

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Куприянова Елена Владимировна

**Разработка композитов с повышенной ударной стойкостью
на основе модифицированного эпоксиуретанового
связующего**

2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Применение органопластиков для противоударных изделий	10
1.2 Характеристики и преимущества эпоксидных смол	14
1.3 Модификация эпоксидных смол для повышения ударостойкости	18
1.3.1 Методы исследования влияния модификации эпоксипластиков.....	18
1.3.2 Модификация лапролатами с уретановыми группами	22
1.3.3 Влияние аминных отвердителей на отверждение эпоксидных смол	29
1.3.4 Активные разбавители эпоксидных олигомеров	31
1.4 Арамидные волокна и ткани в качестве наполнителей эпоксипластиков	40
1.5 Влияние дисперсных наполнителей на ударостойкость эпоксипластиков ...	46
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1 Объекты исследования	51
2.1.1 Эпоксидиановая смола ЭД-20.....	51
2.1.2 Полиэтиленполиамины и триэтилентетрамин	52
2.1.3 Лапролат 803.....	55
2.1.4 Лапроксид 702, Лапроксид БД, Лапроксид Э-181	56
2.1.5 Микрогранулы полиэтилена высокой плотности	57
2.1.6 Арамидное волокно Русар-С и арамидная ткань	58
2.2 Методы приготовления композиций и изготовление	59
стандартных образцов.....	59
2.3 Методы исследования.....	62
2.3.1 Реологические исследования	62
2.3.2 Термогравиметрический анализ полимеров	63

2.3.3 Метод определения степени отверждения экстракцией	64
2.3.4 Метод определения эффективности капиллярного поднятия	65
2.3.5 Метод проверки пропитки связующим арамидной ткани	67
2.3.6 Определение ударной вязкости образцов по Шарпи	67
2.3.7 Метод определения адгезионной прочности микропластика	68
2.3.8 Методы определения адгезионной прочности при расслоении	69
2.3.9 Метод определения прочности при изгибе и сжатии	70
2.3.10 Метод сканирующей электронной микроскопии	71
2.3.11 Метод испытания композитных оболочек на ударостойкость	72
2.3.12 Испытания композитных оболочек на противоосколочную стойкость....	72
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	73
3.1 Модификация эпоксидной смолы ЭД-20	73
3.1.1 Исследование физико-химических свойств композиций	73
3.1.2 Реологические исследования	91
3.1.3 Гидростатические исследования модифицированного связующего	97
3.2 Получение ударостойкого органокомпозита	103
3.2.1 Закономерности изменения адгезионных свойств на границе.....	103
эпоксиуретановой смолы и арамидного волокна	103
3.2.2 Ударная вязкость исследуемых композитных материалов	111
3.2.3 Испытания на ударостойкость композитных оболочек	114
3.3 Технология производства ударостойких органопластиков	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Применение эпоксисодержащих органопластиков при изготовлении противоударных изделий, в частности композитных шлемов, обусловлено целым комплексом ценных свойств: высокой прочностью и жесткостью, небольшой усадкой при отверждении, теплостойкостью, хорошими технологическими возможностями.

К недостаткам эпоксидных матриц можно отнести низкую трещиностойкость, невысокую эластичность и ударную вязкость. Это приводит к расслоению при ударных воздействиях, что создает препятствия для их использования в противоударных изделиях.

В связи с этим модификация эпоксидных связующих и создание композитных материалов с улучшенным комплексом физико-механических свойств на их основе является актуальной задачей.

Целью настоящей диссертации является разработка композитных материалов на основе эпоксидного олигомера и циклокарбонатного модификатора с использованием диглицидиловых эфиров.

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

- исследование влияния диглицидиловых эфиров и циклокарбонатного модификатора на процесс отверждения эпоксидного связующего;
- определение влияния предварительной пропитки арамидных волокон отдельными компонентами связующего, в том числе диглицидиловыми эфирами, на адгезионные характеристики отвержденного слоистого композитного материала;
- разработка технологии получения композитных материалов, армированных арамидными волокнами и наполненных микрогранулами полиэтилена, на основе модифицированного эпоксидного связующего;

- исследование деформационно-прочностных свойств полученных композитных материалов и стойкость к расслаиванию при ударе;
- определение перспектив дальнейшего развития новых функциональных эпоксидных композитов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- разработаны методы регулирования процесса отверждения эпоксидных олигомеров с помощью циклокарбонатного модификатора и диглицидилового эфира, что позволило создать ударостойкий композитный материал;
- установлено, что с помощью диглицидиловых эфиров возможно управлять реокинетикой процесса и получать связующие с улучшенными адгезионными характеристиками к арамидным волокнам;
- показано, что сорбирование арамидными волокнами низкомолекулярных диглицидиловых эфиров в случае предварительной пропитки волокон приводит к улучшению межфазного взаимодействия и получению высоких физико-механических и адгезионных характеристик композитного материала;
- выявлено, что введение микрогранул полиэтилена в межслойное пространство органопластика способствует диссипации энергии удара и повышению ударной вязкости при использовании модифицированного эпоксиуретанового связующего.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведены исследования влияния различных реакционноспособных разбавителей на основе диглицидиловых эфиров на физико-механические и адгезионные свойства эпоксидных композиций.

Показано, что изменение процесса отверждения с помощью введения реакционноспособных разбавителей может способствовать образованию надмолекулярных образований и повышать адгезионную прочность без существенного снижения жесткости и прочности композита.

Разработаны композитные материалы с использованием эпоксидных олигомеров и циклокарбонатного модификатора марки Лапролат на основе арамидных тканей и микрогранул полиэтилена, обладающие повышенными

стойкостью к расслоению и ударной вязкостью.

Разработана препреговая технология получения эпоксидных материалов, армированных арамидной тканью с микрогранулами полиэтилена для использования в противоударных изделиях.

Методология и методы исследования

Для формирования матрицы использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20, поставщик АО «ХИМЭКС Лимитед», г. Санкт-Петербург. В качестве модификаторов использованы Лапролат 803 и Лапроксида марок 702, БД и Э-181 производства ООО "НПП "Макромер", г. Владимир.

В качестве отвердителя использовались ПЭПА и ТЭТА, поставщик АО «ХИМЭКС Лимитед». В качестве дисперсного наполнителя использовали микрогранулы полиэтилена высокой плотности размером 0,3 мм производства ООО «Полимер Корпорейшн», г. Казань.

Для создания композитного материала на основе модифицированной эпоксидной смолы использовали арамидную ткань саржевого переплетения производства АО «КШФ «Передовая текстильщица», г. Королев, на основе нитей Русар-С производства ООО НПП «Термотекс», г. Хотьково.

Процесс отверждения был исследован с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда DV2T.

Определение температуры стеклования, кинетики потери массы и параметров отверждения проводилось методами ТГ-ДСК с использованием прибора NETZSCH F3 Jupiter (Германия).

Определение температуры процесса отверждения модифицированного эпоксидного связующего проводили с помощью тепловизора с обработкой данных в программе Excel.

Испытания на расслоение двухслойных композитных образцов были проведены по ГОСТ Р 57751-2017 и ГОСТ 14759-69 на универсальной испытательной машине УТС-110МК-2-0У.

Определение физико-механических характеристик отвержденных образцов модифицированного связующего проводили на универсальной испытательной

машине УТС-110М-100-0У по ГОСТ 4651-2014, ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 4648-2014.

Для определения ударной вязкости композитного материала были проведены испытания при точечном изгибе по Шарпи без надреза на маятниковом копре.

Для исследования морфологии разрушенной поверхности при расслоении была использована сканирующая электронная микроскопия образцов с применением растрового электронного микроскопа JSM-7001F (Япония).

Ударостойкость композитных пластин была проверена с помощью вертикального копра ударником массой 5 кг со сферической торцевой поверхностью с энергией 50 Дж. Испытания проходили в соответствии с ГОСТ Р 52762-2007. Производили замер прогиба пластин и размер расслоений (микротрещин) на наружной поверхности пластин.

Для проверки противоосколочных свойств разрабатываемого материала использован метод испытаний по классу С2 ГОСТ Р 57560-2017 с помощью баллистического ствола.

Положения, выносимые на защиту:

- разработка композитных материалов с повышенными физико-химическими свойствами на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных циклокарбонатным модификатором (олигоэфирциклокарбонатом) и диглицидиловыми эфирами;
- исследование процесса формирования сетчатых структур эпоксидных полимеров с помощью термографического метода и влияния на этот процесс реакционноспособных разбавителей;
- отработка технологии получения эпоксидных материалов, армированных арамидной тканью с микрогранулами полиэтилена, и комплексные исследования характеристик полученных противоударных изделий.

Достоверность и апробация полученных результатов

Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования,

таких как, термогравиметрический анализ, метод ДСК, сканирующая электронная микроскопия.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», Москва; XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», Москва; XVI, XVII и XVIII Всероссийских научно-практических конференциях «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты», Республика Крым, г. Ялта.

Степень разработанности темы исследования

Задачей повышения прочности органопластиков при высокоскоростных ударах занимался ряд коллективов ученых (Е.Ф. Харченко, В.В. Васильев, М.В. Сильников, П.Г. Бабаевский и др.), что позволило значительно повысить уровень защитных свойств отечественных бронеизделий. При этом повышению противоударных свойств эпоксидорганопластиков для изготовления специальных изделий было уделено недостаточно внимания.

Влияние свойств эпоксидного связующего на физико-механические свойства композитного волоконного материала исследовалось многими учеными (Н.В. Баженов, А.А. Берлин, Е.А. Головина, М.Л. Кербер, З.А. Кочнова, Ю.А. Михайлин, К.Е. Перепелкин, Е.Б. Тростянская, В.Г. Хозин, Пол С. Ньюмен, Ж.Ж. Вильнав, Г. Кауш и др.).

Накоплен большой опыт в области исследования характера изменения свойств отвержденного эпоксидного связующего при его модификации (Р.Я. Гарипов, И.Ю. Горбунова, Е.М. Готлиб, Е.П. Иржак, В.С. Осипчик и др.). Однако, особенности процесса отверждения, характерные для арамидных волоконных композитов на основе эпоксидного связующего, до сих пор изучены недостаточно.

Важным для понимания характера процесса отверждения и химической структуры получаемого полимера является изучение взаимовлияния компонентов связующего (модификаторов, разбавителей и отвердителей эпоксидных

олигомеров), а также арамидных волокон. При этом влияние отдельных компонентов на физико-химические свойства связующего, в том числе олигоциклокарбонатов и глицидиловых эфиров, частично рассмотрены в работах многих исследователей (Е.А. Беляева, А.Д. Бресская, Э.А. Дживадян, М.Н. Копицына, И.И. Потапочкина, К.С. Пахомов и др.).

Недостаточно внимания уделяется вопросу предварительной обработки арамидных волокон компонентами связующего. Применение микрогранул полиэтилена в противоударном эпоксипластике в качестве демпфирующей прослойки для повышения прочности при сжатии в научной литературе обнаружено не было.

Задачи работы:

1. Исследовать влияние диглицидиловых эфиров и циклокарбонатного модификатора на процесс отверждения эпоксидного связующего.
2. Определить влияние предварительной пропитки арамидных волокон отдельными компонентами связующего, в том числе диглицидиловыми эфирами, на адгезионные характеристики отвержденного слоистого композитного материала.
3. Разработать технологию получения композитных материалов, армированных арамидными волокнами и наполненных микрогранулами полиэтилена, на основе модифицированного эпоксидного связующего.
4. Исследовать деформационно-прочностные свойства полученных композитных материалов и стойкость к расслаиванию при ударе.
5. Определить перспективы дальнейшего развития новых функциональных эпоксидных композитов.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Применение органопластиков для противоударных изделий

Одним из требований, предъявляемых к противоударным изделиям специального назначения, в частности, шлемам, является ударостойкость. В настоящее время для изготовления оболочек сложной формы часто используются композитные материалы на основе термореактивных смол, армированные стеклянными, углеродными и арамидными волокнами [1, 2]. Выбор таких материалов обусловлен не только высокими показателями физико – механических свойств компонентов [3-5], но и возможностью путем подбора состава связующего и наполнителя получать изделия с требуемым сочетанием технологических и эксплуатационных свойств. Использование высокопрочных арамидных волокон позволяет снизить массу конструкции, повысить ее прочность и долговечность. Преимуществом термореактивных эпоксидных связующих является высокая механическая прочность, жесткость, тепло- и водостойкость получаемых изделий, но они уступают термопластам по ударной вязкости и трещиностойкости [6-8].

Наиболее важным с точки зрения ударостойкости многослойного композитного материала представляется исследование межфазного взаимодействия. Известно, что взаимодействие на границе «армирующий элемент – полимерная матрица» во многом определяет свойства композитных материалов. Основные закономерности межфазного взаимодействия в композитах рассмотрены в ряде монографий [9-12]. Для повышения противоударных свойств связующего и композита в целом необходимо не только оценить характер и повлиять на межфазное взаимодействие, но и выявить влияние основных параметров адсорбционно-адгезионного взаимодействия на механизм разрушения при ударе.

Молекулярная теория объясняет адгезию действием ван-дер-ваальсовых сил: происходит миграция больших молекул из раствора адгезива (связующего) к

поверхности субстрата (волокна). При расстоянии между молекулами адгезива и субстрата меньше 0,5 нм начинают действовать Ван-дер-ваальсовы силы. Следовательно, число связей, образующихся на границе раздела в результате химических реакций, действие межмолекулярных сил или диффузии зависят от площади контакта адгезива и субстрата [13, 14].

Начальным этапом формирования межфазной границы, обусловленным проявлением адсорбционно-адгезионного взаимодействия, является смачивание, которое количественно оценивается величиной краевого угла смачивания. Чем меньше угол смачивания, тем больше площадь адгезионного контакта. С другой стороны, компоненты связующего, проникающие в поверхностный слой полимерного волокна, могут способствовать снижению прочности сцепления поверхностного слоя волокна с ядром, что при нагрузке может вызвать прорастание трещины вдоль волокон с отрывом отдельных его слоев. Таким образом, компоненты связующего могут вызвать химическую деструкцию арамидных волокон, нежелательные процессы набухания и пластификации [15].

В общем случае стойкость композитного материала к разрушению описывают двумя взаимно-дополняющими характеристиками: пределом прочности волокон при растяжении и вязкостью разрушения матрицы, в том числе, наполненной дисперсными частицами. На микроуровне возможны три варианта разрушения: когезионное по армирующему элементу (волокну или частице), когезионное по слою связующего и адгезионное по границе раздела матрица-наполнитель. Прочность композитного материала соответствует минимальному значению из данных трех вариантов. Для органопластиков наиболее слабым звеном является граница раздела матрица-наполнитель: здесь наблюдается в основном образование трещин при разрушении [16-18].

Формирование адгезионного контакта является достаточно сложным процессом: даже наличие в связующем и армирующем наполнителе функциональных групп, способных к образованию водородных связей, ион-дипольных и других видов взаимодействия, может не приводить к достижению адгезионной прочности. Следует учитывать не только наличие и тип

функциональных групп в межфазном слое, но и пространственное строение полимеров, длину и гибкость макромолекул, прочность и характер надмолекулярных образований. Кроме того, функциональные группы не равноценны с точки зрения их вклада в прочность взаимодействия: наиболее высокой адгезионной прочности могут способствовать гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные и уретановые группы как в матрице, так и на поверхности волокна [18].

При взаимодействии арамидного волокна и эпоксидного связующего наибольший адгезионный эффект можно ожидать в случае процесса с низкой энергией активации [19]. К числу таких процессов относятся реакции образования комплексов с переносом заряда. Арамидное волокно обладает ценным спектром свойств, однако вследствие химической природы волокна полностью реализовать прочностные свойства волокна в композите при ударных воздействиях не получается. Низкая поверхностная энергия арамидного волокна из-за отсутствия необходимых для химического взаимодействия функциональных групп приводит к невысокой адгезии при нанесении эпоксидного связующего.

Существует возможность модификации арамидных волокон с целью активирования их поверхности. Например, известна обработка поверхности арамидного волокна низкотемпературной плазмой, при которой происходит активация поверхности - разрушаются ковалентные связи между поверхностными атомами. Образующиеся поверхностные радикалы взаимодействуют с активными частицами плазмы с образованием различных функциональных групп [20].

Возможна радиационно-химическая прививка активных соединений на поверхность арамидных волокон с целью закрепления барьерного слоя. В качестве барьерного слоя при этом используются пропиточные системы на основе растворов эпоксидных смол с добавлением акцептора, например, AlCl_3 . После такой пропитки проводится радиационно-термическая обработка при температуре 140°C в атмосфере азота для исключения влияния кислорода [19].

Модификация поверхности арамидных волокон может быть осуществлена с помощью предварительной пропитки волокон специальными составами.

Авторами [21] установлено, что предварительная обработка волокна модифицирующими композициями, включающими диоксид кремния, этоксисилилпропил-тетрасульфид и хиноловый эфир, приводит к повышению адгезионных свойств. При этом присутствие в пропиточных составах смол, имеющих более высокую молекулярную массу, приводит к снижению адгезии. Целью предварительной пропитки является активация поверхности арамидного волокна и обеспечение большой концентрации активных центров для последующей прививки бифункционального соединения.

С другой стороны, авторами [22] установлено, что использование диглицидилового эфира диэтиленгликоля (ДЭГ) в присутствии волокнистого наполнителя вызывает фазовое разделение при отверждении, замедляет скорость химической реакции, и адгезия волокна к матрице мало изменяется.

Авторы [23] экспериментально показали влияние активного разбавителя ДЭГ на усадку при отверждении, а, следовательно, получение более плотной сетки полимера при его введении. Причем зависимости носят нелинейный характер, и основная усадка проходит за первые шесть часов отверждения – на 34 % от объемной усадки без активного разбавителя. Было отмечено негативное влияние алифатических глицидиловых эфиров - снижение температуры стеклования, что для температуростойких композиций неприемлемо.

Данные о влиянии активных разбавителей на процесс отверждения разнятся. Мало изучено влияние диглицидиловых эфиров на арамидное волокно.

Так, авторы [24,25] установили, что активные разбавители влияют на физико-механические свойства отвержденных композиций только благодаря снижению вязкости и увеличению времени жизни связующего.

Авторами [26] при исследовании стеклопластиков установлено, что при введении в эпоксидные олигомеры активных разбавителей – диглицидиловых эфиров (Лапроксидов), поверхностное натяжение снижается, углы смачивания уменьшаются, температура повышается, в результате чего скорость пропитки стекловолокон возрастает в 10–20 раз.

В отличие от активных разбавителей, для которых не наблюдается фазовое разделение смол при отверждении, введение фурфуролацетоновых смол, а также термопластичного полисульфона в эпоксидное связующее, позволяет одновременно снизить вязкость и повысить трещиностойкость за счет фазового распада полимерных смесей [27]. Следует отметить, что тонкие оболочки, изготовленные с использованием термопластичных связующих, обладают повышенной трещиностойкостью и прочностью при расслоении, однако при ударах имеют большую деформацию, что для ряда конструкций, в частности, противоударных шлемов, неприемлемо.

Таким образом, при разработке эпоксидорганопластиков для противоударных изделий важной задачей является определение параметров процесса отверждения, выявление корреляции их с адгезионными свойствами системы «арамидное волокно – эпоксидная матрица», а также исследование возможности активировать поверхность арамидного волокна для получения прочного межфазного взаимодействия на границе «волокно-матрица».

1.2 Характеристики и преимущества эпоксидных смол

Со времени открытия бисфенола А русским химиком А.П. Дианиным в 1891 году и по наши дни интерес к эпоксидным смолам и получающимся на их основе полимерам не ослабевает. Одна из причин этого - возможность химической и физической модификации эпоксидных связующих. Свойства эпоксидных композиций могут регулироваться путем изменения содержания компонентов, выбором различных отвердителей, а также путем введения модификаторов и наполнителей [28].

Под химической модификацией понимают изменение строения сетки сшитого полимера за счет соединений, встраивающихся в ее состав. Физическая

модификация происходит благодаря веществам, не вступающим в химическую связь с молекулами эпоксидной смолы, образуя надмолекулярные структуры.

Химическая промышленность предлагает достаточно широкий ряд эпоксидных смол, отвердителей, модификаторов, разбавителей, а также волоконных и дисперсных наполнителей для использования совместно с эпоксидными смолами. Это обуславливает разнообразные области применения и виды получаемых материалов: полимербетоны, компаунды и клеи, покрытия (лакокрасочные, порошковые, водно-дисперсионные), связующие для стеклопластиков, органо- и углепластиков, порошки для прессматериалов.

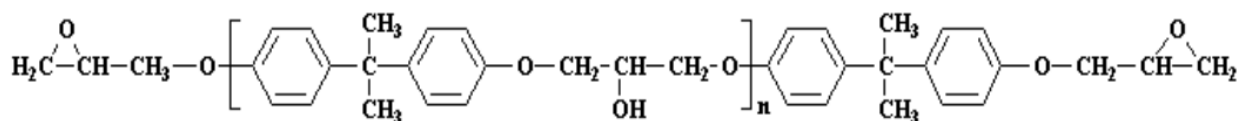
Основные показатели, на которые направлена исследовательская работа при модификации эпоксидных смол, это износостойкость и химическая стойкость, высокая адгезия, малая усадка, атмосферостойкость, прочность при высоких и низких температурах, радиопрозрачность, диэлектрические показатели, а также технологичность переработки.

В отличие от фенольных, полиэфирных и акриловых эпоксидные смолы обладают уникальным сочетанием свойств. Среди них:

- высокая технологичность благодаря низкой вязкости;
- легкость и быстрота отверждения при температурах от 5 до 150°C в зависимости от типа отвердителя;
- незначительная усадка в процессе отверждения;
- высокая адгезионная способность за счет наличия полярных гидроксильных или эфирных групп;
- механическая прочность и устойчивость к износу отвержденной структуры;
- высокие электроизоляционные свойства;
- высокая стойкость к действию щелочей и кислот;
- достаточная экологичность по сравнению с другими термореактивными смолами.

Более 70% мирового производства эпоксидных смол занимают диановые смолы, получаемые на основе дифенилолпропана (диана, бисфенола А) и

эпихлоргидрина общей формулы [29]:



где $n = 0-6$ и более.

Известно, что реакционная способность диановых смол зависит от содержания эпоксидных и гидроксильных групп, а густоту сетки в отвержденном полимере определяет расстояние между функциональными цепями.

Общие характеристики промышленных диановых эпоксидных смол приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Общая характеристика диановых эпоксидных смол [7-10]

Марка (Россия)	Молекулярная масса	Содержание функц.групп, % масс.		Примечание
		Эпоксидные	Гидроксильные	
ЭД-24, ЭД-22, ЭД-24Н	350-400	24,8-22,0	0,1-1,0	Низковязкие жидкости с вязкостью 3,5-19,0 Па*с
ЭД-20, ЭД-16, Э-40	400-600	22,0-14,5	0,8-2,5	Вязкие жидкости с вязкостью при 25 °С 6-28 Па*с
ЭД-14, ЭД-10, Э-85	600-800	14,5-10,0	2,5-4,6	Высоковязкие жидкости и твердые смолы
ЭД-8, Э-45	800-1000	10,0-8,0	4,6-5,1	Твердые смолы
Э-41	1000-1400	8,0-6,0	5,1-6,0	Твердые смолы
Э-44	1400-1800	6,0-4,0	6,0-6,5	Твердые смолы
Э-49, Э-30	1800-3500	4,0-2,0	6,5-6,8	Твердые смолы

В качестве связующих для стекло-, угле- и органопластиков наиболее часто применяются низкомолекулярные диановые эпоксидные смолы с молекулярной массой 350-600. Они обладают высокой реакционной способностью. Отверждение этих смол происходит при умеренных температурах до 100 °С алифатическими аминами.

Более эластичные смолы средней молекулярной массы (600-1400)

применяются для изготовления эмалей, лаков и клеев. Они обычно отверждаются при повышенных температурах ангидридами дикарбоновых кислот, ароматическими аминами, фенолформальдегидными смолами и др. Твердые смолы высокой молекулярной массы (1400-3500) служат основой для лакокрасочных материалов.

Считается, что свойства полимеров на основе диановых смол, в том числе жесткость, нагревостойкость и стойкость к действию растворителей, в большей степени зависят от типа отвердителя, чем от молекулярной массы смол. При этом равномерное и редкое распределение функциональных групп определяет плотность поперечных «мостиков» и эластичность композиции [10].

Для низкомолекулярных эпоксидных смол количество отвердителя рассчитывается, исходя из содержания (массовой доли) эпоксидных групп:

$$X = K_{\text{отв}} * \text{ЭЧ}, \quad (1)$$

где $K_{\text{отв}}$ – стехиометрический коэффициент отвердителя, ЭЧ – эпоксидное число смолы.

Большая реакционноспособность эпоксидной смолы по сравнению с нециклическими эфирами обусловлена значительным напряжением в эпоксидном кольце, при этом активность эпоксидной группы будет различной в зависимости от места ее расположения. Знание содержания вторичных гидроксильных групп необходимо в случае расчета отвердителя для эпоксидных смол с высокой молекулярной массой, отверждаемых по гидроксильным группам.

Важный параметр отверждения - время желатинизации или жизнеспособность композиции, характеризующее время переработки смолы. Некоторыми авторами отмечена зависимость свойств отвержденной композиции от кинетики процесса отверждения – при более медленном процессе образование сетки проходит на более «глубоком» уровне. При этом чаще всего в качестве катализатора процесса отверждения выступал отвердитель и (или) температура, а также модификаторы эпоксидной композиции [30-33].

Так как присутствующие в эпоксидной композиции модификаторы, активные разбавители и наполнители также могут взаимодействовать на

молекулярном уровне с функциональными группами эпоксидной смолы, расчет необходимого количества отвердителя производится в большинстве случаев эмпирически. Изменение степени отверждения, определенное, например, методом Сокслета, может свидетельствовать о появлении дополнительных сшитых молекулярных цепей модификаторов.

Таким образом, при разработке эпоксидных композиций должен быть проведен целый комплекс исследований для определения наиболее эффективного соотношения компонентов, а также определено влияние каждого компонента на процесс отверждения.

1.3 Модификация эпоксидных смол для повышения ударостойкости

1.3.1 Методы исследования влияния модификации эпоксипластиков

Анализ литературных источников [34-37] показывает, что большинство исследований влияния модификаторов на свойства эпоксипластиков направлено на изучение реокинетики отверждения, поиску закономерностей и особенностей процесса отверждения. Основным методом исследования реокинетики отверждения - ротационная вискозиметрия, которая позволяет оценить происходящие изменения в эпоксидной смоле практически до отверждения.

Характер получаемой сетки сшитого полимера обычно оценивается с помощью методов термогравиметрии (ТГ), дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК), термомеханического анализа (ТМА), а также ИК- и ЯМР-спектроскопии образцов уже отвержденного связующего. Основными расчетными характеристиками методов термического анализа являются температура стеклования, время и качество отверждения. Качество отверждения также подтверждается золь-гель методом.

Полученные данные о процессе отверждения и структурном строении коррелируются с результатами испытаний отвержденных отливок связующего на

прочность при растяжении, изгибе и сжатии, ударную вязкость и адгезионную прочность.

Для последующей применяемости с волоконными наполнителями исследуют капиллярное поднятие, краевой угол смачивания, а также прочность при растяжении, изгибе и сжатии, ударную вязкость композитного материала на основе волоконного наполнителя и эпоксипластика.

В литературных источниках отмечается, что результаты реологических исследований отражают смешанные физико-химические процессы. Результаты ТМА, ДСК, ИК- и ЯМР-спектроскопии получают в ходе разрушения образца, что свидетельствуют о комплексе химических и физических превращений уже состоявшегося молекулярного взаимодействия.

Учеными проводится поиск зависимости строения сетки сшитого эпоксидного полимера от характера процесса отверждения. Так, в работе [38] отмечено, что ускорение процесса нарастания вязкости при введении модификатора эпоксифосфазена в эпоксидную смолу приводит к увеличению жесткости отвержденного полимера и температуры стеклования. Таким образом, установлена зависимость между свойствами сетки и реокинетикой отверждения исследуемых связующих.

Влияние модификаторов на процесс отверждения эпоксиаминных композиций изучают по параметрам спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а именно по изменению времени ядерной спин-спиновой релаксации и населенности фаз протонов. В работе [39] была сделана попытка методом ЯМР оценить вклад физических молекулярных взаимодействий в полимерной сетке отвержденной эпоксидной матрицы с помощью сравнения значений вторых моментов ЯМР спектра при низких и обычных температурах. Для композиций, содержащих в качестве модификаторов эпоксиуретановый олигомер ПЭФ-3А и эпоксидный хлорсодержащий олигомер «Оксилин-6», обнаружены области с нерегулярной сеткой физических связей и сделана попытка установления доли вклада физической и химической сетки в структуру матрицы. Показано, что

введение модификаторов снижает плотность химической сетки, что объясняется наличием модификатора между узлами трехмерной сетки полимерной матрицы.

Для оценки процессов, происходящих в ходе отверждения эпоксидных систем, может быть использован метод диэлектрической спектроскопии, что представлено авторами [40] на примере изотермического отверждения ряда эпоксидных систем, в том числе в смесях полиамидоимидполиэфирсульфона. Обнаружены и исследованы явления фазового разделения в зависимости от природы и количества модификатора, наличие комплексообразования между полиамидоимидом и полиэфирсульфоном.

Методом оптической интерферометрии изучена совместимость диаминодифенилсульфона с эпоксидной смолой [41]. Отмечено, что с увеличением температуры и времени отверждения скорость разрушения композиций уменьшается. При этом имидные группы играют роль ингибитора термоокисления, а образовавшаяся фаза полимера выступает в роли ультрадисперсного наполнителя, который способен равномерно распределять возникающие в системе внутренние напряжения.

Для обеспечения ударопрочности органопластика важно обеспечить прочное адгезионное взаимодействие между арамидными волокнами и эпоксидной матрицей. Процесс адгезионного взаимодействия эпоксидного связующего с наполнителем остается до конца неизученным. «Рассмотреть» происходящие изменения в структуре межфазного слоя, объясняющие адгезионное соединение без разрушения, до сих пор не удастся. Для оценки адгезионного контакта модифицированной эпоксидной смолы с арамидными волокнами интересны именно химические превращения, а получаемые результаты испытаний отражают или смешанные химико-физические явления или химические, но уже после состоявшегося отверждения. Сам процесс отверждения в присутствии волоконного наполнителя также остается мало изученным явлением скорее всего из-за отсутствия соответствующих методик испытаний.

Тем не менее имеются сведения о влиянии на адгезионную прочность характера сетки сшитой эпоксидной структуры. Так, установлено, что на

адгезионную прочность отвержденной эпоксидной системы оказывают существенное влияние внутренние напряжения [42]. Авторами работы показано, что системы с наименьшими внутренними напряжениями, например, модифицированные 10% полисульфона и полиариленэфиркетона, имеют наибольшую адгезионную прочность. При этом рост вязкости при отверждении способствует снижению скорости протекания реакции, а ступенчатые режимы отверждения приводят к более упорядоченной структуре из-за меньшей скорости реакции на начальных этапах отверждения.

Снижение внутренних напряжений и повышение адгезии отмечено авторами [43] при исследовании эпоксидных покрытий, модифицированных эпоксиуретановыми олигомерами на основе эпоксиизоцианата.

Влияние активного разбавителя ДЭГ-1, вводимого в композицию на основе эпоксиноволачных олигомеров, модифицированных микрочастицами оксида алюминия, изучено в работе [44]. Реологическими исследованиями установлено, что микрочастицы оксида алюминия ускоряют первый этап гелеобразования. Введение ДЭГ-1 позволяет улучшить смачиваемость армирующего наполнителя за счет снижения вязкости композиции и обеспечить улучшенные деформационно-прочностные характеристики композитного материала за счет равномерной пропитки и уменьшения остаточных напряжений в системе.

При исследовании эпоксидных сферопластиков для облегченных конструкционных материалов и изделий было установлено, что активные растворители повышают усадку до 20%, снижают уровень остаточных напряжений в 5 раз и температуру стеклования эпоксидных полимеров [45].

Одним из способов получить информацию о процессе химического взаимодействия при модификации является термографическая съемка экзотермического процесса отверждения. Данные о проведении таких исследований в литературе практически отсутствуют.

В работе [46] прослежено химическое взаимодействие между волокнистым наполнителем и модификатором эпоксидного связующего с помощью измерения температуры в процессе отверждения без подвода тепла. С помощью сравнения с

результатами ДСК и ИК спектроскопии на примере взаимодействия вязкозных и базальтовых нитей с растворами эпоксидных смол и органосиланов установлено, что повышение теплового эффекта реакции отверждения без подвода тепла соответствует формированию более сшитой структуры матрицы. Результаты подтверждены данными электронной микроскопии.

С помощью термографической съемки в исследовании [47] было показано, что введение в эпоксидиановый олигомер рицинолеиновой кислоты совместно с активными модификаторами (Лапролат-301, Лапроксид-702) позволяет снизить экзотермический эффект реакции отверждения несмотря на ускорение процесса гелеобразования. Предположено, что в процессе отверждения происходит вытеснение модификатора в области редкой и дефектной сетки, что приводит к ускорению релаксационных процессов и способствует повышению прочностных и деформационных свойств системы.

Таким образом, одним из способов изучения процесса образования химических связей при отверждении эпоксидной композиции может быть исследование экзотермического эффекта с помощью термографической съемки. Сопоставление этих данных с результатами ротационной вискозиметрии, ТГ-ДСК анализа и результатами прочностных испытаний будет свидетельствовать о комплексе химических и физических превращений молекулярного взаимодействия.

1.3.2 Модификация лапролатами с уретановыми группами

Как было отмечено ранее, одним из способов повышения трещиностойкости отвержденных эпоксидных композиций является введение в их состав гибкоцепных олигомеров и полимеров. Авторами работы [48] были исследованы композиции с использованием в качестве модификаторов гибкоцепных олигоэфирсульфонов, олигоэфируретанов, и низкомолекулярных каучуков,

содержащих реакционноспособные группы: эпоксидные, карбоксильные и гидроксильные.

