

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

На правах рукописи

ХЛАИНГ ЗО У

**Композиционные материалы на основе винилсодержащих
эпоксидных смол**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Научный консультант:
кандидат технических наук,
доцент Костромина Н.В.

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
2.1 Структура и свойства эпоксидных смол.....	8
2.2 Основные характеристики эпоксидных смол	14
2.3 Преимущества эпоксидных смол	18
2.4 Отвердители и механизмы отверждения эпоксидных олигомеров	19
2.4.1 Отвердители и катализаторы отверждения	20
2.4.2 Отверждение ангидридами кислот.....	24
2.4.3 Отверждение аминами.....	30
2.6 Модификация эпоксидных олигомеров.....	35
2.7 Модификация эпоксидных смол винилсодержащими модификаторами	40
2.8 Модификация эпоксидных олигомеров наночастицами	49
ГЛАВА 3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	58
3.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	58
3.1.1 Эпоксидиановая смола ЭД-20.....	58
3.1.2 Арамин	59
3.1.3 Поливинилбутираль	60
3.1.4 Поливинилформальэтилаль (винифлекс)	61
3.1.5 Углеродные нанодобавки.....	62
3.1.7 Синтетическое волокно и ткань Кевлар	66
3.2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ И.....	67
ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ	67
3.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	68
3.3.1 Термомеханический метод исследования образцов.....	68

3.3.2 Метод испытания на изгиб (ГОСТ Р 56810-2015)	70
3.3.3 Метод определения ударной вязкости на приборе типа Динстат.....	71
№1893-57-30 (ГОСТ 14235-69).....	71
Определение ударной вязкости образцов по Шарпи	72
3.3.4 Метод определения прочности при сжатии (ГОСТ 4651-2014).....	73
3.3.6 Метод определения содержания компонентов экстракцией в аппарате Сокслета	75
3.3.7 Термогравиметрический анализ полимеров	77
3.3.8 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).....	78
3.3.9 ИК-спектроскопия.....	79
3.3.10 Спектрометрия) ядерного магнитного резонанса.....	79
(ЯМР спектрометрия)	79
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	81
4.1 Модификация эпоксидной смолы ЭД-20.....	81
4.2. Введение нанодобавок в модифицированную ЭД-20	96
4.2.1. Закономерности изменения свойств при введении нанодобавок	96
в модифицированную поливинилбутиралем ЭД-20.....	96
4.2.2. Свойства модифицированной винифлексом ЭД-20 при.....	102
введении нанодобавок	102
4.3. Композиционные материалы на основе модифицированной	113
армированной ЭД-20.....	113
4.3.1 Влияние УФ-излучения на ударные характеристики композиционного материала	122
Выводы	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	126
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	141

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидных связующих отличаются высокой адгезией, небольшой усадкой при отверждении, теплостойкостью, улучшенными технологическими возможностями во время переработки в изделия и многими другими ценными свойствами. Это обеспечивает широкий спектр использования данных композитов в качестве ремонтных компаундов, герметизирующих составов и для многих других целей[1]. Эпоксидным олигомерам присуща существенная хрупкость, что создает препятствия для их использования в изделиях, работающих в сложных напряженных условиях. В связи с этим создание связующих и композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, обладающих улучшенным комплексом физико-механических свойств, является актуальной задачей[2].

Целью настоящей диссертации является разработка композиционных материалов на основе модифицированных поливинилацетатами эпоксидных смол с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками. В соответствии с этим в диссертационной работе проводились исследования по следующим направлениям: изучение влияния модификаторов различной природы на процесс отверждения эпоксидных олигомеров и структуру образующейся полимерной сетки; разработка композиционных материалов на основе модифицированных нанонаполненных эпоксидных олигомеров с улучшенными свойствами.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- разработаны методы модификации эпоксидных олигомеров с использованием поливинилацетатей, что позволило получить связующие с улучшенными характеристиками;
- установлено, что в процессе отверждения эпоксидных олигомеров, содержащих поливинилацетаты, возможно управлять структурой образующихся продуктов, их физико-механическими характеристиками, а также ускорить процесс образования сетчатых полимеров;
- выявлено, что введение графена способствуют диссипации механической

энергии и, как следствие, повышению ударной вязкости модифицированного эпоксидного связующего;

- показано, что характер изменения прочностных свойств и температур стеклования полученных нанокомпозитов коррелирует с геометрической формой углеродных наночастиц, а не с их удельной поверхностью.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проведены исследования влияния различных винилсодержащих модификаторов на физико-механические, термомеханические свойства и морфологию эпоксидных композиций. Показано, что применение эпоксидных олигомеров, модифицированных поливинилацетатами, имеет принципиальное значение для создания полимерных материалов с улучшенными механическими и теплофизическими свойствами, обеспечивающими их широкое применение. Разработаны композиционные материалы на основе винилсодержащих эпоксидных олигомеров с нанонаполнителями (графен, углеродные нанотрубки, фуллерены), обладающие широким спектром прочностных и деформационных характеристик. Разработана препреговая технология получения армированных эпоксидных материалов, обладающих повышенной стойкостью к растрескиванию, прочностью при изгибе и ударной вязкостью.

Методология и методы исследования.

Для формирования матрицы использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20 с массовой долей эпоксидных групп 21.3% производства «ФКП Завод им. Я.М. Свердлова», г. Дзержинск. В качестве модификаторов использован винифлекс производства ФГУП НИИ Полимеров имени академика В.А. Каргина (ГОСТ 15874-81) и поливинилбутираль (ГОСТ 9439-85) производства компании Снабтехмет, г. Москва. Отверждение эпоксидных олигомеров проводилось действием промышленного отвердителя марки «Арамин» (ТУ 2415 – 164 – 05786904 – 02) производства АО НПО «Стеклопластик». В качестве наполнителей были использованы углеродные нанотрубки с удельной поверхностью 277 м²/г, графен с удельной поверхностью 1685 м²/г и фуллерен C₆₀ с удельной поверхностью 48 м²/г (компания ООО «С-Плюс»). Для создания армированных

композитных материалов на основе модифицированной эпоксидной смолы использовали арамидную ткань Twaron 2200.

Ударную вязкость по Шарпи для полученных композиционных материалов определяли на приборе «Динстат» №1893-57-30. Прочность при сжатии определяли для образцов композиционных материалов по ГОСТ 4651-82 при скорости деформирования $10 \text{ мм} \times \text{мин}^{-1}$ на приборе «WPM Rauenstein», на котором также определяли прочность при изгибе по ГОСТ 4648-2014. Для построения термомеханических кривых использовали консистометр Хепплера марки «Rheotest KD 3.1». Введение углеродных наночастиц в ЭД-20 осуществляли методом интеркаляции с использованием ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91.

Исследования методом ТГА проводили на приборе дериватограф-С (МОМ, Венгрия). Изучение структуры проводили методом ДСК на приборе DSK 204 F1. ИК-спектры поглощения были измерены на ИК-фурье-спектрометре Thermo Scientific Nicolet-380. ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker CXP, 200 MHz. Морфологию и структуру поверхности материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6510LV. Определение технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов проводили по стандартным методикам согласно требованиям соответствующих ГОСТ.

Положения, выносимые на защиту.

- разработка композиционных материалов с повышенными физико-химическими свойствами на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных поливинилацетатами;
- исследование процессов формирования сетчатых структур эпоксидных олигомеров и влияние на эти процессы поливинилацетатей;
- изучение влияния наномодификаторов различной геометрической формы на технологические и физико-химические свойства структурированных винилсодержащих эпоксидов;

-отработка технологии получения наномодифицированных, армированных арамидными тканями композитов с высокой ударной прочностью и трещиностойкостью.

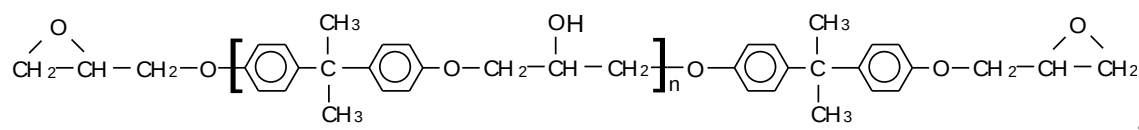
Достоверность и апробация полученных результатов. Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования, таких как, термогравиметрический анализ, метод ДСК, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная и ЯМР спектроскопия. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XIV, XV и XVI Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ - 2018», «МКХТ - 2019» и «МКХТ - 2020», г. Москва; XXI Международной конференции по материаловедению и разработке полимеров «ICMSPE-2019» (9-10 декабря 2019 г. Нью-Йорк, США); V Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов» (15 – 17 апреля, 2020 г.), г. Уфа, Башкирский государственный университет; XCV студенческой международной научно-практической конференции «Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки», г. Новосибирск, 2020 г.

ГЛАВА 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Структура и свойства эпоксидных смол

Диановые смолы

Класс применяемых в технике эпоксидных смол весьма широк, однако более 70% их мирового производства занимают так называемые, диановые, получаемые на основе дифенилолпропана (диана, бисфенола А) и эпихлоргидрина общей формулы:



где $n = 0-6$ и более.

Известные промышленные марки диановых смол полидисперсны, характеризуются ММР и РТФ (распределением по типу и числу функциональных групп). Обычно диановые смолы – это вязкие жидкости и стекла, хотя чистый диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭБА) – моно- или поликристаллический продукт с $T_{\text{пл}} = 42,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,205\text{ г/см}^3$. Температура стеклования переохлажденного расплава ДГЭБА 12°C . Промышленные диановые смолы содержат высокомолекулярные фракции, предотвращающие их кристаллизацию. Реакционная способность диановых смол зависит от содержания эпоксидных и гидроксильных групп, а расстояние между ними (длина цепи) определяет густоту сетки в отвержденном полимере.

Низкомолекулярные эпоксидные смолы ($M_{\text{ср}} = 350-600$) применяются, главным образом, для изготовления пропиточных и заливочных компаундов, клеев, покрытий и связующих для стеклопластиков и других композиционных материалов. Они обладают высокой реакционной способностью, что позволяет отверждать их при комнатной или при «умеренных» ($60 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах алифатическими аминами. Смолы средней молекулярной массы ($600-1400$) отверждаются обычно по «горячему» режиму ангидридами дикарбоновых кислот, ароматическими аминами, фенолформальдегидными смолами и др. Полимеры на их основе менее хрупки, чем предыдущие. Применяются для изготовления

эмалей, лаков, шпаклевок, клеев. Твердые смолы высокой молекулярной массы – основа порошковых красок, пресспорошков, лакокрасочных материалов (растворы смол).

Таблица 1 – Общая характеристика промышленных диановых эпоксидных смол

Молек. масса (средняя)	Содержание, % масс.		Вязкость при 25 °С, Па*с	Известные промышленные марки
	Эпоксид. групп	Гидрокс. групп		
350-400	24,8-22,0	0,1-1,0	Низковязкие жидкости 3,5- 19,0 Па*с	ЭД-24, ЭД-24Н, ЭД-22 (Россия), DER-332, 300, 331 (фирма «Дау кемикал»), Эпон-828 (фирма «Шелл кемикал»), Эпикот-828
400-600	22,0-14,5	0,8-2,5	Вязкие жидкости 16-28 Па*с $T_{пл}=65-75\text{ }^{\circ}\text{C}$	ЭД-20, ЭД-16, Э-40 (Россия), Эпон-1001 (Шелл), DER-661 (Dow), Эпикот-834
600-800	14,5-10,0	2,5-4,6	Высоковязкие жидкости и твердые смолы	ЭД-14, ЭД-10, Э-85 (Россия)
800-1000	10,0-8,0	4,6-5,1	Твердые смолы с $T_{пл}=50-55\text{ }^{\circ}\text{C}$	ЭД-8, Э-45 (Россия), Эпикот-1001 (Шелл)
1000-1400	8,0-6,0	5,1-6,0	Твердые смолы с $T_{пл}=55-70\text{ }^{\circ}\text{C}$	Э-41 (Россия)
1400-1800	6,0-4,0	6,0-6,5	Твердые смолы с $T_{пл}=70-85\text{ }^{\circ}\text{C}$	Э-44 (Россия)
1800-3500	4,0-2,0	6,5-6,8	Твердые смолы с $T_{пл}=85-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	Э-49, Э-30, Э-49П, Э- 05 (Россия)

Свойства сетчатых полимеров на основе диановых смол в большей степени

зависят от типа отвердителя, чем от молекулярной массы смол, т.к. в стеклообразном состоянии определяющим фактором является межмолекулярное взаимодействие в полимере [3].

В цепи полимерных эпоксидных смол имеется два рода связей: углерод-углеродная и простая эфирная. Кроме того, эти смолы характеризуются наличием гидроксильных и эпоксидных функциональных групп.

Наличие большого количества полярных функциональных групп обуславливает хорошую адгезию смол к полярным материалам, большую реакционную способность их молекул и высокую механическую прочность смол после отверждения. Довольно редкое и равномерное распределение этих групп определяет эластичность композиции после отверждения. Простая эфирная связь придает смолам химическую стойкость, полярность и также способствует высокой адгезии смол.

Полимеры, полученные при эпексидировании ненасыщенных соединений, имеют эпоксидные группы, как на концах, так и внутри полимерных цепей. Кроме эпоксидных и гидроксильных групп, в их молекулах имеются ацетильные группы и ненасыщенные этиленовые связи. В связи с этим эпексидированные смолы имеют значительную активность. Смолы могут отверждаться как за счет гидроксильных и эпоксидных групп, так и за счет двойных связей.

В эпоксидных смолах на основе многоатомных фенолов первый углеродный атом эпоксидной группы характеризуется пониженной электронной плотностью вследствие сильного индуктивного влияния простой эфирной связи, оттягивающей на себя электронное облако. Поэтому, диэпоксидные и полиэпоксидные смолы легко реагируют с основными электронодонорными соединениями – алифатическими аминами, а в реакцию с соединениями кислого характера вступают лишь при нагревании.

Неотвержденные эпоксидные смолы довольно хорошо растворимы в ацетоне, этилметакрилате, толуоле, ксилоле и других органических растворителях.

Диановые ЭС с невысокой молекулярной массой характеризуются относи-

тельно узким молекулярно-массовым распределением (ММР), но с возрастанием молекулярной массы ширина ММР увеличивается.

Диановым ЭС присуща дефектность структуры: даже в образцах со сравнительно невысокой молекулярной массой присутствует определенное количество моно- и бифункциональных по эпоксидным группам макромолекул. Их образование связано с протеканием при синтезе побочных реакций, прежде всего с участием эпоксидных групп.

С увеличением молекулярной массы образца количество дефектных макромолекул увеличивается, так что среднечисловая функциональность по эпоксидным группам снижается, а по гидроксильным группам — возрастает. При этом повышается неоднородность распределения по эпоксидным группам и снижается этот параметр по гидроксильным группам.

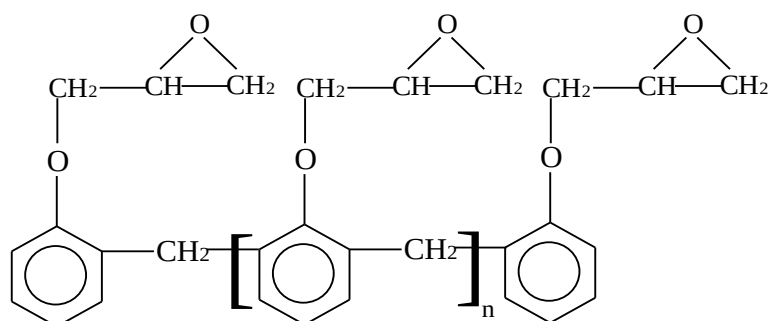
Характерно, что диановые ЭС, полученные методом непосредственной конденсации, имеют более узкое ММР и более высокое содержание эпоксидных групп (т.е. меньшую дефектность), чем полученные методом сплавления.

Молекулярная масса влияет на важнейшие технологические параметры диановых ЭС: вязкость и температуру размягчения. Обобщение информации о свойствах промышленно выпускаемых диановых ЭС показывает, что образцы с эпоксиэквивалентной массой до 250 при нормальных условиях [$t = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $P = 101,3 \text{ МПа}$] представляют собой вязкие жидкости, а свыше 350 — твердые вещества.

Диановые ЭС широко используют в различных областях промышленности и составляют основу большинства универсальных эпоксидных композиций. Жидкие диановые ЭС применяют в производстве литевых изделий, армированных пластиков, лакокрасочных материалов, клеев, компаундов и других композиций с пониженным содержанием растворителя или без него. Твердые диановые ЭС, как правило, используют в виде растворов для антикоррозионных составов, лакокрасочных материалов, защитных лаков для консервной тары и листового металла, а также в составе порошковых красок [4].

Эпоксисовлачные смолы

Эпоксисовлачные смолы — полиглицидиловые эфиры
фенолформальдегидной новолачной смолы:



Эти смолы и близкие к ним полиглицидиловые эфиры новолачной о-крезолформальдегидной смолы отверждаются аминами, ангидридами ди- и поликарбоновых кислот и другими отвердителями по «горячему» режиму.

Таблица 2– Свойства эпоксисовлачных смол разных марок [5]

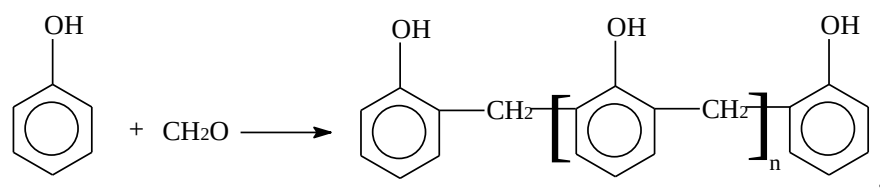
Содержание эпоксигрупп масс. %, г/экв	Вязкость при 25°С, Па*с	Примечания (образцы некоторых смол)
ЭГ – 18 % масс. ЭГ – 22 % масс.	90 Па*с при 52 °С	ЭН-6 (Россия) УП-643 (Украина)
172-179 г/экв	1,1-1,7 Па*с при 52 °С	Образец: DEN-431 фирмы «Dow chemical»
176-181 г/экв	20,0-50,0 Па*с при 52 °С	Образец: DEN-438 фирмы «Dow chemical»
175-195 г/экв	69-77 Па*с	Используется для эксплуатации при повышенной температуре. Образец: XD 7855.00 фирмы «Dow chemical»
191-210 г/экв	4,0-10,0 Па*с	Образец: DEN-439 фирмы «Dow chemical»

190-210 г/экв	$T_{пл} = 85-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	Низкоплавкое твердое вещество, $n=5$. Образец: ERR-0100 фирмы «Юнион карбайд»
---------------	---	---

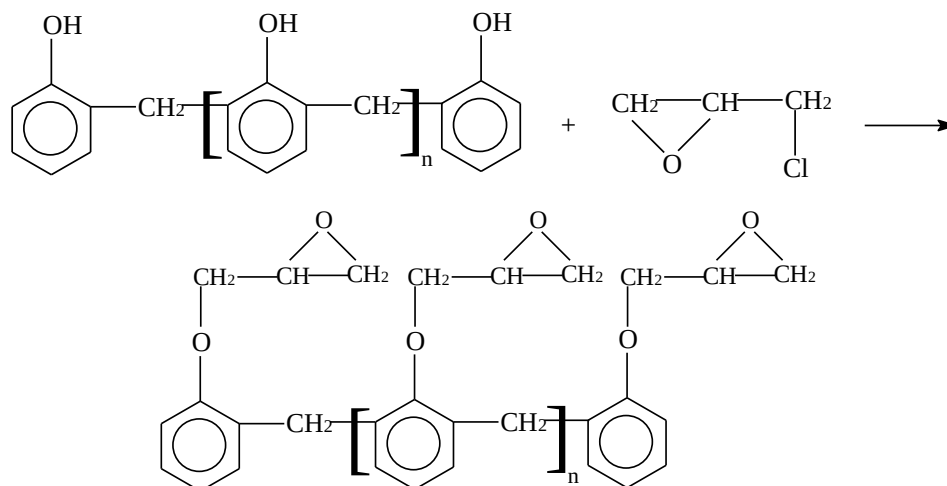
Полимеры на их основе отличаются высокой теплостойкостью, химстойкостью, стабильностью диэлектрических свойств при нагреве, но они более хрупки, чем отвержденные диановые смолы. Применяются для изготовления тепло- и химически стойких компаундов, клеев, связующих стеклопластиков, прессматериалов [5].

Эпоксиноволачные смолы DEN являются эффективной альтернативой диановым и фенольным смолам, когда необходимы высокие прочностные свойства и химическая стойкость при высоких температурах.

Эпоксиноволачные смолы объединяют в одной молекуле термостабильность фенольных смол с реакционной способностью и универсальностью эпоксидных. На первой стадии получают новолак, путем взаимодействия фенола и формальдегида:



затем при взаимодействии с эпихлоргидрином образуется эпоксиноволачная смола:



DEN-425: $n = 0,4$

DEN-438: $n = 0,7-1,7$

Как видно из вышеприведенной формулы, эпоксисовлачные смолы содержат эпоксидную группу в повторяющемся фрагменте, то есть они имеют более двух эпоксидных групп на молекулу. Высокая плотность эпоксидных групп дает густую сетку поперечных связей отвержденных систем, что приводит к особым свойствам. По сравнению с диановыми смолами, отвержденные эпоксисовлачные смолы обладают:

- улучшенной стойкостью к кислотам, основаниям и растворителям;
- сохранением хороших механических свойств при высоких температурах;
- минимальной усадкой;
- возможностью использования широкого круга модификаторов, наполнителей и пигментов;
- улучшенными адгезионными свойствами при высоких температурах.

Применение

Термостабильность эпоксисовлачных смол позволяет их использовать в качестве связующих в слоистых пластиках конструкционного и электротехнического назначения, покрытиях и отливках, работающих при повышенных температурах. Жидкая форма DEN-425 и полутвердая DEN-438 облегчают приготовление пластичных препрегов для формования с помощью вакуумного мешка. На основе растворов DEN-438 получают покрытия с исключительной химической стойкостью. Препреги с малой степенью отверждения имеют хорошие реологические свойства для прессового формования. Эпоксисовлачные смолы могут использоваться в производстве конструкционных пластиков для аэрокосмической промышленности. Они могут быть совмещены с углеродными и стеклянными наполнителями, волокнами Кевлар для получения композиционных материалов различных типов [6].

2.2 Основные характеристики эпоксидных смол

Рецептура композиций на основе эпоксидных смол надлежащего состава

требует знания как молекулярной структуры смол, так и химических и физических свойств смол коммерческого серийного производства. Для коммерческих смол свойствами, имеющими первостепенное значение, являются вязкость и эпоксидный эквивалент. Второстепенное значение имеют такие свойства как температура размягчения, гидроксильный эквивалент, йодное число, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, цвет, плотность, показатель преломления, содержание хлора и такие специфические свойства, как запах и время обеспенивания в высоком вакууме. Физические и химические свойства смол определяются их структурой, в частности реакционной способностью эпоксидных и других имеющихся групп. Количество и расположение реакционноспособных групп определяют функциональность и плотность поперечных сшивок, которые в свою очередь в зависимости от природы выбранного отвердителя, стехиометрии и режима отверждения определяют предполагаемые жесткость, нагревостойкость и стойкость к действию растворителей отвержденной системы. Кроме того, структурой определяется и вязкость смолы, что имеет большое значение [7].

Молекулярная масса и молекулярно-массовые характеристики

Низкомолекулярные ЭС обладают постоянной молекулярной массой. Олигомерные и полимерные эпоксидные соединения характеризуются молекулярно-массовым распределением (ММР), основными показателями которого являются среднечисловая M_n и среднемассовая (средневесовая) M_w молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности M_w/M_n .

Как правило, для промышленных продуктов значения M_n , M_w и M_w/M_n не приводят. Зарубежные производители указывают эпоксидэквивалентную массу M_2 (отношение среднечисловой молекулярной массы к среднечисловой функциональности продукта по эпоксидной группе).

Функциональность и распределение по типу функциональности

Распределение по типу функциональности [среднечисловая f_n и среднемассовая f_w функциональность, а также показатель распределения по типу функциональности (РТФ)] - не менее важная характеристика, которая позволяет

прогнозировать дефектность структуры эпоксидного материала.

Для ЭС принято рассматривать функциональность по эпоксидным ($f_э$) и гидроксильным ($f_г$) группам. Как правило, более важна информация о значении $f_э$. Большинство широко используемых в настоящее время ЭС с концевыми эпоксидными группами считаются бифункциональными ($f_э=2$), однако, исследования показывают, что это не совсем так: с ростом молекулярной массы наблюдается увеличение доли моно- и бифункциональных по эпоксидным группам молекул и, как следствие, падение общей функциональности образца ($f_э < 2$).

В случае полифункциональных ЭС средняя функциональность по эпоксидным группам может меняться в более широких пределах, что зависит от технологии синтеза. Для промышленного образца обычно указывают теоретически возможную функциональность, а реальная величина показателя, как правило, ниже указанной, иногда значительно. Это обуславливает наличие в образце полифункционального олигомера непрореагировавших при синтезе фрагментов и, как следствие, нестабильность при хранении или переработке (например, в случае полифункциональных азотсодержащих или полиэпоксидных ЭС).

Содержание эпоксидных групп

Основная характеристика ЭС, позволяющая рассчитать необходимое количество отвердителя, - содержание (массовая доля) эпоксидных групп. В отечественной практике этот показатель обычно называют эпоксидным числом.

Содержание вторичных гидроксильных групп

- характеристика ЭС, получаемых по реакции гидроксил- и аминсодержащих веществ с эпихлоргидрином. Этот показатель приобретает особое значение для ЭС с высокой молекулярной массой, отверждаемых по гидроксильным группам, поскольку позволяет рассчитать необходимое количество отвердителя.

Содержание летучих веществ

Летучие вещества представляют собой либо технологические примеси,

ухудшающие свойства отвержденного материала, либо специально добавляемые в ЭС пластификаторы и растворители. В последнем случае продукт представляет собой полуфабрикатную композицию, а не ЭС, и для него указывают содержание основного вещества (массовую долю нелетучих веществ).

Вязкость или температура размягчения

Вязкость и/или температура размягчения являются параметрами, определяющими технологичность применения эпоксидного продукта. Для жидких ЭС указывают динамическую вязкость [$\text{Па}\cdot\text{с}$ или П] при постоянной температуре, а для твердых - вязкость расплава или раствора определенной концентрации в известном растворителе при постоянной температуре, а также температуру размягчения [$^{\circ}\text{C}$ или K], обычно определяемую методом «кольца и шара» или ртутным методом; в отдельных случаях указывают температуру стеклования (для кристаллических ЭС - температуру плавления). Вязкость расплавов и растворов ЭС определяют при помощи ротационных вискозиметров (типа Брукфильда), шпиндельных, шариковых вискозиметров (типа Гарднера-Хольдта), а также капиллярных (типа Оствальда).

Цветность и оптические свойства

Большинство ЭС бесцветны или окрашены в цвет от светло-желтого до коричневого. Для количественной оценки цвета зарубежные производители обычно используют шкалу Гарднера или Хазена (платино-кобальтовую), а отечественные — железо-кобальтовую (ГОСТ 10587—84) или йодометрическую шкалы. ЭС, предназначенные для изготовления оптических материалов, дополнительно характеризуются величиной показателя преломления n_D при постоянной температуре (20 или 25°C).

Время желатинизации (жизнеспособность)

Характеризует время [ч], в течение которого смесь ЭС с конкретным отвердителем способна перерабатываться. Этот показатель чаще употребляется для характеристики отвердителя или отверждающейся композиции; для индивидуальных ЭС его указывают при рекомендации производителем конкретного отвердителя [5].

2.3 Преимущества эпоксидных смол

В отличие от других жидких смол (например, фенольных, полиэфирных, акриловых), отверждаемых подобным образом, эпоксидные смолы обладают довольно уникальным сочетанием свойств:

1. *Низкая вязкость*: жидкие смолы и их отвердители образуют низковязкие, легко поддающиеся переработке (или модифицированию) системы.

2. *Легкость отверждения*: эпоксидные смолы быстро и легко отверждаются, практически при любых температурах от 5 до 150°C в зависимости от типа выбранного отвердителя.

