение поверхностно-активного вещества улучшает совместимость компонентов.

Описано инкорпорирование полисилоксановых частиц в матрицу на основе эпоксиноволачной смолы, при этом полисилоксановые частицы распределяются в виде островков в эпоксиноволачной матрице [51].

Инкорпорирование полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами в эпоксидную матрицу повышает термостойкость и температуру разложения. Такая система имеет только одну температуру стеклования, на которую содержание кремнийорганического полимера не оказывает существенного влияния. Для немодифицированной смолы она составляет 106 °С, у модифицированной - 103 °С [52, 53].

Согласно СЭМ-данным, немодифицированная эпоксидная смола имеет гладкую, стеклообразную и гомогенную структуру без какой-либо пластической деформации. При введении кремнийорганического полимера появляется незначительная гетерогенность [54].

В некоторых случаях при взаимодействии силоксанов и эпоксидными смолами, происходят реакции как эпоксидирования, так и конденсации, что подтверждается методом ИК-спектроскопии [55].

Силоксаны, содержащие концевые аминогруппы, могут вступать в реакции с соединениями, содержащими эпоксидные группы [56].

Еще одним классом кремнийорганических соединений, применяемых при создании эпоксикремнийорганических материалов, являются полиэдральные олигосилсесквиоксаны (ПОСС) [57]. Это соединения, имеющие регулярное строение (трехмерное клеточное, барабанное) и формулу $[RSiO_{3/2}]_n$. При этом n больше 4, а R может быть как реакционноспособным (H, галоген, амино-, эпоксидные, метакриловые и другие функциональные группы), так и инертным заместителем (алкильным и/или арильным).

Сами по себе ПОСС, вследствие регулярного строения, обладают высокими физико-механическими свойствами (в том числе более стабильными значениями модуля упругости при повышенных температурах), температурой стеклования и устойчивостью к термоокислительной деструкции вплоть до 500 °С. Благодаря своим уникальным свойствам ПОСС нашли широкое применение в наиболее ответственных отраслях, таких как космическая техника и современная электроника [58].

Имеющаяся возможность синтезировать ПОСС с функциональными группами позволяет направленно регулировать их свойства [59, 60] а также использовать их в качестве реакционноспособных модификаторов других полимеров, в том числе эпоксидных [61]. Некоторые исследователи рассматривают ПОСС в качестве наноразмерных модификаторов различных полимеров [62, 63, 64].

Для модификации эпоксидных олигомеров, как правило, синтезируют ПОСС, функционализированные эпоксидными, гидроксильными, или амино-

группами [64, 65, 66]. Это объясняется тем, что данные группы либо взаимодействуют с эпоксидной группой, либо способны отверждаться теми же отвердителями, которые отверждают эпоксидные олигомеры. Это, в конечном итоге, позволяет получать эпоксикремнийорганические материалы различного состава и строения.

Вследствие высокой реакционной способности эпоксидной группы ПОСС, функционализированные эпоксидными группами, являются одними из наиболее часто синтезируемых соединений, используемых в дальнейшем для получения эпоксикремнийорганических материалов с улучшенными свойствами.

В работе [67] было показано, что в результате термоокислительной деструкции ударная вязкость и прочность при изгибе ПОСС-модифицированных эпоксидных композиций оказались выше, чем у немодифицированной. Причем было отмечено, что при увеличении содержания NH_2 -ПОСС от 5 до 15 м.ч. исследуемые свойства изменялись в меньшей степени.

Авторами [66] было установлено, что Наличие ПОСС-фрагментов приводит к существенному повышению температуры стеклования и температуры разложения смолы [68]. При модификации эпоксидных смол полисилоксанами может происходить микрофазное разделение [46]. Модификация эпоксидной смолы ПОСС-фрагментами может привести к оптимизации модуля накопления и модуля потерь [69]. Присутствие ПОСС-фрагментов в эпоксидной смоле улучшает такие свойства, как температура стеклования, температура разложения, термостойкость [70].

Таким образом, модификация полимеров различными кремнийорганическими соединениями позволяет существенно расширить области их применения и создавать новые материалы с ценным комплексом свойств. Поэтому изучение возможности модификации различных эпоксидных олигомеров полиорганосилоксанами, содержащими в своей структуре различные

функциональные группы, взаимосвязи структуры и свойств образующихся продуктов представляет значительный интерес и имеет большое практическое значение [71].

Наряду с такими положительными свойствами полиорганосилоксанов, как высокие тепло- и морозостойкость, хорошие гидрофобность и улучшенные диэлектрические характеристики, они обладают недостаточно высокими физико-механическими показателями. Повышение физико-механических характеристик возможно путем введения совместимых с полиорганосилоксанами олигомерных или полимерных реакционноспособных или инертных модификаторов, таких как эпоксидные и алкидные олигомеры, полиакрилаты, полиуретаны и другие.

Положительный эффект достигается за счет химического взаимодействия гидроксильных групп в составе полиорганосилоксанов и реакционноспособных групп модификаторов. Взаимодействие между группами может происходить как в процессе конденсации полиорганосилоксана, так и непосредственно на субстрате, на который наносится модифицированный полиорганосилоксан. При этом его содержание в композиции может изменяться в диапазоне от 25 до 75 % [72].

Полиакрилаты, акриламиды и полиуретаны не взаимодействуют с полиорганосилоксаном. В их присутствии в процессе отверждения полиорганосилоксана происходит формирование взаимопроникающих сеток [73, 74].

Лакокрасочные материалы на основе немодифицированных кремнийорганических полимеров отверждаются при высокой температуре (200 - 250 °С) в течение 5 - 10 ч. Для ускорения процесса отверждения в них вводят растворимые в органических растворителях соли металлов: нафтенаты, октоаты, линолеаты, стеараты. Их добавляют непосредственно перед употреблением во избежание преждевременной желатинизации. После введения катализаторов

кремнийорганические полимеры способны к образованию при 18 - 23 °С термопластичных, а при 100 - 150 °С - термореактивных покрытий.

Покрытия на основе полиорганосилоксанов тверже покрытий на основе органических полимеров, но менее эластичны. Важнейшим достоинством их являются высокая стойкость к термоокислительной деструкции, морозостойкость и высокие диэлектрические показатели, которые сохраняются при повышенных температурах и во влажной атмосфере. Кремнийорганические покрытия достаточно стойки к действию слабых кислот и щелочей, многих растворителей и минеральных масел. К недостаткам кремнийорганических покрытий следует отнести хрупкость, которую нельзя устранить даже при введении пластификаторов, так как они сравнительно быстро испаряются в процессе эксплуатации при повышенных температурах. Этот недостаток может быть устранен при введении модифицирующих добавок.

Лучшей совместимостью с другими пленкообразующими веществами обладают низкомолекулярные полиорганосилоксаны с высоким содержанием гидроксильных групп. В качестве модификатора используют высыхающие и невысыхающие алкидные смолы, карбамидо- и меламиноформальдегидные смолы, низкомолекулярные эпоксидные смолы, эфиры целлюлозы и другие пленкообразующие с реакционноспособными группами. Химическое взаимодействие кремнийорганического полимера и модификатора обуславливает возникновение более прочной и равномерной связи между макромолекулами.

Во всех случаях в результате модификации снижается температура отверждения покрытия, повышаются адгезия и эластичность, но одновременно снижаются термостойкость и другие характеристики полиорганосилоксанов.

1.6. Наночастицы как наполнители эпоксидных материалов

Углеродные частицы, при их введении в эпоксидную матрицу, залечивают дефекты структуры материала, повышают его однородность и плотность сшивки.

При этом происходит радиальное упорядочение структуры полимера по сравнению с объемом. Немаловажно, что размеры наночастиц и их агломератов влияют на трещиностойкость эпоксидной матрицы.

Обычно концентрация наночастиц в матрице колеблется от 0,01 до 0,5 масс.%, поскольку дальнейшее увеличение концентрации ведет к возрастанию дефектности сетки, что ухудшает механические свойства материала.

1.6.1. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки (УНТ) можно представить как листы графита, свернутые в цилиндры. Диаметр УНТ - от 0.4 до 40 нм, длина до 4 см. Таким образом, соотношение длины к диаметру нанотрубки, может быть необычайно высоким, порядка $2.8 \times 10^7:1$, что является причиной анизотропии свойств УНТ (по сравнению с другими типичными материалами).

УНТ могут оказывать значительное влияние на полимерную матрицу при условии равномерного распределения их в матрице полимера и при оптимальной прочности связи полимер-УНТ. Для этого применяют химическое модифицирование внешней поверхности УНТ [75], в результате чего на поверхности УНТ образуются функциональные группы, в частности, карбоксильные.

УНТ можно синтезировать, используя углеродную дугу [76], а также методом химического осаждения из паровой фазы [77].

Химическая стабильность, высокая механическая прочность и переменная в зависимости от заданных параметров электропроводность УНТ определяют их практическое применение в различных областях науки и техники. УНТ также могут адсорбировать вещества различной химической природы и строения. Введение УНТ в эпоксидную матрицу в сочетании с графеном приводит к повышению термостойкости, прочности при сдвиге, снижению водопоглощения,

коэффициента диффузии [78]. Также отмечено улучшение диэлектрических [79] и механических свойств [80].

1.6.2. Нановолокна и наночастицы оксида алюминия

Известно несколько способов получения нанопорошков алюминия. Интересный способ получения субмикронных и наночастиц алюминия, покрытых слоем оксида алюминия предложен в патенте [81]. Волокна обладают высоким пределом прочности при растяжении, высокой химической инертностью и огнестойкостью.

Введение наночастиц оксида алюминия в эпоксидную матрицу улучшает ее адгезию к стали [82]. Также можно наблюдать повышение температуры стеклования, снижение коэффициента линейного расширения [83].

1.6.3. Органобентонит

Органобентонит способен существенно повышать термостойкость и термостабильность различных систем. Он может работать в агрессивных средах, в том числе в средах с любой минерализацией. Также он значительно повышает долговечность и седиментационную устойчивость композиций.

Органобентонит - это продукт взаимодействия естественных монтмориллонитовых глин (бентонитов) с олеофилизаторами. В качестве последних часто используют четвертичные аммониевые соли. Способы модификации бентонитов могут включать такие стадии как сушка бентонита, приготовление суспензии на его основе, постепенное добавление четвертичной аммониевой соли. Использование глин в качестве наполнителя является обусловлено их переходом к наноразмерному уровню не за счет дробления, а за счет способности глинистых частиц к самопроизвольной диспергации в сочетании с химической модификацией их поверхности.

Формирование нанокомпозита, наполненного органобентонитом, представляет собой многостадийный процесс, включающий образование тактоида

проникновение полимера в межслойное пространство слоистого силиката, частичное расслоение и дезориентацию силикатных слоев и, наконец, эксфолиацию. Введение монтмориллонита в эпоксидные смолы приводит к увеличению предела прочности при изгибе, повышению термостабильности и температуры стеклования [84].

1.6.4. Волластонит

Волластонит представляет собой природный силикат кальция с молекулярной формулой CaSiO_3 [85]. Его структура характеризуется повторяющимися, переплетенными тройными четырехгранниками кварца [86]. Использование волластонита в качестве наполнителя определяется размерами иголок, их форма сохраняется при измельчении. Анизотропия частиц волластонита описывается отношением длины частиц (l) к их ширине (d) [85]. Наряду с природным волластонитом, также широко используют синтетический, характеристики которого практически не отличаются от характеристик природного [87, 88].

Волластонит обладает уникальными свойствами, такими как высокая твердость, стойкость к износу и агрессивным средам, низкий коэффициент водопоглощения, низкие маслосмекость, высокая термостойкость [7, 89]. Волластонитовые наполнители характеризуются также высокой экологичностью.

Волластонит улучшает свойства почти всех полимеров. Например, в полистирол можно вводить до 30% волластонита [90]. В работе [91] авторы исследовали армирование волластонитом полипропилена. Волластонит способствует повышению термостойкости, высокой устойчивости к ударным нагрузкам, химической стойкости [91, 92]. В [91, 93] показано, что армирование полимеров на основе полиэфирных смол эффективно при использовании волластонита в качестве наполнителя. Улучшение механических свойств отмечено при использовании волластонита в изделиях с органическим покрытием

[94]. Наличие волластонита в смеси двух полимеров приводит к увеличению прочности при сдвиге с увеличением концентрации волластинита [95].

1.6.5. Стеклоферы

Преимуществами стеклофер среди других наполнителей являются: невысокая плотность, оптимальная прочность, высокая адгезия к большинству полимеров. Полые стеклоферы снижают усадку, вязкость многих композиций и улучшают физико-механические свойства покрытий, уменьшают абразивное действие.

1.7. Выводы к литературному обзору

- Использование эпоксидных смол ЭТФ и D.E.N. позволяет получать материалы, способные стабильно работать при высоких температурах в течение длительного времени.

- Материалы на основе смол марки D.E.N., обеспечивают хорошую прочность и химическую стойкость при высоких температурах. Покрытия на их основе обладают хорошими диэлектрическими свойствами и способны работать во влажных условиях.

- При использовании ароматических аминных отвердителей получают эпоксидные материалы с повышенной термической стойкостью.

- Использование модификаторов на основе полиорганосилоксановых смол позволяет устранить ряд проблем и недостатков эпоксидных смол и дополнительно повысить тепло- и термостойкость образующихся эпоксикремнийорганических материалов.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

СМОЛЫ:

В настоящее время эпоксидные смолы являются одними из наиболее широко применяемых материалов при создании изделий различного функционального назначения, способных работать в жестких условиях эксплуатации. Это обусловлено комплексом ценных свойств, таких как высокие прочностные и адгезионные свойства, отсутствие или незначительное выделение летучих продуктов при отверждении, устойчивость к действию агрессивных сред и повышенных температур.

При создании термически стабильных материалов целесообразно использовать эпоксифенольные и эпоксисилокисные смолы, хорошо зарекомендовавшие себя при производстве термостойких покрытий, клеев и армированных пластиков.

Вследствие высокой функциональности при отверждении этих смол образуются густосетчатые полимеры, что позволяет получать материалы с высокими физико-механическими свойствами.

Объектами в работе служили:

- **эпокситрифенольная смола марки ЭТФ (ЭТФ), ТУ 2225-316-09201208-94, триглицидиловый эфир 1,1,2-трис(4-оксифенил)-этана.**

Структурная формула ЭТФ представлена на рис. 2.1.

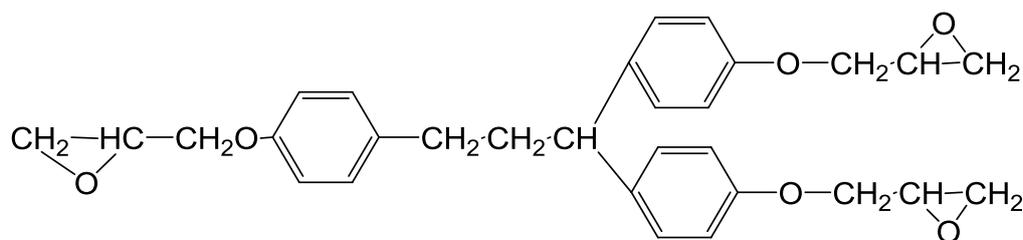


Рис. 2.1. Строение эпокситрифенольной смолы ЭТФ

Показатель	Значение/описание
Внешний вид	Высоковязкая жидкость коричневого цвета без посторонних включений
Молекулярная масса	350-700
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	19,5
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	1
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1
Температура размягчения по «кольцу и шару», °С	40 – 65

- **эпксиноволачная смола D.E.N-431** (DEN, The Dow Company) представляет собой полутвердый продукт реакции эпихлоргидрина и фенолоформальдегидного новолака.

<i>Показатель</i>	<i>Значение</i>
Эпоксидный эквивалент, гр/экв	172-179
Содержание эпоксидных групп, %	24,0-25,0
Содержание эпоксидных групп, моль/кг	5590-5820
Вязкость при 25 °С, мПа*с	75000-85000
Вязкость при 51,7 °С, мПа*с	1100-1700
Плотность при 25 °С, г/мл	1,21

Структурная формула DEN представлена на рис. 2.2.

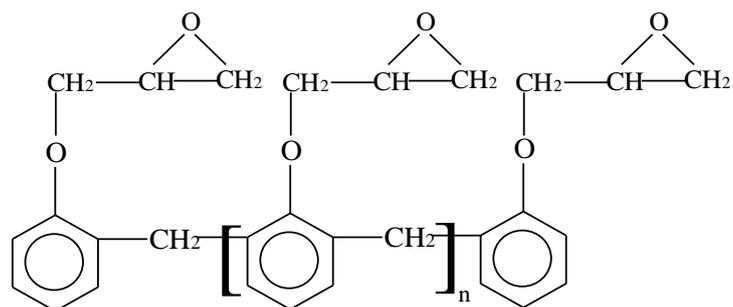


Рис. 2.2. Структура D.E.N-431 ($n = 0,7$ - число повторяющихся блоков)

D.E.N. 431 применяют при изготовлении армированных конструктивных пластиков, клеев, химически стойких и термостойких покрытий и заливочных компаундов, эксплуатируемых при повышенных температурах.

ОТВЕРДИТЕЛИ:

Отверждение эпоксисмоля проводят разнообразными отвердителями, способствующими превращению смолы при нагревании в неплавкий, нерастворимый продукт. При выборе отвердителя для эпоксидной смолы необходимо иметь в виду не только возможность достижения требуемого уровня физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств, но и направление дальнейшего использования материала на основе разрабатываемого связующего. Так, если композит предполагается применять в качестве заливочной композиции, контактирующей с металлическими поверхностями, то отверждение ангидридами нежелательно, поскольку, вследствие низкого значения pH связующего, материалы на их основе могут ускорять процесс коррозии металлов. Для получения высокопрочных, термостойких эпоксидных материалов, контактирующих с металлическими поверхностями, рекомендуется применять аминные отвердители, в частности, ароматические амины [8, 24, 25]. При этом образуются эпоксидные материалы, отличающиеся хорошей химической стойкостью и механической прочностью [96]. В качестве отвердителей в работе использовали:

- **4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ)**, ТУ 6-14-415-80, представляет собой продукт конденсации анилина с формалином. Чешуйки от светло-коричневого до темно-коричневого цвета.

Структурная формула ДДМ (рис. 2.3):

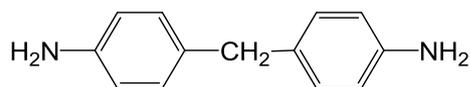


Рис. 2.3. Структурная формула ДДМ

Показатель	Значение
Массовая доля, %	
амина в расчете на основное вещество, не менее	99,0
нерастворимых в бензоле примесей, не более	0,08
Температура кристаллизации, °С, не ниже	87,5
Аминный эквивалентный вес, г/эquiv	49,5

- **Бензам АБА (АБА)**, (ТУ 2225-415-04872688-99) - вязкая жидкость коричневого цвета - смесь 2- и 4-аминобензиланилинов, ДДМ и высших полиаминобензиланилинов (рис. 2.4). Содержание ДДМ в составе АБА не превышает 10%.

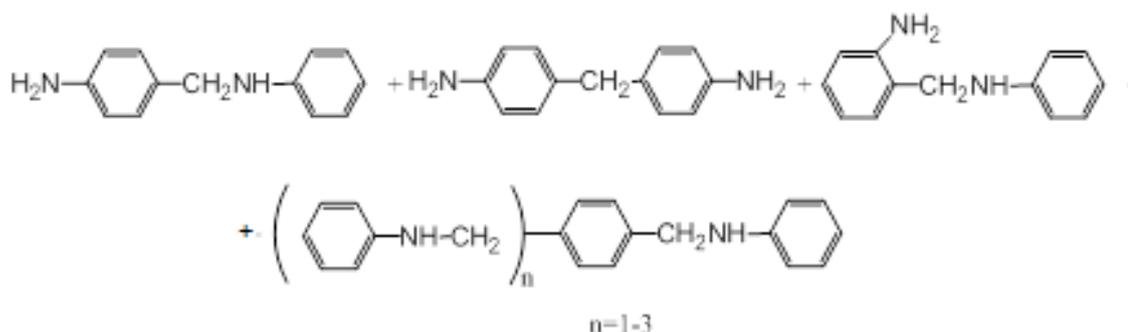


Рис. 2.4. Компоненты отвердителя Бензам АБА

Бензам АБА хорошо растворим в ацетоне, большинстве органических растворителей и соляной кислоте. Нерастворим в бензине, гексане и воде.

Показатель	Значение
Содержание азота, % (массовая доля аминобензиланилинов,%)	> 65
Аминный эквивалент, г/экв	50
Температура отверждения, °С	100

- **40 АФВ-14** (АФВ), (ТУ 2494-430-00209349-2003) является вакуумированным раствором продукта Бензам АБА и мета-фенилендиамин в моноэтаноламин и представляет собой раствор смеси 2- и 4-аминобензиланилинов, диаминодифенилметана, мета-фенилендиамина, моноэтаноламина и высших полиаминобензиланилинов.

Показатель	Значение/описание
Внешний вид	Однородная вязкая жидкость темно-коричневого цвета
Аминное число в пересчете на азот, %, не менее	14

Отвердители АБА и АФВ представляют собой аддукты ДДМ. Применение жидких отвердителей облегчает процесс его смешения с высоковязкой смолой ЭТФ, а также, при необходимости, позволяет растворять в нем модификаторы и вводить другие необходимые технологические добавки в состав связующего.

МОДИФИКАТОРЫ:

Регулирование свойств связующего осуществляли путем химической и физической модификации. Эти методы хорошо зарекомендовали себя при получении эпоксидных материалов с заданными характеристиками. Химическую модификацию осуществляют при помощи модификаторов, способных взаимодействовать с эпоксидными или вторичными гидроксильными группами

эпоксидных смол. Физическое модифицирование эпоксидных композиций осуществляется при введении в их состав инертных добавок или наполнителей [97].

Создание эпоксикремнийорганических композиций - известный способ модификации свойств обоих типов полимеров, направленный на устранение имеющихся недостатков и придание им новых свойств. Так, введение кремнийорганических соединений в эпоксидные композиции позволяет повысить их термостойкость, термостабильность, а также ряд других характеристик.

В качестве модифицирующих добавок применяли кремнийорганические смолы, которые, различаясь органическими заместителями, содержат гидроксильные группы и способны к отверждению при повышенных температурах.

- **полиметилсилоксановая смола КМ9-К (КМ9К)**, ТУ 2228-352-09201208-96 получаемая путем совместной конденсации метилхлорсиланов различного строения.

Показатель	Значение/описание
Внешний вид	бесцветные куски неопределенной формы
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	95,0
Растворимость в этиловом спирте	полная (возможно помутнение, а также образование осадка)
Концентрация водородных ионов, не менее	3
Температура каплепадения по Уббеллоде, °С, не более	3
Время желатинизации, мин. в пределах	80

- полиметилфенилсилоксановая смола К-9 (К9) ТУ 2228-352-09201208-96

Показатель	Значение/описание
Внешний вид	Кусковой материал светло-желтого цвета неопределенной формы и размера
Массовая доля летучих веществ,%, не более	0,13
Массовая доля двуокиси кремния,%	52,76
Время желатинизации при (200±3)°С, мин	150
РН неводного раствора	6,7
Растворимость в этиловом спирте	полная
Температура плавления, °С, не более	84
Совместимость 50% спиртовых растворов смолы и бакелитового лака	полная
Условная вязкость 80% раствора смолы в спирто-ацетоновой смеси,сек	29,7

- полифенилсилоксановая смола К-10 (К10) ТУ 2228-352-09201208-96

Показатель	Значение/описание
1	2
Внешний вид	Кусковой материал светло-коричневого цвета неопределенной формы и размеров
Массовая доля летучих веществ,%, не более	1,06
Массовая доля двуокиси кремния, %	43,7
Время желатинизации, мин. при температуре: (200±3) °С	83

1	2
РН водной вытяжки	6,65
Растворимость в этиловом спирте.	Полная, прозрачный
Растворимость в спирто-ацетоновой или спирто-ацетатной смеси	Полная, опалесценция
Температура плавления, °С, не более	72

Наноразмерные модификаторы:

- углеродные нанотрубки УНТ₅₀₀ (УНТ)

Многослойные нанотрубки применяются для создания композитов и макроволокон на полимерной основе, электродов и газоподводящих мембран топливных элементов, электродов литий-ионных химических источников тока и суперконденсаторов.

УНТ получены каталитическим пиролизом метана по технологии, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Показатель	Значение
Химический состав, %	C > 90; O – 1-6; Cl < 1; Co < 5; Mo < 1
Удельная поверхность, м ² /г	500
Удельное сопротивление, Ом·см	0,04
Насыпной вес, г/см ³	0,15
Зольность, %, не более	5

- нановолокна оксида алюминия «Нафен» (Al₂O₃)

Технологические свойства	Значение
1	2
Средний диаметр волокон, нм	от 5 до 50

1	2
Длина волокон, нм	от 150 до 350
Фазовый состав	гамма / хи
Удельная площадь поверхности (ВЕТ), м ² /г	155
Термическая стабильность, С	1200
Модуль Юнга, ГПа	> 400

Нафен производится в блоках из сонаправленных волокон, которые собраны в пучки.

расстояние между волокнами 20 - 40 нм

размер блоков до 50x50 см

высота блоков до 15 см (вдоль длины волокон)

средняя плотность 0,1 - 0,4 г/см³

теплопроводность блоков 0,025 Вт/м*К

волокна диспергируются при смачивании водой, спиртами и органическими растворителями

удельная площадь поверхности составляет 155 м²/г

микропоры на поверхности волокон отсутствуют

- **органобентонит (ОБ):** Органобентонит марки CROSSTONE BS-1 производства Индия представляет собой продукт взаимодействия бентонитовой глины с четвертичной аммониевой солью.

Показатель	Значение/описание
Внешний вид	Порошок от светло-серого до желтого цвета
Влажность, % масс, не более	4,0
Средний размер частиц, мкм	6
Расстояние между слоями внутри тактоидов, нм	3,1

Дисперсные модификаторы:

- **волластонит (В)** – природный силикат кальция (CaSiO_3). Вещество светло-серого цвета с игольчатой формой кристаллов; высокотвердый и термически стойкий наполнитель.

Показатель	Значение
Твердость по шкале Мооса	4,5
Плотность, г/см ³	2,9
Показатель преломления	1,631-1,636
РН	8-9
Естественная влажность, %	0,2-0,5
Белизна, %	70-90

- **стеклянные микрофферы 3M™ Glass Bubbles** марки K25 – белые полые микрофферы, обработанные γ – аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9).

Показатель	Значение
Истинная плотность, г/см ³	0,23-0,27
Насыпная плотность, г/см ³	0,13-0,18
Размер частиц, об. %, не более	
менее 25 мкм	10
менее 50 мкм	50
менее 95 мкм	40
Содержание летучих, масс. % не более	0,5

Армирующий наполнитель

- стеклоткань 7637, (ОАО «Полоцк-стекловолокно»)

Параметр, размерность	Значение
Тип переплетения	полотняное
Кол-во нитей на 10 см, шт.	
основа	170±4
уток	82±4
Масса на ед. площади г/м ²	230±10
Толщина, мм	0,220±0,035
Разрывная нагрузка, Н (кгс), не менее	
основа	540 (55)
уток	344(35)
Массовая доля веществ, удаляемых при прокаливании, %	0,07-0,30
Ширина, см	(96-132) +1.8-0
Вид замасливателя	Силан Z 6040*, Силан Z 6224**

* глицидилоксипропилтриметоксисилан

** винилбензиламиносилан

Наличие в замасливателе реакционноспособных групп, активных по отношению к разрабатываемым эпоксидным композициям обеспечивает повышение адгезионного взаимодействия армирующего наполнителя и эпоксидного связующего за счет его хемосорбции на поверхности стеклоткани.

2.2. Методы исследования

Изучение процесса отверждения исследуемых композиций проводили методами ротационной вискозиметрии и термического анализа.

Реологические исследования

Реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус-плоскость в изотермическом режиме. Исследуемую композицию помещали на рабочую поверхность прибора, где автоматически фиксировался параметр α (деление шкалы на индикаторе).

Расчет напряжения сдвига (τ) осуществляли по формуле:

$$\tau = \alpha \cdot c$$

где c – постоянная конуса (10^{-1} Па/деление шкалы). Для I диапазона $c = 16,9$; для II диапазона $c = 171,74$.

Вязкость (мПа·с) рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

где D – скорость сдвига (c^{-1}) клинообразной щели.

Время гелеобразования ($t_{\text{гел}}$) определяли из данных вискозиметрии и на приборе гель-таймер Gelnorm (Германия).

В первом случае время гелеобразования определяли путем экстраполяции зависимости $1/\eta - f(t)$ на ось абсцисс, исходя из соображения о том, что гелеобразование наступает при достижении максимальной вязкости ($\eta \rightarrow \infty$).

Во втором случае испытания на гель-таймере проводили при температурах 60, 80 и 100 °С. В процессе испытания шток прибора (алюминиевый стержень), помещенный в одноразовую пробирку с исследуемой композицией, совершал поступательные движения вверх-вниз. В пробирку помещалась термопара для контроля температуры и записи файла измерения. По достижении времени

гелеобразования, пробирка поднималась вверх вместе со стержнем. В этот момент останавливался таймер, запущенный в начале процесса, и фиксировалось время. Результат измерения - график в виде температурно-временной зависимости.

Термомеханический анализ (ТМА)

Термомеханические исследования проводили на консистометре Хепплера. Образцы, представляющие собой таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм, получали путем заливки исследуемой композиции в форму и отверждения в термошкафу.

Образцы испытывали под нагрузкой 1 кг и со скоростью повышения температуры 2 °С. Определяли деформацию образца под нагрузкой и строили термомеханические кривые, из которых графически определяли T_c .

Оценка параметров сетчатой структуры по данным ТМА

На основании данных, полученных методом ТМА, рассчитывали модуль высокоэластичности (E_b), а также параметры образующейся в процессе отверждения сетчатой структуры - плотность сшивки (n_c) и молекулярную массу между узлами сшивки (M_c).

Модуль высокоэластичности (E_b , МПа):

$$E_b = \frac{F \varepsilon_0}{S \Delta \varepsilon}$$

Плотность сшивки (n_c):

$$n_c = \frac{\rho}{M_c}$$

где ρ - плотность испытуемого образца, г/см³; M_c , - молекулярная масса кинетического сегмента цепи, г/моль, вычисляемая по формуле:

$$M_c = \gamma \frac{3\rho RT}{E_s}$$

где F - нагрузка на образец, кгс; S - площадь сечения образца, см²; ϵ_0 - начальная высота образца, мм; $\Delta\epsilon$ - высокоэластическая деформация, мм; T - начальная температура высокоэластического состояния, К; $\gamma = 1$; R - газовая постоянная, равная 84,8 кгс·см/моль·К.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Методом ДСК исследовали процесс отверждения композиций на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204F1 Phoenix (фирма NETZSCH, Германия). Измерения проводились в сканирующем и изотермическом режимах в атмосфере азота высокой чистоты со скоростью нагревания - 10 °С/мин. Масса микрообразцов составляла 10-15 мг.

Степень превращения в процессе отверждения и количество выделившейся теплоты определяли в сканирующем режиме (скорость нагревания - 3 °С/мин) в диапазоне температур 130-200 °С.

Степень превращения β оценивали по отношению теплового эффекта химической реакции при определённой температуре (Q_{ISO} , Дж/г) к общему тепловому эффекту (Q_{MAX} , Дж/г), полученному в сканирующем режиме при скорости нагрева 3 °С/мин:

$$\beta = \frac{Q_{ISO}}{Q_{MAX}}$$

где Q_{ISO} - тепловой эффект химической реакции при определённой температуре, Дж/г; Q_{MAX} - тепловой эффект в сканирующем режиме, Дж/г.

Динамический механический анализ (ДМА)

Изучение вязкоупругих свойств полимеров проводили методом ДМА в атмосфере синтетического воздуха, используя ДМА-термоанализатор DMA242C

(фирма NETZSCH, Германия). Режим измерения - трёхточечный изгиб. Образцы представляли собой плоский параллелепипед с размерами 50 мм*10 мм*5 мм. Длина изгибаемой части образца (свободная длина изгиба) - 40 мм.

Условия испытаний:

- скорость нагревания - 5 °С/мин;
- частота колебаний - 1Гц;
- динамическая сила - 7,27Н;
- коэффициент нагрузки - 1,1;
- амплитуда колебаний - 15-35 мкм (в зависимости от толщины конкретного образца).

В результате испытаний были получены зависимости динамического модуля упругости при изгибе (E') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$).

Диэлектрический анализ (ДЭА)

Электрические свойства определяли на вольтметре В7-20 в термокамере ВТК-400 с программируемой регулировкой температуры. Образцы для испытаний имели вид дисков толщиной около 1,5 мм и диаметром 40 мм и были получены путем отверждения исследуемых композиций в соответствующей форме. Зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь получали в сканирующем температурном режиме (в диапазоне температур от 20 до 190 °С) при частотах 120 Гц, 1 и 10 кГц.

Золь-гель анализ

Степень отверждения композиций определяли методом экстрагирования в аппарате Сокслета. Отвержденную эпоксидную композицию тщательно измельчали, помещали в предварительно взвешенный патрон из фильтровальной бумаги и взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001г. После этого патрон с навеской помещали в аппарат Сокслета и подвергали экстрагированию

до достижения постоянной массы навески (не менее 6 ч.). Расчеты проводили по формулам:

$$m_{\text{золь}} = (m_0 - m_1)/m_0,$$

где $m_{\text{золь}}$ - содержание золь-фракции, %; m_0 - навеска материала, г; m_1 - масса материала после экстракции, г.

Содержание гель-фракции ($m_{\text{гель}}$) определяли по формуле:

$$m_{\text{гель}} = 1 - m_{\text{золь}}$$

где $m_{\text{гель}}$ – содержание гель-фракции, %.

ИК-спектроскопия

Изучение процесса взаимодействия между компонентами композиции проводили методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 380 методом НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения)¹. В качестве оптического материала использовался кристалл селенида цинка.

Основные технические характеристики прибора:

спектральный диапазон на пропускание: (400 - 4000) см⁻¹;

спектральный диапазон на приставке НПВО: (650 - 4000) см⁻¹;

спектральное разрешение: 1 см⁻¹;

отношение сигнал / шум, не менее: 1500.

Образцы представляли собой тонкие пленки или порошки, полученные из отвержденных композиций.

¹ ИК спектры были сняты в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева (ЦКП).

Метод рефрактометрии

Оценку фазового состояния исследуемых систем проводили рефрактометрически. Определение показателя преломления осуществляли на рефрактометре J357 Rudolph Research Analytical². Образцы композиций, имевшие жидкую консистенцию, помещали на рабочую часть прибора, после чего измерения и расчеты производились в автоматическом режиме.

Определение остаточных напряжений

Величину остаточных напряжений в отвержденных образцах определяли методом «консольной балки» (метод А. Т. Санжаровского).

Исследуемую композицию наносили на стальные подложки толщиной 0,35 мм, закрепленные в зажимах параллельно контрольной стальной пластине толщиной 2 мм. Оптическим методом измеряли начальное расстояние между стальной подложкой и металлической пластиной каждого зажима, после чего зажимы в сборе помещали в термощкаф и выдерживали в соответствии с выбранным температурно-временным режимом отверждения. Каждый час измеряли расстояние между стальной подложкой и контрольной стальной пластиной зажима. По величине отклонения рассчитывали внутренние напряжения ($\delta_{ост}$), возникающие в исследуемой системе, по формуле:

$$\delta_{ост} = \frac{hE\delta_1^3}{3l^2(\delta_1 + \delta_2)\delta_2 \times (1 - \mu^2)}$$

где E - модуль упругости стали (200 ГПа), δ_1 - толщина стальной подложки, см; δ_2 - толщина пленки связующего, см; μ - коэффициент Пуассона (0,2), l - длина свободного конца подложки, см; h - отклонение свободного конца подложки, см.

² Исследования проводились в ЦКП.

Определение величины адсорбции Гиббса

Межфазное взаимодействие на границе раздела фаз связующее-наполнители оценивали по величине гиббсовской адсорбции, которую определяли при помощи концентрационного фотоэлектрического колориметра КФК - 2МП. В качестве раствора сравнения использовали ацетон. Измерения проводили при длине волны 315 нм.

- Построение градуировочного графика

Были приготовлены растворы исследуемой композиции с известными концентрациями и фотоколориметрическим методом определены их оптические плотности. По полученным данным построен градуировочный график, представляющий собой зависимость оптической плотности от концентрации раствора композиции.

- Определение изменения с течением времени концентрации раствора исследуемой композиции

Готовили раствор исследуемой композиции (адсорбат) с известной концентрацией. Помещали в него адсорбент (стеклосферы) и проводили регулярные измерения оптической плотности раствора до достижения стабильных значений. По градуировочному графику определяли изменение концентрации раствора после каждого измерения.

Величину гиббсовской адсорбции рассчитывали по формуле:

$$G = m_{p-pa} * (c_n - c) / m_{adc},$$

где m_{p-pa} – масса исследуемого раствора, г; c_n – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы, м.ч.; c – концентрация адсорбата после протекания адсорбции, м.ч.; m_{adc} – масса адсорбента, г.

Физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства определяли по стандартным методикам:

- разрушающее напряжение при сжатии - по ГОСТ 4651-2014;
- изгибающее напряжение при разрушении - по ГОСТ 4648-2014;
- адгезионная прочность при сдвиге - по ГОСТ 14759-69.

Твердость по Шору определяли по ГОСТ 24621-91. Испытания проводили, используя электронный измеритель твёрдости по Шору модели ТН200.

Теплостойкость по Мартенсу определяли по ГОСТ 21341-2014.

Термостойкость определяли путем определения потери массы отвержденных образцов после выдержки в муфельной печи при температуре 300 °С в течение 6 часов.

Стойкость к действию химических сред оценивали по ГОСТ 12020-72. О стойкости исследуемых композиций к действию кислоты (H_2SO_4) и ($NaOH$) судили по изменению ударной вязкости отвержденных образцов. Ударную вязкость определяли по ГОСТ 14235-69.

Методика озвучивания эпоксидных композиций

Озвучивание композиций осуществляли путем ультразвукового воздействия, создаваемого ультразвуковым диспергатором МОД МЭФ 91 (рисунок 2.5).



Рис. 2.5. Ультразвуковой диспергатор МОД МЭФ 91

Ультразвуковая система состоит из генератора, магнитострикционного преобразователя и волновода, погружаемого непосредственно в озвучиваемый материал.

Технические характеристики ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91

Интенсивность ультразвукового воздействия, Вт/см ²	до 250
Коммутируемая мощность, Вт	600
Рабочая частота, кГц	22-1,65
Режим непрерывной работы, час	8
Питание установки, В; Ги	200 - 230; 50
Габаритные размеры, генератора, мм	200*200*90
Габаритные размеры установки, мм	20*150*420
Вес оборудования, кг	4,4

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

На основании проведенного литературного анализа было установлено, что на основе эпоксифенольных смол, отвержденных аминными отвердителями, возможно получение композиционных материалов с высокими прочностными характеристиками. Для улучшения комплекса свойств эпоксиаминных композитов предпринимались исследования, направленные на создание модифицированных эпоксиаминных связующих с эпоксифенольными смолами в качестве полимерной матрицы [25].

К эпоксифенольным смолам относятся, в частности, эпокситрифенольная смола ЭТФ и эпоксиноволачная смола D.E.N.-431 (DEN), при отверждении которых ароматическими аминными отвердителями при повышенных температурах получают высокопрочные эпоксидные материалы.

Эти смолы имеют сходства и различия. Так, и ЭТФ и DEN имеют ароматические фрагменты и концевые эпоксидные группы в своем составе; обе эти смолы представляют собой высоковязкие жидкости и относятся к полифункциональным смолам: функциональность ЭТФ - 3, DEN - 2,7. Различие состоит в строении их молекул. Если неотвержденная смола DEN имеет линейное строение, то ЭТФ - разветвленное. Изучение влияния строения смол на их свойства является одной из задач данного исследования.

Известно, что физико-механические, технологические и эксплуатационные характеристики эпоксидных материалов во многом определяются химической природой и строением отвердителей.

В качестве отвердителей использовали ряд ароматических аминных отвердителей (АО) - 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) и его аддукты с другими

первичными аминами - продукт «Бензам АБА» (АБА) и отвердитель 40 АФВ-14 (АФВ).

Выбор данных ароматических аминных отвердителей обусловлен возможностью получения на их основе высокопрочных и теплостойких материалов [98].

Вместе с тем, в ряде случаев, авторам не удавалось добиться комплексного улучшения свойств: повышение прочностных характеристик сопровождалось снижением деформационной теплостойкости связующих [25]. Поэтому исследования, направленные на создание связующих, сочетающих высокие физико-механические свойства с повышенной деформационной теплостойкостью весьма актуальны.

3.1.1. Оптимизация содержания аминных отвердителей в составе эпоксиаминных композиций на основе ЭТФ

Как правило, отвердители вводят в состав эпоксидной композиции в стехиометрическом соотношении с эпоксидной смолой. При этом расчет количества отвердителя проводят на основании данных по содержанию эпоксидных групп в составе смолы (или по ее эпоксидному эквиваленту), а также по аминному числу (или по аминному эквиваленту) отвердителя.

Расчеты производят по следующим формулам [8, 35]:

- эквивалентная масса эпоксидной смолы ($ЭМ_Э$):

$$ЭМ_Э = 43 \cdot 100 / M_{ЭГ},$$

где 43 - молекулярная масса эпокси-группы

$M_{ЭГ}$ - массовая доля эпоксидных групп.

- эквивалентная масса амина ($ЭМ_А$):

$$ЭМ_А = MM / H,$$

где MM - молекулярная масса амина,

H - количество активных атомов водорода.

Для расчета необходимого количества отвердителя ($K_{\text{АМИН}}$) используют следующее уравнение:

$$K_{\text{АМИН}} = \text{ЭМ}_A \cdot 100 / \text{ЭМ}_Э,$$

где $K_{\text{АМИН}}$ - это количество массовых частей (м.ч.) амина на 100 м.ч. эпоксидной смолы.

Тогда, ЭМ смолы ЭТФ:

$$\text{ЭМ}_{\text{ЭТФ}} = 43 \cdot 100 / 19,5 = 220,5 \text{ г/экв}$$

В соответствии с приведенными выше расчетами было определено количество отвердителей, необходимое для отверждения смолы ЭТФ.