Особое внимание представляет реакция взаимодействия модификаторов-циклокарбонатов с аминами с образованием гидроксиуретанов, которые в дальнейшем могут использоваться для модификации эпоксидных систем. В реакции с алифатическими аминами за счет реакции с карбонильной группой циклокарбоната образуются β -гидроксиуретаны, которые реагируют с другой молекулой амина, образуя дизамещенную молекулу мочевины [49]. В модифицированных гидроксиуретанами эпоксидных системах при этом наблюдается увеличение адгезии, а также снижение температуры реакции [50]. Добавление олигокарбонатов в эпоксидные смолы способствует повышению работоспособности при резких температурных перепадах, ударных и вибрационных нагрузках [51, 52].

Эффективными флексибилизаторами эпоксидных смол являются синтетические каучуки, содержащие карбоксильные, ангидридные, сульфгидридные функциональные группы. Однако введение каучуков приводит к нежелательному снижению прочности и теплостойкости материала [53].

Уретановые связи и эпоксидные группы в олигомере, полученные реакцией эпоксиспиртов с диизоцианатами [54], способствуют не только повышению эластичности, но и хорошей ударной прочности эпоксипластика при повышенной температуре. При этом уретановые каучуки ускоряют процесс отверждения эпоксидной смолы: в ходе структурирования на первом этапе происходит удлинение молекулярных цепей и образование «редко» расположенных узлов, а на втором - более медленное уплотнение сетчатой структуры [55, 56]. В качестве химически активных модификаторов эпоксидных смол наряду с гидроксиуретанами известны полиуретанакрилатные олигомеры, имеющие в своем составе кроме уретановой, еще и сложноэфирную группу [57].

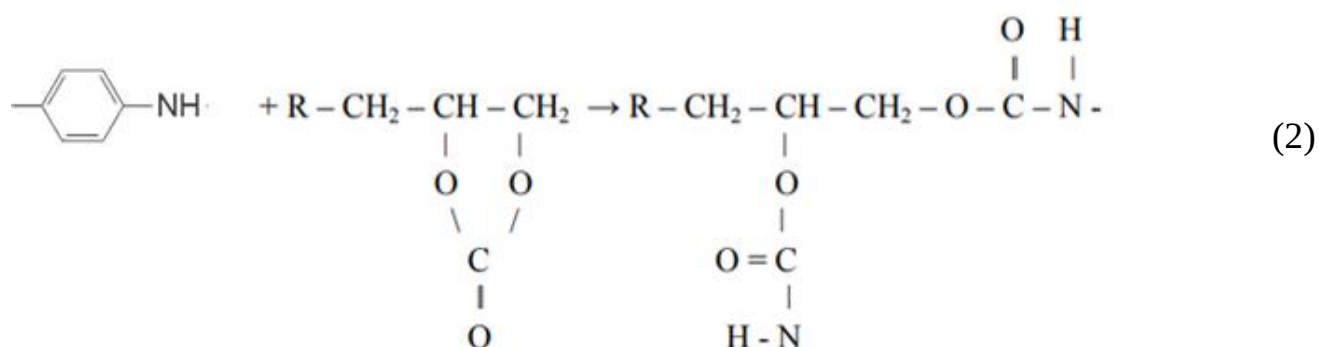
Введение кремнийорганических полимеров в эпоксидную систему обычно приводит к расслоению из-за несовместимости с эпоксидными олигомерами [56, 58]. Авторами работ [59] установлено, что использование α , ω -ди (γ -

глицидилоксиэтилоксипропил) дифенилсилана в качестве модификатора эпоксидной смолы повышает физико-механические, теплофизические и электрические характеристики композиций. Кроме того, жизнеспособность композиции увеличивается в два раза по сравнению с немодифицированной системой [60, 61]. Данные об ударостойкости таких композиций не обнаружены.

Интересным направлением в модификации эпоксидных олигомеров является использование совместимых и несовместимых термопластичных полимеров с отверждением по механизму взаимопроникающих сеток [62].

В работе [63] представлены разработанные связующие на основе смеси эпоксидных олигомеров, модифицированные полибутадиеновым каучуком, с регулируемыми деформационно-прочностными свойствами. С помощью ступенчатого режима отверждения получены эпоксипластики с повышенной прочностью при растяжении.

Взаимодействие функциональных групп волокна и циклокарбонатного модификатора, например, трициклокарбонатполиоксипропилентриола может проходить по схеме [64]:

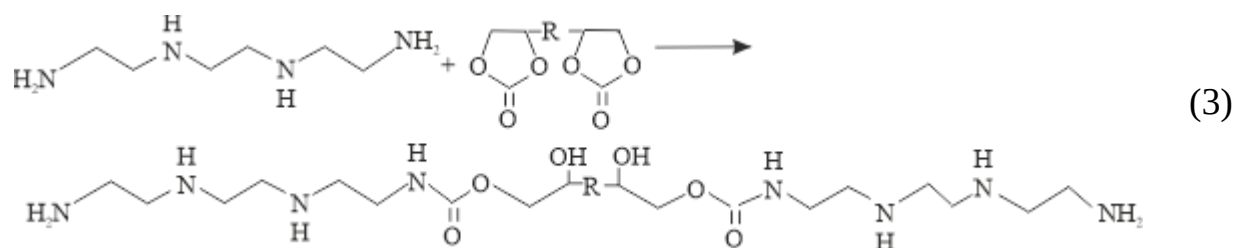


Введение циклокарбонатного модификатора приводит к значительному увеличению эластичности и ударопрочности полимера. Установлено, например, что максимальную ударопрочность приобретает эпоксидная смола, отвержденная полиаминоалкилфенолом и содержащая циклокарбонатный модификатор в количестве 30 м.ч.

Эпоксидное связующее представляет собой трехмерную сеть из молекул, сшитую по гидроксильным группам. В то время как образование уретановых

связей при добавлении модификатора приводит к локальному повышению подвижности отдельных звеньев, введение разбавителя способствует увеличению густоты сетки и снижению подвижности [65, 66]. Такие изменения исследователи объясняют наличием полярных уретановых групп и образовавшимися водородными связями. Эластичность молекулярных цепей при отверждении возникает благодаря наличию эфирных алифатических групп.

При взаимодействии триэтилентетраамина (ТЭТА) с 2-х функциональными циклокарбонатами

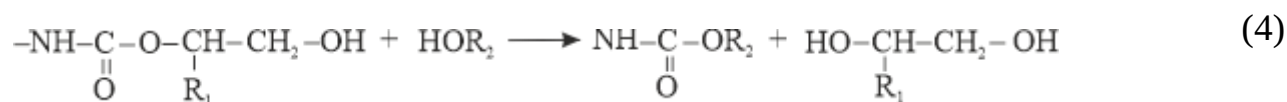


получаются полиаминоуретаны [34], которые в отвержденном состоянии представляют собой неизоцианатные структуры. Образующиеся при этом дополнительные гидроксильные группы способствуют повышению стабильности отверждения. Время гелеобразования композиции снижается еще в большей степени по сравнению с введением циклокарбонатов, что объясняется [49] высокой концентрацией гидроксильных групп в начальный момент реакции отверждения. Также одним из преимуществ такого рода отвержденных композиций является отсутствие в них пор, поскольку в процессе отверждения не происходит выделения диоксида углерода, выделяющегося при отверждении циклокарбонатов аминами. Это предопределяет преимущественное использование таких композиций для производства химически стойких покрытий.

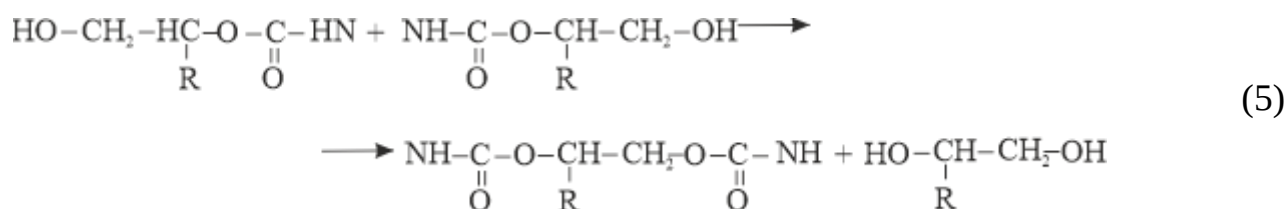
С точки зрения повышения межузловой прочности сшитого полимера интересным представляется модифицирование эпоксидных смол полифункциональными циклокарбонатами, которое позволяет получить матрицы с повышенными механическими свойствами, адгезионной прочностью, а также пониженным экзотермическим эффектом реакции отверждения и большей жизнеспособностью. В исследовании [67] утверждается, что введение циклопропиленкарбоната в состав аминного отвердителя эпоксидных смол

способствует ускорению процесса отверждения и образованию более плотной пространственной сетки за счет эпоксиуретановой связи. Авторами отмечено, что при комнатной температуре скорость реакции аминолита по циклокарбонатным группам выше, чем по эпоксидным. Происходит это вследствие протекания нескольких процессов: замедления аминолита из-за роста содержания циклокарбонатных групп, каталитического воздействия гидроксиуретановых фрагментов на эпоксидные группы, снижения количества первичных аминогрупп на начальной стадии отверждения и уменьшения молекулярной подвижности в результате дополнительного межмолекулярного взаимодействия.

Поэтапно это можно представить, как конденсацию β -гидроксиуретановых групп с гидроксильными группами эпоксидного полимера [67]:



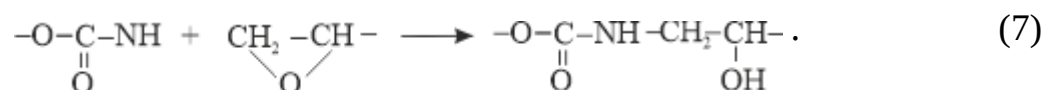
поликонденсацию уреноспиртов:



реакцию эпоксидных групп с гидроксиуретановыми группами:



и взаимодействие по уретановым и эпоксидным группам:



наличие уретановых групп способствуют повышению реакционной способности эпоксидных групп. Вклад физической и химической сетки в структуру образующейся эпоксиуретановой аминной матрицы показан при анализе температурных зависимостей параметров спектров ЯМР [67]. При этом выявлено блокирование межмолекулярного взаимодействия уретановым модификатором, что более эффективно, чем введение гибких межузловых цепей.

В случае введения поликарбонатного модификатора подвижные уретансодержащие тупиковые ветви образуются до процесса гелеобразования. Молекулы поликарбоната, не участвовавшие в реакции, в отвержденной композиции присутствуют как хорошо совместимый инертный модификатор. С ростом концентрации олигоциклокарбоната монотонно возрастают ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве, что связано с возрастающей степенью превращения циклокарбонатных групп, обуславливающих появление дополнительных релаксаторов - алифатических звеньев олигоциклокарбоната [69].

Таким образом, в случае модификации эпоксидных смол циклокарбонатными модификаторами отмечено:

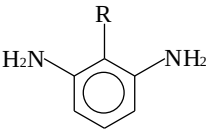
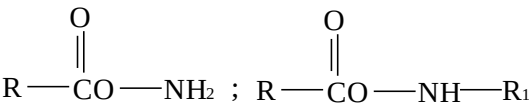
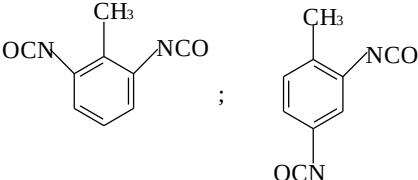
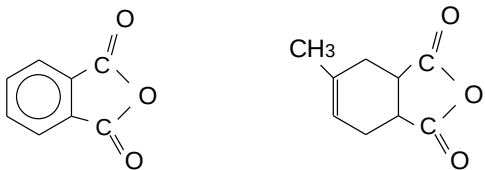
- уменьшение времени гелеобразования при увеличении концентрации циклокарбонатных групп;
- прохождение реакции с меньшим экзотермическим эффектом, чем у немодифицированных композиций;
- большая стойкость к ударным нагрузкам, гибкость и адгезия отвержденных композиций;
- при наличии менее густой сетки высокие прочностные характеристики.

Все это позволяет выбирать циклокарбонатный модификатор, в частности, широко выпускаемый промышленностью Лапролат 803, для получения ударостойкой эпоксидной композиции. При этом повышение вязкости модифицированной композиции может быть скомпенсировано применением активных разбавителей.

1.3.3 Влияние аминных отвердителей на отверждение эпоксидных смол

Свойства некоторых отвердителей приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства отвердителей эпоксидных смол

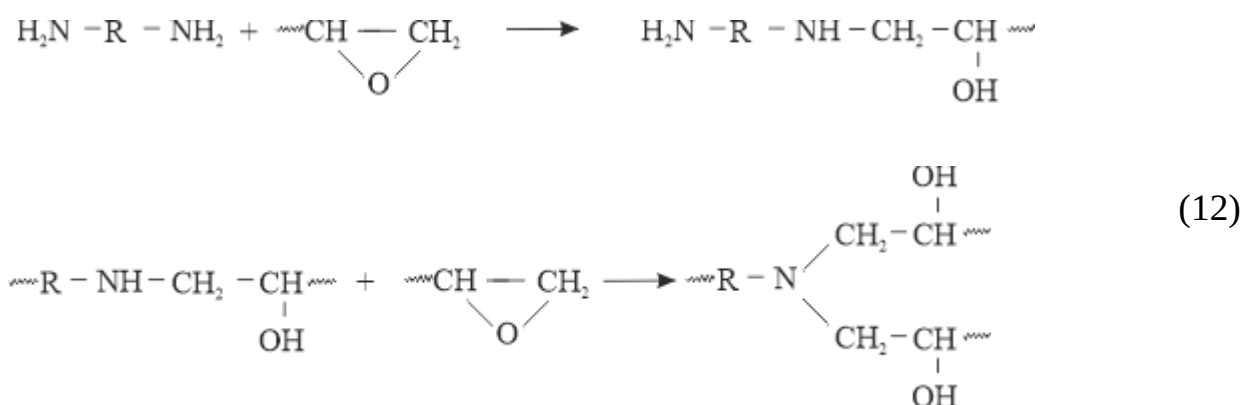
Вид отвердителя	Преимущества	Температура переработки, °С
Алифатические амины: –NH ₂ , H ₂ N-RNH–	высокая прочность и адгезия	20-120
Ароматические ди- и полиамины: ди- и полиамины фенила 	теплостойкость до 150-200 °С хим. стойкость	120-150
Амиды Простые амиды 	высокая прочность и адгезия термостабильность	120-150
Ди- и полиизоцианаты: 	эластичность и ударопрочность в покрытиях	20-120
Ангидриды карбоновых кислот: Фталевый ангидрид 	низкая вязкость теплостойкость прочность кислотостойкость	120-150

Все известные отвердители эпоксидных смол могут быть сгруппированы в несколько классов по химической природе основного блока молекулы, типу и числу реакционноспособных групп. Сам процесс отверждения эпоксидных смол может протекать путем полиприсоединения молекул эпоксидных олигомеров и молекул полифункциональных сшивающих агентов с образованием гетеро- или гомополимера.

Отверждение эпоксидных смол может быть проведено с помощью алифатических или ароматических полиаминов, многоосновных кислот и их ангидридов, а также фенолформальдегидными смолами резольного и новолачного типа.

Для повышения ударостойкости отвержденных композиций наиболее перспективным считаются первичные алифатические амины с активными группами $-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{RNH}-$. Они являются низковязкими жидкостями и хорошо совмещаются с эпоксидными смолами, обеспечивая высокую адгезионную способность, механическую прочность, стойкость к растворам солей и щелочей. При этом экзоэффект реакций отверждения может достигать 230-250 °С.

Упрощенную схему взаимодействия аминов с эпоксидными группами можно представить как поэтапную реакцию [70]:



Для полного отверждения эпоксидной смолы соотношение между количеством атомов водорода в аминогруппах отвердителя и числом эпоксидных групп должно быть 1:1. Отмечается, что образующаяся в процессе отверждения химическая связь между атомами углерода и азота устойчива к действию большинства неорганических кислот и щелочей. Следует отметить, что электроизоляционные свойства аминотвержденных эпоксидных смол ниже, чем в случае использования других отверждающих агентов, что может быть связано с полярностью гидроксильных групп, образующихся при отверждении [71].

В процессе отверждения эпоксидиановых олигомеров возникают остаточные напряжения, что является результатом усадки полимера в ходе формирования трехмерной пространственной структуры. Уровень остаточных

напряжений определяется средней молекулярной массой, составом композиции, а также подвижностью молекулярных цепей и колебанием узлов в температурно-временных условиях отверждения [10].

В работах [33, 72-75] установлено, что отвердители оказывают существенное влияние на экзотермичность процессов отверждения, например, наименьшая экзотермичность процесса отверждения для составов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 наблюдается при использовании отвердителя Этал-45М, а при замене его на ПЭПА происходит повышение разогрева смесей в 5-7 раз с одновременным снижением жизнеспособности композиции до 15 минут.

Необходимо отметить, что структура отвержденной системы зависит не только от природы химических связей. Так, нагревостойкость повышается обычно при наличии ароматических групп в структуре композиции. На примере эпoxисилоксановых смол показано [76], что при отверждении наиболее стабильны молекулярные цепи, содержащие циклы, затем следуют линейные и разветвленные молекулярные цепи.

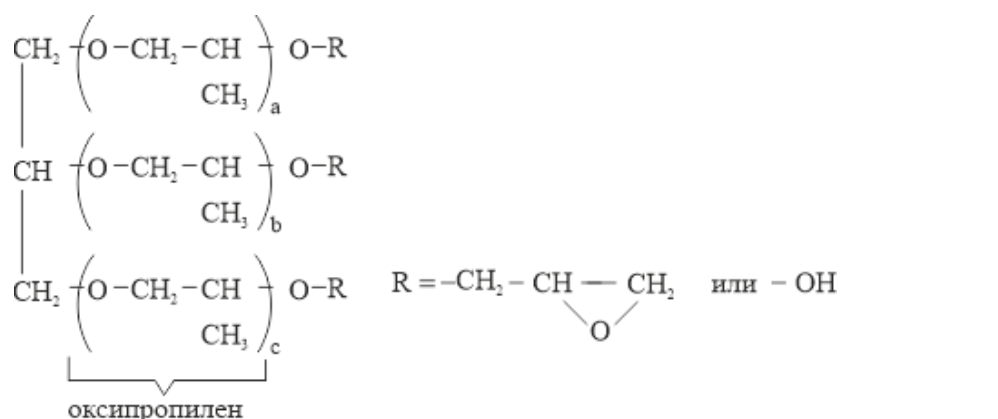
Выбор алифатических аминов, в частности, смеси полиэтиленполиаминов (ПЭПА) в качестве отвердителя модифицированного эпоксидного связующего с повышенной ударостойкостью обусловлен как хорошими адгезионными свойствами, так и простотой технологического процесса и промышленной доступностью данного компонента. При необходимости снижение экзотермического эффекта при отверждении может быть осуществлено с помощью модификаторов.

1.3.4 Активные разбавители эпоксидных олигомеров

Известно, что растворение эпоксидных смол такими органическими соединениями, как спирты, ксилол, ацетон и др., нежелательно из-за трудности их удаления из полимерного соединения [3, 10-12]. Кроме того, испарение

растворителя при отверждении смолы может вызвать усадку и растрескивание, изменение свойств полимера во времени и эмиссию вредных веществ в окружающую среду. Например, введение всего 5% растворителя снижает вязкость эпоксидной смолы на 60%, при этом прочность композиции падает на 35% [64]. Наиболее перспективным является применение активных разбавителей, например, глицидиловых эфиров, тиоколов или олигоаминоамидов, которые вступают во взаимодействие с эпоксидной смолой [77, 78].

Имеется значительное число работ, где исследуются свойства эпоксидных композиций в зависимости от состава и количества применяемого активного разбавителя. Активные разбавители формируют химические связи с молекулами смолы при отверждении. По мнению многих исследователей они встраиваются в состав полимера, и за счёт увеличения количества формируемых связей прочность полимера увеличивается, улучшается вязкость, эластичность, теплостойкость, гидрофобность и другие важные свойства базовой эпоксидной смолы. Наибольшее распространение в качестве активных разбавителей получили различные глицидиловые эфиры, строение которых в обобщенном виде можно представить, как [64]:



где R - остаток моно- или полифункционального спирта или алкилфенола.

Глицидиловые эфиры представляют собой жидкости с низкой и умеренной вязкостью. Функциональность глицидиловых эфиров определяет характер молекулярной сетки и свойства конечного продукта реакции. Так, для систем, где требуется минимальная вязкость, а также для создания высоконаполненных

систем с хорошим смачиванием наполнителей рекомендуются Лапроксины (201, 301) [79, 80]. Активные лапроксины с функциональностью 2 (Лапроксины 702, 703, 603) образуют при отверждении линейные цепи. Введение их в эпоксидную композицию способствует повышению ударопрочности создаваемого материала, при этом ударная вязкость возрастает почти в 2 раза, а пределы прочности на растяжение и сжатие до 50%.

Лапроксины АФ и БФ хорошо подходят для создания систем с повышенной механической прочностью и химической стойкостью, особенно кислотостойкостью. По сведениям производителя, введение глицидиловых эфиров: Лапроксинов БД, НЕО и ТМП, в эпоксидную композицию повышает предел прочности материала при сжатии. Трехфункциональные Лапроксины (703, 603) могут формировать сетчатую структуру и позволяют создавать материалы с хорошей ударопрочностью и приемлемой теплостойкостью (100-115°C) при скорости отверждения системы близкой к исходной смоле (ЭД-20). Свойства некоторых активных разбавителей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства активных разбавителей с функциональностью 2 и 3

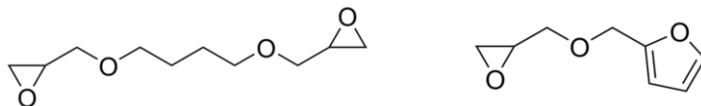
Марка, состав	Функциональность	Массовая доля эпоксидных групп	Вязкость при 25°C, мПа*с
Лапроксид 702 (Диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола)	2	7,5-10,5	70-120
Лапроксид 603 (Триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола)	3	16,5-19,5	80-150
Лапроксид 703 (Триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола)	3	13,5-16,5	90-160
Лапроксид БД (Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола)	2	28,0-33,0	10-30
Лапроксид Э-181 (Диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина)	2	не менее 25,0	60-80
Лапроксид ТМП (Триглицидиловый эфир триметилолпропана)	3	27,0-31,0	150-250
Лапроксид НЕО (Диглицидиловый эфир неопентилгликоля)	3	26,0-30,0	20-40

Оптимальная концентрация диглицидилового эфира в эпоксидной композиции обычно подбирается опытным путем и составляет 5-25%. Эксперименты [81] показали, что диановые эпоксидные олигомеры смешиваются с глицидиловыми эфирами неограниченно в широком диапазоне температур и концентраций. Несмотря на наличие полярных групп, способных к образованию водородных связей, плотность смесей эпоксидных олигомеров и глицидиловых эфиров с изменением состава подчиняется простым аддитивным закономерностям.

Единой рекомендации по определенному количеству и виду активного разбавителя для ударостойких композиций в литературе не обнаружено.

Авторами [82] было исследовано влияние 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира в качестве разбавителя эпоксидной смолы. Отмечено, что введение 10 массовых частей активного разбавителя не привело к снижению степени отверждения. Время гелеобразования при этом увеличилось.

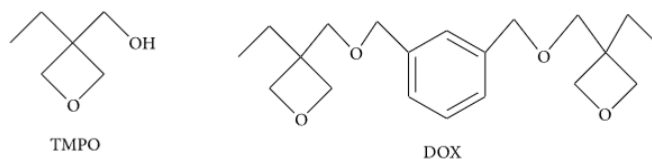
Увеличение времени гелеобразования при введении активных разбавителей показано в работах [83, 84]. Использование эпоксидных составов с 10 массовыми частями активных разбавителей - 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир и фурфурилглицидиловый эфир:



привело к значительному снижению вязкости.

Введение фурфурилглицидилового эфира снизило температуру стеклования на 13 °С, а предел прочности на 4%. С другой стороны, добавление 10 массовых частей 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира снизило температуру стеклования только на 1 °С, но привело к увеличению прочности на разрыв на 17%.

В случае применения активных разбавителей - дифункционального оксетана (DOX) и монофункционального оксетана (TMPO),



оксетан показал лучшие комплексные свойства, включая скорость отверждения,

адгезию и эластичность композиций. Эти преимущества были объяснены деформацией кольца и более высокой нуклеофильностью оксетана по сравнению с эпоксидной смолой, кроме того, он более активен и имеет меньшую объемную усадку, чем эпоксидная смола [85].

Авторами [86] предположено, что введение активного разбавителя в эпоксидный олигомер предполагает два вероятных варианта фазовой структуры: единая полимерная сетка, состоящая из фрагментов цепей дианового и алифатического олигомеров, и взаимопроникающие полимерные сетки на основе дианового олигомера менее реакционного алифатического олигомера. О втором варианте молекулярной структуры должны свидетельствовать двойные пики на термограмме ДСК.

В ряде работ представлены результаты исследования модифицированных эпоксидных смол с натуральными маслами в качестве активных разбавителей [2]. При отверждении таких композиций происходит существенное снижение экзотермического эффекта реакции, повышение температуры стеклования и химической стойкости.

В различных исследованиях приводятся неоднозначные данные об ускорении или торможении реакций отверждения при введении активного разбавителя в качестве модификатора.

Возможность управления структурой образующихся продуктов за счет ускорения процесса отверждения показано в работе [87]. Введение модификатора, в частности, активного разбавителя в жесткую эпоксидную матрицу приводит к снижению температуры стеклования благодаря большому свободному объему для молекулярной релаксации. Влияние химических превращений может быть косвенно оценено по процессу замедления отверждения при добавлении модификатора. Так, в некоторых работах отмечается влияние торможения процесса отверждения на прочность получаемых композиций. Авторами [88] по данным ДСК установлено ингибирующее воздействие модификатора на процесс отверждения.

Увеличение прочности отвержденных композиций при замедлении процесса отверждения установлено в исследовании [89]. Методами динамических механических потерь, гель-золь и термомеханического анализа, ДСК, ИК - спектроскопии установлено, что масло каучукового дерева выполняет роль разбавителя эпоксидной композиции, замедляет процесс отверждения, оказывает пластифицирующий эффект и способствует формированию менее плотной сетки эпоксидной матрицы.

При изучении реологических свойств фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров установлено [90], что более гибкая молекулярная структура создается применением исходных реагентов с длинными гибкими молекулами, созданием взаимопроникающих систем из двух полимеров, например, эпоксидно-полиуретановых или эпоксидно-полиэфирных. Максимальная концентрация узлов химической сетки не всегда соответствует наиболее высоким прочностным показателям эпоксиполимеров - существует оптимальная длина цепи для каждой из характеристик. Экспериментально калориметрическим методом было выявлено автоторможение в реакциях отверждения при использовании модификатора.

Одновременное протекание и взаимовлияние процессов химического и физического структурирования связующего полимерной матрицы наблюдалось в исследовании [91]. Отмечено, что от соотношения скоростей процессов химического и физического структурирования связующего, а также временной последовательности этапов зависят свойства конечного полимера. Добиться торможения процесса отверждения возможно, например, путем ослабления физического межмолекулярного взаимодействия с помощью модификаторов, не выстраивающихся в сетчатую структуру. Олигоэфирциклокарбонат в качестве модификатора повышает молекулярную подвижность и способствует тому, что стеклование наступает при более высоких степенях превращения функциональных групп за счет образования более плотной сетки. То есть замедление процесса отверждения способствует достижению более высокой конверсии функциональных групп. В работе [92] замечено некоторое повышение

температуры стеклования для композиций с Лапролатом 803 по сравнению с активным разбавителем ДЭГ-1.

Исследованиями подтверждается, что модификация достаточно жестких эпоксидных матриц нереакционноспособными компонентами, к которым относятся растворители, каучуки и др., приводит к снижению густоты сетки и преобладанию физических взаимосвязей, что негативно может отражаться на адгезионных характеристиках в композитном материале.

Имеются сведения о совместном использовании Лапролатов и Лапроксидов в составах эпоксидных композиций [92] для органопластиков. Так, совместное использование олигоциклокарбоната Лапролат 803 и глицидилового эфира Лапроксид 702 способствует качественной пропитке арамидных волокон. В процессе отверждения аминным отвердителем образуются гидроксилуретановые связи, обеспечивающие дополнительное взаимодействие между волокном и связующим.

Влияние активных разбавителей, в частности, глицидиловых эфиров, на процесс отверждения эпоксиуретановых полимеров особенно в присутствии арамидных волокон, а также на адгезионную прочность органокомпозита остается мало изученным. Также имеются достаточно противоречивые данные о прохождении процесса отверждения: экзотермическом эффекте и изменении времени гелеобразования при введении глицидиловых эфиров в эпоксиуретановую композицию.

В исследовании [93] обнаружено, что производные глицидилового эфира и фурфурилового спирта в количестве 10-20 мас.% значительно снижают вязкость эпоксидного олигомера при отверждении системы ароматическим диамином при 170°C. При увеличении содержания активного разбавителя реокинетические кривые сдвигаются в сторону увеличения времени отверждения. Повышение молекулярной подвижности при введении активного разбавителя действует на температуру стеклования неоднозначно: с одной стороны, возможно снижение температуры стеклования из-за увеличения длительности процесса отверждения, а, с другой, повышение температуры стеклования из-за встраивания молекул

активного разбавителя в химическую сетку трехмерного отвержденного полимера. Отмечено [91], что образуется трехмерная структура с довольно протяженными линейными фрагментами между узлами, которые связаны не только прочными химическими, но и межмолекулярными связями.

Снижение экзотермического эффекта реакции на начальной стадии процесса отверждения при использовании активных разбавителей, близких по химической природе к эпоксидным олигомерам, позволяет устранить серьезные недостатки, связанные с самопроизвольным повышением температуры при отверждении и переработке [94].

При модификации эпоксидных полимеров [95] обнаружено ускоряющее действие глицидиловых эфиров кислот фосфора на процесс отверждения эпоксиаминных композиций и определяющая роль поверхностно-активных свойств глицидиловых эфиров в адгезионных свойствах модифицированных эпоксидных полимеров.

Снижение скорости конверсии эпоксидных групп подтверждено при изучении особенности отверждения эпоксиаминных систем с циклокарбонатсодержащим модификатором и разбавителями Лапроксид-301 и Лапроксид 702 [96]. Замечено, что на начальных стадиях процесса отверждения преобладает взаимодействие циклокарбонатсодержащего модификатора с молекулами отвердителя, появляются источники протонов – гидроксильные и уретановые группы, происходит взаимовлияние двух конкурирующих реакций отверждения. В дальнейшем по мере расходования первичных аминогрупп скорость реакции снижается. Активные разбавители (глицидиловые эфиры) способствуют образованию дополнительных узлов и эластичных межузловых цепей. В результате происходит увеличение прочности при изгибе и ударной вязкости. Использование трехфункционального разбавителя Лапроксид 703 приводит также к получению более твердого и жесткого полимера.

Длительность первой стадии отверждения, которая в эпоксиаминных системах «холодного» отверждения длится 5-10 минут и в случае пропитки волоконных наполнителей является наиболее важной, зависит от особенностей

химического взаимодействия модификатора с отвердителем. Применение полифункциональных модификаторов на первом этапе отверждения приводит к образованию разветвлений в полимерной сетке [97, 98].

Сеточное строение при введении низковязкого активного разбавителя в связующее на основе полифункционального эпоксидного олигомера изучается почти всеми исследователями, но единого мнения о роли активного разбавителя в настоящее время нет.

Некоторые авторы исследований соглашаются с тем, что активный разбавитель встраивается в химическую сетку, а наличие двойных связей приводит к образованию трехмерной структуры с довольно протяженными линейными фрагментами между узлами, связанными не только прочными химическими, но и межмолекулярными связями [99].

И, напротив, авторами [100] при изучении композитных материалов на основе сополимеров ненасыщенных глицидиловых эфиров и кремнийорганических мономеров предположено, что в зависимости от содержания эпоксидных групп, получаемые полимеры представляют собой взаимопроникающие сетки, которые являются неразделимыми в том числе и за счет образования химических зацеплений между силоксановыми и эпоксидными группами.

Увеличение функциональных групп разбавителей (Лапрокисид 702, Лапроксид 703) приводит к росту времени стеклования, благодаря наличию третичного атома углерода в исходной молекуле Лапроксида 703, за счет чего происходит более быстрое развитие процессов разветвления и образования сетки. Снижение молекулярной массы активного разбавителя также сказывается на времени отверждения.

Обобщая полученные литературные данные, можно выделить основные области исследования, недостаточно изученные до настоящего времени:

- влияние активных разбавителей, в частности глицидиловых эфиров, на процесс отверждения эпоксиуретановых полимеров, особенно в присутствии арамидных волокон;

- взаимосвязь параметров процесса отверждения и адгезионной прочности органокомпозита;
- сеточное строение при введении низковязкого активного разбавителя в эпоксиуретановую систему на основе эпоксидной смолы и олигоциклокарбоната;
- возможность оценки химических превращений в процессе отверждения модифицированной эпоксидной смолы с помощью термографической съемки;
- характер и длительность первой стадии отверждения, которая в случае пропитки волоконных наполнителей является наиболее важной и зависит от особенностей химического взаимодействия модификатора с отвердителем.

1.4 Арамидные волокна и ткани в качестве наполнителей эпоксипластиков

Органопластики благодаря уникальным свойствам входящих в их состав арамидным волокнам занимают первое место в производстве противоосколочных композитных изделий [1]. Основную роль в удержании высокоскоростных осколков играют арамидные волокна, состоящие из ароматических (бензольных) ядер, соединенных амидными связями (Кевлар, СВМ, Русар, Армос, Тварон, Терлон и др.). На рисунке 1 приведена структурная формула волокна Кевлар.