3. *Малая усадка*: одним из самых больших преимуществ эпоксидных смол является их незначительная усадка в процессе отверждения. Эпоксидные смолы отверждаются с очень незначительной перегруппировкой, при этом не выделяется никаких газообразных побочных продуктов.

4. *Высокая адгезионная способность*. Вследствие своей химической структуры, главным образом, за счет наличия полярных гидроксильных или эфирных групп, эпоксидные смолы являются прекрасными клеями.

5. *Высокие механические свойства*: прочность соответствующим образом подобранных композиций обычно превосходит прочность всех прочих литевых смол. Вполне возможно, что высокая механическая прочность объясняется незначительной усадкой, в сильной степени ослабляющей напряжения, которые в противном случае значительно снижали бы механическую прочность структуры.

6. *Высокие электроизоляционные свойства*: эпоксидные смолы являются прекрасными диэлектриками.

7. *Хорошая химстойкость*: химстойкость отвержденной эпоксидной смолы в основном зависит от типа применяемого отвердителя. В общем, большинство эпоксидных смол обладает исключительно высокой стойкостью к действию щелочей и прекрасной или хорошей – к действию кислот.

8. *Универсальность*: эпоксидные смолы, по-видимому, являются самыми универсальными из современных пластмасс. Основные свойства их могут регулироваться путем изменения содержания различных смол в композиции,

выбором различных отвердителей, а также путем введения различных модификаторов и наполнителей [7].

2.4 Отвердители и механизмы отверждения эпоксидных олигомеров

Значительное напряжение в эпоксидном кольце приводит к его большей реакционной способности по сравнению с нециклическими эфирами. Активность эпоксидной группы будет различной в зависимости от места ее расположения (на конце или внутри цепи, или внутри кольца). При соответствующем ее расположении в правильно выбранных условиях она может вступать во взаимодействие более чем с 50 различными химическими группами.

Самым важным свойством эпоксидных смол является их способность к быстрому переходу из жидкого (или термопластичного) состояния в упруготвердое термореактивное состояние. Этот переход обычно не сопровождается выделением побочных продуктов.

Процесс отверждения может протекать с образованием гетерополимера путем конденсации молекул эпоксидных олигомеров с молекулами полифункциональных сшивающих агентов, содержащих две или более реакционноспособные группы, либо – с образованием гомополимера путем катализируемой полимеризации по эпоксидным группам. Превращение протекает при введении химически активных веществ – отверждающих агентов (или отвердителей, катализаторов, активаторов). Часть отвердителей промотируют процесс в результате химического действия, другие принимают непосредственное участие в химической реакции и входят в состав полимера. Повышенная реакционная способность по отношению к различным реагентам приводит и к разнообразию химических путей отверждения.

В зависимости от типа отвердителя реакция может протекать при комнатной температуре с выделением тепла в результате экзотермической реакции или при нагревании.

Для получения полимера с оптимальными свойствами необходимо использовать соотношения смолы и отвердителя, соответствующие расчетному. Рассчитать необходимое количество отвердителя (X) на 100 г смолы можно по

формуле:

$$X = K_{\text{отв}} * ЭЧ,$$

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

Эпоксидные смолы могут отверждаться по двум механизмам: полиприсоединения (или поликонденсации) и полимеризации [8].

2.4.1 Отвердители и катализаторы отверждения

Число промышленных марок отвердителей более 100, однако все они входят в известные несколько классов, отличающихся химической природой основного блока молекулы, типом и числом реакционноспособных групп.

Отверждение эпоксидных смол по механизму полиприсоединения проводится первичными и вторичными ди- и полиаминами (алифатическими и ароматическими), многоосновными кислотами и их ангидридами, фенолформальдегидными смолами резольного и новолачного типа.

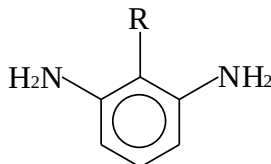
1. Первичные алифатические амины (активные группы $-\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N}-\text{RNH}-$).

Это алифатические диамины $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$, в частности этилендиамин, гексаметилендиамин, триметилгексаметилендиамин; линейные и разветвленные алифатические полиамины, в частности, диэтилентриамин (ДЭТА) – $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, триэтилентетрамин (ТЭТА) – $\text{H}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{NH}]_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, полиэтиленполиамин (ПЭПА) – $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$. Эти отвердители – первые из промышленно освоенных и широко применяемых в практике до настоящего времени. Будучи низковязкими жидкостями, хорошо совмещаются с эпоксидными смолами, применяются для «комнатного» отверждения. Полимеры, их включающие, отличаются высокой адгезионной способностью, механической прочностью, стойкостью к растворам солей и щелочей. С увеличением длины алифатического блока диаминов возрастает гибкость эпоксидного сетчатого полимера. Экзоэффект реакций отверждения велик (230-250 °С). Недостатки первичных алифатических аминов – токсичность, летучесть.

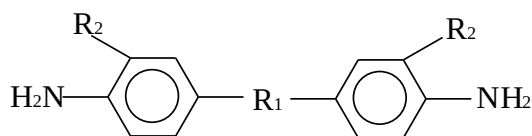
Алициклические полиамины: метандиамин-, циклогексил-диаминопропил и

другие менее распространенные, чем алифатические, хотя токсичность их ниже, экзоэффект отверждения невысок. Применяются для литевых изделий, слоистых пластиков, лакокрасочных материалов.

2. Ароматические ди- и полиамины менее реакционноспособны, ввиду малой подвижности фенильных звеньев. Это ди- и полиамины фенила:

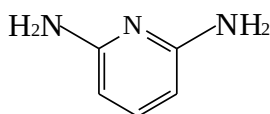


и его производных (мета-фенилендиамин и другие) (где $R = -CH_3, -OCH_3$); ди- и полиамины дифенила и его производных:



(где $R_1 = -CH_2, -SO_2, -SO, -S, -O$; $R_2 = -CH_3, -Br, -Cl, -OCH_3$),

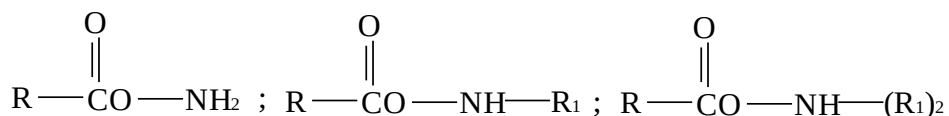
и диамин пиридина:



В основном это – твердые, реже – жидкие высоковязкие жидкости. Полимеры с их участием более теплостойки (150-200 °C), более химстойки, чем отвержденные алифатическими аминами. Отверждение ароматическими аминами проводят при высоких температурах, чаще по двухступенчатому режиму. Для улучшения совместимости с эпоксидными смолами применяют эвтектические смеси (аддукты) с другими соединениями.

3. Амиды и другие азотсодержащие соединения.

Простые амиды:



Амидополиамины и полиамидоолигоамиды (продукты взаимодействия алифатических аминов с карбоновыми или жирными кислотам – полиамидные

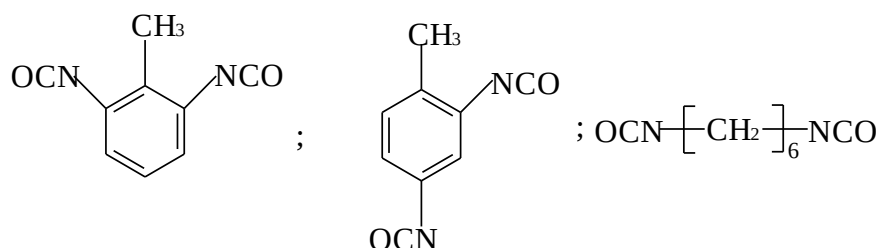
смолы Л-18, Л-19, Л-20, «Версамиды»). Эта группа отвердителей, в основном, малореакционноспособна и отверждает эпоксидные смолы при повышенных температурах. Менее летучи и менее токсичны, более технологичны полиамидные смолы – ниже экзотермия при отверждении эпоксидных смол, выше жизнеспособность композиций. Отвержденные ими эпоксидные полимеры имеют высокую ударную прочность, эластичность, водостойкость, но пониженную теплостойкость и прочность. Клеи, защитные покрытия – область их применения.

Имидазолполиамины – И-5М, И-6М, УП-0649 Г, УП-0623 и другие. Имидазолполиамины жирных кислот – низковязкие жидкости, хорошо разбавляют эпоксидные смолы, жизнеспособность смесей до 5-6 часов; придают отвержденным полимерам высокую теплостойкость и химстойкость; другие свойства – на уровне отвержденных ПЭПА.

Дициандиамид $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})-\text{NHC}=\text{N}$ (ДЦДА) – твердый порошок. Взаимодействует с эпоксидными и гидроксильными группами всеми четырьмя азотсодержащими группами. Латентный отвердитель, отверждает эпоксидные смолы при 145-165 °С. Придает полимерам высокую прочность, адгезию, термостабильность.

Другие азотсодержащие соединения применяются для отверждения эпоксидных смол реже. Это – мочевины и мочевино-формальдегидные смолы, акриламиды, имидазолы, гидразиды, гуанидины, сульфамиды.

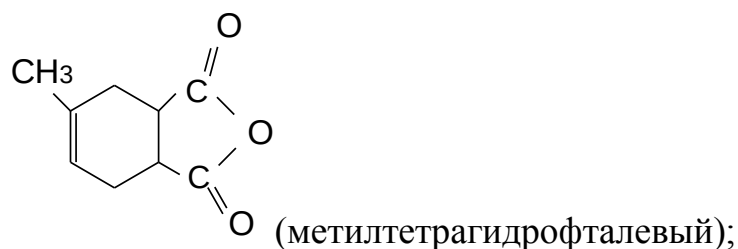
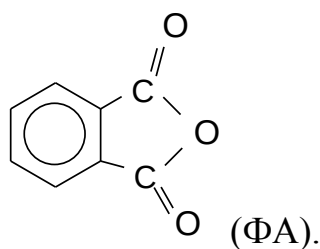
4. Ди- и полиизоцианаты (активная группа – $\text{N}=\text{C}=\text{O}$) –



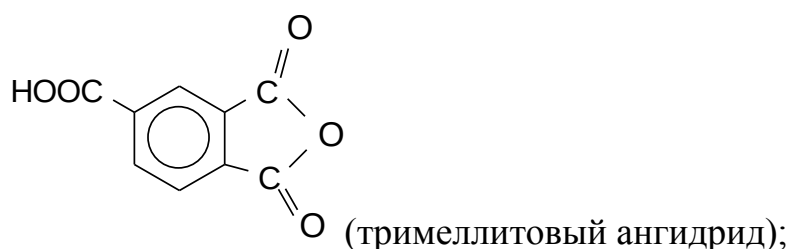
и другие, в частности, толуилendiизоцианат ТДИ. Отличаются высокой реакционной способностью как «на холоду», так и при высоких температурах. Лучше использовать с высокомолекулярными смолами. Эпоксиизоцианатные полимеры в покрытиях имеют высокую адгезию, эластичность, ударопрочность.

5. Ангидриды карбоновых кислот.

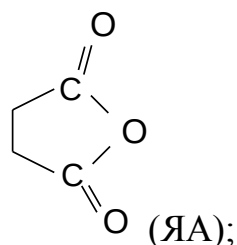
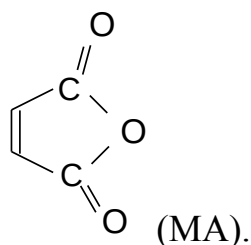
Наиболее известны ароматические ангидриды (фталевые) – фталевый (ФА), тетрафталевый, изометилтетрагидрофталевый (ИМТГФА), гексагидрофталевый, метилтетрагидрофталевый ангидрид:



ароматические замещенные – тримеллитовый и пиромеллитовый ангидриды:



полиангидриды дикарбоновых кислот (себаценовой, адипиновой); ациклические ангидриды и их производные – малеиновый ангидрид (МА), янтарный ангидрид (ЯА):



эндиковые ангидриды (эндометиленовые), в т.ч. хлорированные и бромированные:



В целом ангидриды широко применяются для отверждения эпоксидных смол, обеспечивают низкую вязкость, высокую жизнеспособность. Часто применяют с ускорителями (третичными аминами). Эпоксиангидридные

полимеры имеют более высокую теплостойкость, прочность и диэлектрические свойства, чем эпоксиаминные, особенно при повышенных температурах. Ангидриды применяются в эпоксидных клеях, связующих высокопрочных пластиков, компаундах, порошковых красках. Ангидриды придают эпоксиполимерам большую кислотостойкость, чем амины.

6. Модифицированные алифатические и ароматические амины получают путем конденсации с фенолами и формальдегидом, с другими соединениями, смешением с эпоксидными смолами (аддукты), друг с другом (эвтектические смеси). Основная цель модификации – улучшить технологические свойства (снизить вязкость и улучшить растворимость в эпоксидных смолах, увеличить жизнеспособность композиций, смачивание армирующих компонентов и подложек, снизить экзотермию реакций отверждения) [5].

2.4.2 Отверждение ангидридами кислот

Ангидриды обычно применяются со смолами глицидилэфирного типа, они обеспечивают низкую вязкость и длительное время жизни составов. По сравнению с аминами они менее токсичны и могут только незначительно раздражать поверхность кожи.

Большинство ангидридов требует повышенной температуры для отверждения, при этом максимальные свойства зависят от дополнительного отверждения при 150 °C и выше.

Реакции ангидридов со смолой являются сложными и зависят от ряда факторов: времени и температуры гелеобразования, времени и температуры дополнительного отверждения, наличия или отсутствия ускорителя, типа ускорителя, количества присутствующих гидроксильных групп, соотношения ангидрида и эпоксидных групп и количества свободной кислоты.

При отсутствии ускорителя ангидриды не реагируют непосредственно с эпоксидными группами. Если в цепи смолы присутствуют гидроксильные группы, то ангидрид реагирует с ними с образованием карбоксильных смол, которые затем могут реагировать с эпоксидными группами с образованием дополнительных гидроксидов, способных к реагированию с дополнительными

ангидридными группами. Если требуется, гидроксильные группы могут быть введены отдельно. В случае наличия воды и превращения ангидрида в кислоту отверждение ускорится, но с потерей функциональности системы, функциональность эпоксидной группы может быть снижена до 1 [7].

Хранение ангидридных отвердителей требует особой тщательности, чтобы предотвратить разложение под действием влаги воздуха.

Ангидридные отвердители, катализированные третичными аминами, особенно чувствительны к температуре, и начальные температуры отверждения будут определять в некоторой степени тип связей в отвержденной системе и, следовательно, свойства отвержденного продукта. Эпоксисовлачные смолы более чувствительны к изменениям режимов отверждения, чем диановые, поскольку гелеобразование их происходит при более низкой степени завершенности процесса.

Независимо от применяемого отвердителя дополнительное отверждение при повышенных температурах улучшает свойства смол, так как ввиду увеличения тепловой энергии происходят более частые столкновения, ведущие к тому, что реагируют оставшиеся свободными реакционноспособные группы [7].

Отверждению эпоксидных олигомеров ангидридами дикарбоновых кислот посвящено достаточно большое количество работ.

Считается, что реакция преимущественно проходит по следующим стадиям:

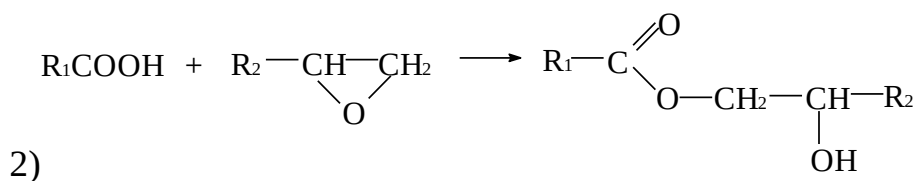
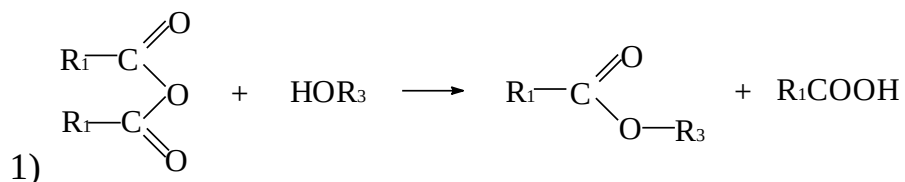
1) вторичный гидроксил эпоксидного олигомера реагирует с ангидридом, образуя полуэфир;

2) полуэфир реагирует с эпоксидной группой, давая рост цепи и высвобождая при этом новый вторичный гидроксил. Таким образом, рост цепи обеспечивается дифункциональностью ангидрида и дифункциональностью эпоксидной группы. Следует отметить, что в общем процессе принимают участие четыре функциональные группы: $-OH$, $-CHCH_2O$, $-COOCO$, $-COOH$, и, следовательно, обладают различной реакционной способностью.

В отсутствии катализаторов и растворителей реакция идет очень медленно и лишь при температурах выше $150\text{ }^{\circ}C$ ускоряется. Однако обычно взаимодействие

можно реализовать сравнительно просто, так как полярные вещества как протонодоноры, так и акцепторы являются ускорителями реакции. Чаще всего в этой роли выступают гидроксильные или карбоксильные группы и вода. Эти компоненты в той или иной степени содержатся в технических продуктах и даже после очистки остаются в мономерах. Так, гидроксильная группа содержится в высших олигомер-гомологах диглицидилового эфира бисфенола, образуются они также при гидролизе эпоксидной группы, наблюдающемся при старении эпоксидных олигомеров. Карбоксильная группа образуется из ангидридной при гидролизе. Некоторые ангидриды практически нельзя получить без кислоты, так как они находятся с последней в равновесии. Вода легко гидролизует ангидриды, более медленно эпоксидные группы. Катализатором реакции ангидридов с оксирановыми циклами могут быть даже стенки сосуда – стекло, например, имеет гидроксильные группы. В связи с вышесказанным большинство авторов при описании реакции принимают, что процесс проходит в присутствии гидроксильных групп.

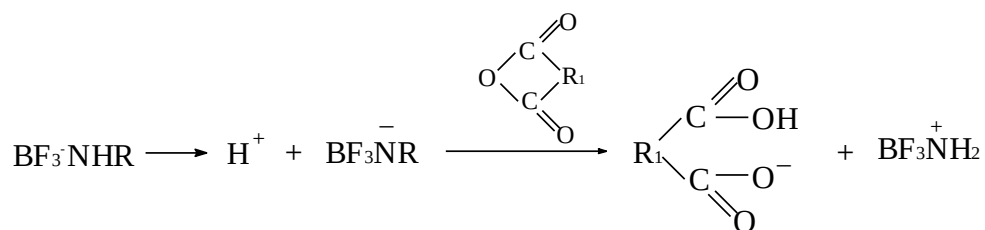
В отсутствие катализатора Фиш и Гофман [9] описывают процесс следующей последовательностью реакций:



работе [8], [10-11]. Авторы указывают, что между действием в качестве отвердителей кислот и ангидридов нет существенной разницы, так как реакция 2 идет значительно быстрее реакции 3. Ими показано, что каталитическая активность алифатических третичных аминов и ароматических приблизительно соизмеримы. Главное значение для каталитической активности имеет не его основность, а способность к нуклеофильному присоединению. Авторы объясняют это способностью образовывать, в случае ароматических аминов, комплекс с переносом заряда между кислотой и амином.

Эффективность каталитического действия аминов значительно повышается в присутствии в качестве сокатализатора протонодонорного соединения: кислоты, спирта, фенола. Ускоряющее влияние сокатализаторов уменьшается в ряду фенол > кислота > спирт, то есть в порядке изменения нуклеофильности. Это объясняется образованием соли между третичным амином и сокатализатором [10].

Кислоты Льюиса также являются активными ускорителями как реакции эпоксидов с карбоновыми кислотами, так и с их ангидридами. Особенно эффективны комплексы BF_3 с аминами. Арнольд предполагает, что активация происходит за счет раскрытия ангидридного цикла [11].



Ускорителями реакции являются также и водорододонорные соединения: спирты, кислоты, фенол, вода, причем активность уменьшается в ряду: кислота > спирт > фенол > вода. Этот ряд не может быть объяснен только изменением основности или диэлектрической постоянной среды, а связан с нуклеофильностью. По-видимому, образуется комплекс, который затем реагирует с ангидридом. Интересно, что в случае каталитического комплекса BF_3 с амином порядок ускоряющего действия протонодоноров обратный установленному в случае сокатализа с третичными аминами. В последнем случае активность

ангидридов уменьшается в ряду: малеиновый > фталевый > тетрагидрофталевый > гексагидрофталевый > метилтетрагидрофталевый ангидрид.

При использовании ангидридов в качестве отвердителей эпоксидных смол стехиометрия соблюдается при соотношении 1 эпоксидная группа на 1 ангидридную, но на практике берут от 0,5 до 1,1 ангидридных. Это определяется условиями проведения реакции и катализаторами. Катализатор регулирует направленность процесса. В некатализируемых реакциях частично образуются простые и сложноэфирные группы, так как реакция идет в кислой среде и остается непрореагировавший моноэфир ангидрида или свободный ангидрид. Аминные катализаторы приводят к сложноэфирным связям, а кислотные – к простым эфирным связям. При действии уксусной кислоты в качестве катализатора или соли BF_3 только до 70-55% кислотных групп вступают в реакцию, когда эпоксид исчерпывается полностью. В случае применения в качестве катализаторов третичных аминов необходимо соблюдать стехиометрию в пределах 0,8-1,1.

Среди аминных катализаторов нашли наибольшее применение:

2,4,6-трис(диметиламинометил)резорцин – УП-0627;

3,3,5,5-тетра(диметиламинометил)дифенилопропан – УП-0628;

2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол – УП-606/2;

диолеатсебацинат трис(диметиламинометил)фенола – УП-0632;

трисрезорцианат трис(диметиламинометил)фенола – УП-0631.

Так как применение катализаторов позволяет не только снизить температуру и сократить время отверждения, но и исключить влияние ряда нежелательных побочных реакций, процесс отверждения в промышленности стараются проводить в присутствии катализатора [12].

Теоретически, одна ангидридная группа вступает в реакцию с одной эпоксидной группой. Массовые количества смолы и отвердителя, содержащие равное число функциональных групп (т.е. стехиометрическое, 1:1), можно рассчитать следующим образом:

$$\frac{\text{экв.масса}_\text{ангидрида} / \text{кол-во}_\text{ангидридных}_\text{групп}_\text{в}_\text{молекуле}}{\text{эквивалентная}_\text{масса}_\text{эпоксидных}_\text{групп}} \cdot 100 =$$

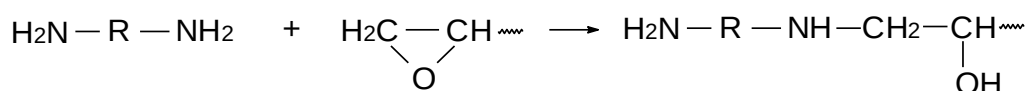
= количество массовых частей ангидрида, которое следует вводить в 100 масс. частей смолы.

Различия в свойствах ангидридов в большей степени проявляются при взаимодействии с эпоксидными группами, чем в случае катализа гомополимеризации смолы с образованием простых эфирных связей. Для получения отвержденной смолы с оптимальными свойствами (что достигается увеличением степени завершенности реакции между ангидридными и эпоксидными группами) следует тщательно контролировать содержание гидроксильных групп в исходной смоле, а также проводить отверждение при повышенной температуре.

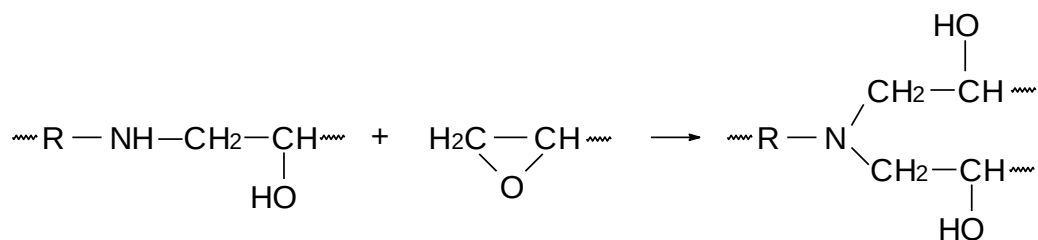
Образующаяся в результате отверждения сложноэфирная группировка устойчива к действию органических и некоторых неорганических кислот, но разрушается щелочами. Полученные материалы обладают большей термостабильностью и лучшими электроизоляционными свойствами, чем при использовании аминных отвердителей [13].

2.4.3 Отверждение аминами

Взаимодействие аминов с эпоксидными группами идет по следующей упрощенной схеме:



Когда образовавшаяся при этом вторичная аминогруппа соединится с эпоксидной группой, принадлежащей второй молекуле смолы, то образуется межмолекулярная сшивка:



Отверждающие агенты, содержащие вторичные аминогруппы, реагируют со

смолой аналогичным образом. Для проведения полной сшивки эпоксидной смолы соотношение между количеством атомов водорода в аминогруппах отвердителя (первичных и вторичных) и числом эпоксидных групп в смоле должно быть 1:1.

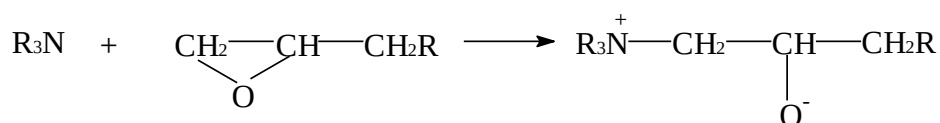
Количества отвердителя и смолы, которые следует взять для получения точного стехиометрического соотношения реакционноспособных групп, рассчитываются следующим образом:

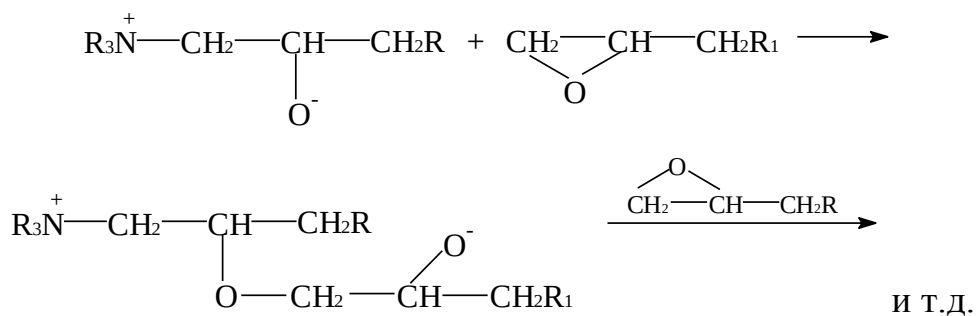
$$\frac{\text{мол.масса _ амина} / \text{кол-во _ атомов _ водорода _ амина}}{\text{эквивалентная _ масса _ эпоксидных _ групп}} \cdot 100 = \text{количество _ масс.}$$

частей амина, которое следует взять на 100 масс. частей смолы.

Реакция между алифатическими аминами и эпоксидными группами протекает при комнатной температуре. В случае использования жестких ароматических аминов необходимо нагревание. Химическая связь между атомами углерода и азота, возникающая при сшивании смолы аминами, устойчива к действию большинства неорганических кислот и щелочей. Однако к воздействию органических кислот эта связь оказывается менее стабильной, чем межмолекулярные связи, образованные отвердителями других классов. Кроме того, электроизоляционные свойства аминотвержденных эпоксидных смол не так хороши, как в случае использования других отверждающих агентов. Возможно, это связано с полярностью гидроксильных групп, образующихся при отверждении.

Третичные амины, которые являются основаниями Льюиса, отверждают эпоксидную смолу по иному механизму, чем первичные и вторичные амины. Их добавляют в смолу в небольшом нестехиометрическом количестве, подбираемом эмпирически. Критерием при этом служит получение материала с лучшими свойствами. Отверждающий агент работает здесь как катализатор, инициируя процесс анионной полимеризации:





В результате такой гомополимеризации эпоксидной смолы образуется простой полиэфир. Простая эфирная связь (C-O-C) чрезвычайно стабильна к действию большинства кислот (как органических, так и неорганических) и щелочей. Отвержденная таким образом смола, кроме того, обладает большей теплостойкостью, чем отвержденная аминами.