Расчет количества ДДМ, необходимого для отверждения 100 м.ч. ЭТФ

Значение эквивалентной массы амина (ЭКА) в ДДМ приведено в [98] и равно $\text{ЭМ}_{\text{ДДМ}} = 49,6 \text{ г/экв}$. Это значение может быть рассчитано по приведенной выше формуле:

$$\text{ЭМ}_{\text{ДДМ}} = 198,3 / 4 \sim 49,6 \text{ г/экв}$$

Тогда:

$$K_{\text{ДДМ}} = 49,6 \cdot 100 / 220,5 = 22,5 \text{ м.ч.}$$

Таким образом, теоретически для отверждения 100 м.ч. смолы ЭТФ необходимо 22,5 м.ч. ДДМ.

Расчет количества АБА, необходимого для отверждения 100 м.ч. ЭТФ

Аналогичные расчеты могут быть произведены для определения необходимого количества АБА.

Зная, что $\text{ЭМ}_{\text{АБА}} = 50 \text{ г/экв}$ [98], получим:

$$K_{\text{АБА}} = 50 \cdot 100 / 220,5 = 22,7 \text{ м.ч.}$$

Расчет количества АФВ, необходимого для отверждения 100 м.ч. ЭТФ

Известно, что отвердитель 40 АФВ-14 представляет собой вакуумированный раствор продукта "Бензам АБА" и мета-фенилендиамин (м-

$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, МФДА) в моноэтанолаmine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, МЭА). Мы не знаем, соотношения между компонентами, однако знаем ($\text{ЭМ}_{\text{АБА}} = 50$ г/экв) или можем рассчитать ЭМ каждого из компонентов смесового отвердителя:

$$\text{ЭМ}_{\text{МФДА}} = 108 / 4 = 27 \text{ г/экв.}$$

$$\text{ЭМ}_{\text{МЭА}} = 61/3 = 20,3 \text{ г/экв.}$$

Поэтому для расчета $\text{ЭМ}_{\text{АФВ}}$ воспользуемся формулой для определения ЭМ смеси аминов:

$$\text{ЭМ}_{\text{АФВ}} = M / (M_{\text{АБА}} / \text{ЭМ}_{\text{АБА}} + M_{\text{МФДА}} / \text{ЭМ}_{\text{МФДА}} + M_{\text{МЭА}} / \text{ЭМ}_{\text{МЭА}})$$

где M - общая масса отвердителей; $M_{\text{АБА}}$, $M_{\text{МФДА}}$ и $M_{\text{МЭА}}$ - доли (м.ч.) АБА, МФДА и МЭА в АФВ соответственно.

Предположим, что в 100 г АФВ содержится A г "Бензам АБА", B г метабенилендиамина и C г моноэтаноламина. Для каждого из компонентов смеси верно неравенство:

$$0 < A < 100,$$

$$0 < B < 100,$$

$$0 < C < 100.$$

Следовательно:

$$\text{ЭМ}_{\text{АФВ}} = 100 / (A/50 + B/27 + C/20,3)$$

Предположим, что отвердитель АФВ состоит только из компонента А ($A = 100\%$, $B = 0\%$ и $C = 0\%$). Тогда будет верно равенство:

$$\text{ЭМ}_{\text{АФВ}} = 100 / (100/50) = 50 \text{ г/экв}$$

Если в состав АФВ входил только компонент В ($B = 100\%$, $A = 0\%$, и $C = 0\%$), то:

$$\text{ЭМ}_{\text{АФВ}} = 100 / (100/27) = 27 \text{ г/экв}$$

Если бы отвердитель АФВ состоял только из компонента С ($C = 100\%$, $A = 0\%$, и $B = 0\%$), то:

$$\text{ЭМ}_{\text{АФВ}} = 100 / (100/20,3) = 20,3 \text{ г/экв}$$

Подводя итог, $20,3 < \text{ЭМ}_{\text{АФВ}} < 50$ г/экв. Исходя из этого неравенства определим минимальное и максимальное количество АФВ для отверждения ЭТФ:

$$K_{\text{АФВ}} = 20,3 \cdot 100 / 220,5 = 9,2 \text{ м.ч.}$$

$$K_{\text{АФВ}} = 50 \cdot 100 / 220,5 = 22,7 \text{ м.ч.}$$

Таким образом, теоретически, для отверждения 100 м.ч. ЭТФ необходимо от 9,2 до 22,7 м.ч. АФВ.

Стехиометрические соотношения между ЭТФ и используемыми в работе АО представлены в таблице 3.1:

Таблица 3.1. Стехиометрические соотношения между ЭТФ и АО по данным теоретических расчетов

Показатель	АО, м.ч.		
	ДДМ	АБА	АФВ
Содержание АО в расчете на 100 м.ч. ЭТФ*	22,5	22,7**	9,2 ÷ 22,7

* Далее в описании составов композиций будет опущено количество эпоксидной смолы - по умолчанию использовали 100 м.ч.

** По данным [98].

Для проверки проведенных расчетов, а также уточнения требуемого количества АО были проведены исследования с использованием составов, указанных в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Составы композиций на основе ЭТФ для определения оптимального содержания отвердителей

№ композиции	Содержание компонентов в композиции, м.ч.			
	ЭТФ	ДДМ	АБА	АФВ
1	2	3	4	5
1	100	20	-	-

1	2	3	4	5
2	100	23	-	-
3	100	26	-	-
4	100	-	20	-
5	100	-	23	-
6	100	-	26	-
7	100	-	-	9
8	100	-	-	13
9	100	-	-	17
10	100	-	-	21
11	100	-	-	25

Образцы получали методом свободной заливки в металлические формы, которые предварительно обрабатывали антиадгезионной смазкой. Размеры образцов соответствовали требованиям ГОСТ на каждый вид испытаний. Для удаления воздушных пузырей проводили вакуумирование неотвержденных образцов. С этой же целью в состав эпоксидных композиций вводили антивспенивающую добавку ВУК-А 501. Отверждение проводили в термощкафу при ступенчатом подъеме температуры до 200 °С.

Критериями при выборе состава эпоксидной композиции служили теплостойкость, оцениваемая по температуре стеклования (T_c) и определяемая графическим способом по данным термомеханического анализа (ТМА), а также комплекс физико-механических свойств: разрушающее напряжение при сжатии ($\sigma_{сж}$), изгибе ($\sigma_{изг}$) и ударная вязкость (А).

В таблице 3.2 представлены свойства композиций на основе ЭТФ и выбранных АО. Номера композиций соответствуют таблице 3.3.

Таблица 3.3. Свойства эпоксиаминных композиций на основе ЭТФ

№ композиции	T_c , °C	A, кДж/м ²	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
1	163	4,9	121	45
2	175	6,3	144	50
3	172	5,4	130	41
4	153	5,2	84	38
5	170	7,5	106	49
6	171	6,5	93	39
7	144	5,1	86	28
8	155	6,3	113	33
9	170	8,9	135	42
10	167	7,2	120	34
11	160	6,3	108	32

На основании представленных данных были выбраны составы для проведения дальнейших исследований, обладающие высокими физико-механическими свойствами и T_c . Наибольшей деформационной теплостойкостью, прочностью при сжатии и изгибе обладает композиция, отверждаемая 23 м.ч. ДДМ, наибольшей ударной вязкостью - композиция с 17 м.ч. АФВ.

3.1.2. Оптимизация содержания аминных отвердителей в составе эпоксиаминных композиций на основе D.E.N. 431

Аналогичные расчеты (по п. 3.1) были произведены для определения оптимального содержания аминных отвердителей для отверждения смолы DEN и оптимизации свойств отвержденных связующих.

Эквивалентная масса смолы DEN (ЭМ_{DEN}) составляет 175 г/экв. Поскольку $\text{ЭМ}_{\text{ДДМ}} = 49,6$ г/экв, то для отверждения 100 м.ч. смолы DEN потребуется:

$$K_{\text{ДДМ}} = 49,6 \times 100 / 175 = 28,3 \text{ м.ч.}$$

Зная, что $\text{ЭМ}_{\text{АБА}} = 50$ г/экв, рассчитаем количество АБА, необходимое для отверждения 100 м.ч. DEN:

$$K_{\text{АБА}} = 50 \times 100 / 175 = 28,5 \text{ м.ч.}$$

Как уже говорилось ранее, не имея достоверной информации об $\text{ЭМ}_{\text{АФВ}}$, мы можем определить лишь интервал концентраций данного отвердителя, необходимый для отверждения 100 м.ч. DEN.

Основываясь на допущениях, сделанных нами ранее (на стр. 79), было установлено, что $20,3 < \text{ЭМ}_{\text{АФВ}} < 50$ г/экв.

Тогда:

$$K_{\text{АФВ}} = 20,3 \cdot 100 / 175 = 11,6 \text{ м.ч.}$$

$$K_{\text{АФВ}} = 50 \cdot 100 / 175 = 28,6 \text{ м.ч.}$$

Стехиометрические соотношения между DEN и используемыми в работе АО представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Стехиометрические соотношения между DEN и АО по данным теоретических расчетов

Показатель	АО, м.ч.		
	ДДМ	АБА	АФВ
Содержание АО в расчете на 100 м.ч. DEN*	28,3	28,5	11,6 ÷ 28,6

Проверку теоретических расчетов осуществляли по аналогии с исследованиями, описанными в п. 3.1.1, - проводя физико-механические испытания отвержденных композиций. Составы для проведения исследований представлены в таблице, а результаты испытаний - в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Составы композиций на основе DEN для определения оптимального содержания отвердителей

№ композиции	Содержание компонентов в композиции, м.ч.			
	DEN	ДДМ	АБА	АФВ
1	100	25	-	-
2	100	28	-	-
3	100	31	-	-
4	100	-	25	-
5	100	-	28	-
6	100	-	31	-
7	100	-	-	12
8	100	-	-	15
9	100	-	-	18
10	100	-	-	21
11	100	-	-	24
12	100	-	-	28

Таблица 3.6. Свойства эпоксиминовых композиций на основе DEN

№ композиции	T_c , °C	A , кДж/м ²	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
1	157	14,2	98	65
2	169	18,6	127	87
3	162	16,5	110	76
4	135	9,8	90	63
5	140	10,2	99	71
6	156	12,1	115	90
7	125	11,2	78	40
8	137	12,5	94	51
9	150	13,8	105	63
10	159	16,8	123	80
11	152	15,3	116	73
12	150	14,2	103	61

Проведение термомеханических исследований и физико-механических испытаний показало (таблица 3.6), что наилучшими свойствами обладают композиции, отвержденные 28 м.ч. ДДМ, 31 м.ч. АБА и 21 м.ч. АФВ.

Таким образом, по данным теоретических расчетов, термомеханических и физико-механических испытаний были оптимизированы составы композиций на основе смолы DEN для проведения дальнейших исследований (таблица 3.7).

Таблица 3.7. Оптимизированные составы эпоксиаминных композиций

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

В дальнейшем состав данных композиций в м.ч. указываться не будет.

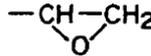
3.1.3. Изучение процесса отверждения эпоксиаминных композиций методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия является методом, позволяющим проводить качественный и количественный анализ индивидуальных соединений и смесей по полосам поглощения, относящимся к различным колебаниям функциональных групп, имеющихся в их составе.

Взаимодействие между смолой ЭТФ и отвердителем АФВ было изучено методом ИК-спектроскопии. С этой целью были приготовлены образцы исходных компонентов и отвержденной эпоксидной композиции. Отвержденные образцы композиции ЭТФ + АФВ представляли собой тонкие пленки. Исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре с приставкой НПВО. Полученные спектры приведены в Приложении 1.

Качественный анализ ИК-спектра смолы ЭТФ (ИК-спектр 1) показал, что на нем присутствуют пики, которые, согласно имеющимся литературным данным [99, 100] могут быть отнесены к:

3480 см⁻¹- ассоциирующимся ОН-группам;

3002, 2924 cm^{-1} - СН- эпоксидной группы;
 2868 cm^{-1} - CH_2 - концевой эпоксидной группы;
 1607, 1506, 1452, 825 cm^{-1} - колебания ароматического кольца 
 1234, cm^{-1} - С-Н продольные ассиметричные колебания;
 1176, 1115, 1077 cm^{-1} - С-Н симметричные валентные;
 970, 912 cm^{-1} - эпоксидной группы ($\text{CH}_2\text{CHO-}$) 
 752 cm^{-1} - CH_2 алифатический.

По данным ИК-спектра АФВ (ИК-спектр 2) видно, что в области 3500-3200 cm^{-1} имеется двойной пик (3346 и 3214 cm^{-1}), характерный для группы NH_2 , т.е. для первичного амина. Спектральные пики при 1251, 1200, 1178, 1160, 1135 и 1066 cm^{-1} относятся к симметричным валентным колебаниям группы С-Н. Помимо этого, имеются характеристические полосы, относящиеся к колебаниям ароматического кольца (1599, 1514, 1495, 1431, 824 cm^{-1}), а также к колебаниям СН- (3048, 2924, 2861 cm^{-1}) и CH_2 - (750 cm^{-1}) групп.

3.1.4. Изучение процесса отверждения эпоксиаминных композиций методом вискозиметрии

Как известно [25], в процессе взаимодействия эпоксидных смол с отвердителями происходит образование поперечных связей – сшивание, которое сопровождается изменением реологических свойств композиций.

Поведение эпоксиаминных композиций на основе смол ЭТФ и DEN на начальной стадии процесса отверждения (до гелеобразования) исследовали методом ротационной вискозиметрии.

Были получены зависимости вязкости (η) от времени (t) при температурах 100, 130 и 160 °С для композиций ЭТФ + ДДМ, ЭТФ + АБА и ЭТФ + АФВ, а также DEN + ДДМ, DEN + АБА и DEN + АФВ. Эти зависимости представлены на рисунках 3.1-3.6.

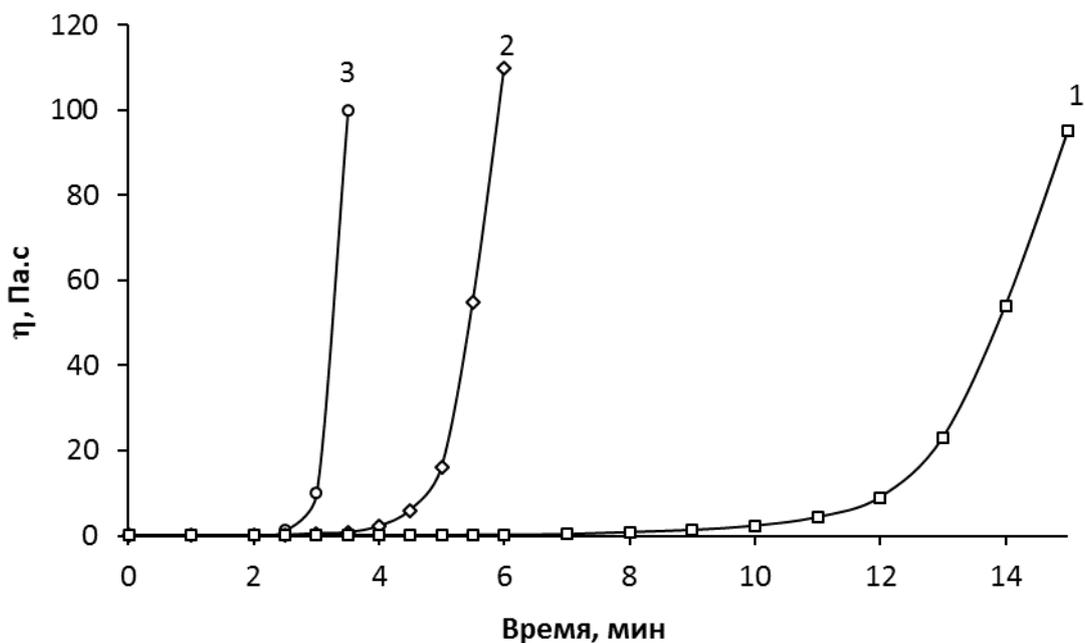


Рис. 3.1. Зависимость вязкости композиции ЭТФ + ДДМ от времени при температурах: 1 - 100 °С, 2 - 130 °С, 3 - 160 °С

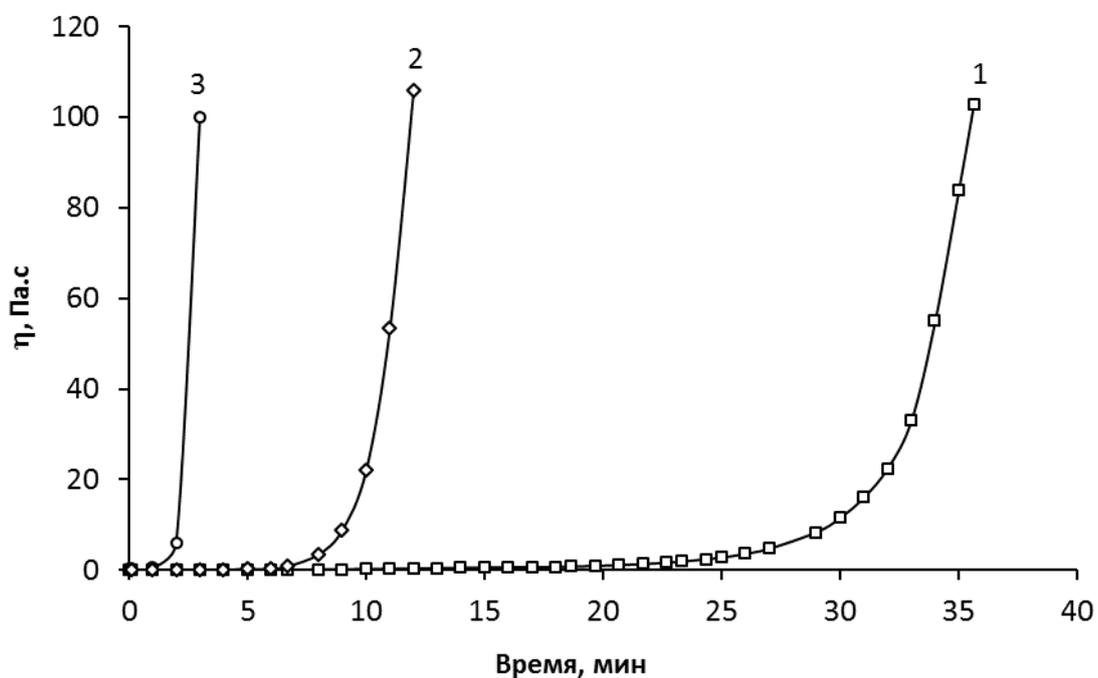


Рис. 3.2. Зависимость вязкости композиции ЭТФ + АБА от времени при температурах: 1 - 100 °С; 2 - 130 °С; 3 - 160 °С

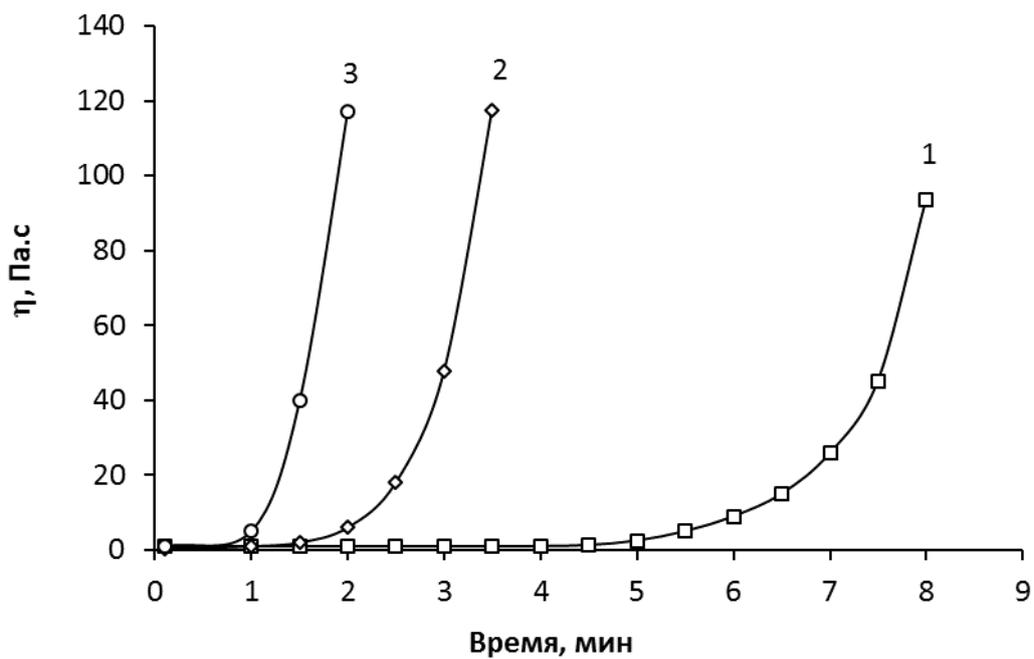


Рис. 3.3. Зависимость вязкости композиции ЭТФ + АФВ от времени при температурах: 1 - 100 °С; 2 - 130 °С; 3 - 160 °С

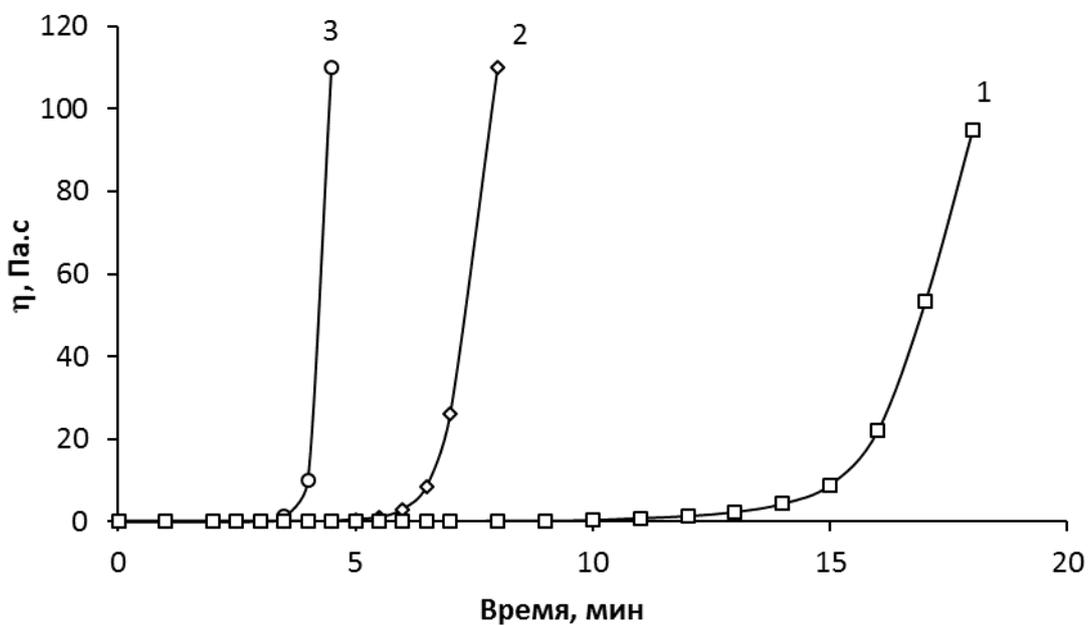


Рис. 3.4. Зависимость вязкости композиции DEN + ДДМ от времени при температурах: 1 - 100 °С; 2 - 130 °С; 3 - 160 °С

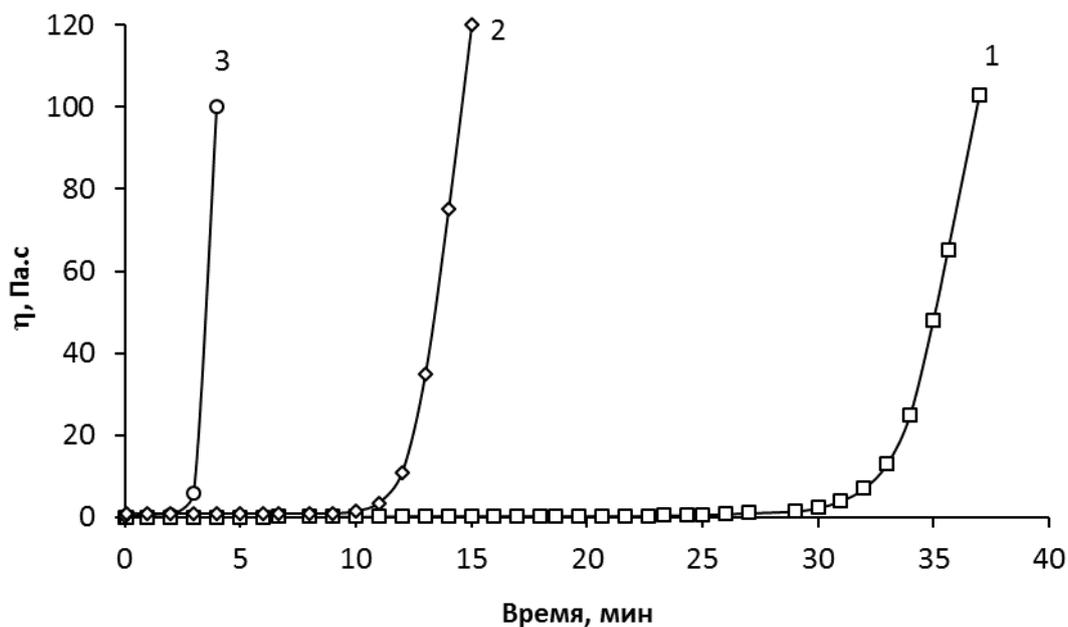


Рис. 3.5. Зависимость вязкости композиции DEN + АБА от времени при температурах: 1 - 100 °С; 2 - 130 °С; 3 - 160 °С

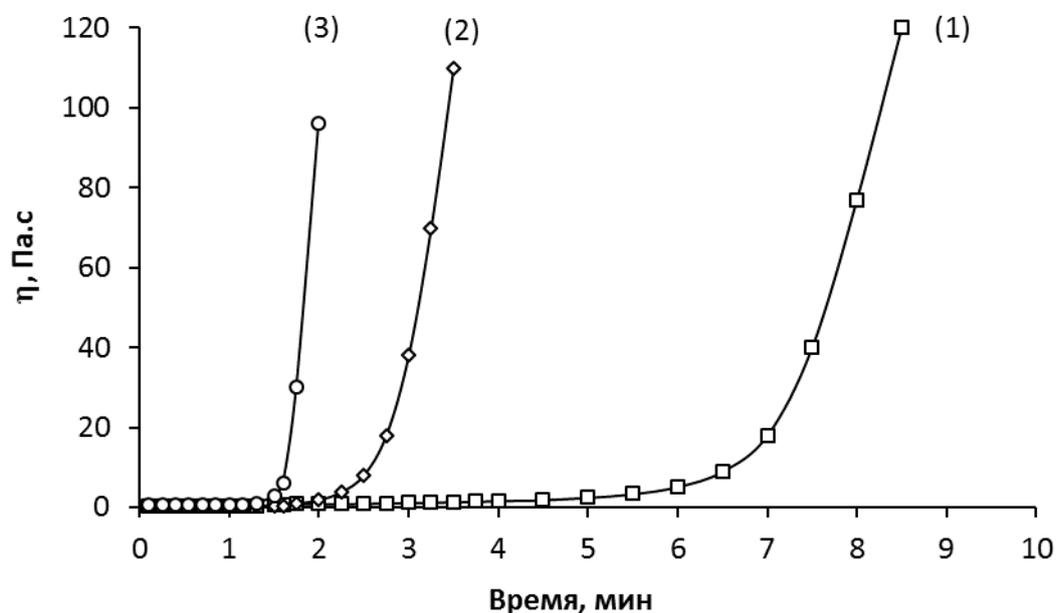


Рис. 3.6. Зависимость вязкости композиции DEN + АФВ от времени при температурах: 1 - 100 °С; 2 - 130 °С; 3 - 160 °С

Независимо от вида смолы и отвердителя все кривые зависимостей вязкости (η) от времени (t) имеют аналогичный вид (рис. 3.1 - 3.6). Согласно имеющимся литературным данным [101] эти зависимости могут подчиняться уравнению:

$$\eta = \eta_0 \exp(kt)$$

где η_0 - начальная вязкость; k - константа нарастания вязкости; t - время отверждения.

При справедливости данного предположения, построение графиков в полулогарифмических координатах $\ln \eta = f(t)$ приведет к получению прямолинейных зависимостей (рис. 3.7 – 3.12).

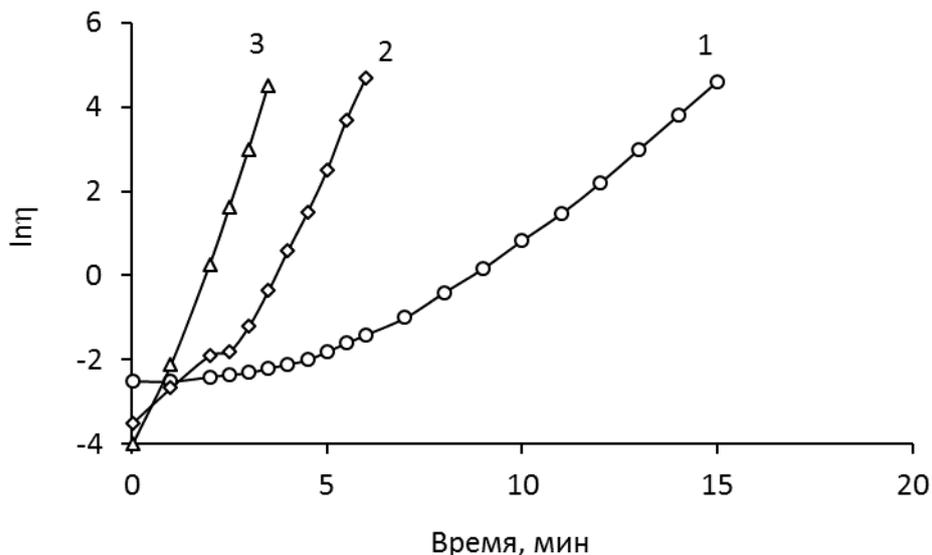


Рис. 3.7. Зависимость натурального логарифма вязкости от времени отверждения композиции ЭТФ + ДДМ при температурах:

1 - 100 °C, 2 - 130 °C, 3 - 160 °C

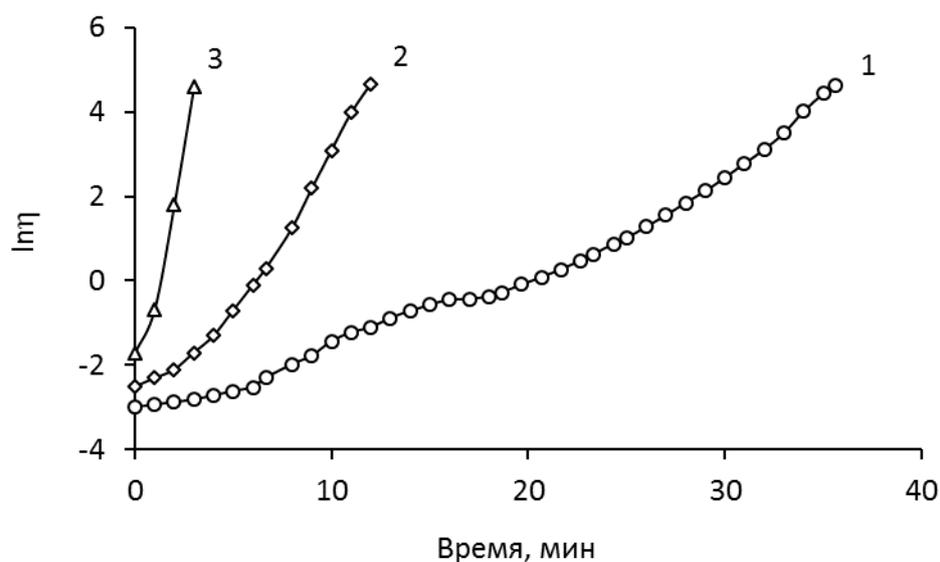


Рис. 3.8. Зависимость натурального логарифма вязкости от времени отверждения композиции ЭТФ + АБА при температурах:

1 - 100 °С, 2 - 130 °С, 3 - 160 °С

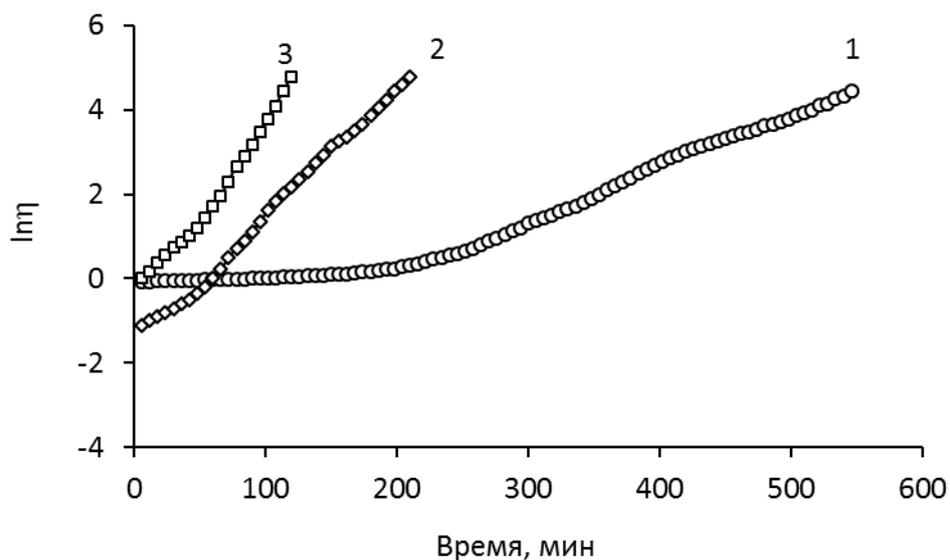


Рис. 3.9. Зависимость натурального логарифма вязкости от времени отверждения композиции ЭТФ + АФВ при температурах:

1 - 100 °С, 2 - 130 °С, 3 - 160 °С

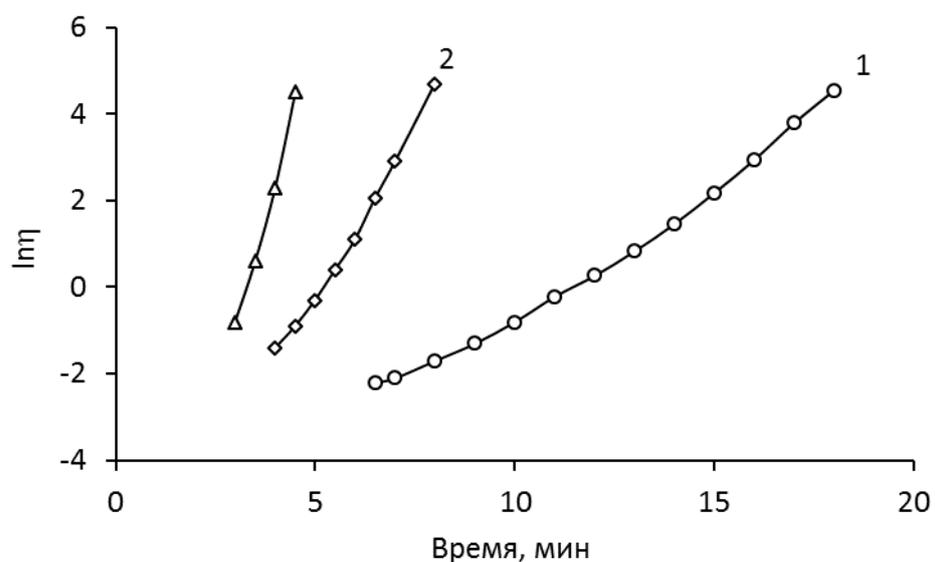


Рис. 3.10. Зависимость натурального логарифма вязкости от времени отверждения композиции DEN + ДДМ при температурах:
1 - 100 °С, 2 - 130 °С, 3 - 160 °С

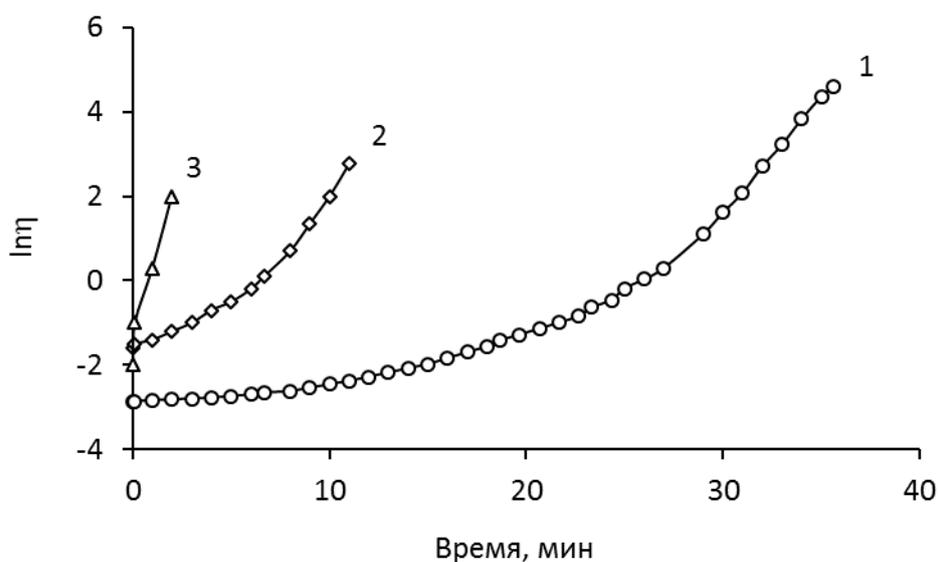


Рис. 3.11. Зависимость натурального логарифма вязкости от времени отверждения композиции DEN + АБА при температурах:
1 - 100 °С, 2 - 130 °С, 3 - 160 °С

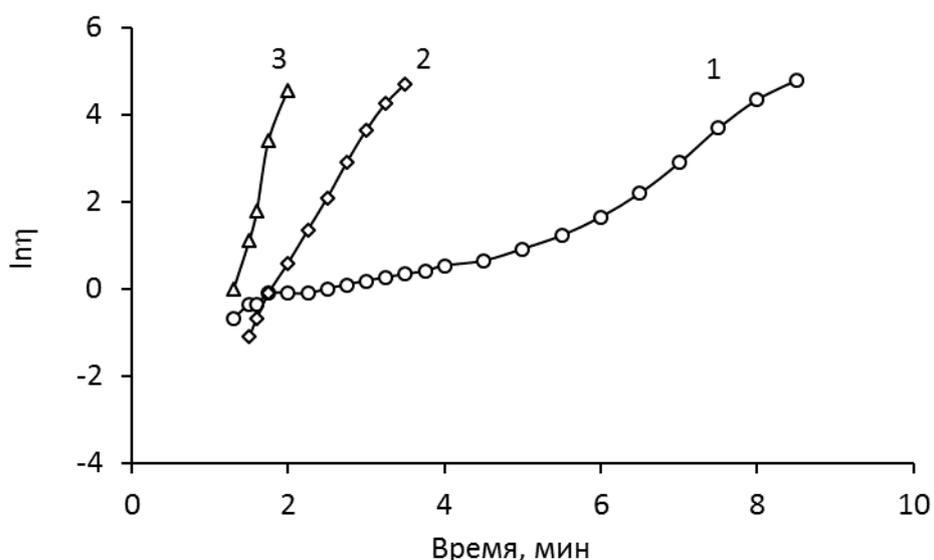


Рис. 3.12. Зависимость натурального логарифма вязкости от времени отверждения композиции DEN + АФВ при температурах:
1 - 100 °С, 2 - 130 °С, 3 - 160 °С

Анализируя полученные зависимости можно сделать вывод о том, что предложенное уравнение удовлетворительно описывает процесс отверждения исследуемых композиций. Некоторое отклонение от прямолинейности начальных участков зависимостей, полученных при температуре 100 °С, очевидно, связано с тем, что в данных температурных условиях процесс отверждения несколько замедлен. Ускорение отверждения (выход на прямолинейный участок зависимостей $\ln \eta = f(t)$) происходит спустя 5-20 мин., когда температура реакционной массы повышается вследствие экзотермичности процесса отверждения эпоксиаминных композиций.

Полученные экспериментальные данные позволяют установить время гелеобразования композиций ($t_{\text{гел}}$). Этот параметр определяли путем экстраполяции зависимости $1/\eta - f(t)$ на ось абсцисс, исходя из соображения о том, что гелеобразование наступает при достижении максимальной вязкости ($\eta \rightarrow \infty$). На рисунке 3.13 показан способ определения $t_{\text{гел}}$ на примере композиции ЭТФ + АФВ.

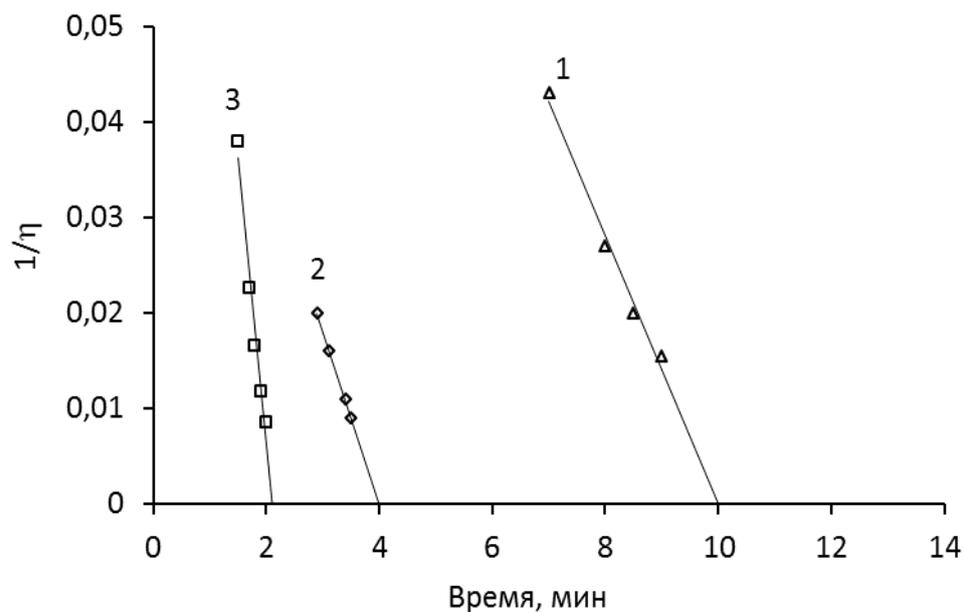


Рис. 3.13. Определение времени гелеобразования композиции ЭТФ + АФВ при температурах: 1 - 100 °С; 2 - 130 °С; 3 - 160 °С

Известно, что $t_{\text{гел}}$ тем меньше, чем больше скорость отверждения, т.е. чем больше k_{η} . Следовательно, справедливо соотношение:

$$1/t_{\text{гел}} \sim k_{\eta}$$

Из данного соотношения вытекает, что зависимости $1/t_{\text{гел}} = f(k_{\eta})$ должны быть прямолинейными. На рис. 3.14 - 3.15 представлены зависимости $1/t_{\text{гел}}$ от k_{η} исследуемых композиций.