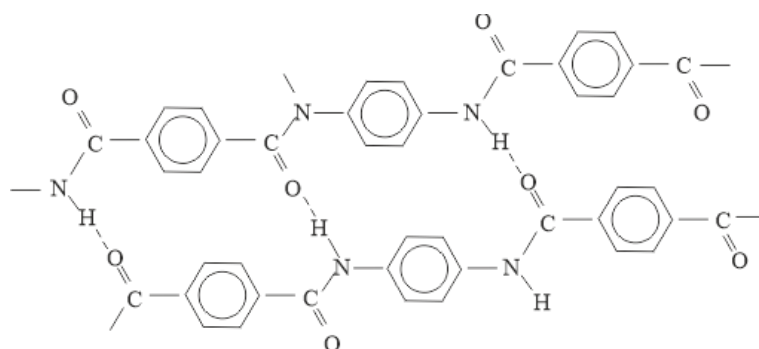


Рисунок 1 – Структурная формула волокна Кевлар

В данном исследовании были использованы ткани саржевого переплетения на основе арамидных волокон Русар-С линейной плотностью 58 текс. Основные

свойства волокон и тканей на их основе приведены в таблицах 4, 5 и 6.

Таблица 4 – Основные свойства арамидных волокон

Марка волокна	Плотность, г/см ³	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение %	Водопогло- щение, %
Кевлар 29 (США)	1,35-1,40	2,9	60	3,6	7,0
Тварон (Япония)	1,44	2,8	80	3,3	4,5
Терлон (Россия)	1,45	3,2*	120	4,0	-
СВМ (Россия)	1,42	4,0*	130	3,5	5,0
Армос (Россия)	1,43	4,7*	150	3,0	4,0

Таблица 5 – Основные свойства арамидных волокон Русар

Линейная плотность, текс	58,8	29,4	58,8	110	120	167
Число филаментов	300	200	300	300	300	600
Прочность при растяжении, сН/текс	181	240	230	230	210	240
Модуль упругости, ГПа	103	135	135	135	135	150
Относительная деформация при растяжении, %	2,8	2,6	2,7	2,6	3,5	3,2

Таблица 6 – Основные свойства арамидных тканей

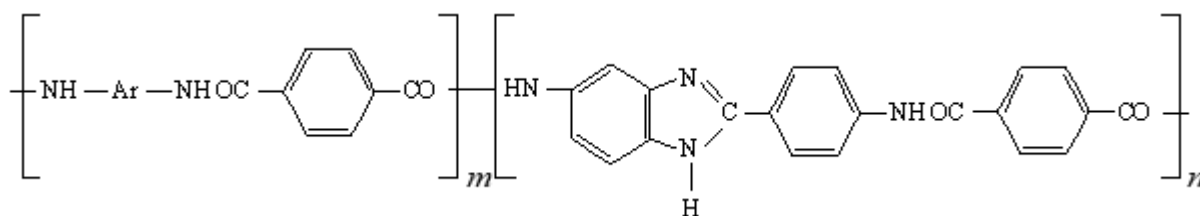
Тип переплетения нитей	Поверхнос- тная плотность, г/м ²	Толщи- на, мм	Линейная плотность нитей, текс	Прочность, кН		Противооскол- очная стойкость V _{50%} , м/с
				по основе	по утку	
Полотно	170	0,25	58	2,94	3,08	520
Полотно	220	0,3	100	3,43	3,28	480
Саржа 2/2	130	0,2	29	2,45	2,45	600
Саржа 3/3	145	0,2	29	3,00	3,00	558
Атлас	145	0,2	29	3,00	3,00	560

Арамидные волокна отличаются целым комплексом свойств, необходимых для создания прочного композитного материала. Волокна практически не имеют усадки как в сухом, так и во влажном состоянии вплоть до 160°C, обладают хорошими эксплуатационными характеристиками (от минус 200°C до плюс 180°C). Арамидные волокна в обычных условиях неплавки и обугливаются при 420°C. Кроме того, они достаточно устойчивы к воздействию различных химических веществ, разрушение наблюдается только в условиях повышенных температур при воздействии концентрированных сильных кислот.

Арамидные ткани представляют собой переплетение взаимно перпендикулярных продольных (основы) и поперечных (утка) волокон, параметры которых позволяют регулировать анизотропию свойств. Например, увеличение плотности тканей повышает прочность при растяжении, но снижает прочность при межслоевом сдвиге.

Способность арамидных волокон выдерживать локальный высокоскоростной удар (противоосколочная стойкость), измеряемый скоростью 50% непробития 1 г стальным шариком (V50%), в большинстве литературных источников [1, 101, 102] объясняется высокими значениями прочности и удлинения волокна. Пропитка арамидных волокон связующим значительно снижает противоосколочную стойкость, однако она необходима для обеспечения конструкционной жесткости.

Используемое в настоящей работе параарамидное волокно - полипарафениленбензимидазолтерефталамид



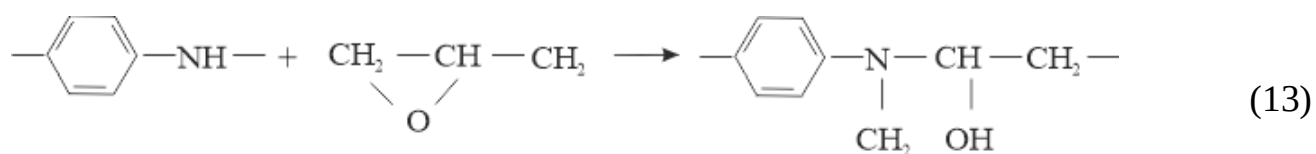
является жесткоцепным полимером с нерегулярной химической структурой, что приводит к ряду специфических особенностей в его свойствах. Во-первых, химическая структура волокон нерегулярна из-за отсутствия симметрии присоединяемых мономеров. Такая нерегулярность химического молекулярного

строения приводит к невозможности достижения кристаллической упорядоченности. Стоит заметить, что аморфная структура не мешает созданию высокоориентированной структуры - ее формированию способствует присутствующий в формовочном растворе хлористый водород, который ассоциируется с имидной группой.

Еще одной особенностью арамидного волокна является отсутствие достаточного количества реакционноспособных функциональных групп в поверхностном слое волокна, которые могут образовывать прочные межмолекулярные связи с функциональными группами компонентов эпоксидного связующего для эффективного адгезионного соединения.

В системах «терефталамид - эпоксидная смола», «бензимидазол - циклокарбонатный модификатор», содержащих функциональные группы $-NH$, $-COOH$, $-N(R)-C(O)O-$, $-OH$, возможно несколько реакций межцепного взаимодействия.

Известно, что существует влияние функциональных групп волокна на реакцию отверждения [17]. Вполне вероятным при отверждении органопластиков на основе эпоксидных связующих представляется хемосорбция арамидным волокном компонентов эпоксидного связующего с образованием связи между кислородом эпоксидной группы и атомом водорода групп $-NH$ волокна по схеме:

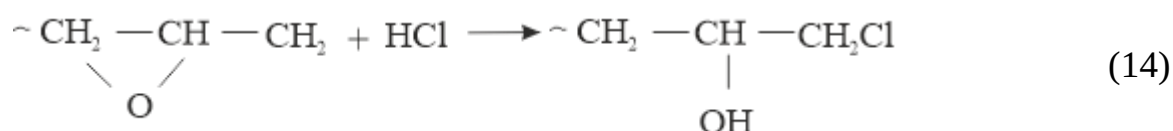


Таким образом, арамидные волокна содержат отверждающие агенты, что не может не играть роли в процессе отверждения. Отверждающая система оказывается искусственно обогащенной отвердителем. Такую реакцию подтверждает тот факт, что снижение количества отвердителя приводит к повышению прочностных свойств органопластика [6, 13, 16].

Это осуществляется благодаря особенностями атома азота, входящим в имидозольные части макромолекул. В бензимидазоле присутствуют два атома азота - пиридиновый и пирольный. Пирольный атом азота, включенный в

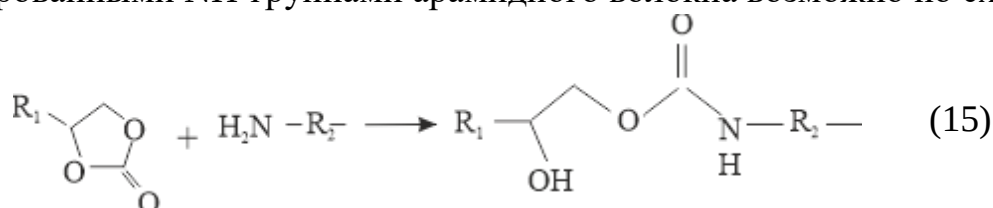
циклическое сопряжение, лишен способности взаимодействовать с электронно-дефицитными реагентами, однако существует возможность реакции кватернизации, состоящей в донорно-акцепторном взаимодействии легкодоступной N-электронной пары пиридинового атома, с электрофильным агентом, которая под действием эпексидного кислорода может превратиться в N-замещенное соединение [103].

Определенное участие в процессе отверждения связующего могут принимать остатки кислоты HCl, содержащиеся в волокне. Причем, соляная кислота может взаимодействовать с эпексидными группами по реакции:



Выделяющийся при синтезе полимера хлористый водород ионно связан с имидной группой. Содержание хлористого водорода в готовых нитях может достигать 2-3 мас.% [102]. Таким образом, в межфазном слое может происходить образование надмолекулярных структур с участием низкомолекулярных бифункциональных реагентов [104].

В поверхностных слоях волокна взаимодействие на молекулярном уровне может проходить не только с молекулами эпексидной смолы, но также и с другими компонентами связующего, например, модификатором, активным разбавителем и отвердителем. При этом необходимо, чтобы в одном из полимерных компонентов функциональная группа находилась на конце цепи, а в другом - в боковой группе. Активация функциональных групп волокна становится возможной в случае окисления волокна в результате атмосферного воздействия [104]. Взаимодействие циклокарбонатного модификатора, например, Лапролат 803 с активированными NH-группами арамидного волокна возможно по схеме:



Обобщая вышесказанное можно отметить, что хотя у функциональных

групп волокна есть возможность вступить в реакцию с молекулами эпоксидной смолы и модификаторов, однако реакция полиприсоединения происходит в основном только между молекулярными цепями связующего. Об этом свидетельствует микроструктурный анализ разрушенных образцов: отсутствие характерных участков прочной адгезионной фазы, а также фрагментов полимера связующего с фибриллами волокна.

Объясняется это большей активностью $-\text{NH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{N(R)}-\text{C(O)}\text{O}-$, $-\text{OH}$ групп молекул компонентов связующего и высокой скоростью реакции отверждения [104]. Функциональные группы волокна «не успевают» включиться в этот процесс. На макромолекулярном уровне волокно не успевает пропитаться и прореагировать с отдельными компонентами связующего в ходе отверждения. Поэтому необходимо «затормозить» первый этап пропитки волокна, не допустив преждевременного отверждения связующего, чтобы обеспечить химическую реакцию функциональных групп волокна и молекулярных цепей эпоксидной смолы, циклокарбонатного модификатора и отвердителя.

Скорости реакции эпоксидных и циклокарбонатных групп с полиаминами сопоставимы: какая из реакций будет преимущественно проходить во время отверждения эпоксиаминной системы в присутствии арамидного наполнителя, может зависеть от вида и количества активного разбавителя.

Проверить влияние химического строения волокна на процесс отверждения эпоксиуретанового связующего возможно несколькими способами:

- сопоставлением результатов определения параметров отверждения связующих в свободном состоянии и в составе препрегов на основе волокна, в том числе методами ТГ-ДСК и экстракции с помощью метода Сокслета;
- микроструктурным анализом расслоенных композитных образцов - характерной особенностью разрушения прочного адгезионного соединения является наличие дефибриллизации волокон.

1.5 Влияние дисперсных наполнителей на ударостойкость эпоксипластиков

При введении дисперсного наполнителя в эпоксидную матрицу существуют факторы, негативно влияющие на ударопрочность отвержденной смолы. Во-первых, внесение наполнителя с модулем упругости, отличным от модуля матрицы, приводит к возникновению перенапряжений на границе частица-матрица. Во-вторых, различие между коэффициентом линейно-термического расширения может приводить к появлению термоусадочных напряжений, ослабляющих материал. Неоднородность дисперсной фазы и неравномерность ее распределения в дисперсионной среде могут не позволить в полной мере реализовать в композитном материале весь упруго-прочностной потенциал из-за расслоений и других нарушений сплошности.

В работе авторов [105] приведен анализ образования трещины в эпоксидной матрице, наполненной частицами каучука. Поведение при разрушении может включать несколько механизмов, каждый из которых вносит вклад в общую вязкость разрушения материала. На рисунке 2 схематично представлен механизм разрушения матрицы.

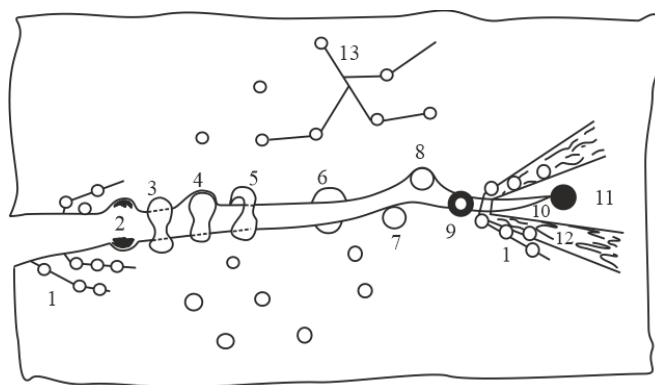


Рисунок 2 – Механизмы упрочнения эпоксидной матрицы частицами: 1 - образование полос сдвига; 2 - разрушение частиц; 3 - растяжение частиц; 4 - отслоение частиц; 5 – отслоение с растяжением; 6 - разрушение между частицами; 7 - раздвижение частиц; 8 - отклонение трещины от частиц; 9 - кавитированные частицы; 10 - «притупление» трещины; 11 - торможение трещины частицей; 12 - волосные трещины (крейз); 13 - удаленный крейз

Обычно армирующие наполнители распределяются в композитном материале в виде обособленных частей отдельной фазы, не образуя со связующим однородного материала. Содержание дисперсных наполнителей изменяется в интервале от нескольких процентов до 70–80%. При более высоких концентрациях наполнителя его частицы начинают контактировать между собой, что приводит к скачкообразному изменению свойств композита [106].

Механизм усиления реактопластов дисперсными наполнителями, предложенный в работе [107], предполагает связь усиливающего действия наполнителя с их влиянием на ориентацию и переходом полимера в тонкие пленки на поверхности. Таким образом, наполненные пластики рассматриваются как слоистые структуры, состоящие из непрерывной фазы – полимера, ориентированного на поверхности частиц наполнителя, и частиц наполнителя. Усиливающее действие связано с изменением напряжений в вершинах трещин, с релаксацией напряжений и перераспределением их на большее число центров микротрещин.

Дискретные наполнители можно разделить на несколько групп по форме, размеру и структуре. К активным наполнителям относят: сажи (углеродные), аморфную двуокись кремния и некоторые сорта силикатов кальция, алюминия, циркония, оксиды железа, алюминия, титана и др. Неактивными наполнителями являются: природный мел, каолин, тальк, слюда, асбест [106]. Размер частиц дисперсного наполнителя изменяется от 2 до 300 мкм, но обычно не превышает 40 мкм. Для нанокомпозитов используются частицы размером менее 1 мкм.

В отличие от инертных наполнителей, которые не оказывают влияния на свойства матрицы и вводятся в ее состав для удешевления композиции, активные наполнители могут существенно изменить свойства композита [107-109]. Активность наполнителя может быть повышена модифицированием его поверхности. Например, для улучшения реологических свойств и смачивания поверхность мела обрабатывают стеариновой кислотой, что способствует лучшему распределению частиц в матрице [110].

Из активных минеральных наполнителей, применяемых для повышения

механических свойств, в первую очередь можно отметить кварц, используемый в разных модификациях (кварцевая мука, аэросил, плавленый кварц, микрокристаллический кварц и осажденный диоксид кремния). Вместе с уменьшением усадки все кварцевые наполнители способствуют повышению прочности и широко применяются для наполнения термопластов и реактопластов [111]. Полевой шпат обеспечивает низкую вязкость наполненных композиций даже при высоких степенях наполнения. При наполнении ими полярных полимеров, таких как полиамиды и полиуретаны, отмечается повышение жесткости, прочности при изгибе и теплостойкости [112].

Известно, что повышению ударостойкости эпоксидных смол способствует введение некоторых минеральных порошков – слюды и волластонита. При этом увеличение содержания наполнителя обычно увеличивает вязкость и усложняет обработку. Исследование прочности сцепления эпоксиднодиановой смолы с частицами шунгита показало рост прочности сцепления смолы с волокном до 20%. Частицы шунгита представляли собой пористые сферы со средним диаметром 4 мкм. Авторы [113] объясняют изменение адгезионной прочности при наполнении изменением структуры приповерхностных слоев – тех слоев, в которых формируются трещины и происходит разрушение. Встречая на своем пути частицу наполнителя, трещина изменяет путь, огибая это препятствие, ветвится, при этом происходит замедление процесса разрушения и рост адгезионной прочности.

Рядом авторов подтверждается способность органоимодифицированного монтмориллонита, введенного в эпоксидную смолу в количестве 2%, увеличивать адгезионные свойства композиции на 40-65% [114]. Связующие с добавлением порошка карбоната кальция показали более высокую прочность на сжатие по сравнению с немодифицированным связующим [115].

Удельный вес при введении наполнителей, как правило, увеличивается, хотя некоторые наполнители, такие как стеклосферы, образуют с эпоксидным связующим материал со значительно сниженной плотностью. [116, 117]. Микросферы, представляющие собой полые шарообразные частицы из натрий-

боросиликатного стекла размером от 10 до 2000 мкм и толщиной стенки от 2 до 10 мкм, вводят в основном для повышения вязкости состава. Однако применение микросфер совместно с другими наполнителями может повлиять на ударопрочность композита. Так, введение полых стеклянных микросфер и порошка двуокиси титана в количестве 25 м.ч. позволило увеличить ударную вязкость эпоксидного связующего в среднем в 1,4 раза.

Металлические порошки мало влияют на прочность матрицы, но позволяют изменять теплоемкость, а также придавать материалам защиту от электронного излучения [108]. В качестве металлических дисперсных наполнителей чаще всего используют медь, алюминий, железо, олово, серебро, свинец, цинк. Известно армирование эпоксидной матрицы нанопорошком оксида вольфрама, что позволяет увеличить износостойкость композиции.

Для расширения свойств наполнителей возможна их модификация с помощью нанесения поверхностного слоя, а также одновременное использование нескольких видов частиц с получением гибридного наполнителя в составе одной композиции [77].

Об использовании термопластичных наполнителей, таких как порошки полиэтилена, полипропилена, полисульфона, упоминается в основном только при разработке модифицированных противоударных покрытий. В этом случае используется одно из главных достоинств термопластов – высокая вязкость разрушения [118]. Был исследован потенциал оксоразлагаемых пленок полиэтилена в качестве термопластичного наполнителя для улучшения свойств при разрушении эпоксидной смолы. Смешивание эпоксидной смолы с частицами полиэтилена привело к увеличению ударной вязкости на 21% [119].

Отмечается, что порошкообразные полимеры, такие как поливинилхлорид, полиэтилен, полиформальдегид, политетрафторэтилен и др., могут применяться в качестве дисперсных наполнителей для повышения химической стойкости и износостойкости. Причем эффективность от их введения повышается, если в процессе формообразования они не плавятся, а сохраняются в виде самостоятельной фазы [77]. Сверхтонкие полимерные порошки фирмы TWO H

Chem (Корея) изготовлены из полиэтилена, полипропилена, сложного полиэфира, полистирола и обеспечивают разнообразные реологические характеристики в зависимости от материала, размера и формы частиц. Данные ультратонкие полимерные порошки используют в качестве специальной порошковой добавки красок и покрытий для повышения ударостойкости [104].

Различные включения в матрице, отличающиеся от нее по податливости, в том числе частицы наполнителя, являются концентраторами напряжения и должны снижать ударную вязкость. Однако частицы с большей пластичностью, чем матрица, например, порошки термопластичных полимеров, должны повышать ударную вязкость эпоксидного полимера [72].

Требования к дисперсным наполнителям в основном зависят от назначения. Общие требования: неизменность характеристик при хранении и переработке, способность совмещаться с полимером [105]. Дискретные наполнители не должны быть склонными к агломерации, должны иметь однородный размер частиц и низкую гигроскопичность [106]. Для обеспечения технологичности при переработке наполнители должны обладать постоянством химического состава, отсутствием посторонних включений и примесей. Влажность наполнителей не должна быть более 0,5 %. Важно, чтобы коэффициенты термического расширения наполнителя и полимера были близки между собой [107, 108].

Наполнители совмещают с полимерами различными способами: смешением на вальцах или в смесителях, пропиткой растворами или расплавами полимеров. Содержание наполнителей в полимерных материалах изменяется в широких пределах; в высоконаполненных композициях оно может даже превышать содержание полимерной матрицы [120].

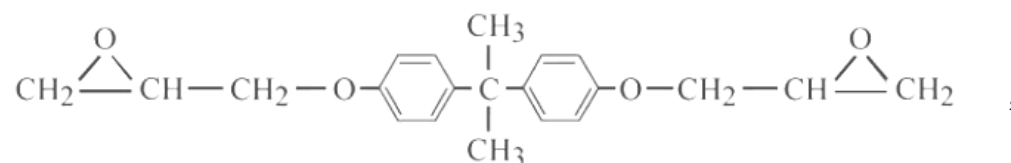
Анализ литературных источников позволяет предположить, что использование порошков термопласта в эпоксидных связующих может способствовать повышению ударостойкости отвержденного органопластика. При этом применение активных разбавителей в модифицированном связующем, в свою очередь, может обеспечить хорошую адгезию как с арамидными волокнами, так и с термопластичными микрогранулами.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Эпоксидиановая смола ЭД-20

В качестве эпоксидного олигомера была выбрана смола ЭД-20 ГОСТ 10587-84 со структурной формулой:



получаемая путем нагревания эпихлоргидрина с бисфенолом А и последующим дегидрохлорированием образующегося дихлоргидрина дифенилолпропана в присутствии щелочи с образованием диглицидилового эфира дифенилпропана.

Свойства эпоксидного олигомера ЭД-20 приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Основные свойства эпоксидианового олигомера ЭД-20

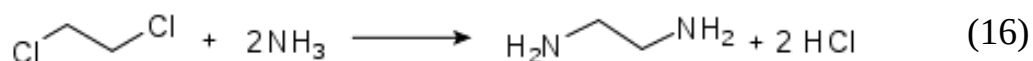
Наименование показателя	Значение
Массовая доля эпоксидных групп, %	20-22
Массовая доля гидроксильных групп, не более %	1,7
Динамическая вязкость (Т= 25 °С), Па·с	18,4
Плотность, г/см ³	1,13
Молекулярная масса М _п	390
Содержание летучих не более, %	1

Смола ЭД-20 (поставщик – АО «Химэкс Лимитед», г. С.-Петербург) представляет собой вязкую прозрачную жидкость светло-жёлтого цвета. Смола хорошо растворяется в кетонах, толуоле, хлорированных углеводородах и других органических растворителях. Достоинство эпоксидной смолы ЭД-20: механическая прочность, химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства в отвержденном виде, малая усадка и высокая адгезия, а также широкая распространенность и доступность в промышленном применении.

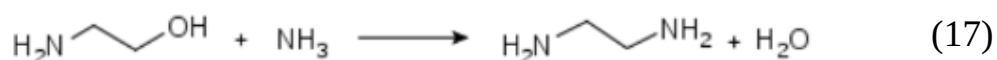
2.1.2 Полиэтиленполиамины и триэтилентетраамин

В качестве отвердителя использовали алифатические амины: полиэтиленполиамины (ПЭПА) - смесь этилендиамина (91–95%) и диэтилентриамины (5–9%), а также триэтилентетраамин (ТЭТА), поставщик – АО «Химэкс Лимитед», г. С.-Петербург.

Этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ получают с помощью реакции взаимодействия аммиака с дихлорэтаном



или с помощью реакции каталитического гидрирования смеси моноэтаноламина с аммиаком при 150-230 °С:



При этом диэтилентриамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ и триэтилентетраамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ образуются как побочные продукты реакции:



ПЭПА и ТЭТА представляют собой маслянистые жидкости от светло-желтого до темно-бурого цвета без механических включений.

Основные свойства отвердителей приведены в таблицах 8 и 9.

Расчет количества отвердителя, вводимого в эпоксидную смолу, производился по формуле [121]:

$$A = \frac{M_o \times K}{M_s \times n}, \quad (18)$$

где A – количество отвердителя на 100 г смолы; M_o – молекулярная масса отвердителя; M_3 – молекулярная масса эпоксигруппы; K – эпоксидное число смолы; n – поправочный коэффициент (количество активных атомов водорода, содержащихся в аминных группах отвердителя).

Таблица 8 – Основные свойства ПЭПА [121]

Характеристика	Значение
Молекулярная масса	230-250
Плотность, г/см ³	0,97-1,05
Температура плавления, °С	277
Массовая доля общего азота, %, не менее	30
Наличие хлор-иона	Отсутствует
Массовая доля минеральных примесей, %, не более	0,2
Массовая доля третичных аминогрупп, %, в пределах	5-9
Массовая доля азота, титруемого кислотой, %, в пределах	19,5 -22,0
Массовая доля воды, %, не более	2
Массовая доля кубового остатка, кипящего выше 200°С, %, в пределах	65-75
Отверждающая способность, ч., не более	1,5

Таблица 9– Основные свойства ТЭТА [121]

Характеристика	Значение
Молекулярная масса	146
Плотность, г/см ³	0,97-0,98
Температура плавления, °С	280-290
Массовая доля воды, %, не более	0,1-0,5

Количество отвердителя ПЭПА и ТЭТА для композиций связующего в зависимости от состава на 100 м.ч. модифицированной смолы ЭД-20 составило от 9 до 15 м.ч.

Сравнительные свойства композиций на основе смолы ЭД-20, ПЭПА и ТЭТА приведены в таблице 10 [121].

Таблица 10 – Свойства композиций на основе смолы ЭД-20

Наименование отвердителя	Время технологической пригодности, мин	σ_p , МПа	ε , %	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	T_c , °С	Прочность адгезии к металлу, МПа
ПЭПА	10-12	50	2,1	72	40	55	5,1
ТЭТА	10-12	60	2,0	77	50	60	6,9

Использование отвердителей ПЭПА и ТЭТА было обусловлено возможностью как «холодного», так и «горячего» отверждения, хорошей прочностью и адгезией к органическим волокнам, а также широкой распространенностью и доступностью в промышленном применении.

Схема реакции полиприсоединения при взаимодействии эпоксидной смолы с аминными отвердителями показана на рисунке 3.

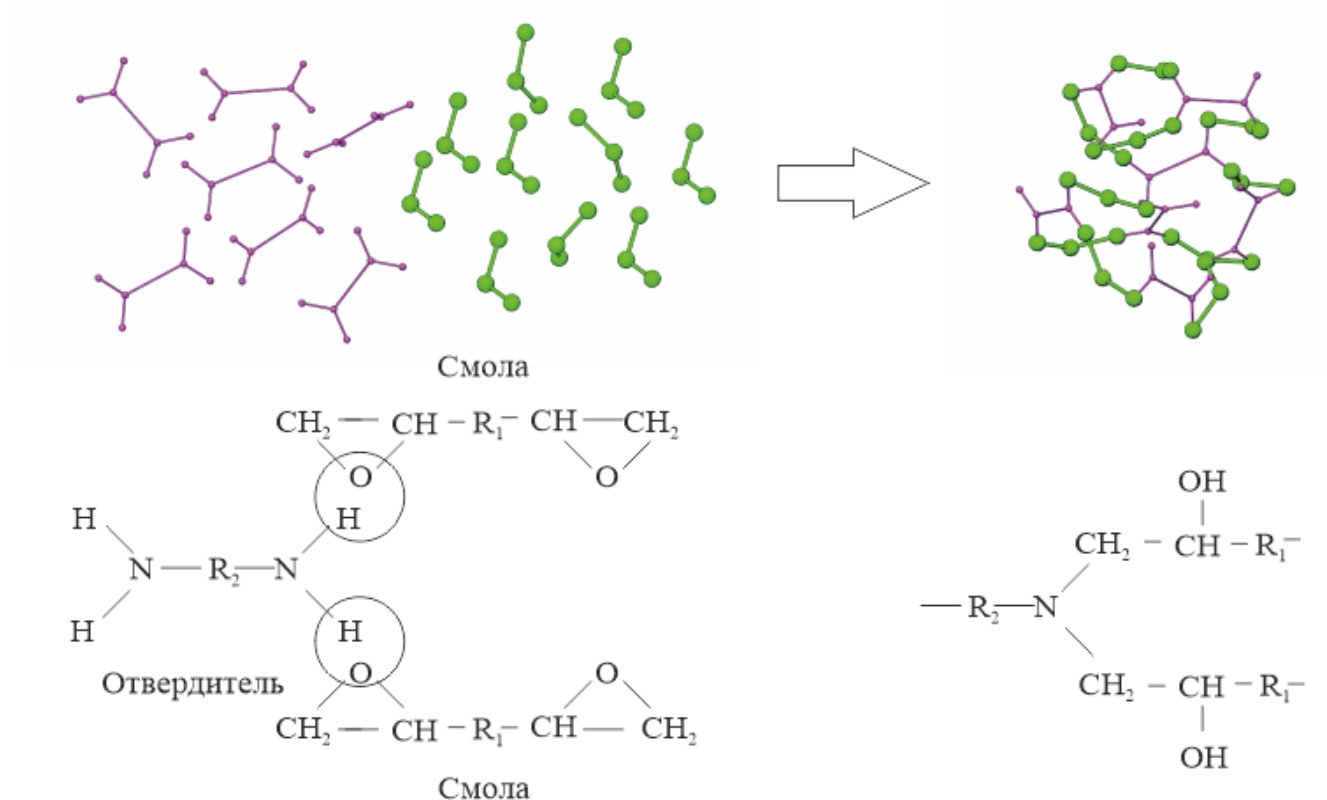


Рисунок 3 – Схема образования полимерной сетки при отверждении эпоксидной смолы аминными отвердителями

$$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{[Bis(oxalylidene) ether derivative]} \longrightarrow \text{Polymer} \quad (19)$$

Таблица 11 – Основные свойства Лапролат 803 [121]

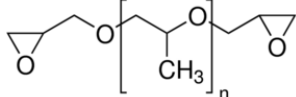
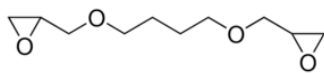
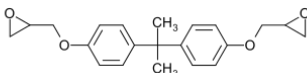
Характеристика	Значение
Молекулярный вес, г / моль	800-2100
Кол-во эпоксидных групп	2,5
Кол-во циклокарбонатных групп	21,0-31,0
Вязкость, Па·с	2,1-5,8
Плотность, г/см ³	3,5–7,5

2.1.4 Лапроксид 702, Лапроксид БД, Лапроксид Э-181

Диглицидиловые эфиры (Лапроксиды) представляют собой побочный продукт промышленной термической обработки масел и растительных жиров. Это олигомеры с двумя эпоксидными концевыми группами. Лапроксиды представляют собой низковязкие прозрачные жидкости. Лапроксид 702, Лапроксид БД и Лапроксид Э-181 снижают вязкость и повышают смачиваемость эпоксидными композициями арамидных волокон благодаря хорошей совместимости и быстрой интеркаляции при механическом смешивании.

В таблице 12 приведены основные свойства Лапроксидов 702, БД и Э-181.

Таблица 12 – Основные свойства Лапроксид 702, Лапроксид БД, Лапроксид Э-181

Наименование	Структурная формула	Молекулярный вес, г/моль	Кол-во эпоксидных групп	Вязкость, $\times 10^{-3}$, Па·с	Плотность, г/см ³
Лапроксид 702	Диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола 	380	7,5-10,5	70-120	1,14
Лапроксид БД	Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола C ₁₀ H ₁₈ O ₄ 	202	28,0-33,0	10-30	1,04
Лапроксид Э-181	Диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина 	260	>25,0	60-80	1,10

Для оценки свойств эпоксидных композиций использовали составы с 5, 10 и 15 массовыми частями Лапроксидов.

2.1.5 Микрогранулы полиэтилена высокой плотности

В работе в качестве компенсатора сжимающих нагрузок были выбраны микрогранулы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) производства ООО «Полимер Корпорейшн» (г. Казань). Порошок полиэтилена представляет собой окрашенные в синий цвет микрогранулы различной формы из ПЭВП (рисунок 4).

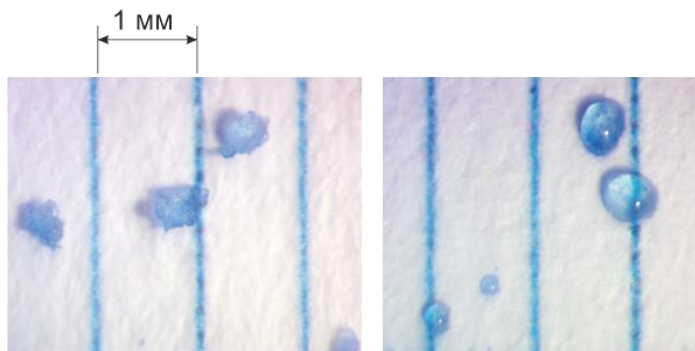


Рисунок 4 – Микрогранулы из ПЭВП (слева - без нагрева, справа - после нагрева при 120 °С)

Плотность материала микрогранул составляет $0,958 \text{ г/см}^3$, температура плавления - $132 \text{ }^{\circ}\text{C}$, средний размер частиц - $0,3 \text{ мм}$.