При хранении аминных отвердителей обычно не возникает особых проблем. Однако они могут вызывать раздражение кожи у некоторых людей, в связи с чем требуют осторожного обращения [13].

Обобщая раздел отвердители эпоксидных смол можно отметить следующее: в ряде работ сообщается, что при отверждении эпоксидиановых олигомеров возникают остаточные напряжения, которые являются результатом формирования трехмерной пространственной структуры и усадки полимера в условиях их неполной релаксации в нестационарных силоскоростных и температурных полях. Уровень остаточных напряжений и скорость их нарастания в эпоксидных олигомерах определяется средней молекулярной массой (ММср), фракционным составом (ММР), сегментальной подвижностью, колебанием узлов и движением межузловых отрезков цепи (Мс), а также релаксационными процессами в заданных температурно-временных условиях отверждения. Одним из важных вопросов при создании и проектировании конструктивных элементов и изделий с применением эпоксидных олигомеров является возможность прогнозирования работоспособности эпоксидных композиций при воздействии внешних нагрузок [14].

В работе [15] установлено, что наименьшая экзотермичность процесса отверждения для составов на основе эпоксидных смол ЭД-20, Этал-370 и Этал-

247 наблюдается при использовании отвердителей Этал-45М и Этал-1440Н. При замене данных отвердителей на Этал-1460 и ПЭПА происходит повышение разогрева смесей в 5,6-7,1 раза, а также существенное снижение жизнеспособности смесей (до 15-31 минут).

В работе [16] при исследовании влияния отвердителей различной химической природы на процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 установлены наиболее эффективные отвердители для получения теплостойких полимерных материалов - 3,5-диметилтиотолуилендиамин, 1,2-диаминоциклогексан и 1-(н-бутил)-имидазол.

При отверждении эпоксидиановых олигомеров возникают остаточные напряжения, которые являются результатом формирования трехмерной пространственной структуры и усадки полимера в условиях их неполной релаксации в нестационарных силоскоростных и температурных полях. Уровень остаточных напряжений и скорость их нарастания в эпоксидных олигомерах определяется средней молекулярной массой (ММср), фракционным составом (ММР), сегментальной подвижностью, колебанием узлов и движением межузловых отрезков цепи (Мс), а также релаксационными процессами в заданных температурно-временных условиях отверждения.

В последнее время в качестве отвердителя для эпоксидиановой смолы ЭД-20 используется «Арамин», являющийся модифицированным ароматическим амином, с ускорителем - салициловой кислотой [17]. Особенностью отверждения ЭД-20 Арамином является параллельное усиление процессов физического и химического пространственного структурирования. Химическое взаимодействие функциональных групп смолы и отвердителя и межмолекулярное взаимодействие сил физической природы (водородные связи, Ван – дер – Ваальсовы силы и др.) объясняется увеличением когезионных и адгезионных свойств [18].

Состав Арамина включает в себя NH_2 -группы, высокополярные спиртовые, простые и сложноэфирные группы. Данный отвердитель имеет повышенные физико-механические свойства по сравнению с другими отвердителями холодного отверждения [19].

2.5 Структура и свойства отвержденных смол

Структура отвержденной эпоксидной смолы может быть различной в зависимости от типа смолы и отвердителя.

Возможность изменения состава молекул, а также функциональности и плотности сшивки приводит к получению отвержденных систем с самыми разнообразными свойствами.

Как правило, те факторы, которые повышают нагревостойкость, улучшают также и химстойкость. Это, в частности, верно в отношении молекулярной структуры и менее справедливо в отношении химических связей.

В отношении химических связей справедливы следующие положения:

- в отвержденных системах простые эфирные связи достаточно стойки к действию большинства органических и неорганических кислот и щелочей;

- связи между углеродом и азотом амина довольно стойки к действию неорганических кислот и щелочей и менее стойки по отношению к органическим кислотам. Сложные эфирные связи стойки к действию органических кислот и менее стойки к действию неорганических кислот и щелочей. Они более подвержены гидролизу, чем связи углерод - азот в смолах, отвержденных аминами.

Необходимо отметить снова, что структура отвержденной системы дает часто результаты, отличающиеся от тех, которые можно было бы ожидать от природы только химических связей.

Нагревостойкость повышается обычно при наличии ароматических групп в структуре отвержденной смолы. В неароматических смолах основным условием возможно является плотность сшивки смолы, что было продемонстрировано на серии эпoxисилоксановых смол, причем наиболее стабильны молекулярные цепи, содержащие циклы, затем следуют линейные цепи и менее всех стабильны разветвленные цепи, что установлено по измерению потерь массы при 260°C. Подобный порядок сохраняется при определении температуры тепловой деформации [7].

2.6 Модификация эпоксидных олигомеров

Отвержденные эпоксидные связующие имеют сравнительно низкую трещиностойкость, что ограничивает, например, использование эпоксидных углепластиков в нагруженных конструкциях [20,21].

Для повышения трещиностойкости отвержденных эпоксидных связующих в условиях эксплуатации в их состав вводят гибкоцепные олигомеры и полимеры, способные в процессе отверждения связующего образовывать сетчатый блок-сополимер с эпоксидным олигомером и присутствующие в отвержденном связующем в виде самостоятельной эластичной или пластичной фазы [22]. Стеклообразная матрица отвержденного эпоксидного полимера обеспечивает жесткость и теплостойкость, а эластичная или пластичная фаза способствует резкому возрастанию упруго-прочностных показателей отвержденного связующего.

Широкое распространение получили связующие с использованием в качестве модификаторов гибкоцепных олигоэфируретанов, олигоэфирсульфонов, низкомолекулярных каучуков и других олигомеров, содержащих концевые реакционноспособные группы – карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные, способные участвовать в процессе отверждения связующего.

Циклокарбонаты сравнительно новый класс соединений, привлекающий большое внимание исследователей [23]. Одним из наиболее перспективных направлений является получение гибридных неизоционатных полиуретанов, материалов с высокими механическими свойствами, пониженной проницаемостью, высокими защитными свойствами и пониженной токсичностью [24]. Особое внимание представляет реакция взаимодействия циклокарбонатов с аминами с образованием гидроксиуретанов. Применение гидроксиуретанов для модификации эпоксидных систем позволяет получить материалы с различными свойствами. В реакции с алифатическими аминами карбонильная группа пятичленного циклокарбоната атакуется и образуются β -гидроксиуретаны, которые при температуре выше 100°C реагируют с другой молекулой амина, образуя дизамещенную молекулу мочевины [25]. Пространственные сшитые

полиуретаны получают при взаимодействии полициклокарбонатов с полифункциональными полиаминами [26]. С использованием циклокарбонатов могут быть получены различного типа уретаносодержащие полимеры, полигидроксисоединения, полиэферы. Наибольший практический интерес представляет модификация эпоксидных смол, отверждаемых аминами, при этом наблюдается увеличение жизнеспособности, реакция модифицированных смол менее экзотермична. Модифицированные циклокарбонатами полимеры обладают повышенными механическими свойствами [27], увеличивается адгезия в 1,5-3 раза [28]. Добавки олигокарбонатов способствуют повышению работоспособности эпоксидных полимеров при резких температурных перепадах, воздействию ударных и вибрационных нагрузок [29], повышению температуры стеклования [30].

Синтетические каучуки, содержащие функциональные группы- карбоксильные, ангидридные, сульфгидридные и другие, являются эффективными флексибилизаторами эпоксидных смол. Для модификации применяются каучуки полиуретановые, бутадиеновые [31], бутадиенакрилонитрильные [32], тиокольные [33].

Низкие показатели ударной прочности отвержденной эпоксиаминной композиции являются одним из факторов, влияющих на возможные области применения композиционных материалов. Известно, что для повышения стойкости к ударным нагрузкам эффективно введение 10-20% жидких каучуков, в частности, бутадиеннитрильных. Однако введение каучуков приводит к значительному снижению теплостойкости и уменьшению модуля упругости и прочности материала, что нежелательно [34].

Повышенной эластичностью обладают эпоксиуретановые олигомеры [35], содержащие в молекуле уретановые связи и эпоксидные группы, которые получают реакцией эпоксиспиртов с диизоцианатами или модификацией эпоксиолигомеров полиизоцианатами. Второй путь применяется для модификации как диановых, так и других видов эпоксидных смол. Эпоксиуретановые смолы обладают эластичностью, хорошей клейкостью,

ударной прочностью при повышенной температуре.

Уретановые каучуки ускоряют процесс отверждения эпоксидной смолы ароматическими аминами. В эпоксидно-уретановых композициях при комнатной температуре протекает двухстадийный процесс структурирования: вначале происходит удлинение молекулярных цепей и образование редких сшивок, на второй – более медленное уплотнение сетчатой структуры [36]. Химически активными модификаторами эпоксидных смол являются также полиуретанакрилатные олигомеры.

Эпоксидные соединения с длинной алифатической цепью широко применяются для модификации эпоксидных смол. Эти соединения служат как для эластификации эпоксидных композиций, так и в качестве активных разбавителей, причем применяются моно- и ди- эпоксидные соединения. При совместном отверждении эпоксидных смол, содержащих ароматические ядра с алифатическими эпоксидами, образуются сшитые полимеры с чередующимися ароматическими и алифатическими звеньями. Присутствие в полимере алифатических звеньев повышает эластичность системы и снижает температуру стеклования [37].

Наиболее широкое применение в качестве пластификаторов находят диглицидиловые эфиры многоатомных спиртов. Имеется значительное число работ, где исследуются свойства эпоксидных композиций в зависимости от состава и количества применяемого эпоксидного модификатора [38]. Варьируя соотношения диановых и алифатических смол, можно получать материалы с широким диапазоном механических свойств от жестких до пластичных. Такая модификация диановых смол дает возможность уменьшить их хрупкость при повышении механической прочности и без значительного ухудшения теплостойкости [39].

В качестве флексибилизирующих модификаторов применяют также глицидиловые эфиры жирных кислот или аллиловые эфиры эпоксициклических жирных кислот, эпоксициклические растительные масла и эпоксициклический полибутadiен, диглицидиловый эфир эпихлоргидрина, глицидилацетата,

хлорсодержащие эфирокисли, эпоксицированные эфиры и другие соединения, имеющие в своем составе, кроме эпоксидной, сложноэфирную или карбонильную группу [40].

В качестве модификаторов интерес представляют и соединения типа простых олигоэфиров с реакционноспособными эпоксидными, акрилатными группами – реакционноспособные олигомеры. В работах [41] в качестве модификаторов полимерной матрицы использовали олигоэфиры. Так, в работе [42] в качестве модификаторов применяли лапроксид Л-503, олигоэфир с 19,5% эпоксидных групп; акрол А-833, олигоэфир с 6% гидроксильных групп. Исследовали влияние модификаторов на когезионную прочность и процесс образования сетчатой структуры полимера. В данном случае большое значение имеет химическая структура олигоэфиров. Конечный уровень остаточных напряжений в модифицированной композиции в 3-4 раза ниже, чем в исходной, что свидетельствует о повышении релаксационной способности вновь образованных цепей, составляющих сетчатую матрицу. При введении модификаторов микротвердость и прочность растяжения пленочных образцов возрастают в 3 раза, динамический модуль упругости – в 1,4 раза. При содержании реакционноспособных групп более 40% прочность всех образцов снижается вследствие увеличения эластичности композиции. Введение 30% таких олигоэфиров позволяет больше чем в 2 раза повысить адгезионную прочность соединений.

С этой точки зрения модификации, одним из наиболее интересных представляется класс кремнийорганических полимеров, обладающих рядом уникальных свойств – отличной водостойкостью и гидрофобностью, высокой термо- и теплостойкостью, морозостойкостью, химстойкостью [43].

Введение больших количеств кремнийорганических полимеров, как правило, приводит к расслоению системы из-за чрезвычайно сильной несовместимости с эпоксидными олигомерами [44].

Реакцией эпоксидных смол с органосилоксанами, содержащими алкокси ($-\text{SiOCH}_3$ - SiC_2H_5 - $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$) или силанольные SiOH функциональные группы,

получают разветвленные олигомеры нерегулярного строения [45].

В работе [46] авторами для получения материалов с повышенной тепло- и термостойкостью предлагается использовать кремнийсодержащие моно- и полиэпоксидные соединения. Изучали возможность использования α,ω -ди (γ -глицидилоксиэтилоксипропил) дифенилсилана в качестве модификатора ЭД-20. Установлено, что содержание гель-фракции в композиции составляет 98,5-99,0%, что свидетельствует о полном взаимодействии ЭД-20 и модификатора в процессе отверждения. Физико-механические, теплофизические и электрические характеристики композиций, отвержденных в присутствии α,ω -ди (γ -глицидилоксиэтилоксипропил) дифенилсилана существенно повышаются. Жизнеспособность композиции увеличивается в 2 раза по сравнению с немодифицированной системой. Модифицирование эпоксидных композиций олигомерами на основе циклолинейных полиметелсилоксанов с эпоксидными функциональными группами позволяет получать безвредные совместимые материалы [47].

Одним из направлений в модификации эпоксидных олигомеров является введение в композицию совместимых и несовместимых термопластичных полимеров, которые способны упрочнять отвержденные матрицы по механизму взаимо- и полувзаимопроникающих сеток [48]. Однако, при использовании данных систем возникают технологические трудности, связанные с высокой вязкостью термопластичных полимеров.

В работе [49] описывается состав эпоксидной смолы, содержащий низкомолекулярный фенол-модифицированный полипропиленовый эфир. Этот эпоксидный состав имеет отличные диэлектрические характеристики и проявляет высокую термостойкость при замедлении воспламенения.

В работе [50] представлены стойкие к разрушению эпоксидные адгезивы с низкой чувствительностью к температурным колебаниям. Эпоксидный адгезионный состав содержит эпоксидную смолу, модифицированную соединением с реакционными эпоксидными группами и политетрагидрофурановый блок.

В исследовании [51] речь идет о термореактивной композиции фенольной смолы. Отвержденная композиция на основе термореактивного олигомера, имеющего реакционные гидроксиметильные группы и средний молекулярный вес $\geq 1,000$, имеет повышенную прочность и теплостойкость.

2.7 Модификация эпоксидных смол винилсодержащими модификаторами

Структура отверждённых эпоксидных смол не позволяет поднять уровень температур эксплуатации полимерных композиционных материалов на их основе, сохраняя при этом высокий уровень механических показателей. Выбор модифицирующей системы для эпоксидных олигомеров является одной из важных задач при разработке связующих. Полимерные композиционные материалы на основе модифицированных полимерных матриц должны обладать высокими эксплуатационными свойствами, при этом вклад полимерной матрицы является существенным и связан со способностью матрицы диссипировать механическую нагрузку, накладываемую на полимерный композиционный материал, для этого полимерная матрица должна обладать повышенной релаксационной способностью [52-54]. Также к полимерным матрицам предъявляется требование высокой теплостойкости, следовательно, и повышенной температуры стеклования. В данной работе выбор модификатора осуществлялся на основе анализа работ, проводимых на кафедре технологии переработки пластмасс, а также основных тенденций в области модификации реакционноспособных олигомеров, представленных в научной литературе [55-60].

Использование продуктов ацеталирования поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом связано прежде всего с тем, что смесевые полиацетали обладают высокими диэлектрическими свойствами, высокой теплостойкостью, а также высокими значениями упруго-прочностных свойств при повышенных температурах эксплуатации. Представляет интерес использование продуктов ацеталирования поливинилового спирта в качестве высокоэффективных модификаторов эпоксидных полимеров, которые повышают ударные характеристики, выступая при этом стопперами трещин.

обычно осуществляется на том же заводе, где синтезируют поливиниловый спирт и остальные продукты. Весь производственный цикл получения поливинилформальэтилаля состоит из следующих стадий:

- получение винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты;
- полимеризацию винилацетата;
- омыление поливинилацетата для получения поливинилового спирта;
- ацеталирование этого спирта.

Ацеталирование - это сложный процесс, который проходит в несколько стадий:

- в эмалированном (или нержавеющей стали) аппарате, который снабжен мешалкой и рубашкой для обогрева и охлаждения, загружается водный раствор (9,5%) поливинилового спирта и соляная кислота при расчете ее концентрации в водном растворе 0,24—0,26%. Реакционная смесь нагревается до 85—87° С, затем в аппарат загружается формалин и производится первую стадию ацеталирования (3-3,5ч), в результате которой получается исходный продукт - низкозамещенный поливинилформаль.

- целью второй стадии является замещение свободной гидроксильной группы ацетальдегидом. Реакционная смесь охлаждается до 4-5°С, затем к ней добавляют ацетальдегид, соляную кислоту и постепенно нагревают до температуры 40° С.

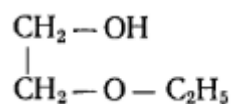
- на окончательной стадии полученная смола многократно промывается водой, обрабатывается содовым раствором для стабилизации, полученная суспензия фильтруется через фильтр и сушится при температуре 40-70° С [62].

Характерной чертой данного метода является начало реакции в однородной среде, потому что поливиниловый спирт легко растворяется в воде. Однако, при увеличении степени ацеталирования полученный продукт начинает терять эту способность и начинается выделение его из раствора с образованием неоднородной (гетерогенной) системы. В гетерогенной системе последующее взаимодействие альдегида и поливинилового спирта идет на поверхности твердого полимера, отсюда название способа- гетерогенный.

Существует также гомогенный способ, при котором ацеталирование происходит в спиртово- водной среде, из-за чего выделение твердой фазы не происходит. С такой же целью в аппарат во время реакции добавляют абсолютный спирт, так как увеличивается количество ацетальных групп, следовательно, уменьшается растворимость в воде, однако растворимость в спирте увеличивается. По окончании данной стадии в спиртоводном растворе мелкие крупинки смолы всаживаются водой. С экономической точки зрения гомогенный способ получения винифлекса более затратный из-за большого расхода спирта, но зато на выходе продукт получается более однородный [63].

Следует отметить, что и гомогенный и гетерогенный способы получения идут по одному механизму: сначала получение поливинилового спирта и его раствора в воде, затем ацеталирование. Существует еще один метод получения поливинилформальэтилала, в котором обе эти стадии проводятся совместно в одной ванне. В среде уксусной кислоты происходит омыление поливинилацетата и одновременно поливиниловый спирт вступает в реакцию с альдегидом, образуется растворимая в реакционной среде поливинилацетатевая смола. Этот способ получил название однованный, так как идет в одну стадию. Реакция получения полиацеталей идет в присутствии кислот HCl и(или) H_2SO_4 , которые в свою очередь являются также катализаторами омыления поливинилацетата и ацеталирования поливинилового спирта. Также, как и во втором способе, получившийся винифлекс высаживается из раствора водой.

Поливинилформальэтилаль обладает хорошими физико-механическими свойствами. В сравнении с поливинилформалем введенные этилальные группы увеличивают растворимость смолы, с сохранением всех показателей прочности, жесткости, теплостойкости и других свойств. Поливинилформальэтилаль обладает хорошей адгезией к различным материалам, таким как металл и стекло. Он показывает хорошие показатели антикоррозионных свойств, хорошую растворимость в этилцеллозольве, дихлорэтаноле, формальгликоле и в некоторых смесях растворителей [64]. Формула винифлекса представлена ниже.



В качестве разбавителя лаков на основе винифлекса (в соотношении 1:1) применяют хлорбензол.

Таблица 3 – Основные свойства поливинилформальэтилаля

Физико-механические свойства поливинилформальэтилаля	
Плотность, г/см ³	1,2
Предел прочности, кгс/см ²	
при растяжении	600—700
при статическом и гибке	1 200
Модуль упругости при изгибе, кгс/см ²	32000
Ударная вязкость, кгс • см/см ²	5-30
Относительное удлинение при разрыве, %	5-11
Электрические свойства поливинилформальэтилаля	
Удельное электрическое сопротивление	
поверхностное, ом	$1 \cdot 10^{16}$
объемное, ом • см	$5 \cdot 10^{16}$
Диэлектрическая проницаемость	
при 10 ³ , гц	3,4
при 10 ⁶ , гц	3,1
Тангенс угла диэлектрических потерь	
при 10 ³ , гц	0,010
при 10 ⁶ , гц	0,027
Электрическая прочность, кв/мм	28
Теплофизические свойства поливинилформальэтилаля	

Теплостойкость, °С	
по Мартенсу	95
по Вика	
Верхний предел рабочих температур, °С	
при кратковременной эксплуатации	180
при длительной эксплуатации	60—80

Одним из главных достоинств винифлекса являются высокие электроизоляционные свойства в сочетании с эластичностью, водостойкостью, которая увеличивается, при подогреве пленок выше 150 °С, а также высокая механическая прочность.

В настоящее время получены и исследованы эпоксидные композиционные материалы на основе ЭД-20, модифицированные поливинилбутиралем (ПВБ). Показано, что смешение смол на основе производных поливинилбутираля и ЭД-20 позволяет получать композиционные материалы с более высоким комплексом деформационно-прочностных, адгезионных и теплофизических свойств, лучшей водо-, морозо-, химстойкостью и ударопрочностью. Величина эффекта зависит от химического строения, температуры и времени отверждения. В области концентраций, в которых проявляется эффект композиционного синергизма, величины показателей прочности и жесткости ощутимо превосходят аналогичные параметры индивидуальных компонентов смеси.

Поливинилбутираль принадлежит к семейству полимеров, называемых поливинилацетатами, которые были коммерциализированы в период с 1930 по 1940 гг. после разработки в ряде фирм, включая Dupont Shawinigan Chemicals (теперь Monsanto), Union Carbide и другие в Соединенных Штатах и Канаде. Коммерчески доступными стали только поливинилформаль и поливинилбутираль.

Поливинилбутираль в основном используется в защитном стекле,

адгезионных и поверхностных покрытиях, в ламинировании безопасного стекла (автомобильных ветровых стекол), другое применение - структурные клеи, связующие вещества ракетных топлив, керамика, в металлизированных тормозных накладках и офсетной печати, пластины в промывочной зоне для защиты металлической поверхности (например, военно-морские суда) [65]. Поливинилбутираль относится к классу поливинилацетальных смол, его получают путем конденсации поливинилового спирта с бутиральдегидом в присутствии кислоты. Поливиниловый спирт реагирует с альдегидом с образованием шестичленных колец преимущественно между соседними, внутримолекулярными гидроксильными группами, что приводит к структуре, показанной ниже [66].

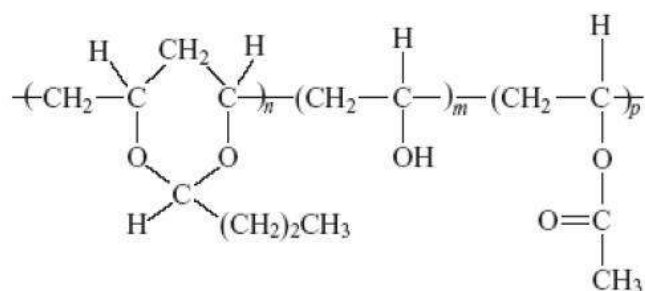


Рисунок 1. Получение некоторых поливинилацеталей

Получение поливинилформаль ПФФ или поливинилбутираля ПВБ осуществляют путем растворения суспензии поливинилацетата (PVAc) в уксусной кислоте и ее реакции с формальдегидом или бутиральдегидом в присутствии каталитического количества минеральной кислоты (серной, соляной или фосфорной) [67].

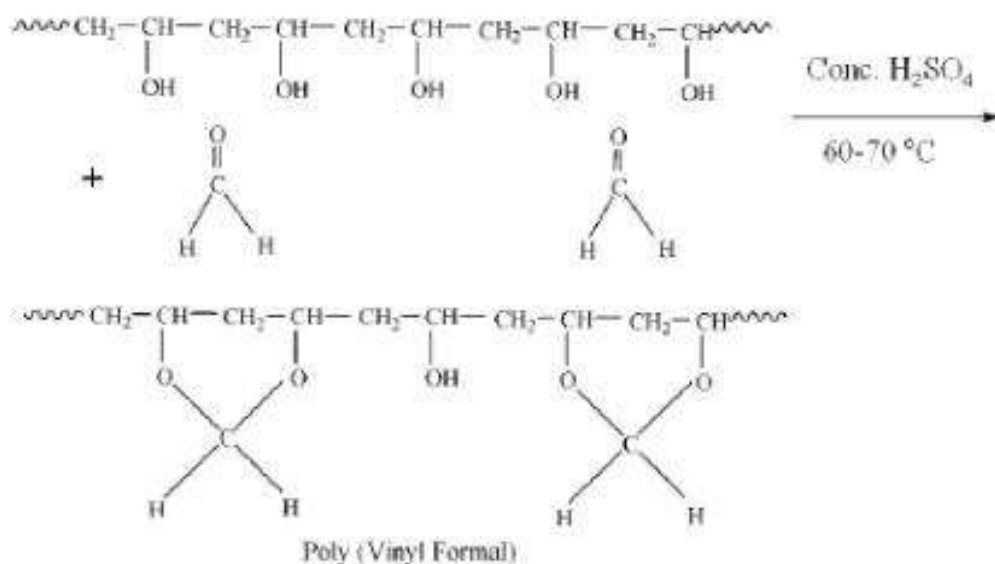


Рисунок 2 – Получение поливинилформалия

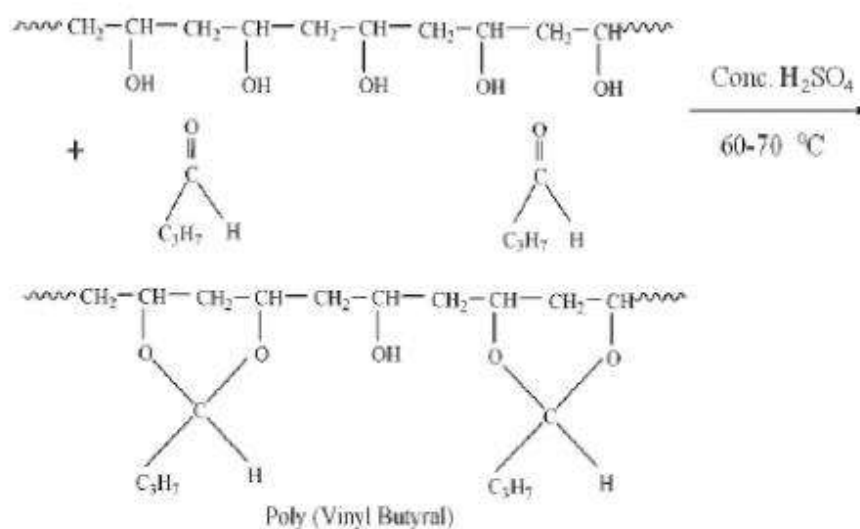


Рисунок 3 – Получение поливинилбутираля

Поливинилбутираль используется в сочетании с другими термопластами и термореактивными смолами для образования прочного структурного клея. Наиболее важными адгезивами для склеивания металлов являются эпоксидные смолы на основе бисфенола, фенольные смолы, модифицированные добавлением поливинилацетата [поливинилбутираля и поливинилформалия] и полиуретановые клеи.

Для повышения гибкости и адгезии полимера на основе эпоксидной смолы ее можно смешивать с низкомолекулярным поливинилбутиралем. Совместимость поливинилацетатов с другими смолами в значительной степени обусловлена их

уникальным химическим составом, позволяющим доступно смешиваться с различными смолами, что приводит к свойствам, которых невозможно достичь ни с одним из компонентов.

Химическая реакция поливинилбутираля является характерной реакцией функциональных групп: циклического ацетала, спирта и ацетата, наиболее реакционноспособным фрагментом является гидроксильная группа, которая подвергается реакциям, типичным для спирта, реакцией через гидроксильную группу с дифункциональным реагентом, что обеспечивает поперечную сшивку, типичные реакции которой показаны ниже.