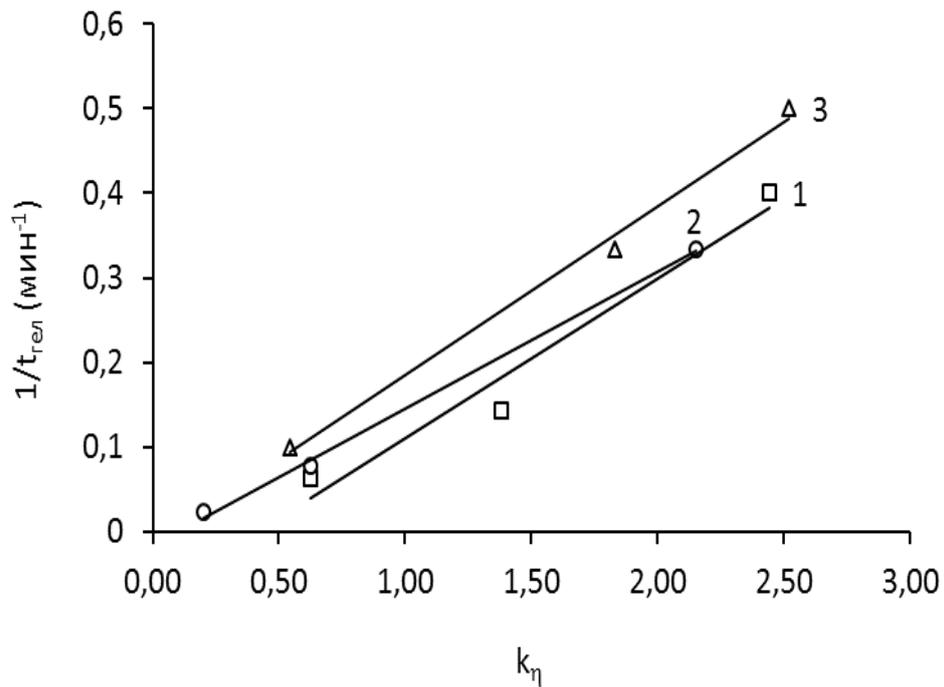


Рис. 3.14. Зависимость $1/t_{гел}$ от k_{η} композиций:
 1 – DEN + ДДМ; 2 – DEN + АБА; 3 – DEN + АФВ

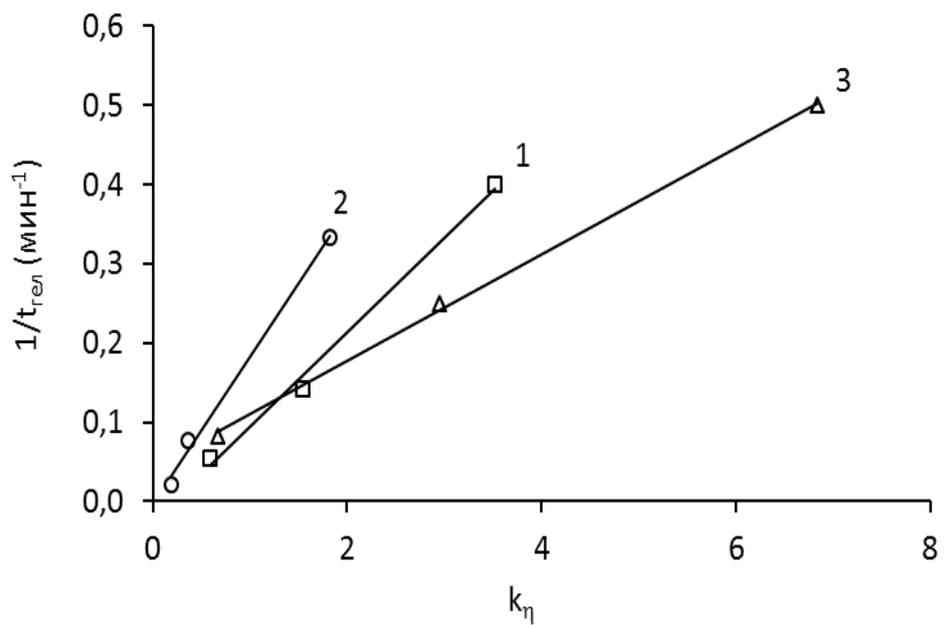


Рис. 3.15. Зависимость $1/t_{гел}$ от k_{η} композиций:
 1 – DEN + ДДМ; 2 – DEN + АБА; 3 – DEN + АФВ

Из рис. 3.14 и 3.15 видно, что значения параметров $1/t_{\text{гел}}$ и k_{η} , представленные в виде точек, удовлетворительно линейризуются для всех эпоксиаминных композиций.

Энергию активации процесса отверждения ($E_{\text{акт}}$) исследуемых композиций рассчитывали двумя способами:

1. по тангенсу угла наклона линейризованных зависимостей $\ln(t_{\text{гел}}) - f(1/T)$ [102].

2. по тангенсу угла наклона линейризованных зависимостей $\ln k_{\eta} - f(1/T)$ (рис. 3.16 и 3.17), исходя из того, что зависимость k_{η} от температуры (T) подчиняется уравнению Аррениуса и может быть представлена в виде [103]:

$$\ln k_{\eta} = \ln A - E/RT,$$

где $\ln A$ – константа интегрирования; E – эффективная энергия активации, кДж/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

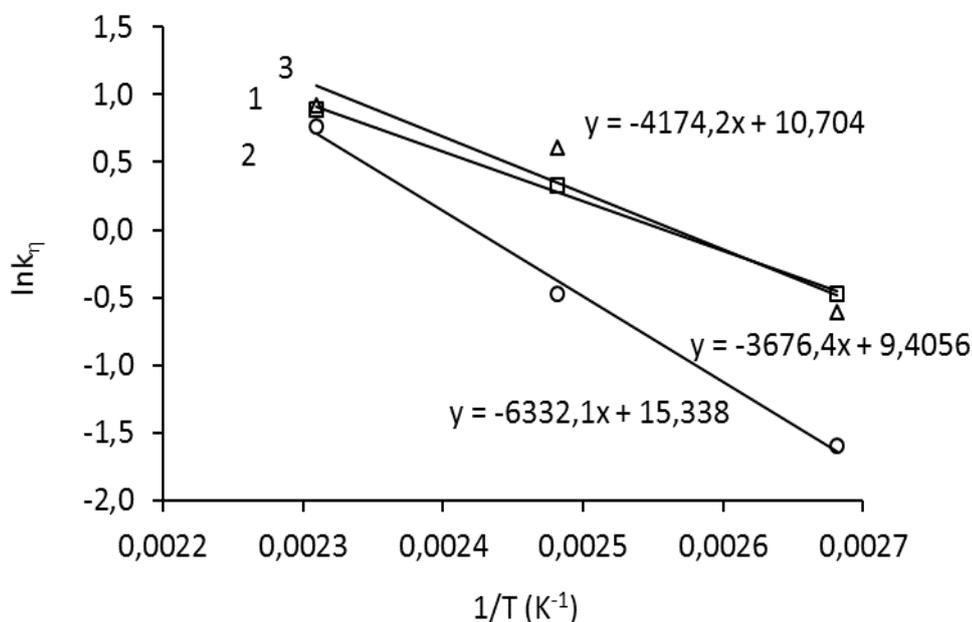


Рис. 3.16. Зависимости $\ln k_{\eta}$ от $1/T$ композиций:
1 - ЭТФ + ДДМ; 2 - ЭТФ + АБА; 3 - ЭТФ + АФВ

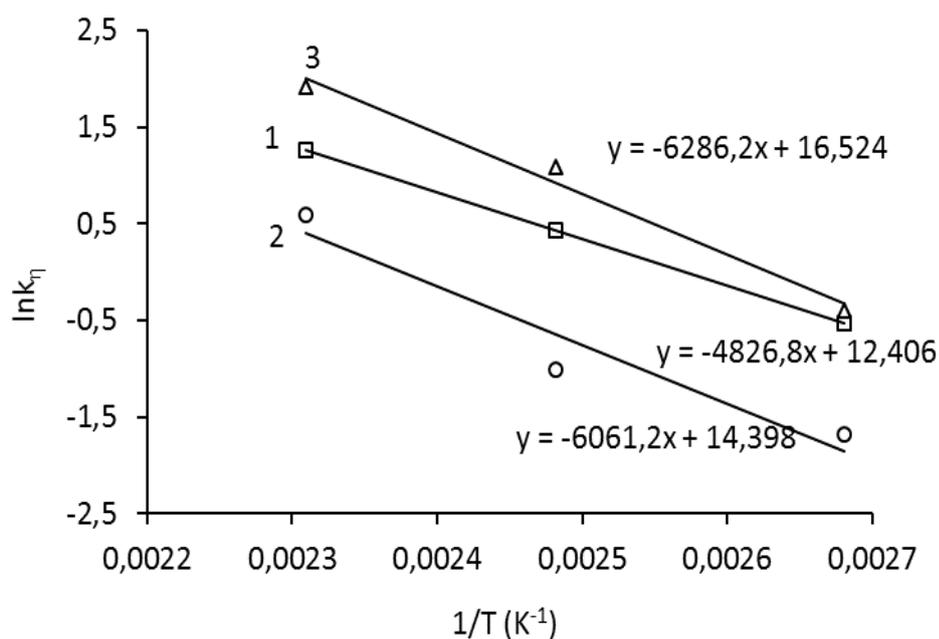


Рис. 3.17. Зависимости $\ln k_\eta$ от $1/T$ композиций:

1 - DEN + ДДМ; 2 - DEN + АБА; 3 - DEN + АФВ

Определенные графически времена гелеобразования, а также рассчитанные двумя способами значения энергии активации процесса отверждения композиций представлены в таблице 3.8. В этой таблице приведены также индукционный период ($t_{\text{инд}}$), время жизнеспособности композиций ($t_{\text{жиз}}$) и константы нарастания вязкости (k_η) композиций.

$t_{\text{инд}}$ определяли, как период времени, в течение которого при проведении испытания в изотермических условиях вязкость композиции остается неизменной.

$t_{\text{жиз}}$ - технологический параметр, характеризующий время, в течение которого композиция, после смешения и гомогенизации компонентов, может быть использована по назначению (переработана). В зависимости от вида композиции и ее назначения, критерии, по которому оценивается наступление конца периода жизнеспособности, могут различаться. Этими критериями могут служить вязкость (ее прирост в процентах или установленный по согласованию предел), время желатинизации, возможность нанесения установленным методом, изменение блеска, гомогенности (образование пленки, сгустков, корки), адгезии и

других параметров. В данной работе $t_{\text{жиз}}$ оценивали по времени достижения вязкости 100 Па·с.

Значения k_{η} определяли по тангенсу угла зависимостей, представленных на рис. 3.7 – 3.12.

Таблица 3.8. Параметры процесса отверждения эпоксиаминных композиций

Состав	Т, °С	$t_{\text{инд}}$, мин	$t_{\text{жиз}}$, мин	$t_{\text{гел}}$, мин	k_{η}	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	
						по k_{η}	по $1/t_{\text{гел}}$
ЭТФ + ДДМ	100	8,0	14,0	16,0	0,6,25	31	41
	130	3,5	5,5	7,0	1,383		
	160	2,0	3,2	2,5	2,443		
ЭТФ + АБА	100	18,0	34,0	44,0	0,203	53	60
	130	6,0	11,0	13,0	0,623		
	160	1,5	2,5	3,0	2,153		
ЭТФ + АФВ	100	4,0	8,5	10,0	0,545	35	36
	130	1,5	3,0	3,0	1,833		
	160	0,8	1,7	2,0	2,521		
DEN+ДДМ	100	12,0	16,8	18,0	0,586	40	44
	130	5,5	7,3	7,0	1,538		
	160	3,2	4,2	2,5	3,521		
DEN+АБА	100	29,0	35	45,0	0,186	50	60
	130	10,0	13,4	13,0	0,364		
	160	2,7	3,5	3,0	1,819		
DEN+АФВ	100	4,0	7,6	12,0	0,669	52	40
	130	2,1	3,1	4,0	2,947		
	160	1,4	1,8	2,0	6,836		

Из таблицы 3.8 видно, что, наибольшей скоростью нарастания вязкости и наименьшими значениями энергии активации характеризуются композиции, отверждаемые ДДМ и АФВ. Вероятно, в случае АФВ, это можно объяснить преобладанием в составе отвердителя низкомолекулярных аминов, а также наличием в МЭА двух типов реакционноспособных групп - аминных и гидроксильных [104]. Следует отметить, что значения $E_{\text{акт}}$, определенные двумя способами различаются на 10-14 кДж/моль, что несколько больше, чем расхождение в соответствующих значениях, полученных авторами [105, 106].

Установлено, что, независимо от применяемого отвердителя, скорость процесса отверждения, оцениваемая вискозиметрически, в композициях с эпоксиэфирной смолой выше, чем с эпоксиноволачной. Вероятно, это можно объяснить большей подвижностью цепей в ЭТФ, имеющей разветвленное строение. Следует отметить, что при проведении вискозиметрических исследований температуры отверждения были выбраны, исходя из удобства проведения экспериментов. На практике приготовленные композиции, отверждаемые жидкими АБА и АФВ, могут храниться после смешения при комнатной температуре более длительное время: $t_{\text{жиз}}$ композиции DEN + ДДМ составляет не менее 5 суток, ЭТФ + АФВ - не менее 30 мин.

Известно, что ступенчатый подъем температуры при отверждении эпоксидных смол позволяет получать плотно сшитые сетчатые структуры с минимальным количеством топологических дефектов [107, 108]. Поэтому было предложено проводить отверждение исследуемых композиций, поднимая температуру в термошкафу со скоростью 1 °С /мин и проводя изотермическую выдержку образцов последовательно при нескольких температурах:

- при 130 °С в течение 1 ч (130/1);
- при 180 °С в течение 2 ч (180/2);
- при 200 °С в течение 2 ч (200/2);

- при 230 °С в течение 1 ч (230/1).

Процесс отверждения композиций исследовали методом ТМА. Критериями оценки служили изменение деформации и T_c в процессе отверждения. Методика проведения исследования описана в [109].

На рис. 3.18 и 3.20 представлены термомеханические кривые исследуемых композиций.

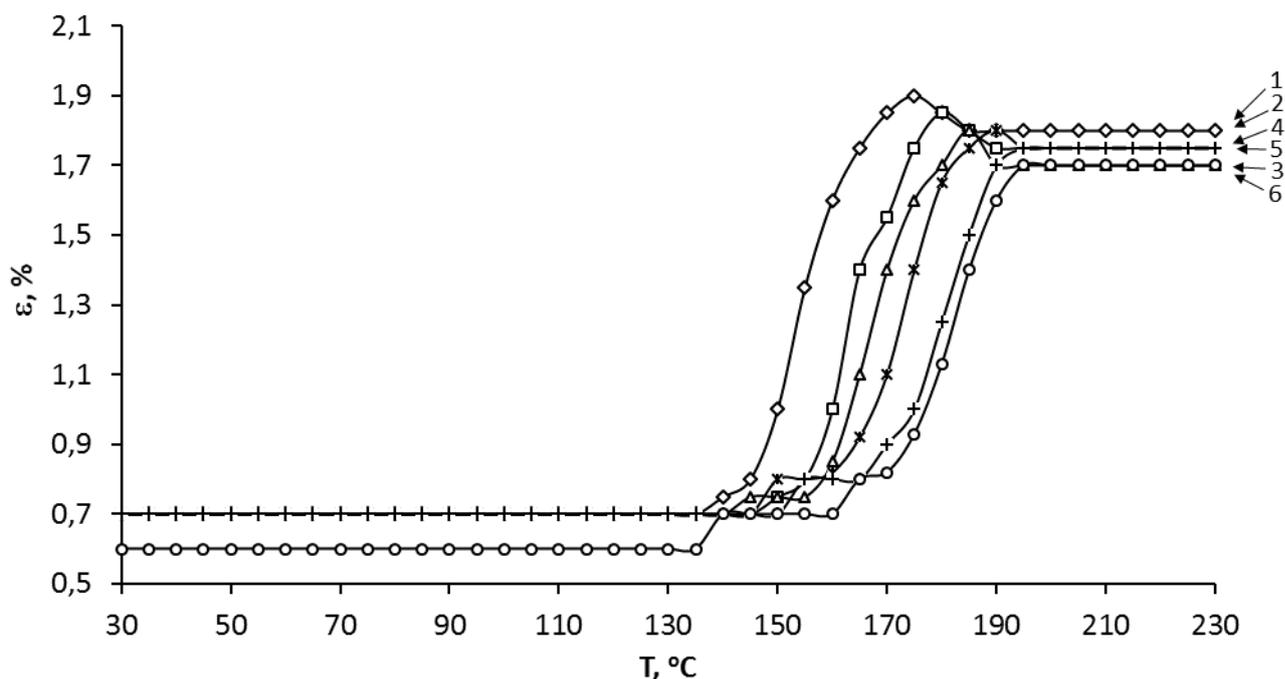


Рис. 3.18. Влияние времени отверждения на термомеханические кривые композиции ЭТФ + АФВ: 1 - 1ч/130 °С; 2 - 1ч/130 °С + 1ч/180 °С; 3 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С; 4 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 1ч/200 °С; 5- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С; 6- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С + 1ч/230 °С

Представленные результаты показывают, что в течение первых четырех часов процесс отверждения завершен не полностью - на ТМ-кривых наблюдаются пики при температурах 170-190 °С, свидетельствующие о протекании процесса доотверждения композиций в ходе испытаний [110]. Этот вывод подтверждает соответствующее изменение параметров сетчатой структуры (модуля высокоэластичности E_b и плотности сетки n_c) и T_c (рис. 3.19).

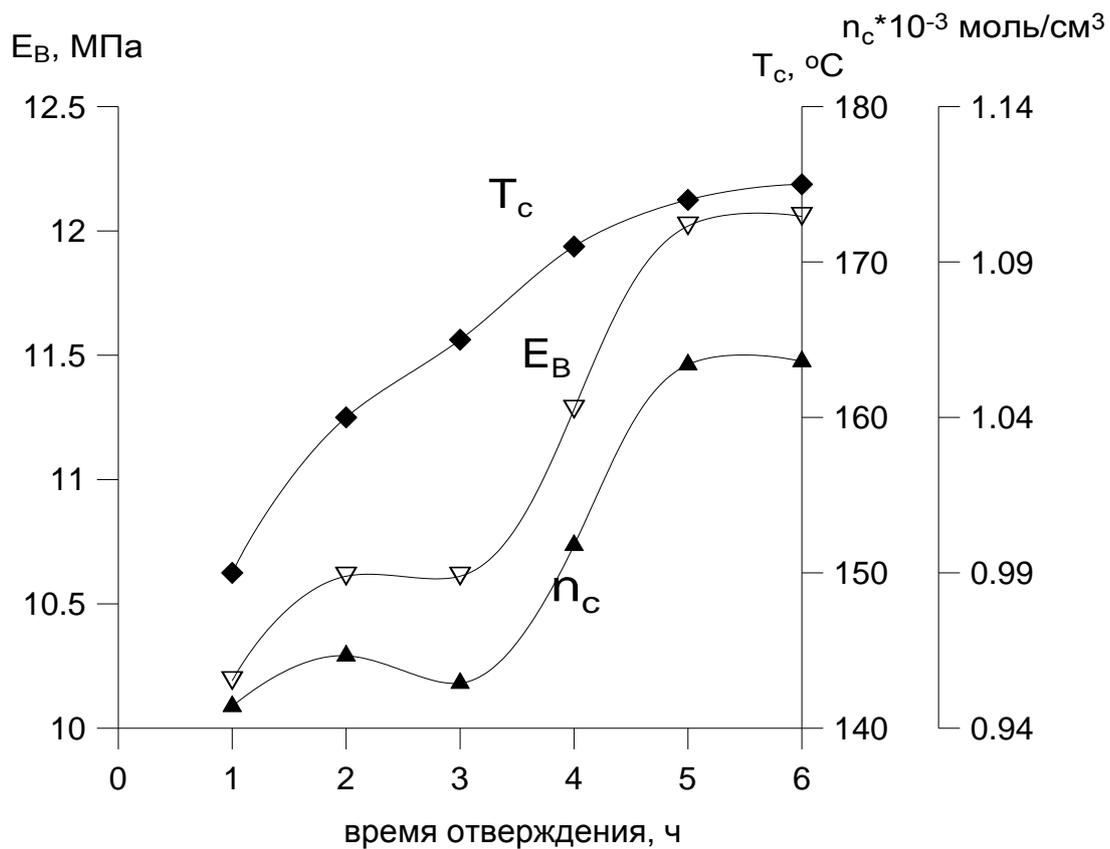


Рис. 3.19. Влияние времени отверждения на T_c , E_B и n_c композиции ЭТФ + АФВ

Как видно из рисунка 3.9, значения всех представленных параметров закономерно возрастают с увеличением продолжительности отверждения и стабилизируются через 5-6 ч.

Аналогичные исследования были проведены для композиции DEN + ДДМ (рис. 3.20 и 3.21).

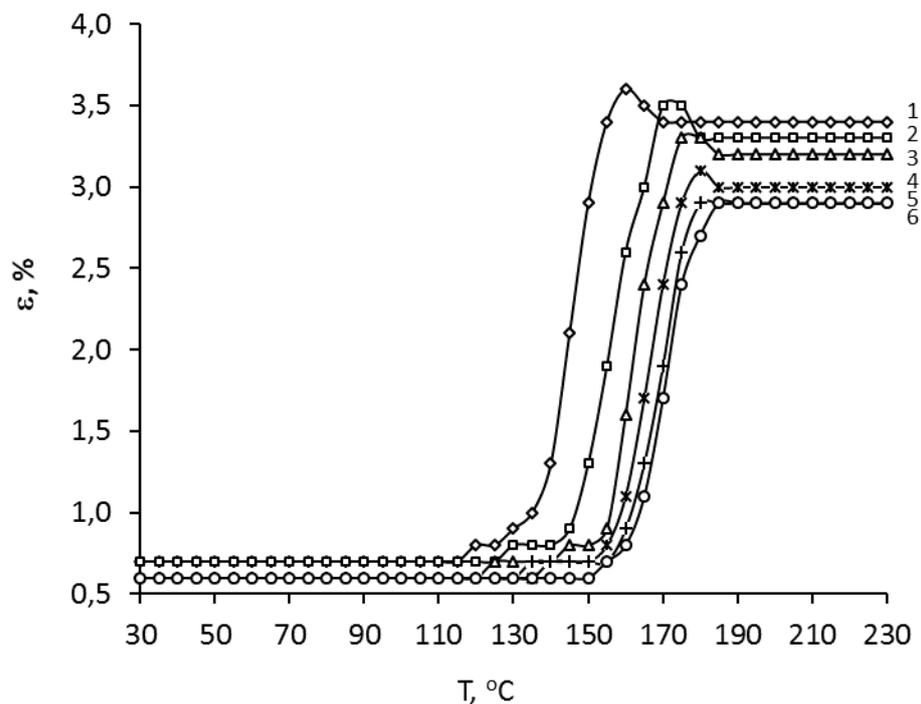


Рис. 3.20. Влияние времени отверждения на характер термомеханических кривых композиции DEN + ДДМ: 1 - 1ч/130 °С; 2 - 1ч/130 °С + 1ч/180 °С; 3 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С; 4 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 1ч/200 °С; 5- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С; 6- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С + 1ч/230 °С

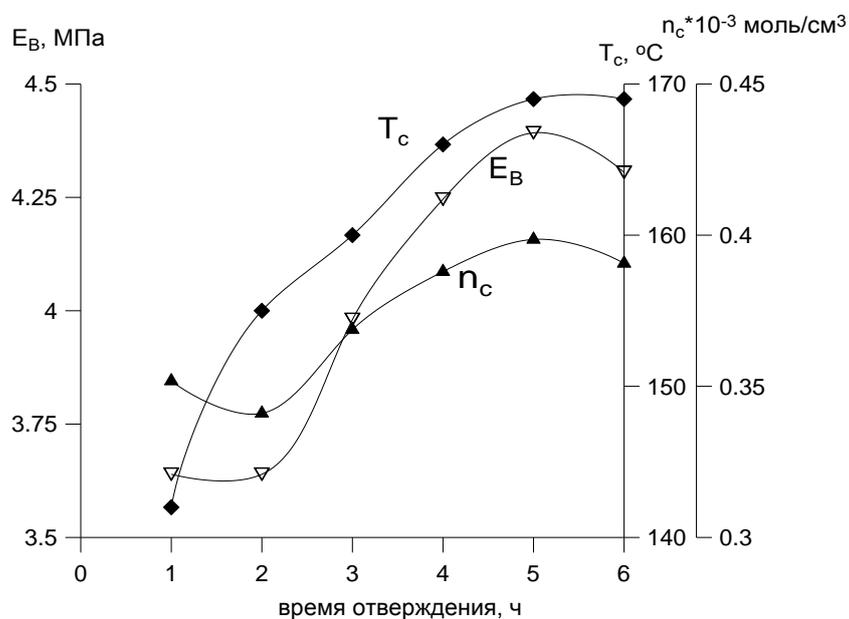


Рис. 3.21. Влияние времени отверждения на T_c, E_B и n_c композиции DEN + ДДМ

Так же, как и в случае ЭТФ + АФВ, в процессе отверждения композиции DEN + ДДМ доотверждение наблюдается в течение первых 4 ч. Это означает, что длительность отверждения образцов в термошкафу необходимо увеличивать. В дальнейшем, после 5-6 ч. отверждения изменение исследуемых параметров не превышает 5 %.

На рис. 3.22 схематически представлен оптимальный температурно-временной режим отверждения эпоксиаминных композиций.

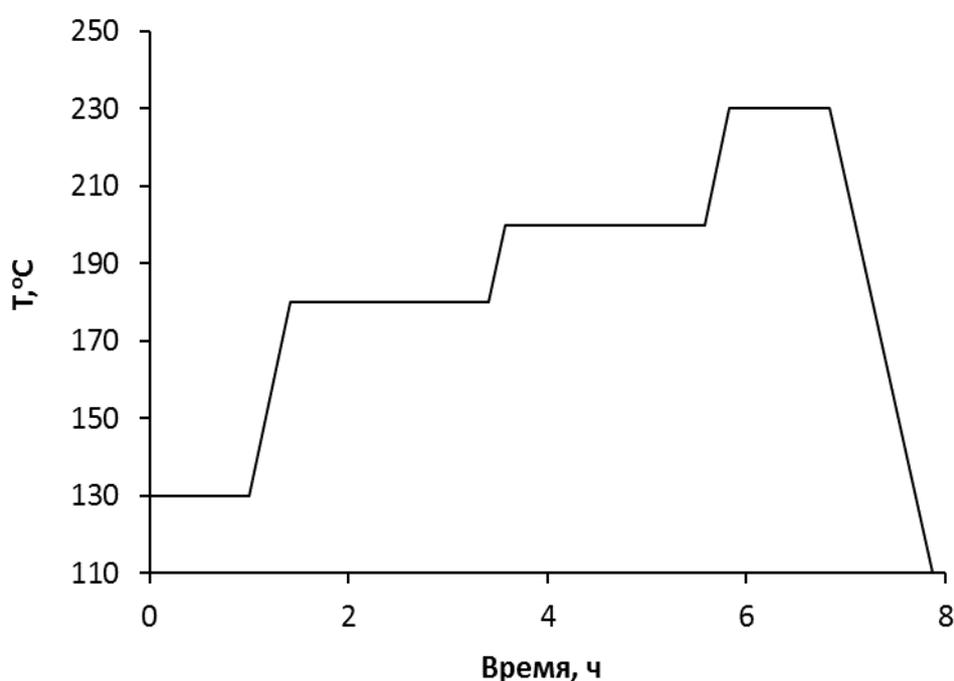


Рис. 3.22. Температурно-временной режим отверждения композиций

Таким образом, на основании проведенных термомеханических исследований был выбран режим отверждения, позволяющий получать материалы с плотной сетчатой структурной, повышенными деформационной теплостойкостью и модулем высокоэластичности.

3.1.5. Выбор способа получения эпоксиаминных композиций

Как известно, эпоксидные композиции представляют собой многокомпонентные системы. Существуют различные способы их приготовления. К наиболее часто используемым относят:

1. смешение компонентов вручную (подходит для изготовления лабораторных образцов);

2. перемешивание компонентов при помощи механической мешалки;

Смешение компонентов механическим способом, зачастую, приводит к возникновению дефектов в готовых изделиях из-за наличия воздушных включений, возникающих вследствие захвата воздуха при скоростном перемешивании.

3. озвучивание композиции (необходимо тщательно подбирать параметры озвучивания в каждом конкретном случае во избежание чрезмерно быстрого отверждения или деструкции композиции) [111].

В работе использовали два способа приготовления эпоксиаминных композиций:

1. при перемешивании вручную;

2. при воздействии ультразвука (УЗ).

Гомогенизацию смеси осуществляли путем озвучивания ультразвуковым диспергатором МОД МЭФ 91.

Выбор времени озвучивания зависит от объёма смеси и выбирают с учетом скорости разогрева связующего при обработке. Если время озвучивания мало, то отвердитель распределится в смоле неравномерно. Длительное озвучивание композиции приводит к сильному разогреву смеси, в результате чего возможна термоокислительная деструкция компонентов, образование пузырьков воздуха, а также преждевременное отверждение эпоксиаминной композиции до ее заливки в

формы. Поэтому озвучивание проводили в несколько этапов, каждый из которых не превышал 10-15 секунд.

Изучение влияния вида аминного отвердителя и способа его совмещения с ЭТФ на параметры образующейся при отверждении сетчатой структуры проводили методом термомеханического анализа (ТМА). На рисунках 3.23 и 3.24 представлены термомеханические кривые композиций, приготовленных различными способами.

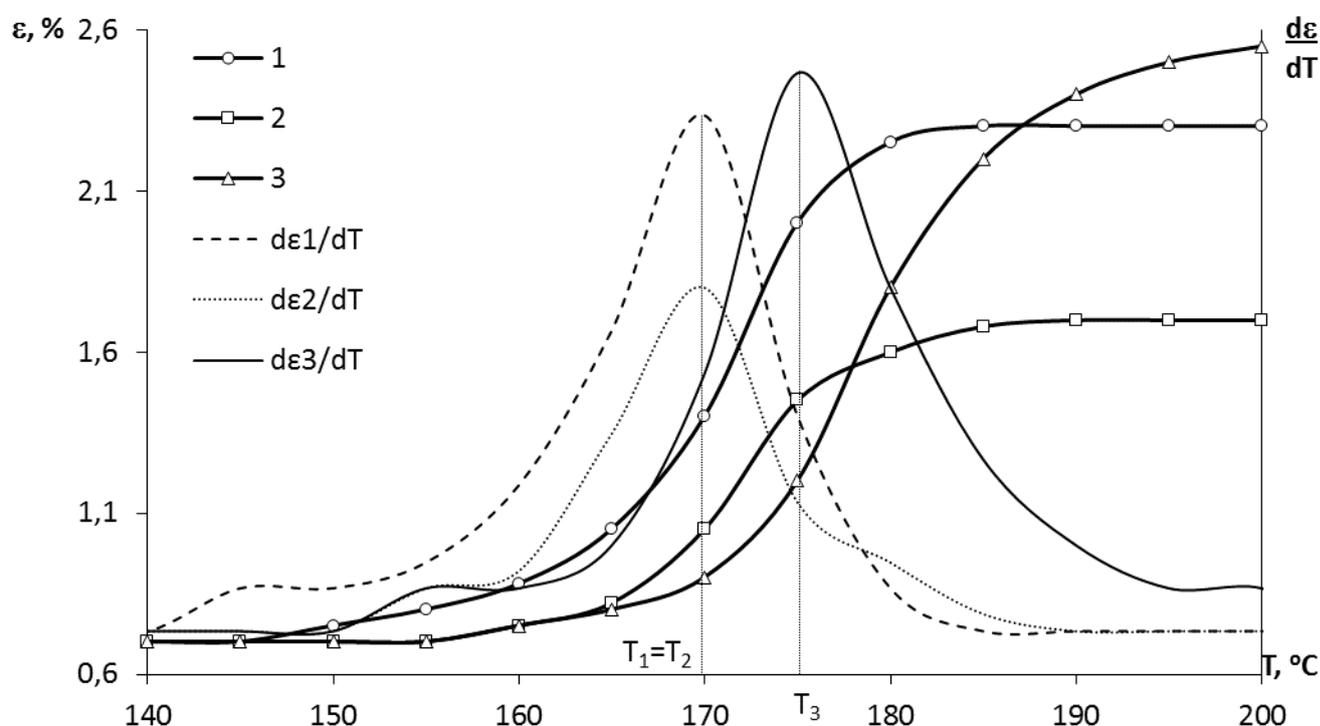


Рис. 3.23. Температурные зависимости деформации (ϵ) и скорости деформации ($d\epsilon/dT$) отвержденных эпоксидных композиций, приготовленных без озвучивания: 1 - ЭТФ + АБА; 2 - ЭТФ + АФВ; 3 - ЭТФ + ДДМ

Из рисунка 3.23 видно, что деформация образцов, соответствующая расстекловыванию эпоксидных композиций, происходит в широком интервале температур - от 150 до 190 $^{\circ}\text{C}$. В связи с этим были проведены исследования, направленные на уточнение их T_c .

Согласно ГОСТ 32618.2-2014, T_c примерно соответствует средней точке температурного диапазона, в котором полимер стеклуется. Графически T_c определяют как точку пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области перегиба, соответствующего стеклованию. Если перегиб на термомеханической кривой в области стеклования имеет размытый характер, то определить правильность проведения касательных становится затруднительно. В этом случае целесообразно строить кривую зависимости скорости изменения деформации от температуры ($d\varepsilon/dT$). Температура максимума на кривой, построенной в данных координатах, более точно соответствует T_c [112]. Пример определения T_c по этой методике представлен на рис. 3.23. В дальнейшем определение T_c проводили в соответствии с данной методикой.

Термомеханическими исследованиями было установлено, что озвучивание эпоксиаминных композиций влияет на свойства образующихся при отверждении сетчатых структур (рисунок 3.24).

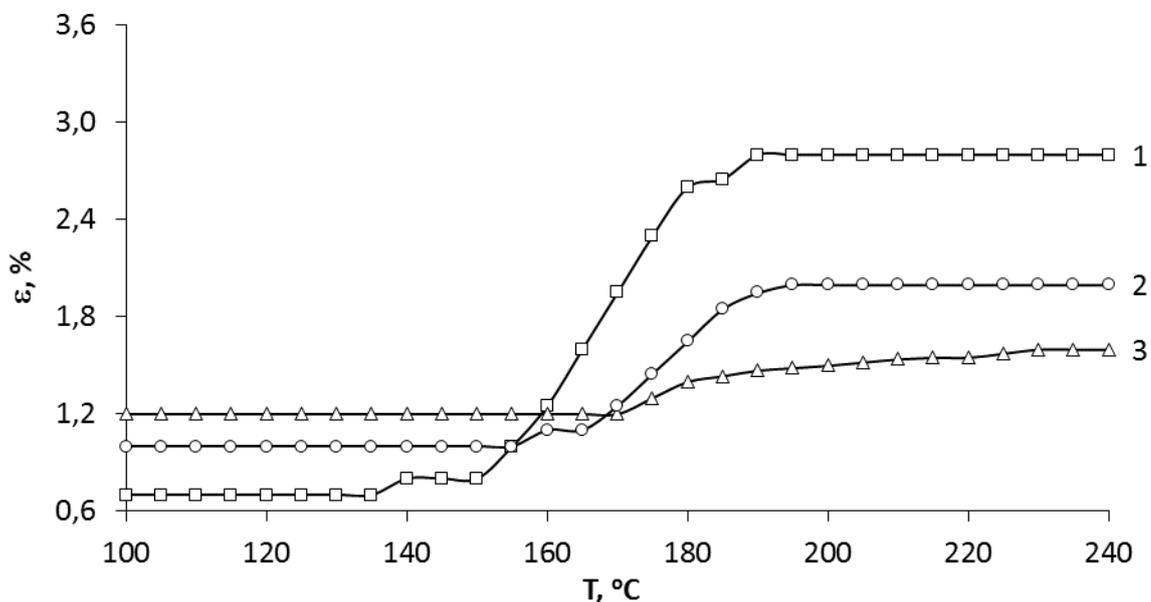


Рис. 3.24. Влияние времени озвучивания на термомеханические свойства композиции ЭТФ + АФВ. Время озвучивания: 1 - без озвучивания; 2 - 1 мин; 3 - 2 мин.

Из рисунка видно, что озвучивание композиции приводит к снижению деформируемости и, следовательно, изменению параметров сетчатой структуры (таблица 3.10).

Было установлено, что озвучивание композиций, независимо вида от отвердителя, приводит к повышению T_c . Наибольшая T_c наблюдается у смолы ЭТФ, отвержденной ДДМ, а наибольшая плотность сшивки (n_c) и модуль высокоэластичности (E_v) - у композиции ЭТФ + АФВ.

Таблица 3.10. Результаты ТМА эпоксиаминных композиций

Состав композиции	Время озвучивания, мин	E_v , МПа	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³	T_c , °С
ЭТФ + ДДМ	-	5,3	2680	0,47	153
ЭТФ + ДДМ	1	9,8	1480	0,86	177
ЭТФ + ДДМ	2	11,6	1290	1,00	180
ЭТФ + АБА	-	5,1	2570	0,46	149
ЭТФ + АБА	1	9,1	1480	0,81	174
ЭТФ + АБА	2	12,7	1040	1,13	176
ЭТФ + АФВ	-	6,3	2150	0,56	150
ЭТФ + АФВ	1	12,1	1170	1,06	174
ЭТФ + АФВ	2	13,3	1090	1,16	175

В таблице 3.11 приведены физико-механические свойства исследуемых композиций.

Таблица 3.11. Физико-механические свойства эпоксиаминных композиций

№ композиции	Состав композиции / Время УЗ-обработки, мин.	A, кДж/м ²	$\sigma_{сж.}$, МПа	$\sigma_{изг.}$, МПа	$\sigma_{сдв.}$, МПа
1	ЭТФ + ДДМ	5,8	134	47	6,5
2	ЭТФ + ДДМ (УЗ - 0,5)	7,8	139	52	7,0
3	ЭТФ + ДДМ (УЗ - 1)	9,7	141	55	7,4
4	ЭТФ + ДДМ (УЗ - 1,5)	10,4	144	58	7,2
5	ЭТФ + ДДМ (УЗ - 2)	9,1	132	54	6,8
6	ЭТФ + АБА	7	106	49	4,0
7	УЗ(1)-ЭТФ + АБА	7,5	126	54	6,5
8	УЗ(2)-ЭТФ + АБА	7,4	130	56	6,4
9	ЭТФ + АФВ	8,2	135	38	5,1
10	УЗ(1)ЭТФ + АФВ	9,2	142	42	5,5
11	УЗ(2)ЭТФ + АФВ	9,4	145	42	5,4

Как видно из таблицы 3.11, наиболее высокими прочностными характеристиками обладает композиция ЭТФ + ДДМ (композиция 1). Однако ее применение сопряжено с определенными технологическими трудностями. Вследствие того, что при комнатной температуре ДДМ находится в твердом агрегатном состоянии, а смола ЭТФ обладает высокой вязкостью, для их качественного смешения необходимо нагревание, которое, в свою очередь, снижает время жизнеспособности композиции. Очевидно, это затруднит применение данной композиции на практике.

Близкими значениями физико-механических свойств обладает композиция ЭТФ + АФВ (композиция 9). Следует отметить, что способность диссипировать энергию удара у этой композиции выше, чем у ЭТФ + ДДМ - 8,2 против 5,8 кДж/м². К тому же прочностные свойства ЭТФ, отверждаемой АФВ, могут быть дополнительно улучшены путем озвучивания перед вакуумированием и отверждением (композиции 10 и 11). Достаточным временем ультразвукового воздействия на композицию ЭТФ + АФВ объемом 100 см³ следует считать 1 мин., поскольку озвучивание в течение 1,5 мин. не способствовало существенному улучшению свойств, а более длительное озвучивание (2 мин. и более) приводило к появлению темно-коричневой окраски смеси и выделению летучих, что очевидно, связано с термоокислительной деструкцией композиции.

Применение отвердителя АБА (композиции 6-8) оказалось менее эффективным.

С учетом вышеизложенного, а также того, что смешение смолы ЭТФ и жидкого отвердителя АФВ не требует нагревания, время жизнеспособности композиции при 20 °С составляет не менее 30 мин., а уровень деформационно-прочностных свойств данной композиции сопоставим со свойствами композиции ЭТФ + ДДМ, дальнейшие исследования проводили с использованием эпокситрифенольной смолы, отверждаемой АФВ.

Аналогичные исследования были проведены для установления оптимального отвердителя для смолы DEN.

Результаты термомеханических исследований и физико-механические свойства отвержденных композиций представлены на рисунке 3.25.