Разработано несколько способов приготовления порошка полиэтилена, например, помол в струе жидкого азота. Еще один способ – растворение полиэтилена в разогретых ароматических углеводородах (например, в бензоле и ксилоле) с последующим осаждением, обычно этиловым спиртом, при энергичном одновременном размешивании мешалкой (3000 об/мин).

В зависимости от скорости добавления осадителя, концентрации раствора, скорости размешивания и температуры происходит осаждение порошка различной дисперсности. После отжима на центрифуге от растворителя порошок подвергается промывкам и сушится тонким слоем при $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$. Описанный способ довольно сложен, но обеспечивает получение порошков необходимой дисперсности [122].

2.1.6 Арамидное волокно Русар-С и арамидная ткань

Арамидное волокно Русар-С (полипарафениленбензимидазол-терефталамид) является жесткоцепным полимером с нерегулярной химической структурой. Получение волокна Русар-С происходит в следующей последовательности: получение мономеров - реакция поликонденсации - фильтрация - дегазация - прядение с последующей отделкой, сушкой и круткой - термообработка и термовытяжка.

Перед дальнейшей обработкой нить подвергается замасливанию. Формование нити осуществляется из растворов в серной кислоте или в амидных растворителях с добавками диметилацетамида и хлористого лития. Формование ведется по сухо-мокрому методу [123]. Основные характеристики волокна Русар-С приведены в таблице 13 [1, 123].

В качестве армирующего наполнителя использована ткань арт. 86-144 С отв. ТУ 8378-017-00321069-2005 саржевого переплетения. Основные параметры ткани приведены в таблице 14 [1, 123, 124].

Таблица 13 – Основные характеристики волокна Русар-С

Плотность, г/см ³	1,45-1,46
Линейная плотность, текс	58,8
Количество филаментов, шт	200
Модуль упругости, ГПа	140-160
Прочность при растяжении, ГПа	4,5-5,5
Удлинение при разрыве, %	3,0-3,5

Таблица 14 – Свойства ткани арт.86-144 С отв

Поверхностная плотность, кг/м ²	150
Разрывная нагрузка полоски ткани 25x100 мм, кН	
Основа	3,3
Уток	3,1
Удлинение при разрыве, %	4

Внешний вид ткани приведен на рисунке 5.

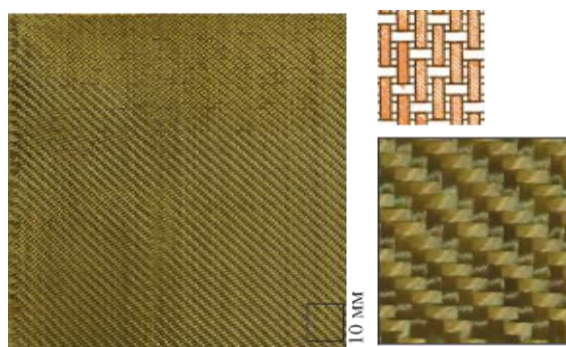


Рисунок 5 – Внешний вид ткани арт. 86-144 отв. саржевого переплетения
Ткань была отварена фабричным способом для удаления замасливателя.

2.2 Методы приготовления композиций и изготовление стандартных образцов

Для исследования влияния свойств компонентов на ударную стойкость органокомпозигов были изготовлены образцы из отвержденного модифицированного эпоксиретанового связующего и образцы органопластика.

Образцы отвержденного связующего для испытаний на изгиб, сжатие и ударную вязкость были изготовлены в виде брусков отливкой приготовленной композиции в металлические заливочные формы с последующей выдержкой в течение 48 часов при температуре 24°C.

Размеры образцов для испытаний на изгиб и ударную вязкость составили (10 x 80 x 4) мм. Размеры образцов на сжатие - (15 x 15 x 10) мм.

Для испытаний методом ТГ-ДСК использовали как неотвержденные композиции, так и порошок, изготовленный из брусков, полученных отливкой приготовленной композиции в заливочные формы с последующим отверждением в течение 48 часов при температуре 24°C.

Образцы органопластика для испытаний на ударную вязкость представляли собой бруски размером (10 x 80 x 4) мм, нарезанные из композитных пластин.

Композитные пластины изготавливали из 12 слоев арамидной ткани, пропитанной исследуемой композицией связующего, с дальнейшим прессованием при давлении 7 атм и температуре 24°C. Время выдержки в прессе составило 48 часов.

Образцы органопластика для испытания на расслоение в условиях растяжения были изготовлены с помощью лабораторного пресса из двух слоев арамидной ткани размером (250 x 250) мм, пропитанных модифицированным связующим, при давлении 7 атм и температуре 24°C. Время выдержки в прессе составило 24 часа. Размер рабочей зоны составил 200 мм. После завершения процесса прессования пластину разрезали на ленточном ноже на полосы шириной 25 мм.

Образцы органопластика для испытания на расслоение в условиях сдвига были изготовлены с помощью лабораторного пресса: четыре слоя ткани размером (25 x 100) мм соединяли с четырьмя слоями ткани размером (25 x 100) мм с нахлестом 25 мм и пропитывали связующим. Прессовали при давлении 7 атм и температуре 24°C. Время выдержки в прессе составило 48 часов.

Образцы для определения усилия вытягивания нити из отвержденного органопластика были изготовлены по специально разработанной методике:

- арамидную нить приклеивали к фрагменту арамидной ткани размером (25 x 200) мм, длина приклеиваемого участка - 30 мм.
- отверждение производили в лабораторном прессе при давлении 2 атм и температуре 24°C, время выдержки в прессе составило 48 часов.

При исследовании поведения предварительно пропитанных компонентами связующего нитей пропитку нитей осуществляли в емкости с жидким компонентом, затем производили отжим через валки отжимного устройства.

Образцы органопластика для испытания на вертикальный удар представляли собой пластины размером (150 x 150) мм, изготовленные в лабораторном прессе при давлении 2 атм и температуре 24°C. Время выдержки в прессе составило 48 часов. Образцы изготавливали на основе четырех деталей из арамидной ткани с нанесенным модифицированным связующим. Связующее наносили шпателем на детали, разложенные на столе.

Образцы органопластика для испытания на ударостойкость и противоосколочную стойкость представляли собой тонкие оболочки, которые изготавливали методом «холодного» контактного формования на основе четырех деталей из арамидной ткани с нанесенным модифицированным связующим. Связующее наносили шпателем на детали, разложенные на столе. Оболочки изготавливали в специальных матрицах при давлении 2 атм, которое осуществляли с помощью эластичного пуансона. Выдержка оболочек в формах под давлением составила 48 часов.

Для оболочек с микрогранулами полиэтилена на арамидную ткань предварительно наносили порошок методом напыления. Далее ткань термообработывали при температуре 120°C, охлаждали при 24 °C и раскраивали на детали. Эпоксидное связующее наносили равномерно шпателем. Образцы с микрогранулами изготавливали по схеме, приведенной на рисунке 6.

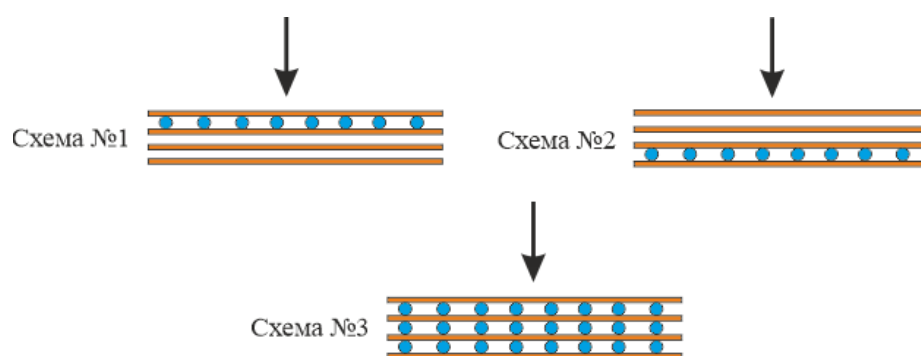


Рисунок 6 – Схема изготовления композитных образцов с микрогранулами

Композицию модифицированного связующего приготавливали следующим образом: в эпоксидную смолу при температуре 24°C добавляли модификатор Лапролат 803, перемешивали в течение двух минут, далее добавляли разбавитель Лапроксид и перемешивали в течение минуты. Перед изготовлением образца добавляли соответствующий отвердитель и перемешивали в течение двух минут.

При изготовлении отливок отвержденного связующего с ПЭВП порошок наполнителя вводили после выдержки связующего в течение времени $0,8t_{гел}$, затем связующее перемешивали и заливали в металлические формы с последующей выдержкой в течение 24 часов при температуре 24°C и 10 мин при температуре 130°C.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Реологические исследования

Процесс отверждения был изучен с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда DV2T со встроенным температурным датчиком (Рисунок 7).



Рисунок 7 – Вискозиметр Брукфильда DV2T

Принцип действия вискозиметра основан на измерении крутящего момента ($M_{кр}$) ротора, создаваемого исследуемым веществом. Изменение $M_{кр}$ определяется датчиком угла вращения по закручиванию измерительной пружины.

Исследуемую эпоксидную композицию смешивали с отвердителем, помещали на рабочую поверхность прибора и фиксировали измерение параметра $M_{кр}$ в изотермическом режиме.

С помощью встроенного программного обеспечения проводился расчет динамической вязкости в зависимости от измеренного крутящего момента M , действующего на жидкость, находящуюся между вращающимися поверхностями:

$$\eta = k \cdot M_{кр},$$

где k – константа прибора.

Так как процесс отверждения эпоксидных связующих в случае применения аминных отвердителей значительно ускоряется, время проведения эксперимента ограничено. Поэтому определение вязкости композиций осуществлялось двумя способами – с ограничением времени до критического значения $t_{кр}$:

$$t_{кр} \approx 0,8t_{гел},$$

где $t_{гел}$ – время гелеобразования и с пониженным на 50% содержанием отвердителя.

2.3.2 Термогравиметрический анализ полимеров

Синхронный термический анализ (СТА) сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии в одном измерении. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это термоаналитический метод, основанный на измерении количества тепла как функции температуры. Основной принцип метода заключается в изменении количества тепла, необходимого образцу для сохранения требуемой температуры во время фазовых переходов. ДСК может использоваться для наблюдения переходов в стеклообразное состояние при изучении отверждения полимеров.

Термогравиметрия (ТГ) – это динамический метод, заключающийся в непрерывном взвешивании образца полимера в зависимости от температуры при постоянной скорости нагревания или при постоянной температуре в зависимости от времени.

ДТА - метод исследования, основанный на нагревании (охлаждении) образца с определённой скоростью и фиксации разницы температур между исследуемым образцом и образцом-эталоном. С помощью ДТА происходит регистрация фазовых превращений в образце.

С помощью СТА проводятся измерения потоков теплоты и измерения массы при полностью идентичных условиях. В работе применяли прибор Netzsch STA 449 F3 Jupiter, показанный на рисунке 8, использующий платиновый тигель с корундовой вставкой.



Рисунок 8 – Прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter

Образец отвержденной композиции массой 40 мг в порошкообразной форме кондиционировали при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(50 \pm 5)\%$ в течение трех часов. Образец нагревался в приборе от 25°C до 500°C со скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха. В ходе эксперимента строились кривые зависимости потери массы образца от температуры.

Температура стеклования ($T_{\text{ст}}$) определялась по выраженной области перегиба с помощью построения касательной к ТГ-кривым. Температура экстремума ($T_{\text{экстр}}$), которая определялась в точке максимального пика на ТГ-кривой, соответствует максимальной скорости протекания реакции и является оптимальной при выборе режима отверждения. Температура 5% потери массы отверждённых образцов связующих ($T_{5\%}$) свидетельствует о термостабильности материала и верхнем пределе температуры использования.

2.3.3 Метод определения степени отверждения экстракцией

Степень отверждения образцов исследуемых связующих была определена экстрагированием в течение 8 часов в ацетоне в аппарате Сокслета (рисунок 9).



Рисунок 9 – Аппарат Сокслета

Масса испытываемой навески составляла 10 г. Навеску взвешивали с точностью до 0,001 г и помещали в фильтровальную бумагу для исключения прохождения через нее частиц порошка. Далее навеску в фильтровальной бумаге размещали в фильтрующем пакете из целлюлозы, предварительно высушенном.

Колбу взвешивали, заполняли растворителем и соединяли с экстрактором Сокслета. Затем колбу нагревали до температуры кипения растворителя. После окончания экстракции растворитель выпаривали из колбы в сушильном шкафу в течение 30 мин.

После охлаждения колбу взвешивали с точностью до 0,001 г.

Степень отверждения вычисляли по формуле:

$$x = 100 - \frac{m_1 * 100}{m}, \quad (20)$$

где m_1 - масса остатка в колбе; m - навеска образца.

2.3.4 Метод определения эффективности капиллярного поднятия

Пропитка арамидных волокон эпоксидным связующим является важным фактором, влияющим на адгезию, а, следовательно, и на ударостойкость органопластика.

С целью оценки влияния вязкости связующего на пропитываемость арамидных нитей, а также определения режима формования, обеспечивающего эффективную пропитку, исследовалась величина капиллярного поднятия связующего по арамидной нити.

Образцы представляли собой фрагмент нити Русар-С линейной плотности 58 текс с прикрепленным на конце грузом (рисунок 10). Другой конец нити был зафиксирован на штативе. Концы нитей с грузами опускались в стакан с композицией связующего, взятого в количестве 20 г.

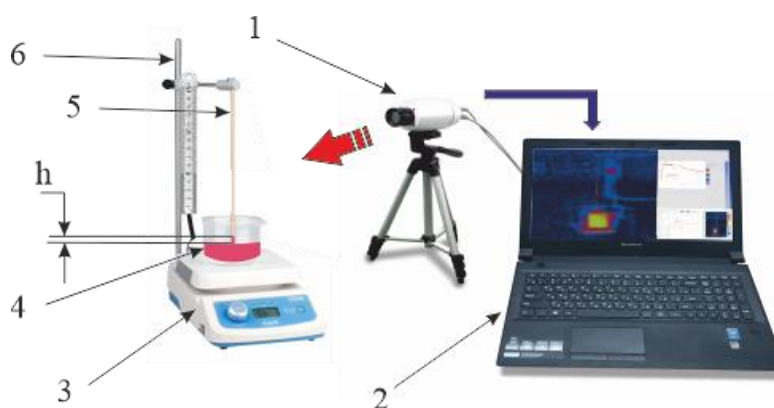


Рисунок 10 – Схема измерения высоты капиллярного поднятия связующего по нити с замером температуры: 1 - тепловизор; 2 - система компьютерной обработки данных; 3 - лабораторная магнитная мешалка с подогревом; 4 - пластмассовый стакан со связующим; 5 - арамидная нить; 6 - штатив

Образец выдерживали при температуре 24°C в течение 24 часов. Замер капиллярного поднятия связующего по нити производили после отверждения металлической линейкой. Для визуального определения высоты капиллярного поднятия в связующее был добавлен красный пигментный порошок в количестве 0,5%.

Метод капиллярного поднятия связующего по нити был совмещен с термическим анализом, осуществляемым с помощью тепловизионной съемки. Был проведен замер температуры образца связующего от момента приготовления композиции до отверждения в течение 240 минут.

2.3.5 Метод проверки пропитки связующим арамидной ткани

Для проверки эффективности пропитки связующим арамидной ткани был произведен замер краевого угла смачивания расчетным методом с помощью измерений геометрических размеров вблизи кромки наплыва связующего (зона I, Рисунок 11) и замер площади пятна пропитки (зона II, Рисунок 11).

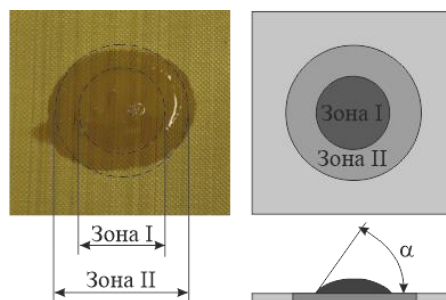


Рисунок 11 – Схема измерения краевого угла смачивания и площади пятна пропитки: зона I - капля связующего; зона II - пятно пропитки; α - краевой угол смачивания

Образец из арамидной ткани размером (100 x 100) мм располагали на металлической подложке. Каплю связующего наносили на ткань с помощью шприца. Краевой угол смачивания определяли по фотографии как:

$$\alpha = \arctg(h/2), \quad (21)$$

где h – высота наплыва связующего на расстоянии 2 мм от кромки наплыва.

Площадь пятна определяли, как: $S = \pi D_{\text{ср}}^2/4$, где $D_{\text{ср}}$ – средний диаметр пятна пропитки. Диаметр пятна определяли с помощью металлической линейки.

2.3.6 Определение ударной вязкости образцов по Шарпи

Ввиду различий в поведении композитных материалов при ударе предусмотрено несколько видов испытаний на ударостойкость. Самые

распространенные методы испытаний: точечный изгиб по Шарпи без надреза и с надрезом образца (ГОСТ 4647-80), двухточечный изгиб по Изоду (ГОСТ 19109-84), удар с растяжением и испытания с падающим грузом [8]. В настоящей работе были проведены исследования ударостойкости при точечном изгибе по Шарпи без надреза. Оборудование для испытания показано на рисунке 12.



Рисунок 12 – Маятниковый копер для испытания на ударную вязкость

Сущность метода заключается в разрушении консольно-закрепленного образца без надреза. Образцы были проверены на качество поверхности, наличие трещин, раковин, вмятин, сколов и других видимых дефектов.

Маятник поднимали и отпускали без рывка. По шкале отсчитывали значение энергии, затраченной на разрушение, и определяли вид разрушения. Ударную вязкость (a , кДж/м²) вычисляли по формуле:

$$a = \frac{A}{B \cdot h}, \quad (22)$$

где a - ударная вязкость, кДж/м², A – работа, затраченная на разрушение образца; B – ширина образца в его середине; h – толщина образца в его середине.

Значения ударной вязкости по Шарпи определяли, как среднее из пяти экспериментов, проведенных для каждого образца.

2.3.7 Метод определения адгезионной прочности микропластика

Схема эксперимента приведена на рисунке 13.

Для измерения адгезионной прочности микропластика было определено усилие выдергивания нити из пленки отвержденного связующего на композитной пластине.

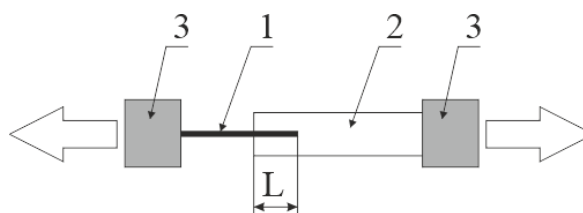


Рисунок 13 – Схема испытания адгезионной прочности микропластика: 1 - арамидная нить; 2 - композитный материал на основе арамидной ткани, пропитанной связующим; 3 - зажим; L - длина приклеенного участка.

Длина приклеенного участка 30 мм была выбрана для обеспечения преобладания адгезионного разрушения над разрушением арамидной нити при растяжении.

2.3.8 Методы определения адгезионной прочности при расслоении

Были проведены два вида испытания на расслоение двухслойных композитных образцов (рисунок 14): расслоение в условиях растяжения по ГОСТ Р 57751-2017 и сдвиг при растяжении по ГОСТ 14759-69.

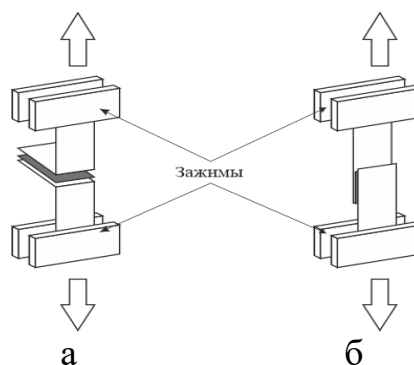


Рисунок 14 – Схема испытания: а - двухслойных образцов на расслоение в условиях растяжения; б - двухслойных образцов на сдвиг при растяжении

Расслоения производили на разрывной универсальной испытательной машине УТС-110МК-2-0У (рисунок 15). Испытания были проведены при скорости воздействия 30 мм/мин.



Рисунок 15 – Универсальная испытательная машина УТС-110МК-2-0У

2.3.9 Метод определения прочности при изгибе и сжатии

Испытания производили на разрывной универсальной испытательной машине УТС-110МК-2-0У по ГОСТ 4648-2014 и ГОСТ 4651-2014. Необходимые характеристики получали на основании кривых зависимостей "прочность-относительная деформация". Под прочностью понимают способность материала оказывать сопротивление сжимающей нагрузке до момента разрушения образца или образования трещин. При испытаниях на изгиб образец устанавливали на двух опорах и оказывали давление в точке, находящейся между этими опорами, при постоянной скорости нагрузки до тех пор, пока образец не ломался. Расчет прочности при изгибе осуществляли по формуле:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (23)$$

где F - прилагаемая нагрузка; L - расстояние между опорами; b - ширина образца; h - толщина образца. Расстояние между опорами L составило 64 мм.

При сжатии образец устанавливали на опоре и оказывали давление в верхней точке при постоянной скорости нагрузки до тех пор, пока образец не сломается. Расчет прочности при сжатии осуществляли по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (24)$$

где F - прилагаемая нагрузка сжатия, A - первоначальная площадь поперечного сечения образца. Скорость нагружения составляла 10 мм/мин.

2.3.10 Метод сканирующей электронной микроскопии

Для исследования морфологии разрушенной поверхности и выявления причин различного поведения материалов при расслоении была использована сканирующая электронная микроскопия образцов. В работе использовали растровый электронный микроскоп JSM-7001F фирмы Jeol (рисунок 16).



Рисунок 16 – Микроскоп JSM-7001F фирмы Jeol

Растровый электронный микроскоп JSM-7001F (РЭМ) является высокоразрешающим электронным микроскопом с катодом Шоттки. Конструкция микроскопа позволяет получать высокое разрешение даже при низких ускоряющих напряжениях. РЭМ снабжен системой «Gentle Beam», которая позволяет уменьшить заряд на непроводящих образцах и изучать их с высоким разрешением.

Основные технические характеристики данного прибора: ускоряющее напряжение от 0,5кВ до 30 кВ; ток пучка до 200 нА при 15 кВ; диапазон увеличений от $\times 10$ до $\times 500\,000$; пространственное разрешение - 1,2 нм при 30 кВ, 3 нм при 1 кВ; максимальный размер образца - диаметр до 200 мм.

2.3.11 Метод испытания композитных оболочек на ударостойкость

Для анализа противоударных свойств композитных оболочек, изготовленных на основе исследуемых материалов, был использован метод испытаний на ударостойкость по ГОСТ Р 52762-2007. Испытания проводили на вертикальном копре (рисунок 17). Производили удар с энергией 50 Дж тупым предметом с последующим анализом видимых повреждений (трещин, расслоений) и замером прогиба внутренней поверхности.



Рисунок 17 – Внешний вид вертикального копра

2.3.12 Испытания композитных оболочек на противоосколочную стойкость

Для анализа противоосколочных свойств разрабатываемого материала в настоящей работе был использован метод испытаний по классу С2 ГОСТ Р 57560-2017. Испытания проводили с помощью баллистического ствола (рисунок 18). Определяли противоосколочную скорость при воздействии осколка – стального шарика массой 1 г.



Рисунок 18 – Внешний вид баллистического ствола

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Модификация эпоксидной смолы ЭД-20

3.1.1 Исследование физико-химических свойств композиций

Для улучшения ударопрочности и адгезионных свойств эпоксидного связующего с одновременным сохранением жесткости композитного материала на его основе был проведен подбор компонентов связующего и изучение характера процесса отверждения, а также возможности взаимодействия связующего с арамидными волокнами благодаря реакционноспособным функциональным группам в поверхностном слое армирующего наполнителя.

Первым этапом исследования при разработке эпоксидных композиций с повышенной ударной стойкостью был подбор компонентов эпоксидной системы на основе смолы ЭД-20 - модификатора, разбавителя и отвердителя, а заключительным этапом - изучение адгезионных свойств композиции с арамидными волокнами.

Для разработки связующих на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с улучшенными адгезионными свойствами в качестве модификатора был выбран олигоэфирциклокарбонат (Лапролат 803), а в качестве активных разбавителей - диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола (Лапроксид 702), диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (Лапроксид БД) и диглицидиловый эфир гомоолигомера эпихлоргидрина (Лапроксид Э-181). Выбор этих диглицидиловых эфиров был обусловлен низкой вязкостью, повышенным содержанием эпоксидных групп, а также доступностью приобретения.

Выбор циклокарбонатного модификатора Лапролат 803 был обусловлен содержащимися в нем функциональными группами $-\text{COOH}$ и $-\text{N(R)}-\text{C(O)O}$, а также возможностью хемосорбции с участием NH -групп волокна [20, 64-67, 104, 130]. Применение в составе композиций диглицидиловых эфиров с эпоксидными группами и циклокарбонатного модификатора, а также технологические возможности переработки связующего для получения ударопрочного

органопластика обусловило использование отвердителей «холодного» отверждения: ПЭПА и ТЭТА.

Степень эффективности и оптимального количества модификаторов оценивалась по их влиянию на химические и физические свойства отвержденного связующего и композитного материала на основе арамидных тканей, а также на адгезионные характеристики: усилие при расслоении и характер разрушения.

Результаты физико-механических исследований отверждённых связующих показали, что при введении в эпоксидную композицию циклокарбонатного модификатора Лапролат 803 прочность при изгибе возрастает незначительно. Однако введение до 10 м.ч. диглицидилового эфира в композицию (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803) увеличивает прочностные свойства при изгибе почти в два раза. В условиях сжатия, наоборот, модификатор Лапролат 803 способствует повышению прочности, а введение диглицидиловых эфиров до 10 м.ч. практически ее не изменяет. Увеличение количества диглицидилового эфира до 15 м.ч. приводит к значительному снижению прочности при сжатии. В композициях с использованием в качестве отвердителя ТЭТА по сравнению с ПЭПА отмечено повышение прочности при сжатии до 6% (Таблица 15).

Таблица 15 – Физико-механические свойства отвержденных связующих

Наименование показателя	ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч.		ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч.		ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид Э-181 10м.ч.	
	ПЭПА 14 м.ч	ТЭТА 9 м.ч	ПЭПА 15 м.ч	ТЭТА 10 м.ч	ПЭПА 15 м.ч	ТЭТА 10 м.ч
Прочность при сжатии, МПа	91	93	110	112	114	115
Прочность при изгибе, МПа	300	318	480	504	470	501
Плотность, кг/м ³	1196	1186	1201	1197	1200	1200

На рисунках 20-25 приведены зависимости разрушающих нагрузок от содержания модификаторов в образцах при изгибе и сжатии.

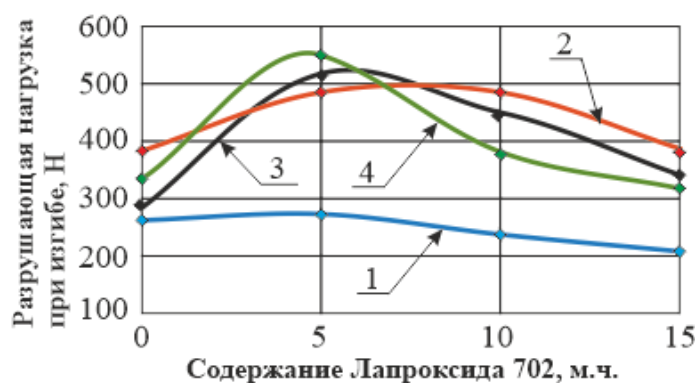


Рисунок 20 – Зависимость разрушающей нагрузки при изгибе образцов (70 м.ч ЭД-20, отвердитель ПЭПА) от содержания Лапроксид 702 и модификатора Лапролат 803 (1- без Лапролата, 2 - 10 м.ч., 3 - 20 м.ч., 4 - 30 м.ч. Лапролата)

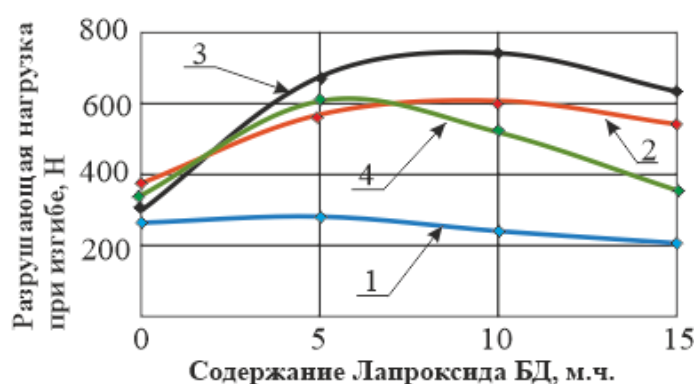


Рисунок 21 – Зависимость разрушающей нагрузки при изгибе образцов (70 м.ч ЭД-20, отвердитель ПЭПА) от содержания диглицидилового эфира Лапроксид БД и модификатора Лапролат 803 (1- без Лапролата, 2 - 10 м.ч., 3 - 20 м.ч., 4 - 30 м.ч. Лапролата)

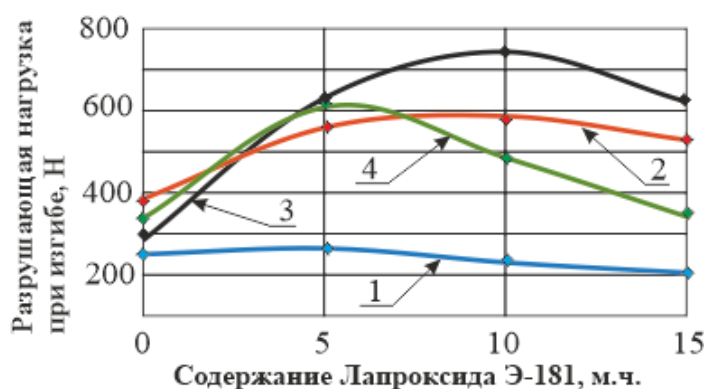


Рисунок 22 – Зависимость разрушающей нагрузки при изгибе образцов (70 м.ч ЭД-20, отвердитель ПЭПА) от содержания диглицидилового эфира Лапроксид Э-181 и модификатора Лапролат 803 (1- без Лапролата, 2 - 10 м.ч., 3 - 20 м.ч., 4 - 30 м.ч. Лапролата 803)

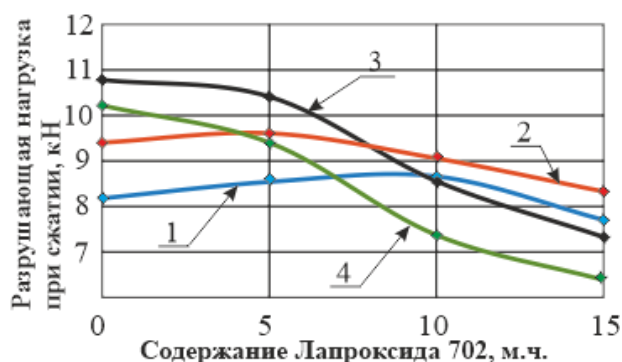


Рисунок 23 – Зависимость разрушающей нагрузки при сжатии отвержденных связующих (70 м.ч ЭД-20, отвердитель ПЭПА) от содержания диглицидилового эфира Лапроксид 702 и модификатора Лапролат 803 (1- без Лапролата, 2 - 10 м.ч., 3 - 20 м.ч., 4 - 30 м.ч. Лапролата 803)

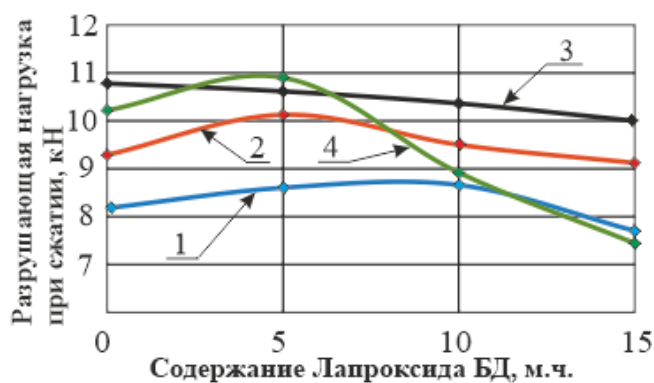


Рисунок 24 – Зависимость разрушающей нагрузки при сжатии отвержденных связующих (70 м.ч ЭД-20, отвердитель ПЭПА) от содержания диглицидилового эфира Лапроксид БД и модификатора Лапролат 803 (1- без Лапролата, 2 - 10 м.ч., 3 - 20 м.ч., 4 - 30 м.ч. Лапролата 803)

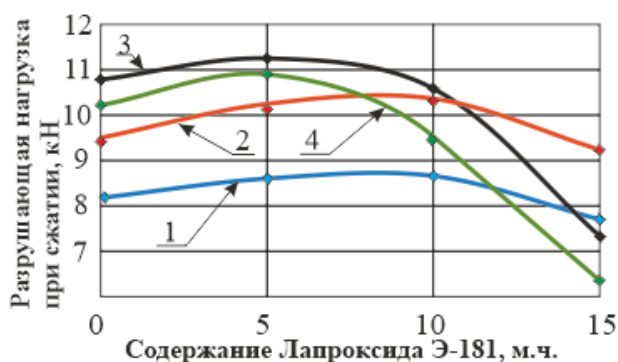


Рисунок 25 – Зависимость разрушающей нагрузки при сжатии отвержденных связующих (70 м.ч ЭД-20, отвердитель ПЭПА) от содержания диглицидилового эфира Лапроксид Э-181 и модификатора Лапролат 803 (1- без Лапролата, 2 - 10 м.ч., 3 - 20 м.ч., 4 - 30 м.ч. Лапролата 803)

На графике зависимости ударной вязкости связующего на основе ЭД-20 от содержания модификаторов (Рисунок 26) видно, что при добавлении диглицидиловых эфиров наблюдается возрастание ударной вязкости с максимальным значением для Лапроксида БД – 10 м.ч.