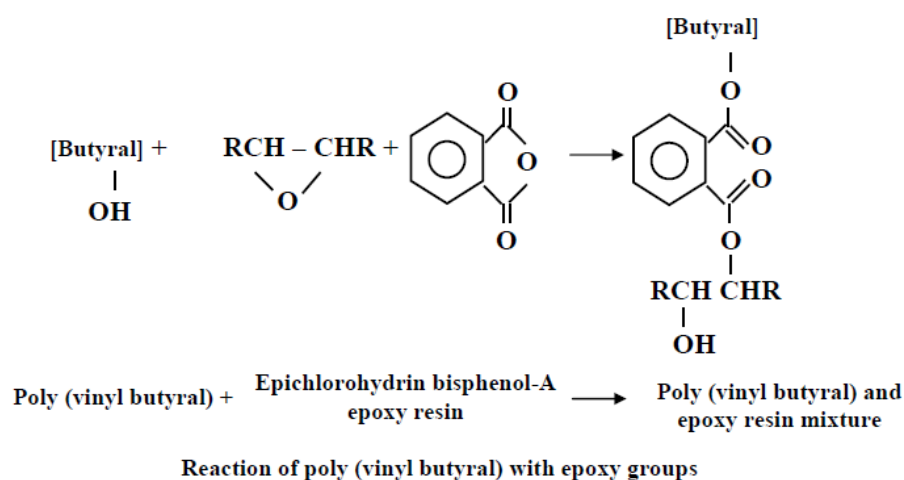


Рисунок 4 – Реакция взаимодействия поливинилбутираля с эпоксидной смолой

Согласно исследованиям [65], процент ПВБ в смеси поливинилбутираль - эпоксидная смола составляет 40 мас.%, при этой концентрации получают композиции с наиболее высокими механическими свойствами.

Увеличение процентного содержания ПВБ в композиции более 40 мас. % вызывает снижение всех механических свойств, что может быть связано с тем фактом, что поливинилбутираль начинает действовать как пластификатор. Кроме того, увеличение времени отверждения приводит к увеличению степени сшивки между эпоксидной смолой и поливинилбутиралем, приводящее к увеличению механических свойств.

Повышение температуры отверждения также ведет к увеличению механических свойств, что может быть связано с увеличением степени сшивания

при температурах более 160 °С, после этого материал начинает терять свою эластичность.

В случае ПВБ была получена зависимость с максимумом свойств композиций при содержании в ней 40 мас.% модификатора, и соответствующее увеличение составило 45%. Дальнейшее добавление ПВБ приводит к снижению ударной вязкости. Таким образом, системы эпоксидный олигомер-поливинилбутираль продемонстрировали увеличение ударной прочности и энергии разрушения на 50–80%.

Результаты исследования [66] показывают, что добавление каждого из обоих типов поливинилацетата (ПВФ или ПВБ) увеличивает значения адгезии и твердости в сочетании со значениями удлинения при растяжении получаемых композиций на основе ЭД-20. Значения адгезии и твердости увеличивались при увеличении содержания поливинилацетата до 20%.

Тип используемого поливинилацетального модификатора влиял на механические свойства приготовленных образцов. Композиции ПВБ с ЭД-20 демонстрируют более низкие значения адгезии и твердости в сочетании с более высокими значениями удлинения, чем композиции с ПВФ. Результаты данного исследования также показали, что термическая стабильность эпоксидных смол была снижена путем модификации 20 мас.% ПВФ или ПВБ. Таким образом, модификация эпоксидных смол с помощью ПВФ или ПВБ улучшает механические свойства в сочетании со снижением термостойкости, а образцы покрытий обладали хорошей химической стойкостью [61-62,65-67].

2.8 Модификация эпоксидных олигомеров наночастицами

В последние годы значительное число работ посвящено изучению вопроса модификации эпоксидных связующих (ЭС) различными нанонаполнителями и получению на их основе эпоксидных композиционных наноматериалов (НКМ) [68]. Нанотехнология открывает пути совершенствования полимерных материалов и предполагает использование для этого наночастиц, нановолокон и нанотрубок органической и керамической природы.

Прикладной интерес объясняется значительным улучшением ряда механических, теплофизических, барьерных свойств крупнотоннажных полимеров при добавлении к ним частиц глины наноразмеров, достигаемым при незначительном увеличении плотности системы благодаря низким степеням наполнения. Выявлена возможность получения наполненных полимерных материалов с повышенными модулем упругости, ударной прочностью, термостойкостью; у таких материалов наблюдается улучшение термостабильности, улучшение ряда других свойств [69].

Перспективным считается направление по модификации связующих для композиционных материалов (КМ) наночастицами: монтмориллонитом и углеродными нановолокнами и нанотрубками [70].

В настоящее время исследования проводятся в следующих основных направлениях: модифицирование нанонаполнителей с целью повышения их совместимости с ЭС; изучение и контроль морфологии эпоксидных НКМ; разработка эффективной технологии получения КМ, модифицированных нанонаполнителями; комплексная оценка свойств НКМ и использование современных методов анализа и испытаний.

Природа и процессы, происходящие при формировании термостойких и негорючих нанокompозитов на основе полимеров и глин, достаточно подробно описаны в работах [71, 72]. Следует отметить, что получение подобного рода термостойких и огнеупорных материалов является крайне необходимым, так как эксплуатация конструкционных материалов в условиях повышенной температуры в ряде технологических процессов и деталей является обязательной составляющей работы того или иного изделия.

Как известно, неоднородность дисперсной фазы, неравномерность ее распределения в дисперсионной среде не позволяют в полной мере реализовать в КМ на эпоксидных связующих высокие упруго-прочностные свойства современных армирующих наполнителей. По этой причине, а также из-за технологических ошибок в структуре КМ создаются опасные дефекты: повышенная пористость, зоны, обедненные связующим или наполнителем,

расслоения и другие нарушения сплошности [73].

Различными группами исследователей разработаны следующие методы получения полимерных нанокомпозитов: в растворе, в процессе синтеза полимера (*in-situ*), в расплаве, а также золь-гель процесс [74].

Возникновение метода получения НКМ в растворе связано с многочисленными исследованиями в области влияния нанонаполнителей на реологические свойства эпоксидных связующих [75].

В работе [76] показано, что внедрение УНТ ускоряет процесс отверждения при их низком содержании за счет взаимодействия между гидроксильными группами на поверхности нанотрубок и ЭС. Из-за высокой поверхностной энергии УНТ вязкость композитов повышается при более высоких содержаниях нанотрубок. Подвижность гидроксильных групп в данном случае затрудняется, и энергия реакции композитов увеличивается.

Метод получения НКМ в растворе основан на использовании такого растворителя, в котором полимер или предполимер может растворяться, а наноглины (слоистые силикаты) — набухать [77].

В работе [78] рассмотрены пути оптимизации процедуры смешения элементарного углеродного волокна и одностенных УНТ с ЭС в присутствии различных растворителей. Установлено, что при хорошей смачиваемости волокон растворителем получают повышенный кажущийся модуль упругости, но более низкую адгезию между углеродными моноволокнами, одностенными нанотрубками и ЭС. Это связано с гидрофобным поведением одностенной нанотрубки/ЭС в хорошем растворителе, который плохо совместим с углеродным моноволокном.

В патенте [79] предложен способ приготовления эпоксидных КМ, модифицированных наноглинами. Он заключается в приготовлении раствора наноглины, подвержению его сначала высокому давлению и высокоскоростному сдвигу и, затем, внезапному понижению давления, приводящему к образованию раствора, в котором частицы наноглины хорошо диспергированы. Эпоксидная смола может быть добавлена на любом этапе: либо в процессе приготовления

раствора наноглины, либо в процессе диспергирования, либо уже в готовый хорошо диспергированный раствор наноглины, что, в любом случае, приводит к очень хорошему распределению наночастиц в эпоксидной смоле и образованию НКМ с высокими характеристиками.

Нанотрубки вследствие избыточной поверхностной энергии имеют тенденцию к агломерации, и гомогенной дисперсии с полимером добиться нелегко. Недостаток реакционноспособных групп на поверхности нанотрубок ограничивает их взаимодействие с полимером. Нанотрубки попросту выталкиваются полимерной матрицей, что снижает ожидаемый упрочняющий эффект от их использования [80].

Несмотря на использование УЗ-облучения и интенсивного перемешивания при сдвиге, улучшение диспергирования нанотрубок в эпоксидной смоле было недостаточным [81].

Было предложено модифицировать нанонаполнители, вводя в их состав различные функциональные группы, которые могли бы облегчить диспергирование и взаимодействие с полимерным связующим.

Функционализация аминами делает нанотрубки очень эффективным отвердителем. Было показано [82], что функционализированные нанотрубки могут быть инкорпорированы в эпоксидные композиты путем образования сильных ковалентных связей в процессе отверждения эпоксидных смол и, как следствие, они становятся полностью интегрированным структурным компонентом сшитой эпоксидной системы и могут выступать в качестве упрочнителя в эпоксидной полимерной матрице. Другими авторами установлено [83], что прививка 1,6-гексаметилендиамина на УНТ приводит к улучшению диспергирования и совмещения с эпоксидным связующим.

Изучение поведения многослойных УНТ, окисленных кипячением в кислотах или функционализированных триэтилентетрамином, в смесях с ЭС при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии [84] позволило установить, что функционализация приводит к усилению взаимодействия УНТ с полимерной матрицей. Авторы [85] изучали диспергирование и механические

свойства эпоксидных нанокомпозитов, модифицированных карбоксилированными и фторированными УНТ.

В патенте [86] предложено несколько путей достижения интерколяции радиационно-отверждаемого полимера (олигомера) между слоями минерала. Еще одним способом улучшения взаимодействия наноглин и полимерной матрицы является одновременное использование двух и более интеркалянтов [87].

Ole Becker и др. [88] установили, что при получении эпоксидных НКМ, модифицированных органоглинами, степень эксфолиации при использовании бифункционального диглицидилового эфира бисфенола А выше, чем три- и тетрафункциональных соединений. Повышение температуры отверждения способствует деламинации наноглины и повышению прочности и модуля упругости НКМ. Модификация органоглинами приводит также к снижению температуры стеклования.

В работе [89] проведена функционализация ММТ 3-аминопропилтриэтоксисиланом в водном растворе, что позволило увеличить расстояние между пластинами. Установлено, что функционализация ММТ приводит к значительному росту разрушающего напряжения и удлинения вследствие интеркаляции и химического взаимодействия между аминогруппами функционализированного ММТ и эпоксидной матрицей. Наблюдаемый рост температуры стеклования объяснен ограничением подвижности макромолекул вследствие химического взаимодействия между наноглинами и ЭС. А. Di Gianni др. [90] обнаружили, что в присутствии избытка алкоксисилана происходит функционализация ММТ за счет взаимодействия с гидроксильными группами на его поверхности. Одновременно может происходить проникновение мономеров или олигомеров в межслойное пространство наноглины, приводящее к его существенному увеличению.

Если в первых исследованиях с целью получения эпоксидных НКМ наноглины вводили непосредственно в готовое неотвержденное ЭС, то в настоящее время рекомендуется проводить предварительную интеркаляцию эпоксидного олигомера в межслойное пространство слоистых силикатов и лишь

затем добавлять отвердитель (амин) и проводить процесс отверждения.

Добавление небольшого количества (0,03%) агента диспергирования в эпоксидные композиты, содержащие нанотрубки, приводит к увеличению модуля упругости на 50% по сравнению с ЭС и напряжения разрушения на 20% по сравнению с композитами, не содержащими блоксополимера [91].

Модификация многостенных УНТ 1,6-гексаметилендиамином [92] приводит к тому, что по сравнению с немодифицированным связующим прочность при растяжении, удлинение при разрыве и ударная прочность нанокомпозитов увеличивается на 79,7%, 160,4% и 180,2% соответственно.

Авторами [93] были получены КМ двух типов, один из которых содержит углеродные волокна и ЭС, смешанную с наночастицами глины, а другой - углеродные волокна и фенолоформальдегидную смолу, синтезированную в присутствии наночастиц глины. Эпоксидные КМ имеют хорошую термостабильность, низкое водопоглощение и высокие механические свойства: прочность и модуль при растяжении при температуре выше температуры стеклования. КМ на основе фенолоформальдегидных смол имеют высокие свойства при изгибе.

Одним из показателей, которые стремятся улучшить в процессе модификации ЭС наночастицами, является трещиностойкость. Анализ литературных данных показал, что различные по строению нанонаполнители оказывают схожее действие. Так, в работе [94] обнаружено замедление растрескивания и накопления трещин в эпоксидных КМ, наполненных углеродными волокнами и модифицированных УНТ, по сравнению с обычными эпоксидными углепластиковыми. Показано, что диспергирование УНТ в ЭС улучшает вязкость разрушения и снижает остаточные термические напряжения.

J.T. Han and K. Cho [95] провели модификацию эпоксидного КМ, наполненного микрочастицами кремния при помощи силикатных наночастиц. Установлено, что трещиностойкость таких НКМ повышается в два раза по сравнению с исходными КМ. Авторы предположили, что силикатные наночастицы действуют, как модификаторы поверхности кремниевых

микрочастиц и облегчают пластическую деформацию. Ильченко с коллегами [96] установили, что астралены эффективно выполняют роль стопперов микротрещин. Благодаря этому на 35% повышена удельная энергия и вязкость разрушения эпоксиглепластиков, в 1,5-3 раза трансверсальная проводимость. Технически значимый эффект достигнут применением микродоз наночастиц.

В патенте [97] представлены наноалмазы и алмазоподобные частицы из углеродсодержащего материала. Наноалмазные волокна могут быть сплетены или использованы для обеспечения конструкционного усиления различных материалов [98].

Эпоксидные углепластики, содержащие УНТ, имели на 30% повышенную прочность на сдвиг между слоями углеродной ткани [99].

Исследование [100] методом динамического механического анализа композитов на основе эпоксидных наноглин и плотняного переплетения углеродных волокон, в которых эпоксидная матрица модифицирована добавлением наночастиц обработанного по поверхности ММТ, показало, что модификация ЭС монтморрилонитом приводит к значительному увеличению прочности и модуля упругости при изгибе.

В работе [101] представлены результаты исследования использования в композициях на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 в интервале концентраций от 0,0001 до 0,1 % углеродных наноструктур в виде стабилизированных водных коллоидных дисперсий углеродных нанотрубок и графеновых нанопластинок, а также сухих углеродных нанотрубок марки Таунит-М, функционализированных алкильными группами. Результаты исследования показали, что в составе эпоксидных смол наиболее эффективна модификация функционализированными углеродными нанотрубками, обусловленная более равномерным распределением нанодобавки в матрице полимера. Установили, что введение углеродных наноструктур предварительно в аминный отвердитель обуславливает ускорение реакции отверждения и увеличение степени конверсии, приводя при этом к образованию редкосетчатой структуры полимера. Показали, что графеновые нанопластины в составе эпоксидных полимеров ведут себя специфическим

образом: обнаружено перераспределение наномодификатора в процессе отверждения по высоте образца в направлении от подложки к поверхности контакта с воздухом.

Показано, что графен может значительно улучшить характеристики эпоксидной смолы из-за более сильного межфазного взаимодействия между полимером и наполнителем по сравнению с обычными системами, содержащими армирующие наполнители [102-104]. Как известно, графен имеет высокую механическую прочность: модуль Юнга графена в десять раз превышает данный показатель волокна Кевлар [105].

Для эффективной модификации полимерного материала требуется добиться равномерного распределения наночастиц в эпоксидной смоле в процессе приготовления. Метод совмещения нанодобавок с полимерами чаще всего включает процесс смешивания в растворе. В процессе смешивания в растворе нанодобавки и полимер лучше диспергируются через растворитель [106-107]. В настоящее время исследования проводятся в следующих основных направлениях: модифицирование нанонаполнителей с целью повышения их совместимости с ЭС; изучение и контроль морфологии эпоксидных НКМ; разработка эффективной технологии получения КМ, модифицированных нанонаполнителями; комплексная оценка свойств НКМ и использованием современных методов анализа и испытаний.

В работе [108] в качестве связующего использовали эпоксидный олигомер ЭД-20, отверждаемый диаминодифенилсульфоном, а в качестве наполнителя - углеродные нанотрубки, наноалмазы, различные виды глины (Na^+ -монтмориллонит и др.). Введение модификатора в глину приводило к увеличению вязкости нанокомпозигов. При введении наноалмазов происходило снижение модуля упругости. Введение углеродных нанотрубок сопровождалось заметным увеличением ударной вязкости, и это увеличение было больше, чем в случае наполнения эпоксидного олигомера наноалмазами. Результаты исследования позволяют сделать вывод, что только совмещение добавления в модифицированные глиной эпоксидные материалы полярного модификатора и

обработки ультразвуком позволяет получать нанокомпозиты с улучшенной теплостойкостью и повышенной ударной вязкостью.

Как видно из представленных в литературном обзоре результатов, модификация не всегда приводит к повышению свойств эпоксидных смол, поэтому существует настоятельная необходимость поиска эффективных добавок для существенного улучшения комплекса характеристик эпоксидных смол и изучение перспективных методов совмещения полимерных матриц с нанодобавками. К наиболее перспективным нанодобавкам можно отнести углеродные наночастицы: нанотрубки, нановолокна, фуллерены, графен.

Кроме того, существенного повышения свойств при разработке новых композиционных материалов можно добиться используя армирующие наполнители: стеклянные, базальтовые, углеродные волокна, керамические, борные, а также арамидные, полиэтиленовые и другие.

Таким образом, в настоящее время широкое распространение получил метод модификации полимеров наполнителями с наноразмерными частицами. Композиционные материалы, включающие в свой состав наночастицы, зачастую демонстрируют интересные физико-механические свойства уже при малом содержании (до 5 мас. %), что выгодно отличает материалы этого типа от "традиционных" композиционных материалов. Несмотря на малое содержание наполнителя, у таких композитов наблюдается улучшение термостабильности, повышение прочности, упругости, улучшение ряда других свойств.

Разработка композиционных материалов с использованием в качестве наполнителей армирующих волокон типа арамидных открывает новые перспективы в полимерной технологии. Сочетание высокой прочности, вязкости разрушения, высокой термостойкости с низкой плотностью выдвигает органопластики на основе арамидных волокон в разряд материалов, эффективно работающих в конструкциях гражданского и специального назначения.

ГЛАВА 3. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1.1 Эпоксидиановая смола ЭД-20

Эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), получается взаимодействием эпихлоргидрина с бисфенолом А в щелочной среде и имеет структурную формулу:

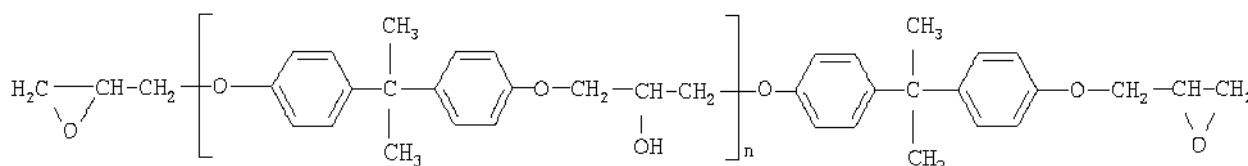


Таблица 1 – Основные свойства эпоксидианового олигомера ЭД-20

Наименование показателя	Норма
Массовая доля эпоксидных групп, %	19,9-22,0
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 Мп	390
Содержание летучих не более, %	1

Эпоксидиановую смолу получают путем нагревания эпихлоргидрина с дифенилолпропаном и последующим дегидрохлорированием образующегося дихлоргидрина дифенилолпропана в присутствии щелочи с образованием диэпоксида - диглицидилового эфира дифенилпропана. Достоинства эпоксидных смол: механическая прочность, химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства отвержденных смол, малая усадка, высокая адгезия.

3.1.2 Арамин

В качестве отвердителя использовали отвердитель Арамин (ТУ 2415 – 164 – 05786904 – 02) - представляющий собой смесь ароматического и алифатического аминов. Выбор отвердителя обусловлен тем, что в его составе, помимо аминных функциональных групп, присутствуют высокополярные сложноэфирные, карбоксильные, альдегидные и гидроксильные группы, что обеспечивает повышенное межмолекулярное взаимодействие, способствующее сравнительно быстрому отверждению композиции при комнатной и низких плюсовых температурах и в условиях повышенной влажности. Свойства композиций ЭД-20 на основе различных отвердителей в сравнении с композицией с отвердителем Арамин представлены в таблице 2 [109].

Таблица 2 – Свойства композиций на основе смолы ЭД-20

Наименование отвердителя	Время технологической пригодности, мин	σ_r , МПа	ϵ , %	$\sigma_{изг.}$, МПа	$\sigma_{сж.}$, МПа	T_c , °C	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
АФ-2	35	65	3,0	100	110	75	7,2
Полиэфирамин Д-230	145	60	3,7	110	68	60	8,4
ТТ-75	55	—	—	—	—	—	9,45
Арамин	65	80	4,0	115	120	95	20,0

Арамин обладает рядом преимуществ: 1) хотя он является отвердителем холодного отверждения, он также может использоваться до температур 120-150 °С, при которых происходит доотверждение связующего; 2) ароматические циклы увеличивают внутрицепную и межцепную жесткость сшитого полимера; 3) обеспечивает хорошее межмолекулярное взаимодействие за счет наличия различных функциональных групп. Водопоглощение эпоксидного покрытия с отвердителем «Арамин» значительно ниже по сравнению с другими отвердителями.

3.1.3 Поливинилбутираль

Поливинилбутираль получают путем поликонденсации поливинилового спирта с масляным альдегидом. Он представляет собой порошок белого цвета.

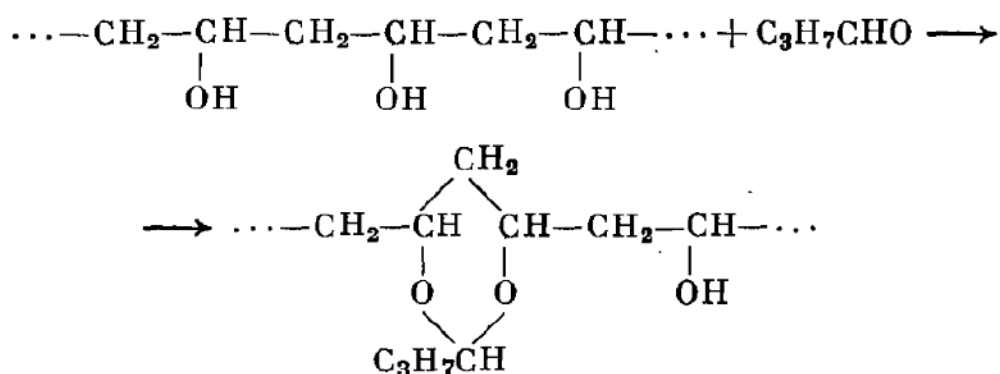


Схема получения поливинилбутираля

Таблица 3 – Физико-механические свойства поливинилбутираля

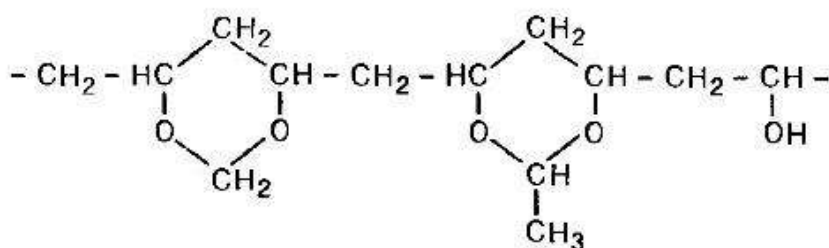
Степень полимеризации, n	500 – 600
Плотность, г/см ³	1,11 — 1,14
Предел прочности, МПа при растяжении при статическом изгибе	45 – 50 80 – 100
Модуль упругости при изгибе, МПа	20 00 – 22 00
Ударная вязкость, кДж/м ²	60 – 100
Относительное удлинение при разрыве,	15 – 25

%	
Теплостойкость по Мартенсу, °С	50 – 55

Поливинилбутираль обладает хорошей стойкостью к атмосферным воздействиям, кислороду, озону, а также хорошей адгезией к металлам и некоторым другим материалам. Добавление поливинилбутираля к смолам значительно увеличивает их адгезию к различным материалам.

3.1.4 Поливинилформальэтираль (винифлекс)

Винифлекс – это продукт конденсации поливинилового спирта со смесью формальдегида и ацетальдегида. Представляет собой белый или немного желтоватый порошок.



Строение поливинилформальэтираля

Таблица 4 – Физико-механические свойства, электрические и теплофизические свойства поливинилформальэтираля

Плотность, г/см ³	1,2
Предел прочности, МПа при растяжении	60 – 70
при статическом изгибе	1 20
Модуль упругости при изгибе, МПа	32 00
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	15 – 30
Относительное удлинение при разрыве, %	5 – 11
Удельное электрическое сопротивление поверхностное, ом	1·10 ¹⁶

объемное, ом·см	$5 \cdot 10^{16}$
Диэлектрическая проницаемость при 103 гц при 106 гц	3,4 3,1
Тангенс угла диэлектрических потерь при 103 гц при 106 гц	0,010 0,027
Электрическая прочность, кв/мм	28
Теплостойкость, °С по Мартенсу по Вика	95 120
Верхний предел рабочих температур, °С при кратковременной эксплуатации при длительной эксплуатации	180 60 – 80

Винифлекс обладает хорошими электроизоляционными и антикоррозионными свойствами. Водопоглощение винифлекса при 20 °С в течение 24 ч составляет 8%.

3.1.5 Углеродные нанодобавки

В работе в качестве наноразмерных модификаторов были выбраны: многослойные УНТ с удельной поверхностью 277 м²/г при насыпной плотности 0,17 г/см³, использованы частицы графена с удельной поверхностью 1685 м²/г. Также в работе использовался наиболее распространенный фуллерен, который содержит 60 атомов углерода и называется C₆₀ с удельной поверхностью 48 м²/г.

3.1.5.1 Графен

Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, поверхность которой регулярным образом выложена правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм и атомами углерода в вершинах. Подобная структура графена является составляющим элементом кристаллического графита, в котором такие графеновые плоскости расположены

на расстоянии примерно 3,4 нм друг от друга. В последние годы резко возрос интерес к получению, исследованию и практическому использованию графена. Этот интерес обусловлен в первую очередь уникальными физико-химическими свойствами графена, такими как высокая электро- и теплопроводность, зависимость электронных характеристик от наличия на поверхности графена присоединённых радикалов различной природы, хорошие электрохимические характеристики.

Указанные свойства чрезвычайно привлекательны с точки зрения возможного прикладного использования графена в качестве основы для новых наноматериалов с улучшенными механическими, электрическими и теплофизическими характеристиками, а также в качестве элемента нанoeлектронных устройств [110].

3.1.5.2 Углеродные нанотрубки

В качестве нанонаполнителя в работе использовались углеродные нанотрубки, полученные каталитическим термолизом метана на катализаторе кобальт – молибден, нанесенном на оксид магния. В зависимости от содержания оксида магния в катализаторе возможно получение двух типов углеродных нанотрубок. Если массовая доля оксида магния в катализаторе составляет 5 мас.%, то образуются нанотрубки с удельной поверхностью $277 \text{ м}^2/\text{г}$ при насыпной плотности $0,25 \text{ г}/\text{см}^3$.

Таблица 5 – Основные характеристики УНТ

Наименование показателя	УНТ
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	277
Удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	0,04
Насыпной вес, $\text{г}/\text{см}^3$	0,25
Химический состав, %	C > 90, O – 1-6, Cl < 1, Co < 5, Mo < 1
Зольность, %	<5

Соотношение катализаторов Co+Mo/MgO	0,5/95
--	--------

3.1.5.3 Фуллерен (C₆₀)

Фуллерены были одними из первых, обнаруженных наночастиц. Фуллерены состоят из атомов углерода, связанных с тремя другими атомами углерода ковалентными связями. Наиболее распространенный фуллерен содержит 60 атомов углерода и иногда называется C₆₀. Ковалентные связи между атомами углерода делают фуллерены очень прочными, и атомы углерода легко образуют ковалентные связи с целым рядом других атомов. Фуллерены используются в композитах для увеличения прочности матриц. Фуллерен, использованный в данной работе в качестве добавки, обладает следующими свойствами:

Химическая формула	C ₆₀
Молярная масса, а.е.м	720
Плотность, г/см ³	1.65
Температура плавления, °C	600
Кристаллическая структура	Гранецентрированная кубическая
Постоянная решётки	a = 1.4154 нм
Размер кристалла, нм	20 – 30
Удельная поверхность, м ² /г	48

3.1.6 Арамидные волокна

Все волокна, состоящие из ароматических (бензольных) ядер, соединенных амидными связями, получили общее наименование арамидных (Кевлар, СВМ, Русар, Амос, Тварон, Терлон и др.) [111-114].