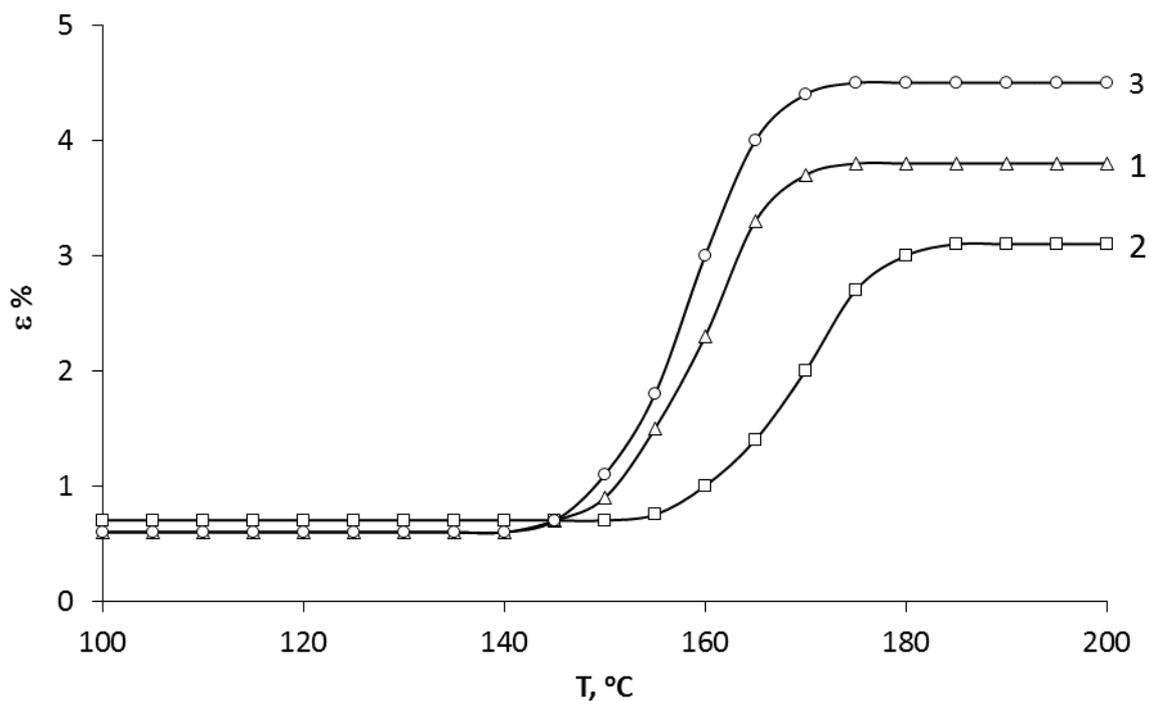


Рис. 3.25. Термомеханические кривые отвержденных эпоксидных композиций: 1 - DEN + АФВ, 2- DEN + ДДМ, 3- DEN + АБА

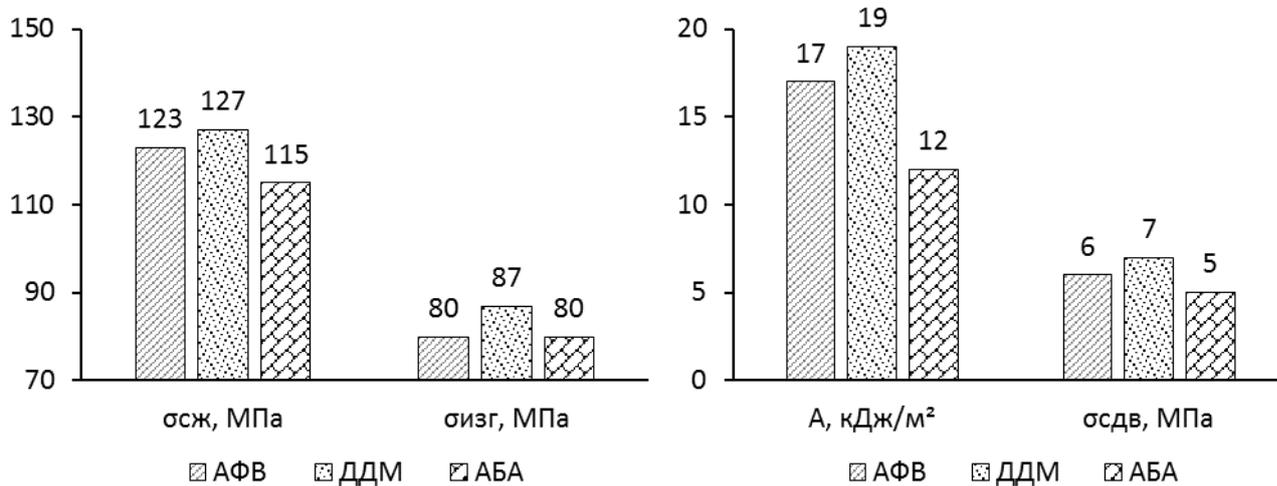


Диаграмма 3.1. Физико-механические свойства отвержденных эпоксидных композиций: разрушающее напряжение при сжатии ($\sigma_{сж}$) и изгибе ($\sigma_{изг}$), ударная вязкость (A) и адгезионная прочность ($\sigma_{сдв}$)

Данные, представленные на рисунке 3.25 и на диаграмме 3.1, позволяют сделать вывод о том, что наибольшей деформационной теплостойкостью и наилучшим комплексом деформационно-прочностных свойств обладает композиция на основе смолы DEN, отвержденной ДДМ.

Методом динамического механического анализа (ДМА) были получены зависимости модуля упругости (E') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) для ЭТФ + АФВ и DEN + ДДМ (рис. 3.26), а также двумя способами определены T_c композиций:

- по ГОСТ Р 56753-2015, как температура в точке перегиба на кривой $E' = f(T)$);

- по температуре максимума тангенса угла механических потерь (табл. 3.12).

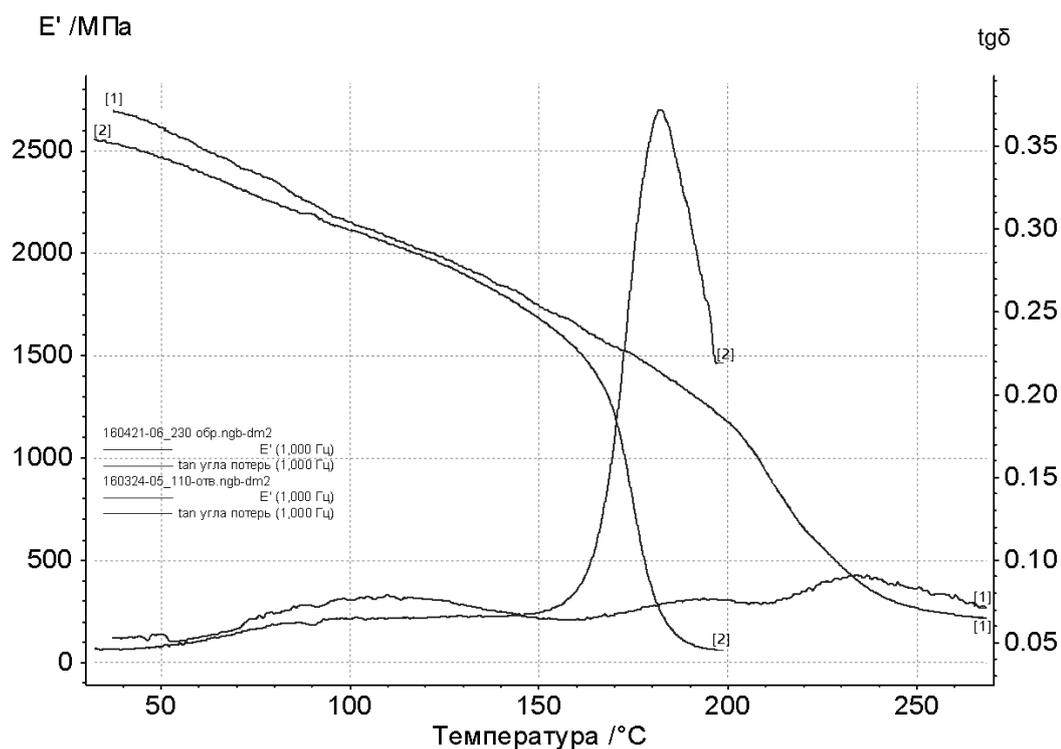


Рис. 3.26. Температурные зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь композиций: 1 - ЭТФ + АФВ; 2 - DEN + ДДМ

Значения $\text{tg}\delta$ определяют демпфирующие свойства полимеров. Очевидно, что отвержденные материалы на основе смолы DEN обладают большей демпфирующей способностью. Наличие нескольких небольших максимумов на кривой $\text{tg}\delta$ композиции ЭТФ + АФВ, вероятно, можно объяснить тем, что отвердитель представляет собой смесь аминов разной молекулярной массы и функциональности, что предопределяет различия в строении продуктов взаимодействия компонентов и, следовательно, их различную сегментальную подвижность.

Значения E' обеих композиций (рис. 3.26) вплоть до температуры 170 °С различаются незначительно. Вместе с тем, расстекловывание композиции ЭТФ + АФВ происходит при более высокой температуре - 230 °С, против 175 °С у DEN + ДДМ (табл. 3.12).

Таблица. 3.12. T_c композиций по данным ДМА

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

Следует отметить, что T_c , определенные по максимуму на кривой $\text{tg}\delta$, оказались на 3-7 °С завышенными по сравнению со значениями, определенными в соответствии с ГОСТ. Подобный результат согласуется с данными других исследователей [113].

Таким образом, проведенные исследования по изучению особенностей процесса отверждения и оптимизации состава эпоксиаминных композиций позволяют заключить, что строение молекул эпоксифенольных смол оказывает влияние на их свойства. Это проявляется в различной скорости нарастания вязкости, различиях в плотности образующейся сетчатой структуры, физико-

механических свойствах и деформационной теплостойкости отвержденных материалов. Очевидно, смола ЭТФ, цепи которой обладают большей подвижностью, активнее вступает во взаимодействие с АО, о чем свидетельствует снижение энергии активации вязкого течения, времени жизнеспособности и времени гелеобразования композиций. Более высокие значения модуля высокоэластичности и плотности сетки, по сравнению с отвержденными композициями на основе смолы DEN, обеспечивают получение материалов с высокими прочностными характеристиками, однако с меньшей способностью диссипировать энергию, что было подтверждено результатами ДМА.

На основании полученных результатов исследований можно рекомендовать следующие области применения композиций:

- композиции на основе ЭТФ в большей степени подходят для изготовления герметизирующих материалов и заливочных компаундов, в том числе наполненных;

- материалы на основе композиции DEN + ДДМ пригодны для создания армированных пластиков.

3.2. Физическая модификация эпоксифенольных композиций

В настоящее время модификация эпоксидных смол является наиболее широко используемым приемом, позволяющим создавать эпоксидные материалы с требуемым комплексом свойств.

Как правило, используются следующие способы модификации [26, 114]:

- химическая модификация, основанная на введении в состав эпоксидной композиции реакционноспособных модификаторов;

- физическая модификация, к которой можно отнести озвучивание композиций - прием, хорошо зарекомендовавший себя в данной работе при смешении компонентов (раздел 3.1);

- физико-химическая модификация - введение инертных по отношению к эпоксидной смоле модификаторов, а также наполнение композиций различными наполнителями.

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

В работе применяли:

- озвучивание композиций;
- модификацию композиций наночастицами различной природы;
- модификацию композиций кремнийорганическими смолами - гидроксилсодержащими полиорганосилоксанами, имеющими различные углеводородные заместители;
- наполнение волластонитом и стеклосферами при получении композиционных материалов на основе разработанных композиций.

3.2.1. Модификация смолы ЭТФ наночастицами различной природы

В последнее время были проведены многочисленные исследования влияния наночастиц различной природы на свойства эпоксидных композиций (например, [115]). На основании анализа научных публикаций было установлено, что такие наночастицы, как монтморрилонит и его модификации [116], одностенные и многостенные углеродные нанотрубки [75, 117] и другие органические и неорганические наночастицы, например, нановолокна алюминия [118, 119] способны улучшать прочностные и барьерные свойства эпоксидных материалов.

В работе было исследовано влияние следующих наночастиц на свойства эпоксифенольных композиций:

- органобентонит (Россия) (ОБ); Crosstone bs-86 1 - реологическая добавка октадециламмонийхлорид
- углеродные нанотрубки (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (УНТ);

- нановолокна оксида алюминия "NAFEN" (Эстония) (Al_2O_3).

Свойства наномодификаторов представлены в разделе 2.1 "Объекты исследования".

Наномодификаторы вводили непосредственно в состав композиций, воздействуя на смесь ультразвуком, используя тот же режим озвучивания, что и при смешении эпоксидных смол с отвердителями. Исключение составляли нановолокна оксида алюминия, находящиеся в виде готового концентрата в эпоксидиановой смоле ЭД-20 с концентрацией наночастиц 1 м.ч. В этом случае в состав композиции вводили такое количество суперконцентрата, которое обеспечивало бы требуемую концентрацию наночастиц в составе композиции.

Оптимизацию содержания наночастиц в составе композиции ЭТФ + АФВ проводили, используя в качестве критериев оценки разрушающее напряжение при сжатии и адгезионную прочность - одни из важнейших показателей при разработке заливочных компаундов, клеев и герметиков. Результаты исследований представлены на рисунках 3.27 и 3.28.

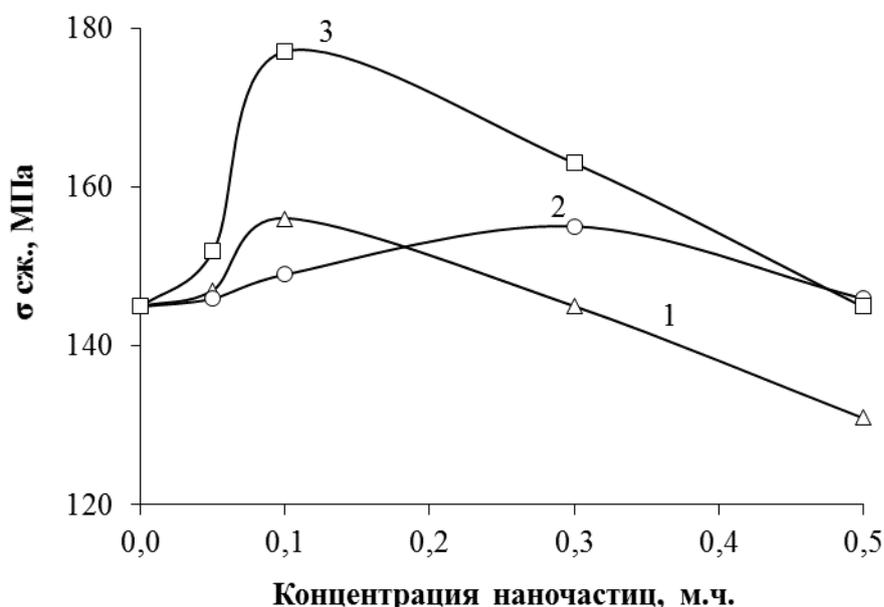


Рис. 3.27. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от содержания наночастиц в составе композиции ЭТФ + АФВ

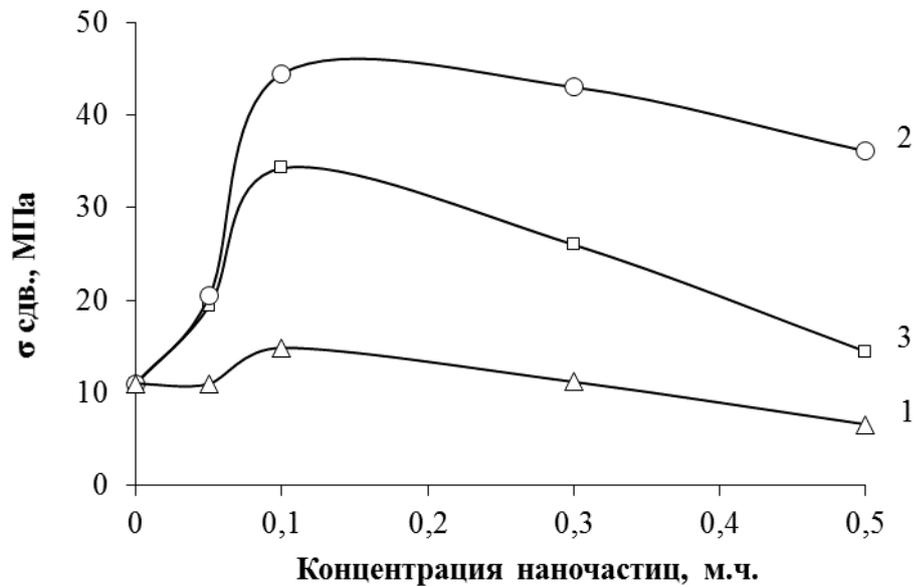


Рис. 3.28 . Зависимость адгезионной прочности от содержания наночастиц в составе композиции ЭТФ + АФ

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что зависимости исследуемых свойств носят экстремальный характер и для всех наночастиц максимальные значения оцениваемых показателей достигаются при содержании наномодификаторов количестве 0,1 м.ч.

Наибольшая прочность при сжатии достигается при введении 0,1 м.ч. УНТ (ЭТФ + АФВ + УНТ), наибольшая адгезионная прочность - при модификации композиции 0,1 м.ч. ОБ (ЭТФ + АФВ + ОБ). Отсутствие заметного эффекта от применения нановолокон Al_2O_3 , вероятно, объясняется использованием концентрата на основе ЭД-20, молекулы которой имеют линейное строение. Введение 0,1 м.ч. Al_2O_3 в состав композиции осуществляли путем замены 10 м.ч. смолы ЭТФ на 10 м.ч. концентрата, что могло негативным образом сказаться на прочностных свойствах наномодифицированной композиции.

Были получены термомеханические кривые (рис. 3.29) и определены T_c исследуемых композиций (табл. 3.13).

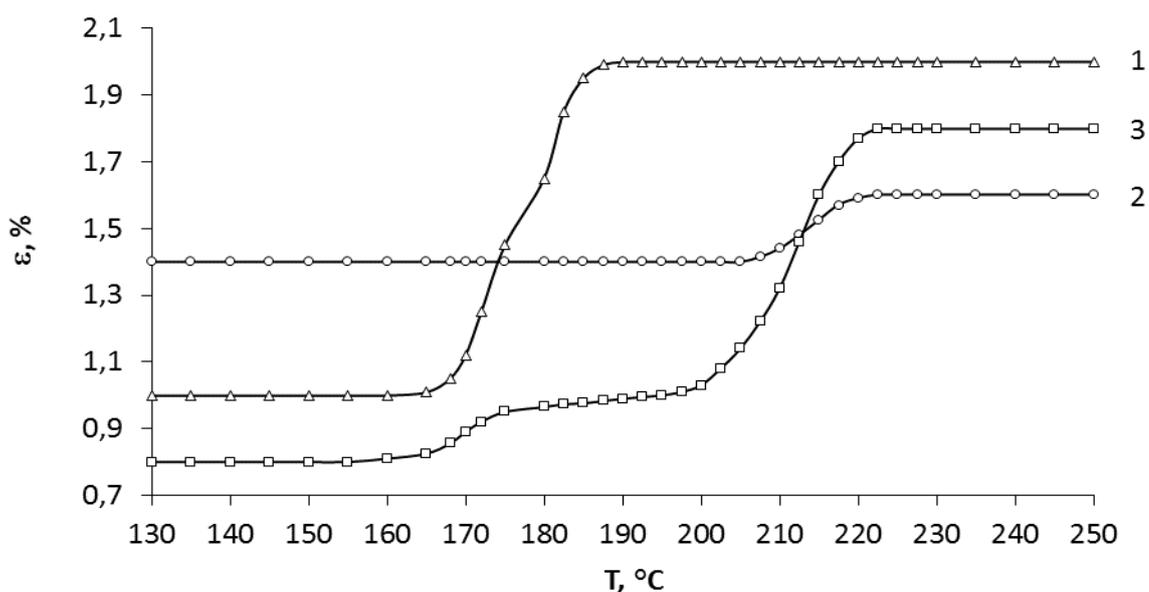


Рис. 3.29. Термомеханические кривые композиций, озвученных в течение 1 мин.: 1.- ЭТФ + АФВ; 2.- ЭТФ + АФВ + ОБ; 3.- ЭТФ + АФВ + УНТ

Из рисунка видно, что введение наномодификаторов приводит к снижению деформируемости отвержденных композиций и повышению T_c .

Таблица 3.13. Влияние наномодификаторов на T_c исследуемых композиций

Параметр	Состав композиций		
	ЭТФ + АФВ	ЭТФ + АФВ + УНТ	ЭТФ + АФВ + ОБ
Температура стеклования	175	197	213

Таким образом, было установлено, что наиболее высокой адгезионной прочностью и деформационной теплостойкостью обладает композиция ЭТФ + АФВ, модифицированная 0,1 м.ч. ОБ (ЭТФ + АФВ + ОБ).

Были проведены испытания по определению стойкости композиции ЭТФ + АФВ + ОБ к действию агрессивных сред по ГОСТ 12020-72. Изучено действие на отвержденные образцы таких сред, как концентрированная серная кислота (H_2SO_4), щелочь (NaOH), бензин и промышленное масло (масло) в течение семи суток при температуре $23 \pm 2^\circ C$. Зависимости среднего изменения массы образцов (Δm) от времени выдержки в различных средах представлены на рис. 3.30

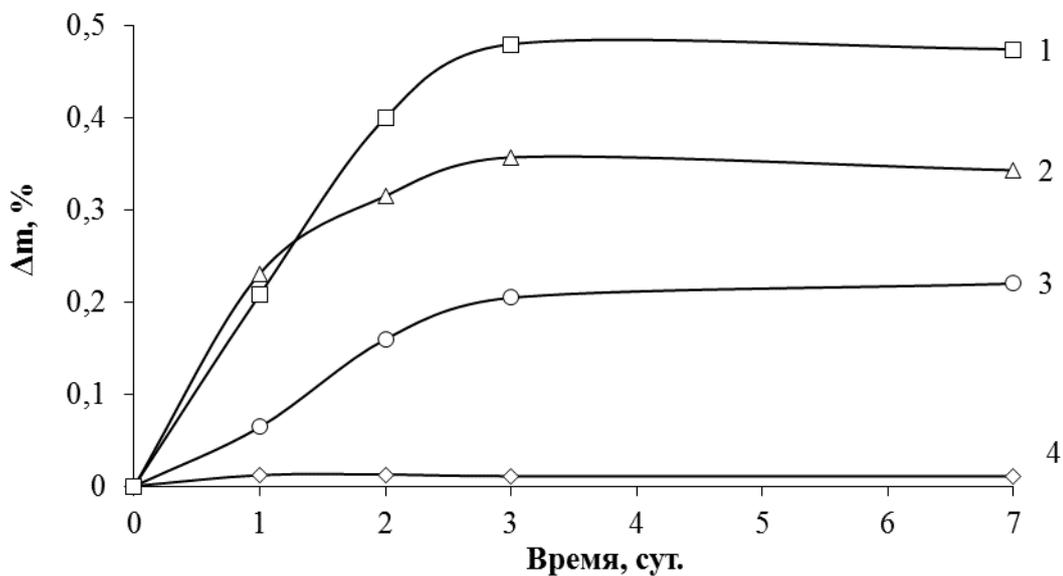


Рис. 3.30. Стойкость к действию агрессивных сред композиции

ЭТФ + АФВ + ОБ: 1 - индустриальное масло; 2 - NaOH; 3 - бензин; 4 - H₂SO₄ конц

Независимо от вида химического реагента, воздействующего на наномодифицированную композицию, сорбционное равновесие достигается на вторые-третьи сутки испытания, что, согласно ГОСТ 12020-72, означает стойкость испытуемых материалов к воздействию выбранных агрессивных сред. Изменение массы образцов наномодифицированных композиций после выдержки в агрессивных средах в течение 7 суток не превысило 0,1-0,5 %. Следует отметить высокую кислотостойкость композиции ЭТФ + АФВ + ОБ, Возможно, это обусловлено присутствием ОБ, имеющего слоистую структуру, и, как известно, применяемого в качестве добавки, повышающей барьерные характеристики различных материалов [120].

Таким образом, на данном этапе исследований была показана возможность направленного регулирования прочностных характеристик эпоксифенольной композиции наномодификаторами различной природы, оптимизировано содержание наночастиц, установлена стойкость разработанных композиций к действию различных агрессивных сред, в том числе их высокая кислотостойкость.

3.2.2. Модификация эпоксиаминных композиций гидроксилсодержащими полиорганосилоксанами

Эпоксидные олигомеры, в силу присущих им ценных свойств, широко используются в качестве клеев, герметиков, защитных покрытий, а также связующих при производстве армированных пластиков. Вместе с тем их высокая хрупкость и недостаточная термостойкость ограничивают сферы их применения. Для устранения этих недостатков целесообразно использовать кремнийорганические соединения, которые позволяют существенно расширить температурный диапазон эксплуатации эпоксидных смол, придать им другие полезные качества [108].

Анализ литературных данных показал, что имеется значительное количество исследований, посвященных модификации эпоксидных смол кремнийорганическими соединениями. В настоящее время в качестве модифицирующих добавок в эпоксидных композициях используют различные кремнийорганические соединения: алкоксисиланы, силоксановые каучуки, полиорганосилсесквиоксаны, полидиметилсилоксаны линейного строения, а также кремнийорганические смолы, имеющие разветвленное строение и содержащие различные органические заместители [121, 122]. Достигнуты значительные успехи в создании лаков, связующих для стеклопластиков, герметизирующих композиций.

Вместе с тем, потенциал от совместного применения высокопрочных, но хрупких эпоксидных смол с тепло- и термостойкими кремнийорганическими смолами реализован до сих пор не полностью. В связи с этим в работе была поставлена задача разработки композиций на основе эпоксифенольных смол, модифицированных полиорганосилоксановыми смолами, обладающих повышенной деформационной теплостойкостью и улучшенными прочностными характеристиками.

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

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

3.2.2.1. Изучение совместимости эпоксифенольных смол и полиорганосилоксанов

Все предложенные полиорганосилоксаны при комнатной температуре находятся в твердом агрегатном состоянии, поэтому первоначально необходимо было выбрать оптимальный способ их введения в состав разработанных эпоксиаминных композиций.

Известно, что использование растворителей для введения в эпоксидные смолы добавок, находящихся в твердом агрегатном состоянии, зачастую, приводит к негативным последствиям [25]. Поэтому была предпринята попытка предварительного смешения жидкого АФВ и полиорганосилоксана. Однако, визуально, было установлено, что в присутствии АФВ происходит отверждение кремнийорганических модификаторов, в результате которого смесь расслаивается, т.е. становится двухфазной. Следовательно, подобная смесь не подлежит хранению перед использованием, а свойства модифицированной подобным способом эпоксидной композиции будут нестабильными.

Поэтому было предложено добавлять полиорганосилоксаны не в отвердитель, в смолу ЭТФ, нагревая смесь при температуре 60-70 °С для снижения вязкости эпоксифенольной смолы и ускорения процесса растворения модификатора. Смешение проводили до полного растворения

полиорганосилоксана. Контроль совместимости компонентов смеси осуществляли рефрактометрически (рис. 3.31).

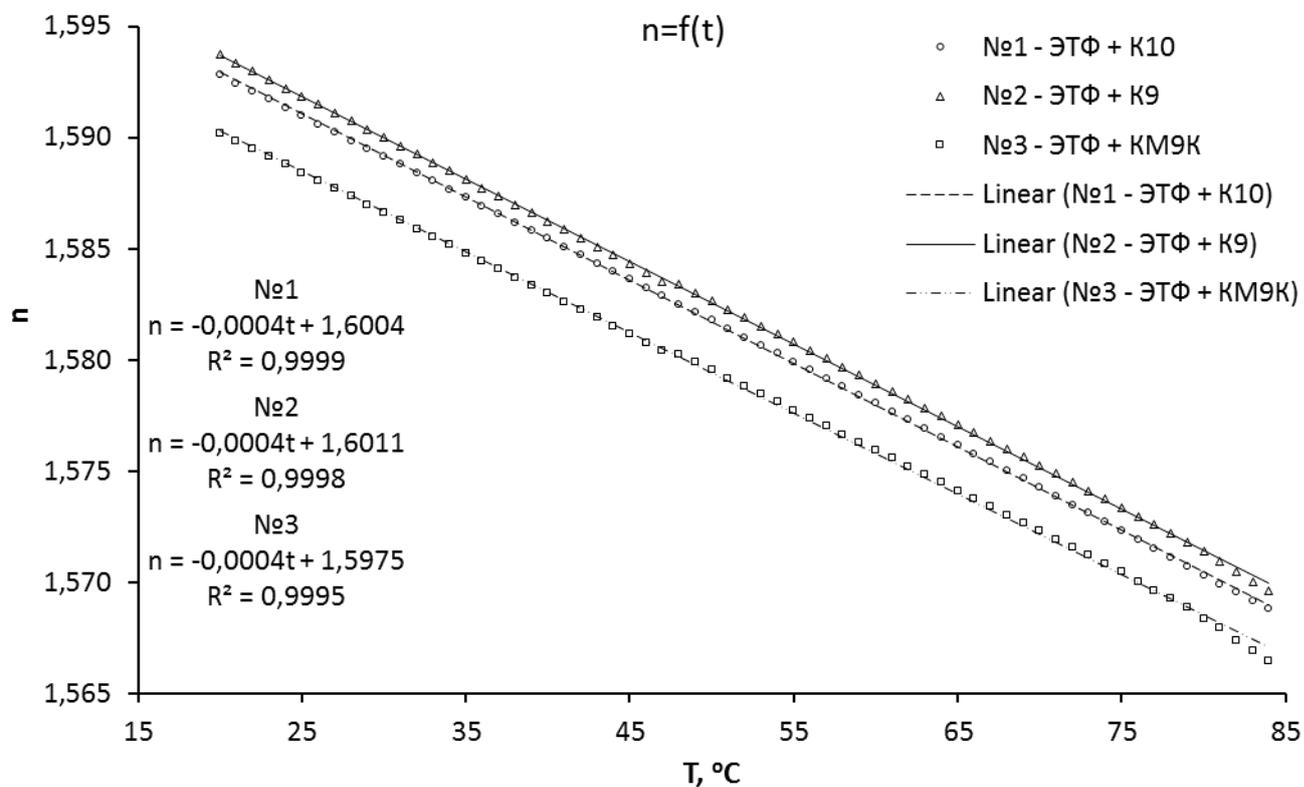


Рис. 3.31. Зависимость показателя преломления (n) смесей: №1 - ЭТФ + 10 м.ч. К-10, №2 - ЭТФ + 10 м.ч. К-9, №3 - ЭТФ + 10 м.ч. КМ9К от времени (t) и соответствующие линейные аппроксимации зависимостей $n = f(t)$

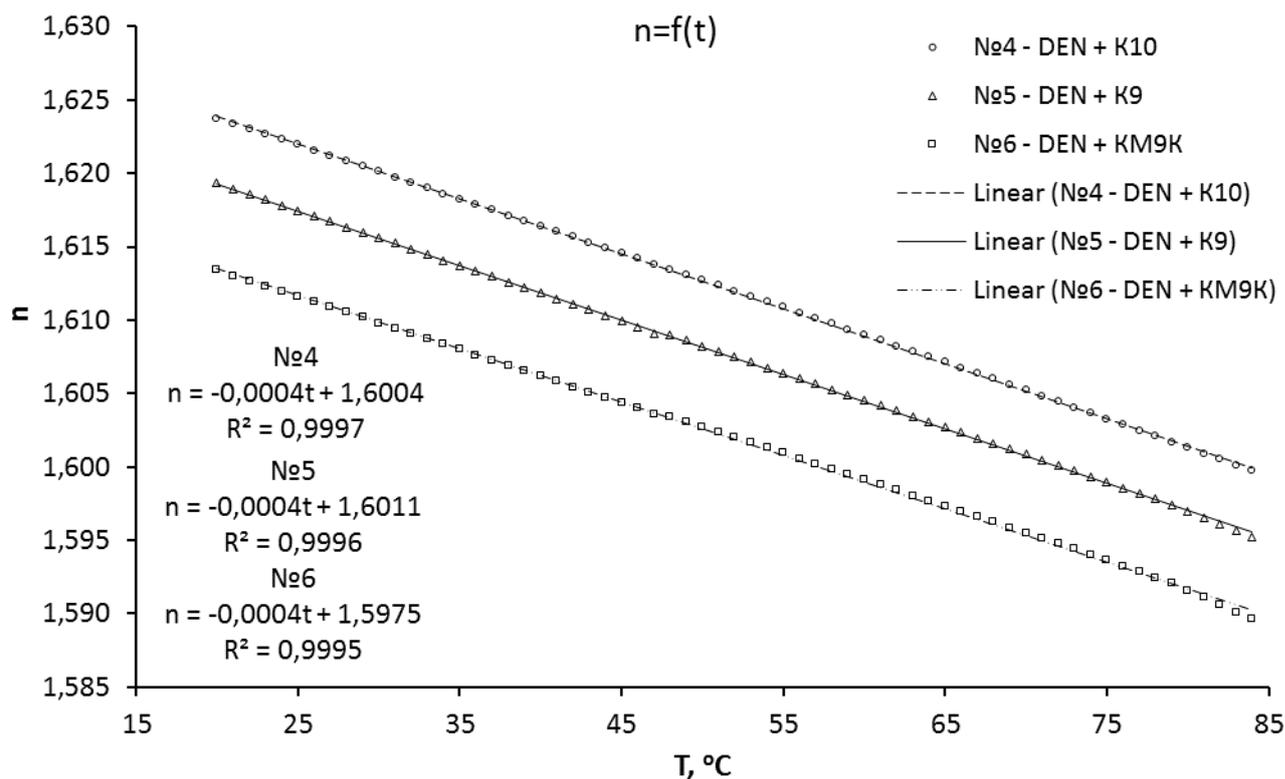


Рис. 3.32. Зависимость показателя преломления (n) смесей: №4 - DEN + 10 м.ч. K10, №5 - DEN + 10 м.ч. K9, №6 - DEN + 10 м.ч. KM9K от времени (t) и соответствующие линейные аппроксимации зависимостей $n = f(t)$

Аналогичные исследования были проведены для смеси DEN + ДДМ (рис. 3.23).

Из рис. 3.31 и 3.32 видно, что в диапазоне температур от 25 до 80 °C экспериментально полученные значения показателя преломления всех смесей удовлетворительно описываются линейными уравнениями, представленными на данном рисунке. Следовательно, фазового разделения в данных смесях при этих температурах не происходит [123].

Для того чтобы определить происходит ли химическое взаимодействие между компонентами (ЭТФ и K10) при смешении использовали метод ИК-спектроскопии.

Были получены ИК-спектры исходных компонентов (Приложение 1, ИК-спектры 1 и 6) и спектр смеси ЭТФ и К10 (Приложение 1, ИК-спектры 7 и 8), а также, для сравнения, выполнено математическое сложение двух спектров исходных компонентов в соответствующих соотношениях. Исследования проводили на образцах, представлявших собой тонкие пленки (К10) и (ЭТФ + К10). ИК-спектры были сняты в режиме НПВО.

На ИК-спектре К10 были идентифицированы следующие характеристические полосы поглощения:

1593 cm^{-1} - двойная связь $\text{C}=\text{C}$ или одно кольцо;

1429 cm^{-1} - группа CH_3 ;

1129, 1043, 1022, 994 cm^{-1} - суперпозиция спектра химических связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, и $-\text{Si}-\text{O}-$;

883 cm^{-1} - связь $\text{Si}-\text{OH}$;

725, 692, 644 cm^{-1} - продольные колебания $\text{Si}-\text{C}$ связи.

Анализируя спектр пленки смеси ЭТФ + К10 и его математический аналог, можно заключить, что эти спектры практически идентичны. Видно, что в области 1050-1150 cm^{-1} и при 700 cm^{-1} существуют некоторые отличия в интенсивности и форме пиков. Однако появления новых пиков или исчезновения имевшихся пиков не наблюдается. Это позволяет предположить, что между компонентами системы отсутствует химическое взаимодействие.

В результате проведенных исследований было предложено получать эпоксисилоксановые композиции следующим образом:

- приготовление смеси эпоксидной смолы (ЭТФ или DEN) и полиорганосилоксана путем перемешивания компонентов при температуре 60-70 $^{\circ}\text{C}$ до полного растворения модификатора;

- введение в приготовленную смесь при перемешивании соответствующего отвердителя (АФВ или ДДМ).

3.2.2.2. Оптимизация состава и изучение свойств эпоксисилоксановых композиций

Для выбора наиболее эффективного модификатора композиций ЭТФ + АФВ и DEN + ДДМ были получены композиции, содержащие 5 м.ч. каждого модификатора. Составы композиций представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Составы модифицированных эпоксисилоксановых композиций

№ композиции	Содержание компонента в составе композиции, м.ч.						
	ЭТФ	DEN	K10	K9	KM9K	АФВ	ДДМ
1	100	-	5	-	-	17	-
2	100	-	-	5	-	17	-
3	100	-	-	-	5	17	-
4	-	100	5	-	-	-	28
5	-	100	-	5	-	-	28
6	-	100	-	-	5	-	28

Выбор модификаторов осуществляли на основании анализа деформационно-прочностных и вязкоупругих свойств, а также параметров образующейся при отверждении сетчатой структуры композиций, содержащих 5 м.ч. различных модификаторов. Образцы получали путем заливки приготовленной композиции в формы с последующим отверждением в термошкафу.

Деформационно-прочностные свойства определяли по стандартным методикам; максимальные значения модуля упругости (E_{\max}) и тангенса механических потерь (tg_{\max}) отвержденных композиций – определяли методом ДМА; параметры сетки рассчитывали по данным, полученным методом ТМА (рис. 3.33).

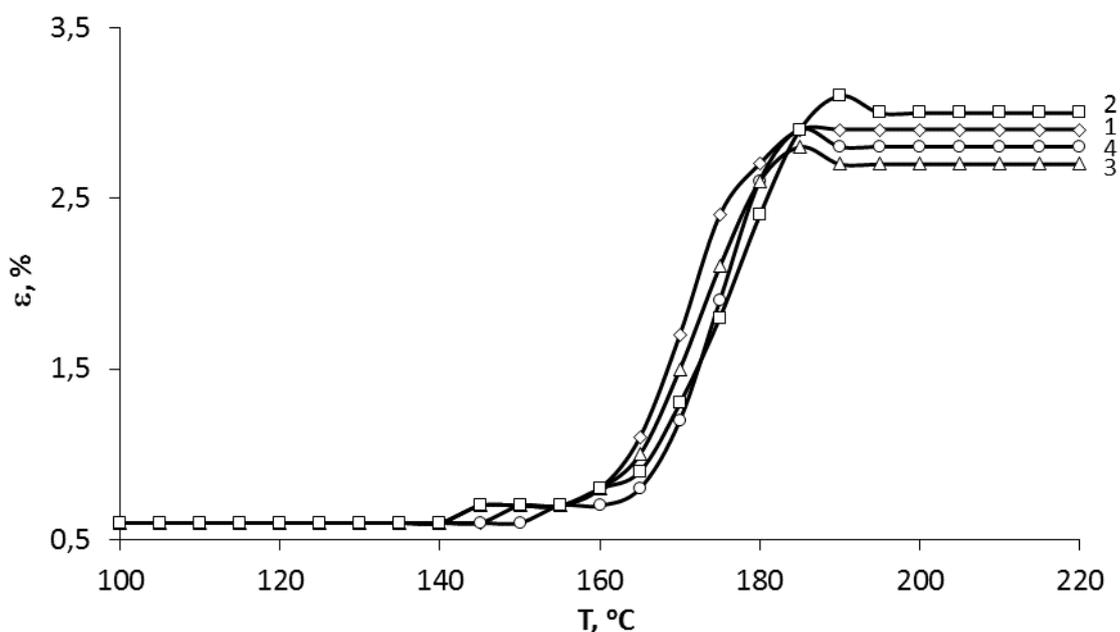


Рис. 3.33. Термомеханические кривые композиций DEN + ДДМ, модифицированных: 1 - без модификатора; 2 - 5 масс. % К9; 3 - 5 масс. % КМ9К; 4 - 5 масс. % К10

Внешний вид термомеханических кривых (рис. 3.33) свидетельствует об отсутствии фазового разделения в композициях, независимо от вида используемого кремнийорганического модификатора, поскольку на кривых наблюдается только один перегиб в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Результаты испытаний и расчетов представлены в таблицах 3.15 и 3.16.

Таблица 3.15. Деформационно-прочностные и вязкоупругие свойства отвержденных композиций

Состав композиции	A , кДж/м ²	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сдв}$, МПа	E_{max} , МПа	$tg\delta_{max}$
1	2	3	4	5	6	7
ЭТФ + АФВ	8,9	135	42	3,1	2700	0,09
ЭТФ + АФВ + К9	8,8	152	55	3,9	2820	0,13

1	2	3	4	5	6	7
ЭТФ + АФВ + К10	10,5	159	60	3,4	3230	0,14
ЭТФ + АФВ + КМ9К	5,5	126	27	2,9	2780	0,12
DEN + ДДМ	18,6	127	87	6,9	2820	0,41
DEN + ДДМ + 5 м.ч. К9	20,5	135	102	5,1	3200	0,39
DEN + ДДМ + 5 м.ч. К10	18,7	129	85	5,3	3120	0,39
DEN + ДДМ +5 м.ч. КМ9К	11,0	108	90	6,0	3060	0,40

Таблица 3.16. Параметры сетчатой структуры и T_c отвержденных композиций

Состав композиции	E_B , МПа	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$ моль/см ³	T_c , °C	
				ТМА	ДМА
ЭТФ + АФВ	12,1	1180	1,07	170	225
ЭТФ + АФВ + К10	10,6	1420	0,91	185	219
ЭТФ + АФВ + К9	11,1	1370	0,96	180	215
ЭТФ + АФВ + КМ9К	10,2	1410	0,88	183	205
DEN + ДДМ	5,4	2650	0,48	169	175
DEN + ДДМ + 5 м.ч. К9	6,2	2360	0,54	172	175
DEN + ДДМ + 5 м.ч. К10	5,6	2570	0,50	172	176
DEN + ДДМ +5 м.ч. КМ9К	6,1	2380	0,54	170	171

Анализируя полученные результаты испытаний можно выявить основные тенденции изменения свойств композиций в присутствии кремнийорганических модификаторов:

- модификация эпоксиаминных композиций полиорганосилоксанами способствует повышению деформационно-прочностных и вязкоупругих свойств отвержденных материалов и их теплостойкости;

- модификатором, обеспечивающим получение материалов с наиболее высокими деформационно-прочностными свойствами для композиции ЭТФ + АФВ, является полифенилсилоксановая смола К10, для композиции DEN + ДДМ – полиметилфенилсилоксановая смола К9;

- более высокие ударная вязкость, прочность при изгибе и адгезионные свойства характерны для композиции DEN + ДДМ, модифицированной различными полиорганосилоксанами;

- наибольшей прочностью при сжатии обладают образцы эпоксисилоксановых композиций на основе смолы ЭТФ;

- модуль упругости повышается на 20% при введении К10 в композицию на основе ЭТФ и на 13% в случае добавления К9 в состав композиции на основе DEN;

- демпфирующие свойства, оцениваемые по максимуму $tg\delta$, лучше у композиций на основе DEN;

- модификация эпоксиаминных композиций полиорганосилоксанами способствует повышению деформационной теплостойкости композиций на основе ЭТФ (T_c повысилась на 10-15 °С) и сохранению теплостойкости композиций на основе DEN (рост T_c не превысил 3 °С);

- наибольшей теплостойкостью обладают эпоксисилоксановые материалы на основе смолы ЭТФ. Установлена высокая сходимость результатов, полученных методами ТМА и ДМА, при определении T_c образцов композиций на основе DEN (различия в T_c не превышают 3%). T_c композиций на основе ЭТФ, определенные методом ТМА, отличаются от значений этого показателя по данным ДМА на 40 °С;

- введение кремнийорганических модификаторов оказывает разнонаправленное влияние на параметры сетчатой структуры исследуемых композиций: плотность сетки и модуль высокоэластичности при модификации

композиции ЭТФ + АФВ снижаются, а композиции DEN + ДДМ незначительно возрастают независимо от вида используемого полиорганосилоксана.