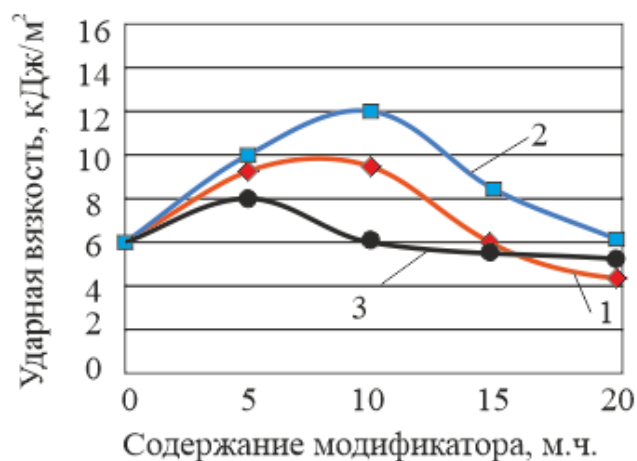


Рисунок 26 – Зависимость ударной вязкости связующего (70 м.ч ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803, отвердитель ПЭПА) от содержания диглицидилового эфира (1- Лапроксид 702, 2 - Лапроксид БД, 3 - Лапроксид Э-181)

Ударная вязкость возрастает в большей степени при введении модификатора Лапролат 803 без введения диглицидилового эфира. Однако, использовать данную композицию практически невозможно из-за повышенной вязкости.

Ударная прочность отвержденных эпоксидных композиций при отсутствии фазового разделения в большой степени зависит от подвижности молекулярных цепей, их эластичности. Из литературных источников известно [68, 112], что полиуретановые и полиэфирные связи обладают большей подвижностью по сравнению с эпоксидными, поэтому введение Лапролата 803 в качестве модификатора приводит к повышению ударной вязкости эпоксидной композиции.

При увеличении количества диглицидилового эфира ударная вязкость падает скорее всего из-за снижения узлов молекулярной сетки, увеличения межузловых расстояний и, как следствие, снижения ударопрочности отвержденной композиции.

Из рисунков 20-26 видно, что зависимости прочности при изгибе и сжатии от количества введенных диглицидиловых эфиров повторяют характерные зависимости ударной вязкости.

На рисунке 27 показан характер разрушения образцов. Из рисунка видно, что при введении Лапролата наблюдается более пластичное разрушение – наблюдаются четко разделенные между собой перистые, расходящиеся из одного центра, полосы разрушения. Введение в композицию диглицидиловых эфиров приводит к более нестабильному распространению трещин, на изломе наблюдаются мелкие фракции «чешуйчатого» вида.

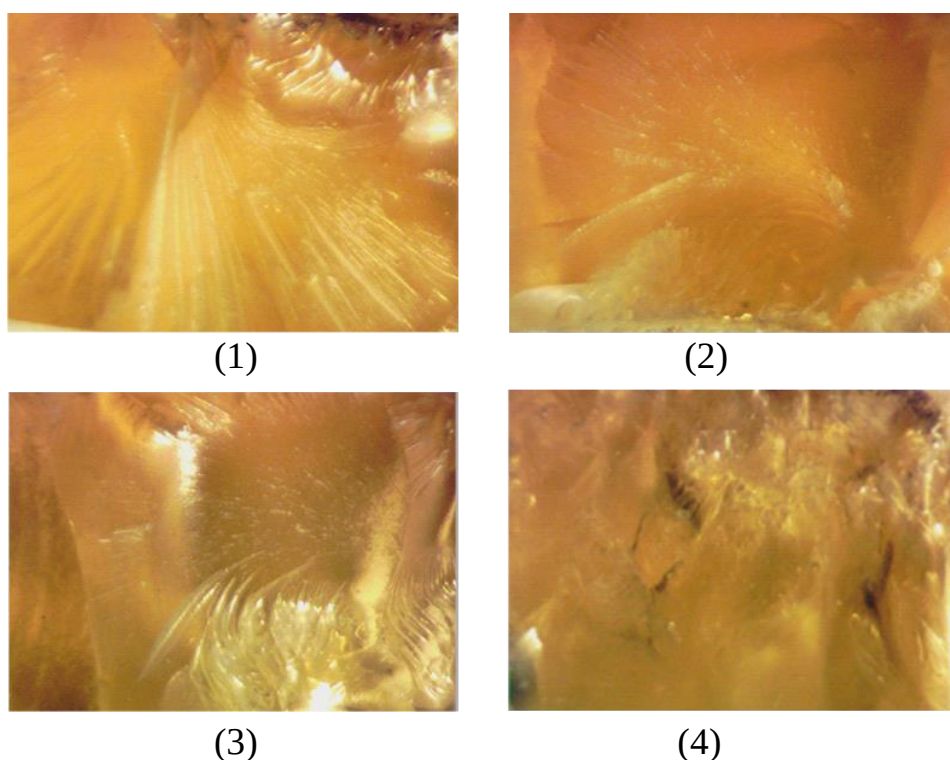


Рисунок 27 – Внешний вид скола разрушенных образцов (1 – ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 10 м.ч., ПЭПА 12 м.ч., без Лапроксида; 2 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 10 м.ч., Лапроксид Э-181 10 м.ч., ПЭПА 13 м.ч.; 3 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., ПЭПА 13 м.ч.; без Лапроксида; 4 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид Э-181 15 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.), x20

Для повышения прочности при сжатии и ударной вязкости в эпоксидную композицию были введены микрогранулы ПЭВП в качестве наполнителя. Высокая вязкость разрушения полиэтиленового полимера позволила скомпенсировать недостаточную прочность при сжатии: введение микрогранул в

количестве до 5 мас.% позволило не только увеличить прочность при сжатии и ударную вязкость, но и несколько повысить прочность при изгибе (Рисунок 28).

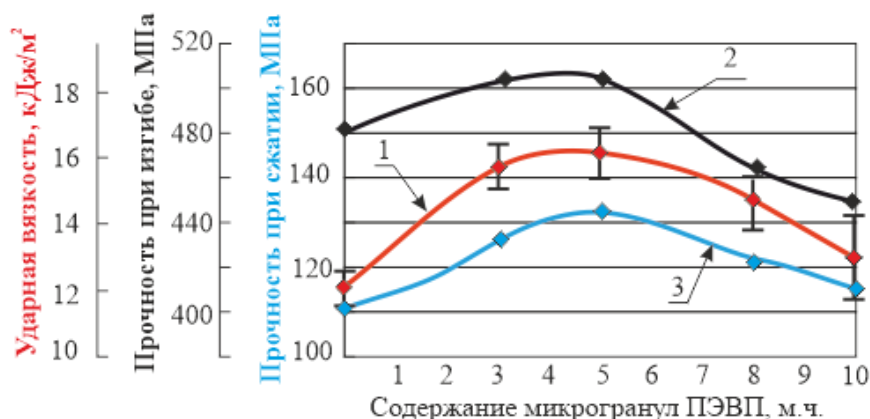


Рисунок 28 – Зависимость ударной вязкости, прочности при изгибе и сжатии образцов на основе смолы ЭД-20 70 м.ч., модифицированной Лапролатом 803 20 м.ч. и Лапроксидом БД 10 м.ч., отвердитель ПЭПА 15 м.ч. от концентрации микрочастиц ПЭВП (1 - ударная вязкость; 2 - прочность при изгибе; 3 - прочность при сжатии)

Испытания при пониженных и повышенных температурах показали незначительное снижение прочности при сжатии при пониженных температурах и рост прочности при сжатии и изгибе при повышенных температурах наполненных ПЭВП связующих. Повышение температуры скорее всего способствует релаксации микронапряжений, возникающих при отверждении эпоксидного связующего вблизи дисперсных частиц. При повышенных температурах частицы наполнителя могут стать фактором торможения трещин в связующем при расслоении.

Лучший комплекс физико-механических показателей был получен для композиции на основе Лапролата 803 (20 м.ч.) и диглицидилового эфира 1,4-бутандиола с содержанием 10 м.ч. Образцы с отвердителем ТЭТА показали прирост прочности при изгибе и ударной вязкости в среднем на 3-5% по сравнению с ПЭПА. Также наблюдалось увеличение прочности при сжатии при использовании ТЭТА почти на 10%, что может быть объяснено повышением плотности сетки отвержденного полимера из-за более регулярного молекулярного

строения триэтилентетраамина. Повышение ударопрочности связующего с введением микрогранул ПЭВП возможно связано с тем, что микрогранулы служат своеобразным демпфером при изгибающих и сжимающих нагрузках.

Методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были определены температуры стеклования (T_g) и другие важные характеристики исследуемых композиций связующего: температуры начала ($T_{нач}$) и конца ($T_{кон}$) процесса полимеризации, температуры экзотермического пика $T_{экз}$, а также значения энергосодержания (Е) (Таблица 16).

Таблица 16 – Температурные характеристики процесса отверждения

Композиция	$T_{нач.}, ^\circ\text{C}$	$T_{экз.}, ^\circ\text{C}$	$T_{кон.}, ^\circ\text{C}$	Е, Дж/г
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20м.ч., Лапроксид 702 10м.ч., ПЭПА15м.ч.	70,7	102,9	137,8	299
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20м.ч., Лапроксид 702 10м.ч., ТЭТА 10 м.ч.	68,6	103,5	141,2	302
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20м.ч., Лапроксид БД 10м.ч., ПЭПА15м.ч.	70,3	102,2	139,7	298
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20м.ч., Лапроксид БД 10м.ч., ТЭТА 10 м.ч.	69,9	100,1	135,5	316

Как видно из таблицы 16, процесс отверждения образцов связующих протекает с близкими по значению параметрами. Температура начала экзотермического пика, связанного с реакцией отверждения для всех образцов $\approx 70^\circ\text{C}$, конца – $137 \pm 2^\circ\text{C}$, температура экстремума находится в диапазоне $100 \div 103^\circ\text{C}$, что соответствует максимальной скорости протекания реакции и является рекомендуемой при выборе режима отверждения. Энергосодержание для образцов на основе отвердителя ПЭПА находится на одном уровне (298-299 Дж/г), для образцов на основе ТЭТА выше на 2-5%. Таким образом, ТГ-ДСК анализ показал возможность установления температурного режима отверждения до 135°C . Исследования показали протекание реакции в одну стадию, а также достаточность расчетного количества отвердителя.

На рисунках 29-31 представлены характерные термограммы отверждения связующих, полученные при ТГ/ДСК анализе. Отсутствие двойных пиков на термограмме ДСК позволяет сделать вывод о преобладании в структуре единой полимерной сетки, состоящей из фрагментов цепей дианового и алифатического олигомеров [86]. Связующее на основе разбавителя Лапроксид БД и отвердителя ПЭПА при отверждении имеет наименьшую площадь экзотермического эффекта, что может свидетельствовать о минимальном термонапряжении композиции и более редком сеточном строении.

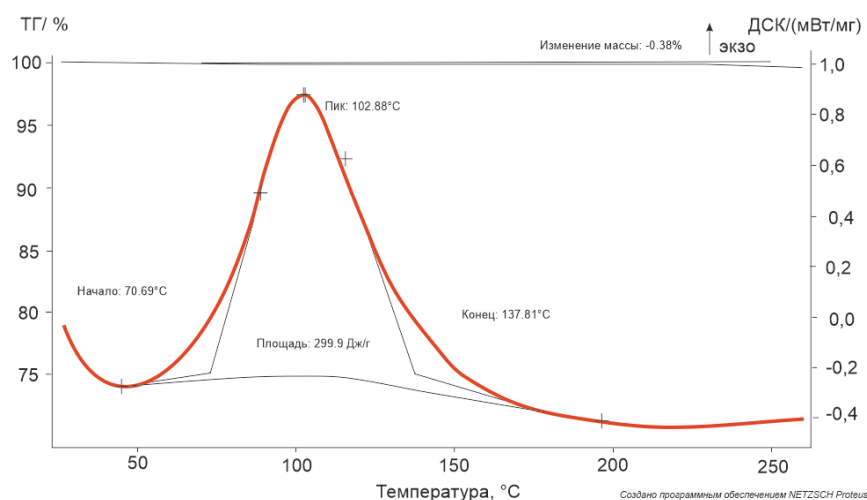


Рисунок 29 – Термограмма отверждения композиции (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.)

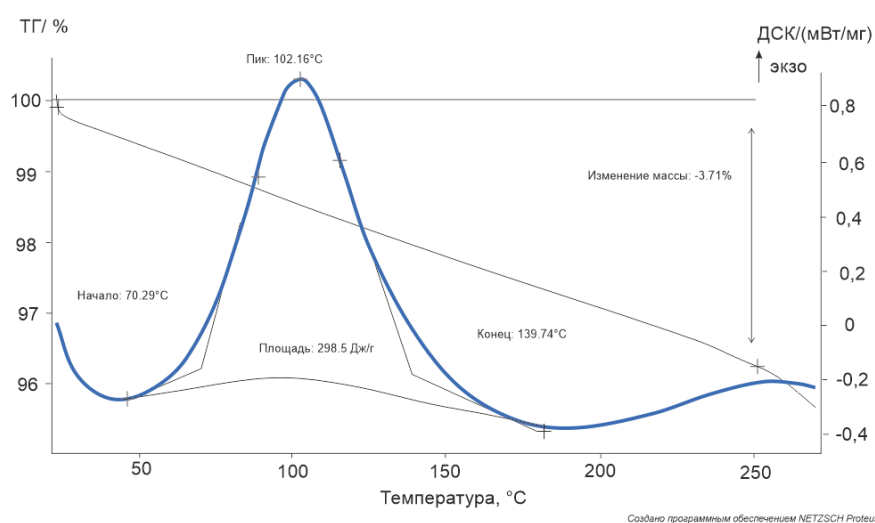


Рисунок 30 – Термограмма отверждения композиции (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.)

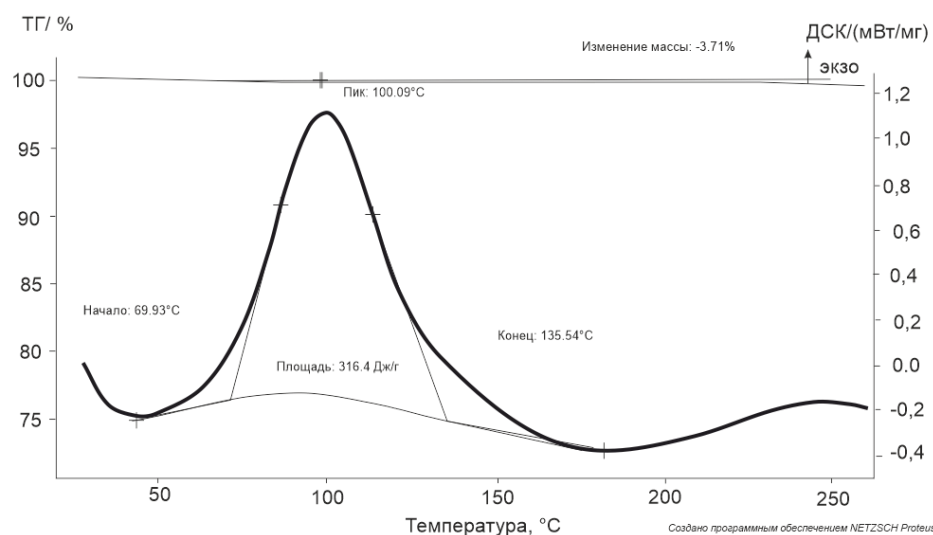


Рисунок 31 — Термограмма отверждения композиции (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.)

Для отвержденных связующих на основе отвердителя ПЭПА T_g одинакова и составляет 55-58°C. У связующих на основе отвердителя ТЭТА температура стеклования составила 60-61°C, что свидетельствует о влиянии химической структуры отвердителя на молекулярную сетку сшитого полимера. Введение разбавителей привело к понижению T_g (без разбавителей 65 °C), причем в меньшей степени эффект проявляется в случае Лапроксидов 702 и Э-181.

Из литературных источников известно, что температура стеклования эпоксидного полимера, полученного отверждением диглицидилового эфира бисфенола А с помощью ТЭТА, растет с увеличением температуры и количества отвердителя (Рисунок 32) [125].

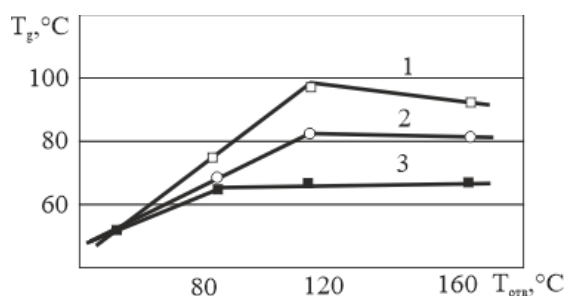


Рисунок 32 — Зависимость температуры стеклования от температуры отверждения диглицидилового эфира бисфенола А триэтилентетрамином (ТЭТА) при разном соотношении аминных и эпоксигрупп: 0,8 (1); 1,0 (2), 1,2 (3) [125]

Таким образом, T_g тесно связана с плотностью молекулярной сетки и максимальна при наибольшей концентрации ее узлов [125]. Высокотемпературная обработка и снижение количества отвердителя (аминных групп) приводит к протеканию вторичных реакций (эпоксидная группа – гидроксил) с образованием дополнительных химических связей.

Существующие методы расчета температуры стеклования основаны на установлении корреляции с химическим строением и определении вклада межмолекулярных взаимодействий. Обычно эти расчеты не учитывают зависимости T_g одновременно от нескольких параметров: от температуры, давления, скорости нагружения, кинетической жесткости цепи и плотности молекулярной сетки. Объясняется это необходимостью упрощения выражения T_g для возможности проведения расчета. Так, в работе [126] приведена зависимость температуры стеклования от числа повторяющихся звеньев между узлами сетки: T_g возрастает при их снижении. Автором предложено обобщённое уравнение для расчета T_g сшитого полимера:

$$T_g = \frac{(\sum_i \Delta V_i)_{п.ф.}}{(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_{л} + (\sum_i K_i \Delta V_i)_y}, \quad (25)$$

где $(\sum_i \Delta V_i)_{п.ф.}$ - Ван-дер-Ваальсовый объем повторяющегося фрагмента сетки;
 $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)_{л}$ - набор инкрементов для линейных цепей, входящих в повторяющийся фрагмент сетки;

$(\sum_i K_i \Delta V_i)_y$ - набор инкрементов для узла сетки.

При этом для сополимеров это уравнение принимает вид [126]:

$$T_g = \left[a_1 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \right)_1 + a_2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \right)_2 + \dots + a_n \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \right)_n \right] \times \\ \times \left[a_1 \frac{(\sum_i \Delta V_i)_1}{T_{g,1}} + a_1 \frac{(\sum_i \Delta V_i)_2}{T_{g,2}} + \dots + a_1 \frac{(\sum_i \Delta V_i)_n}{T_{g,n}} \right]^{-1}, \quad (26)$$

где $T_{g,1}$, $T_{g,2}$, $T_{g,n}$ – температуры стеклования гомополимеров на основе компонентов 1, 2, ... n.

В исследовании [127] представлено несколько упрощенных уравнений для расчета температуры стеклования:

$$\begin{aligned} T_g &= W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} \\ \frac{1}{T_g} &= \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \\ \ln T_g &= \frac{W_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + W_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}}, \end{aligned} \quad (27)$$

где W_i – молекулярный объем i -го компонента; ΔC_{pi} – разница теплоемкости жидкой и гелеобразной структуры i -го компонента.

Отмечен эффект модификатора, когда указанные уравнения «не работают» или из-за сильно различающихся температур стеклования, или вследствие образования супрамолекулярных связей [127]. Так как добавление модификатора увеличивает энтропию смеси S_{mix} (Рисунок 33), автором предложено учитывать конфигурационную энтропию смешения:

$$T_g'' = T_g \exp\left(-\frac{\Delta S_{mix}^c}{\Delta C_p}\right), \quad (28)$$

где T_g'' – температура стеклования полимера с модификатором.

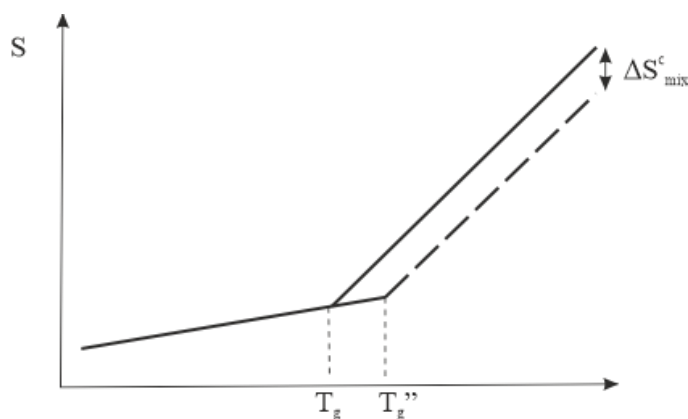


Рисунок 33 – Эффект модификатора (пунктирная линия – полимер с модификатором) [127]

Таким образом, T_g исследуемых эпоксиуретановых связующих находится в прямой зависимости от температуры стеклования каждого из компонентов. Как видно из уравнений (27) большое значение имеет молекулярный объем модификатора.

При использовании в качестве модификатора олигоэфирциклокарбоната (Лапролат 803) молекулы могут образовывать в процессе отверждения полимерную сетку за счет гидроксиуретановых связей, более подвижных по сравнению с аминоксифирными. Образуя такую симультанную сетку с повышенной молекулярной подвижностью, модификатор тем самым может способствовать замедлению процесса отверждения. Кроме того, повышение прочности изгиба при введении Лапролата 803 и отсутствие изменений прочности при сжатии может свидетельствовать как об образовании двух взаимопроникающих полимерных сеток, так и о присутствии молекул олигоэфирциклокарбоната в сетке полимера в качестве инертного модификатора.

Действие диглицидиловых эфиров (Лапроксид 702, Лапроксид БД, Лапроксид Э-181) также приводит к замедлению процесса отверждения. В отличие от действия циклокарбонатного модификатора в этом случае изменение показателей прочности происходит скорее всего из-за увеличения линейных цепей – $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j)$ в уравнении (25), входящих в повторяющийся фрагмент сетки, образованный молекулами смолы ЭД-20 и аминного отвердителя. Прочность при сжатии при увеличении количества диглицидилового эфира снижается, что может свидетельствовать о наличии в молекулярной сетке «дефектных» зон с большим межузловым расстоянием.

Исследования показали, что использование в качестве отвердителя ТЭТА приводит как к повышению температуры экзотермического эффекта реакции отверждения, так и к некоторому повышению температуры стеклования (на 4-9%) при соответствующем сокращении времени отверждения.

На рисунках 34-36 представлены ДСК-кривые отвержденных образцов связующих с выраженной областью перегиба, характерного для температуры стеклования. Сдвиг температуры стеклования в композициях с ТЭТА в сторону более высоких значений температуры отверждения обусловлен, вероятно, образованием более плотной сети связей благодаря более регулярному молекулярному строению отвердителя.

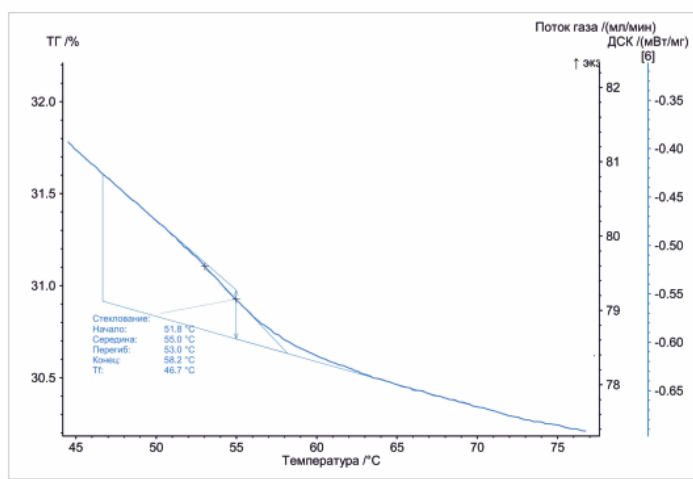


Рисунок 34 – ДСК-кривые для связующего (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.)

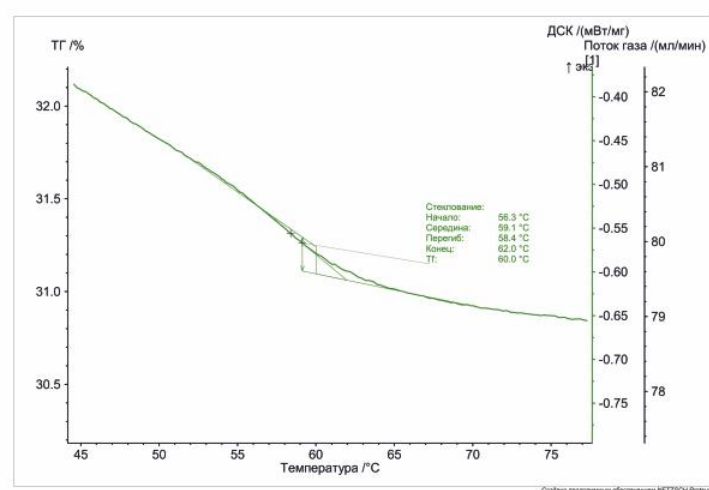


Рисунок 35 – ДСК-кривые для связующего (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.)

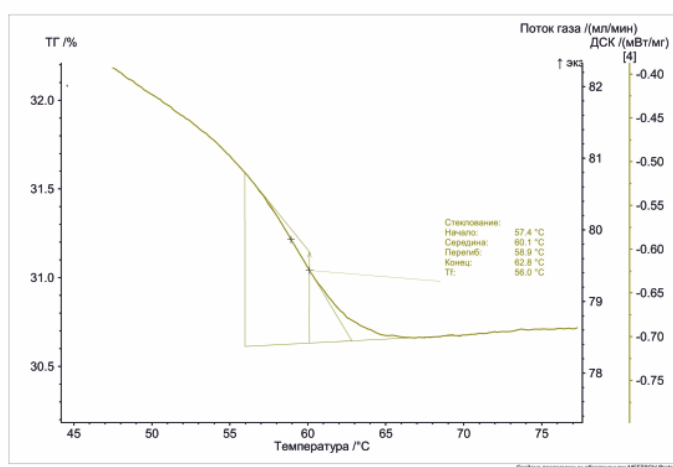


Рисунок 36 – ДСК-кривые для связующего (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.)

Изменения в процессе отверждения полимера исследуемых композиций можно наблюдать на термограммах в температурном диапазоне 60-220°C. Для ТЭТА и ПЭПА в области стеклования эпоксидного связующего наблюдается эндотермические скачкообразные изменения теплового эффекта с началом эффекта около 120°C. Так как площадь экзотермического эффекта прямо пропорциональна количеству недоотвержденного полимера, то можно говорить о практически полном отверждении на уровне 97-98%.

На рисунке 37 представлены ТГ/ДСК-кривые в диапазоне температур 60-220°C, охватывающем начало термодеструкции полимерной матрицы. Из рисунка 37 видно, что термическая стабильность исследуемых модифицированных композиций повышается с введением отвердителя ТЭТА (повышение величины площади под ТГ-графиком). Образец на основе диглицидилового эфира Лапроксид БД и отвердителя ПЭПА (Рисунок 37, кривая 3) имеет наименьшую площадь экзотермического эффекта, при этом прочность при сжатии и изгибе, а также плотность у этого образца выше, чем у остальных. Это может свидетельствовать о более равномерном характере разрушения и более регулярном строении сеточной структуры.

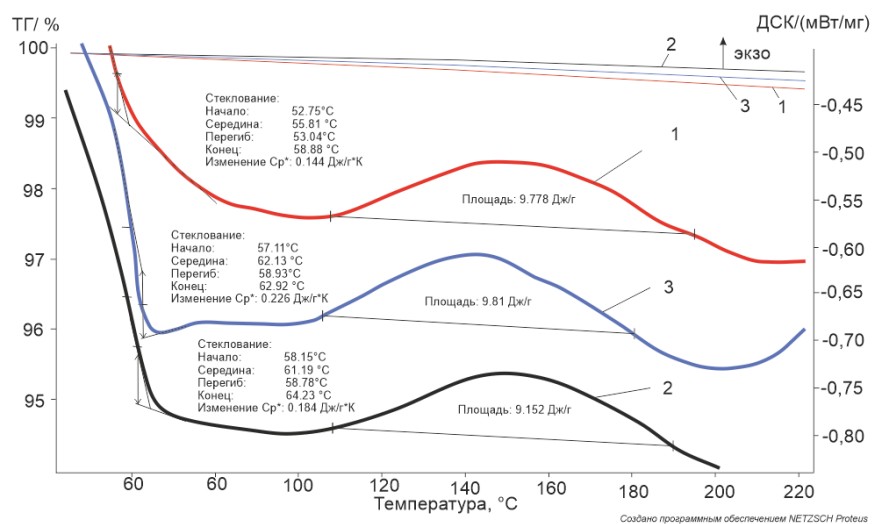


Рисунок 37 – ТГ/ДСК-кривые образцов отвержденных связующих: 1 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.; 2 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.; 3 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.

На последней стадии происходит низкомолекулярная деструкция и быстрое завершение процесса, показанное на рисунках 38-40. Для композиции с Лапроксидом БД и ТЭТА наблюдается более сглаженная картина разрушения (Рисунок 40), что может свидетельствовать о более плотном и регулярном строении сеточной структуры. Более выраженный экзотермический эффект при разрушении композиции с Лапроксидом БД может свидетельствовать о наличии инертного модификатора в сетке полимера.

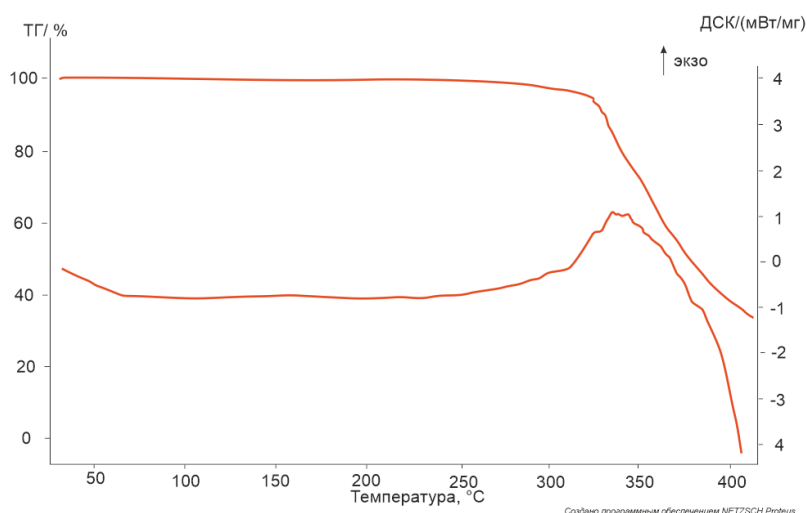


Рисунок 38 – ТГ/ДСК-кривые связующего (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.), температурный диапазон 40-400°C

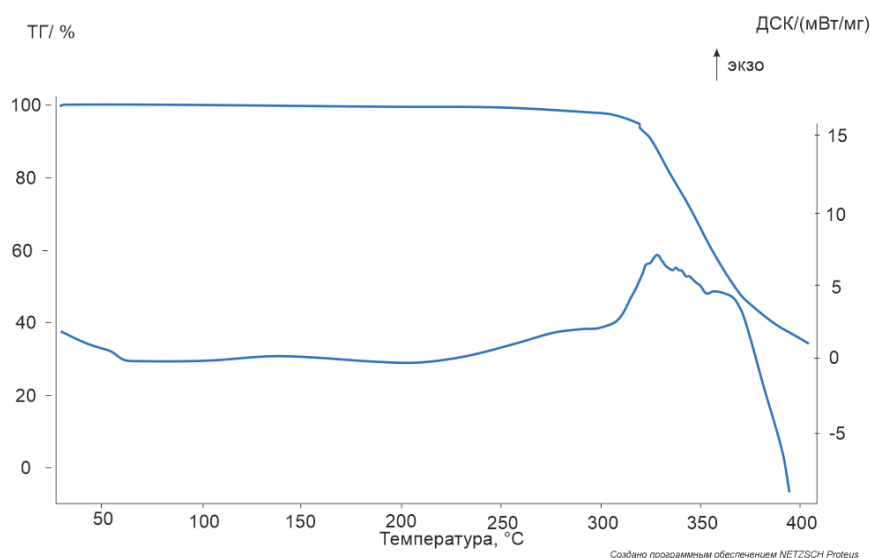


Рисунок 39 – ТГ/ДСК-кривые связующего (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.), температурный диапазон 40-400°C

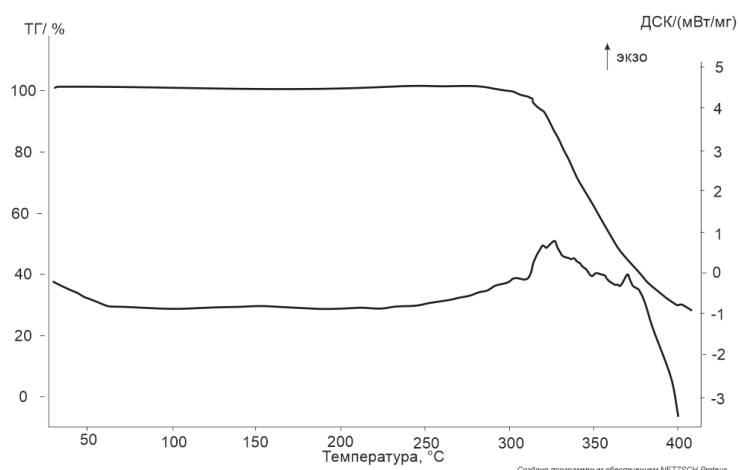


Рисунок 40 – ТГ/ДСК-кривые связующего (ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.), температурный диапазон 40-400°C

Проведенные исследования методами ТГ/ДТА показали (Рисунок 41), что температура 5%-ной потери массы ($T_{5\text{масс.}\%}$) составляет от 315 °C до 324 °C (Таблица 17). Температура $T_{5\text{масс.}\%}$ отверждённых образцов может свидетельствовать о термостабильности материала и верхнем пределе температуры использования. В области T_g потери массы не зафиксировано, что может служить подтверждением выбранного режима отверждения - отверждение в течение 48 часов при температуре 24°C. Снижение параметра $T_{5\text{масс.}\%}$ для Лапроксида БД может свидетельствовать о более редком сеточном строении полимера.