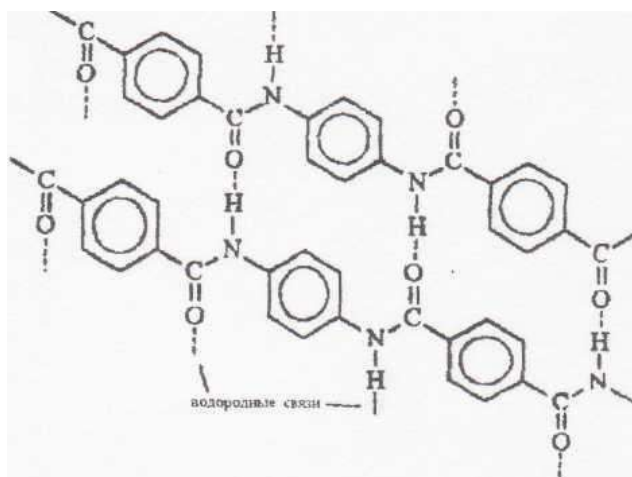


Рисунок 1 – Структура волокна Кевлар

Арамидные волокна отличаются высокой стабильностью размеров (не имеют усадки как в сухом, так и во влажном состоянии вплоть до 160°C), хорошими термическими характеристиками, их можно эксплуатировать при температуре от - 200°C до 180°C, в обычных условиях они негорючи, неплавки и обугливаются при 420°C. Волокна этого типа достаточно устойчивы к воздействию различных химических веществ. Заметное разрушение их наблюдается лишь при воздействии концентрированных сильных кислот в условиях повышенных температур.

Таблица 6 – Свойства арамидных волокон

Марка волокна	Плотность, г/см ³	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение , %	Водопоглощение , %
Кевлар 29 (США)	1,35 -1,4	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

*Прочность в микропластике

Основными недостатками арамидных КМ являются низкое сопротивление сжимающим нагрузкам и сравнительно высокое влагопоглощение.

3.1.7 Синтетическое волокно и ткань Кевлар

Кевлар-это синтетическое арамидное волокно с высокой прочностью при растяжении, особенно используемое в качестве армирующего агента при производстве шин и различных резиновых изделий, и защитных приспособлений, таких как шлемы и жилеты. Кевлар сохраняет прочность и эластичность при низких температурах, вплоть до криогенных (-196°C), более того, при низких температурах он даже становится чуть прочнее.

Основные характеристики кевлара:

- ❖ сохранение прочности и эластичности даже при температуре -196°C (причем, при низких температурах прочность увеличивается);
- ❖ кевлар не горит, не плавится при нагреве, а при высоких температурах (выше 430°C) разлагается;
- ❖ при нагревании свыше 150°C прочность уменьшается, но постепенно и при длительном температурном воздействии.

Техническая информация:

Тип кевлара	Арамид Twaron 2200 1610 dtex
Поверхностная плотность, г/м^2	220
Тип плетения	саржевое 2/2 (твил)
Предел прочности, МПа	3014
Модуль упругости при растяжении, ГПа	105
Относительное удлинение, %	2,7
Себестоимость, руб/ м^2	2 450

3.2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Конечные продукты реакции являются сложными системами, которые содержат исходные компоненты и продукты взаимодействия функциональных групп эпоксидного олигомера (ЭД-20) с функциональными группами поливинилацеталей (гидроксильными).

Отверждение получаемого связующего, состоящего из эпоксидной смолы (ЭД-20), аминного отвердителя (Арамин) и поливинилацетала (ПВБ или ВФ), является сложным процессом, представляющим совокупность реакций взаимодействия вторичных гидроксильных групп ЭД-20 с гидроксильными группами поливинилацетала и взаимодействия функциональных групп аминного отвердителя и эпоксидной смолы, что приводит к образованию пространственной сшитой структуры. Способность поливинилацеталей самостоятельно отверждаться при температурах выше 100 °С приводит к образованию структур, которые в конечном итоге оказывают влияние на физико-механические параметры, температуру стеклования, молекулярную массу и плотность сшивки полимерных композиций.

Была отработана методика введения модификаторов и нанодобавок в ЭД-20. Эпоксидиановые смолы, а также необходимые нанодобавки и модификатор взвешиваются на электронных весах с точностью до 0,1г. После этого Винифлекс (10 мас.ч. от ЭД-20) и ПВБ (5 мас.ч от ЭД-20) вводится в спирт и нагревается при перемешивании стеклянной палочкой до 50-60 °С на плитке в течение 10-30 мин до полного растворения. Отверждение композиций проводилось ступенчато, нагреванием в течение 1 часа при температуре 80 °С и 2 часов при температуре 120 °С (1 режим) и нагреванием в течение 1 часа при температуре 80 °С, 1 ч при температуре 120 °С и 1 ч при 140 °С (2 режим). В отвердитель вводятся сухие нанодобавки (0,1 мас.% к отвердителю), все перемешивается и подвергается воздействию ультразвука в течение 2 минут. Отмечено, что наночастицы при

перемешивании достаточно хорошо распределяются в отвердителе, получается вязкая композиция в виде меда.

В ЭД-20 вливается раствор ВФ в спирте, перемешивается и добавляется отвердитель Арамин в количестве 42м.ч. в расчете на 100м.ч. эпоксидной смолы с нанодобавкой и всё перемешивается. Композиция выливается в заливочные формочки для испытаний (например, бруски на изгиб и ударную вязкость); формочка ставится в шкаф при 80°С на 5-10 минут, идет процесс отверждения. Для улучшения распределения малых количеств нанонаполнителя в полимере применялось ультразвуковое воздействие: предварительно в стакане перемешивается модификатор с нанонаполнителем с помощью стеклянной палочки, полученная паста подвергается ультразвуковой обработке в течение 10 минут с помощью погружного ультразвукового диспергатора марки "МОД МЭФ 91" с интенсивностью ультразвукового воздействия до 250 Вт/см², затем данная паста смешивается с Арамином.

3.3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.3.1 Термомеханический метод исследования образцов

Термомеханический метод используется для определения оптимальной температуры переработки полимеров в твердой фазе. Он заключается в построении кривой зависимости деформации полимера от температуры при постоянном нагружении.

Основным прибором для данного метода исследования является консистометр Хепплера марки «Rheotest KD 3.1». Для работы с прибором необходимо иметь термометр, секундомер, набор грузов.

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

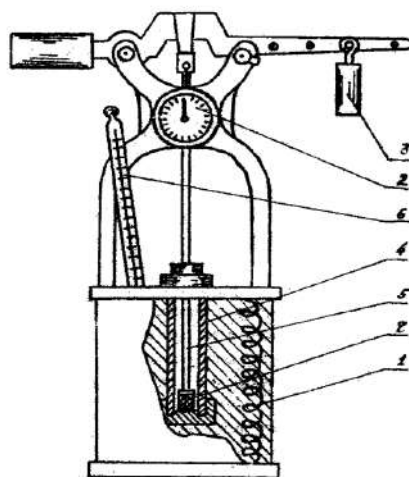


Рисунок 2 – Консистометр Хепплера

Консистометр Хепплера состоит из основных частей:

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

Образцы, которые используются в испытании, должны соответствовать определенным требованиям:

- 1) иметь форму таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм,
- 2) поверхность образцов должны быть гладкой.

Порядок выполнения работы

Образец для измерения помещают внутрь стакана на подложку. Затем на образец ставится стержень. Нагрузка подается на образец, стрелку индикатора ставят на ноль. Далее испытуемый образец нагревается со скоростью $1-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту, замер деформации производят через каждые $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Действие нагрузки на образец происходит в течение 10 сек. Затем замеряют величину деформации, снимают нагрузку и каждые последующие 10 секунд производят замер величины остаточной деформации.

3.3.2 Метод испытания на изгиб (ГОСТ Р 56810-2015)

Метод используется для определения прочности при изгибе плоского испытуемого образца.

Метод заключается в изгибе плоского образца, который лежит на двух опорах, при постоянной скорости нагрузки до тех пор, пока образец не сломается. Для измерения используется испытательная машина, снабженная траверсой, на которой находятся две опоры для образца, нагружающим пуансоном и измерительным прибором, по которому замеряется критическая сила воздействия на образец в кгс. Перед испытанием замеряют длину, ширину и толщину образцов. Испытуемые образцы должны иметь гладкую ровную поверхность [115]. Скорость нагружения составляет 10 мм/мин. Образцы из реактопластов согласно стандартам должны иметь длину, равную 60 мм.

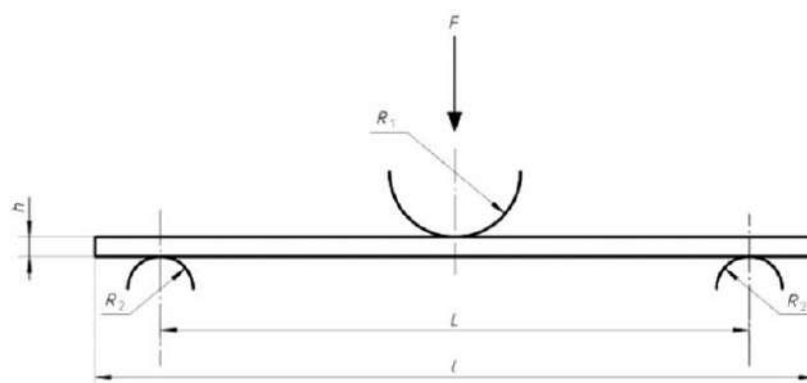


Рисунок 3 – Схема нагружения, где h - толщина образца; l - длина образца; L - пролет между опорами; R_1 - радиус закругления пуансона; R_2 - радиусы закругления краев опор; F – нагрузка

Прочность при изгибе $\sigma_{\text{И}}^{\text{В}}$, МПа, вычисляют по формуле

$$\sigma_{\text{И}}^{\text{В}} = \frac{3F_{\text{max}} L}{2bh^2},$$

где F_{max} - максимальная нагрузка, предшествующая разрушению образца, кгс;

L - пролет между опорами, мм;

b - ширина образца, мм;

h - толщина образца, мм .

3.3.3 Метод определения ударной вязкости на приборе типа Динстат

№1893-57-30 (ГОСТ 14235-69)

Сущность метода заключается в разрушении консольно-закрепленного образца с надрезом или без надреза ударом маятника поперек образца на определенном расстоянии от места закрепления.

Метод отбора образцов

Образцы для испытания изготавливают формованием или механической обработкой [116]. Образцы должны иметь гладкую ровную поверхность, без трещин, раковин, вмятин, сколов и других видимых дефектов.

Перед испытанием образцы кондиционируют по ГОСТ 12423-66 при (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) %, если в нормативно-технической документации на конкретную продукцию нет других указаний. Делают замер размеров образца.

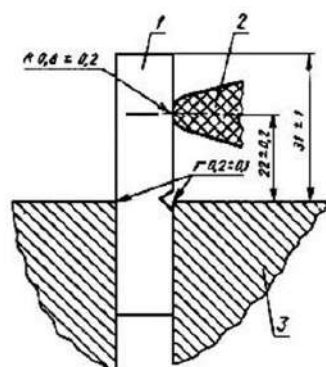
Проведение испытания

Испытания проводят при (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) %, если в нормативно-технической документации на конкретную продукцию нет других указаний.

Маятниковый копер выбирают в соответствии с таблицей по ГОСТу так, чтобы на разрушение образца было израсходовано не менее 10% и не более 80% запаса энергии. Если этому требованию соответствуют несколько маятников, то используют маятник с наивысшим запасом энергии

Образец закрепляют в приборе так, чтобы горизонтальная плоскость, пересекающая вершину угла надреза, была на уровне верхней плоскости зажима, а надрез обращен в сторону маятника.

Маятник поднимают и закрепляют в верхнем исходном положении, затем осторожно (без рывка) отпускают его. Отсчитывают по шкале значение энергии, затраченной на разрушение образца, и определяют вид разрушения.



1 - образец; 2 - маятник; 3 - зажим

Рисунок 4 – Схема испытания образца с надрезом

Ударную вязкость (a в кДж/м²) вычисляют по формуле:

$$a = \frac{A}{B \cdot h},$$

где A – работа, затраченная на разрушение образца; B – ширина образца в его середине; h – толщина образца в его середине.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое из всех определений.

Определение ударной вязкости образцов по Шарпи

В данной работе ударную вязкость по Шарпи (УВШ) определяли в соответствии с ГОСТ [118] на маятниковом копре. Ударную вязкость по Шарпи рассчитывали по уравнению:

$$a_n = A_n / (ab),$$

где a_n – ударная вязкость по Шарпи; A_n – затрачиваемая энергия удара на разрушение образца без надреза; a , b – ширина и толщина в середине образца.

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

3.3.4 Метод определения прочности при сжатии (ГОСТ 4651-2014)

Прочность при сжатии определяют для образцов композиционных материалов (10×10×10 мм) при скорости деформирования 10 мм×мин⁻¹ на приборе «WPM Rauenstein». Настоящий метод используют для исследования поведения испытуемых образцов при сжатии, а также для определения прочности при сжатии, модуля упругости при сжатии и других характеристик, получаемых на основании кривой "напряжение/относительная деформация" в определенных условиях испытания.

Испытательная машина должна соответствовать ГОСТ 28840. Пределом прочности при сжатии называется способность материала оказывать сопротивление сжимающей нагрузке до момента, когда наступает разрушение образца или образование трещин [117].

Испытание проводят на универсальной машине Амслера или какой-либо другой машине, позволяющей подвергать образец сжатию при равномерно возрастающем усилии до полного разрушения.

Образцы для испытания формовочных и прессовочных материалов изготавливают в виде цилиндров диаметром 10 и высотой 15 или 10 мм.

Испытуемый образец помещают между двумя плитами машины и подвергают действию возрастающего давления до полного или частичного разрушения.

По циферблату отмечают нагрузку в килограммах, при которой образец разрушается. Предел прочности при сжатии σ рассчитывают по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{q}{S},$$

где q-нагрузка, при которой образец разрушился, кг;

S- площадь поверхности образца, мм².

3.3.5 Определение трещиностойкости композиций

Определение значения G_{IR} критерия трещиностойкости проводилось методом расслоения двухконсольной балки: образец с заранее заданной трещиной в срединной плоскости (трещина в образце задавалась на стадии изготовления путем закрепления тефлоновой пленки между слоями стекловолокна), образующей консоли подвергался расслаиванию нагрузками, приложенными к концу этих консолей. Нагрузка прикладывалась к образцу до тех пор, пока длина трещины не увеличивалась на 10-12 мм. Затем нагружение останавливали, фиксировали углы расхождения консолей и полностью снимали нагрузку. Такой цикл повторялся 5-6 раз для одного образца. В процессе нагружения записывалась зависимость нагрузки от перемещения точек ее приложения. Дальнейшие вычисления велись на основе этой диаграммы и значения углов α_1 и α_2 .

Параметр трещиностойкости G_{IR} при различающейся толщине консолей двухконсольной балки (схема) можно оценить при помощи «метода углов». Уравнение используется как при слабом, так и при сильном изгибе консолей.

$$G_{IR} = F_C (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2) / b,$$

где F_C – внешняя нагрузка; α_1 и α_2 – углы изгиба первой и второй консолей, соответственно; b – ширина образца.

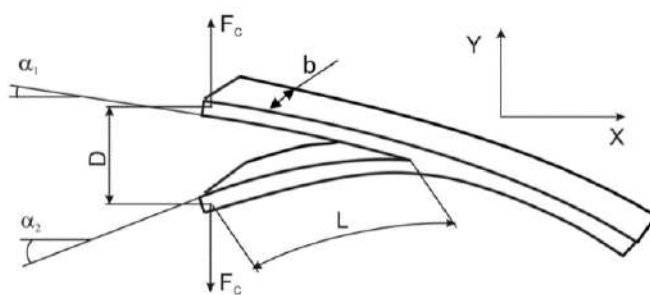


Схема двухконсольной балки и контролируемые параметры при измерении трещиностойкости композитов на сегментах колец: F_C – внешняя нагрузка; α_1 , α_2 – углы изгиба верхней и нижней консоли, соответственно; D – раскрытие трещины; L – длина трещины.

3.3.6 Метод определения содержания компонентов экстракцией в аппарате Сокслета

Степень отверждения образцов ненаполненных связующих была определена методом экстрагирования в аппарате Сокслета. Экстрагирование проводили в течение 8 часов в ацетоне.

Сущность метода. Аппаратура и реактивы

Весы обеспечивают взвешивание до 100 г с погрешностью не более 0,001 г (ГОСТ 24104). Органический растворитель, обеспечивающий экстракцию вещества. В качестве растворителя можно использовать, например, хлорированные углеводороды, ксилол, толуол и петролейный эфир. Сушильный шкаф, обеспечивающий температуру, не менее чем на 20°С, превышающую температуру кипения растворителя.

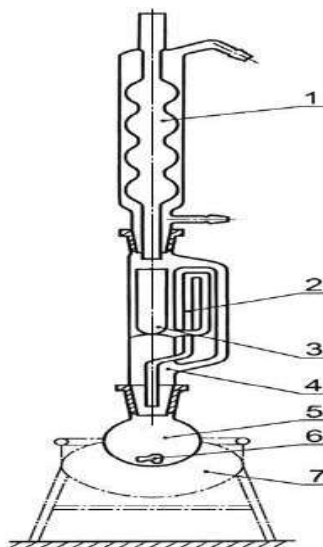


Рисунок 5 – Аппарат Сокслета

1 - холодильник шариковый; 2 - сифон; 3 - элемент фильтрующий; 4 - экстрактор Сокслета; 5 - колба круглодонная; 6 - кусочки пемзы; 7 - устройство нагрева колбы.

Отбор проб

Требования к состоянию порошка должны быть указаны в нормативных документах на конкретный порошок. Масса испытываемой навески должна быть

приблизительно 10 г. Рекомендуется испытывать навески массой $(10,0 \pm 0,2)$ или $(5,0 \pm 0,2)$ г.

Проведение испытаний

1. Навеску взвешивают с точностью до 0,001 г и помещают в предварительно высушенный фильтрующий элемент из целлюлозы. Фильтрующий элемент закупоривают ватным тампоном и помещают в экстрактор. Мелкозернистый порошок перед помещением в фильтрующий элемент должен быть завернут в фильтровальную бумагу соответствующей пористости. Фильтровальная бумага должна исключать прохождение через нее частиц порошка испытываемой навески.

2. Взвешивают колбу с кусочками пемзы либо выпарную чашку с точностью до 0,001 г.

3. Наполняют колбу растворителем до 75 см и соединяют ее с экстрактором Сокслета, как показано на рисунке 5.

4. Нагревают растворитель до температуры кипения. Рекомендуется проведение предварительного испытания для данного типа порошка и соответствующего ему растворителя с целью определения минимального времени, необходимого для полной экстракции. Как правило, продолжительность экстракции - не менее 2 ч. Установленное минимальное время полной экстракции потребуется для всех последующих испытаний такого же сочетания порошка и растворителя.

5. После окончания экстракции растворитель выпаривают из колбы сначала осторожным кипячением на водяной бане до исчезновения его следов, а затем в сушильном шкафу при температуре, превышающей температуру его кипения от 10 до 20°C в течение 30 мин. После окончания экстракции растворитель из колбы можно вылить в выпарную чашку и провести его выпаривание в той же последовательности.

6. После охлаждения взвешивают колбу или выпарную чашку с точностью до 0,001 г.

Обработка результатов испытаний

Степень отверждения вычисляют по формуле

$$x = 100 - \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 - масса остатка в колбе, г;

m - навеска образца, г.

Максимально допускаемое расхождение между двумя определениями должно быть не более 0,1% по абсолютной величине. Записывают среднее арифметическое значение двух определений, округленное до 0,05%.

3.3.7 Термогравиметрический анализ полимеров

Термогравиметрия (ТГА) - регистрация изменения массы вещества как функции температуры при воздействии температуры на вещество по заданной программе. Исследования методом ТГА проводили на приборе дериватограф-С (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 10°С/мин на воздухе на образцах массой ~25 мг.

Подготовка образцов

Образец пластмассы следует испытывать в порошкообразной форме или в форме вырезанного кусочка. Перед измерением образец следует кондиционировать при температуре (23±2) °С и (50±5) %, относительной влажности в течение 3 ч.

Проведение испытания

Стаканчики (или иной предмет для навески) взвешивают. Жидкую смолу распределяют по дну стаканчика; твердую смолу перед взвешиванием измельчают так, чтобы размер частиц не превышал 1 мм, и распределяют по дну стаканчика/фольги.

Затем стаканчики с материалом помещают в сушильный шкаф, причем расстояние между стенкой шкафа и стаканчиками должно быть не менее 5 см, и высушивают. Температурный режим: 230°С в течение 5 часов.

Обработка результатов

Потеря массы

$$m_L = \frac{m_B - m_A}{m_0} \cdot 100 ,$$

где m_B - масса пробы перед потерей; m_A - масса пробы после потери.

Масса летучих веществ

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_1 - m} ,$$

где m – масса стаканчика/фольги, г;

m_1 – масса пробы с испытуемым материалом, г;

m_2 – масса пробы с высушенным испытуемым материалом, г.

3.3.8 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия была использована для исследования морфологии поверхности. Из микрофотографий можно наблюдать характер поверхности, распределение частиц, распределение фаз.



Рисунок 6 – Микроскоп JEOL JSM- 6510LV(Япония)

В работе использовали микроскоп JEOL JSM- 6510LV. Было проведено сканирование поверхностей образцов в виде пленок.

3.3.9 ИК-спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия до сих пор продолжает широко использоваться для исследования полимеров. Спектры используют как для качественного, так и для количественного анализа. Положение максимумов полос в электромагнитном спектре является важнейшей характеристикой любого вещества и определяется только природой вещества и не зависит от его концентрации.



Рисунок 7 – Прибор VERTEX 70v (BRUKER, ФРГ)

ИК-спектры измерены на ИК-фурье-спектрометре VERTEX 70v (BRUKER, ФРГ) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием приставки НПВО Pike Glady ATR (США) с алмазным рабочим элементом однократного отражения в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Измеренные спектры НПВО подвергали коррекции с помощью программы OPUS 7 для учета зависимости глубины проникновения ИК-излучения в образец от длины волны.

3.3.10 Спектрометрия ядерного магнитного резонанса (ЯМР спектроскопия)

Спектрометрия ядерного магнитного резонанса – это метод, широко применяемый для исследования структуры полимеров и сополимеров.

В качестве параметров спектров ЯМР, используемых для расшифровки структуры макромолекул, используют значение химического сдвига между пиками и значение констант сверхтонкого расщепления, определяющих

структуру самого пика поглощения. Так как химический сдвиг характеризует электронное экранирование ядер, то различным группировкам будет соответствовать определенное значение химического сдвига.

В работе применяли спектрометр Bruker CXP, 200 MHz для регистрации спектроскопии протонного магнитного резонанса ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР с $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и CDCl_3 в качестве растворителей.



Рисунок 8 – Прибор Bruker 200 МГц NMR

Технические характеристики:

- ❖ Измерение химических сдвигов на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{17}O , ^{31}P , ^{97}Mo , ^{109}Ag .
- ❖ Спектры ЯМР растворов регистрируют на многофункциональном импульсном спектрометре BRUKER AC-200 с рабочей частотой 200 МГц (^1H).
- ❖ Измерения проводятся в режиме Фурье-преобразования в ампулах диаметром 5 и 10 мм при различных температурах.
- ❖ Химические сдвиги измеряются относительно внутреннего стандарта - тетраметилсилана. Точность измерений ± 0.005 ppm.

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Модификация эпоксидной смолы ЭД-20

Первым этапом работы при получении модифицированных композиций на основе ЭД-20 был подбор отвердителя. Выбор типа отвердителя и его количества при разработке эпоксидного связующего (ЭС) представляет собой отдельный научный и практический интерес, т.к. изменение количества отвердителя приводит не только к изменению физико-механических свойств конечного изделия, но и режимов (технологии) их изготовления (температуры, удельного давления, времени отверждения и т.д.), что во многом определяет энерго-, трудозатраты, отчасти экологический показатель процесса [119]. В качестве отвердителей для эпоксидных смол применяются различные вещества: диамины (гексаметилендиамин, метафенилендиамин, полиэтиленполиамин), карбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый, фталевый).

Эпоксидные смолы в смеси с вышеуказанными отвердителями образуют термореактивные композиции, обладающие ценными свойствами:

- высокой адгезией к поверхности материала, на которой они отвердевают;
- высокими диэлектрическими свойствами;
- высокой механической прочностью;
- хорошей химостойкостью и водостойкостью;
- при отверждении не выделяют летучих продуктов и отличаются малой усадкой (2-2,5%).

В данной работе в качестве отвердителя для эпоксидиановой смолы ЭД-20 использовался Арамин, являющийся модифицированным ароматическим амином, с ускорителем - салициловой кислотой. При отверждении эпоксидных композиций ароматическими аминами происходит существенное увеличение физико-механических свойств по сравнению с алифатическими аминами [35]. Введение в сетчатую эпоксидиановую структуру ароматических циклов увеличивает внутрицепную и межцепную жесткость. Особенность отверждения

ЭД-20 Арамином является параллельное усиление процессов физического и химического пространственного структурирования. Химическое взаимодействие функциональных групп смолы и отвердителя и межмолекулярное взаимодействие сил физической природы (водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы силы и др.) объясняется увеличением когезионных и адгезионных свойств. Если в составе покрытий больше высокополярных групп, то и межмолекулярное взаимодействие будет больше [120].

Состав Арамина включается в себя NH_2 -группы, высокополярные спиртовые, простые и сложноэфирные группы. Отвердитель Арамин имеет повышенные физико-механические свойства по сравнению с другими отвердителями холодного отверждения [121]. Он представляет собой модифицированную смесь ароматического и алифатического аминов, взятых в соотношении 3:1, производства АО “НПО Стеклопластик”. Выбор отвердителя Арамин обусловлен тем, что в его составе, помимо аминных функциональных групп, присутствуют высокополярные сложноэфирные, карбоксильные, альдегидные и гидроксильные группы, что позволяет обеспечить повышенное межмолекулярное взаимодействие, способствующее сравнительно быстрому отверждению композиций при комнатной и низких плюсовых температурах и в условиях повышенной влажности.

Арамин обладает рядом преимуществ: 1) хотя он является отвердителем холодного отверждения, он также может использоваться до температур 100-120 °С, при которых происходит доотверждение связующего; 2) его ароматические циклы увеличивают внутрицепную и межцепную жесткость сшитого полимера; 3) он обеспечивает хорошее межмолекулярное взаимодействие за счет наличия различных функциональных групп.

Выбор отвердителя Арамина обусловлен тем, что эпоксидные композиции, отвержденные ароматическими аминами, обладают существенно более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с алифатическими аминами. Это связано с введением в сетчатую структуру ароматических циклов, увеличивающих внутрицепную и межцепную жесткость сетчатого полимера, что

приводит к увеличению масштаба кинетических единиц сегментального движения и, соответственно, к росту диссипативных свойств матрицы, следствием чего является повышение как когезионной, так и адгезионной прочности эпоксиаминных композиций. Особенностью отверждения эпоксидных композиций является одновременное протекание и взаимоусиление процессов химического и физического пространственного структурирования. Следовательно, в целом адгезионные и когезионные свойства эпоксидных композиций определяются как химическим взаимодействием функциональных групп смолы и отвердителя, так и межмолекулярным взаимодействием (ММВ) за счет сил физической природы (водородные связи, Ван-дер-ваальсовы силы и др.), причем ММВ тем сильнее, чем больше в составе композиции высокополярных групп. В отвердителе Арамин помимо NH_2 -функциональных групп, присутствует большое количество высокополярных сложноэфирных, карбоксильных, гидроксильных групп, что в соответствии с вышеизложенным позволяет ожидать повышенное ММВ не только за счет химических, но и вышеуказанных физических связей.