Таким образом, проведенные комплексные исследования позволили выбрать кремнийорганические смолы, являющиеся наиболее эффективными модификаторами исследуемых композиций:

К10 - для композиции ЭТФ + АФВ,

К9 - для композиции DEN + ДДМ.

Дальнейшие исследования были направлены на оптимизацию состава эпоксисилоксановых композиций и температурно-временного режима их отверждения.

Оптимизация состава эпоксисилоксановых композиций

Как известно, метод ТМА является одним из наиболее удобных методов наблюдения за фазовыми и физическими переходами в полимерах, а также изучения в динамике различных превращений в них [110]. В данной работе этот метод использовали для оптимизации содержания модификаторов в составе композиций, определения продолжительности отверждения и уточнения T_c композиций.

Выбор оптимального количества полиорганосилоксана в составе эпоксисилоксановых композиций проводили, анализируя параметры образующейся при отверждении сетчатой структуры и физико-механические свойства.

Были получены образцы, содержащие от 5 до 30 м.ч. модификаторов (К9 и К10) и проведены их физико-механические и термомеханические испытания.

На рис. 3.34 представлены зависимости прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$), изгибе ($\sigma_{изг}$), адгезионной прочности при сдвиге ($\sigma_{сдв}$), ударной вязкости (A) и T_c композиции ЭТФ + АФВ с различным содержанием К10.

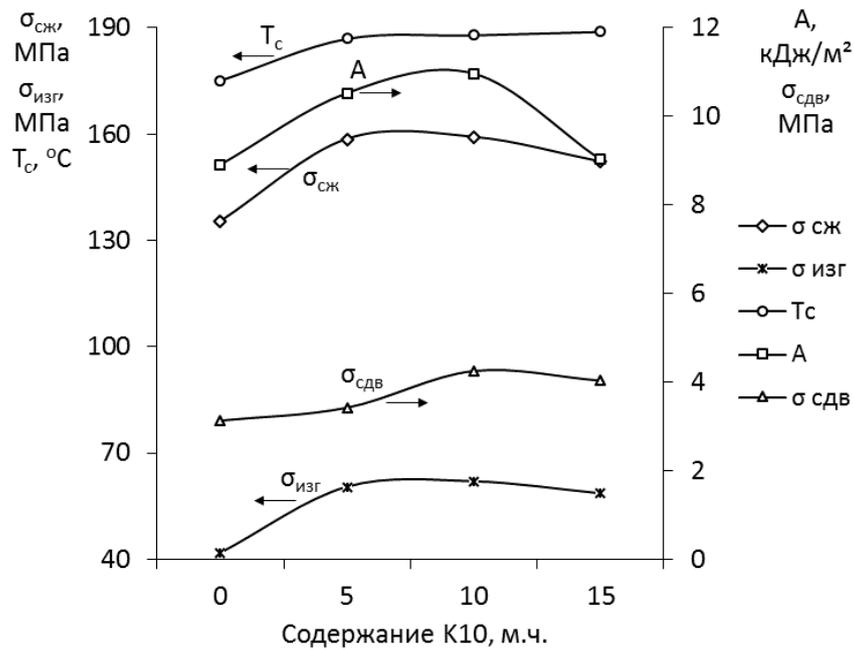


Рис. 3.34. Влияние содержания К10 на свойства отвержденных композиций на основе ЭТФ

Как видно из рис. 3.34, все зависимости носят экстремальный характер. Оптимальная концентрация К10 в эпоксиаминной композиции на основе ЭТФ составляет 5-10 м.ч.

Анализ результатов ТМА показывает, что с увеличением содержания К10 наблюдается увеличение M_c , происходит снижение плотности сетки (n_c) и, как следствие, уменьшение E_b (табл. 3.17).

Таблица 3.17. Параметры сетчатой структуры отвержденных композиций с различным содержанием К10 (по данным ТМА)

Состав	E_b , МПа	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$ моль/см ³
ЭТФ + АФВ	12,1	1180	1,07
ЭТФ + АФВ + 5м.ч. К-10	11,5	1310	0,99
ЭТФ + АФВ + 10м.ч. К-10	10,2	1500	0,87
ЭТФ + АФВ + 15м.ч. К-10	9,9	1570	0,85

В отличие от модифицированных композиций на основе ЭТФ, введение полиметилфенилсилоксановой смолы К9 в количестве от 5 до 30 м.ч. приводит к повышению плотности сетчатой структуры отвержденных композиций на основе DEN, а также увеличению E_b более чем на 30% (табл. 3.18).

Таблица 3.18. Параметры сетчатой структуры отвержденных композиций с различным содержанием К9 (по данным ТМА)

Состав	E_b , МПа	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$ моль/см ³
DEN + ДДМ	4,3	3310	0,39
DEN + ДДМ + 5 м.ч. К9	5,9	2470	0,52
DEN + ДДМ + 10 м.ч. К9	6,0	2470	0,53
DEN + ДДМ + 15 м.ч. К9	6,0	2510	0,53
DEN + ДДМ + 20 м.ч. К9	5,7	2530	0,50
DEN + ДДМ + 30 м.ч. К9	5,9	2400	0,54

Было установлено, что наблюдается корреляция между таким параметром сетчатой структуры, как плотность сетки n_c отвержденных эпоксисилоксановых композиций, плотностью отвержденных образцов (ρ) и их деформационно-прочностными свойствами. Так, максимум всех свойств эпоксисилоксановых композиций на основе ЭТФ, отраженных на рис. 3.34 наблюдается при добавлении 5-10 м.ч. К10. При этой же концентрации модификатора n_c и ρ максимальны (рис. 3.35).

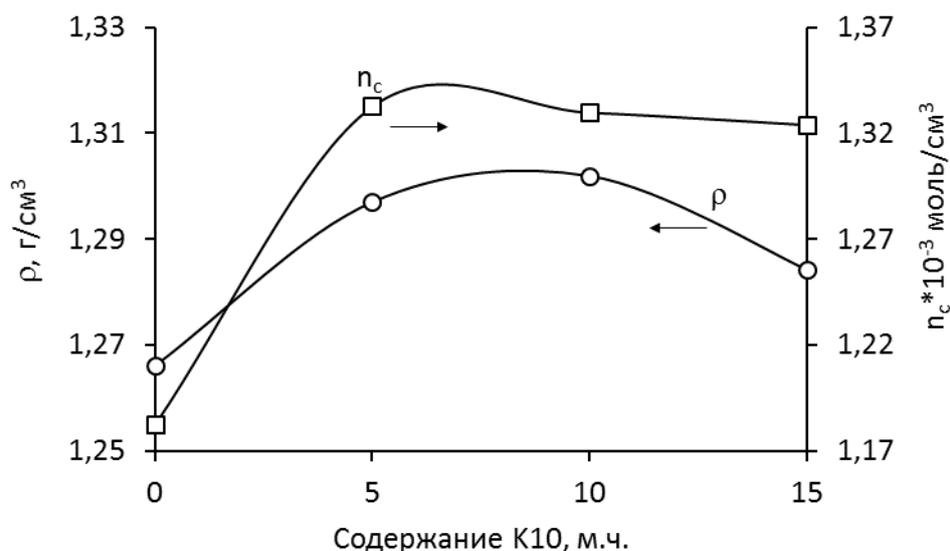


Рис. 3.35. Зависимости ρ и n_c от содержания K10

Что касается модифицированных композиций на основе DEN, то здесь корреляция не столь очевидна: наибольшей плотности сетчатой структуры соответствуют максимумы на концентрационных зависимостях плотности образцов (рис. 3.35), прочности при сжатии и адгезионной прочности при сдвиге (рис. 3.36). Экстремумы на остальных кривых смещены левее - в область содержания K9 в составе композиции в количестве 10 м.ч.

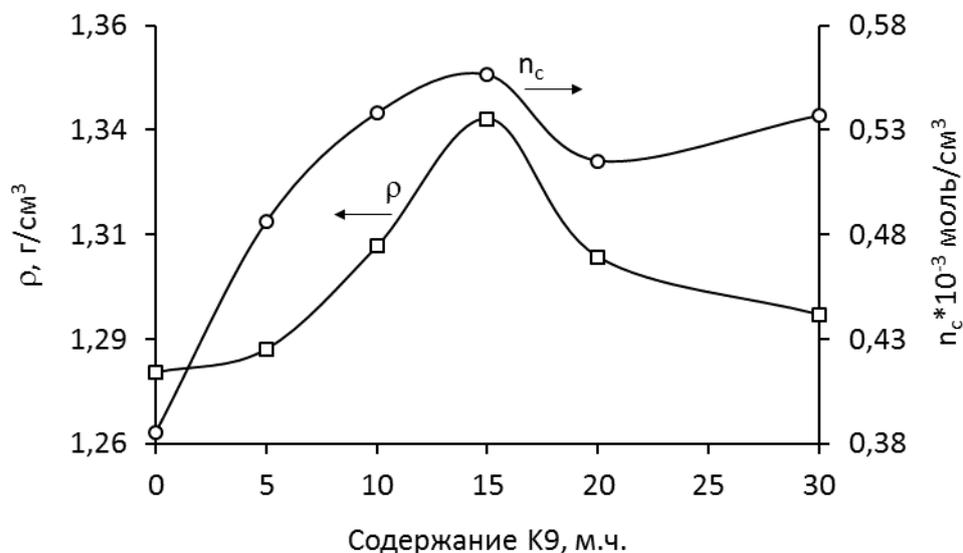


Рис. 3.36. Зависимости ρ и n_c от содержания K9

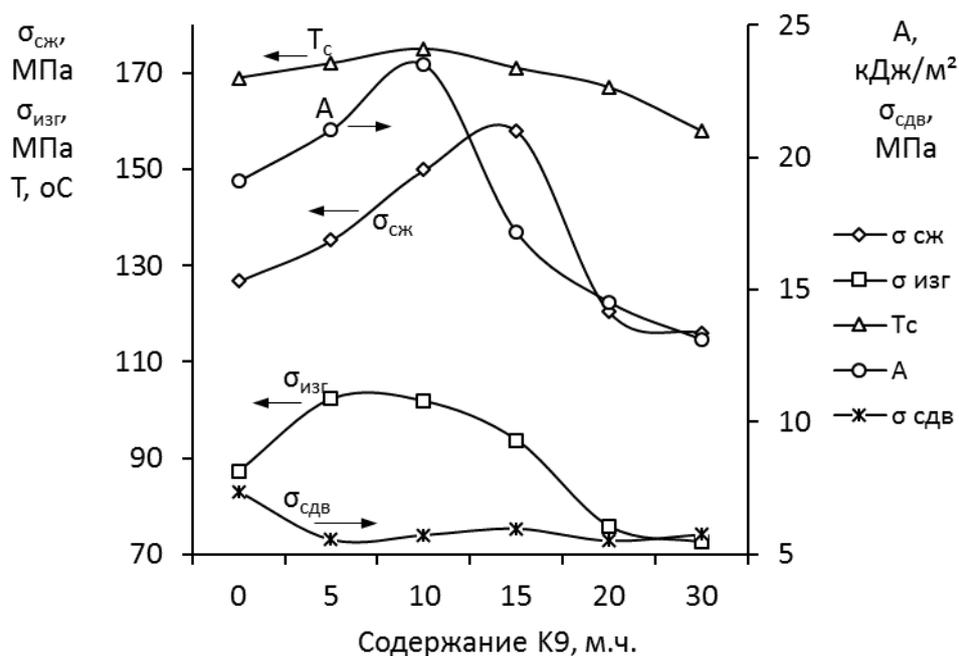


Рис. 3.37. Влияние содержания K9 на свойства отвержденных композиций на основе DEN

Проведенные исследования (рис. 3.36 и 3.37) позволяют констатировать, что оптимальным комплексом свойств - повышенными E_B , n_c и улучшенными деформационно-прочностными характеристиками - обладают эпоксисилоксановые композиции на основе DEN, содержащие 10-15 м.ч.

Аналогичные результаты были получены методом ДМА (табл. 3.19 и рис. 3.38).

Таблица. 3.19. Результаты анализа композиций методом ДМА

Состав	Тс, °C	Е _{max} , МПа	tg _{max}
DEN + DDM	175	2820	0,41
DEN + DDM + 5 м.ч. K9	175	3200	0,39
DEN + DDM + 10 м.ч. K9	174	3800	0,38
DEN + DDM + 15 м.ч. K9	173	4000	0,37

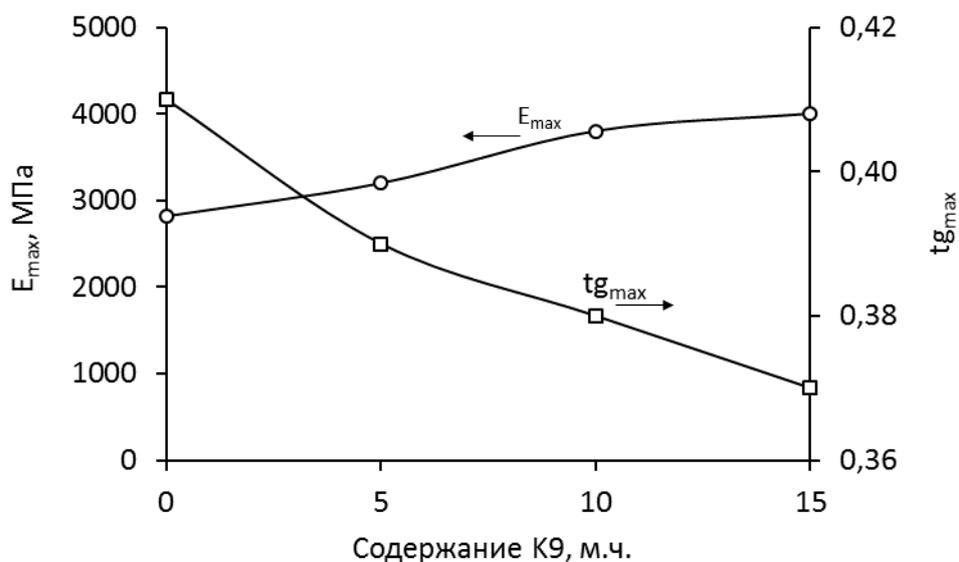


Рис. 3.38. Влияние содержания K9 на свойства композиции DEN + ДДМ

Из табл. 3.19 и рис. 3.38 видно, что с увеличением содержания модификатора происходит повышение модуля упругости и снижение максимальных значений $tg\delta$ при практически неизменном уровне значений T_c .

В результате для проведения дальнейших исследований были выбраны композиции:

ЭТФ + АФВ + 10 м.ч. K10 (далее – ЭТФ + АФВ + K10)

DEN + ДДМ + 10 м.ч. K9 (далее – DEN + ДДМ + K9)

Следующим этапом работы был выбор режима отверждения данных эпоксисилоксановых композиций.

Оптимизация режима отверждения эпоксисилоксановых композиций

Как уже говорилось ранее, ступенчатый режим отверждения позволяет получать материалы с более регулярной сетчатой структурой. Попытка получить образцы, помещая их в термошкаф при температуре 200 °С и проводя отверждение в течение 6 ч., привела к негативным результатам - образцы растрескались. Очевидно «шоковое» отверждение является причиной повышения внутренних напряжений в образцах. Поэтому было предложено отверждать

эпоксисилоксановые композиции при ступенчатом нагревании по режиму, использовавшемуся для отверждения эпоксиаминных композиций.

Полиорганосилоксаны содержат концевые гидроксильные группы и способны отверждаться при температуре 200 °С. В связи с этим один из этапов отверждения проводили при данной температуре.

Каждый час, образцы связующих вынимали из термощафа, кондиционировали в течение 24 ч. при комнатной температуре и проводили исследования методами ТМА, ДМА и ДСК с целью установления оптимального времени отверждения композиций.

На рисунках 3.39 и 3.40 приведены термомеханические кривые композиций, отверждаемых в течение различного времени.

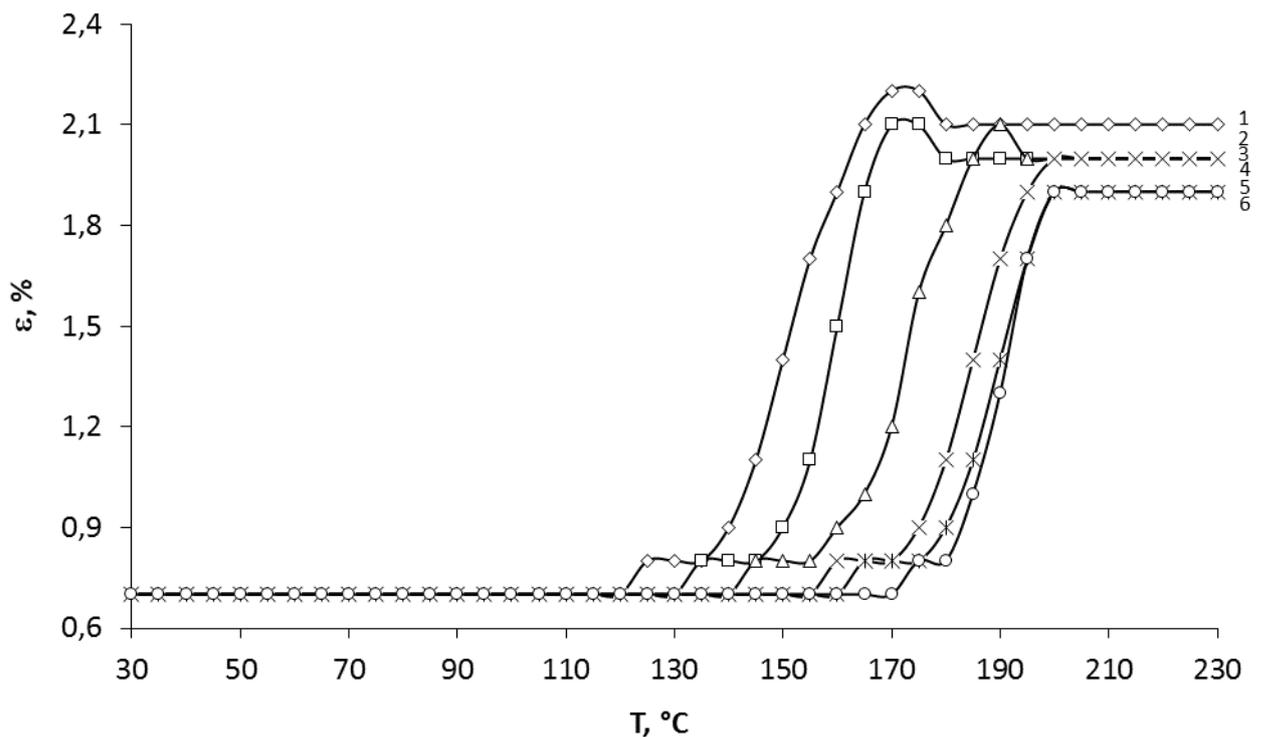


Рис. 3.39. Термомеханические кривые композиции ЭТФ + АФВ + К10 с различным временем отверждения: 1 - 1ч/130 °С; 2 - 1ч/130 °С + 1ч/180 °С; 3 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С; 4 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 1ч/200 °С; 5- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С; 6- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С + 1ч/230 °С.

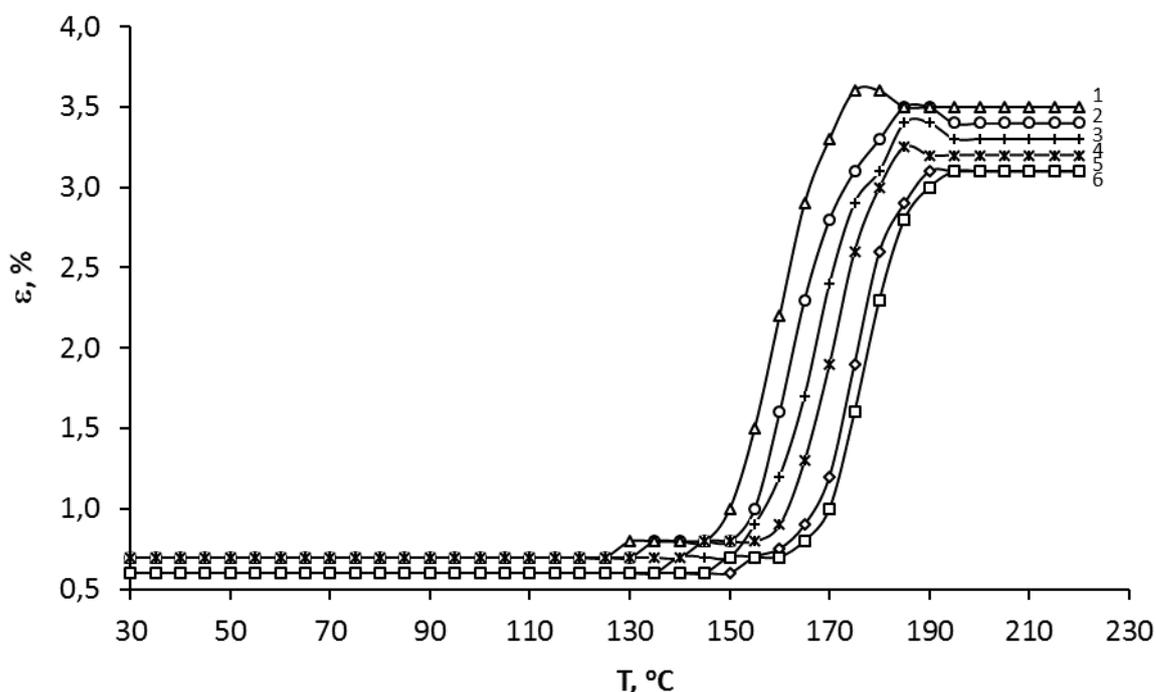


Рис. 3.40. Термомеханические кривые композиции DEN + ДДМ + К9 с различным временем отверждения: 1 - 1ч/130 °С; 2 - 1ч/130 °С + 1ч/180 °С; 3 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С; 4 - 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 1ч/200 °С; 5- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С; 6- 1ч/130 °С + 2ч/180 °С + 2ч/200 °С + 1ч/230 °С

На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что образцы, отвержденные в течение первых трех часов претерпевают доотверждение в процессе испытания, о чем свидетельствуют пики перед плато высокоэластичности (кривые 1-3 на рис. 3.39 и 3.40). После отверждения образцов по выбранному шестичасовому температурно-временному режиму пики, относящиеся к доотверждению композиций, отсутствуют (кривые 4-6 на рис. 3.39 и 3.40). Кипячение образцов композиций № 6 (нумерация соответствует рис. 3.39 и 3.40) в аппарате Сокслета до достижения постоянной массы гель-фракции показало, что степень отверждения во всех случаях составляет 97-98 %.

Зависимости T_c , определенной из термомеханических кривых, от времени отверждения представлены на рис. 3.41.

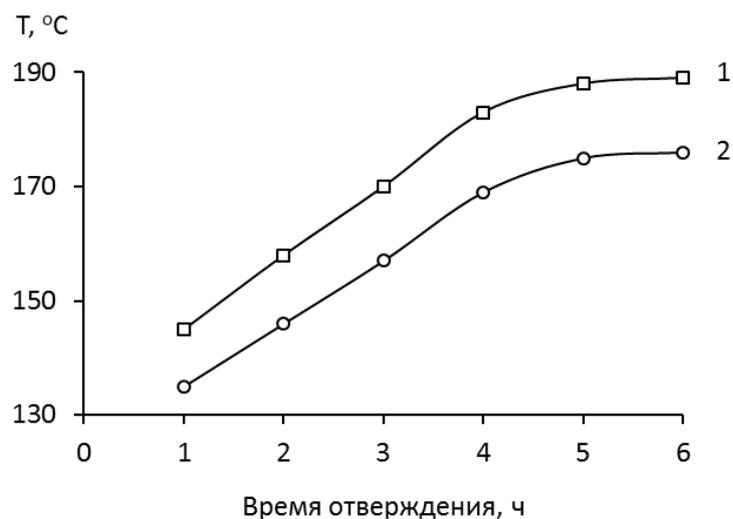


Рис. 3.41. Зависимость T_g от времени отверждения композиций:

1 - ЭТФ + АФВ + К10; 2 - DEN + ДДМ + К9

Влияние времени отверждения на свойства композиций на основе смолы DEN представлены в табл. 3.20.

Таблица 3.20. Результаты исследования композиций методом ДМА

Состав композиции	E' , МПа	tg_{max}	$E'(T_g)$	$tg(T_g)$	T_g , °C
DEN+ДДМ -1ч/130 °C	2520	0,63	700	0,24	152
DEN+ДДМ -1ч/130 °C-2ч/180 °C	2710	0,45	832	0,17	169
DEN+ДДМ -1ч/130 °C-2ч/180 °C-2ч/200 °C	2820	0,41	1391	0,12	175
DEN+ДДМ -1ч/130 °C-2ч/180 °C-2ч/200 °C-1ч/230 °C	2830	0,40	1396	0,12	175
DEN+ДДМ+10 м.ч. К9 -1ч/130 °C	2980	0,6	1100	0,24	154
DEN+ ДДМ + 10 м.ч. К9 -1ч/130 °C-2ч/180 °C	3750	0,42	1142	0,16	168
DEN+ ДДМ + 10 м.ч. К9 -1ч/130 °C-2ч/180 °C-2ч/200 °C	4200	0,36	1448	0,14	174
DEN+ ДДМ + 10 м.ч. К9 -1ч/130 °C-2ч/180 °C-2ч/200 °C-1ч/230 °C	4230	0,35	1455	0,13	175

На основании данных ДМА были построены зависимости T_c от времени отверждения эпоксисилоксановых композиций (рис. 3.42). T_c композиций определяли из температурных зависимостей модуля упругости и $\text{tg}\delta$.

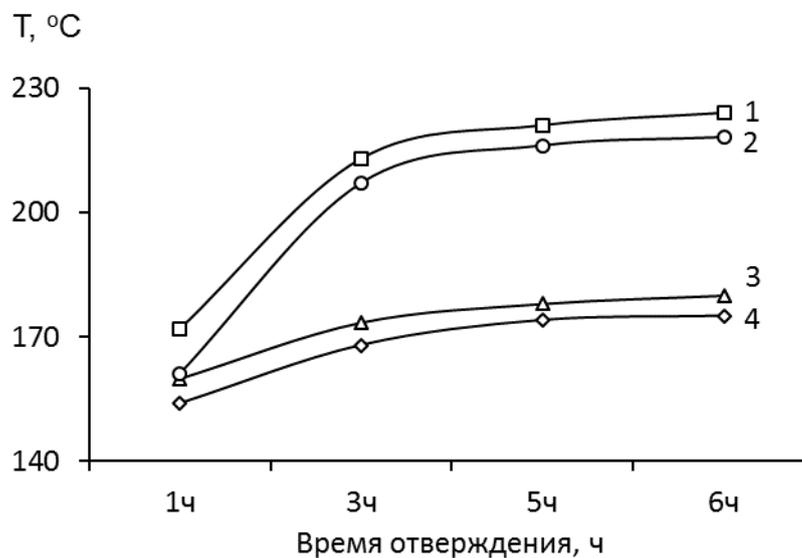


Рис. 3.42 Зависимости T_c , композиций ЭТФ + АФВ + К10 (кривые 1 и 2) и DEN + ДДМ + К9 (кривые 3 и 4) от времени отверждения. Кривые 1 и 3 получены из температурных зависимостей $\text{tg}\delta$, кривые 2 и 4 - модуля упругости E' .

Из представленных на рисунке зависимостей можно сделать следующие выводы:

- независимо от состава композиций, значения T_c , определенные в соответствии с ГОСТ (по точке перегиба на кривых E'), меньше соответствующих значений, полученных из максимумов зависимостей $\text{tg}\delta$;

- все зависимости выходят на плато после 5-6 часов отверждения, что свидетельствует о высокой степени отверждения композиций при выбранном температурно-временном режиме отверждения;

- большей деформационной теплостойкостью обладает композиция на основе ЭТФ.

Через 6 часов отверждения практически перестают изменяться твердость (по Шору А) и внутренние напряжения в композициях, определенные по методу А. Т. Санжаровского (рис. 3.43 и рис. 3.44).

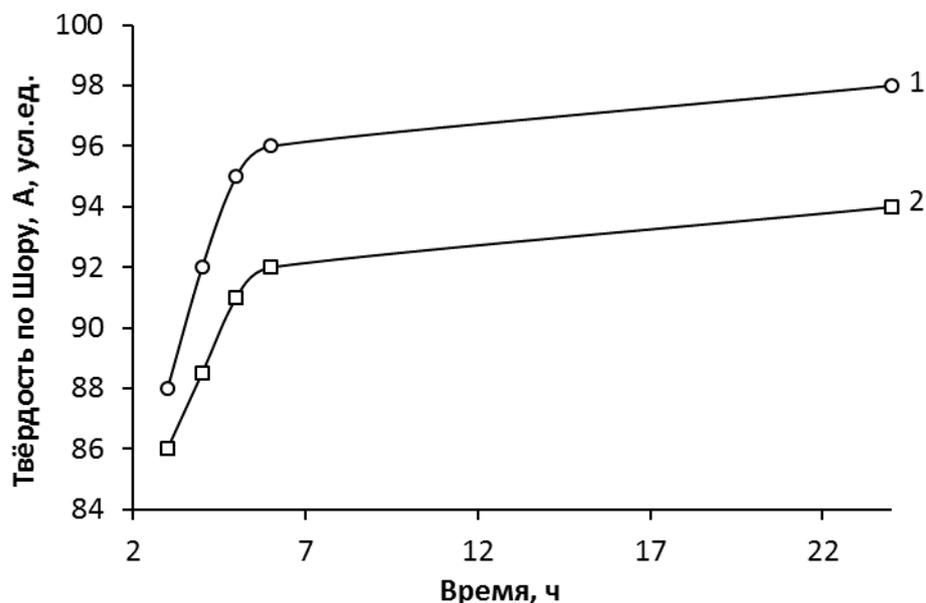


Рис. 3.43. Зависимость твердости по Шору А от времени отверждения композиций: 1 - ЭТФ + АФВ; 2 - ЭТФ + АФВ + К10

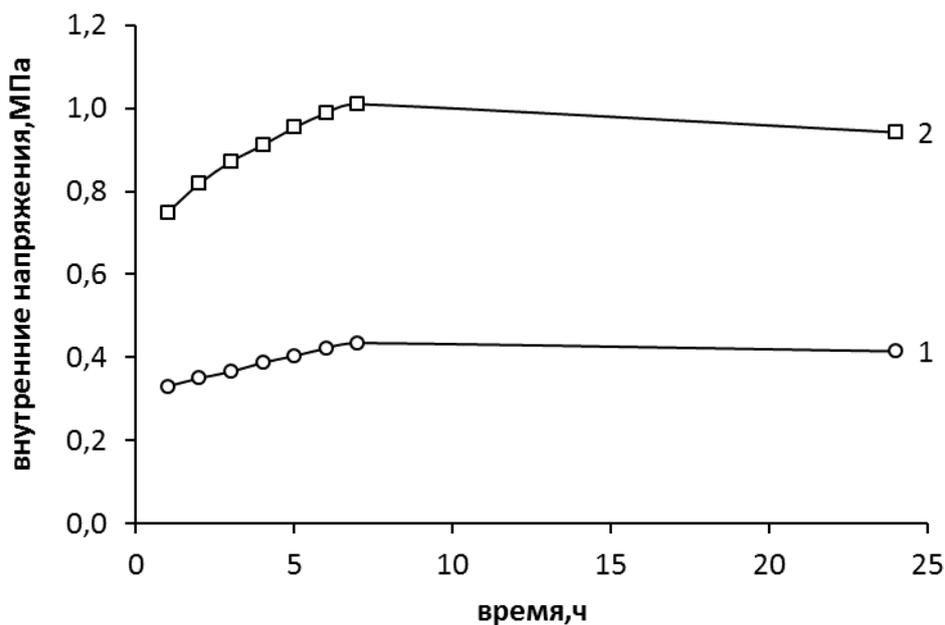


Рис. 3.44. Зависимость внутренних напряжений от времени отверждения композиций: 1- ЭТФ + АФВ; 2 - ЭТФ + АФВ + К10

Из рис. 3.43 и рис. 3.44 видно, что, если твердость продолжает незначительно повышаться даже спустя 3,5 недели после получения композиций (через 6 ч. достигается 98-99 % от максимальной твердости), то внутренние напряжения через 3,5 недели незначительно снижаются, что, вероятно, связано с протеканием релаксационных процессов в отвержденных композициях.

Глубину процесса отверждения эпоксисилоксановой композиции на основе ЭТФ оценивали также по термограммам ДСК. На рис. 3.45 представлены типичные термограммы композиции, которую предварительно отверждали в течение 2, 4 и 6 часов по выбранному температурно-временному режиму, а также проводили доотверждение при 250 °С.

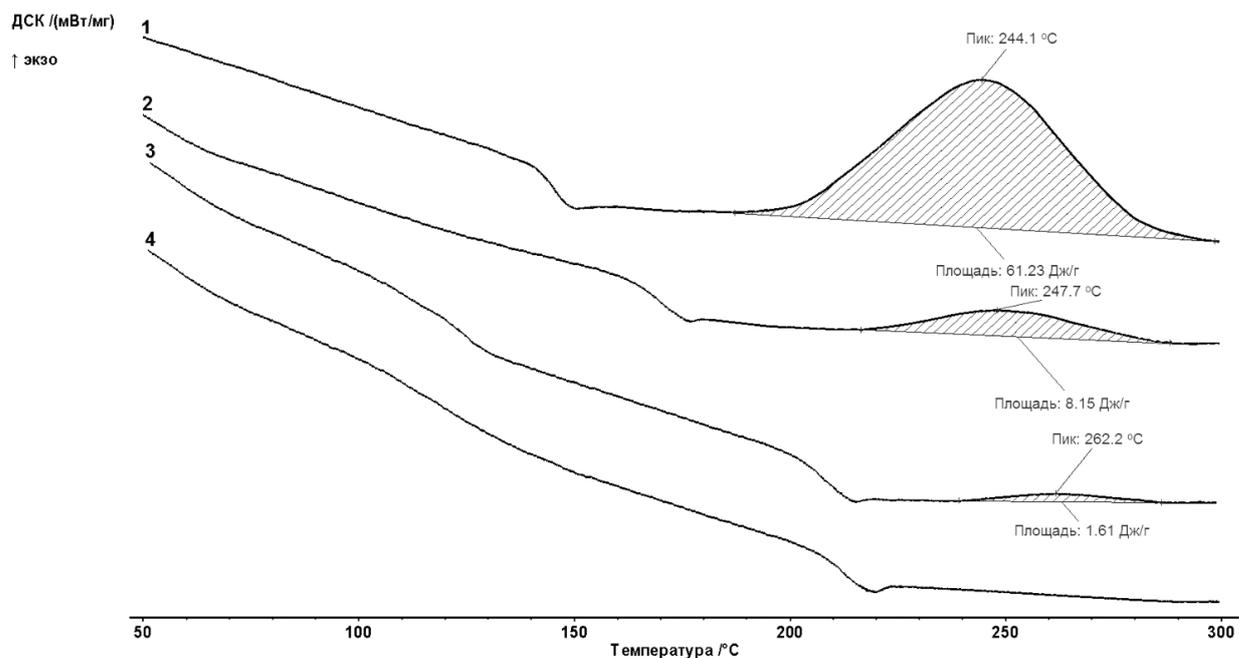


Рис. 3.45. Типичные кривые ДСК композиции ЭТФ + АФВ + К10 после отверждения в течение: 1 - 1 ч при 130 °С; 2 - 1 ч при 130 °С и 2 ч при 180 °С; 3 - 1 ч при 130 °С, 2 ч при 180 °С и 2 ч при 200 °С; 4 - после доотверждения в течение 5 ч при 250 °С.

Как видно из рисунка, с увеличением продолжительности отверждения уменьшается величина теплового эффекта процесса доотверждения образцов, а

перегиб на кривой ДСК, отвечающий за стеклование, смещается в область более высоких температур (рис. 3.46 и 3.47).

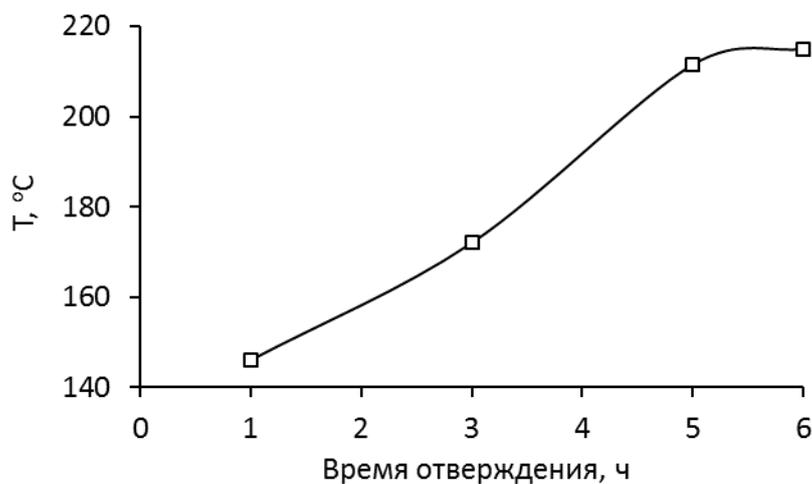


Рис. 3.46. Влияние времени отверждения на T_g (по данным ДСК)

Для расчета степени превращения были получены ДСК-кривые композиций на основе ЭТФ, снятые в сканирующем режиме в процессе отверждения (рис 3.38).

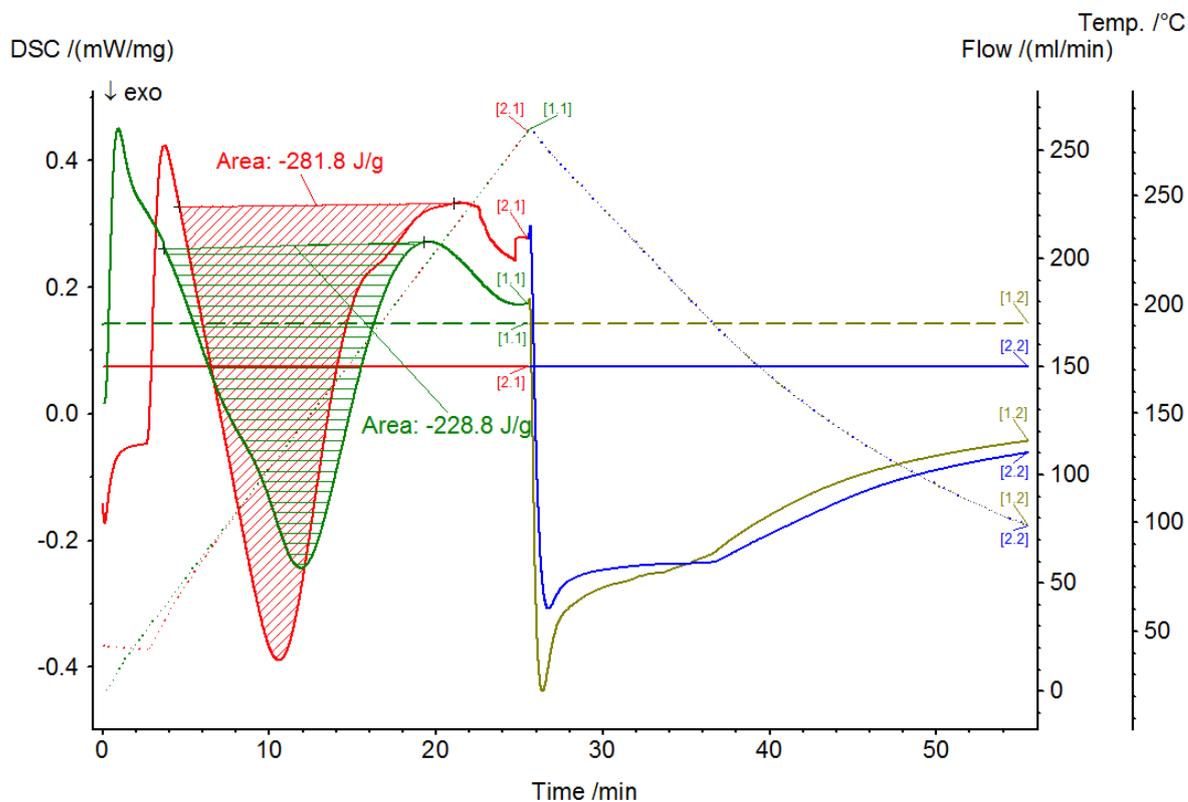


Рис. 3.47. ДСК-кривые композиций: 1 - ЭТФ + АФВ; 2 - ЭТФ + АФВ + К10

Из рисунка 3.47 видно, что тепловой эффект реакции обеих композиций отличается незначительно: 283,6 Дж/г у композиции ЭТФ + АФВ против 234,2 Дж/г у композиции ЭТФ + АФВ + К10. В тоже время максимум теплового эффекта в первом случае достигается при 130 °С, а во втором - при 145 °С.