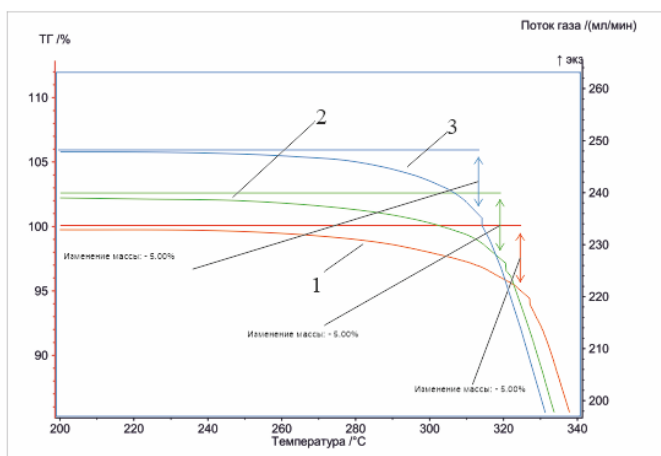


Рисунок 41 – Кривые потери массы образцов связующих: 1 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.; 2 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.; 3 - ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.

Таблица 17 – Температура 5% потери массы

Образец	$T_{5\text{масс.}\%}, ^\circ\text{C}.$
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.	324
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ТЭТА 9 м.ч.	320
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.	319
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.	315

Таким образом, исследования образцов связующего методами ТГ/ДСК и ДТА позволяют предположить, что композиция на основе диглицидилового эфира 1,4-бутандиола с лучшими прочностными характеристиками обладает минимальным термонапряжением сеточного строения. Менее выраженный экзотермический эффект в диапазоне температур 60-220 °С и сглаженная картина разрушения на последней стадии нагрева этой композиции может свидетельствовать о более регулярном строении сшитой структуры. Более выраженный экзотермический эффект при разрушении композиции с Лапроксидом БД при температурах, близких к 300°С, может быть вызван наличием инертного модификатора в сетке полимера. Пониженная прочность при сжатии и снижение параметра $T_{5\text{масс.}\%}$ для композиций с Лапроксидом БД и ПЭПА может быть следствием более редкого сеточного строения полимера.

Анализ уравнений (25-28) подтверждает возможность изменения характера возникающих связей между молекулярными цепями в случае использования компонентов с различной величиной линейных цепей. Однако, сделать заключение о характере образованной сшитой структуры и наличии надмолекулярных образований вследствие взаимопроникновения сеток с помощью ТГ-ДСК и ДТА не представляется возможным. Более полную картину характера получаемых сшитых структур может дать оценка реологических характеристик композиций.

3.1.2 Реологические исследования

Для ряда систем, в том числе для эпоксидиановых олигомеров, изменение вязкости на стадии гелеобразования отражает сложный механизм процесса отверждения. Важность реологических исследований связующего определяется возможностью выявления структурных изменений, которые влияют на прочностные свойства после его отверждения.

Принято считать [128], что на первом этапе стеклования эпоксиретановых композиций преобладают процессы линейного связывания, в дальнейшем происходит образование микрогелевых частиц, в том числе за счет присоединения уретановых фрагментов. На третьем этапе образуется трехмерная структура, пронизывающая весь объем.

Важный показатель возникновения химических связей при отверждении полимера - вязкость связующего - может быть исследована стандартным методом ротационной вискозиметрии только на начальной стадии процесса отверждения, до гелеобразования. На рисунке 42 приведены результаты реологических исследований методом ротационной вискозиметрии.

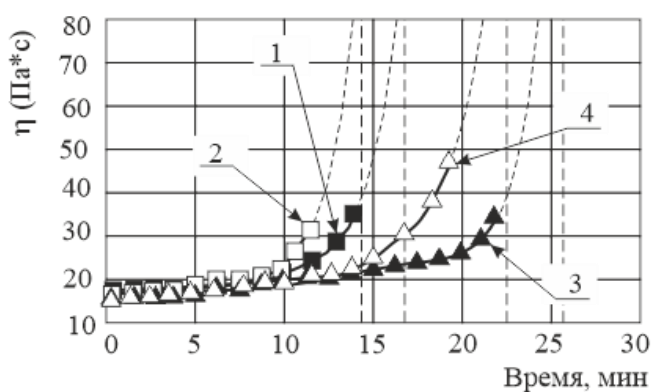


Рисунок 42 – Изменение вязкости η при отверждении эпоксидных композиций на основе ЭД-20 (70 м.ч.) и Лапролат 803 (20 м.ч.): 1 – Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ПЭПА (14 м.ч.); 2 – Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ТЭТА (9 м.ч.); 3 – Лапроксид БД (10 м.ч.) и ПЭПА (15 м.ч.); 4 – Лапроксид БД (10 м.ч.) и ТЭТА (10 м.ч.)

Из рисунка 42 видно, что наибольшей скоростью нарастания вязкости характеризуются композиции, отверждаемые ТЭТА. Это можно объяснить преобладанием в составе отвердителя низкомолекулярных аминов регулярной структуры, которые способствуют более активному протеканию реакции.

Введение диглицидилового эфира Лапроксид БД, напротив, способствует снижению скорости реакции. Время гелеобразования может быть получено с помощью экстраполяции графика зависимости обратной вязкости ($1/\eta$) от времени на ось абсцисс. При этом зависимость вязкости от времени может быть представлена в виде:

$$\eta = \eta_0 \exp(k_{\text{вяз}} t), \quad (29)$$

где η_0 - начальная вязкость; $k_{\text{вяз}}$ - коэффициент нарастания вязкости; t – время.

Коэффициенты зависимости (36), полученные эмпирически с помощью графиков на рисунке 42, приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Коэффициенты экспоненциальной зависимости вязкости

Образец	Коэффициент нарастания вязкости, $k_{\text{вяз}}$, 1/с, $\times 10^{-4}$
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.	12,5
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ТЭТА 9 м.ч.	17,8
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.	9,1
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.	9,5

Зависимость нарастания вязкости достаточно хорошо определяет процесс отверждения, однако неоднозначно характеризует время гелеобразования связующего ($t_{\text{гел}}$), которое соответствует времени достижения максимальной вязкости ($\eta \rightarrow \infty$). Определение $t_{\text{гел}}$ с помощью экстраполяции графиков обратной вязкости ($1/\eta$) показано на рисунке 43.

Известно, что постепенное отверждение эпоксидного олигомера с помощью ступенчатого подъема температуры, позволяет получать плотно сшитые сетчатые структуры с минимальным количеством топологических дефектов [128]. Лапроксид БД, возможно благодаря низкой молекулярной массе полиэфирных цепей, обеспечивает постепенное отверждение полимера.

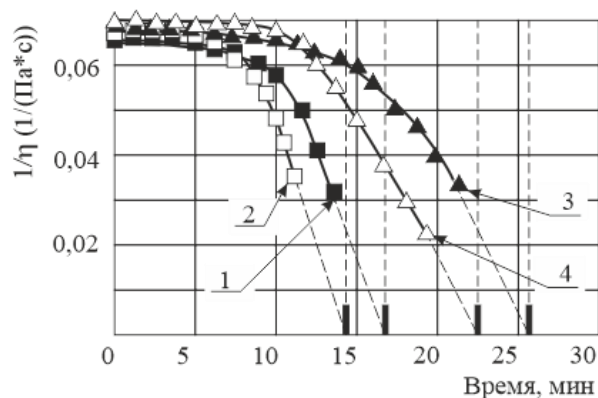


Рисунок 43 – Изменение обратной вязкости $1/\eta$ при отверждении эпоксидных композиций на основе ЭД-20 (70 м.ч.) и Лапролат 803 (20 м.ч.): 1 - Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ПЭПА (14 м.ч.); 2 - Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ТЭТА (9 м.ч.); 3 - Лапроксид БД (10 м.ч.) и ПЭПА (15 м.ч.); 4 - Лапроксид БД (10 м.ч.) и ТЭТА (10 м.ч.)

Так как метод ротационной вискозиметрии не позволяет производить замер вязкости до полного отверждения, особенно при высоких температурах, было исследовано поведение связующего с содержанием отвердителя 50% от расчетного (Рисунок 44). Обнаружено, что время достижения максимального значения вязкости при отверждении связующего с 50% содержанием отвердителя ($t_{\text{отв}}^{50\%}$) соответствует времени отверждения композиции с расчетным количеством отвердителя ($t_{\text{отв}}$):

$$t_{\text{отв}} \approx t_{\text{отв}}^{50\%}.$$

Таким образом, метод ротационной вискозиметрии в случае ускоренного отверждения, например, при высоких температурах может быть использован для оценки времени отверждения при условии 50% содержания отвердителя от расчетного.

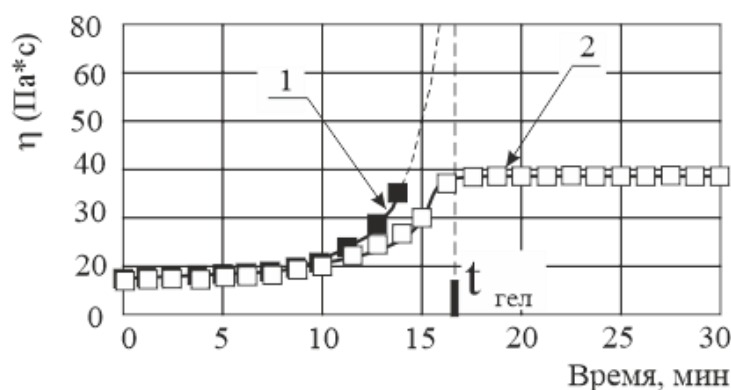


Рисунок 44 – Изменение вязкости η композиции с расчетным содержанием отвердителя (1) и с 50% содержанием отвердителя (2)

При сравнении полученных данных с физико-механическими характеристиками отвержденного связующего замечено, что композиция (70 м.ч. ЭД-20 + 20 м.ч. Лапролат 803 + 10 м.ч. Лапроксид БД + 15 м.ч. ПЭПА), обладающая максимальными прочностными свойствами, отличается характером отверждения от других модификаций.

В таблице 19 приведены обобщенные результаты реологических исследований.

Таблица 19 – Результаты реологических испытаний связующих на основе 70 м.ч. смолы ЭД-20 и 20 м.ч. модификатора Лапролат 803

Диглицидиловый эфир /отвердитель	η_0 , Па*с	η_7 , Па*с	$t_{гел}$, мин
5 м.ч. Лапроксид 702/ 14 м.ч.ПЭПА	15,0	17,0	17,0
5 м.ч. Лапроксид 702/ 9 м.ч. ТЭТА	14,9	18,2	14,0
10 м.ч. Лапроксид БД/ 15 м.ч. ПЭПА	14,7	16,2	26,0
10 м.ч. Лапроксид БД/ 10 м.ч. ТЭТА	14,5	16,5	23,5

η_7 - вязкость через 7 мин (максимальное капиллярное поднятие)

Известно, что аддитивность реологических свойств проявляется лишь при смешивании двух близких по вязкости компонентов. При смешивании смол с большой разностью вязкостей, как правило, суммарная вязкость меньше, чем вычисленная по правилу смешения. Приблизенно вязкость смеси можно рассчитать с помощью обратных величин (текучести) [129]:

$$\frac{1}{\eta_{\text{см}}} = \frac{n_1 \cdot \frac{1}{\eta_1} + n_2 \cdot \frac{1}{\eta_2}}{n_1 + n_2}, \quad (30)$$

где $\eta_{\text{см}}$ - вязкость смеси (связующего); n_i - массовая доля i -компонента связующего; η_i - вязкость i -компонента связующего.

Аррениусом [129] предложено считать аддитивными логарифмы вязкости жидкости, образующей смесь, при этом можно пользоваться для расчета массовыми (весовыми долями) компонентов:

$$\lg \eta_{\text{см}} = n_1 \cdot \lg \eta_1 + n_2 \cdot \lg \eta_2 \quad (31)$$

Обычно расчет вязкости смеси не дает приближения к результатам, полученным эмпирически, поэтому предполагают, что в многокомпонентных системах связующих необходимо учитывать взаимодействие компонентов. Таким образом, для смеси трех и более компонентов уравнение (31) принимает вид:

$$\lg \eta_{\text{см}} = \sum (n_i \cdot \lg \eta_i) + D_{\text{акт}}, \quad (32)$$

где $D_{\text{акт}}$ - коэффициент энергии активации, учитывающий соотношение и взаимодействие компонентов.

Основные данные для расчета (31) и расчет $D_{\text{акт}}$ для исследуемых эпоксиуретановых связующих приведен в таблице 20. Оценить энергию активации можно с помощью соотношения: $D_{\text{акт}}/\lg \eta_{\text{см}}$. Из полученных данных можно сделать вывод, что при введении диглицидилового эфира 1,4-бутандиола с наименьшим молекулярным весом и большим количеством эпоксидных групп молекулярные цепи всех компонентов приобретают большую подвижность и возможность отверждения на более глубоком уровне. Схематично сравнение реологических свойств исследуемых связующих и физико-механических

характеристик (ФМХ) отвержденных образцов связующего приведено на рисунке 45.

Таблица 20 – Расчет коэффициента энергии активации $D_{\text{акт}}$

Диглицидиловый эфир/ отвердитель	Вязкость, Па*с	Вязкость компонентов, Па*с/ массовая доля						$D_{\text{акт}}$	$\frac{D_{\text{акт}}}{\lg \eta_{\text{см}}}$ %
		а	б	в	г	д	е		
Лапроксид 702/ ПЭПА	15,0	20/ 0,7	5,8/ 0,2	0,07/ 0,05	-	0,9/ 0,14	-	0,24	20
Лапроксид 702/ ТЭТА	14,9	20/ 0,7	5,8/ 0,2	0,07/ 0,05	-	-	0,2/ 0,09	0,29	25
Лапроксид БД/ ПЭПА	14,7	20/ 0,7	5,8/ 0,2	-	0,01/ 0,1	0,9/ 0,15	-	0,31	26
Лапроксид БД/ ТЭТА	14,5	20/ 0,7	5,8/ 0,2	-	0,01/ 0,1	-	0,2/ 0,1	0,37	31

Компоненты: а - смола ЭД-20; б - Лапролат 803; в - Лапроксид 702; г - Лапроксид БД; д - ПЭПА; е – ТЭТА

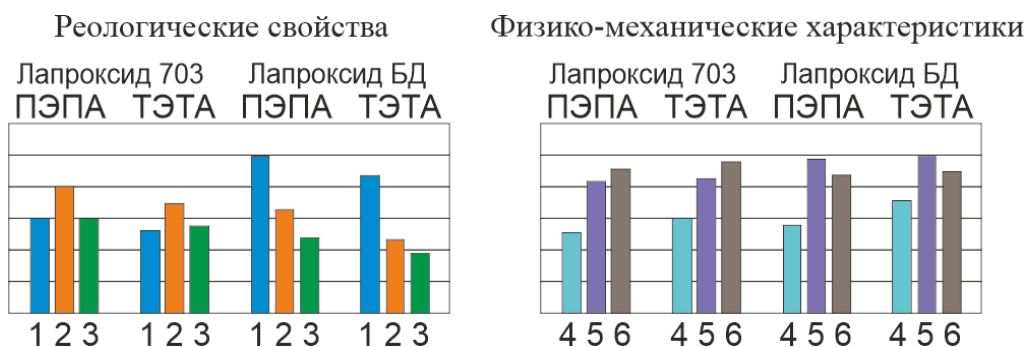


Рисунок 45 – Сравнение полученных данных при определении вязкости с ФМХ для связующих: 1 - время гелеобразования ($t_{\text{гел}}$), 2 - коэффициент нарастания вязкости $k_{\text{вяз}}$; 3 - начальная вязкость η_0 ; 4 - ударная вязкость; 5 - прочность при изгибе; 6 - прочность при сжатии

Таким образом, проведенные исследования по изучению особенностей процесса отверждения и оптимизации состава эпоксиаминных композиций позволяют заключить, что различная скорость нарастания вязкости и плотность образующейся сетчатой структуры влияет на физико-механические свойства

отвержденных материалов. Очевидно, что при введении диглицидилового эфира 1,4-бутандиола с наименьшим молекулярным весом и большим количеством эпоксидных групп молекулярные цепи всех компонентов приобретают большую подвижность, о чем свидетельствует увеличение времени гелеобразования композиций и величина коэффициента энергии активации $D_{\text{акт}}$.

Использование в качестве отвердителя ТЭТА, обладающего более регулярной молекулярной структурой по сравнению с ПЭПА, способствует ускорению процесса отверждения. Это может происходить из-за синергетического эффекта, когда создание регулярной структуры является более термодинамически выгодным.

3.1.3 Гидростатические исследования модифицированного связующего

Для получения прочного адгезионного соединения необходимо не только определение параметров отверждения, но и изучение процесса взаимодействия на границе волокно-связующее. В настоящей работе исследование капиллярного процесса было совмещено с измерением температуры при отверждении композиций.

Установлено, что капиллярное поднятие связующего по арамидной нити прекращается задолго до существенного повышения вязкости связующего в процессе отверждения (Таблица 19, 21). Время капиллярного поднятия ($t_{\text{кл}}$) для всех композиций при начальной температуре 24 °С составляет 7-8 минут от начала пропитки.

Пропитка арамидных тканей каплей связующего также происходит в течение этого промежутка времени. Именно в этот период происходит начальный резкий подъем температуры экзотермического эффекта при отверждении. В дальнейшем рост температуры экзотермического эффекта замедляется, и повышение вязкости связующего происходит практически при одной температуре.

Таблица 21 – Время капиллярного поднятия связующего по нити Русар-С для исходного и модифицированных эпоксиуретановых связующих на основе (ЭД-20 + Лапролат 803)

Композиция	Время капиллярного поднятия связующего $t_{\text{кп}}$ при начальной температуре, мин		
	24°C	36°C	60°C
5 м.ч. Лапроксид 702/ 14 м.ч.ПЭПА	7,0	7,0	5,0
10 м.ч. Лапроксид 702/ 9 м.ч. ТЭТА	7,5	8,0	5,5
5 м.ч. Лапроксид БД/15 м.ч. ПЭПА	8,0	8,0	6,0
10 м.ч. Лапроксид БД/10 м.ч. ТЭТА	8,5	8,0	7,0

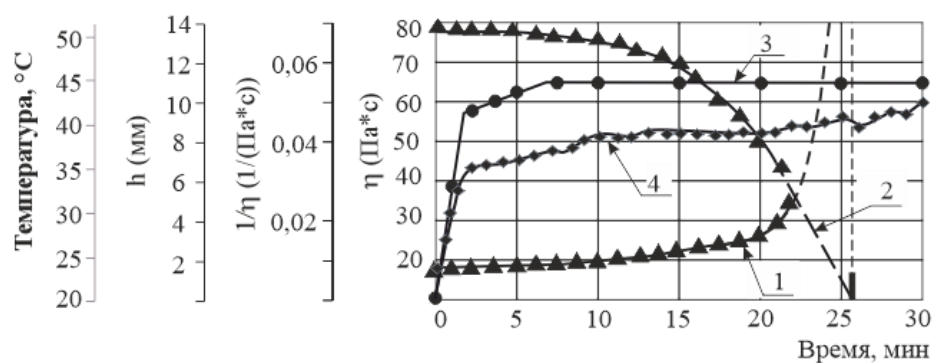


Рисунок 46 – Соотношение исследуемых зависимостей вязкости η (1), обратной вязкости $1/\eta$ (2), капиллярного поднятия h (3) и температуры экзотермического эффекта (4) для композиции (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803, 10 м.ч. Лапроксид БД, 15 м.ч. ПЭПА) от времени при отверждении

Для проверки влияния диглицидиловых эфиров (Лапроксид 702, Лапроксид БД) и отвердителей ПЭПА и ТЭТА на механизм отверждения образцов связующего на основе ЭД-20 и Лапролат 803 была измерена температура экзотермического эффекта при отверждении композиций. Очевидно, что время наиболее активного роста химических связей $t_{\text{акт}}$ соответствует максимуму на температурной кривой. Отмечено, что применение диглицидилового эфира Лапроксида БД почти не оказывает влияние на экзотермический эффект при отверждении и одновременно со снижением вязкости способствует увеличению времени отверждения (Рисунок 47).

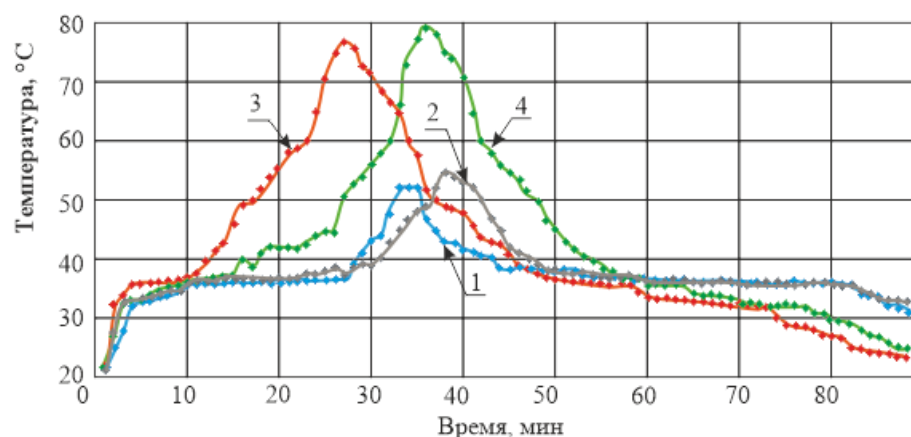


Рисунок 47 – Температура связующего на основе ЭД-20 (70 м.ч.) и Лапролат 803 (20 м.ч.) при отверждении: 1 - Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ПЭПА (14 м.ч.); 2 - Лапроксид БД (10 м.ч.) и ПЭПА (15 м.ч.); 3 - Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ТЭТА (9 м.ч.); 4 - Лапроксид БД (10 м.ч.) и ТЭТА (10 м.ч.)

Использование отвердителя ТЭТА заметно повышает температуру экзотермического эффекта при отверждении композиции и приводит к уменьшению времени отверждения. Причем и Лапроксид БД, и отвердитель ТЭТА способствуют более активному росту химических связей на первом этапе отверждения (Рисунок 48). Для проверки влияния температуры экзотермического эффекта первого этапа отверждения на последующий процесс было поведено отверждение композиции (ЭД-20, Лапролат 803, Лапроксид БД и ПЭПА) при различных начальных температурах отверждения.

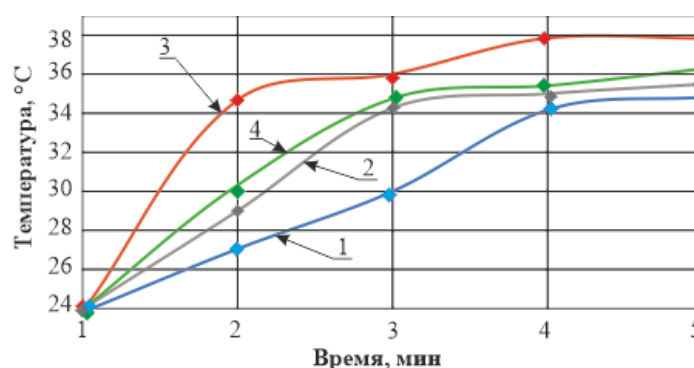


Рисунок 48 – Температура отверждающихся образцов связующего на основе ЭД-20 (70 м.ч.) и Лапролат 803 (20 м.ч.) в зоне активного роста химических связей: 1 - Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ПЭПА (14 м.ч.); 2 - Лапроксид БД (10 м.ч.) и ПЭПА (15 м.ч.); 3 - Лапроксид 702 (5 м.ч.) и ТЭТА (9 м.ч.); 4 - Лапроксид БД (10 м.ч.) и ТЭТА (10 м.ч.)

Для проверки влияния модифицированного связующего на скорость капиллярного поднятия были построены графики зависимости высоты поднятия связующего по арамидному волокну Русар-С от времени, показанные на рисунке 49. Для проверки влияния свойств арамидной нити (количество элементарных волокон, крутка) на капиллярное поднятие было испытано два типа нитей.

Замечено, что крутка нити влияет на высоту капиллярного поднятия - чем меньше крутка, тем выше подъем связующего (Таблица 22). Максимальное значение капиллярного поднятия получено для связующих с Лапроксидом БД.

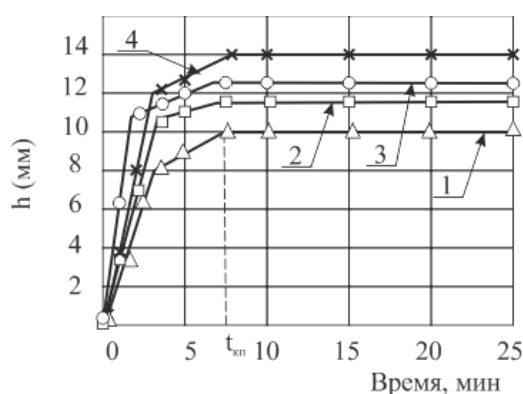


Рисунок 49 – Графики зависимости капиллярного поднятия для связующих на основе 70 м.ч. ЭД-20 и 20 м.ч. Лапролат 803): 1 – 5 м.ч. Лапроксид 702, 14 м.ч. ПЭПА; 2 – 10 м.ч. Лапроксид 702, 9 м.ч. ТЭТА; 3 – 10 м.ч. Лапроксид БД. 15 м.ч. ПЭПА; 4 – 10 м.ч. Лапроксид БД, 10 м.ч. ТЭТА

Таблица 22 – Высота капиллярного поднятия связующего по нити Русар-С

Количество элементарных волокон, ед	Диаметр элементарного волокна, мкм	Кол-во круток, ед./м	Высота капиллярного поднятия по нити, мм			
			ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч.,		ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч.	
			ПЭПА 14 м.ч.	ТЭТА 9 м.ч.	ПЭПА 15 м.ч.	ТЭТА 10 м.ч.
195 (58,8 текс)	17,6	0	10,0	11,5	12,5	14,0
		50	9,1	9,5	10,7	11,2

На рисунке 50 вместе с фотографией схематично показан внешний вид пропитанной связующим нити. Наличие микрокапель связующего на волокнах

арамидной нити свидетельствует о завершении процесса пропитки. Высота капиллярного поднятия связующего по нити h определялась не только по цвету пропитанной нити, но и по ее толщине: исходная «кажущаяся» толщина нити $H_{исх}$ почти в 1,5 раза превышает толщину пропитанной нити $H_{св}$ как для крученых, так и для некрученых нитей.

Высота капиллярного поднятия во всех исследуемых случаях зависит от вязкости связующего. Длительность процесса капиллярного поднятия (7 минут) не превышает границу зоны активного роста химических связей, поэтому рекомендовано проводить переработку связующего в этот период времени.

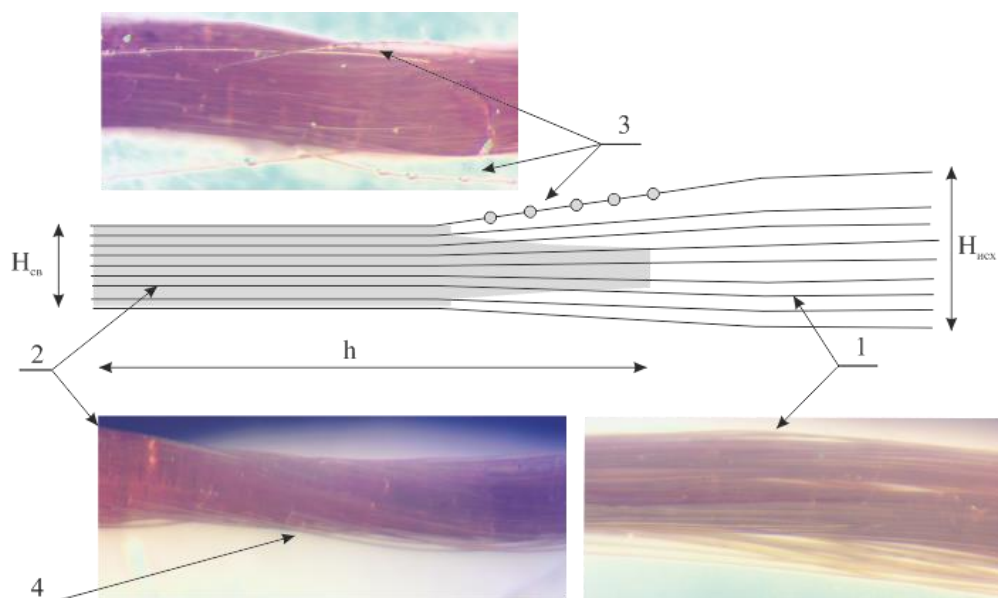


Рисунок 50 – Схема пропитки нити: 1 - непропитанные волокна; 2 - капиллярное поднятие связующего по волокнам; 3 - микрокапли связующего на волокне; 4 - крутка нити; h - высота капиллярного поднятия связующего; $H_{исх}$ - исходная толщина нити; $H_{св}$ - толщина пропитанной нити

Проведенные испытания по определению пятна пропитки и краевого угла смачивания также показали влияние диглицидиловых эфиров на скорость пропитки. Результаты испытаний приведены в таблице 23. Внешний вид образцов при определении характеристик пропитки показан на рисунке 51.

Таблица 23 – Результаты определения характеристик пропитки арамидной ткани арт.86-144 отв.

Композиция	Средний диаметр пятна пропитки (D), мм					Скорость пропитки $V_{пр}$ D_{max}/t_{Dmax} , мм/мин	Краевой угол смачивания $\alpha = \arctg(h/2)$, град
	Время (t), мин						
	0	5	10	15	20		
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.	8	11	15	15	15	1,5	12
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.	8	15	18	18	18	1,8	10

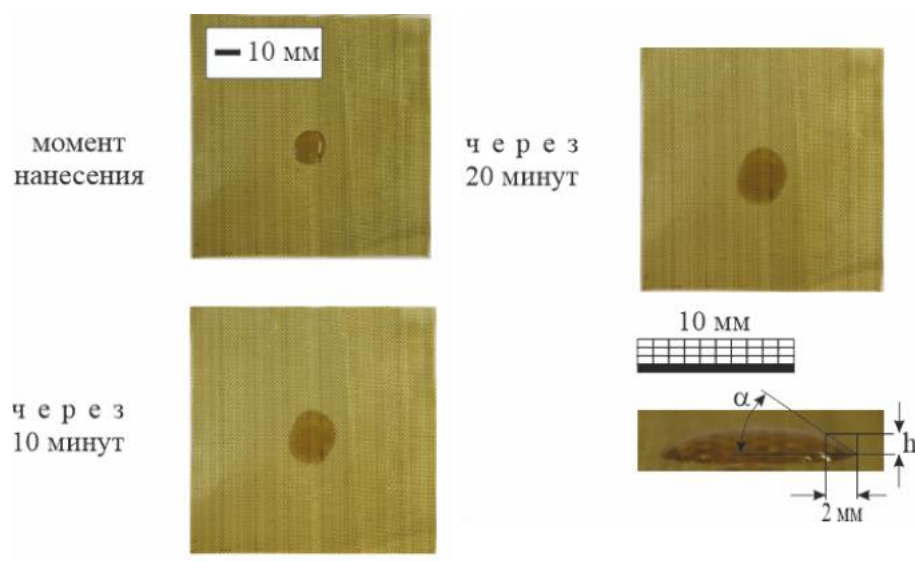


Рисунок 51 – Внешний вид образцов при пропитке связующим

При попадании капли связующего на арамидную ткань одновременно происходят два процесса: растекание связующего по поверхности волокон и впитывание связующего в микропоры волокон. Первоначально пропитка идет на площади, соответствующей площади контакта капли, далее фронт впитывания перемещается со скоростью пропитки $V_{пр}$.

Все образцы имели почти одинаковое время достижения максимального значения размера пятна пропитки (t_{Dmax}) – 10 минут. При пропитке тканей

связующим (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803, 10 м.ч. Лапроксид БД, 15 м.ч. ПЭПА) диаметр пятна наблюдали на 7-17% больше, а краевой угол смачивания на 15-17% меньше, чем у более вязкого связующего (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803, 5 м.ч. Лапроксид БД, 14 м.ч. ПЭПА).

Увеличение капиллярного поднятия и скорости пропитки при использовании диглицидилового эфира 1,4-бутандиола возможно происходит не только из-за его большей молекулярной подвижности, но и благодаря увеличению времени отверждения. Было замечено, что процесс капиллярного поднятия прекращается задолго до существенного изменения вязкости композиции, что может свидетельствовать о процессе хемосорбции, происходящем в межфибрилярном пространстве арамидного волокна.

3.2 Получение ударостойкого органокомпозита

3.2.1 Закономерности изменения адгезионных свойств на границе эпоксиретановой смолы и арамидного волокна

В работе оценивалось влияние состава модифицированной эпоксиретановой композиции на адгезионные свойства композитного материала, а, именно, на прочность при расслоении. На рисунке 52 показано два основных способа определения межслоевой прочности: расслоение при растяжении и расслоение при сдвиге в плоскости армирования. При расслоении композитного материала, изготовленного из двух слоев арамидной ткани, пропитанных эпоксидным связующим, происходит постепенное включение участков образца в работу (Рисунок 52а). Наиболее характерными в этом случае является поперечное когезионное разрушение слоя связующего, а также адгезионное разрушение «волокно-связующее». Очевидно, что усилие в этом виде расслоения пропорционально как непрерывной поверхности контакта волокон S (Рисунок 52), так и прочностным характеристикам связующего при изгибе.