Были сняты ИК- спектры связующего ЭД-20, отвердителя Арамин и продукта их отверждения (Рисунок.1). Спектр продукта взаимодействия существенно отличается как от спектра Арамина, так и от спектра ЭД-20. Основные изменения видны в высокочастотной и низкочастотной областях спектра. В спектре продукта видны полосы, совпадающие с полосами в спектре ЭД-20 (в основном в средней части спектра $1100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$). В спектрах в области высоких частот хорошо виден сдвиг полосы поглощения частот валентных колебаний OH с 3464 до 3354 см^{-1} , изменение соотношения интенсивностей полос валентных колебаний групп CH_2 и CH_3 (область $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$). Наиболее сильные изменения видны в области частот ниже 1100 см^{-1} . Интерпретировать эти изменения, связанные с изменением структуры полимера, оказалось сложно. Однако, наиболее существенным представляется исчезновение в спектре продукта полос 915 и 715 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям эпоксидного трехчленного цикла, который раскрывается в процессе отверждения ЭД-20. Таким

образом, приведенные спектры подтверждают, что при взаимодействии ЭД-20 и Арамина происходит химическое взаимодействие и образуется новый отверждённый продукт.

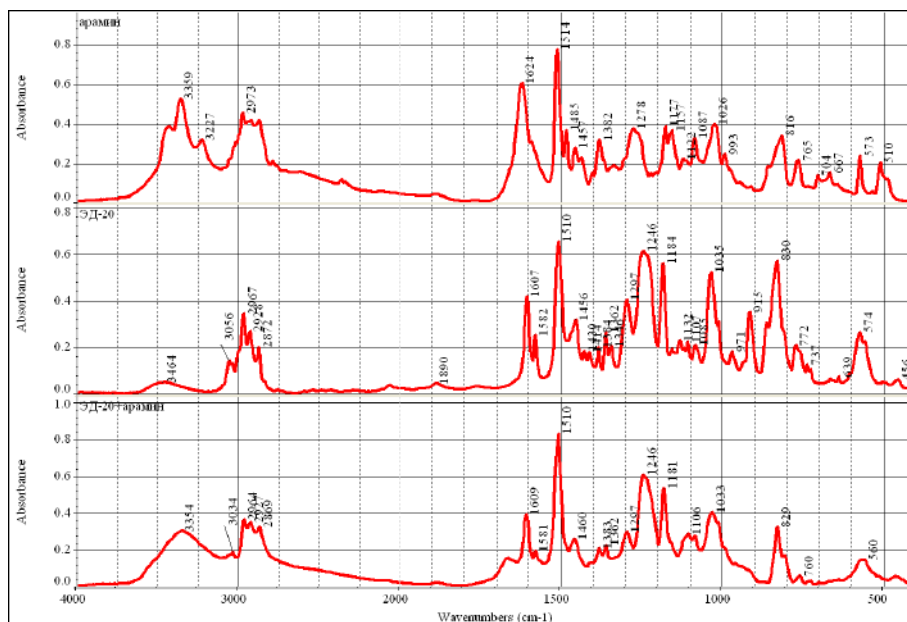


Рисунок 1– ИК-спектр ЭД-20+Арамин

Таким образом, в качестве отвердителя выбран отвердитель Арамин – смесь линейных и ароматических аминов, который вводили в эпоксидный олигомер в соотношении: ЭД-20 (100м.ч.) + Арамин (42 м.ч.). Количество Арамина выбрано исходя из предыдущих работ [109].

Совмещение эпоксидных смол с полимерами других классов позволяет создавать широкий спектр материалов, удовлетворяющих самым разнообразным требованиям, предъявляемым в многочисленных отраслях промышленности. Представленная в современной научно-технической литературе информация по эпоксидным смолам, модифицированным поливинилацетатами, несмотря на всю полноту освещения соответствующей области знаний, тем не менее носит отрывочный характер.

Для модификации эпоксидиановой смолы ЭД-20 были выбраны следующие модификаторы: поливинилформальэтилаль (винифлекс-ВФ), поливинилбутираль (ПВБ). В работе для модификации эпоксидного олигомера использовали технический поливинилформальэтилаль и поливинилбутираль, применение

которых преследовало строго заданную задачу: повышение ударных характеристик. Процесс введения поливинилформальэтилаля и поливинилбутираля в термореактивную матрицу осуществляли посредством его растворения в этиловом спирте.

Цель данного этапа работы - разработка связующих с улучшенными ударными свойствами на основе эпоксидиановых соединений с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками. В соответствии с этим в данной работе проводились исследования по следующим направлениям:

- изучение и регулирование процессов отверждения и физико-химических свойств эпоксидных олигомеров;
- изучение влияния модификаторов на процесс отверждения эпоксидных олигомеров и структуру образующейся полимерной сетки;
- разработка композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с улучшенными ударными характеристиками.

Степень эффективности и оптимального количества модификаторов оценивалась по их влиянию:

- на физико-механические свойства,
- остаточные напряжения,
- структурные параметры и степень отверждения.

Поливинилацетали являются производными поливинилового спирта, представляющими собой твердые аморфные бесцветные полимеры. В итоге поливинилацетали можно представить в виде сополимеров, содержащих три вида функциональных групп: ацетальные, гидроксильные и ацетатные [122].

Изменяя концентрацию ВФ и ПВБ в композициях ЭД-20, можно проследить, как изменяются свойства в модифицированных системах (табл.1, рис.2).

Таблица 1– Физико-механические свойства модифицированной смолы ЭД-20

Композиция	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа
------------	--------------------------------------	---------------------------	---------------------------

1.ЭД-20+Арамин	6	60	85
2.ЭД-20+Арамин+ВФ(5м.ч.)	8	41	60
3. ЭД-20+Арамин+ВФ(10м.ч.)	13,5	25	65
4. ЭД-20+Арамин+ВФ(20м.ч.)	12	23	54
5. ЭД-20+Арамин+ВФ(30м.ч.)	11.5	22	36
6. ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.ч.)	10	65	105
7. ЭД-20+Арамин+ПВБ(10м.ч.)	7	57	62
8. ЭД-20+Арамин+ПВБ(20м.ч.)	4	26	50
9. ЭД-20+Арамин +ПВБ(30м.ч.)	5	18	31

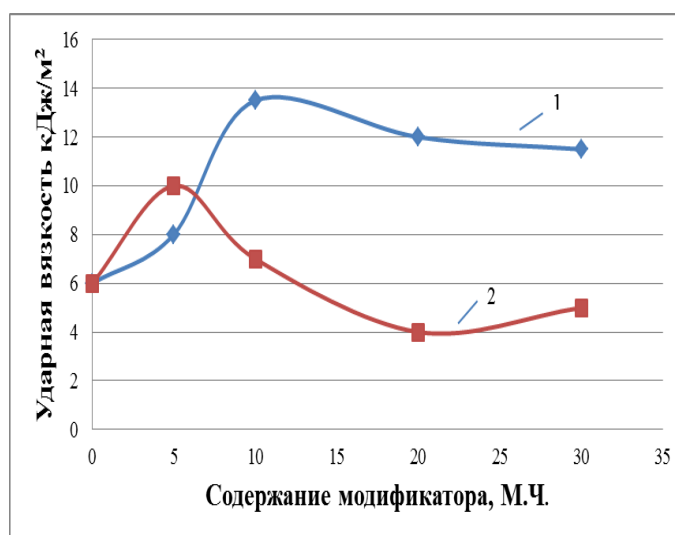


Рисунок 2– Зависимость ударной вязкости связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора (1- ВФ, 2 - ПВБ)

На графике зависимости ударной вязкости связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора видно, что при добавлении поливинилформальэтилаля (винифлекса) наблюдается значительное возрастание ударной вязкости с максимальным значением винифлекса 10м.ч., которое больше в 2 раза данного показателя состава без ВФ. Максимальное увеличение ударной вязкости связующего наблюдается при введении ПВБ 5 м.ч., что на 70% выше по сравнению с исходной композицией. Однако, значения данного показателя ниже, чем при добавлении винифлекса.

Ударная прочность композиций зависит напрямую от фазового разделения, а точнее от того, по какому пути оно будет происходить. При небольшом содержании поливинилацеталей (менее 10 м.ч.) модификатор будет являться дисперсной фазой, которая распределена в эпоксидном олигомере. При повышении содержания модификатора, по-видимому, происходит фазовая инверсия: фаза, которая содержит большое количество поливинилацетала станет непрерывной. Опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что улучшение ударных характеристик будет проявляться в системах благодаря разделению фаз.

Значения прочности при изгибе и сжатии от количества введенных модификаторов показано на рисунках 3 и 4.

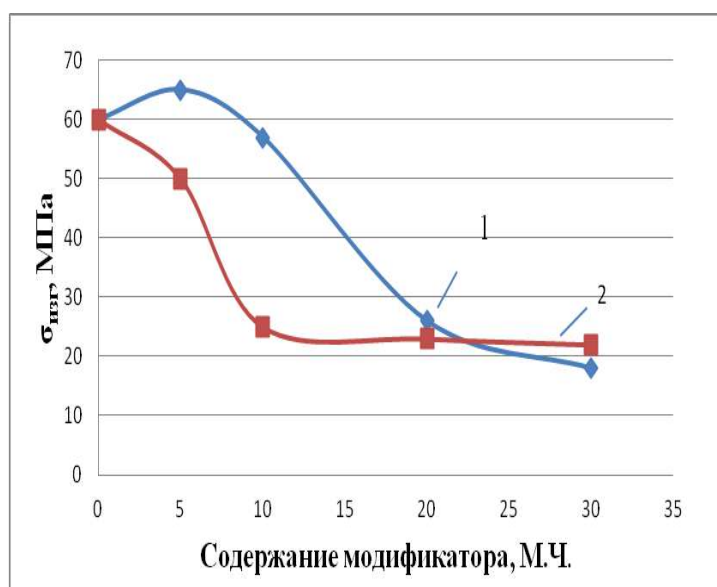


Рисунок 3 – Зависимость прочности при изгибе связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора (1- ВФ, 2 - ПВБ)

Из рисунка 3 видно, что при добавлении обоих модификаторов прочность при изгибе несколько повышается, особенно при введении винифлекса, и снижается при введении ПВБ в связующее ЭД-20+Арамин.

Из рисунка 4 видно, что при добавлении винифлекса в небольших концентрациях значения прочности при сжатии снижаются незначительно, в то время как для композиции ЭД-20+Арамин+5 м.ч. ПВБ прочность при сжатии

возрастает практически на 30%. Однако, при увеличении концентраций обоих модификаторов в композиции идет плавное снижение напряжений сдвига.

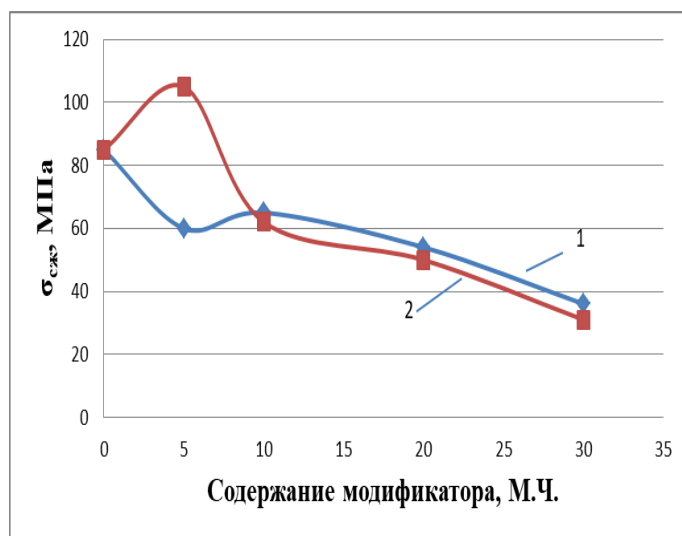


Рисунок 4 – Зависимость прочности при сжатии связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора (1- ВФ, 2 - ПВБ)

Из рисунка 5 и таблицы 2 видно, что идет снижение значений степени отверждения при введении в композицию как ПВБ, так и ВФ при увеличении концентраций обоих модификаторов до 30 м.ч.

Поливинилацетали можно представить в виде сополимеров, содержащих три вида функциональных групп: ацетальные, гидроксильные и ацетатные. Согласно литературным данным, гидроксильные группы являются реакционноспособными при повышенных температурах и способны взаимодействовать со вторичными гидроксильными группами эпоксидной смолы. По-видимому, из-за пространственного фактора, а также в результате повышения вязкости систем, при повышенном содержании модификатора в связующем происходит снижение степени отверждения.

Как видно из таблицы 2, добавление модификатора винифлекса в концентрациях 5, 10, 20 м.ч. приводит к некоторому увеличению остаточных напряжений эпоксидной композиции. Исключение составляет ПВБ, введение которого в количестве 5-7 м.ч. приводит к снижению остаточных напряжений образцов композиций.

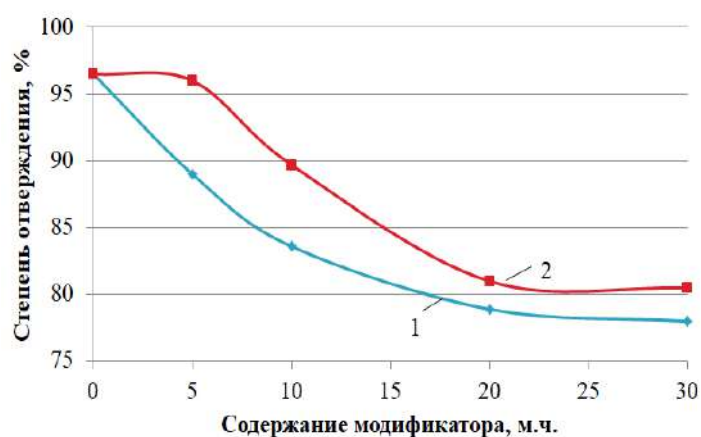


Рисунок 5 – Зависимость степени отверждения связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора (1- ВФ, 2 - ПВБ)

Таблица 2 – Влияние введения модификаторов на физико-химические свойства композиций ЭД-20

Композиция	Степень отверждения, %	Остаточные напряжения, МПа	Содержание летучих при выдержке при $T=220^{\circ}\text{C}$ в течение 5ч, %
ЭД-20+Арамин	97	0,192	0,71
ЭД-20+Арамин+ВФ(5м.ч.)	89	0,199	1,00
ЭД-20+Арамин+ВФ(10м.ч.)	84	0,206	2,51
ЭД-20+Арамин+ВФ(20м.ч.)	78	0,213	4,79
ЭД-20+Арамин+ВФ(30м.ч.)	77	0,324	3,10
ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.ч.)	97	0,115	0,89
ЭД-20+Арамин+ПВБ(7м.ч.)	90	0,160	1,13
ЭД-20+Арамин+ПВБ(10м.ч.)	89	0,246	1,72

ЭД-20+Арамин+ПВБ(20м.ч.)	81	0,315	5,60
--------------------------	----	-------	------

По термомеханическим свойствам и температуре стеклования ($T_{ст}$) можно оценить кинетическую гибкость цепи по так называемому кинетическому сегменту цепи - определить его молекулярную массу (M_c , г/моль) и плотность структурной сетки (N_c , моль/см³) (рис.6, табл.3).

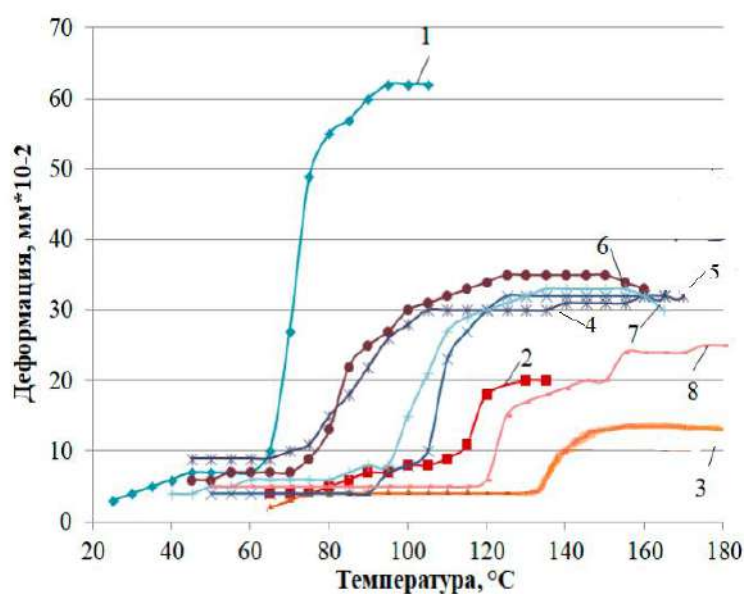


Рисунок 6 – Термомеханические кривые модифицированных связующих на основе ЭД-20 (1 – 30 м.ч. ВФ; 2 – 20 м.ч. ВФ; 3 – 10 м.ч. ВФ; 4 – 20 м.ч. ПВБ; 5 – 10 м.ч. ПВБ; 6 – 7 м.ч. ПВБ; 7 – 10 м.ч. ПВБ; 8 – ЭД-20+Арамин)

Таблица 3 – Влияние введения модификаторов на параметры сетки химических связей и температуру стеклования связующих на основе ЭД-20

Состав	M_c , г/моль	T_c , °C	$N_c \cdot 10^{-3}$ моль/см ³
ЭД-20+Арамин	3226	120	0,69
ЭД-20+Арамин+ВФ(5м.ч.)	4200	125	0,95
ЭД-20+Арамин+ВФ(10м.ч.)	2364	135	1,40
ЭД-20+Арамин+ВФ(20м.ч.)	3304	60	0,61

ЭД-20+Арамин+ВФ(30м.ч.)	4030	93	0,24
ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.ч.)	2182	90	0,44
ЭД-20+Арамин+ПВБ(7м.ч.)	2390	68	0,49
ЭД-20+Арамин+ПВБ(10м.ч.)	2584	70	0,54
ЭД-20+Арамин+ПВБ(20м.ч.)	2981	76	0,79

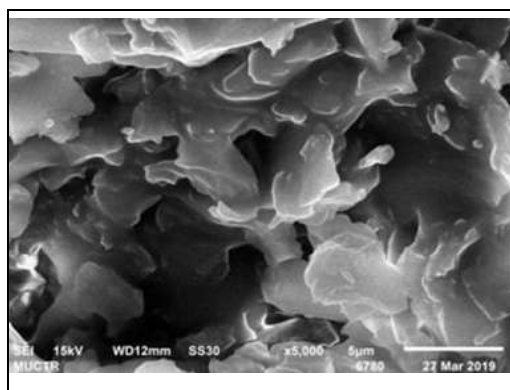
Из зависимости температуры стеклования связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора в композиции видно, что с добавлением модификатора ВФ (10 м.ч.), температура стеклования увеличивается на 25°C по сравнению с составом без модификатора. При введении ПВБ температура стеклования уменьшается и находится в пределах 70-90°C для концентраций ПВБ от 5 до 20 м.ч. Из таблицы 3 также видно, что если добавление поливинилэтилена повышает молекулярную массу (M_c) между узлами сшивки связующего на основе ЭД-20 почти в 3 раза при содержании данного модификатора 30 м.ч., то при введении поливинилбутирила идет снижение данного показателя. Полученные результаты показывают разное влияние данных модификаторов на $T_{ст}$: введение ВФ (10м.ч.) повышает $T_{ст}$ композиций ЭД-20, введение ПВБ-снижает температуру стеклования, что, как видно из дальнейших исследований, влияет на свойства модифицированных композиций на основе ЭД-20.

Результаты, полученные термомеханическим методом, достаточно хорошо согласуются с физико-механическими исследованиями и степенью отверждения, рассчитанной по содержанию золь- и гель-фракций, и подтверждают реакционную способность модификаторов при совмещении с ЭД-20. Повышение плотности сшивки и температуры стеклования может быть частично связано с выделением поливинилацетата в отдельную фазу и их отверждением. Однако, повышение вязкости системы и возможное взаимодействие модификатора с эпоксидной матрицей создаёт пространственные затруднения для аминного отверждения системы.

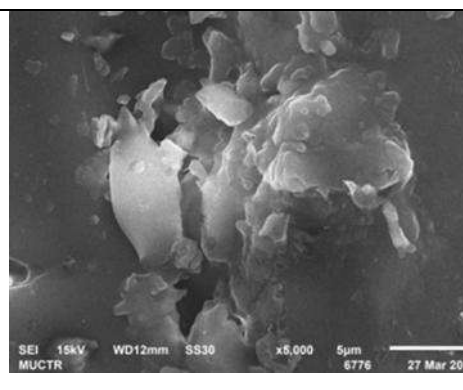
Влияние модификаторов на плотность сшивки проявляется в том, что введение поливинилбутираля медленно снижает плотность сшивки ЭД-20. Введение ВФ в малых концентрациях увеличивает плотность сшивки более чем в 2 раза. Однако, она уменьшается при увеличении концентрации ВФ.

На снимках (а) и (б) приведены электронные микрофотографии распределения ПВБ и ВФ в эпоксидной матрице (x 5000). Как видно из снимков, если распределение 10 м.ч. ПВБ более равномерное в эпоксидной матрице (а), то на снимке (б) видны агломераты винифлекса (10 м.ч.).

(а)



(б)



Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что конечные продукты реакции представляют собой сложные системы, состоящие не только из исходных компонентов, но и из продуктов взаимодействия функциональных групп ЭД-20 с функциональными группами поливинилацеталей. При термической обработке (180 °С в течение 2 ч), которой подвергали сами повинилацетали, установлено, что растворимость их в спирте снижалась, а при термообработке в течение 6 ч образовывался неплавкий нерастворимый продукт, то есть поливинилацетали, используемые в работе, сами по себе способны к отверждению при нагревании.

В данной работе исследовалась термостойкость модифицированного связующего ЭД-20 методом термогравиметрии (рис.7). Показано, что температура начала термической деструкции возрастает с 210 °С для композиции без модификатора до температуры 302 °С при введении ПВБ и до 245 °С при введении ВФ. Температура потери 50% массы приблизительно одинакова для

всех композиций и составляет около 410°C. При изучении кривой ДТГА (производная от изменения массы, выраженная отношением dM/dT , являющаяся скоростью разложения) было показано, что температура максимальной скорости разложения всех исследованных образцов одинакова и составляет величину ~ 380°C. Таким образом, термостойкость композиции ЭД-20 с модификатором ПВБ больше, чем с ВФ.

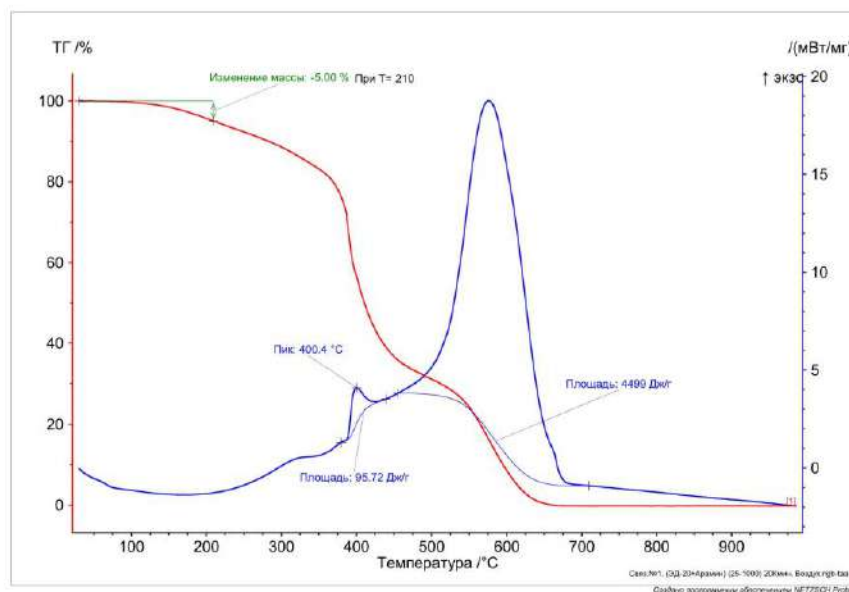


Рисунок 7 – ТГ, ДТА-кривые процесса термоокислительной деструкции композиции ЭД-20+Арамин

На кривой ДТА в исходной композиции (рисунок 7) видны два пика (400 и 575 °C), которые соответствуют процессу термоокислительной деструкции. Процесс деструкции сопровождается большим экзотермическим тепловым эффектом порядка 4500 Дж/г.

При введении ПВБ в исходную композицию (рисунок 8) на термограмме появляется второй пик в интервале 400- 411 °C, при этом увеличивается теплота процесса и площадь под основным пиком от 4500 до 6280 Дж/г, что можно трактовать как увеличение выделения количества теплоты в процессе деструкции.

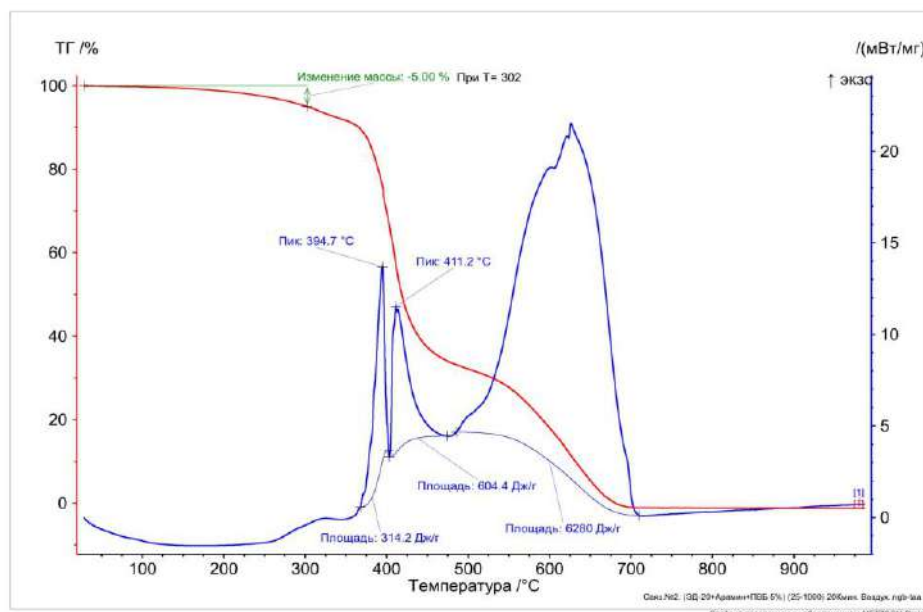


Рисунок 8 – ТГ, ДТА-кривые процесса термоокислительной деструкции композиции ЭД-20+Арамин+ПВБ (5мас.%)

При введении в базовую композицию ВФ на термограмме наблюдается появление эндотермического пика (-136 Дж/г), увеличение площади под основным пиком 6300 Дж/г (рисунок 9).

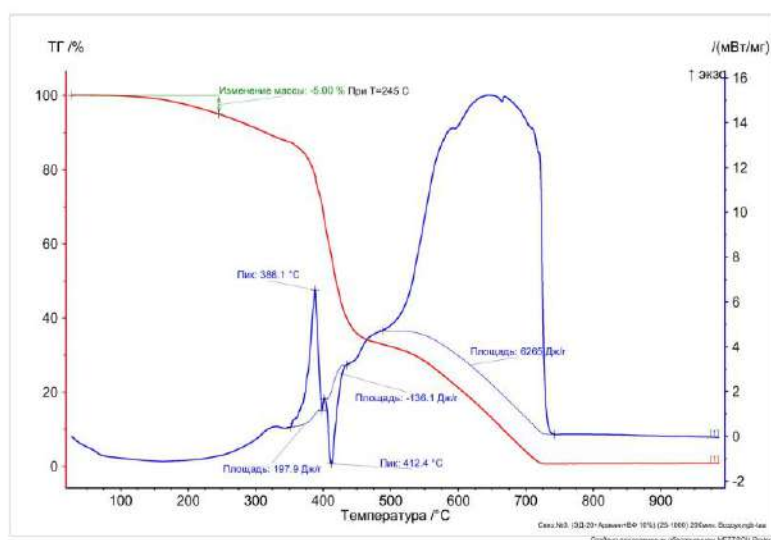


Рисунок 9 – ТГ, ДТА-кривые процесса термоокислительной деструкции композиции ЭД-20+Арамин+ВФ (10мас.%)

На принципе несовместимости этих модификаторов и эпоксидного олигомера основано получение так называемых гибридных или двухфазных систем. В них модификатор распределен в матрице в виде дисперсной фазы с частицами микронной величины, которая обеспечивает повышенную устойчивость композиций к ударным воздействиям. Кроме того, содержащиеся, например, в макромолекуле ПВБ реакционноспособные группы при взаимодействии с реакционноспособными группами компонентов связующего (эпоксидная смола и отвердитель) образуют сетчатые полимеры.