Изменение степени превращения композиций, рассчитанное по ГОСТ Р 56755-2015, представлено на рис. 3.48.

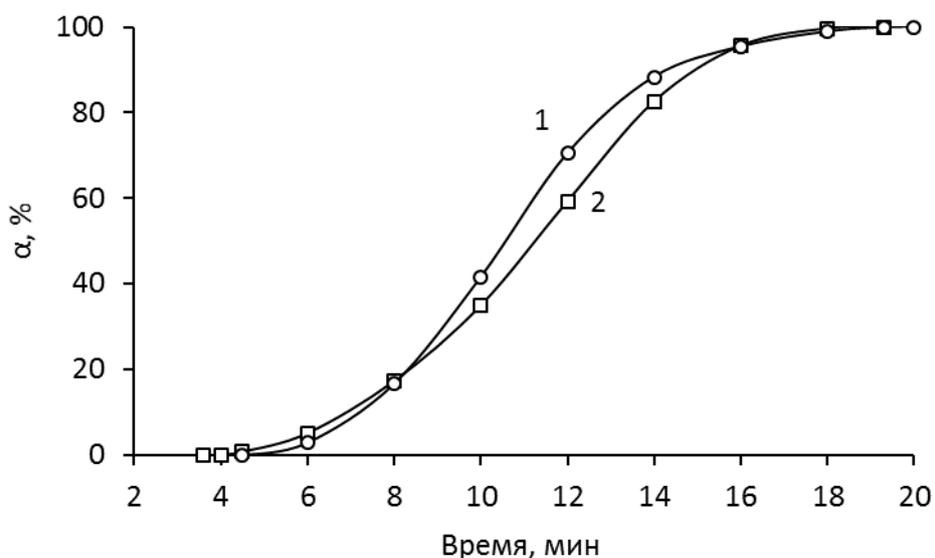


Рис. 3.48. Изменение степени превращения композиций в процессе отверждения: 1 - ЭТФ + АФВ; 2 - ЭТФ + АФВ + К10

Полученный общий тепловой эффект процесса отверждения модифицированной композиции ($\Delta H_{\text{общ}}$) использовали для расчета степени превращения (α) в зависимости от времени отверждения композиции. Расчеты производили по формуле:

$$\alpha = 1 - \Delta H_t / \Delta H_{\text{общ}}$$

где ΔH_t - тепловой эффект процесса отверждения через t часов (использовались данные рис. 3.45).

Результаты расчетов представлены в виде графика (рис. 3.49).

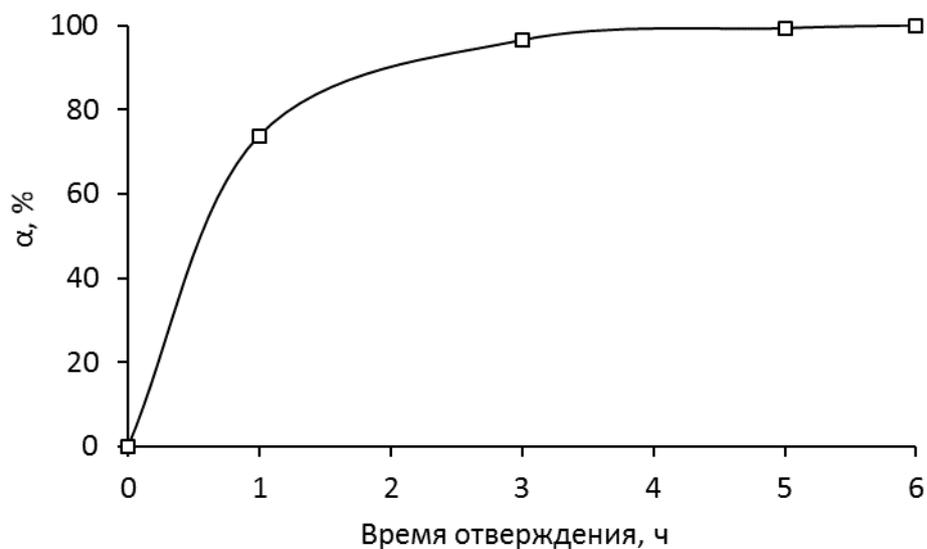


Рис. 3.49. Влияние времени отверждения на степень отверждения композиции ЭТФ + АФВ + К10

Очевидно, что отверждение композиции в течение 6 часов позволяет добиться высокой степени отверждения.

Известно, что процесс отверждения эпоксидных смол может протекать с автоускорением [124]. Было установлено, что временные зависимости calorиметрической степени превращения α спрямляются при их представлении в координатах уравнения первого порядка с автоускорением (рис. 3.50 и 3.51).

Из рис. 3.50 и 3.51 видно, что практически во всем временном интервале представленные зависимости можно линеаризовать и представить в виде:

для ЭТФ + АФВ:

$$\ln(\alpha/(1 - \alpha)) = -7,17997 + 0,64105t$$

для ЭТФ + АФВ +К10:

$$\ln(\alpha/(1 - \alpha)) = -6,95826 + 0,63875t$$

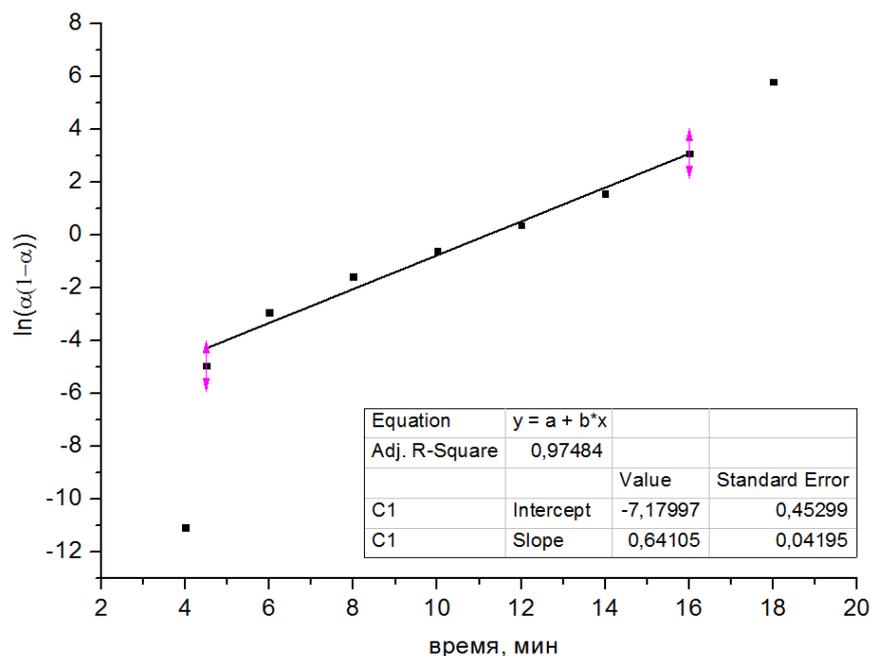


Рис. 3.50. Графическое представление зависимости calorиметрической степени превращения α от времени в координатах кинетического уравнения первого порядка с автоускорением для композиции ЭТФ + АФВ

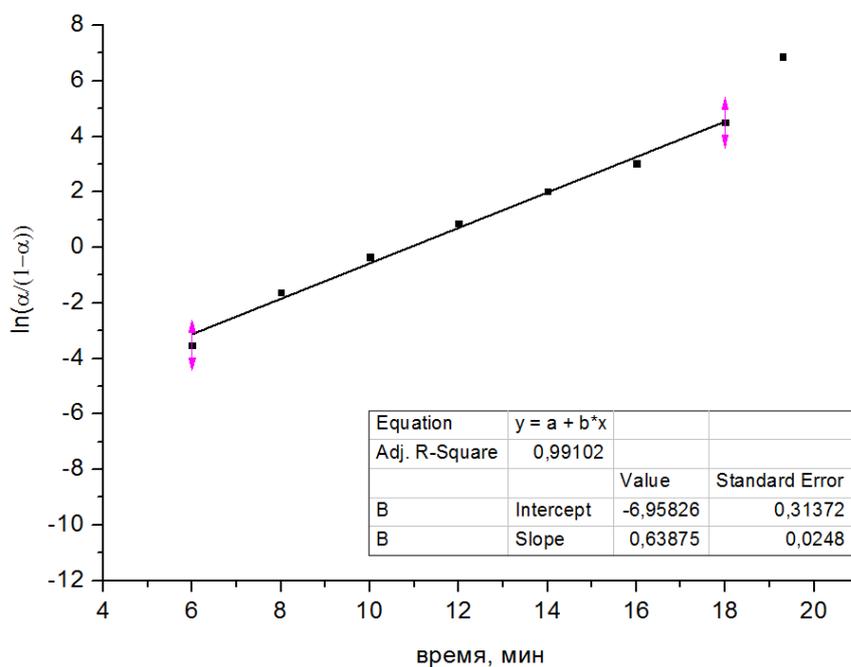


Рис. 3.51. Графическое представление зависимости calorиметрической степени превращения α от времени в координатах кинетического уравнения первого порядка с автоускорением для композиции ЭТФ + АФВ + К10

Следовательно, высказанное ранее предположение о том, что процесс отверждения исследуемых композиций протекает с автоускорением в определенном интервале времени, подтверждено расчетами. Этот временной интервал совпадает со временем интенсивного изменения степени превращения (рис. 3.48).

Таким образом, в результате изучения кинетики изменения твердости, внутренних напряжений, а также исследований, проведенных методами ТМА, ДМА и ДСК, было установлено, что спустя 6 часов отверждения по выбранному температурному режиму, T_c композиций приобретают постоянные значения, т.е. все кривые выходят на плато (рис. 3.45, 3.48 и 3.49). Степень превращения композиций достигает 99 %, следовательно, данный температурно-временной режим отверждения может быть использован для получения композиционных материалов.

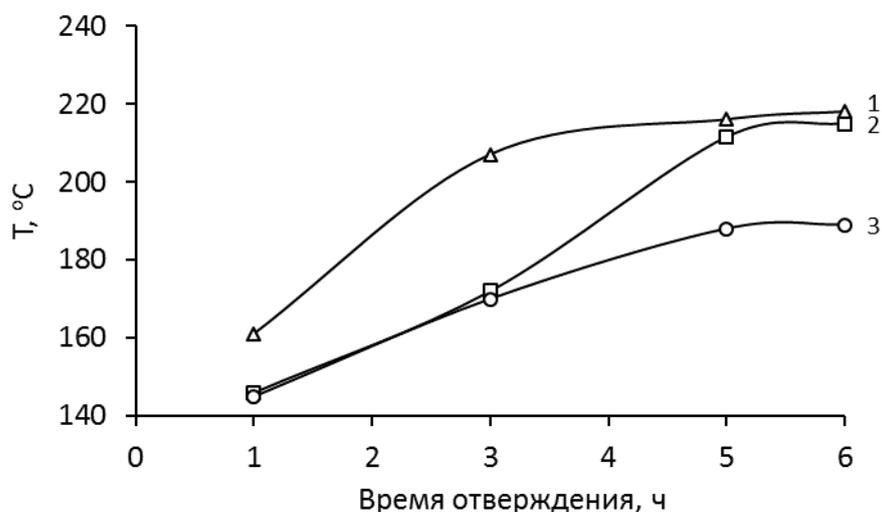


Рис. 3.50. Изменение T_c композиций ЭТФ + АФВ + К10 в процессе отверждения, определенных методами: 1- ДМА, 2- ДКС, 3- ТМА

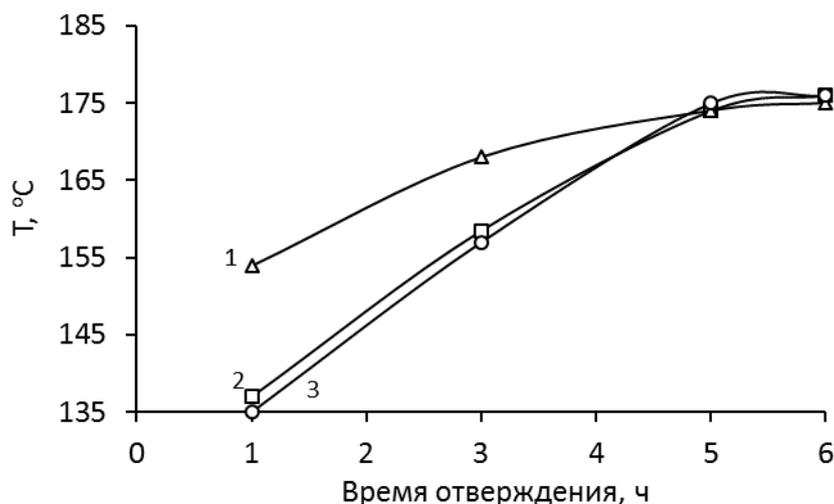


Рис. 3.51. Изменение T_c композиций DEN + ДДМ + К9 в процессе отверждения, определенных методами: 1- ДМА, 2- ДКС, 3- ТМА

Уточнение значений T_c исследуемых композиций

Известно, что T_c полимерных материалов не является каким-то строго определенным значением. Стеклование - процесс, происходящий в некотором диапазоне температур. Именно поэтому T_c , определенные разными методами исследований, подчас, не совпадают. В работе были изучены электрические свойства полимеров³ и проведено сопоставление значений T_c , полученных различными методами исследования.

Методом диэлектрического анализа был определен тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta'$) композиций DEN + ДДМ и DEN + ДДМ + К9 в диапазоне частот от 1 до 10 кГц. Измерения проводили на вольтметре В7-20 в термокамере ВТК-400, регулируя температуру программирующим устройством БТП-78. Образцы для испытаний имели вид дисков толщиной 1,5 мм и диаметром 40 мм.

На рис. 3.52 приведены результаты анализа композиций методом ДЭА.

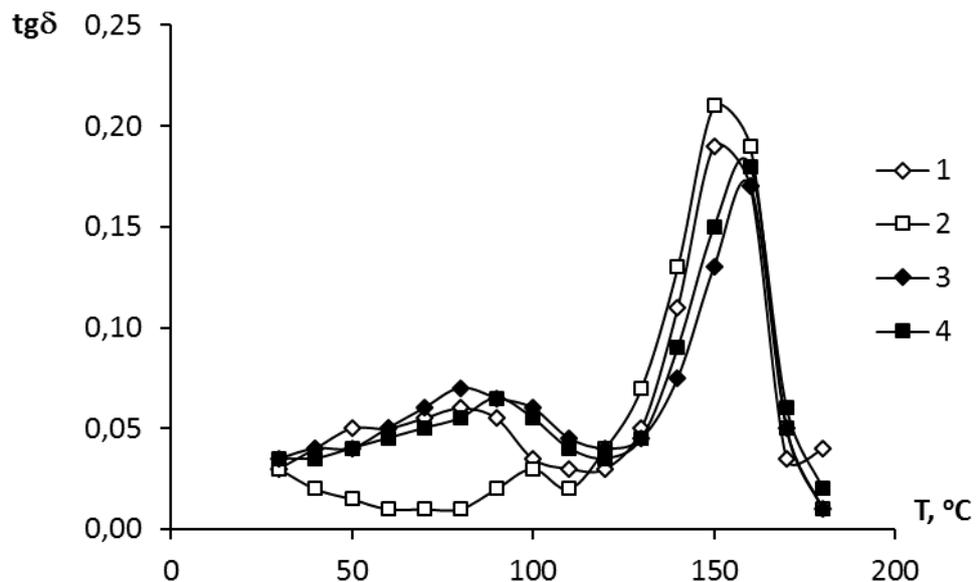


Рис. 3.52. Зависимости $\text{tg}\delta'$ от температуры композиций: 1, 2 - DEN + DDM; 3, 4 - DEN + DDM + K9 (кривые 1 и 3 сняты при частоте 1 кГц, 2 и 4 - при 10 кГц)

Как известно, за T_c принимают температуру максимума на температурной зависимости $\text{tg}\delta'$ [125]. В области температур 120-160 °C на обеих зависимостях немодифицированной композиции (кривые 1 и 2) наблюдаются пики с максимумами $\text{tg}\delta$ при 152 °C. При этом изменения положения максимума на температурной шкале не обнаруживается. Аналогичный вид имеют кривые 3 и 4 эпоксисилоксановой композиции, причем максимумы $\text{tg}\delta$ наблюдаются при более высоких температурах (161 °C). Отсутствие смещения положения максимумов кривых 2 и 4, снятых при более высокой частоте, по отношению к максимумам кривых 1 и 3, по-видимому, объясняется высокой энергией активации, характерной для сегментального типа подвижности в макромолекулах, что типично для перехода в полимерах, соответствующего стеклованию.

Были проведены измерения удельного объемного электрического сопротивления ρ_v композиции DEN + ДДМ + К9 в диапазоне температур 20-185 °C. На рис. 3.53 представлены результаты измерений в координатах $\lg(\rho_v)$ от обратной температуры.

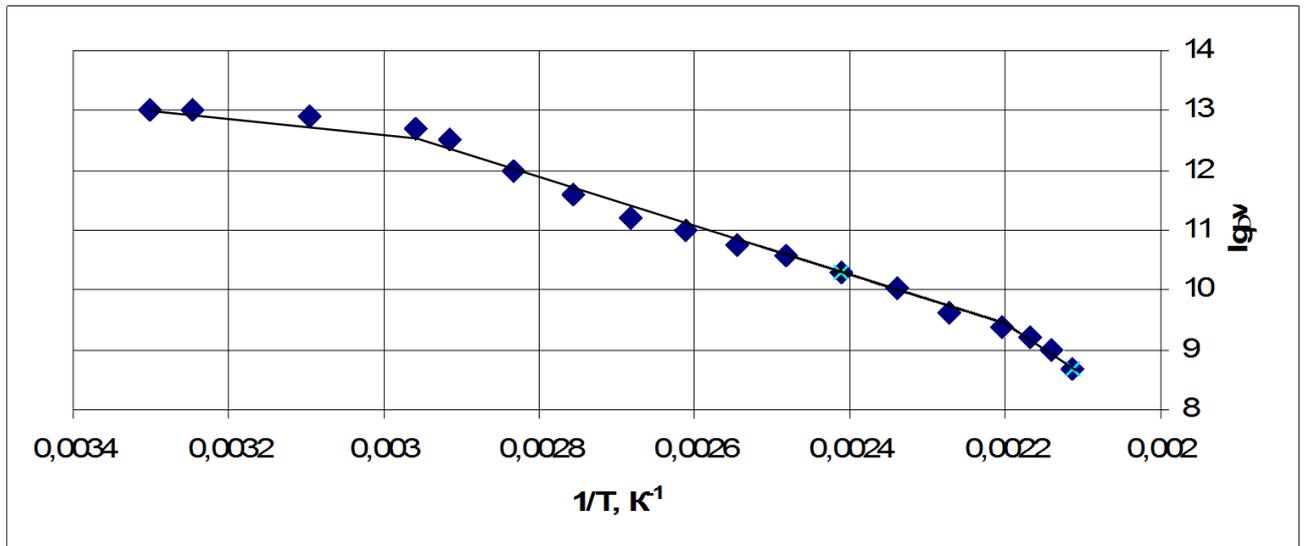


Рис. 3.53 Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления $\lg(\rho_v)$ от обратной абсолютной температуры $1/T$

Известно, что каждый излом на представленной зависимости соответствует изменению характера проводимости вследствие изменения состава кинетических элементов, от движения которых обеспечивается подвижность носителей зарядов - ионов [125]. Излом на температурной зависимости $\lg\rho_v = (1/T)$, имеющий место при значении $\rho_v = 5 \cdot 10^9$ Ом·м, типичен для перехода в полимерах, соответствующего стеклованию. Таким образом T_c композиции DEN + ДДМ + К9, определенная данным методом, составляет 179 °С, что хорошо коррелируется с данными, полученными методами ТМА и ДМА.

На основании экспериментальных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ от температуры (T), снятых при частотах 120 Гц и 10 кГц, были получены температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости (рис. 3.54).

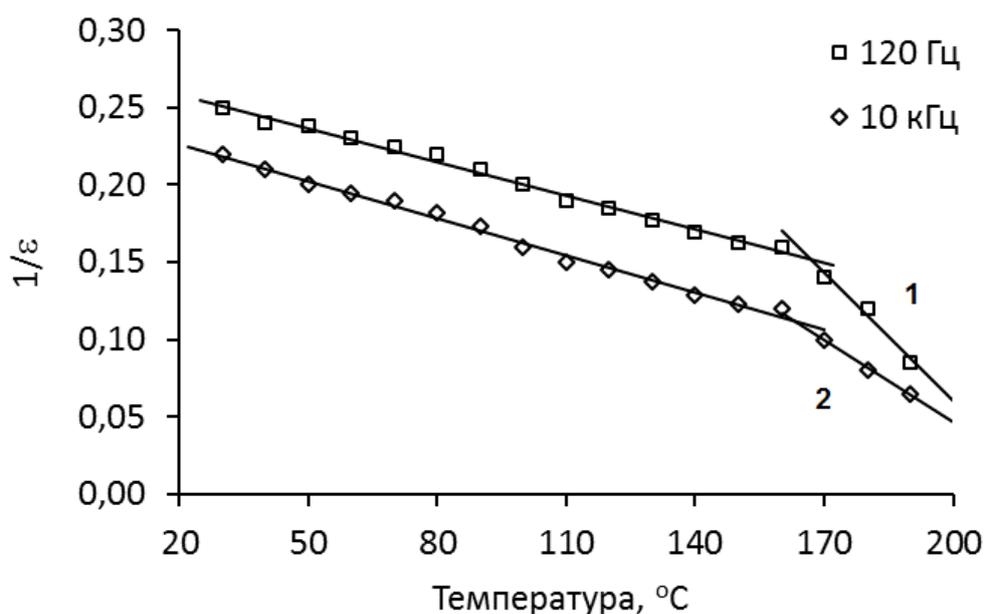


Рис. 3.54. Зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры, снятые при частотах: 1 - 120 Гц; 2 - 10 кГц

Согласно [123], перегиб на данных кривых соответствует T_c композиции. Из рис. 3.55 видно, что независимо от частоты измерения, перегибы на кривых наблюдаются при одной и той же температуре, очевидно являющейся T_c .

В табл. 3.21. Представлены результаты уточнения T_c композиций

Таблица 3.21. T_c композиций, определенные различными методами исследования

Состав композиции	T_c , °C					
	ТМА	ДСК	ДМА	ДЭА	ρ_v	$1/\epsilon$
ЭТФ + АФВ	170	165	175	-	-	-
ЭТФ + АФВ + К10	189	215	218	-	-	-
DEN+ ДДМ	169	172	175	150	-	-
DEN+ ДДМ + К9	175	175	174	162	177	170

Из представленных данных видно, что T_c композиции ЭТФ + АФВ + К10 на 19-43 °С превышает значения этого параметра для немодифицированной композиции. Следовательно, даже учитывая особенности различных термических методов анализа и возможные погрешности измерений, деформационная теплостойкость эпоксикремнийорганической композиции превосходит теплостойкость исходной эпоксидной композиции. T_c композиции DEN + ДДМ + К9, определенная разными методами, имеет схожие значения и равняется 175 ± 2 °С. Исключение составляет T_c , определенная методом диэлектрического анализа (рис. 3.52). Ее значение оказалось заниженным по сравнению со значениями, полученными другими методами (табл. 3.21), что, возможно, объясняется особенностями методики проведения исследования.

Изучение фазовой структуры исследуемых композиций

Известно, что фазовая структура эпоксидных композиций оказывает существенное влияние на их свойства. Представляло интерес установить, происходит ли фазовое разделение в исследуемых композициях в процессе отверждения.

Чтобы выяснить, какие процессы происходят в отверждаемых композициях, были проведены исследования методом ДМА.

В случае фазового разделения в двухкомпонентной системе на графиках зависимостей модуля упругости и тангенса угла механических потерь должно наблюдаться два перехода, соответствующих стеклованию - два перегиба на кривой модуля упругости и два пика на кривой $\text{tg}\delta$ (рис 3.55).

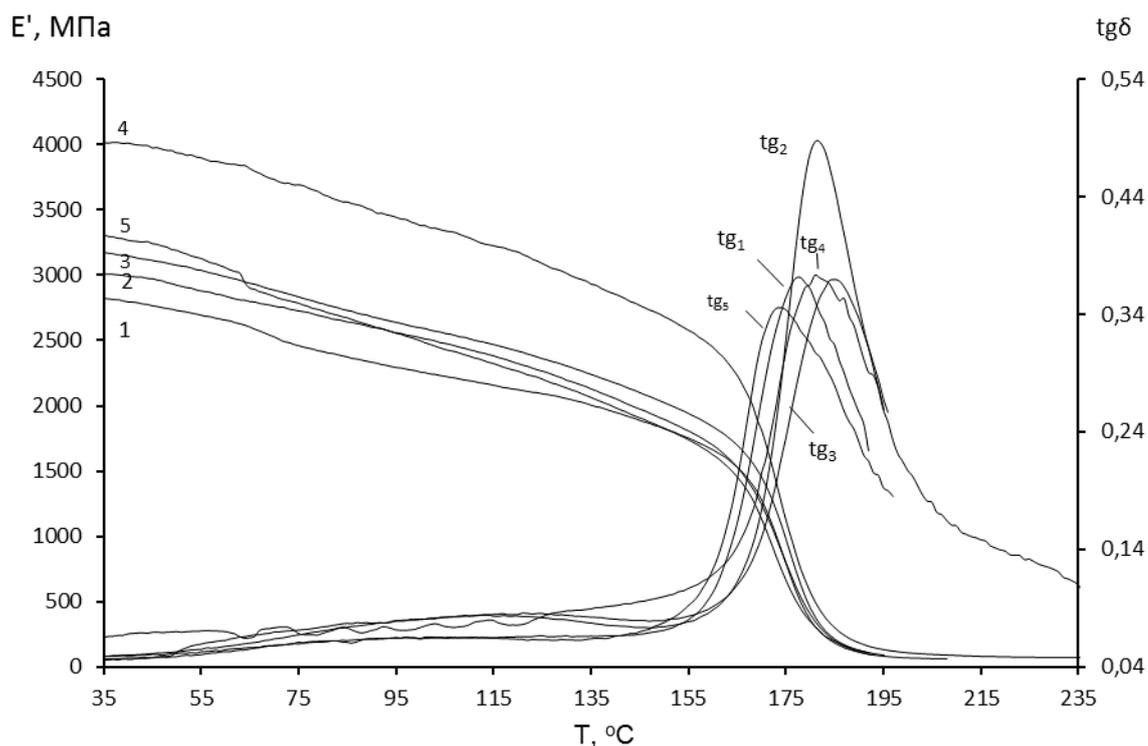


Рис. 3.55. Результаты ДМА композиций на основе DEN, содержащих различное количество К9: 1- DEN + ДДМ ; 2 - DEN + ДДМ + 5 м.ч. К9; 3 - DEN + ДДМ + 10 м.ч. К9; 4 - DEN + ДДМ + 15 м.ч. К9; 5 - DEN + ДДМ + 20 м.ч. К9.

Из рис. 3.55 видно, что как на зависимостях E_b , так и $tg\delta$ каждого из составов присутствует только один перегиб и один максимум соответственно. Следовательно, независимо от содержания модификатора, фазового разделения в эпоксисилоксановых композициях не наблюдается.

Наличие на термомеханических кривых б на рис. 3.39 и 3.40 только одной области стеклования также свидетельствует об образовании при отверждении эпоксисилоксановой композиции однофазной системы, которая, возможно, представляет собой взаимопроникающие сетки [125, 126, 127].

Взаимопроникающие сетки образуются, в частности, в процессе отверждения двух или более сшивающихся полимеров [128]. При этом формирующиеся сетки не образуют между собой химических связей, а представляют собой переплетение цепей этих отвержденных полимеров.

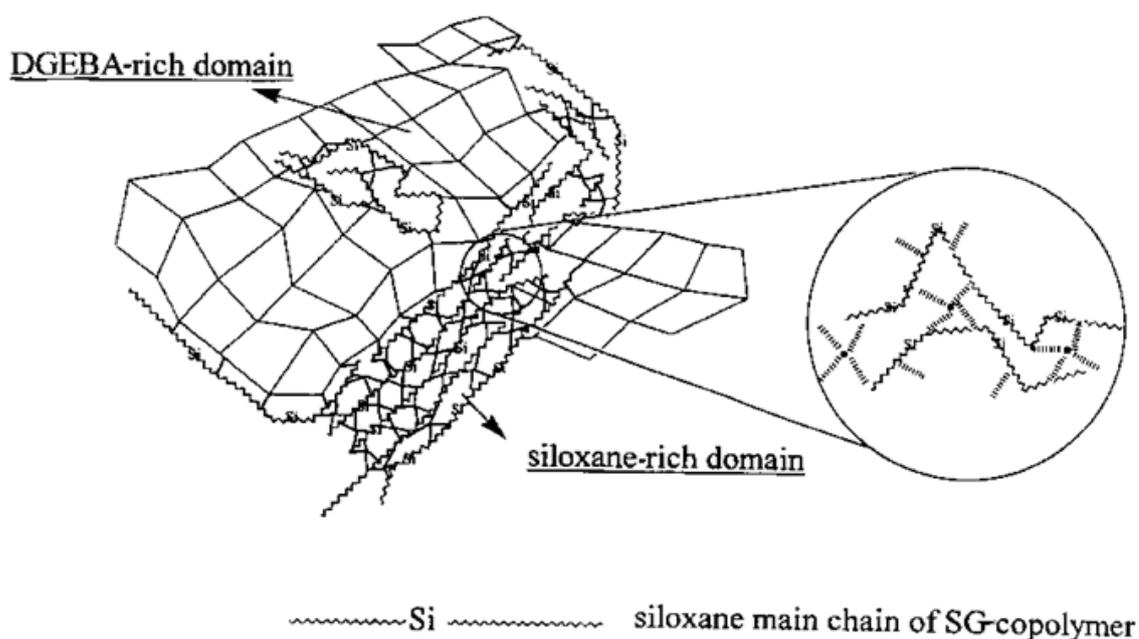


Рис. 3.56. Предлагаемая морфология отвержденных смесей SG/DGEBA [129]

Для проверки этого предположения необходимо убедиться в отсутствии взаимодействия между эпоксидной композицией и кремнийорганической смолой.

С этой целью был получен ИК-спектры композиции ЭТФ + АФВ + К10 (Приложение 1, ИК-спектры 9 и 10). Сравнение данных спектров с ИК-спектром ЭТФ + АФВ показывает, что увеличилась интенсивность пика в области 694 см^{-1} и уменьшилась интенсивность полос поглощения в области 744 и 823 см^{-1} , а также появился новый пик при 808 см^{-1} , который некоторые авторы относят к мостиковым колебаниям тетразамещенного кремния - SiO_4^- [130]. Эти изменения ИК-спектра свидетельствуют о повышении степени конденсации К10 в процессе отверждения эпокисилоксановой композиции.

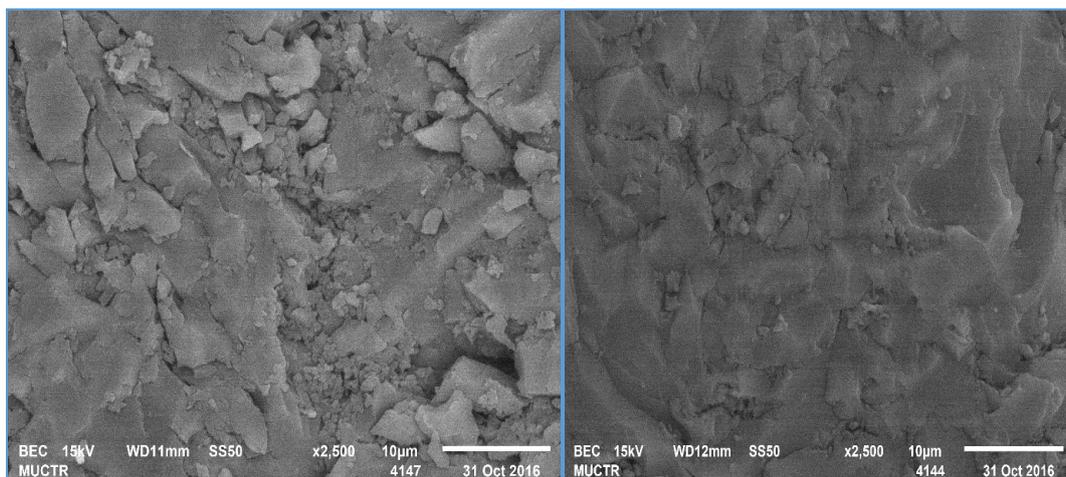
Увеличение интенсивности пика 694 см^{-1} на спектре ЭТФ + АФВ + К10 может объясняться присутствием в ИК-спектре К10 сильной полосы поглощения при 692 см^{-1} , относящейся к продольным мостиковым колебаниям Si-O-Si связи. Вероятно, пик 744 см^{-1} - это смещенный пик 746 см^{-1} , присутствующий на спектре ЭТФ + АФВ. На спектре модифицированной композиции к этому пику

присоединен пик 729 см^{-1} , очевидно, относящийся к К10 (725 см^{-1} на спектре К10). Пик 823 см^{-1} - это смещенный пик 820 см^{-1} на спектре ЭТФ + АФВ.

Практически полное совпадение всех пиков на ИК-спектрах ЭТФ + АФВ и ЭТФ + АФВ + К10 позволяет говорить о том, что взаимодействия между модификатором и эпоксиаминной композицией не происходит.

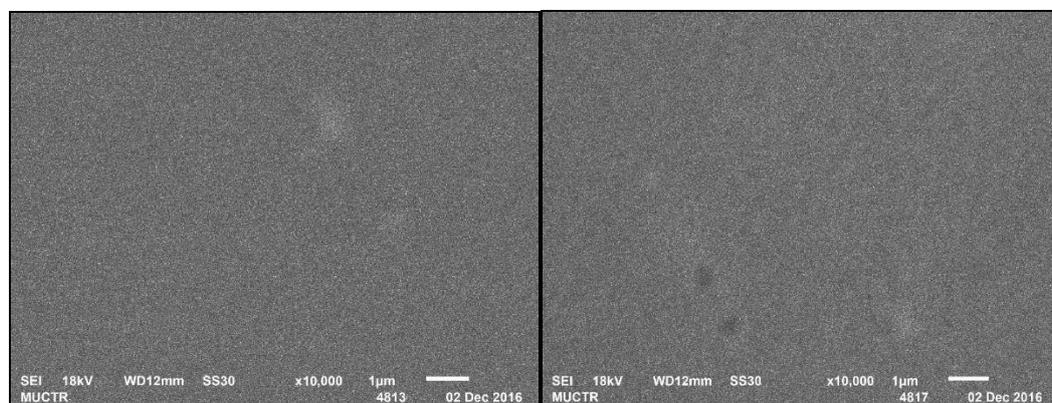
Таким образом, проанализировав все экспериментальные данные, можно сделать заключение о том, что при отверждении композиции ЭТФ + АФВ + К10 происходят процессы отверждения ЭТФ и К10, при этом образуются две отдельных сетчатых структуры, которые переплетены между собой и являются взаимопроникающими сетками.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были исследованы образцы эпоксиаминных и эпoxисилоксановых композиций. Образцы отвержденных композиций замораживали жидким азотом, раскалывали и исследовали скол под микроскопом. Такой способ пробоподготовки обусловлен тем, что согласно имеющимся сведениям, раскол образца происходит по наиболее уязвимым участкам – как правило, по границе раздела фаз, если система гетерофазна. В этом случае картина поверхности скола будет отражать распределение фаз в образце. Изображения, полученные методом СЭМ, представлены на микрофотографиях (рис. 3.57).



а

б



в

г

Рис. 3.57. Изображения композиций, полученные при помощи СЭМ: а - ЭТФ + АФВ; б - ЭТФ + АФВ + К10; в - DEN + ДДМ; г - DEN + ДДМ + К9

Полученные изображения имеют характерные отличия: композиции на основе DEN имеют более однородную структуру (рис. 3.57, в и г), чем композиции со смолой ЭТФ. В свою очередь структура немодифицированной композиции на основе ЭТФ имеет трещиноватую структуру (рис. 3.57, а), в то время, как композиция ЭТФ + АФВ + К10 имеет более ровную поверхность с меньшим количеством изломов и трещин (рис. 3.57, б). Обе композиции на основе DEN (рис. 3.57, в и г) имеют сходную структуру. Наличие на изображении г небольших темных пятен размером 300-400 нм может объясняться включениями

отвержденного К9. Подобные гетерогенные включения способны препятствовать росту микротрещин в процессе эксплуатации материала [50].

Изучение технологических и эксплуатационных свойств композиций

Для оценки влияния модификатора на изменение вязкости композиции в процессе отверждения были проведены реологические исследования на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус-плоскость (рис. 3.58).

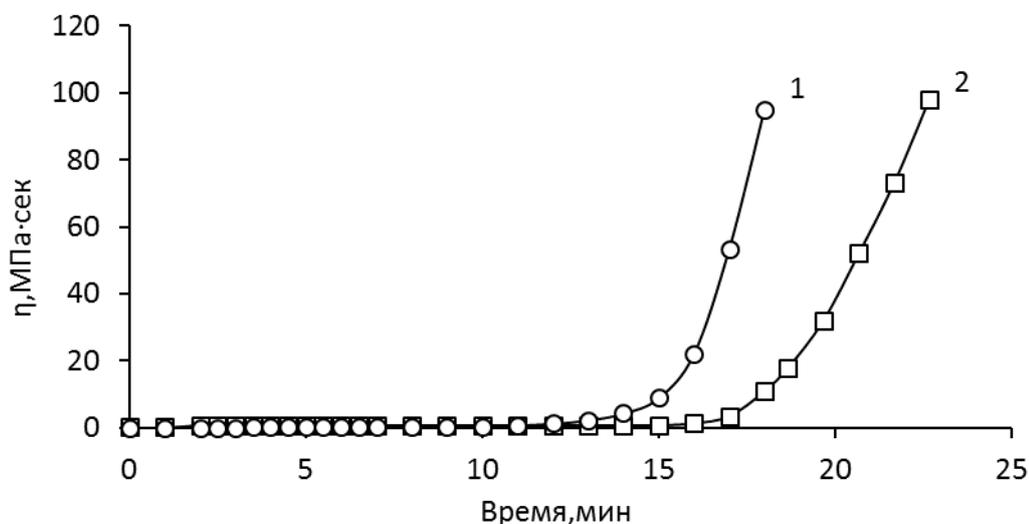


Рис. 3.58. Зависимость вязкости от времени композиций: 1 - DEN + ДДМ; 2 - DEN + ДДМ + К9 при температуре 100 °С

Вероятно, меньшая скорость нарастания вязкости композиции DEN + ДДМ + К9, наблюдаемая на рис. 3.58, объясняется стерическими препятствиями, создаваемыми смолой К9 для отверждения DEN. Это позволяет увеличить время жизнеспособности композиции, проводить процесс отверждения более плавно, о чем свидетельствует меньший тепловой эффект реакции (рис. 3.58) при сохранении высокой степени превращения (рис. 3.59).

Основываясь на проведенных реологических исследованиях, были определены индукционный период ($t_{\text{инд}}$), время жизнеспособности композиций ($t_{\text{жиз}}$) и время гелеобразования ($t_{\text{гел}}$) композиций (табл. 3.22).

Таблица 3.22. Реокинетические параметры композиций

Состав композиции	$t_{инд}$, МИН	$t_{жиз}$, МИН	$t_{гел}$, МИН
DEN + ДДМ	5	8	10
DEN + ДДМ + К9	9	11	13

Время гелеобразования этих композиций определяли также при помощи гель-таймера при температурах 60, 80 и 100 °С. На рис. 3.60 представлены зависимости, полученные при температуре 60 °С.

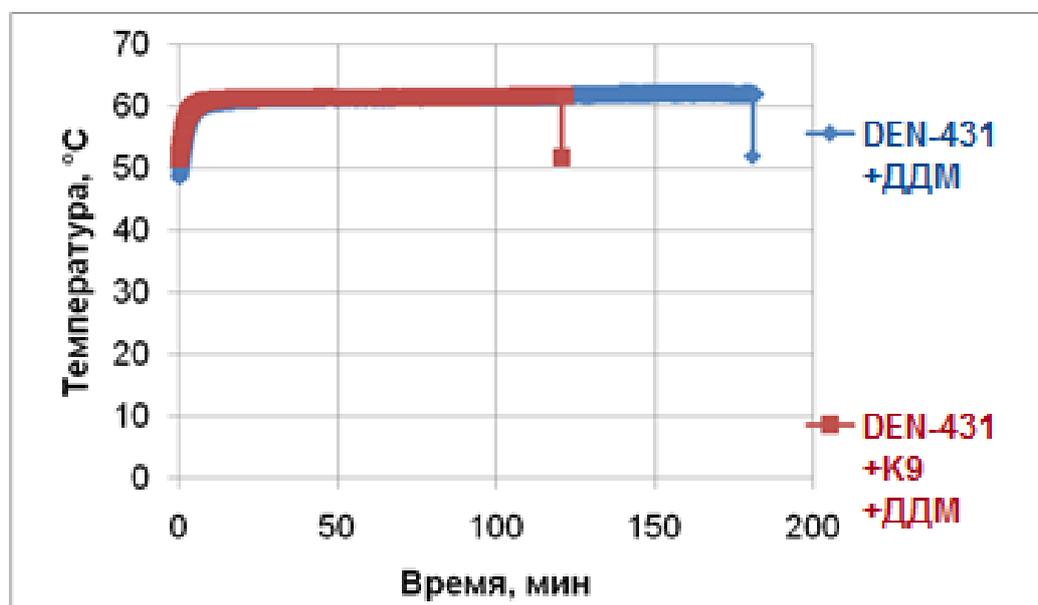


Рис. 3.59. Экспериментальные кривые, полученные на гель-таймере при температуре 60 °С

По полученным данным были определены времена гелеобразования ($t_{гел}$) композиций (табл. 3.23) и построены графики зависимости $\lg t_{гел}$ от $1/T$ (рис. 3.60).