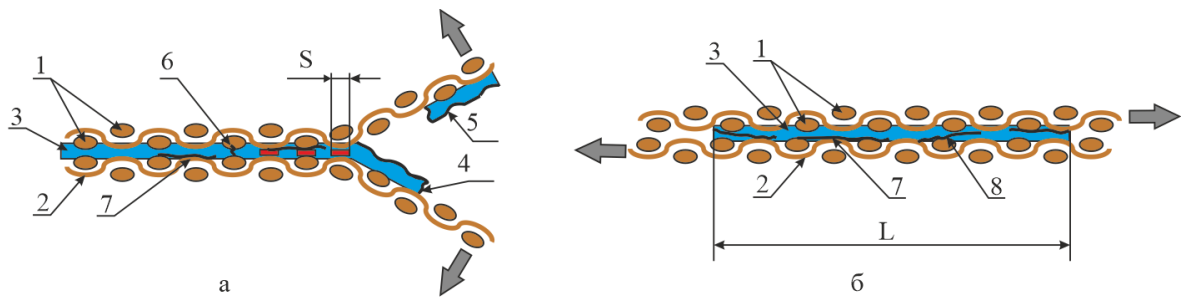


Рисунок 52 – Схема разрушения образцов на основе эпоксидного связующего и арамидной ткани при испытаниях на расслоение при растяжении (а) и при сдвиге в плоскости армирования (б): 1 - нити основы; 2 - нити утка; 3 - слой связующего; 4 - поперечное когезионное разрушение слоя связующего; 5 - адгезионное разрушение «волокно-связующее»; 6 - поперечная трещина в пленке связующего; 7 - продольная трещина в пленке связующего (расслоение); 8 - адгезионное продольное разрушение слоя связующего; S - непрерывная поверхность контакта; L - длина рабочей зоны

Результаты испытаний показали, что большее значение усилия при расслоении имеют образцы на основе менее вязкого связующего с использованием диглицидилового эфира 1,4-бутандиола (Рисунок 53, Таблица 24).

Результаты, аналогичные расслоению при растяжении, были получены при определении ударной вязкости композитного материала, где определяющей является изгибающая нагрузка.

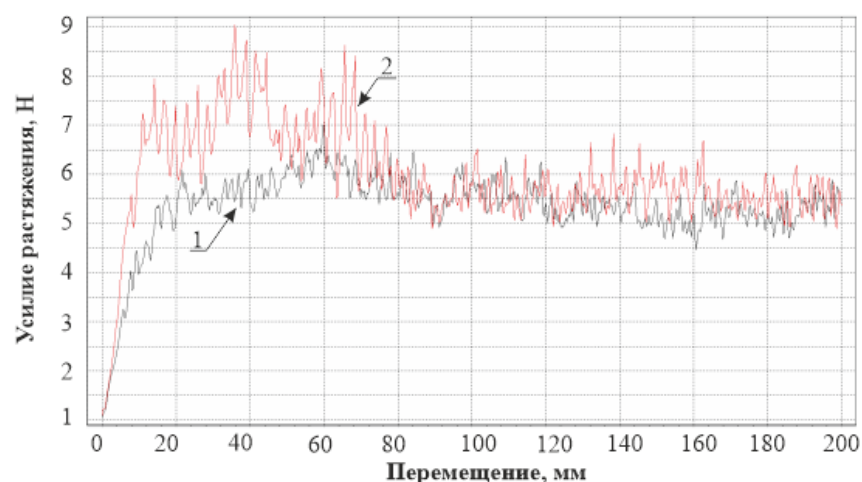


Рисунок 53 – Усилие при расслоении композитных образцов на основе связующего (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803) с диглицидиловыми эфирами 5 м.ч. Лапроксид 702 (1) и 10 м.ч. Лапроксид БД (2), отвердитель ПЭПА

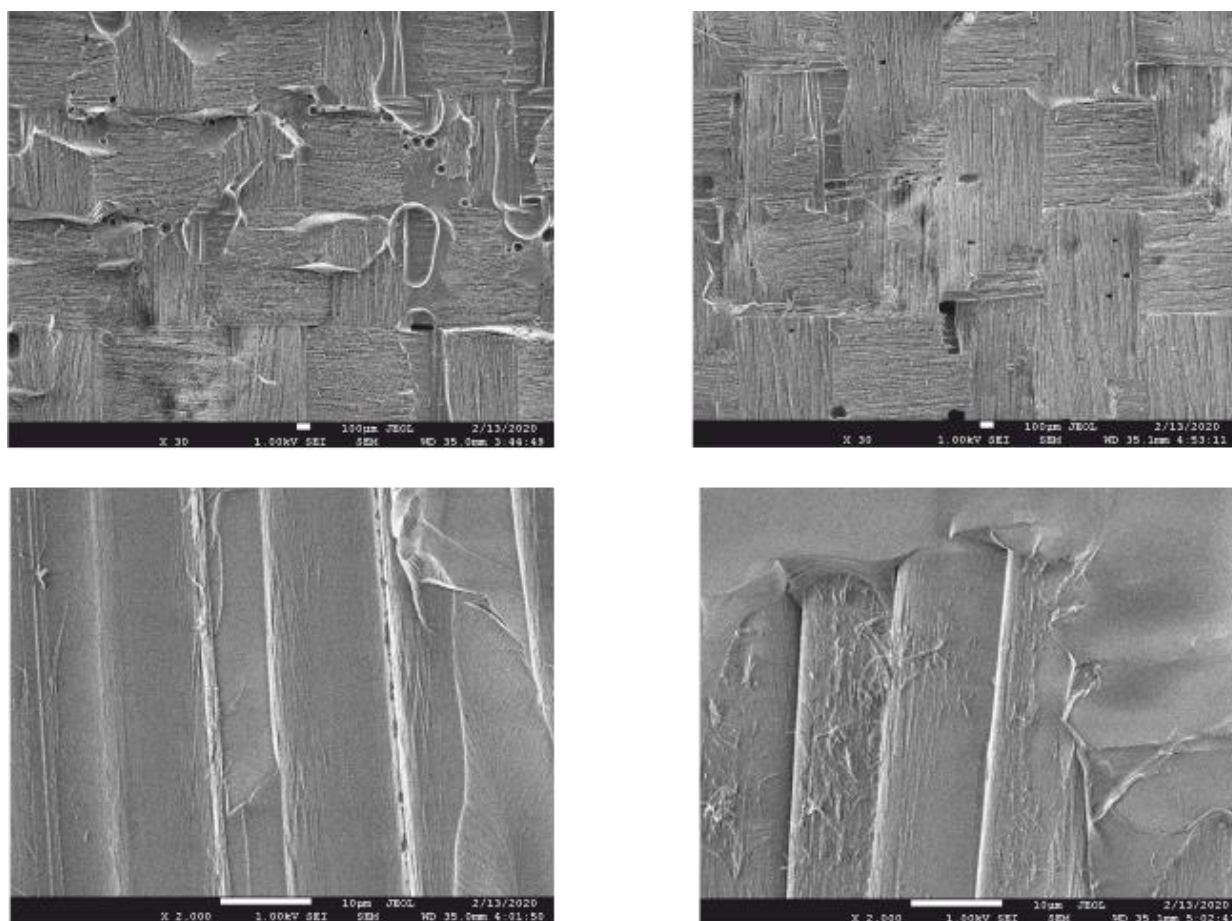
Таблица 24 – Усилие при расслоении композитного материала в условиях растяжения

Связующее	Усилие при расслоении, Н
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.	5,2
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ТЭТА 9 м.ч.	5,4
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.	7,0
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.	6,8

Испытания образцов на расслоение в условиях растяжения показали некоторый прирост прочности (на 3-5%) в случае проведения пропитки во временном интервале (0; $t_{\text{кл}}$). Таким образом, данный временной интервал может быть рекомендован при проектировании технологического процесса формования. Скорость пропитки может влиять на прочность при расслоении композитного материала двояко. Связующее, диффундирующее в межволоконное пространство, заполняет дефекты волокна и снимает остаточные напряжения. С другой стороны, может происходить повреждение целостности фибриллярной структуры волокна.

Увеличение усилия при расслоении в случае использования диглицидилового эфира 1,4-бутандиола можно объяснить лучшей пропиткой арамидных волокон благодаря меньшей вязкости связующего. В этом случае при расслоении происходит не только разрушение эпоксидной матрицы и адгезионное разрушение волокно-связующее, но и когезионное разрушение волокно-волокно, выраженное многочисленным отщеплением фибрилл и наблюдаемое при фрактографическом анализе (Рисунок 54).

Микроструктурный анализ расслоенных композитных образцов показал наличие дефибриллизации поверхности волокон в случае композиций на основе диглицидилового эфира 1,4-бутандиола, что является характерной особенностью разрушения прочного адгезионного соединения.



а

б

Рисунок 54 – Микрофотографии расслоенных образцов на основе связующего (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803) с диглицидиловыми эфирами 5 м.ч. Лапроксид 702 (а) и 10 м.ч. Лапроксид БД (б), отвердитель ПЭПА; х30 (вверху), х2000 (внизу)

В композитном материале на основе связующего (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803, 5 м.ч. Лапроксид 702, 14 м.ч. ПЭПА) наблюдалось достаточно большое количество раковин – воздушных полостей, располагающихся в местах перегиба нитей. Такие дефекты являются причиной снижения усилия при расслоении, так как существенно сокращают величину поверхности контакта волокон. Результаты испытаний на расслоение в условиях сдвига приведены в таблице 25. Следует отметить, что величина усилия при расслоении в условиях сдвига на два порядка выше. Чтобы «заставить» материал работать в таком режиме необходимо значительно увеличить адгезионные свойства связующего.

Таблица 25 – Усилие при расслоении в условиях сдвига

Связующее	Усилие при расслоении, кН
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.	6,5
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид 702 5 м.ч., ТЭТА 9 м.ч.	5,7
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.	5,3
ЭД-20 70 м.ч., Лапролат 803 20 м.ч., Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.	5,6

В случае расслоения образца в условиях сдвига происходит одновременное включение в работу всех непрерывных участков контакта S по длине клеевого слоя L . В этом случае наблюдается хорошо заметное при фрактографическом анализе когезионное разрушение волокно-волокно, выраженное многочисленным отщеплением фибрилл.

Применение диглицидилового эфира 1,4-бутандиола несколько снизило межслоевую прочность при сдвиге по сравнению с использованием диглицидилового эфира полиоксипропилендиола, хотя усилие расслоения должно расти с повышением эластичности связующего. Возможно, произошло это снижение из-за уменьшения толщины клеевой прослойки вследствие пониженной вязкости. Как следствие – когезионное разрушение связующего.

Более точные экспериментальные данные об адгезионном разрушении при расслоении в условиях сдвига могут быть получены с помощью испытаний на прочность микропластика, когда пропитанное эпоксиуретановым связующим арамидное волокно приклеивается к подложке, в качестве которой может быть использована арамидная ткань. В условиях таких сдвиговых нагрузок толщина клеевой прослойки будет оказывать меньшее влияние на результаты адгезионной прочности.

Замечено, что введение диглицидиловых эфиров помогает активировать поверхность арамидного волокна, что подтверждается результатами испытаний на выдергивание арамидной нити из отвержденной пленки связующего (Рисунок 55).

Вполне вероятной при отверждении органопластиков на основе эпоксидных связующих и арамидных волокон представляется хемосорбция арамидными волокнами компонентов связующего с образованием химической связи между кислородом эпоксидной группы и атомом водорода аминогруппы.

Проведенные исследования показали, что предварительная пропитка арамидных нитей диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола приводит к увеличению адгезионной прочности до 10%. Такое увеличение адгезионной прочности может свидетельствовать о взаимодействии функциональных групп арамидного волокна с функциональными группами диглицидилового эфира 1,4-бутандиола.

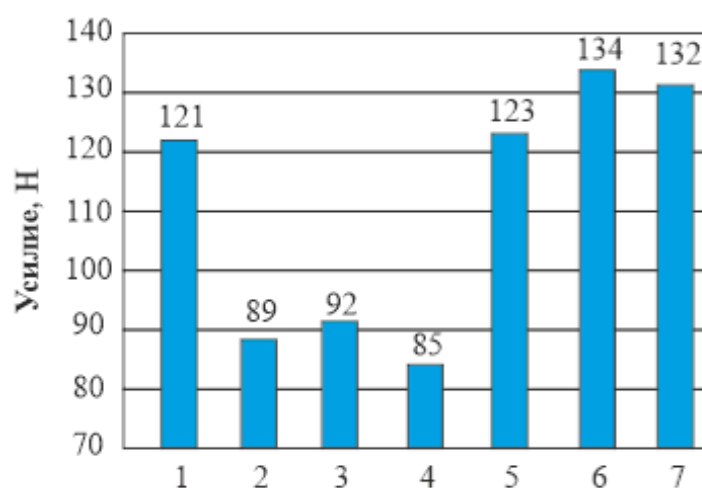


Рисунок 55 – Зависимость адгезионной прочности от вида предварительной пропитки арамидных волокон: 1 - без предварительной пропитки; 2 - пропитка ПЭПА; 3 - пропитка ЭД-20; 4 - пропитка Лапролат 803; 5 - пропитка Лапроксид 702; 6 - пропитка Лапроксид БД; 7 - пропитка Лапроксид Э-181

Еще одной причиной повышения адгезионной прочности может быть снижение внутренних напряжений в отвержденной системе волокно-матрица. Известно, что при отверждении термореактивного связующего из-за неодновременно протекающих в композитном материале физических и химических процессов, сопровождающихся изменением объема, возникает сложное напряженное состояние. Нанесение на поверхность арамидных волокон

диглицидилового эфира может способствовать релаксации возникающих при отверждении микронапряжений.

Повышение адгезионной прочности возможно и благодаря снижению дефектов на поверхности арамидного волокна при предварительной пропитке его низковязким диглицидиловым эфиром. Кроме того, сорбирование арамидными волокнами низкомолекулярных диглицидиловых эфиров способствует лучшей миграции молекулярных цепей эпоксиуретанового связующего в межфибриллярные области.

Известно, что молекулярная теория объясняет адгезию действием Ван-дер-ваальсовых сил: происходит миграция больших молекул из раствора адгезива к поверхности субстрата [74,104]. При расстоянии между молекулами адгезива и субстрата меньше 0,5 нм начинают действовать Ван-дер-ваальсовы силы. Следовательно, число связей, образующихся на границе раздела в результате химических реакций, действия межмолекулярных сил или диффузии зависит от площади контакта адгезива и субстрата. Так как на первом этапе реакции полиприсоединения подвижность макромолекул максимальна, происходит эффективное смачивание и капиллярное поднятие, которые затем приводят к повышенной адгезионной прочности.

Как было отмечено выше, процесс отверждения может идти по нескольким вариантам, определяющим частоту сетки. Одним из вариантов может быть образование взаимопроникающих сеток из молекул смолы ЭД-20 и отвердителя по эпоксигруппам и молекул трициклокарбонатпропилового эфира полиоксипропилентриола (Лапролат 803) с отвердителем по уретановым группам с образованием симультанной цепи.

Другой вариант – образование разветвленных цепей, состоящих из молекул эпоксидной смолы, циклокарбонатного модификатора и диглицидилового эфира (Лапроксида) с образованием надмолекулярных химических связей. Для первого варианта характерным является повышенная эластичность на макроуровне. Для второго варианта – меньшая прочность при сжатии из-за возможности наличия дефектных ячеек (Рисунок 56) [50,54,63-65, 66-69].

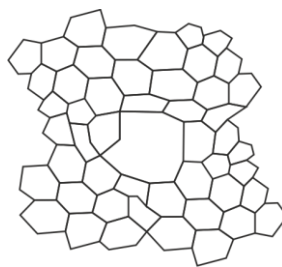


Рисунок 56 – Схема возникновения дефекта в молекулярной сетке

Известно, что свойства полимеров могут зависеть не только от химического строения (состава, размеров, гибкости макромолекул), но и от надмолекулярной структуры (Рисунок 57).

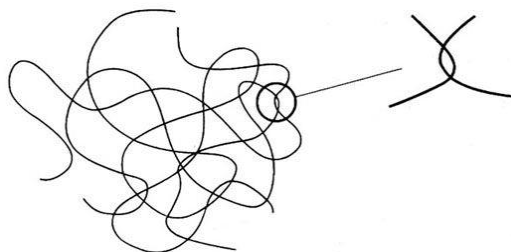


Рисунок 57 – Схема возникновения межмолекулярной сетки

В сшитых полимерах цепи связаны ковалентными связями, хотя энергия межмолекулярных связей значительно меньше: энергия ковалентной или ионной связи составляет около 400 кДж/моль, энергия межмолекулярных связей 2-40 кДж/моль [2,8,15,64,65]. В несшитом состоянии происходит перегруппировка молекул, что требует времени, которое зависит от температуры и энергии активации (уравнение Аррениуса):

$$\tau = A e^{\Delta U / RT}, \quad (33)$$

где A - предэкспоненциальный множитель, характеризующий объем релаксатора.

Пониженная вязкость связующего при использовании диглицидилового эфира 1,4-бутандиола скорее всего способствует перегруппировке молекул и «правильной» их ориентации в процессе полимеризации, что приводит к получению ударостойких композиций с улучшенными адгезионными свойствами.

Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола, являясь ингибитором реакции отверждения, способствует лучшей миграции молекулярных цепей эпоксиуретанового связующего в межфибриллярные области арамидного волокна и процессу хемосорбции. В результате с применением Лапроксида БД при расслоении наблюдается не только разрушение эпоксидной матрицы и адгезионное разрушение волокно-связующее, но и когезионное разрушение волокно-волокно, выраженное многочисленным отщеплением фибрилл.

3.2.2 Ударная вязкость исследуемых композитных материалов

Более полную информацию о механизме разрушения при ударе можно получить, анализируя результаты испытаний на ударную вязкость органопластика (Таблица 26). Очевидно, что для создания ударостойкого изделия необходим материал с высокой ударной вязкостью.

Максимальное увеличение ударной вязкости и отсутствие расслоений в композите наблюдается для композиции ЭД-20, Лапролат 803 и диглицидилового эфира 1,4-бутандиола (Лапроксид БД). Для композиции на основе Лапроксидов 702 и Э-181 замечено наличие микротрещин при ударе и расслоений. Этот же характер разрушения наблюдается у композитных образцов на основе эпоксиуретанового связующего (ЭД-20, Лапролат 803) без использования диглицидиловых эфиров. При введении в композицию с диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола микрогранул ПЭВП достигнуто повышение ударной вязкости на 10 % по сравнению с композицией без микрогранул и на 30% по сравнению с композицией на основе Лапроксида 702.

На рисунке 58 показан внешний вид разрушенных при ударе композитных образцов на основе арамидной ткани, пропитанной эпоксиуретановым связующим.

Таблица 26 – Результаты испытания на ударную вязкость композитного материала на основе арамидной ткани и эпоксипуретанового связующего (70 м.ч. смолы ЭД-20 и 20 м.ч. Лапролата 803)

диглицидиловый эфир /отвердитель/наполнитель ПЭВП	Ударная вязкость, кДж/м ²	Наличие микро- трещин	Наличие расслоения
Без диглицидилового эфира /ПЭПА 14 м.ч./-	160	+	+
Без диглицидилового эфира /ТЭТА 9 м.ч./-	159	+	+
Лапроксид 702 5 м.ч./ ПЭПА 14 м.ч./-	175	+	+
Лапроксид 702 5 м.ч./ ТЭТА 14 м.ч./-	178	+	-
Лапроксид БД 10 м.ч. / ПЭПА 15 м.ч./-	207	+	-
Лапроксид БД 10 м.ч./ ТЭТА 15 м.ч./-	205	+	-
Лапроксид БД 10 м.ч. / ПЭПА 15 м.ч./ ПЭВП 5 м.ч.	227	-	-
Лапроксид БД 10 м.ч./ ТЭТА 15 м.ч./ ПЭВП 5 м.ч.	226	-	-

«+» - наличие; «-» - отсутствие

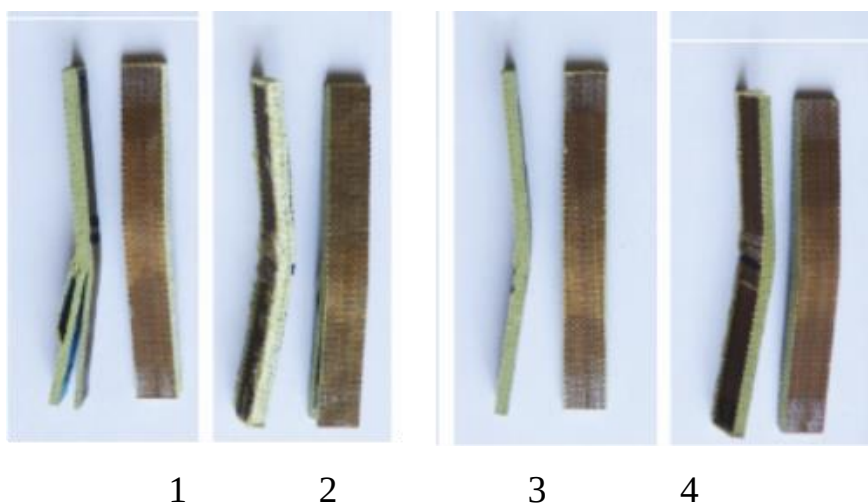


Рисунок 58 – Внешний вид композитных образцов на основе арамидной ткани, пропитанной связующим на основе (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803) после испытаний на ударную вязкость: 1 – 5 м.ч. Лапроксид 702, 14 м.ч. ПЭПА; 2 – 5 м.ч. Лапроксид 702, 9 м.ч. ТЭТА; 3 – 10 м.ч. Лапроксид БД, 15 м.ч. ПЭПА; 4 – 10 м.ч. Лапроксид БД, 10 м.ч. ТЭТА

Испытания композитных материалов, наполненных частицами ПЭВП без дополнительной термообработки, на расслоение и ударную вязкость показывают снижение разрушающего усилия, что связано с отсутствием адгезии между арамидными волокнами, микрогранулами ПЭВП и отвержденным эпоксидным связующим.

Для предотвращения этого эффекта было предложено предварительное термозакрепление микрогранул ПЭВП в количестве 5 мас.% на поверхности арамидной ткани методом напыления с последующей термообработкой при 130°C, что позволило сохранить высокие результаты, полученные при испытаниях на сжатие и изгиб.

На электронной фотографии (Рисунок 59) заметно снижение зоны отслоения связующего от частицы ПЭВП в случае предварительного термозакрепления микрогранул на арамидной ткани.

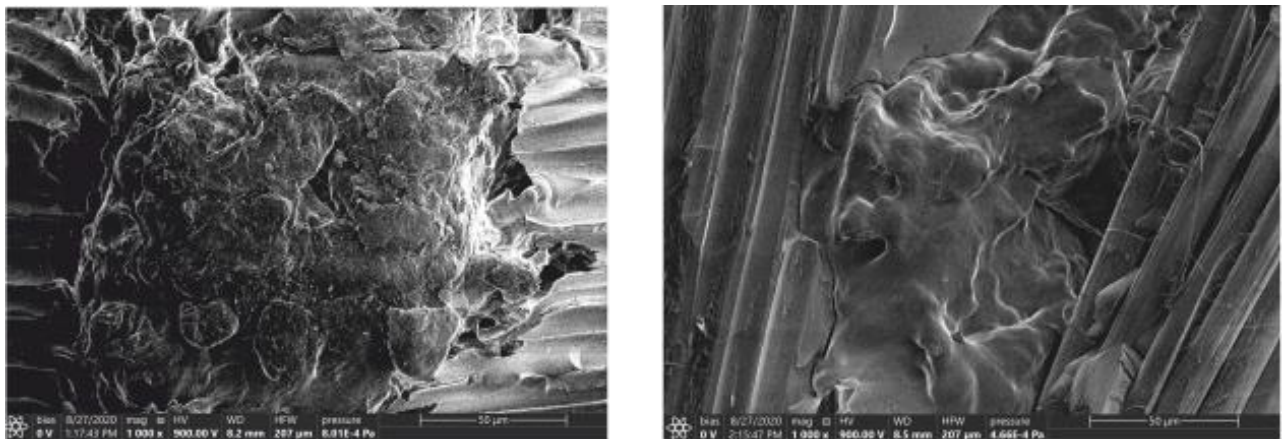


Рисунок 59 – Электронная микрофотография разрушенного при расслоении композитного материала в зоне микрогранулы ПЭВП (1 - без термозакрепления; 2 - с термозакреплением на арамидной ткани), x1000

При изучении морфологии и структуры расслоения композитных образцов на основе модифицированного Лапроксидом БД связующего, также выявлено отслоение фибрилл волокна, которое произошло скорее всего в зоне отрыва микрогранулы ПЭВП (Рисунок 60).

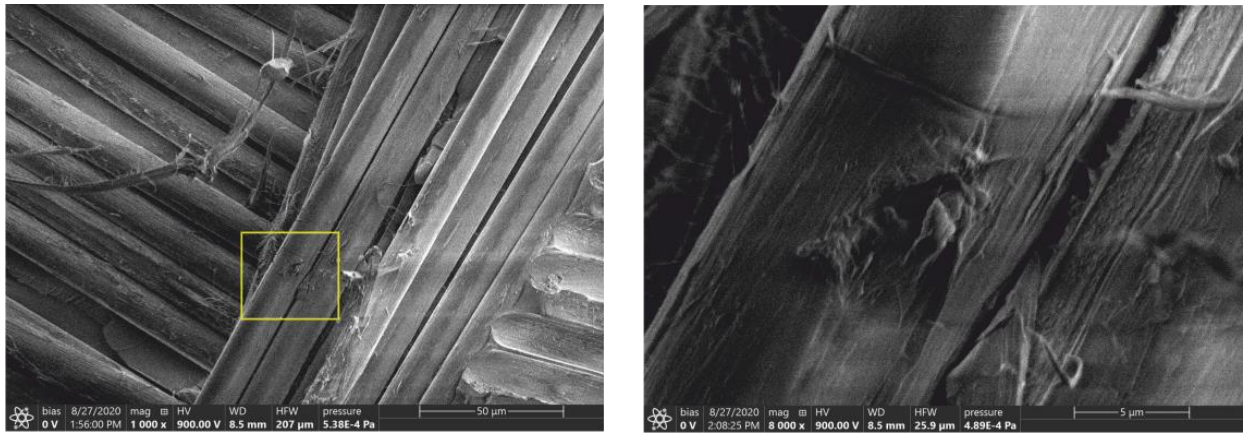


Рисунок 60 – Электронная микрофотография разрушения арамидного волокна в результате расслоения композитного материала, x1000 (слева), x8000 (справа)

Таким образом, показано, что введение в качестве наполнителя микрогранул ПЭВП в количестве 5 мас.% в модифицированное Лапроксидом БД эпоксидное связующее позволяет увеличить характеристики композиции при сжатии и изгибе, а также повысить ударную вязкость. Отмечено, что снижение прочности при расслоении композитного волоконного материала при введении микрогранул ПЭВП может быть устранено с помощью термозакрепления микрогранул.

3.2.3 Испытания на ударостойкость композитных оболочек

Основными критериями при оценке ударостойкости композитных оболочек, изготовленных на основе арамидной ткани и исследуемого связующего, были суммарная величина расслоений на поверхности и прогиб при ударе.

Результаты испытаний при ударе тупым предметом с энергией 50 Дж и высокоскоростных осколков массой 1 г представлены в таблице 27. Внешний вид композитных оболочек противоударных шлемов после испытаний показан на рисунке 61.

Таблица 27 – Результаты испытания на ударостойкость четырехслойных композитных оболочек противоударных шлемов на основе арамидной ткани и эпоксиуретановой композиции (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803)

Диглицидиловый эфир, отвердитель	Удар 50 Дж		Противоосколочная стойкость, $V_{50\%}$, м/с
	Прогиб мм	Суммарная длина расслоений (трещин), мм	
Лапроксид 702 5 м.ч., ПЭПА 14 м.ч.	23	150	300
Лапроксид 702 5 м.ч., ТЭТА 9 м.ч.	22	100	280
Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч.	20	80	340
Лапроксид БД 10 м.ч., ПЭПА 15 м.ч., ПЭВП 5 м.ч.	18	0	350
Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч.	20	70	320
Лапроксид БД 10 м.ч., ТЭТА 10 м.ч., ПЭВП 5 м.ч.	19	10	340



(1)



(2)



(3)

Рисунок 61 – Внешний вид композитной оболочки после ударного воздействия: 1 - без модификации связующего; 2 - с модифицированным связующим; 3 - с модифицированным связующим и микрогранулами ПЭВП

Композитные оболочки противоударных шлемов были получены способом контактного формования предварительно раскроенных и пропитанных модифицированным связующим деталей из арамидной ткани. Количество слоев арамидной ткани – 4.

Оболочки изготавливали методом контактного формования при давлении 2 атм. в стеклопластиковой матрице с помощью эластичного пуансона. Время выдержки – 24 часа. Масса оболочек составила 200-220 г.

Положительные результаты по снижению расслоений и прогиба при ударе показали оболочки на основе модифицированного связующего (70 м.ч. ЭД-20, 20 м.ч. Лапролат 803, 10 м.ч. Лапроксид БД, 15 м.ч. ПЭПА).

Для повышения эффекта ударостойкости с целью компенсации сжимающих нагрузок дополнительно к основному наполнителю (арамидной ткани) был добавлен дисперсный наполнитель – микрогранулы ПЭВП. При этом лучшие результаты при испытании на ударостойкость показали оболочки с микрогранулами ПЭВП, расположенными в тыльных слоях композитной оболочки.

По сравнению с исходной композицией в случае добавления микрогранул в тыльные слои структуры прогиб оболочки снизился на 30-35%, а суммарная длина трещин на 100% (Рисунок 61). При этом введение микрогранул ПЭВП во все слои привело к увеличению прогиба на 4% и не привело к снижению количества трещин.

Снижение количества расслоений при ударе по композитной оболочке, структура тыльных слоев которых содержит микрогранулы ПЭВП, происходит скорее всего за счет сжатия эластичных микрогранул (частиц ПЭВП), демпфирования и рассеивания части энергии удара при сжатии.

Проверка противоосколочных свойств показала повышенную стойкость композитных оболочек на основе эпоксиуретанового связующего с добавлением диглицидилового эфира 1,4-бутандиола с микрогранулами ПЭВП (Таблица 28). Как и при ударном воздействии, после испытаний на поверхности оболочек наблюдалось снижение расслоений. Оценить влияние реологических, гидростатических, физико-механических характеристик связующего на адгезионные свойства получаемого органопластика и ударостойкость композитных оболочек возможно с помощью полного анализа результатов испытаний. Обобщенные экспериментальные данные представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Обобщенные экспериментальные данные

Исследуемый параметр	Лапроксид 702		Лапроксид БД	
	ПЭПА	ТЭТА	ПЭПА	ТЭТА
Исследование модифицированного связующего				
Ударная вязкость	-	-	+	+
Прочность при изгибе	-	-	+	+
Прочность при сжатии	+	-	-	-
Смачиваемость (капиллярное поднятие)	-	+	+	+
Снижение вязкости	-	+	+	+
Повышение температуры стеклования	-	+	-	+
Энерговыделение при отверждении	-	+	-	+
Коэффициент энергии активации	-	-	+	+
Увеличение времени отверждения	-	-	+	-
Исследование композитного материала				
Расслоение в условиях растяжения	-	-	+	+
Расслоение в условиях сдвига	+	+	-	-
Расслоение в микропластике	-	-	+	+
Ударная вязкость	-	-	+	-
Наличие микротрещин после удара	+	+	-	+
Наличие расслоения после удара	+	-	-	-
Свойства композитных оболочек при ударе				
Устойчивость к прогибу	-	-	+	+
Отсутствие трещин	-	-	+	-

« + » - высокие результаты; « - » - невысокие результаты

Из таблицы 28 видно, что определяющими для ударостойкости являются:

- прочность связующего при изгибе (наиболее ударостойкая композиция с использованием диглицидилового эфира 1,4-бутандиола имеет наибольшие значения прочности при изгибе);
- ударная вязкость;
- адгезионная прочность в условиях растяжения;
- увеличение времени отверждения;
- коэффициент энергии активации.

В меньшей степени на ударостойкость влияют температура стеклования и энерговыделение при отверждении.

Таким образом, показана возможность направленного регулирования ударопрочных свойств композитов на основе модифицированного эпоксиуретанового связующего с помощью введения в композицию диглицидилового эфира и выявлены определяющие характеристики полимера, влияющие на ударную стойкость органокомпозитных оболочек на основе арамидной ткани.

3.3 Технология производства ударостойких органопластиков

Технологический процесс изготовления оболочки противоударного шлема включает раскрой деталей из арамидной ткани, выкладку деталей в прессформу, добавление необходимого количества модифицированного эпоксиуретанового связующего (40-50%), закрытие прессформы с подачей давления, выдержку под давлением и извлечение оболочки после разъема прессформы. При этом возможно как «холодное» формование, так и «горячее» прессование при температуре, не превышающей 130 °С, что было установлено при проведении анализа исследуемого эпоксиуретанового связующего методом ТГ-ДСК.

Так как введение порошкового наполнителя (микрогранул ПЭВП) в связующее приводит к увеличению вязкости связующего и не обеспечивает равномерное распределение наполнителя в слое, было принято решение разработать технологию закрепления дискретного наполнителя на арамидной ткани, то есть изготовление препрега с дальнейшим нанесением жидкого связующего в процессе формования или ламинированием пленкой связующего для изготовления финального препрега.

Соединение дискретного наполнителя с тканью в случае применения микрогранул ПЭВП возможно методом напыления порошка полиэтилена на арамидную ткань с последующей термообработкой при температуре 120-140°C. На рисунке 62 показана схема технологического процесса изготовления препрега для такого композита.