В работе установлено, что процесс отверждения связующего, состоящего из эпоксидной смолы, аминного отвердителя и поливинилацетата, представляет собой совокупность реакций: взаимодействия вторичных гидроксильных групп ЭД-20 с гидроксильными группами поливинилацетата; реакции между аминным отвердителем и эпоксидной смолой, что приводит к образованию пространственной сшитой структуры. Кроме того, выделяясь в отдельную фазу при отверждении ЭД-20, винилацетаты способны к отверждению. Структура образующихся при этом продуктов оказывает влияние на параметры сетки химических связей, физико-механические характеристики и температуру стеклования композиций. Термомеханические кривые показывают рост деформации при увеличении содержания модификаторов и небольшой разброс значений $T_{ст.}$ в модифицированных композициях на основе ЭД-20.

Из полученных в работе результатов физико-химических исследований выбрана оптимальная концентрация вводимых модификаторов в эпоксидное связующее: ПВБ-5 м.ч., винифлекс-10 м.ч. Композиции ЭД-20 с данными поливинилацетатами обладают повышенной ударной вязкостью – увеличение более, чем в 2 раза, особенно при введении винифлекса. Однако прочности при изгибе и сжатии при введении полиацеталей в основном снижаются. Это предопределило проведение дальнейших исследований по модификации разработанных связующих с использованием нанодобавок, в качестве которых были выбраны углеродные нанодобавки различной геометрической формы и

удельной поверхности.

4.2. Введение нанодобавок в модифицированную ЭД-20

4.2.1. Закономерности изменения свойств при введении нанодобавок в модифицированную поливинилбутиралем ЭД-20

При существующем разнообразии способов модификации, а также большом количестве химических соединений, потенциально пригодных для целей модификации, выбор обычно проводят исходя из свойств, присущих модификатору, и именно тех, которых не хватает у модифицируемой системы.

Модификация не всегда приводит к повышению свойств эпоксидных смол, поэтому существует настоятельная необходимость поиска более эффективных добавок для существенного улучшения комплекса характеристик эпоксидных смол. К таким добавкам можно отнести углеродные наночастицы: нанотрубки, нановолокна, фуллерены, графен.

Как сказано в литературном обзоре, введение наноуглеродных структур в качестве добавки к полимерным материалам придает образующимся композитам новые свойства. Даже небольшого количества такой добавки может оказаться достаточным для качественного изменения свойств композита. Значительное изменение характеристик композитного материала в результате введения наноуглеродных систем обусловлено чрезвычайно высокими значениями механических, электрических и теплофизических параметров этих материалов.

Использованные в работе различные углеродные добавки показали существенное влияние на физико-механические свойства модифицированной как ПВБ, так и ВФ эпоксидной смолы. Возможно это происходит благодаря малым размерам наночастиц, их высокой удельной поверхности и специфической геометрической форме.

На рисунке 10 показано, что увеличение ударной вязкости модифицированной поливинилбутиралем (ПВБ) эпоксидной смолы почти на 50% наблюдается в основном при введении графена (0,1 мас.%), что может быть связано с его более равномерным распределением по сравнению с другими

наночастицами за счет большей удельной поверхности, а также возможностью расщепления смеси чешуек графена при ультразвуковой обработке суспензии с эпоксидной смолой и лучшему распределению связующего. Можно предположить, что введение графена в модифицированное ПВБ связующее в большей степени улучшает межфазную адгезию между модификатором и матрицей. Отмечено, что при увеличении содержания исследуемых наночастиц выше 0,1 мас.% наблюдалось снижение ударной прочности композиций, что может быть связано с их агломерацией.

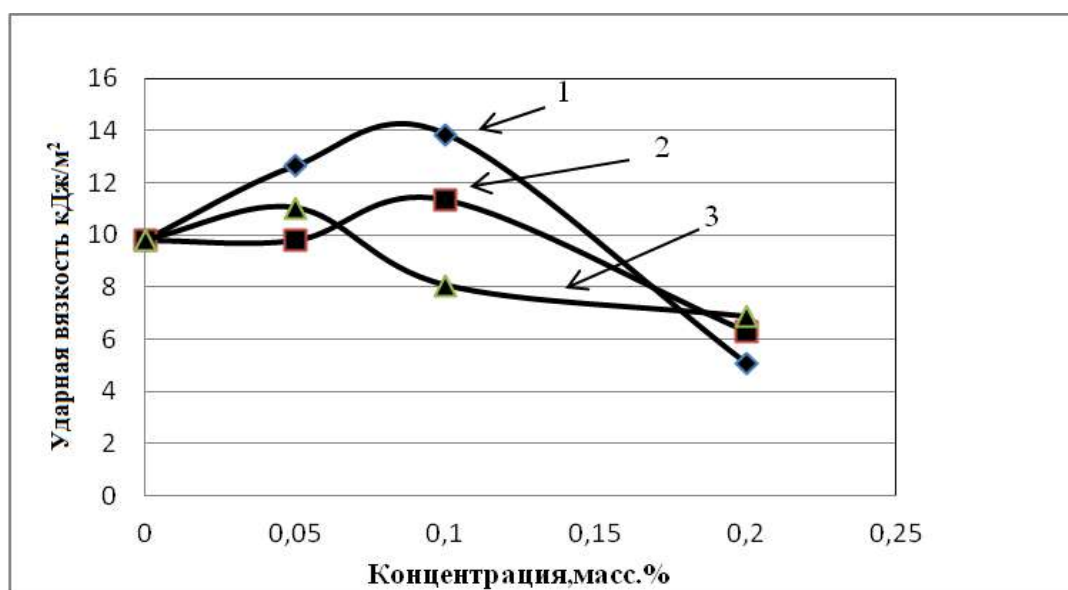


Рисунок 10 – Зависимость ударной вязкости эпоксидного связующего ЭД-20+Арамин+ПВБ (5 м.ч.) от количества нанодобавок (1-графен, 2-УНТ, 3-фуллерен)

Увеличение прочности при изгибе наблюдается при введении всех вводимых нанодобавок, причем практически как при концентрации 0,05, так и при 0,1 мас.%. Наибольшее увеличение прочности при изгибе от 60 до 125 МПа наблюдается в композициях при введении графена и в меньшей степени для композитов с фуллереном и нанотрубками (Рисунок 11).

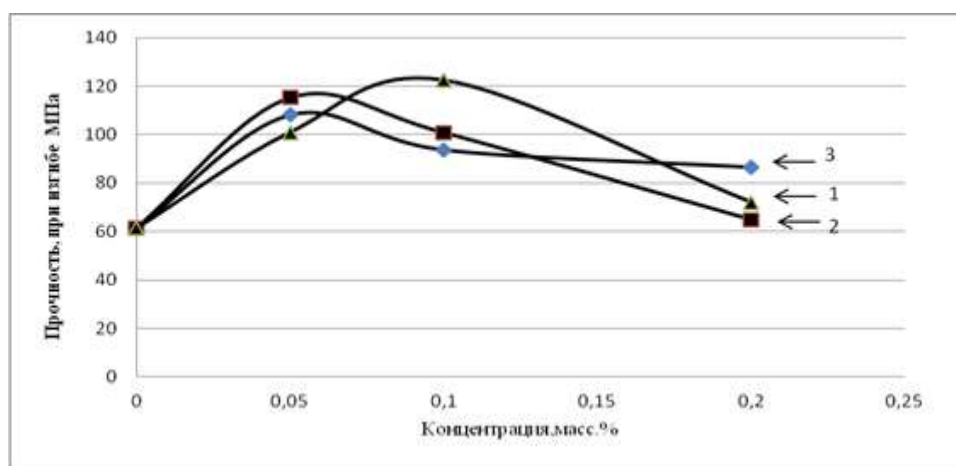


Рисунок 11 – Зависимость прочности при изгибе эпоксидного связующего ЭД-20+Арамин+ПВБ (5 м.ч.) от количества нанодобавок (1-графен, 2-УНТ, 3-фуллерен)

При изучении прочности при сжатии модифицированного ПВБ эпоксидного связующего наблюдается тенденция небольшого повышения данного показателя для композиций со всеми введенными нанодобавками (Рисунок 12).

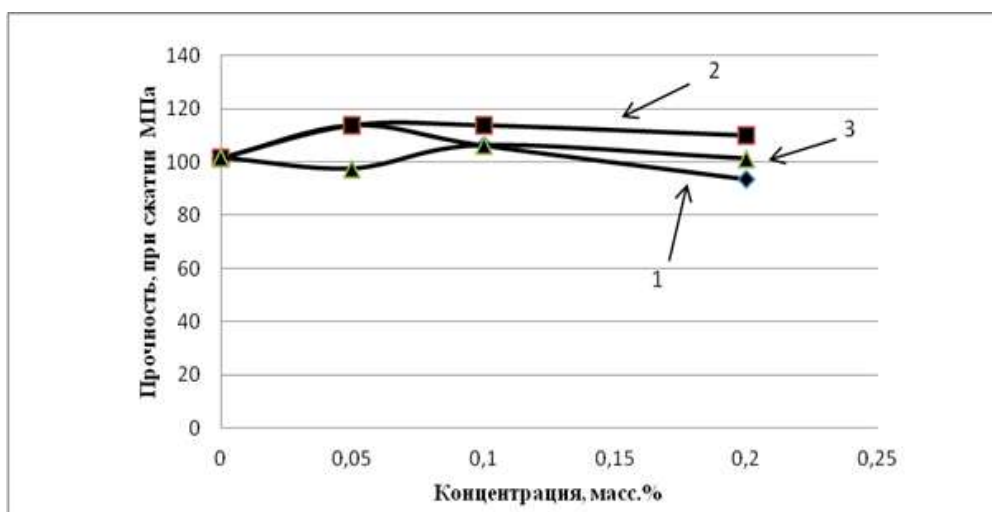


Рисунок 12 – Зависимость прочности при сжатии эпоксидного связующего ЭД-20+Арамин+ПВБ (5 м.ч.) от количества нанодобавок (1-графен, 2-УНТ, 3-фуллерен)

Эффективность углеродных нанодобавок как наполнителя зависит от того, насколько эффективно взаимодействие связующего и нанодобавки и достаточно ли оно для передачи напряжений в наносистеме.

При изучении термомеханических кривых полученных композиций

(таблица 4), температура стеклования ($T_{ст}$) систем, модифицированных нанодобавками (0,1 мас.%), снижается по сравнению с $T_{ст}$ в модифицированном эпоксидном связующем без введения нанодобавок.

Таблица 4 – Результаты термомеханического анализа модифицированных ПВБ эпоксидных нанокомпозитов (количество наночастиц 0,1 мас. %)

Состав композиции	Ев, МПа	Мс, г/моль	$N_c \cdot 10^{-3}$ моль/см ³	$T_c, ^\circ\text{C}$
ЭД-20 +Арамин	8,8	3226	0,69	120
ЭД-20+Арамин+ПВБ(5 м.ч.)	4,5	2030	0,48	95
ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.)+графен	7,7	2870	0,37	90
ЭД-20+Арамин+ПВБ(5 м.ч.)+УНТ	6,4	2610	0,15	75
ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.ч)+фуллерен	4,9	2110	0,14	85

Было отмечено, что минимальная температура стеклования (75°C) и максимальная молекулярная масса кинетического сегмента цепи–Мс (2610 г/моль) наблюдается при введении УНТ. Это свидетельствует о небольшом снижении сегментальной подвижности полимерных систем, полученных в присутствии УНТ. По-видимому, повышение вязкости системы и взаимодействие модификатора с эпоксидной матрицей создаёт пространственные затруднения для аминного отверждения системы.

Похожие закономерности наблюдаются при введении 0,05 мас.% наночастиц в модифицированное эпоксидное связующее (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты термомеханического анализа модифицированных ПВБ эпоксидных нанокомпозитов (количество наночастиц 0,05 мас. %)

Состав композиции	Ев, МПа	Мс, г/моль	$N_c \cdot 10^{-3}$ моль/см ³	$T_c, ^\circ\text{C}$
ЭД-20+Арамин	8,8	3226	0,69	120
ЭД-20+Арамин+ПВБ (5 м.ч)	4,5	2030	0,48	95

ЭД-20+Арамин+ПВБ (5м.ч.)+графен	6,1	1760	0,6	92
ЭД-20+Арамин+ПВБ (5м.ч.)+УНТ	5,3	1860	0,52	90
ЭД-20+Арамин+ПВБ (5м.ч.)+фуллерен	4,1	2340	0,42	88

Температуры стеклования нанокompозитов при их содержании 0,05 мас.% в ЭД-20 уменьшаются приблизительно на 30-25°C, возрастает молекулярная масса межузлового фрагмента цепи (M_c) и снижается плотность сшивки. Максимальный модуль высокоэластичности (6,1 МПа) наблюдается в композициях при введении графена по сравнению с другими введенными наночастицами.

Полученные физико-механические результаты подтверждают эффективность использования наноразмерных частиц, в большей степени графена, при создании композитов на основе модифицированного ПВБ эпоксидного связующего ЭД-20. Эффект увеличения прочности модифицированной эпоксидной матрицы при введении углеродных нанонаполнителей косвенно говорит о наличии адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз при введении малых концентраций УНТ, фуллерена и графена за счёт увеличения площади контакта в связи с большой удельной поверхностью вводимых в связующее наночастиц.

При изучении морфологии структуры разработанных композитов (рисунок 13) выявлено достаточно равномерное распределение графена в эпоксидной матрице, что особенно хорошо видно при большом увеличении (рисунок 13.3). Это, по-видимому, позволяет получать композиты на его основе с улучшенными прочностными показателями.

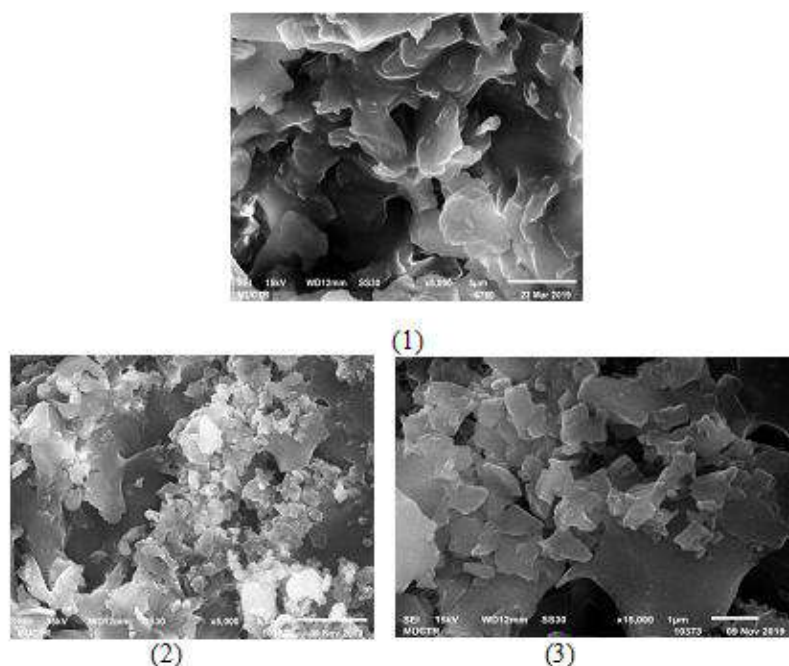


Рисунок 13 – Микрофотографии модифицированной эпоксидной композиции:

1–ЭД-20+Арамин+ПВБ (5м.ч.), x5000;

2–ЭД-20+Арамин+ПВБ (5м.ч.)+графен (0,1мас.%), x5000;

3–ЭД-20+Арамин+ПВБ (5м.ч.)+графен (0,1мас.%), x15000

В работе показано, что процесс отверждения связующего, состоящего из эпоксидной смолы, аминного отвердителя и поливинилбутираля, представляет собой совокупность реакций вторичных гидроксильных групп ЭД-20 с гидроксильными группами поливинилбутираля, реакций между аминным отвердителем и эпоксидной смолой, что приводит к образованию пространственной сшитой структуры. Кроме того, возможно выделяясь в отдельную фазу при отверждении ЭД-20, винилацетали сами способны к отверждению, к тому же, введенные нанодобавки на основе углеродных структур позволяют эффективно регулировать свойства систем. Показано, что структура образующихся при этом продуктов оказывает влияние на физико-механические характеристики и температуру стеклования композиций.

Таким образом, в работе показано, что введение графена в оптимальном количестве 0,1 мас.% в модифицированное поливинилбутиралем эпоксидное связующее ЭД-20 позволяет увеличить ударные характеристики композиции в 1,5

раза, прочность при сжатии приблизительно на 20% и увеличить прочность при изгибе почти в два раза.

4.2.2. Свойства модифицированной винифлексом ЭД-20 при введении нанодобавок

Как сказано в литературном обзоре, эпоксидные смолы относятся к числу доступных, технологически значимых олигомеров, которые благодаря возможности их последующего отверждения нашли применение в ламинировании, создании клеевых композиций, а также в качестве элементов конструкций. Несмотря на ряд преимуществ отвержденных эпоксидных смол, хрупкость и чувствительность к надрезам ограничивают возможности их применения. Поэтому основные усилия направлены на увеличение ударной вязкости продуктов отверждения эпоксидных смол. Для обеспечения диссипации механической энергии при воздействии ударных нагрузок на отвержденные эпоксидные олигомеры разработаны подходы, основанные на введении добавок различных классов. Введение дисперсных наполнителей позволяет одновременно повысить модуль упругости и достичь увеличения ударной вязкости. Однако, для эффективного применения дисперсных наполнителей требуется обеспечить совместимость их поверхности с эпоксидными олигомерами, а также их равномерное распределение в объеме матрицы. По всей видимости, введение частиц субмикронных размеров приводит к ориентации сегментов эпоксидных олигомеров на межфазной границе. Очевидно, что вклад уплотнения межфазного слоя в обеспечение прочности композиционного материала должен линейно возрастать с увеличением удельной поверхности частиц наполнителя. Вместе с тем, при использовании углеродных наночастиц в качестве наполнителей возможна реализация механизма, когда механическая энергия рассеивается за счет обратимого нарушения структуры самих наночастиц наполнителя.

Целью исследований, представленных в данной главе, является не только выявление возможности повышения механической прочности и ударной вязкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, но и установление взаимосвязи между видом механической нагрузки и

эффективностью действия наноразмерного углеродного наполнителя в зависимости от его геометрической формы. Для наполнения модифицированных эпоксидных олигомеров были использованы фуллерен C_{60} , углеродные нанотрубки и графен.

Введение углеродных наночастиц в ЭД-20 осуществляли методом интеркаляции. Была разработана методика совмещения эпоксидной смолы, отвердителя, модификатора (винифлекса) и нанодобавок. Порошкообразные углеродные наночастицы диспергировали в растворе, содержащем 30 мас.% этилового спирта и 70 мас.% орто-ксилола, при массовом соотношении наночастиц и раствора 2:8 при интенсивном перемешивании ($800 \text{ об} \times \text{мин}^{-1}$) в течение 30 мин с последующим воздействием ультразвука в течение 15 минут. Затем заданное количество суспензии добавляли к эпоксидной смоле ЭД-20, содержащей 5 мас. % винифлекса, при перемешивании ($1000 \text{ об} \times \text{мин}^{-1}$) в течение 20 мин с последующим воздействием ультразвука в течение 15 мин. Винифлекс вводили в систему предварительно растворяя его в этаноле до концентрации 30 мас.%. Отверждение проводили ступенчато, нагреванием в течение 1 часа при температуре 80°C и 3 часа при температуре 120°C после добавления отвердителя марки Арамин. Массовый процент введенных углеродных наночастиц выражали от массы используемой эпоксидной смолы ЭД-20.

Изменение температуры стеклования отвержденной эпоксидной смолы при введении различных добавок может служить мерой изменения интенсивности сегментального движения, которая в первую очередь определяется величиной свободного объема. Введение модификатора винифлекса приводит к снижению температуры стеклования нанокомпозиции почти на 20 градусов, что является следствием увеличения свободного объема при микрофазном разделении. Вместе с тем, добавление винифлекса не приводит к обнаружению второй температуры стеклования, которая должна наблюдаться в интервале температур стеклования поливинилформаль высокой степени ацетилирования ($\sim 50^\circ\text{C}$) [123] и поливинилового спирта ($\sim 75^\circ\text{C}$) [124] в случае несовместимости матрицы и

модификатора. Температура стеклования отвержденной эпоксидной смолы оказалась близка к ее значению, определенному ранее методом ЯМР [119-120].

Различие термомеханических кривых отвержденных эпоксидных олигомеров, модифицированных винифлексом, вызванное различными углеродными наноструктурами можно объяснить их геометрическими особенностями (Рисунок 14). При хаотическом заполнении ограниченного объема конечными плоскостями невозможно достичь такой компактности как при заполнении стержнями или шарами. Поэтому введение графена должно в наибольшей степени увеличивать свободный объем, что проявляется в значительном уменьшении температуры стеклования. Температуры стеклования композиционных материалов, наполненных углеродными нанотрубками и фуллеренами, оказались весьма близки. Несколько большая величина относительной деформации при наполнении углеродными нанотрубками может быть объяснена их частичной ориентацией в направлении приложения напряжения при регистрации термомеханических кривых. В случае наполнения фуллеренами эпоксидной матрицы, модифицированной винифлексом, на термомеханической кривой проявляется вторая температура стеклования около 60 °С, которая соответствует реализации сегментальной подвижности винифлекса. Таким образом, введение фуллеренов инициирует фазовое разделение модификатора и эпоксидного олигомера в процессе его отверждения, тогда как введение углеродных нанотрубок и графена не вызывает подобного эффекта. При этом температура стеклования всех полученных нанокомпозиционных материалов меньше по сравнению с температурой стеклования эпоксидной смолы, что связано с эффектом пластификации, вызванным наличием винифлекса.

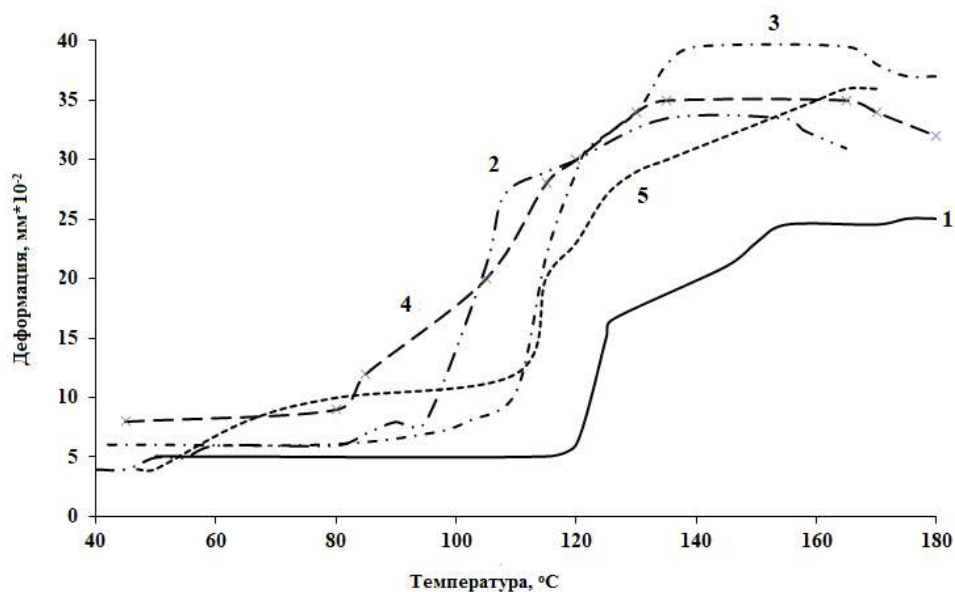


Рисунок 14 – Термомеханические кривые для отвержденных материалов: 1 – ЭД-20; 2 – ЭД -20 с добавкой модификатора ВФ; 3 – ЭД -20 + ВФ + 0,1 мас.% УНТ; 4 – ЭД -20 + ВФ + 0,1 мас.% графен; 5 – ЭД -20 + ВФ + 0,1 мас.% фуллерен

Значения модуля высокоэластичности при температуре стеклования составляют 1.9 МПа, 2.9 МПа, 3.5 МПа и 4.1 МПа для отвержденных композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных винифлексом, не содержащих наполнителя и наполненных 0,1 мас.% углеродных нанотрубок, графена, фуллерена C_{60} соответственно. Введение дисперсных наполнителей, к числу которых принадлежат углеродные наноматериалы, приводит к увеличению жесткости в высокоэластическом состоянии, что согласуется с данными литературы [126-127]. Наименьшее значение модуля высокоэластичности для наполненных композиционных материалов наблюдается в случае использования углеродных нанотрубок и согласуется с возможностью их ориентации в направлении действия прикладываемой нагрузки. Наибольшее значение модуля высокоэластичности в случае использования в качестве наполнителя фуллерена C_{60} согласуется с реализацией фазового разделения, когда винифлекс также образует отдельные частицы внутри эпоксидной матрицы.

Определение морфологии отвержденных эпоксидных смол, модифицированных винифлексом и наполненных различными углеродными наноматериалами (Рисунок 15), показало, что использование графена в качестве

наполнителя приводит к выходу плоскостей на поверхность (Рисунок 15Б) и является следствием рыхлой упаковки наноструктур при их случайной взаимной ориентации. Наполнение углеродными нанотрубками приводит к наблюдению разнонаправленных продолговатых структур (Рисунок 15А), предположительно связанных с ориентацией эпоксидной смолы вдоль хаотически распределенных нанотрубок. При использовании в качестве наполнителя фуллерена C_{60} наблюдается наибольшая шероховатость поверхности (Рисунок 15В), которая может быть результатом ранее отмеченного фазового разделения винифлекса и эпоксидных олигомеров в процессе отверждения.

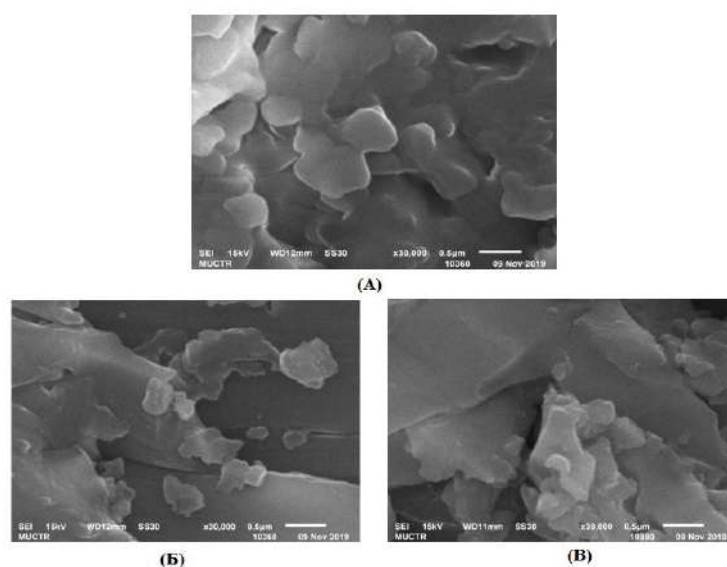


Рисунок 15– Электронные микрофотографии композиционных материалов на основе ЭД-20, модифицированного ВФ и наполненного нанодобавками (0.1 мас.%): А – УНТ; Б–графен; В– фуллерен

Следует ожидать, что значительный свободный объем и большая удельная поверхность графена должны способствовать диссипации механической энергии, т.е. повышению ударной вязкости. Максимальное значение ударной вязкости наблюдается при наполнении матрицы 0,1 мас.% графена. Увеличение его количества в композиционном материале приводит к быстрому уменьшению ударной вязкости, что, вероятно, связано с развитием агломерации, свойственной графену [127] (Рисунок 16). Углеродные нанотрубки в количестве 0,2 мас.% несколько повышают ударную вязкость. Введение фуллеренов, напротив, приводит к уменьшению ударной вязкости, что согласуется с фазовым

разделением эпоксидных олигомеров и винифлекса. Также наименьшая ударная вязкость при наполнении фуллереном C_{60} , по всей видимости, связана с высокой температурой стеклования, которая указывает на наименьшее значение свободного объема в этом случае. Таким образом, данные термомеханического анализа согласуются с характером изменения ударной вязкости.