Таблица 3.23. Параметры процесса гелеобразования связующего
DEN-431+DDM

T _{отв} , К	t _{гель} композиций, мин.	
	DEN + ДДМ	DEN + ДДМ + К9
333	181	121
353	59	50
373	18	13

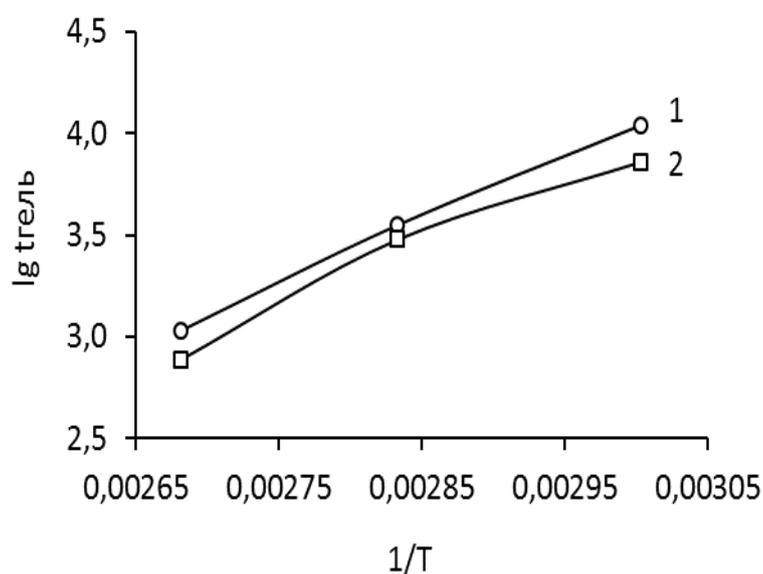


Рис. 3.60. Зависимость логарифма времени гелеобразования от обратной температуры композиций: 1 - DEN + ДДМ; 2 - DEN + ДДМ + К9

Были проведены испытания образцов на термостойкость, теплостойкость по Мартенсу и стойкость к действию агрессивных сред.

Термическую устойчивость композиций оценивали по потере массы образцами после выдержки в термошкафу при температуре 300 °С в течение 6 ч. (диаграмма 3.2).

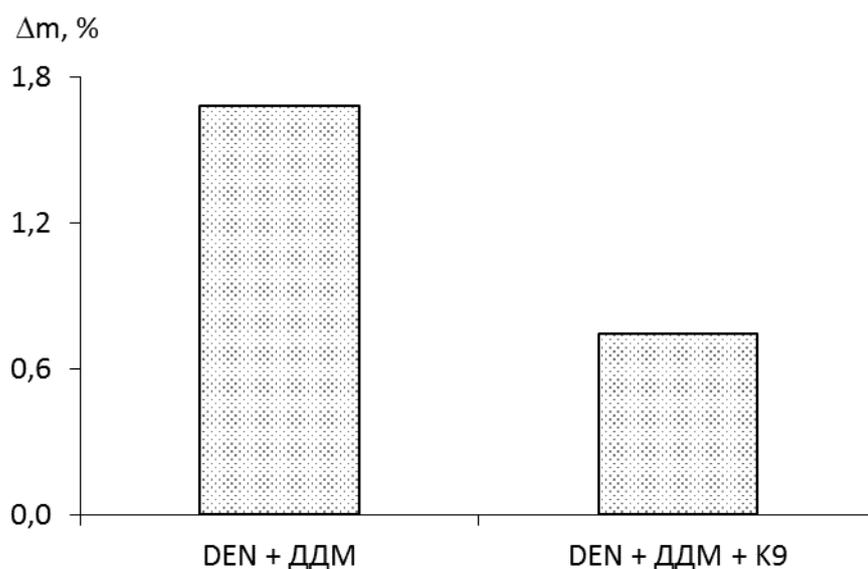


Диаграмма 3.2. Потеря массы образцов после выдержки при температуре 300 °С в течение 6 ч.

Очевидно, эпоксисилоксановая композиция обладает большей термической стойкостью.

Результаты определения теплостойкости по Мартенсу исследуемых композиций представлены на диаграмме 3.3.

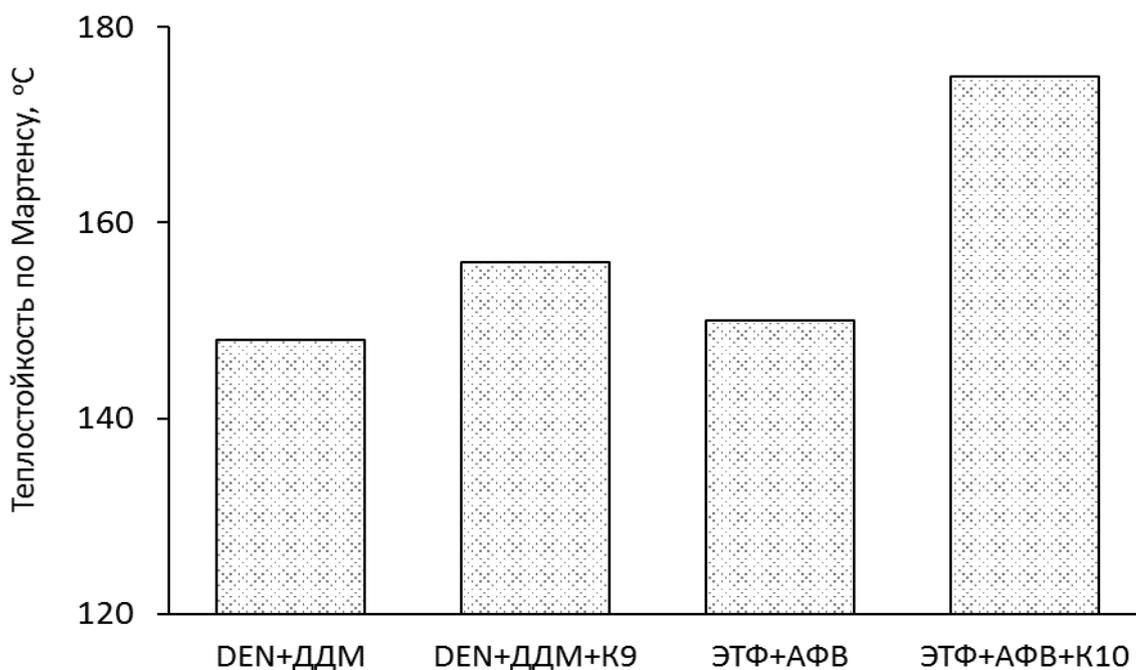


Диаграмма 3.3. Теплостойкость по Мартенсу исследуемых композиций

На основании представленных данных можно сделать заключение о том, что наиболее теплостойкие материалы могут быть получены на основе композиции ЭТФ + АФВ + К10, что, по-видимому, объясняется высокой функциональностью смолы ЭТФ и возможностью образования более плотных сетчатых структур при отверждении. Другой причиной может быть наличие в составе композиции кремнийорганического модификатора, содержащего фенильные заместители, которые способствуют повышению теплостойкости материалов. Значения теплостойкости по Мартенсу хорошо коррелируют со значениями деформационной теплостойкости, определенной методом ТМА (табл. 3.21), поскольку известно, что значения теплостойкости по Мартенсу на 20-25 °С ниже T_c [131].

Испытания на стойкость к действию химических сред (табл. 3.24 и диаграмма 3.4) показали, что с увеличением содержания К9 в составе композиции на основе DEN повышается водо-, кислото и щелочестойкость. Соле-, масло- и бензостойкость эпоксисилоксановых композиций недостаточно высокая.

Таблица 3.24. Результаты испытаний на стойкость к действию химических сред

Химическая среда	Потеря массы, %				
	Концентрация К9, масс. %				
	0	1	3	5	10
1	2	3	4	5	6
H ₂ SO ₄	0,59	0,51	0,20	0,05	0,10
КОН	1,63	0,63	0,34	1,32	0,51
H ₂ O	1,84	2,32	2,17	2,75	1,75
Масло	3,21	3,61	3,46	11,80	6,25

1	2	3	4	5	6
Бензин	0,87	2,08	1,59	1,60	2,35
Na ₂ SO ₄	3,10	5,59	22,8	14,1	4,45

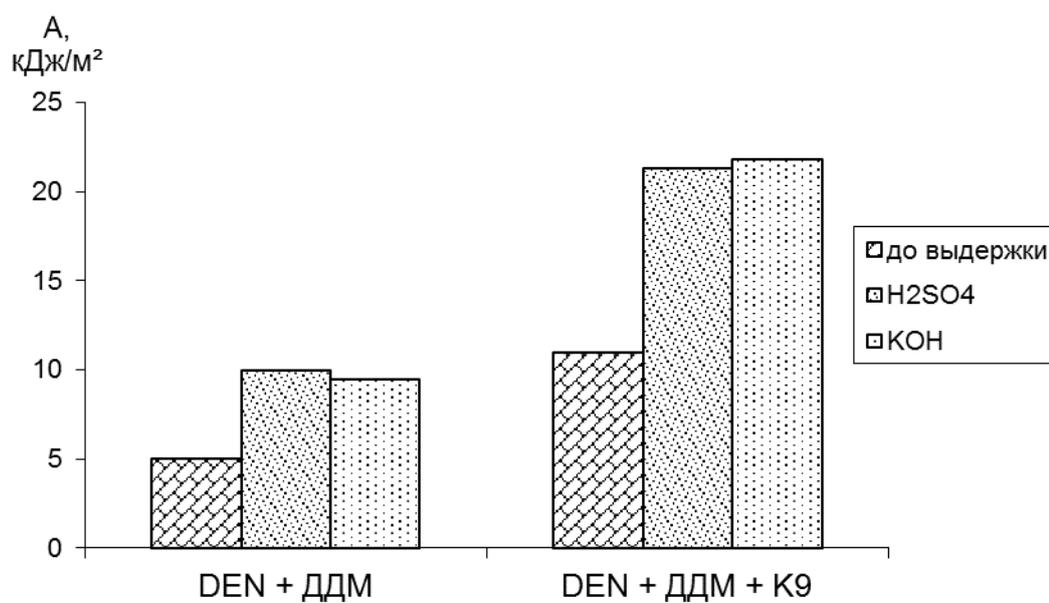
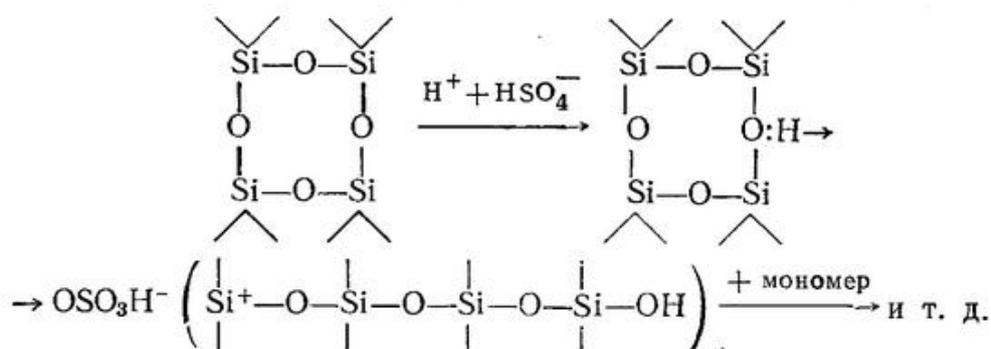
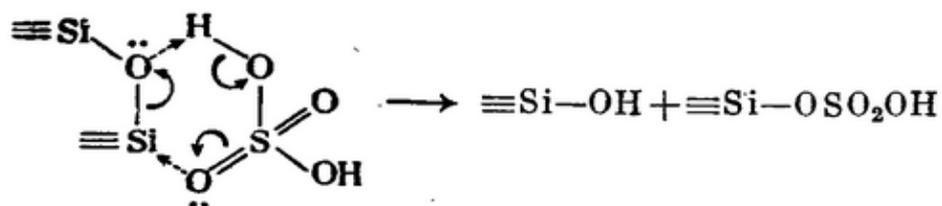


Диаграмма 3.4. Изменение ударной вязкости после выдержки образцов в химических средах

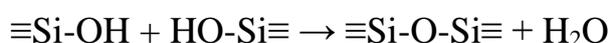
Повышение ударной вязкости композиции, модифицированной полиорганосилоксаном, к серной кислоте может объясняться раскрытием циклов, имеющих в К9, под действием H₂SO₄ в результате чего происходит эластификация композиции. В этом случае реакция протекает по схеме:



Возможен другой механизм взаимодействия с серной кислотой, при котором разрываются силоксановые связи и образуют реакционноспособные силанольные группы:



Силанольные группы образуют новые силоксановые связи:



Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны эпоксисилоксановые композиции, обладающие высокой теплостойкостью и деформационно-прочностными характеристиками, пригодные для создания на их основе композиционных материалов функционального назначения.

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

Разработанные композиции были использованы в качестве связующих при создании композиционных материалов (КМ), предназначенных для использования в качестве заливочных компаундов при ремонте оборудования и при получении стеклопластиков.

В качестве наполнителя для заливочных компаундов использовали волластонит - игольчатый кристаллический наполнитель, придающий повышенную износо- и коррозионную стойкость композиционным материалам.

Ключевым вопросом при разработке наполненных материалов является уровень межфазного взаимодействия на границе раздела фаз связующее – наполнитель. Одним из критериев оценки межфазного взаимодействия является адсорбция Гиббса.

Были получены изотермы гиббсовской адсорбции исследуемых композиций на волластоните (рис. 3.61).

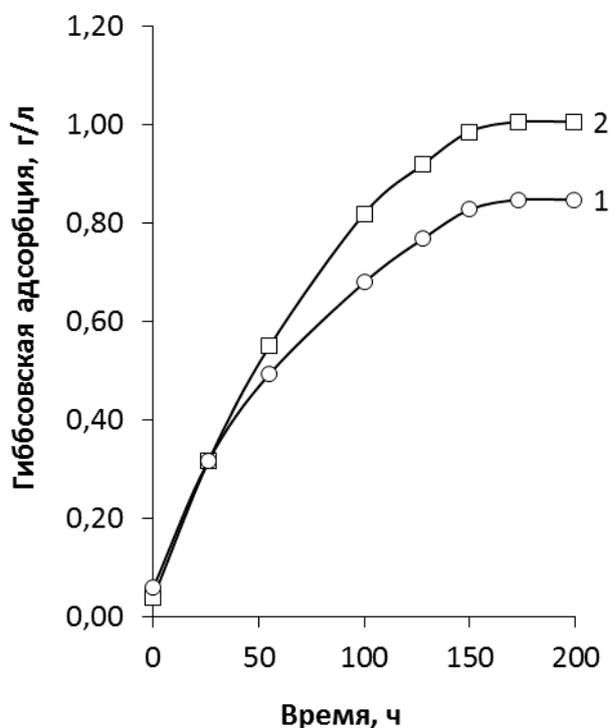


Рис. 3.61. Изотермы Гиббсовской адсорбции на волластоните разбавленных растворов композиций: 1 - ЭТФ + АФВ; 2 - ЭТФ + АФВ + К10

Как видно из рисунка 3.61, наблюдается адсорбция связующих на волластоните, причем ее значения больше в случае модифицированного связующего.

Были получены образцы КМ и исследованы их физико-механические свойства.

Влияние содержания волластонита на свойства КМ показано на рис. 3.62 и рис. 3.63.

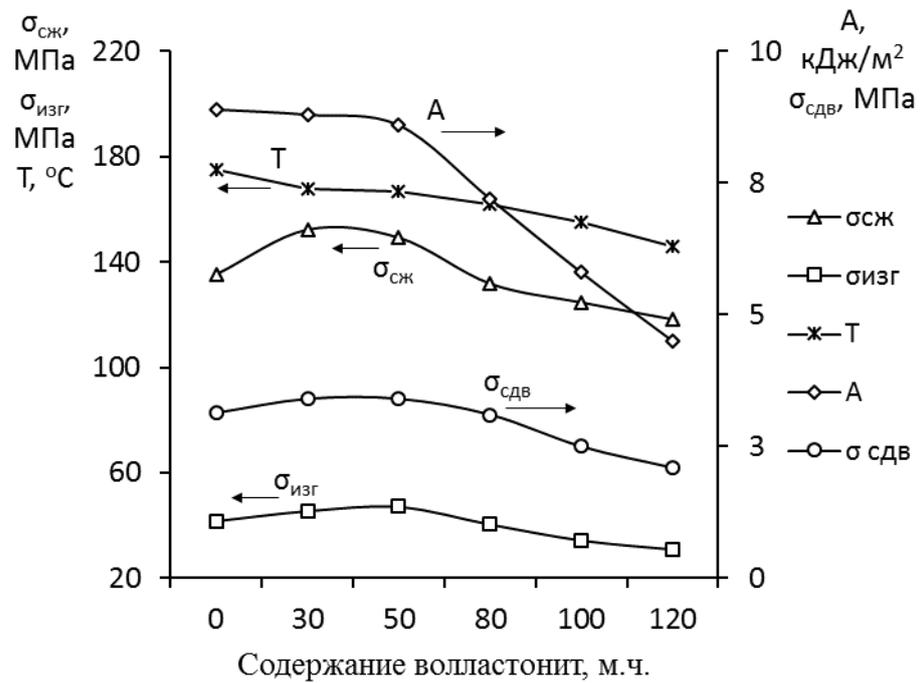


Рис. 3.62. Физико-механические свойства КМ на основе ЭТФ +АФВ +К10

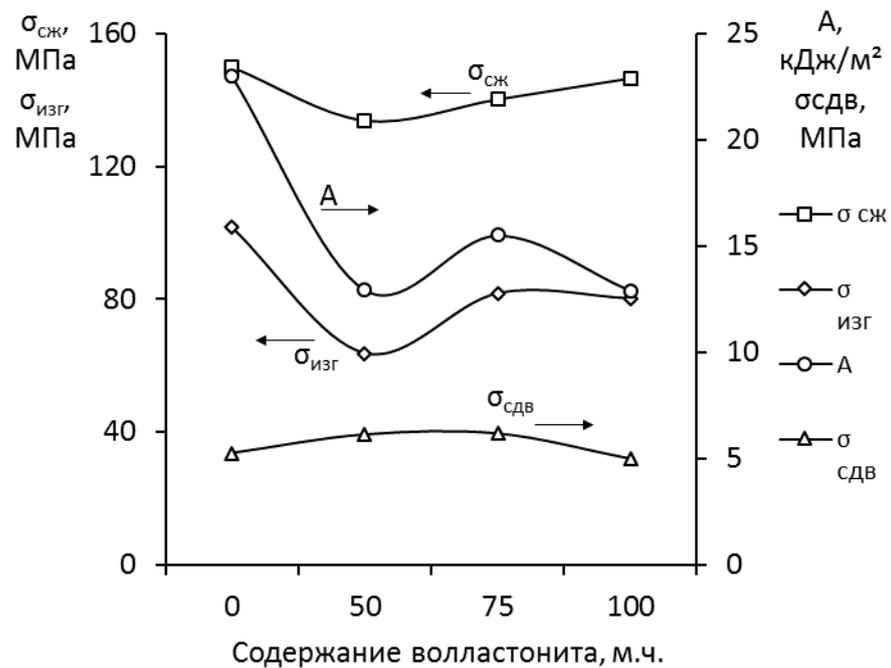


Рис. 3.63. Физико-механические свойства КМ на основе DEN + ДДМ + К9

Из представленных данных видно, что наилучшим комплексом свойств обладает КМ на основе смолы ЭТФ, наполненный 30-50 м.ч. волластонита и 75 м.ч. для КМ на основе смолы DEN. Было установлено, что волластонит, при его

недостаточном содержании в составе КМ, склонен к оседанию, в результате чего происходит расслоение КМ. Для предотвращения оседания наполнителя предложено использовать стеклосферы, аппретированные γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9).

Были получены изотермы гиббсовской адсорбции композиций на стеклосферах (рис. 3.64 и рис. 3.65).

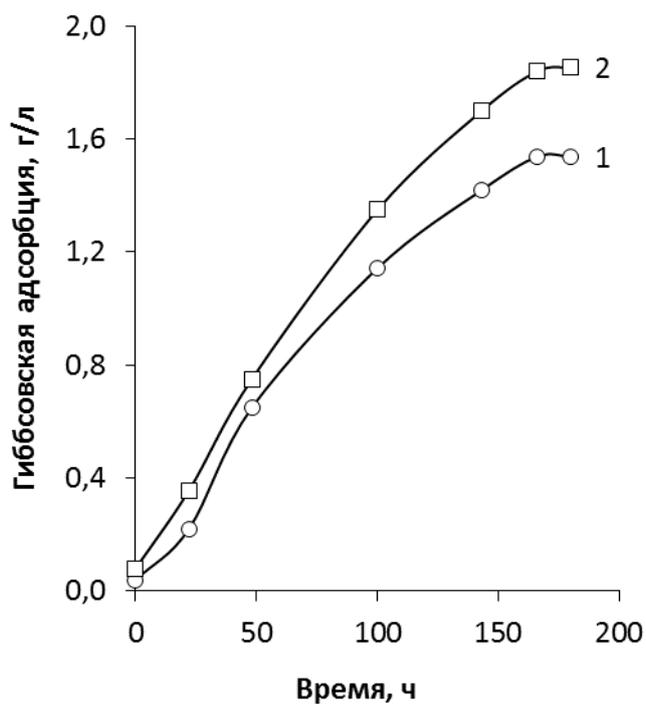


Рис. 3.64. Изотермы Гиббсовской адсорбции на стеклосферах разбавленных растворов композиций: 1 - ЭТФ + АФВ; 2 - ЭТФ + АФВ + К10

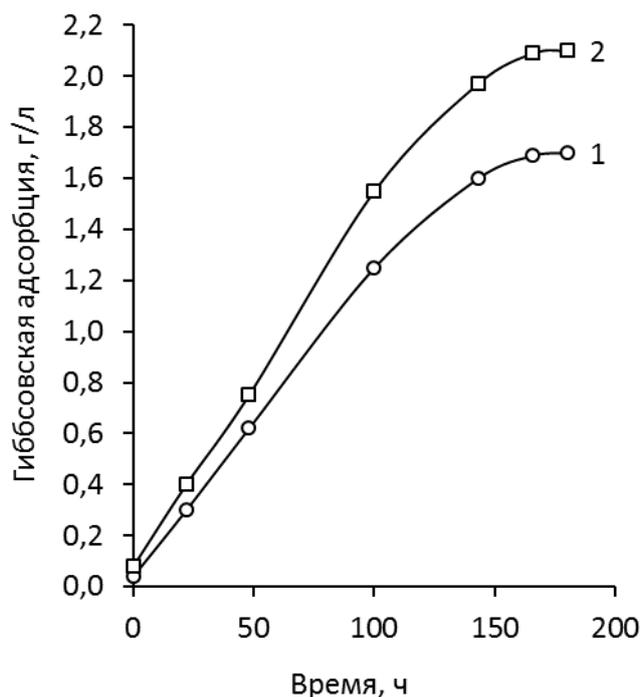
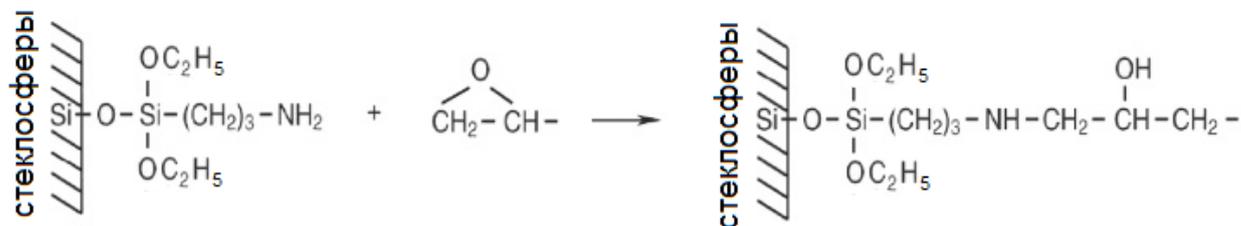
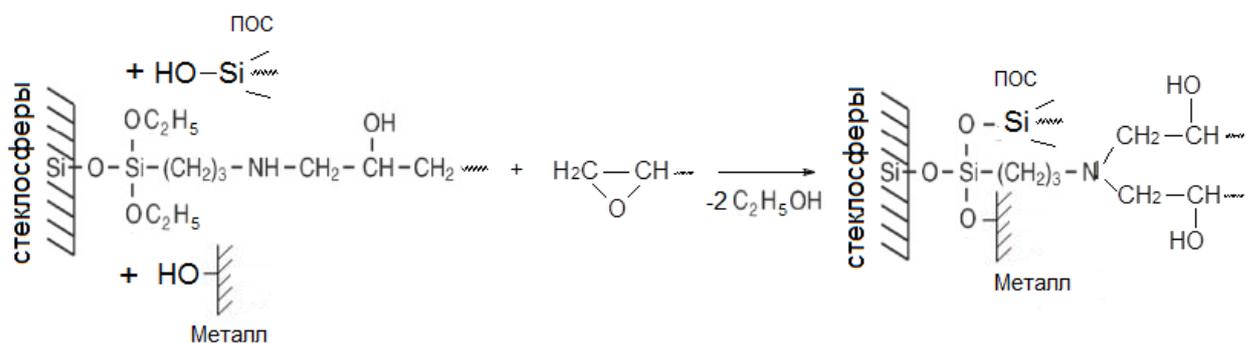


Рис. 3.65. Изотермы Гиббсовской адсорбции на стеклосферах разбавленных растворов композиций: 1 - DEN + ДДМ; 2 - DEN + ДДМ + К9

Очевидно, то величина гиббсовской адсорбции на стеклосферах выше, чем на волластоните. Увеличение адсорбции на стеклосферах эпоксисилоксановых композиций может объясняться хемосорбцией вследствие взаимодействия непрореагировавших эпоксидных групп с аминами, имеющимися в составе АГМ-9, а также реакции между силанольными группами полиорганосилоксана и этокси-группами АГМ-9 по схемам:





При нанесении компаунда на металлические поверхности возможно также показанное на схеме взаимодействие между этокси-группами АГМ-9 и гидроксильными группами на поверхности металла.

Влияние добавки стеклосфер на физико-механические свойства КМ представлено на рис. 3.66 и рис 3.67.

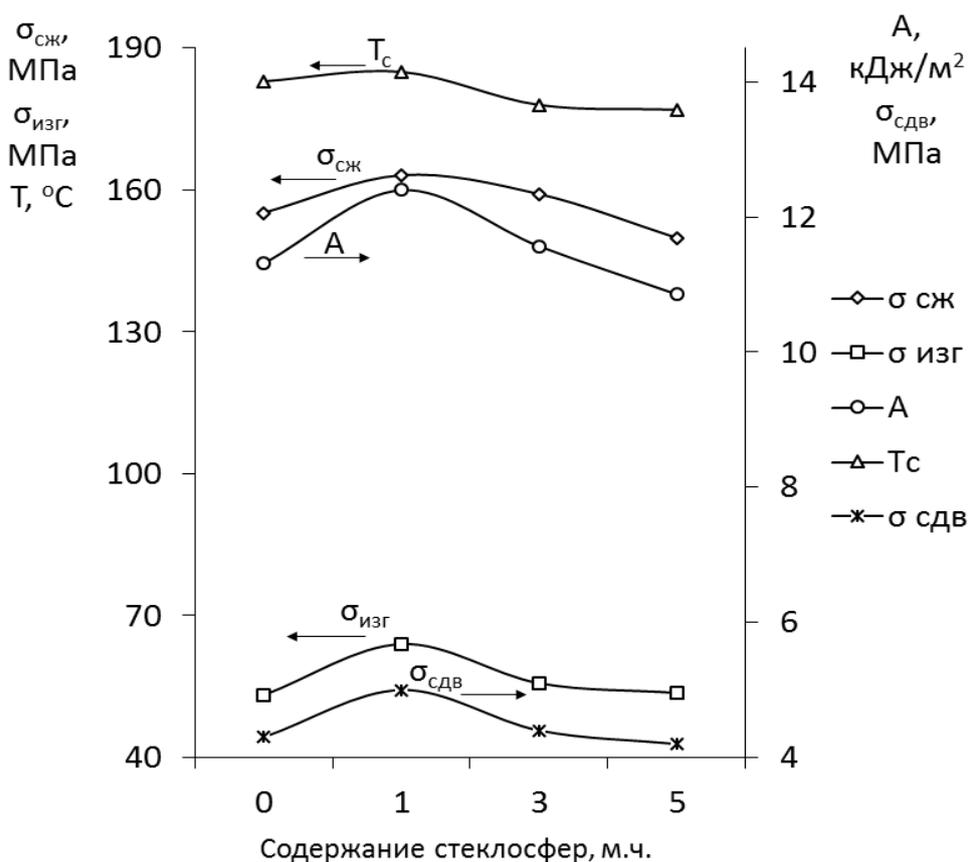


Рис. 3.66. Влияние содержания стеклосфер на свойства КМ на основе ЭТФ + АФВ + К10

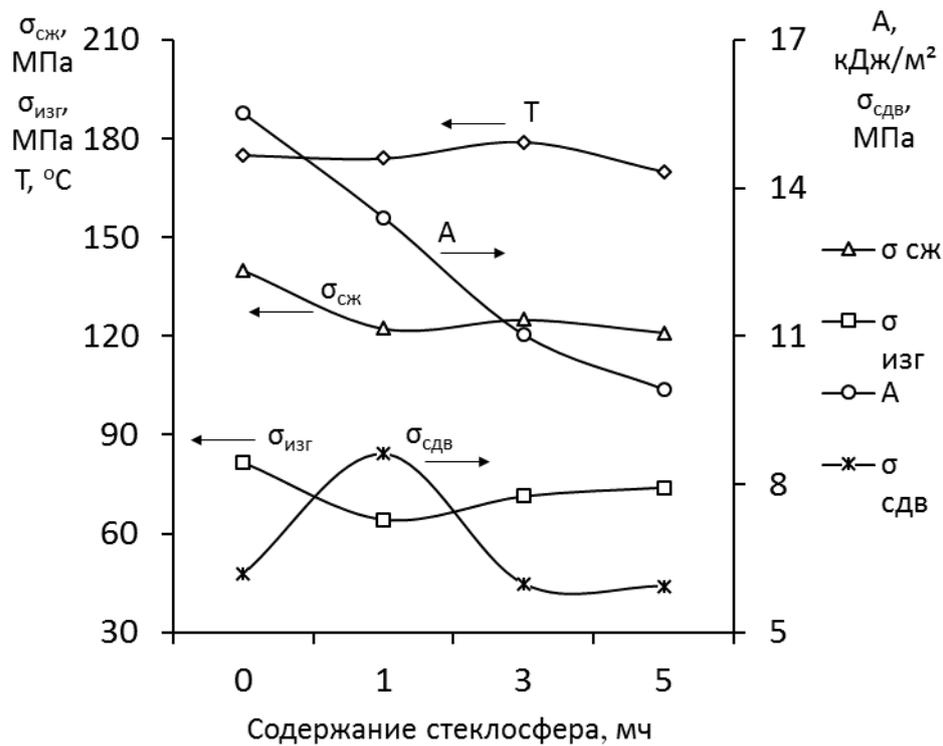


Рис. 3.67. Влияние содержания стеклосфер на свойства КМ на основе DEN + ДДМ + К9

Из рис. 3.66 и рис 3.67 видно, что введение малых добавок стеклосфер (1 масс. %) позитивно сказалось на всем комплексе свойств КМ на основе ЭТФ + АФВ + К10. В тоже время подобного эффекта при введении стеклосфер в КМ на основе DEN + ДДМ + К9 не наблюдается. Напротив, прочностные характеристики снизились на 13 %.

Было изучено изменение твердости в процессе отверждения связующего ЭТФ + АФВ + К10 и КМ на его основе, наполненного волластонитом и стеклосферами (рис. 3.68).

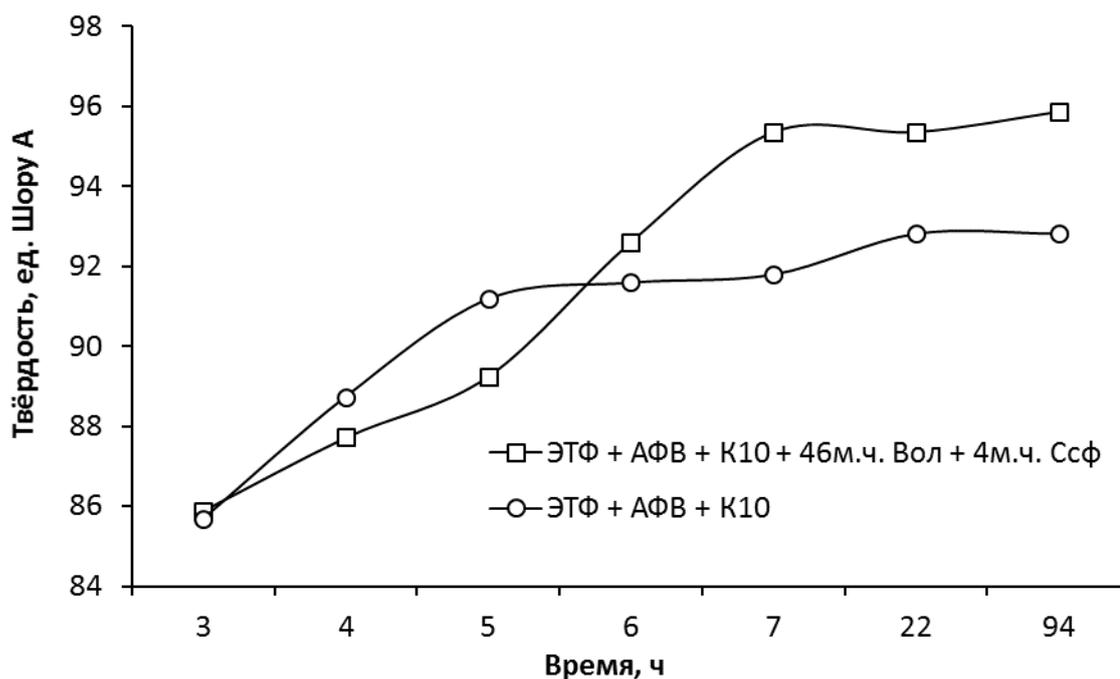


Рис. 3.68. Изменение твердости КМ в процессе отверждения

Установлено, что динамика изменения твердости КМ зависит от состава связующего. Если в течение первых 5-6 ч. скорость повышения твердости ненаполненного связующего больше, чем твердости КМ, то в дальнейшем ситуация меняется и значения твердости, стабилизирующиеся после 1-2 суток отверждения выше у КМ, чем у связующего.

Таким образом, показано, что наполнение разработанного связующего ЭТФ + АФВ + К10 волластонитом и стеклосферами уменьшает его расслоение в процессе приготовления КМ и способствует повышению прочностных характеристик, ударной вязкости и твердости КМ.

Связующие DEN + ДДМ и DEN + ДДМ + К9 обладают более высокой ударной вязкостью и прочностью при изгибе, чем связующие на основе смолы ЭТФ, поэтому лучше подходят для изготовления армированных пластиков.

По инфузионной технологии были получены лабораторные образцы стеклопластиков на основе стеклоткани марки 7637. Проведены испытания образцов на воздействие ударной нагрузки с энергией удара 10 Дж (рис. 3.69, в).

Испытания проводили на копре Instron Dynatup 9250 HV с вертикально падающим грузом. Ударная нагрузка достигала 1600 Н (рис. 3.69, б). Результаты испытаний представлены на рис. 3.69, а.

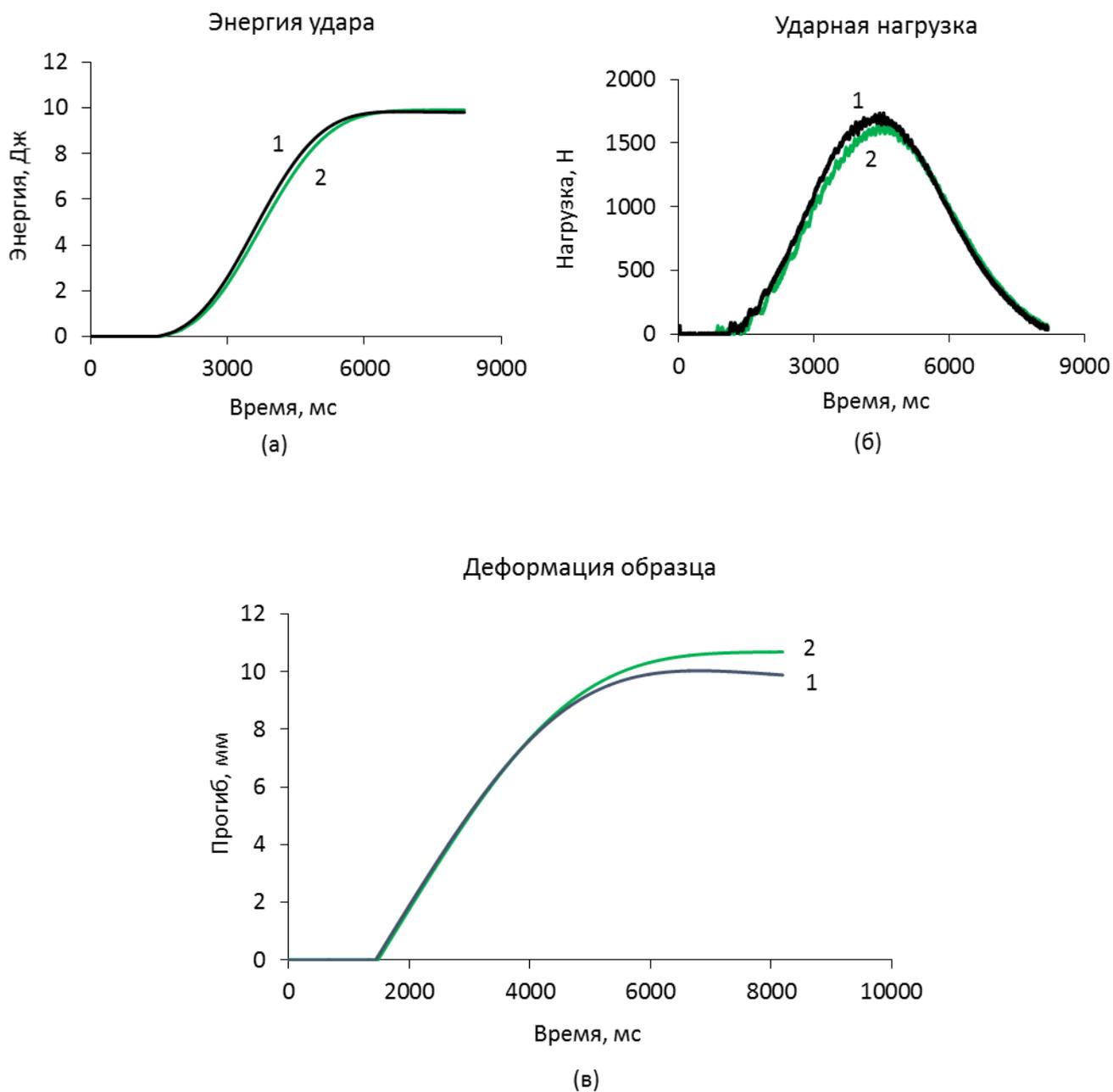


Рис. 3.69. Результаты испытаний по определению стойкости стеклопластиков к ударному воздействию

Образцы прошли испытание без разрушения. Несколько больший прогиб образца стеклопластика на основе эпоксисилоксанового связующего можно объяснить его большей эластичностью.

Были проведены испытания на термическую устойчивость лабораторных образцов стеклопластиков. Этот показатель оценивали по потере массы образцами после выдержки в термощкафу при температуре 300 °С в течение 6 ч. (диаграмма 3.5).

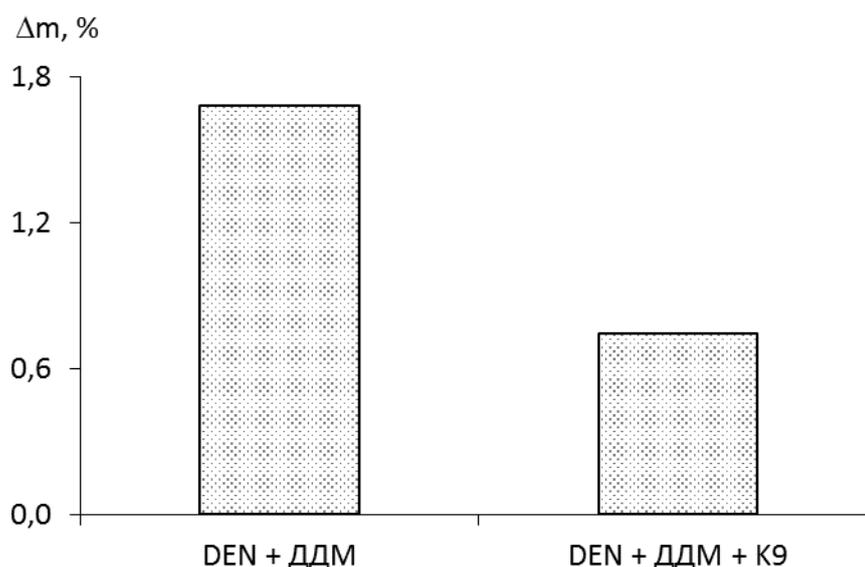


Диаграмма 3.5. Потеря массы образцов после выдержки при температуре 300 °С в течение 6 ч.

Также, как и в результате испытаний связующего, стеклопластики на основе эпоксикремнийорганического связующего продемонстрировали более высокую термостойкость.

В результате проведенных исследований и испытаний было показано, что разработанные связующие могут использоваться при получении армированных КМ различного функционального назначения.

ВЫВОДЫ

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

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

3. Изучение физико-химических и реологических свойств модифицированных эпоксикремнийорганических олигомеров позволило оптимизировать состав и установить взаимосвязь процессов отверждения с физико-механическими характеристиками материалов на их основе.