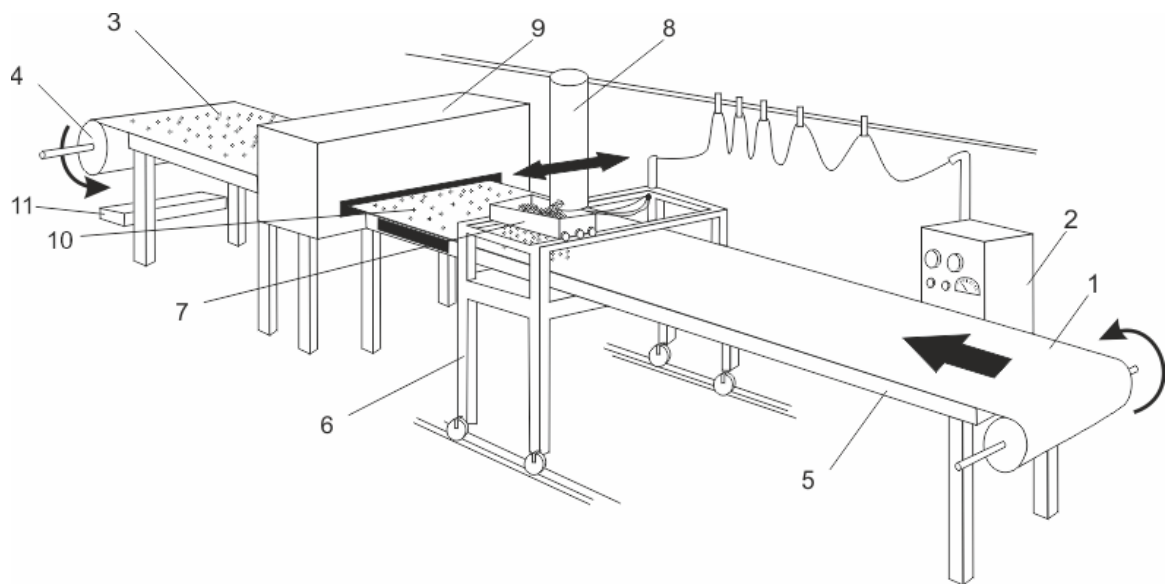


Рисунок 62 – Схема технологического процесса изготовления препрега: 1 - подача ткани; 2 - вычислительный блок; 3 - готовый препрег; 4 - намотка рулона препрега; 5 - стол; 6 - основание с двухкоординатным перемещением; 7 - каретка с решеткой; 8 - емкость с порошком; 9 - термошкаф; 10 - контроль веса и плотности препрега; 11 - емкость для непроклеенного порошка

Интенсивность нанесения порошка в показанном устройстве контролируется как скоростью подачи арамидной ткани, так и скоростью перемещения каретки с решеткой. На выходе из термошкафа происходит контроль веса и плотности препрега, что позволяет моментально корректировать количество напыляемого порошка. Наличие порошка в емкости под скручиваемым рулоном препрега может свидетельствовать о низкой скорости подачи ткани или о недостаточной температуре в термошкафе.

При необходимости раскрой готового препрега может быть осуществлен на стандартном оборудовании. Формование осуществляется после пропитки препрега связующим. Возможна дальнейшая подготовка препрега, например, дублирование ткани с порошковым наполнителем пленкой связующего методом каландрирования. При этом температура каландрирования не должна превышать 140°C для предотвращения разрушения микрогранул ПЭВП.

Скорость перемещения ткани по конвейеру можно представить в виде:

$$v = \frac{k \cdot l \cdot T \cdot v_n}{E = T_{oc} \cdot h} \quad (34)$$

где k - поправочный коэффициент, м*мин/г; l - длина обогреваемого участка, м; v_n - скорость подачи наполнителя, г/мин; T - температура обогрева, °C; T_{oc} - температура окружающей среды, °C; h - финишная длина участка конвейера после обогрева, м.

Перемещение ткани по конвейеру с повышением температуры окружающей среды должно замедляться из-за необходимости закрепления микрогранул наполнителя. Расчетное значение максимальной скорости перемещения ткани по конвейеру при длине обогреваемого участка 0,5 м, скорости подачи наполнителя 10 г/мин, температуре обогрева 130°C, температуре окружающей среды 24 °C, финишной длине участка конвейера после обогрева 2 м с поправочным коэффициентом 1,35 м*мин/г составляет 10 м/мин.

После термозакрепления микрогранул ПЭВП арамидная ткань может быть раскроена на детали и пропитана модифицированным связующим для использования при формовании композитных противоударных изделий.

Разработанная технология позволит совмещать в композитном материале на основе модифицированного эпоксидного связующего два армирующих наполнителя: арамидной ткани и микрогранул ПЭВП.

Преимущества разработанной технологии состоит в возможности равномерного нанесения дисперсного наполнителя на армирующую ткань с повышением адгезионной прочности за счет термозакрепления микрогранул на поверхности арамидного волокна.

Полученный препрег может быть использован как для получения ударостойких изделий на основе модифицированного связующего, так и для «горячего» прессования без дополнительного связующего, когда необходимо минимальное количество полимера в межслойном пространстве, например, в предельно наполненных органокомпозитах для изготовления пулестойких бронешлемов.

Полученные результаты использованы при модернизации противоударного шлема СКАТ-С, разработанного ООО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР». Приемо-сдаточные испытания изделия показали снижение прогиба на 20% и расслоений конструкции на 100% при замене штатного связующего на модернизированное (Приложение 1).

Таким образом, показана возможность создания армированных композитных материалов на основе модифицированного эпоксипуретанового связующего и арамидной ткани с термозакрепленными микрогранулами ПЭВП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследований позволяет сделать следующие выводы:

1. Благодаря проведенным исследованиям был разработан эффективный композитный материал для тонких композитных оболочек, обладающий высокими физико-механическими характеристиками и ударостойкостью.

2. Показано, что модификация эпоксидной смолы циклокарбонатным модификатором (Лапролат 803) и диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола (Лапроксид БД) приводит к повышению прочности при изгибе в два раза.

3. Исследовано влияние разбавителей на основе диглицидиловых эфиров на процесс отверждения и пропиточные свойства. Установлено, что наибольшее влияние имеет диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола, что, по-видимому, связано с большей молекулярной подвижностью и хорошей совместимостью с арамидными волокнами.

4. Установлено, что совместное влияние циклокарбонатного модификатора и диглицидилового эфира 1,4-бутандиола способствует регулированию скорости отверждения и улучшает адгезионный контакт с наполнителем.

5. Показано, что предварительная пропитка арамидных волокон диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола способствует улучшению адгезионных характеристик, что может быть следствием активации функциональных групп арамидного волокна и релаксации возникающих при отверждении микронапряжений.

6. Установлено, что использование слоев арамидной ткани с термозакрепленными на них микрогранулами повышает характеристики композитного материала при ударе: позволяет увеличить характеристики композитного материала при изгибе и сжатии на 10-20%, повысить ударную вязкость и сохранить прочность при расслоении.

7. Разработан процесс получения ударостойкого композитного материала по препреговой технологии.

Проведенные исследования материалов свидетельствуют о том, что полученный композитный материал обладает комплексом свойств для создания противоударных конструкций и может быть рекомендован для более широкого использования в различных отраслях техники. Результаты подтверждены положительными испытаниями на ударостойкость композитных оболочек в ООО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко, Е.Ф. Композитные, текстильные и комбинированные бронематериалы. Современные защитные структуры и средства индивидуальной бронезащиты / Е.В. Харченко. - Монография. - М.: РадиоСофт, 2014. – С.79-111.
2. Свиридов, Е.Б. Книга о полимерах: свойства и применение, история и сегодняшний день материалов на основе высокомолекулярных соединений / Е.Б. Свиридов, В.К. Дубовый. - Архангельск: САФУ, 2016. – С.13.
3. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж. Любина, пер. с англ. Кн. 1. - М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
4. Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнапольского. - М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
5. Канович, М.З. Сопротивление композиционных материалов / М.З. Канович, Н.Н. Трофимов. - М: изд. Мир. 2004. – 504 с.
6. Зеленский, Э. С. Армированные пластики – современные конструкционные материалы / Э. С. Зеленский, А. М. Куперман, Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, А. А. Берлин. - Рос. хим. ж., 2001. – Т. XLV. – № 2. –С. 56-74.
7. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. - М.: Энергия, 1973. – 416 с.
8. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы/ Ю. А Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
9. Тростянская, Е.Б. Связующие на основе эпоксидных смол: учебное пособие / Е.Б. Тростянская, Ю.А. Михайлин. - М.: МАТИ, 1993. – 101 с.
10. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. - М.: Химия, 1982. – 232 с.
11. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. - Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
12. Амирова, Л.М. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров / Л.М. Амирова, М.М. Ганиев, Р.Р. Амиров. - Казань: Изд. ЗАО «Новое знание», 2002. –167 с.

13. Горбаткина, Ю. А. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам / Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева. - М.: Торус пресс, 2018. – 216 с.
14. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие: пер. с англ. / Г.С. Кац, Д.В. Милевски Д.В. - М.: Химия, 1981. – 736 с.
15. Кауш, Г. Разрушение полимеров / Г. Кауш, пер. с англ. под ред. С.Б. Ратнера. - М.: Мир, 1981. – 440 с.
16. Бабаевский, П.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций / П.Г. Бабаевский. - М.: Химия, 1991. – 230 с.
17. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты/ К.Е. Перепелкин. - СПб: Научные основы и технологии, 2009. -380 с.
18. Вильнав, Ж.Ж. Клеевые соединения / Ж.Ж. Вильнав. - М.: Техносфера, 2007. – 384 с.
19. Головина, Е.А. Основы радиационного материаловедения. Учебное пособие / Е.А. Головина, В.Б. Маркин. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. – 145 с.
20. Ибатуллина, А. Р. Применение плазменной модификации для повышения смачиваемости арамидных волокон / А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – С. 44-47.
21. Пен, С. И. Исследование адгезий эластомерных композиций к арамидным волокнам / В. Р. Пен, С. И. Левченко, К. А. Коляда // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2020. – Т.1. –С. 334-336.
22. Дживадян, Э.А. Влияние разбавителей на физико-механические свойства эпоксидных связующих и композитов на их основе / Э.А. Дживадян, В.Г. Иванова-Мумжиева, Ю.А. Горбаткина, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – №8. – С. 1349-1352.
23. Пахомов, К.С. Влияние разбавителей различной природы на кинетику объемной усадки эпоксидиановых олигомеров при отверждении. Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе / К.С. Пахомов, Н.В. Апексимов, А.Н. Трофимов, И.Д. Симонов-Емельянова // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т.9. – №1. – С. 68-72.

24. Головков, П.В. Влияние типа активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий / П.В. Головков, Н.П. Короткова, И.И. Потапочкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – №6. – С. 18-21.
25. Потапочкина, И.И. Модификаторы эпоксидных смол производства НПП «Макромер» / И.И. Потапочкина, Н.П. Короткова, В.Н. Тарасов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – №7. – С. 14-17.
26. Бресская, А.Д. Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями / А.Д. Бресская, Д.А. Трофимов, И.Д. Симонов-Емельянов, С.И. Шалгунов, В.И. Соколов // Тонкие химические технологии. – 2020. – №15. – С. 47-57.
27. Копицына, М.Н. Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуролацетоновой смолой / М.Н. Копицына, И.В. Бессонов, С.В. Котомин // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2016. – №12. – С. 1-7.
28. Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых. - М.: Химия, 2006. – 200 с.
29. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.
30. Осипчик, В.С. Реокинетика отверждения модифицированного эпоксидного связующего / В.С. Осипчик, С.А. Смотрова, В.М. Аристов, И.Ю. Горбунова // Пластические массы. – 2012. – №2. – С. 17-19.
31. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. - Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
32. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам/ Х. Ли, К. Невилл. - Пер. с англ. - М.: Энергия, 2-ое издание, 1973. – 416 с.
33. Низина, Т. А. Влияние отвердителей на технологичность эпоксидных связующих и механические свойства полимеров на их основе / Т. А. Низина, Д. А.

Артамонов, Д. Р. Низин, Д. О. Андронычев, А. И. Попова // Вестн. БГТУ. – 2017. – № 9. – С. 19-24.

34. Готлиб, Е.М. Композиционные материалы на основе эпоксиполимеров для машиностроения: учеб пособие / Е.М. Готлиб. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. – 204 с.

35. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

36. Михайлин, Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы / Михайлин Ю.А. - СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – С.447-448.

37. Копицына, М.Н., Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуроацетоновой смолой / М.Н. Копицына, И.В. Бессонов, С.В. Котомин // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2016. – №12. – С.1-7.

38. Онучин, Д. В. Физико-химические свойства эпоксидных композиций, модифицированных эпоксифосфазеном / Д. В. Онучин, И. С. Сиротин, И. А. Сарычев, Н. В. Борносуз, В. В. Киреев, И. Ю. Горбунова, Ю. А. Горбаткина // Высокомолекулярные соединения. – 2019. – Т. 61. – № 3. – С. 195-203.

39. Палютин, Ф. М. Сополимерные тиоколы на основе 2,2'-дихлордиэтилформала и эпихлоргидрина / Ф.М. Палютин, М.А. Сильченкова, В.С Минкин, В.В. Чистяков // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – С.36-40.

40. Родин, Д.Л. Влияние полиэфиримида на процессы гелирования и фазового разделения в эпоксидных системах / Д.Л. Родин, А.Н. Варнавский, С.Ю. Стефанович, М.Ю. Яблокова // Вестник Московского Университета. – 2017. – Т. 58. – № 4. – С.163-169.

41. Костенко, В.А. Изучение влияния термопластичных модификаторов на стойкость к термоокислительной деструкции эпоксидного полимера / В.А. Костенко, Л.С. Бичевый, П.А. Повернов, Н.В. Борносуз, И.Ю. Горбунова // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т.32. – № 6. – С. 68-70.

42. Горбунова, И.Ю. Влияние термопластичных модификаторов на свойства и процесс отверждения эпоксидных полимеров / И.Ю. Горбунова, М.В. Шустов, М.Л. Кербер // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т.76. – №3. – С.84-87.
43. Кириллов, А.Н. Модификация эпоксиаминных композиций эпоксиуретановыми олигомерами / А.Н. Кириллов, С.Ю. Софьина, Р.М. Гарипов, Р.Я. Дербердеев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – №4. – С.25-28.
44. Мараховский, К.М. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов / К.М. Мараховский, В.С. Осипчик, Г.А. Водовозов, С.Н. Папина // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т.30. – №10. – С.56-58.
45. Апексимов, Н.В. Влияние введения органических растворителей разной природы на время гелеобразования связующего на основе метилфенильного кремнийорганического олигомера при отверждении / Н.В. Апексимов, А.А. Сальников // Пластические массы. – 2020. – №9-10. – С.31-34.
46. Герасимова, В.М. Исследование структуры и свойств композиционных материалов на основе модифицированных вязкозных технических нитей / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, А.М. Захаревич, Т.П. Устинова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.2. – С. 70-71.
47. Нгуен, В.Н. Влияние природы отверждающих систем и элементоорганических соединений на процесс отверждения эпоксидного олигомера / В.Н. Нгуен, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик, В.М. Аристов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т.31. – № 11 (192). – С. 76-78.
48. Шаповалов, Л.Д. Неизоционатные полиуретаны. Синтез и применение / Л.Д. Шаповалов, О.Л. Фиговский, Б.Б. Кудрявцев // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №1. – С. 231-236.
49. Готлиб, Е.М. Модификация эпоксидных полимеров циклокарбонатами эпоксицированных растительных масел / Е.М. Готлиб, А. Нгуен, А.Г. Соколова // Вестник МГСУ. – 2018. – Т.13. – Вып.12. – С.1491-1498.

50. Сытов, В.В. Исследование природы адгезионных связей в эпоксикаучуковых соединениях / В.В. Сытов, В.И. Веттегрень, В.А. Савицкий, И.П. Щербаков, Р.И. Мамалимов // Сборник трудов. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». – Дзержинск. – 2013. – С. 33-34.
51. Григоренко, Т.И. Олигокарбонаты – эффективные модификаторы эпоксидных смол / Т.И. Григоренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №6. – С.63-67.
52. Филипович А.Ю., Остапюк С.Н., Бусько Н.А. и др. Особенности модификации эпоксидных полимеров олигоциклокарбонатом // Полимерный журнал. – 2009. – Т.31. – №3. – С.251 - 255.
53. Никонов В.А. Эпоксидные связующие для композитной 3D печати / В.А. Никонов, В.В. Акимов, В.С. Осипчик, Ю.В. Олихова // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т.31. – №11. – С.82-84.
54. Рогинская, Г.Ф. Механизм формирования фазовой структуры эпоксикаучуковых систем / Г.Ф. Рогинская, В.П. Вояков, Л.М. Богданова // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т. 26. – №5. – С. 1020-1028.
55. Кольцова, Т.Я. Модифицирование эпоксидных клеев реакционноспособными олигомерами / Т.Я. Кольцова, М.С. Акутин, Р.Я. Яковлева, В.М. Кузнецова // Пластические массы. – 1986. – №1. – С. 37-38.
56. Чеботарева, П.Г. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров / П.Г. Чеботарева, Л.Ю. Огрель // Фундаментальные исследования. – 2008. – № 4. – С.120-140.
57. Воробьев, А. Эпоксидные смолы/ А. Воробьев // Компоненты и технологии. – 2003. – № 8. – С. 170-173.
58. Ведякин, С.В. Кремнийорганические соединения в качестве модификаторов эпоксидных композиций для покрытий / С.В. Ведякин, Л.Г. Шоде // Пластические массы. – 1996. – №4. – С. 4-12.

59. Султанов, Р.А. Модифицированная смола ЭД-20 эпоксисодержащими кремнийорганическими соединениями / Р.А. Султанов // Пластические массы. – 1987. – №12. – С. 25.
60. Воронков, М.Г. Силоксановая связь / М.Г. Воронков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. - Новосибирск: Наука, 1976. – 413 с.
61. Скороходова, И.Р. Адгезионная активность некоторых аминсилоксановых промоторов адгезии / И.Р. Ведякин С.В., Цейтлин Г.М., Шодэ Л.Г. // Защита металлов. —1996. – №5. – Т. 32. – С. 548-551.
62. Барсуков, И.А. Особенности реологического поведения растворов полимеров в условиях фазового разделения / И.А. Барсуков, Д.Н. Емельянов, Р.А. Камский, Н.С. Бобыкина // Высокомолекулярные соединения. Серия А. –1989. – Т.31. – №7. – С.1402-1407.
63. Водовозов, Г.А. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов / Г.А Водовозов, К.М. Мараховский, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик, В.М. Аристов, Т.П. Кравченко // Пластические массы. – 2017. – № 5. – С. 9-13.
64. Забалов М. В., Механизм образования уретанов из циклокарбонатов и аминов: квантово-химическое исследование / М. В. Забалов, Р. П. Тигер, А. А. Берлин // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 441. – № 4. – С. 480-484.
65. Потапочкина И.И., Эпоксидные и полиуретановые клеящие материалы марок Элад, акВапол, акролат и компоненты для них / И.И. Потапочкина, Н.П. Короткова, С.Е. Логинова, В.С. Лебедев // Клеи. герметики. Технологии. – 2010.– № 8. – С. 8-12.
66. Билялов, Л.И. Модификация эпоксидного полимера лапролатом 803 и изучение его физико-механических свойств / Л.И. Билялов, К.А. Медведева, Е.Н. Черезова, Е.М. Готлиб, А.И. Хасанов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – С.142-144.
67. Минкин, В.С. Структура полимерных сеток композиций на основе эпоксидного олигомера с различными модификаторами / Минкин В.С., Софьина

С.Ю., Гарипов Р.М., Репина А.В., Шагимуллин Р.Х. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2021. – С.8-11.

68. Гарипов, Р.М. Влияние функциональности узла сетки на процесс отверждения эпоксиаминных композиций / Р.М. Гарипов, Т.Р. Дебердеев, А.И. Загидуллин, И.А. Чернов, С.А. Квасов, Л.Р. Гарипова, В.И. Иржак, Е.П. Лебедев, ГФ. Новиком // Пластические массы. - 2003.- №7.- С.21-24.

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

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

71. Вшивков, С.А. Технология получения композиционных полимерных наноматериалов. Учебно-методический комплекс дисциплины / С.А. Вшивков, И.С. Тюкова. - Екатеринбург: УрГУ им. А. М. Горького. – 2011. – 41 с.

72. Carola, E. C. Cold-Curing Structural Epoxy Resins: Analysis of the Curing Reaction as a Function of Curing Time and Thickness / E.C. Carola, F. Fabrizio, F. Mariaenrica // Materials.— 2014. – № 7. –P. 6832-6842.

73. De Nograro, F. F. Effects of chemical structure of hardener on curing evolution and on the dynamic mechanical behavior of epoxy resins / F. F. De Nograro, P. Guerrero, M. A. Corcuera, I. Mondragon // Journal of Applied Polymer Science. – 1995. – V. 56. – Issue 2. – №11. – P.177-192.

74. Losada, B. P. Rheological and thermal study of the curing process of a cycloaliphatic epoxy resin: application to the optimization of the ultimate thermomechanical and electrical properties / B. P. Losada, A. Habas-Ulloa, P. Pignolet, N. Quentin, D. Fellmann // Journal of Applied Physics. – 2013. – P.46.

75. Нгуен, В.Н. Влияние природы отверждающих систем и элементоорганических соединений на процесс отверждения эпоксидного олигомера / В.Н. Нгуен, Н.В.

Костромина, В.С. Осипчик, В.М. Аристов // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №11 (192). – С. 76-78.

76. Осипчик, В.С. Определение температуры стеклования эпокси-силоксановой композиции термическими методами анализа / В.С. Осипчик, Ю.В. Олихова, Л.Х. Нгуен, Г.А.Лущейкин, В.М. Аристов // Пластические массы. – 2017. – №.7. – С. 34-37.

77. Баженов, С.Л. Полимерные композитные материалы: Научное издание/ С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. – 352 с.

78. Акутин, М. С. Полиоксадиазолы. Энциклопедия полимеров / Н.Ф. Бакеев, В.Ф. Евстратов, В.А. Кабанов. - М: Советская энциклопедия, 1977. – Т.3. – 574 с.

79. Акулиничева, А.А. Выбор многофункционального активного разбавителя для модификации свойств эпоксидной смолы/ А.А Акулиничева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2020. – №4. – С. 38-40.

80. Загора, А.Г. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) / А.Г. Загора, А.И. Ткачук, И.В. Терехов, Р.Р. Мухаметов // Труды ВИАМ. Композиционные материалы. – 2021. – №7. – С.73-85.

81. Жаворонок, Е.С. Рефрактометрия диановых и алифатических эпоксидных олигомеров / Е.С. Жаворонок, Е.Ф. Сотникова, А.Е. Чалых, П.Г. Бабаевский // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50. – №9. – С.1620-1629.

82. Delavar, Y. Effect of Different Diluents on the Main Properties of the Epoxy-Based Composite / Y. Delavar, N. Ramezani, A. Nazif, M. Behzadpour // Journal of Materials Sciences and Applications. – 2020. – V. 4(104). – P.1-9.

83. Bornosuz, N. V. Benzoxazine Copolymers with Mono- and Difunctional Epoxy Active Diluents with Enhanced Tackiness and Reduced Viscosity / N.V. Bornosuz, R.F. Korotkov, V.V. Shutov, I.S. Sirotin, I.Y. Gorbunova // J. Compos. Sci. – 2021. – №5(9). – P. 250-252.

84. Petrova. T. V. Furfurylglycidyl ether: a new effective active diluent for epoxy resins from bio-renewable raw materials / T.V.Petrova, V.I. Solodilov, V.E. Kabantseva, N.V.

Karelina, A.V. Polezhaev // *Materials Science and Engineering*.— 2019. – Т. 683.— P.1-6.

85. Chi, B. The Effect of Oxetane as Active Diluent on Cationic UV Curing System of Fluorine-Containing Epoxy Prepolymer / B.Chi, M. Wei, Y. He // *Advances in Polymer Technology*. – 2020. – P.1-8.

86. Шевяго, А.О. Фазовая структура сшитого эпоксиаминного полимера на основе смеси ароматического и алифатического эпексидных олигомеров / А.О. Шевяго, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – Т.27. – №4(84). – С. 104-107.

87. Нгуен, В.Н. Полисилоксансодержащие эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе / В.Н. Нгуен, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко, В.М. Аристов // *Пластические массы*. – 2019. – №3-4. –С.3-6.

88. Готлиб, Е.М. Сравнение модифицирующего действия в эпексидных полимерах природного и синтетического волластонита / Е.М. Готлиб, Ха Тхи Нья Фыонг, А.Р. Хасанова, Э.Р. Галимов // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2019. – №13. – С. 13-19.

89. Нгуен, А. Модификация эпексидных композиций маслом каучукового дерева / А. Нгуен, Е.М. Готлиб, Д.Г. Милославский, Р.А. Ахмедьянова // *Вестник технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – № 23. – С.10-12.

90. Онучин, Д. В. Реокинетика отверждения эпексидного олигомера ЭД-20, модифицированного эпокифосфазенами / Д. В. Онучин, К. А. Бригаднов, И. Ю. Горбунова, И. С. Сиротин, Ю. В. Биличенко, С. Н. Филатов, М. Л. Кербер, Т. П. Кравченко, В.В. Киреев // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2015. – Т.57. – №5. – С. 322-327.

91. Беяева, Е.А. Влияние модификаторов различной химической природы на эксплуатационные свойства эпоксиаминных связующих для композитов на основе волокон из СВМПЭ / Е.А. Беяева, А.Ф. Косолапов, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко, С.В. Шацкий, Е.С. Ананьева, А.Н. Блазнов // *Пластические массы*. – 2019. –№7-8. – С.57-61.

92. Способ изготовления полимерного композиционного материала, преимущественно для бронепанели, полимерный композиционный материал, преимущественно для бронепанели и бронепанель из полимерного композиционного материала [Текст]: пат. RU 2441760 Рос. Федерация: МПК В32В 27/00.
93. Зарубина, А.Ю. Влияние активного разбавителя на реокинетику теплостойкого связующего на основе полифункционального олигомера / А.Ю. Зарубина, В.С. Кожевников, А.Н. Трофимов, Т.М. Павлова, И.Д. Симонов-Емельянов // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – №4. – С.99 -102.
94. Осипов, П.В. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров / П.В. Осипов, В.С. Осипчик, С.А. Смотрова, Д.Н. Савельев // Пластические массы. – 2011. – № 4. – С. 4-7.
95. Сахабиева, Э.В. Модификаторы эпоксидных полимеров полифункционального действия / Э.В. Сахабиева // Вестник КГТУ. – 2009. – №6. – С.895-896.
96. Гарипова, Л.Р. Изучение процессов отверждения модифицированных эпоксисинтетических систем / Л.Р. Гарипова, А.И. Загидуллин, А.А. Ефремова. Р.М. Гарипов, Р.Я. Дебердеев // Вестник КГТУ. – 2002. – №1-2. – С. 150-157.
97. Хужина, Л.К. Влияние модификаторов различного строения на процесс гелеобразования в эпоксисинтетических системах / Л.К. Хужина, А.И. Загидуллин, Л.Р.Гарипова, Р.М. Гарипов, Р.Я. Дебердеев // Вестник КГТУ. – 2002. – №1-2. – С.135-142.
98. Сопотов, Р.И. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом / Р.И. Сопотов, С.В. Зюкин, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, Ю.Е. Дорошенко, Т.П. Кравченко, В.И. Ильин, С.Ю. Тузова // Пластические массы. – 2015. – №11. – С.7-9.
99. Зарубина, А.Ю. Влияние активного разбавителя на реокинетику теплостойкого связующего на основе полифункционального эпоксидного олигомера / А.Ю. Зарубина, В.С. Кожевников, А.Н. Трофимов, Т.М. Павлова, И.Д. Симонов-Емельянов // Вестник МИТХТ. – 2013. –Т.8. – № 4. –С.99-102.

100. Покровская, М.А. Сополимеризация стирола и аллилглицидилового эфира в присутствии радикальных инициаторов / М.А. Покровская, Т.В. Раскулова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – № 2 (73). – С. 154-158.
101. Григорян, В.А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В.А. Григорян, И.Ф. Кобылкин, В.М. Чистяков. Под ред. В.А. Григоряна. - М.: Изд. РадиоСофт, 2008. – С.109-110.
102. Матвеев, В.С. Структурно-механические характеристики арамидных волокон для броневых материалов / В.С. Матвеев и др. // Вопросы оборонной техники. - 1996. – Сер.15. – Вып.3(115) -4(116). –С.58-60.
103. Головина, Е.А. Основы радиационного материаловедения. Учебное пособие / Е.А. Головина, В.Б. Маркин. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. – 145 с.
104. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты: монография / К.Е. Перепелкин. - Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
105. Zotti, A. Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives / A. Zotti, S. Zuppolini, M. Zarrelli, A. Borriello // Adhesives - Applications and Properties. – 2016. – P.237-269.
106. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие: пер. с англ./ Г.С. Кац, Д.В. Милевски. - М.: Химия, 1981. – 736 с.
107. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. - М.: Химия, 1977. – 304 с.
108. Ксантос, М. Функциональные наполнители для пластмасс. Перевод с англ. / М. Ксантос, под ред. В.Н. Кулезнева. - СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.
109. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, А.А. Берлин. - СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

110. Колосова, А.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 10 (3) – С. 459-465.
111. Басов, Н.И. Контроль качества полимерных материалов / Н.И. Басов, В.А. Любартович, С.А. Любартович. - Л.: Химия, 1990. – 112 с.
112. Вшивков, С. А. Технология производства изделий из композиционных полимерных материалов: лекции / С.А. Вшивков. - Екатеринбург: Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, 2011. – 70 с.
113. Тляшева, Р.Р. Композиционный материал для заполнения полости трещин и трещиноподобных дефектов / Р.Р. Тляшева, В.А. Гафарова, К.Р. Вагазова, А.М. Кузеев // *Башкирский химический журнал*. – 2016. – С.57-60.
114. Бранцева, Т.В. Адгезионные свойства системы ЭД-20-дисперсный наполнитель / Т.В. Бранцева, С.О. Ильин, И.Ю. Горбунова, С.В. Антонов, М.Л. Кербер// *Сборник трудов Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»*. – Дзержинск. – 2013. – С.84-85.
115. Rudawska, A. The Impact of the Seasoning Conditions on Mechanical Properties of Modified and Unmodified Epoxy Adhesive Compounds / A. Rudawska // *Polymers (Basel)*. – 2019. – № 11(5). – P.1-19.
116. Goodman, S. H. Thermosetting plastics. Second Edition/ S. H. Goodman. – 1998. – p.582.
117. Князев, В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении / В.К. Князев. - М.: Машиностроение, 1977. —183 с.
118. Ибатуллина, А. Р. Применение плазменной модификации для повышения смачиваемости арамидных волокон / А.Р. Ибатуллина, Е.А. Сергеева // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – С. 44-47.
119. Пен, С. И. Исследование адгезий эластомерных композиций к арамидным волокнам / В. Р. Пен, С. И. Левченко, К. А. Коляда // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. – 2020. – Т.1. – С. 334-336.

120. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / А. И. Клындюк. - Минск: БГТУ, 2011. – 317 с.
121. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. - М.: Наука, 1979. – 248 с.
122. Шифрина, В.С. Полиэтилен: переработка и применение / В.С. Шифрина, Н.Н. Самосатский. - Л.: Госхимиздат, 1961. – 262 с.
123. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для КМ / Г.И. Кудрявцев, В.Я. Варшавский. - М.: Химия, 1992. – 236 с.
124. Харченко, Е.Ф. О приоритетах при проектировании нового поколения композитных общевойсковых бронешлемов / Е.Ф. Харченко // Вопросы оборонной техники. – 2015. – № 4(179). – С. 24-30.
125. Берлин, А.А. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов / А.А. Берлин // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – №7. – С.1347-1382.
126. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондрашенко. - М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
127. Pinal, R. Entropy of Mixing and the Glass Transition of Amorphous Mixtures / R. Pinal // Entropy. – 2008. –10. – P.207-223.
128. Карасёва, С.Я. Химические реакции полимеров: учеб. пособие / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т. – 2012. – 125 с.
129. Бретшнайдер, С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета / С. Бретшнайдер. - М.: Химия, 1996. – 536 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Генерального директора
АО ЦВМ «Армоком»

О.М. Фаустов

АКТ

испытаний опытных образцов противоударного шлема СКАТ-С
изготовленного предприятием ООО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР»

1 Объект испытаний

Опытные образцы противоударных шлемов СКАТ-С с использованием арамидной ткани и эпоксиретанового связующего (ЭД-20, Лапролат 803, Лапроксид БД).

2 Цель испытаний

Проверка соответствия характеристик опытных образцов шлема СКАТ-С требованиям технических условий.

3 Результаты испытаний

3.1 Проверка массы изделий была проведена методом взвешивания изделия на электронных весах. Установлено: масса БШ соответствует требованиям технических условий.

3.2 Результаты проверки защитных характеристик: противоударной и противоосколочной стойкости

3.2.1 Проверка противоударной стойкости шлема была проведена с помощью вертикального копра с энергией 50 Дж.

Условия испытаний:

- в нормальных условиях;
- после выдержки при температуре минус $50 \pm 2^\circ\text{C}$ не менее 2 часов.

Разрушения поверхности шлема не обнаружено.

3.2.2 Проверка противоосколочной стойкости шлема была проведена с помощью баллистического ствола.

Условия испытаний:

- в нормальных условиях;
- после выдержки при температуре минус $50 \pm 2^\circ\text{C}$ не менее 2 часов;

Противоосколочная стойкость составила 350 м/с.

4. Выводы

Опытные образцы противоударных шлемов СКАТ-С соответствуют требованиям технических условий.

Начальник испытательной лаборатории

И.Е. Лаптев