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новолачные эпоксидные смолы. [Электронный ресурс] [сайт]. URL: <http://all-epoxy.ru/doc/doc1.htm>. (дата обращения: 10.04.2016).
2. Катаева В. М., Попова В. А., Сажина Б. И. Справочник по пластическим массам под ред. М., "Химия", 1975. т. 2. 203 с.
3. Man Wang, Xiaowei Xu, Jin Ji, Yang Yang, Jianfeng Shen, Mingxin Ye. The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin. *Composites Part B: Engineering*. 2016. Vol.107. p. 1-8.
4. Лизунов Д. А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров. дис. канд. техн. наук. М., 2014. 237 с.
5. Мийченко И. П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов. СПб, 2012. 376 с.
6. Эпоксидное связующее для армированных пластиков (варианты) и способ его получения (варианты): патент 2260022 Рос. Федерация. № 2002101669/04; заявл. 25.01.02; опубл. 10.09.05.
7. Барботько С. Л., Николаев Е. В., Андреева Н. П., Павлов М. Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1., Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе // Электронный журнал «Труды ВИАМ», 2015. №12. [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-11-11](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-12-11-11).
8. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив, Аркадия пресс Лтд, 1995. 370 с.
9. Tactix 742 and Tactix 123 (Resins) and Hardener HT 976. [Электронный

- ресурс] [сайт]. URL: www.lindberg-lund.com/files/Tekniske%20databladd/VAN-742-TD.pdf (дата обращения: 10.04.2016).
10. Катаев В. М., Гарбар М. И., Акутин М. С. (ред.). Справочник по пластическим массам. Том 2. М.: Химия, 1969. 517 с.
 11. Hong Xiaobin, Xie Kai, Pan Yi, Xlao Jiayu. Research Progress of Organic Silicon-modified Epoxy Resin. *Materials Review*. 2002.
 12. Стеклотекстолит СТ-ЭТФ ГОСТ 12652-74. [Электронный ресурс] [сайт]. URL: http://www.rti-izol.ru/steklotekstolit_ST-ETF/ (дата обращения: 10.04.2016).
 13. Стеклотекстолит СТ-ЭТФ. [Электронный ресурс] [сайт]. URL: <http://www.izzl.ru/stetf.htm> (дата обращения: 10.04.2016).
 14. Андрианов Р. А., Баратов А. Н., Корольченко А. Я., Михайлов Д. С., Ушков В. А., Филин Л. Г. Пожарная опасность строительных материалов. Стройиздат, 1988. 380 с.
 15. Состав для получения связующего для препрегов, способ получения связующего для препрегов, препрег и изделие: патент 2176255 Рос. Федерация. № 2000123613/04; заявл. 14.09.00; опубл. 27.11.01.
 16. Low-shrinkage epoxy resin formulation: patent 4250074 United States. Filing date 28.11.01; Publication date 16.12.03. 8 p.
 17. Гибридное эпокситрифенольное связующее с использованием новолачной смолы: патент 2560370 Рос. Федерация. заявл. 19.02.14; опубл. 20.08.15.
 18. Эпоксидное связующее для стеклопластиков: патен 2028334 Рос. Федерация. № 5002546/05; заявл. 09.08.91; опубл. 09.02.95.
 19. Трубки электроизоляционные. [Электронный ресурс] [сайт]. URL: <http://www.elimash.ru/trubki/> (дата обращения: 10.04.2016).

20. Оптимизация лонжерона лопасти несущего винта вертолета. [Электронный ресурс] [сайт]. URL: <http://www.transportsolve.ru/skes-990-2.html> (дата обращения: 10.03.2016).
21. Catalani A., Bonicelli M. G. Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine. *Thermochim. Acta* 438. 2005. p. 126-129.
22. Maity T., Samanta B. C., Dalai S., Banthia A. K. Curing study of epoxy resin by new aromatic amine functional curing agents along with mechanical and thermal evaluation, *Mater. Sci. Eng. A* 464. 2007. p. 38-46.
23. Balcerzaka E. S., Janeczeka H., Kaczmarczyka B. Epoxy resin cured with diamine bearing azobenzene group. *Polymer* 45. 2004. p. 2483-2493.
24. Еселев А. Д., Бобылев В. А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. № 4. с. 2-8.
25. Чернин И. З., Смахов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
26. Хозин. В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. Качань, ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
27. Dyakonov T., Chen Y., Holland K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems-I: Materials synthesis and characterization, cure and post-cure, *Polym. Degrad. Stab.* 53. 1996. p. 211-242.
28. Rozenberg B. A. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines. *Adv. Polym. Sci.* 75. 1985. p. 113-165.
29. Ghaemy M., Barghamadi M., Behmadi H. Cure kinetics of epoxy resin and aromatic diamines, *J. Appl. Polym. Sci.* 94. 2004. p. 1049-1056.
30. Yang C. P., Su Y. Y., Wang J. M. Synthesis and properties of organosoluble polynaphthalimides based on 1,4,5,8-Naphthalene tetracarboxylic dianhydride,

- .3,3-Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] phthalide, and various aromatic diamines. J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem.44. 2006. p. 940-948.
31. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
 32. Амирова Л. М., Ганиев М. М., Амиров Р. Р. Омпозиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров. учеб. пособие (гриф УМО). Казань: ЗАО "Новое знание", 2002. 167 с.
 33. Кардашов Д. А. Эпоксидные клеи. М.: Химия, 1973. 192 с.
 34. Ситников П. А., Кучин А. В., Васенева И. Н., Шевченко О. Н., Белых А. Г., Рябков Ю. И. Разработка эпоксидных матриц для конструкционных композитов с повышенной теплостойкостью. Химия и химическая технология. 2007. т. 50 вып. 3. с. 41-43.
 35. Еселев В. А., Бобылев В. А. Показатели качества отвердителей эпоксидных смол. ЛКМ. ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» Санкт-Петербург, 2013. с. 20.
 36. Кахраманов Наджаф Тофик Оглы, Гурбанова Рена Вагиф Гызы, Кахраманлы Юнис Наджаф Оглы. Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров. Евразийский союз ученых, № 6-2. 2016. с. 112-118.
 37. Милешкевич В. П., Воронков М. Г., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь / Под ред. М. Г. Воронкова. Новосибирск: Наука, 1976. 413 с.
 38. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М.: ГНТИХЛ, 1955. 520 с.
 39. Воробьев А. Кремнийорганические смолы. // Компоненты и технологии. 2004. №2. с.9-14.
 40. Брацыхин Е. А., Шульгина Э. С. Технология пластических масс. Учебное

- пособие для техникумов. Химия, 1982. 328 с.
41. Харитонов Н. П., Островский В. В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1982. 207 с.
 42. Thomas E., Steven S. Технология применения силиконовых смол. [Электронный ресурс] [сайт]. URL: <http://russoindustrial.ru/articles/docs/Sil%20gums%20Dow%20Corning%20PR%20rus.pdf> (дата обращения: 10.04.2016).
 43. Use of silicone-modified epoxy resins as sealing compound: paten 5965637 United States. Filing date 05.06.96; Publication date 12.10.99. 4 p.
 44. Fan-Long J. Soo-Jin P., and Jae-Rock L. Synthesis and Characterization of a Novel Silicon-Containing Epoxy Resin. *Macromolecular Research*, 2005. Vol. 13. No.1. p 8-13.
 45. Zhiqiang T. Jiapei D., Xiaobiao Z., Lin F., Shiyong Y. Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes *Polym. Bull.* 2009. 62:829 - 841.
 46. Yen-Pin C., Sheng-Shu H., Cheng-Kuang C., Ping-Lin K. Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy-siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A. *Polymer* 41. 2000. p. 3263-3272.
 47. Galia M. Mercado LA., Reina J.A. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol 91. I.11. p 2588-2594.
 48. Чеботарева Е. Г. Наномодифицированные композиты строительного назначения с использованием эпоксидиановой смолы. Дисс. канд. наук. Белгород, 2010. 189 с.
 49. Кандырин Л. Б., [и др.] Свойства эпоксидных композиций,

- модифицированных кремнийорганическими эфирами. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. т.50. № 3. с. 36-41.
50. Русанова С. Н., Софьина С. Ю., Стоянов О. В. Влияние кремнийорганических модификаторов на структурные характеристики и эксплуатационные свойства полимеров // Вест. Казанского технологического ун-та. 2008. № 5. с. 85-89.
 51. Chao-Ling K. Wuu-Jyh L., Chia-liang L., Ping-Lin K. Solid Polymer Electrolytes. IV. Preparation and Characterization of Novel Crosslinked Epoxy-Siloxane Polymer Complexes as Polymer Electrolytes. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2002. Vol. 40. p. 1226-1235.
 52. Chun-Shan W. Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electronic encapsulation application. European Polymer Journal Tsung-Han H., 2001. 37. p. 267-274.
 53. Sankara Narayanan T.S.N. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings Progress in Organic Coatings Ananda Kumar S., 2002. 45. p. 323-330.
 54. Ananda Kumar S. Development and characterization of siliconized epoxy interpenetrating coatings for high performance corrosion-resistant applications. Ph.D. Thesis, Anna University, Chennai, India, 2001.
 55. Jusri Hassanein. Evaluation of Curing Reaction Kinetics of Epoxy Siloxane Hybrid Polymers. Thesis, Chemical Engineering, Helsinki Metropolia University of Applied Sciences Bachelor of Science, Finland. 2015.
 56. Thanikai Velan T. V., Mohammed Bilal I. Aliphatic amine cured PDMS-epoxy interpenetrating network system for high performance engineering applications-Development and characterization. Bull. Mater. Sci. 2000. Vol. 23. No.5. p. 425-429.

57. Guizhi Li [et al.]. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review / *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 2001. V. 11. № 3. p. 123-15.
58. Терещенко Т. А. Синтез и применение полиэдральных олигосилсесквиоксанов и сферосиликатов. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 2008. т. 50, №9. с. 1723-1739.
59. Унно М., Суто А., Мацумото Т. Силсесквиоксаны с лестничной структурой // *Успехи химии*, 2013. т. 82. № 4. с. 289-302.
60. Шевченко В. В., Гуменная М. А., Шевчук А. В., Гомза Ю. П., Клименко Н. С., Бойчук В. В. Влияние природы концевых групп на структуру и свойства олигосилсесквиоксанов. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2009. т. 51. № 2. с. 337-346.
61. Ramirez C., Abad M. J., Barral L. Thermal Behaviour of a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane with Epoxy Resin Cured by Diamines // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. Vol. 72. No.2. p. 421-429.
62. Модификация поверхности полиэдральными олигомерными силсесквиоксансиланолами: патент 2425082 Рос. Федерация. заявл. 27.01.06; опубл. 27.07.11. 17 с.
63. Phillipps S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J. Development in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004. 8, No 1. p. 21-29.
64. Fu BX., Namani M., Lee A. Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxy network glasses. *Polymer*. 2003. 44(25):7739-7747.
65. Xiao F., Sun Y., Xiu Y., Wong C. P. Preparation, Thermal and Mechanical Properties of POSS Epoxy Hybrid Composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol.

104. No. 4. p. 2113-2121.
66. Акопова Т. А., Осипчик В. С., Олихова Ю. В. Модификация эпоксидных связующих олигомерными силсесквиоксанами // Пластические массы. 2013. №7. с. 6-8.
 67. Zhang Z, Gu A, Liang G, Ren P, Xie J, Wang X. Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites. *Polym Degrad Stab.* 2007. 92:1986-1993.
 68. Yan Z. Zhen-yu J., Fa-rong H., Lei D. Characterization of a modified silicon-containing arylacetylene resin with POSS functionality. *Chinese Journal of Polymer Science.* 2011. Vol. 29. No. 6. p. 726-731.
 69. dell Erba I. E., Williams R. J. J. Epoxy networks modified by multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) containing amine groups. *J Therm Anal Calorim.* 2008. 93(1):95-100.
 70. Elżbieta Leśniak. Modification of epoxy resins with functional silanes Jerzy J. Chruściel, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Progress in Polymer Science.* 2015. Vol.41. p. 67-121.
 71. Efremov A. A., Zagidullin A. I., Kolpakova M. V., Garipov R. M. and Stoyanov O. V. Use of Organosilicon Compounds as Modifiers of Epoxy Compositions. *Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials.* 2008. Vol. 1. No. 4. p. 244-248.
 72. Сухинина О. А., Сбродов В. В., Костылева Е. И., Костылев И. М., Рыбкина Т. И. Соединения платины в химической модификации кремнийорганических соединений эпоксидными олигомерами. б.м.: / *Успехи химии и химической технологии.* 2007. Том XXI. №7. с. 46-47.
 73. Полимерная композиция для мягких контактных линз продленного ношения и способ ее получения: патент 2269552 Рос. Федерация. заявл.

- 23.12.04; опубл. 10.02.06. 15 с.
74. Stelian Vlad, Angelica Vlad, Stefan Oprea. Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polysiloxane. *Eur. Polym. J.* 2002. Volume 38, I. 4. p. 829-835.
 75. Захарычев Е. А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок. дис. канд. техн. наук. Нижний Новгород, 2013. 145 с.
 76. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Перевод с английского Чернозатонского Л. А. Москва: Техносфера, 2003. 336 с. с. 21, 39-42, 89-103.
 77. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
 78. Jojibabua P., Rama GDJ., Deshpandeb AP., Srinivasa Rao Bakshia. Effect of carbon nano-filler addition on the degradation of epoxy adhesive joints subjected to hygrothermal aging. *Polymer Degradation and Stability.* 2017. Vol.140. p.84-94.
 79. Muhammad Razlan Zakaria, Muhammad Helmi Abdul Kudus, Hazizan Md. Akil, Mohd Zharif Mohd Thirmizir. Comparative study of graphene nanoparticle and multiwall carbon nanotube filled epoxy nanocomposites based on mechanical, thermal and dielectric properties., *Composites Part B: Engineering.* 2017. Vol.119. p. 57-66.
 80. Goyat M. S., Sumit Suresh, Sumit Bahl, Sudipta Halder, Ghosh P. K. Thermomechanical response and toughening mechanisms of a carbon nano bead reinforced epoxy composite. *Materials Chemistry and Physics.* 2015. Vol.166. p. 144-152.
 81. Способ получения субмикронных и наночастиц алюминия, покрытых слоем оксида алюминия: патен 2397045 Рос. Федерация. № 2008140618/02; заявл.

14.10.08; опубл. 20.08.10. 9 с.

82. Zhai L. L., Ling G. P., Wang Y. W. Effect of nano-Al₂O₃ on adhesion strength of epoxy adhesive and steel. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2008. Vol.28. I.1-2.p. 23-28.
83. Wei Jiang, Fan-Long Jin, Soo-Jin Park. Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al₂O₃ particles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012. Vol.18. I. 2. p. 594-596.
84. Yifan Sun, Ke Xu, Yuge Zhang, Jing Zhang, Ru Chen, Zuanru Yuan, Hongfeng Xie, Rongshi Cheng. Organic montmorillonite reinforced epoxy mortar binders. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 107. p. 378-384.
85. Ciullo P. A., Robinson S. Wollastonite - versatile functional filler // *Paint and Coatings Industry*. 2009. № 11. p. 50.
86. Тюльнин В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И., Стародубцев Н П. Волластонит - уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.
87. Rieger Konrad C. Wollastonite // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1991. № 5. P. 888.
88. Афанасьева Н. И., Самигуллин Р. Р., Николаев К. Г., Исламова Г. Г., Пермяков Е. Н., Корнилов А. В. Известково-кремнеземистое сырье для получения синтетического волластонита // *Вестник Казанского государственного технологического университета*. 2010. № 5. с. 22-26
89. Гладун В. Д., Башаева Л. А., Андреева Н. Н. Исследование и разработка композиционных материалов на волластонитовой основе для изделий многоцелевого назначения. М.: МГТУ «Станкин», 1995. 76 с.
90. Мананков А. В., Рахманова И.А. Концептуальная фаза жизненного цикла инновационного материала – синтетического волластонита // *Вестник Томского государственного университета*, 2013. № 368. с. 108-114.

91. Ивановская И. В., Блазнов А. Н. Разработка установки и исследование свойств наполненных волластонитом полимеров // Матер. 4-ой Всероссийской научно-практической конф. студент., аспирант.в и молодых ученых с Международным участием. Бийск, 2011. с. 115-120.
92. Jiarei D., Zhiqiang T., Xiaobiao Z., Lin F., Shiyong Y. Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes Polym. Bull. 2009. 62:829- 841.
93. Ильичева Е. С., Готлиб Е. М., Сухорукова Д. М. Влияние замены технического углерода волластонитом на теплостойкость и динамические механические свойства резин на основе СКИ-3 // Материалы международной молодежной конференции , «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов». Казань, 2012. с. 91-93.
94. Delozier D. M., Orwoll R. A., Cahoon J. F. et al. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites. Polymer. 2002. Т.43, №3. p. 813-822.
95. Коробщикова Т. С. Повышение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов модификацией волластонитом. дис. канд. техн. наук. Барнаул, 2012. 150 с.
96. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. 480 с. с. 261-264.
97. Петрова А. П. Термостойкие клеи. М.: Химия, 1977. 200 с. с. 30-31.
98. Бобылев В. А. Отвердители эпоксидных смол // Композитный мир. 2006. № 4. с 20-24.
99. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.
100. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. БИНОМ. Лаборатория знаний.

2006. 439 с.

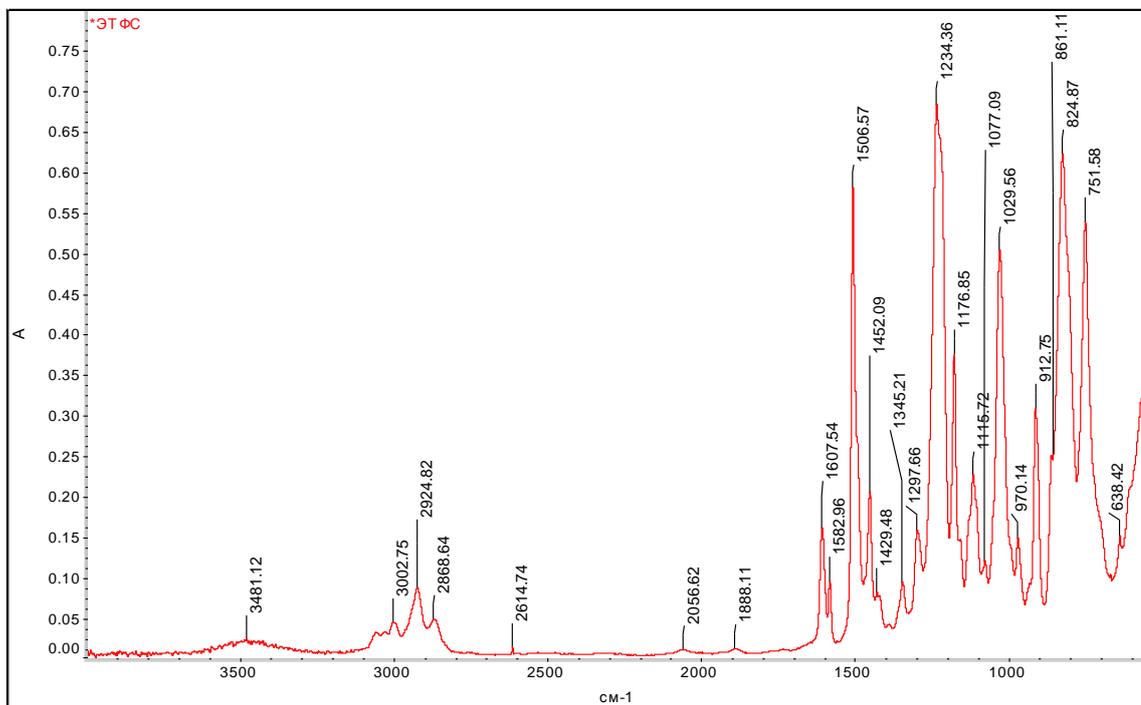
101. Горбунова И. Ю., Куличихин С. Г., Кербер М. Л., Шабдаш А. Н. Отверждение наполненной модифицированной клеевой композиции на основе ЭД-20 // Пластические массы. 1990. № 5. с. 42-44.
102. Волков А. С., Крючков И. А., Казаков С. И., Горбунова И. Ю., Кербер М. Л. Реокинетические свойства связующего на основе бифункционального эпоксидного олигомера в смеси с тетра- и полиглицидиловыми модификаторами // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. XXI. №5. с. 51-55..
103. Дьяченко А. Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов : учебное пособие / Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 102 с.
104. Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Левантовская И. И., Акутин М. С. О механизме отверждения эпоксидных смол аминами // Высокомолекулярные соединения, 1959. Т. I. № 1. с. 103-108.
105. Александров И. А., Маранов А. Н., Малышева Г. В. Изучение влияния деформационных свойств связующих на процессы разрушения углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. с. 40-45.
106. Сопотов Р. И. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов. дис. канд. техн. наук. М., 2016. 190 с.
107. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М. : Наука, 1979. 248 с.
108. Дебердеев Т. Р. Получение регулярных эпоксиаминных матриц ступенчатым отверждением. Междунар. научно-технич. и методич. конф.

- «Современные проблемы специальной технической химии». Казань, 2009. с. 275-279.
109. Олихова Ю. В., [и др.]. Термомеханический и динамический механический анализ полимеров. учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. 96 с.
 110. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 236 с.
 111. Adam S. Zerda, Alan J. Lesser. Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior. *Polymer Sci. B Polymer Phys.* 2001. V. 39. I.11. p. 1137-1146.
 112. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Семенова А.Д., Жорова Ю.В. Уточненный метод определения температуры стеклования густосетчатых полимеров термомеханическим способом // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2012. № 2. с. 31-37.
 113. Старцев О. В., Каблов Е. Н., Махоньков А. Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа / *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана, серия «Машиностроение».* 2011. №2. с. 104-113.
 114. Мостовой А. С. Рецептурная модификация эпоксидных смол с использованием новых высокоэффективных пластификаторов // *Современные наукоемкие технологии.* 2015. № 7. с. 66-70.
 115. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокомпозиты. М.: Техносфера, 2011. 688 с.
 116. Ваганов Г. В., Юдин В. Е., Елоховский В. Ю., Иванькова Е. М., Волков А. Я., Суханова Т. Е., Евтюков Н. З., Машляковский Л. Н. Исследование влияния монтмориллонита на структуру и свойства порошковых эпоксидных композиций для полимерных покрытий., *Журнал прикладной*

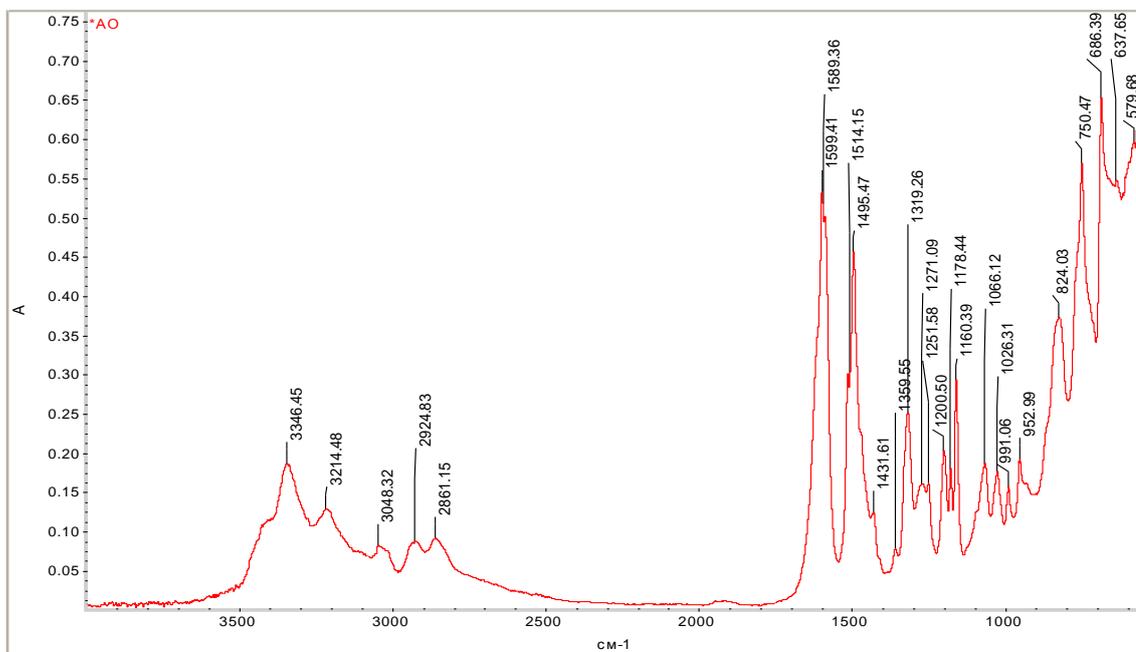
- химии. СПб., 2011. т. 84, Вып. 8. с. 1343-1349.
117. Яковлев Е. А., Яковлев Н. А., Ильиных И. А., Бурмистров И. Н., Горшков Н. В. Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов // Вестн. Том. гос. ун-та. Химия. 2016. № 3(5). с. 15-23.
 118. Ситников П. А., Кучин А. В., Белых А. Г. Получение эпоксидного композиционного материала, содержащего природный алюмосиликатный наполнитель // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 2. с. 2-5.
 119. Дудкин Б. Н., Зайнуллин Г. Г., Кривошапкин П. В., Кривошапкина Е. Ф., Рязанов М. А. Влияние наночастиц и нановолокон оксида алюминия на свойства эпоксидных композиций // Физика и химия стекла. 2008. т. 34. № 2. с. 241-247.
 120. Peila R., Malucelli G., Lazzari M. Thermomechanical and barrier properties of UV-cured epoxy/O-montmorillonite nanocomposites / Polymer Engineering & Science. 2010. V. 50. Iss. 7. p. 1400-1407.
 121. Скворцов И. Ю., Кандырин Л. Б., Суриков П. В. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеродных нанотрубок и исследование их физико-механических свойств. Вестник МИТХТ, 2010. т. 5. № 3. с. 108-109.
 122. Ястребинская А. В., Огрель Л. Ю. Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксидиановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики. Современные наукоемкие технологии. 2004. № 2. с. 173-174.
 123. Вшивков С. А., Пазникова С. Н., Русинова Е. В., Евтюхов С. А. Изучение фазового равновесия методом рефрактометрии и определение вторых

- вириальных коэффициентов системы полимер-антипирен // Пожаровзрывобезопасность. 2007. т. 16. № 4. с. 34-36.
124. Кукушкина Ю. В., Зюкин С. В., Горбунова И. Ю. Анализ кинетических моделей процесса отверждения композиции на основе ЭД-20 и диаминодифенилсульфона // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. XXV. № 3. с. 67-73.
125. Луцейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.
126. Гаврилов А. А., Кос П. И., Чертович А. В. Моделирование фазового поведения и механических свойств идеальных взаимопроникающих сеток // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. т. 58, № 6. с. 595-603.
127. Interpenetrating polymer network comprising epoxy polymer and polysiloxane: patent 4250074 United States. Filing date 0.6.09.79; Publication date 10.02.81. 14 p.
128. Кнунянц И. Л. (ред.) Химический энциклопедический словарь. Гл. редактор И. Л. Кнунянц, "Советская энциклопедия", М.: 1983. 792 с.
129. Sheng-Shu H., Yen-Pin C., Cheng-Kuang C., Ping-Lin K. Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy-siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A. Polymer 2000. 41. p. 3263-3272.
130. Ломовский О. И. Механокомпозиты - прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. ФГУП «Издательство СО РАН», 2017. 433 с.
131. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры: Пер. с нем. / Под ред. Я.С. Выгодского. М.: Химия, 1971. 296 с.

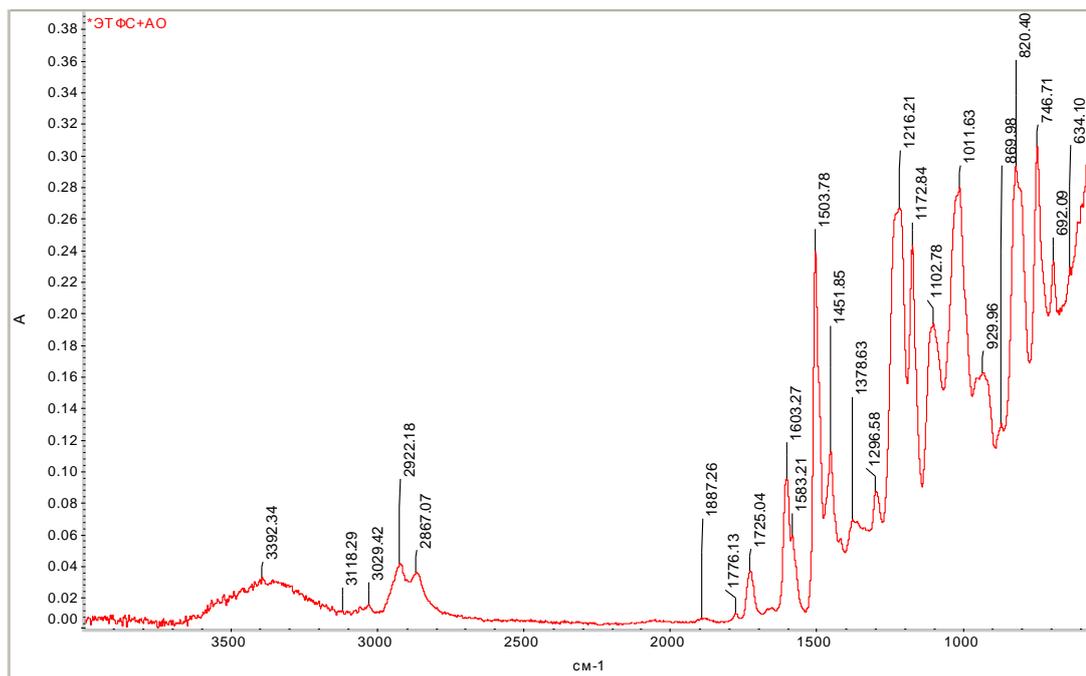
Приложения



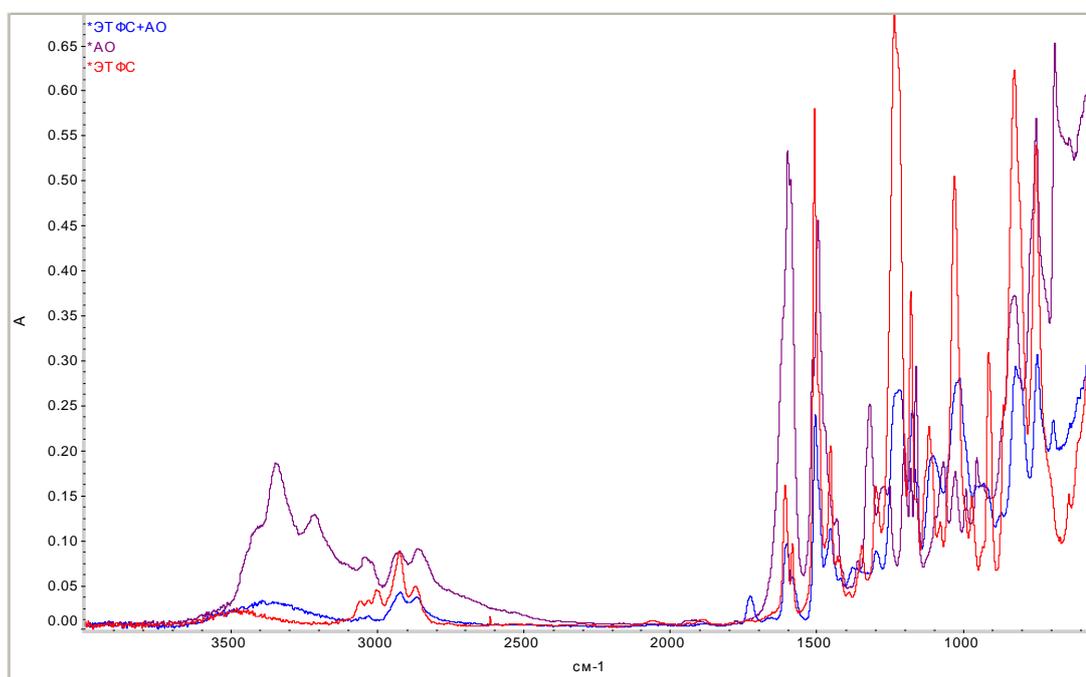
1. ИК-спектр смолы ЭТФ



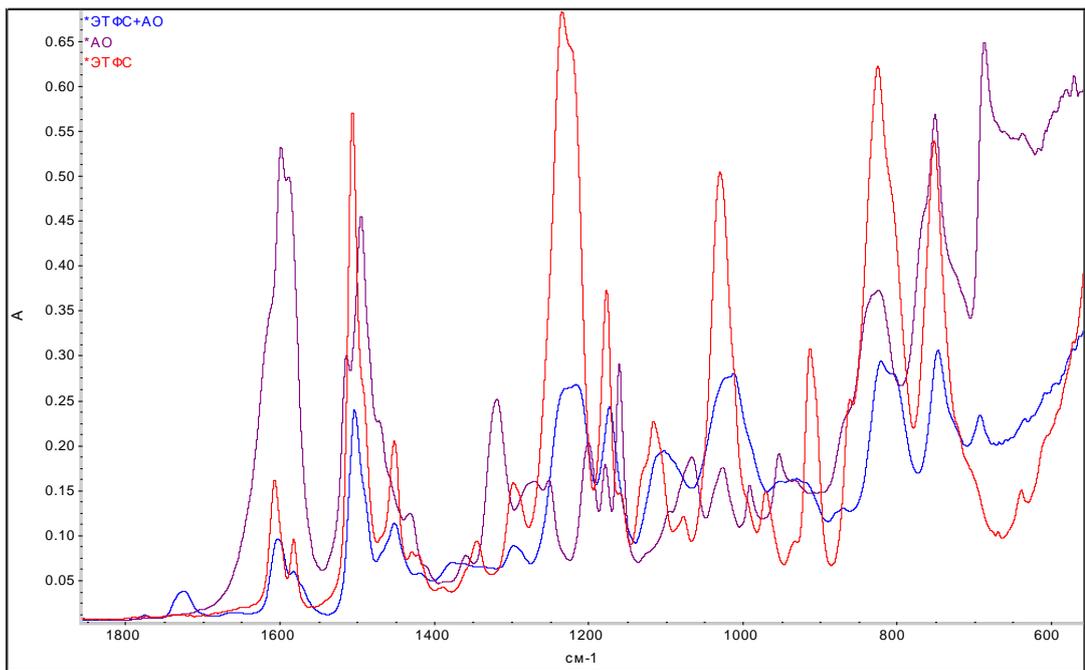
2. ИК-спектр отвердителя АФВ



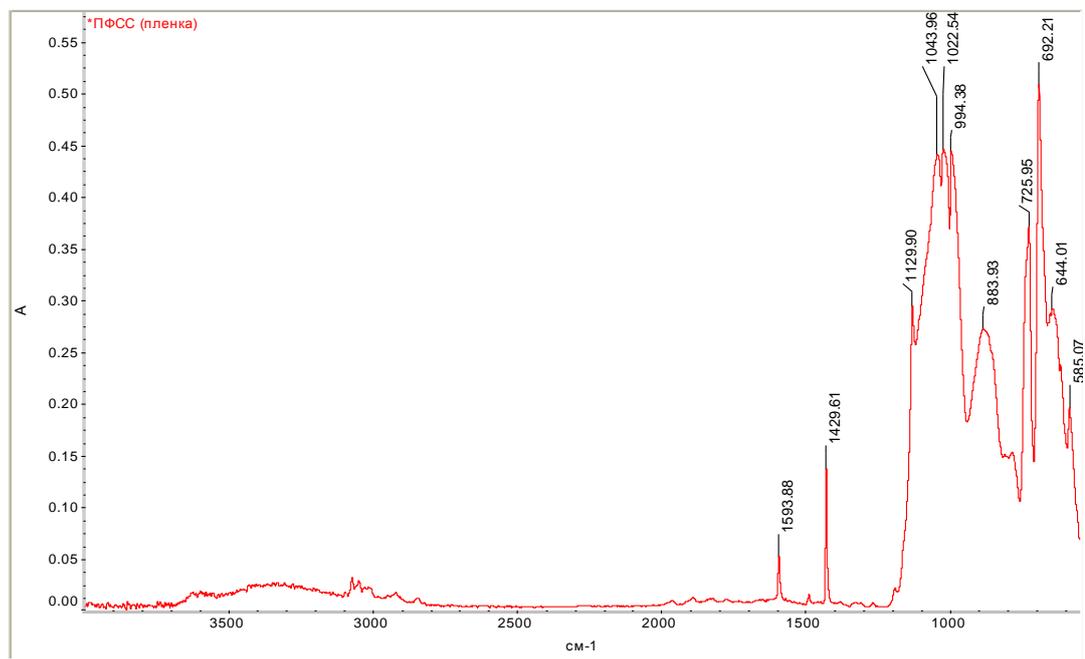
3. ИК-спектр отвержденной композиции ЭТФ + АФВ



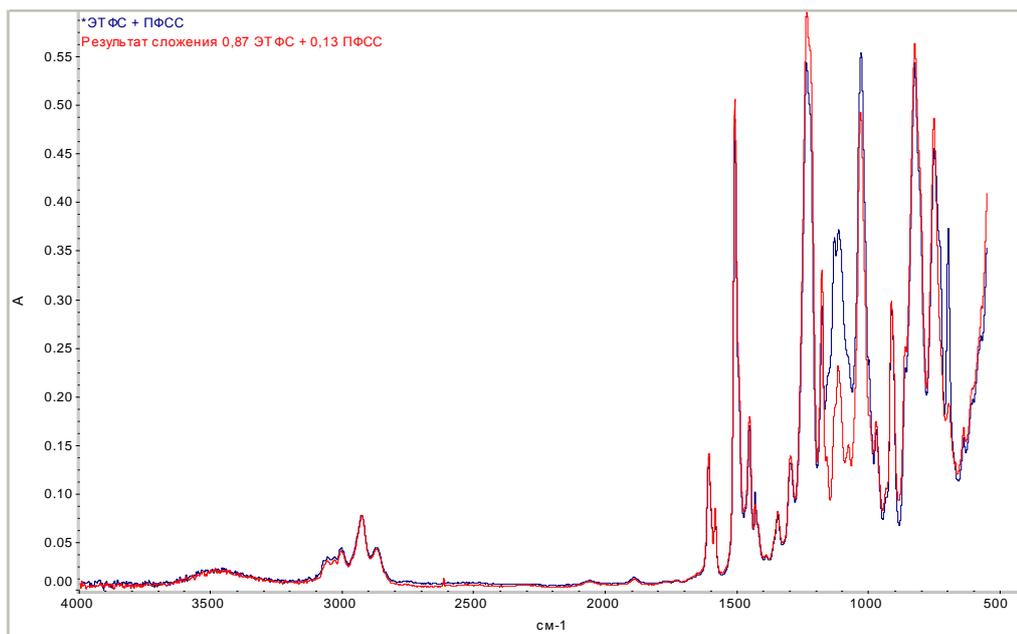
4. ИК-спектры ЭТФ, АФВ и ЭТФ + АФВ



5. ИК-спектры ЭТФ, АФВ и ЭТФ + АФВ в области 1800-600 см⁻¹

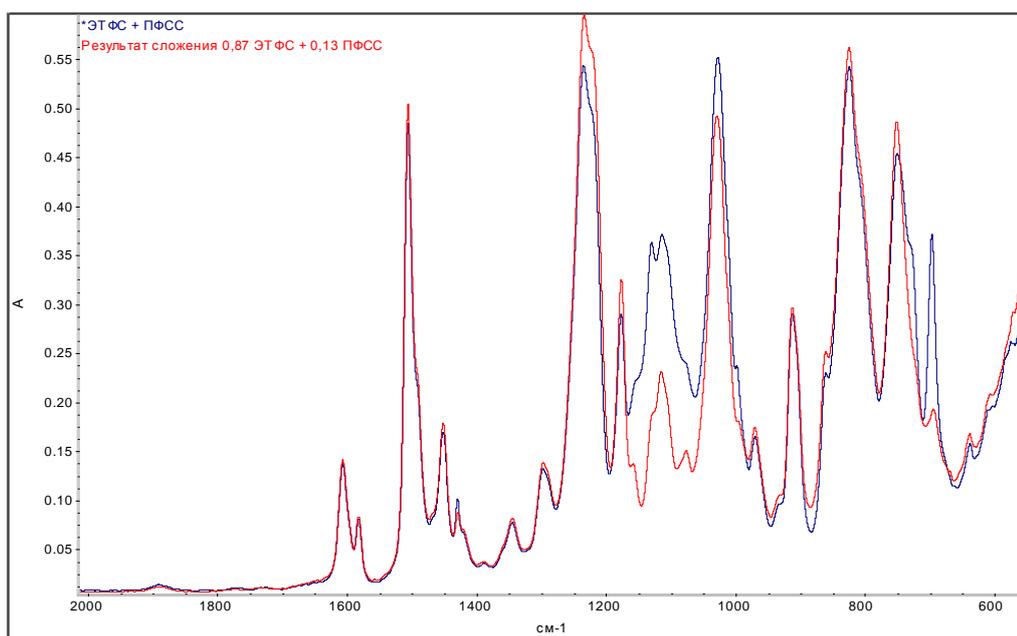


6. ИК-спектр К10



7. ИК-спектр смеси ЭТФ и К10:

синий спектр - спектр смеси; красный спектр - результат математического сложения спектров исходных компонентов

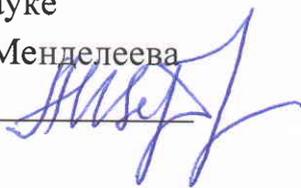


8. ИК-спектр смеси ЭТФ и К10 в области 2000-600 см⁻¹:

синий спектр - спектр смеси; красный спектр – результат математического сложения спектров исходных компонентов

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Щербина А.А.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «Бропласт»
Гарибян В.Э.



АКТ

об испытании связующих на основе эпоксидной смолы

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО «Бропласт» проведены работы по испытанию образцов связующего на основе эпоксидной смолы марки ЭТФ, отверждаемой отвердителем 40 АФВ-14 и модифицированной кремнийорганической смолой К-10 и армированных пластиков на его основе. Рецепт и технология получения связующего разработаны на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева (профессор Осипчик В.С., аспирант Нуен Ле Хоанг).

Испытания экспериментальных образцов показали, что разработанное связующее характеризуется стабильностью свойств при хранении, обладает повышенной тепло- и термостойкостью, адгезионной прочностью и ударной вязкостью. На основе связующего были получены образцы стеклопластиков с хорошими прочностными и технологическими свойствами.

Полученное связующее может быть рекомендовано к применению при производстве армированных композиционных материалов для получения изделий полифункционального назначения.

Исполнитель:

Главный технолог



А. Р. Пипоян

«29» августа 2017 г.