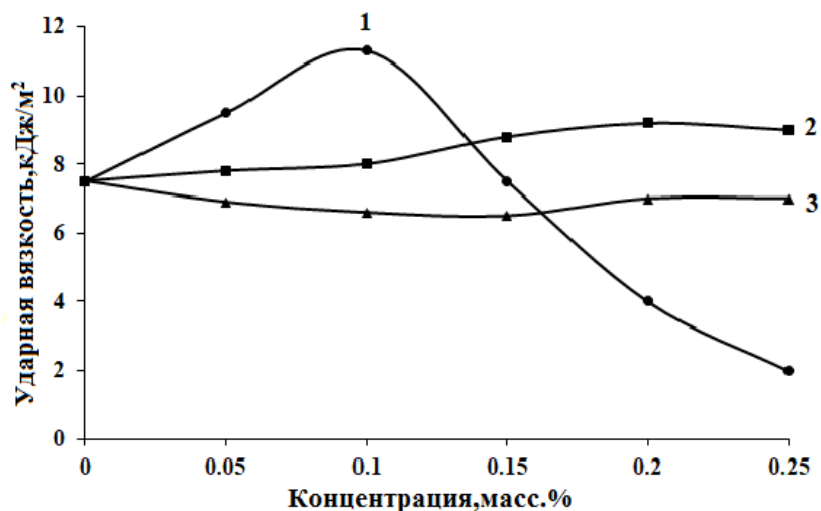


Рисунок 16 – Зависимость ударной вязкости нанокomпозиционных материалов на основе ЭД-20, модифицированной винифлексом, от концентрации нанодобавок (1– графен; 2 – УНТ; 3–фуллерен)

Прочность полученных композиционных материалов при изгибе также зависит от формы используемых для наполнения углеродных наноструктур и ожидаемо возрастает с увеличением их анизодиаметричности (Рисунок 17). Уменьшение прочности при изгибе в результате увеличения концентрации углеродных наноструктур в эпоксидной матрице больше 0.1 мас. % может быть объяснено развитием их агломерации. Хотя удельная поверхность графена превосходит удельную поверхность углеродных нанотрубок, значения прочности при изгибе оказываются весьма близкими.

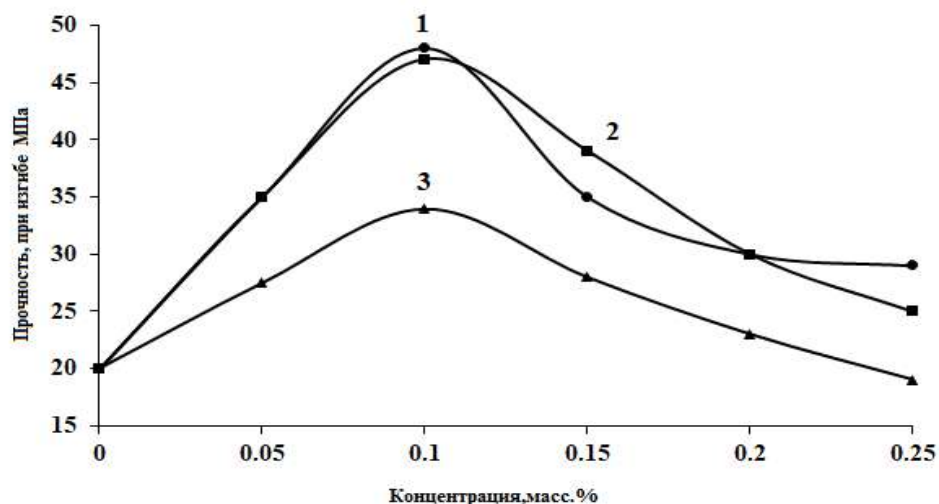


Рисунок 17 – Зависимость прочности при изгибе нанокomпозиционных материалов на основе ЭД-20, модифицированной винифлексом, от концентрации нанодобавок (1– графен; 2 – УНТ; 3–фуллерен)

Напротив, прочность при сжатии должна быть максимальна для наполнителей сферической формы, так как в этом случае напряжение, приходящееся на наполнитель, распределяется равномерно. Поэтому при наполнении эпоксидной матрицы 0,1 мас.% фуллереном C_{60} наблюдается максимальная прочность при сжатии даже при наличии отмеченного ранее фазового разделения эпоксидных олигомеров и винифлекса. При увеличении концентрации фуллерена C_{60} наблюдается быстрое уменьшение прочности при сжатии, которое может быть объяснено увеличением доли областей, где реализуется фазовое разделение матрицы и модификатора (Рисунок 15). Как видно и в этом случае удельная поверхность наполнителя не имеет решающего значения.

В случае наполнения эпоксидной матрицы углеродными нанотрубками оказывать значительное сопротивление сжатию могут только те из них, которые ориентированы по направлению действия прилагаемой нагрузки. Однако при хаотическом распределении углеродных нанотрубок в объеме матрицы, доля углеродных нанотрубок, ориентированная в направлении действия нагрузки, будет незначительна. При ориентации углеродных нанотрубок отличной от совпадающей с прилагаемой нагрузкой следует ожидать, что они будут центрами

концентрации механического напряжения. Поэтому прочность при сжатии минимальна для отвержденных эпоксидных олигомеров, наполненных углеродными нанотрубками (Рисунок 18).

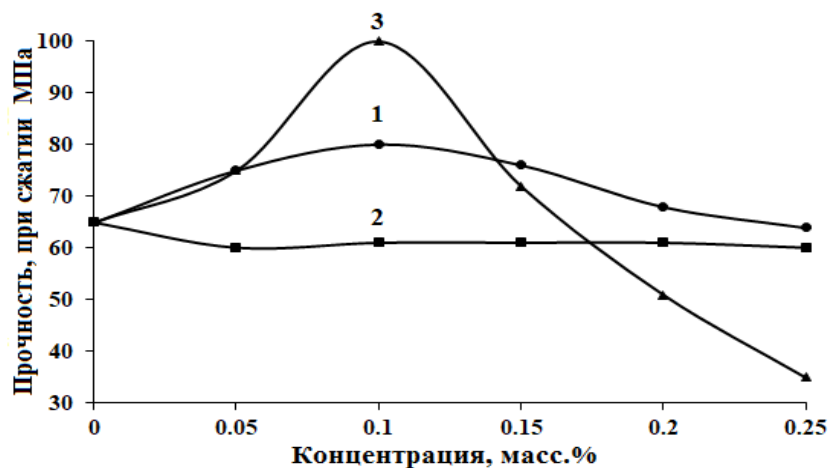


Рисунок 18 – Зависимость прочности при сжатии композиционных материалов на основе ЭД-20, модифицированной винифлексом, от концентрации нанодобавок (1– графен; 2 – УНТ; 3–фуллерен)

Аналогичного эффекта следует ожидать при наполнении эпоксидной матрицы графеном лишь с тем отличием, что энергия отталкивания между хаотично распределенными нанообъектами, должна увеличиваться в результате их сближения при сжатии, что может вносить некоторый вклад в увеличение прочности. Поэтому при наполнении эпоксидной матрицы графеном наблюдается некоторый эффект упрочнения.

Как видно характер изменения прочностных свойств и температур стеклования полученных нанокомпозитов значительно лучше коррелирует с геометрической формой углеродных наночастиц, чем с их удельной поверхностью. При этом кажется маловероятным, что малые количества углеродных наночастиц, использованных для наполнения, могут оказывать существенное влияние на величину свободного объема получаемых нанокомпозитов в отсутствии ориентирующего действия на эпоксидную матрицу. По всей видимости, углеродные наночастицы играют роль темплата (организующую роль при формировании наноструктур), в соответствии с геометрическими особенностями которого происходит упаковка цепей

эпоксидной матрицы. Этот результат подтверждается исследованием морфологии поверхности полученных нанокомпозитов, так как размер определенным образом упорядоченных областей композиционного материала значительно превышает размер, характерный для углеродных наночастиц.

В работе показано, что наполнение отвержденных эпоксидных олигомеров, модифицированных винифлексом, нанообъектами до 0,25 мас.% приводит к значительному изменению их прочности при изгибе (увеличение на 45%), сжатии (на 65%), ударной вязкости (на 60%) и температуры стеклования. Было установлено, что устойчивость полученных композиционных материалов к разрушению определяется главным образом соответствием направления действия прилагаемой нагрузки и геометрической формы нанонаполнителя, способствующей максимальному сопротивлению возникающим напряжениям. Высказано предположение, что наполнение фуллеренами может вызывать фазовое разделение эпоксидных олигомеров и модификатора винифлекса, которое приводит к увеличению модуля высокоэластичности, высокой шероховатости поверхности и появлению двух температур стеклования.

Таким образом, в работе проведены исследования влияния наполнения углеродными нанотрубками, фуллереном C_{60} и графеном на прочностные свойства, морфологию поверхности и температуру стеклования эпоксидных смол, модифицированных ацеталем поливинилового спирта марки винифлекс. Установлено, что изменение прочностных свойств и температур стеклования полученных нанокомпозитов значительно лучше коррелирует с геометрической формой углеродных наночастиц, использованных для наполнения эпоксидной матрицы, чем с их удельной поверхностью. Полученные результаты объяснены на основе представлений о соответствии геометрической формы нанонаполнителя направлению прикладываемой нагрузки, особенностях фазового состава композиционных материалов и их свободном объеме. Хотя массовая доля углеродных наночастиц, использованных для наполнения, была невелика, наблюдались значительные изменения механических свойств композиционных материалов и их морфологии, что позволяет предполагать

темплатный (организующий) характер влияния углеродных наноматериалов на упаковку цепей эпоксидной матрицы.

Таким образом, показано, что введение 0,1 мас.% графена в модифицированное винифлексом эпоксидное связующее позволяет увеличить ударную вязкость с 7,5 до 12 кДж/м², прочность при изгибе более чем в два раза (с 20 до 47 МПа) и прочность при сжатии более, чем на 50% (с 65 до 100 МПа).

Подводя итог результатам, представленным в главах 4.2. и 4.3. по влиянию наночастиц на свойства композиции ЭД-20+Арамин, модифицированных полиацеталами с добавками нановеществ, можно сказать, что их введение позволяет повысить физико-механические и термические свойства композиций без нанодобавок. Особенно возрастают ударные характеристики, прочности при изгибе и сжатии, в основном при введении графена (Рисунки 16-18 и таблица 6). В случае использования графена, эффект значительного упрочнения композита и увеличения его ударной вязкости при степени наполнения всего 0,1 мас.% предположительно можно связать с двумя обстоятельствами:

1. в образовании контактов между матрицей и наполнителем используются обе поверхности графена, тогда как в случае углеродных нанотрубок и фуллерена используется лишь одна внешняя поверхность;
2. не исключены «сквозные» взаимодействия «матрица – матрица» через слой графена, толщина которого приблизительно соответствует атомному диаметру углерода.

На рисунках 19 и 18 представлены кривые ТГ и ДТА композиций с графеном.

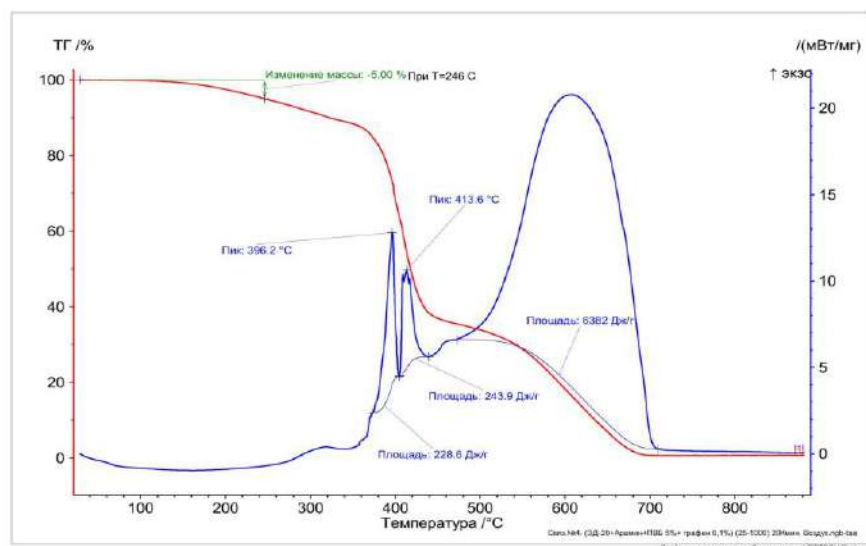


Рисунок 19 – ТГ, ДТА-кривые процесса термоокислительной деструкции образца ЭД-20+Арамин+ПВБ (5м.ч.)+графен (0,1мас.%)

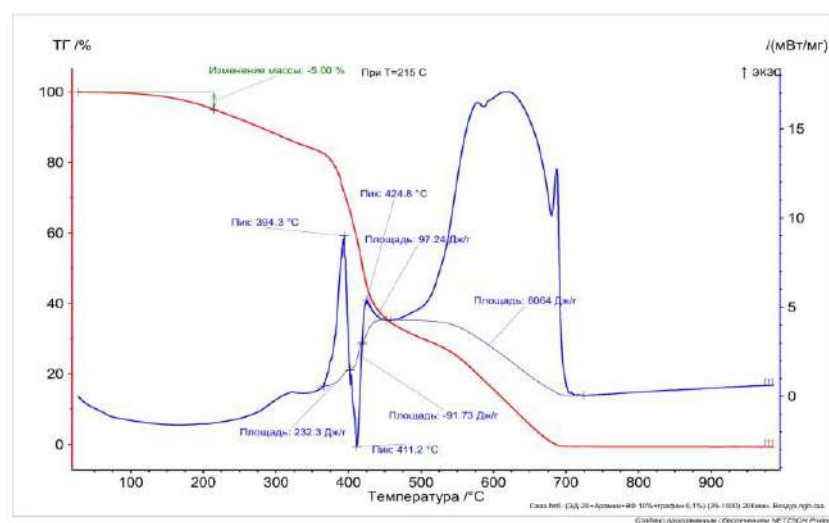


Рисунок 20 – ТГ, ДТА-кривые процесса термоокислительной деструкции образца ЭД-20+Арамин+ВФ (10 м.ч.)+графен (0,1 мас.%).

Из рисунка 19 и 20 видно, что введение графена в композицию с модификаторами ПВБ и ВФ выражается в уменьшении общей экзотермы процесса деструкции за счет уменьшения количества теплоты, что говорит о том, что введение нанодобавок влияет на процесс деструкции в незначительной степени.

Наблюдается также возрастание ударной вязкости почти на 80-90% при введении графена как в модифицированную ПВБ, так и винифлексом композицию ЭД-20+Арамин (Таблица 6).

Таблица 6 – Физико-механические свойства модифицированного ЭД-20 с добавкой графена

Композиция	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа
ЭД-20+Арамин+ВФ (10 м.ч.)	7,5	20-30	65
ЭД-20+Арамин +ВФ (10 м.ч.)+графен	12	48	90
ЭД-20+Арамин +ПВБ (5м.ч.)	10	60	100
ЭД-20+Арамин+ПВБ (5 м.ч.)+графен	14,5	125	120

Приведенные результаты могут представлять значительную ценность для понимания механизмов изменения свойств композиционных материалов при их наполнении небольшими количествами наночастиц, а также для повышения ударной вязкости эпоксидных смол при их промышленном производстве.

4.3. Композиционные материалы на основе модифицированной армированной ЭД-20

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные высокопрочными высокомодульными минеральными и органическими волокнами, занимают особое место среди широко применяемых в современных отраслях техники композиционных материалов в связи с тем, что они обладают наиболее высокими удельными показателями физико – механических свойств [127-129]. Использование высокопрочных армирующих волокон позволяет снизить массу конструкций высокотехнологичной техники нередко при существенном повышении их прочности и долговечности.

В последнее время перспективным направлением получения композиционных материалов является совместное введение армирующих волокон и нанодобавок. В работах [130-131] показано, что использование углеродных нанотрубок при введении углеродного волокна и ткани приводит к повышению в 1,5 раза ударной вязкости соответствующего углепластика при сохранении модуля упругости при изгибе и к повышению на 30% прочности на сдвиг эпоксидного углепластика.

Основную силовую нагрузку в процессе длительной эксплуатации конструкционных полимерных композитов, как указано в литературном обзоре, несет высокопрочный волокнистый армирующий наполнитель (ВАН), а полимерная матрица (ПМ) обеспечивает распределение и передачу напряжений от волокна к волокну, а также сохранение формы конструкций.

Развитие промышленного производства композиционных материалов конструкционного назначения на основе волокнистых армирующих материалов (АМ) предполагает широкое использование прогрессивной препреговой технологии изготовления изделий через полуфабрикаты - предварительно пропитанные тканые или другие волокнистые структуры.

Как известно, препрег, представляющий собой комбинацию армирующих волокон и матричных смол, является исходным материалом для многих композитных деталей, используемых в авиации, ракетостроении, судостроении. Главная задача пропитки – достижение равномерного распределения в наполнителе связующего [128-129]. После пропитки наполнитель должен поступать в сушильную камеру, где одновременно протекают два процесса: физический – испарение растворителя и химический – углубление степени конденсации и структурирование олигомера. Полнота удаления растворителя в основном зависит от продолжительности сушки, а также температуры и количества воздуха, проходящего через сушильную камеру. Поскольку отверждение происходит в результате реакции конденсации, которая сопровождается выделением летучих продуктов, эти летучие компоненты, будучи в дальнейшем запрессованы в материале, ухудшают его физико-механические,

электроизоляционные и декоративные свойства, обуславливают большую усадку, приводят к растрескиванию и появлению вздутий. Поэтому необходимо обеспечить в процессе сушки достаточно полное удаление летучих и отверждение связующего, но в то же время сохранить текучесть на требуемом уровне. Наилучшее соотношение между содержанием летучих и текучестью достигается в результате длительной сушки при низких температурах.

Отработана методика изготовления экспериментальных образцов ЭД-20 – композитов по препреговой технологии, которая включала следующие стадии:

1. подготовка армирующего материала:
- резка арамидной ткани на заготовки размером 300×300 мм;
2. приготовление растворов разработанных эпоксидных связующих определенных концентраций;
3. изготовление экспериментальных образцов эпоксидных композитов на основе заготовок ткани и приготовленных связующих.

Для приготовления препрегов пропитку ткани растворами связующих производили в лабораторной пропиточной ванне, сушку препрегов проводили при комнатной температуре в течение $1,5 \pm 0,5$ часов. По внешнему виду препрег должен быть ровным и не пересушенный. Формование пакета из препрегов для прессования образцов композитов заданной толщины проводили с учетом наборного коэффициента K , который составлял 8 – 16 для использованных арамидных тканей, где K – количество слоев пропитанной ткани (препрега), необходимое для получения композита толщиной 10 мм.

4. Прессование сформированного пакета осуществляли в лабораторном прессе усилием 5 т. Толщину монослоя вычисляли по формуле:

$$\delta_m = \rho_n / \gamma_n * V_n,$$

где δ_m – толщина монослоя; ρ_n – поверхностная плотность наполнителя; γ_n – плотность наполнителя; v_n – объемное содержание наполнителя в пластике. Поверхностную плотность используемого наполнителя определяли следующим образом. Из сухого (непропитанного) наполнителя по шаблону вырезали образец размером 100×100 мм и взвешивали на аналитических весах с ценой деления

0,0001 г. Поверхностную плотность наполнителя вычисляли по формуле:

$$\rho_n = m / S ,$$

где m – масса непропитанного связующим наполнителя; S – площадь образца наполнителя. Объемное содержание наполнителя определяли по формуле:

$$v_n = (M_n \cdot \rho_m) / (M_n \cdot \rho_m) + (M_m \cdot \rho_n),$$

где v_n – объемное содержание наполнителя в пластике; M_n – массовое содержание наполнителя; ρ_m – плотность полимерной матрицы; M_m – массовое содержание полимерной матрицы; ρ_n – плотность наполнителя. Толщина монослоя, рассчитанная на объемное содержание наполнителя 0,07 (поверхностная плотность наполнителя – 0,005 г/см², плотность наполнителя – 1,44 г/см³) составила 0,55 мм. Количество слоев наполнителя, требуемое для получения пластика заданной толщины с требуемым соотношением наполнитель - матрица, вычисляли по формуле:

$$n = t / \delta_m ,$$

где n – количество слоев наполнителя, округленное до ближайшего целого числа; t – требуемая толщина пластика; δ_m – толщина монослоя. Количество слоёв наполнителя по формуле составило 8.

В таблице 6 и на диаграммах 1-3 представлены физико-механические характеристики связующих на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (8слоев).

Таблица 7 – Физико-механические свойства связующих на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (8слоев)

Композиция	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа
ЭД-20+Арамин+ткань	40	100	26
ЭД-20+Арамин +ПВБ(5м.ч.)+ ткань	43	30	4
ЭД-20+Арамин +ПВБ(5м.ч.)+графен+ ткань	67	90	5

ЭД-20+Арамин+ПВБ(5 м.ч.)+УНТ+ ткань	64	133	20
ЭД-20+Арамин+ПВБ(5 м.ч.)+ фуллерен + ткань	38	46	10
ЭД-20+Арамин+ВФ(10м.ч.)+ ткань	64	25	5
ЭД-20+Арамин +ВФ(10м.ч.)+графен+ ткань	74	54	6
ЭД-20+Арамин+ВФ(10 м.ч.)+УНТ+ ткань	68	38	11
ЭД-20+Арамин+ВФ(10 м.ч.)+ фуллерен + ткань	54	37	6

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

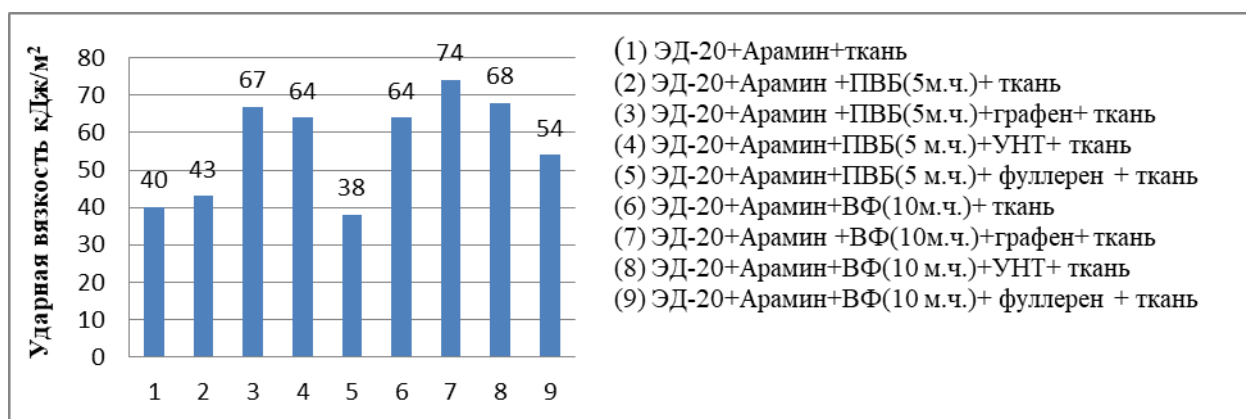


Диаграмма 1– Ударная вязкость композиций на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (8слоев)

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

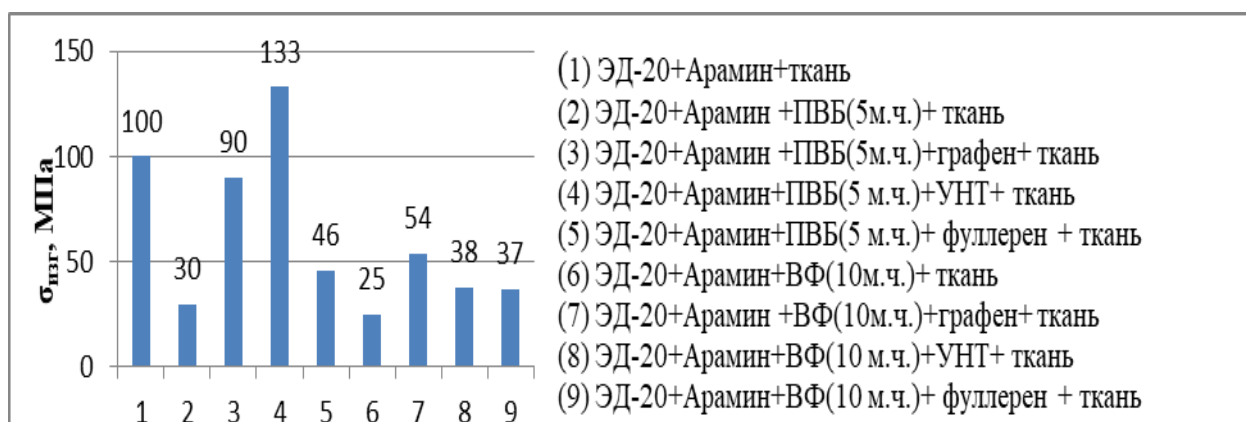


Диаграмма 2 – Прочность при изгибе композиций на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (8слоев)

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

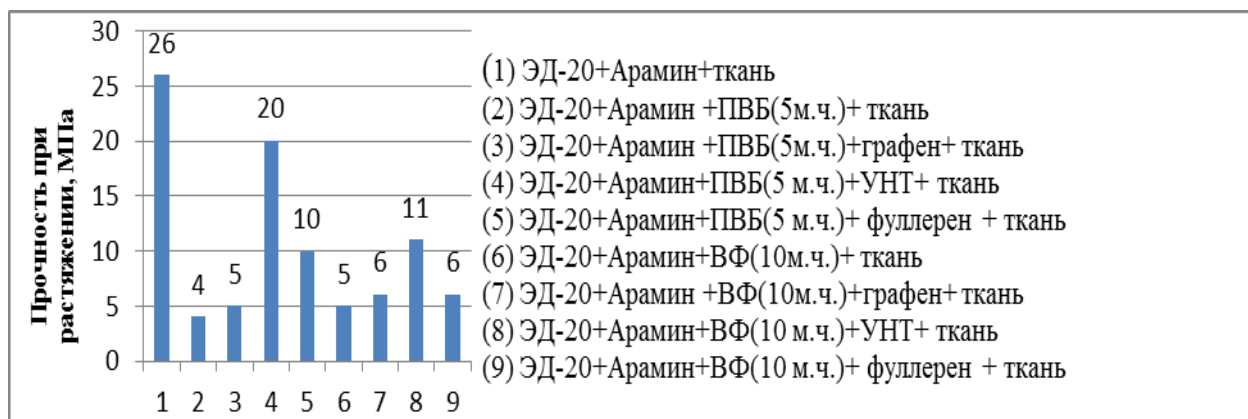


Диаграмма 3 – Прочность при растяжении композиций на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (8слоев)

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

Как видно из таблицы 6 и диаграммы 1, армирование арамидной тканью снижает ударную вязкость исходной композиции (как и следовало ожидать). Введение модификаторов (особенно винифлекса) позволяет повысить стойкость к ударным воздействиям практически в 2-2,5 раза. Введение в композит нанодобавок позволяет в еще большей степени повысить ударную вязкость, особенно при введении в модифицированную ПВБ композицию графена и нанотрубок (очевидно, за счет возможности ориентации УНТ в направлении действия прикладываемой нагрузки). Заметно также повышение прочности при изгибе данных композиций.

В таблице 8 и диаграммах 4-6 показаны характеристики прессованных на 16 слоях арамидной ткани композиций модифицированных образцов с нанодобавками.

Таблица 8 – Физико-механические свойства связующих на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (16 слоев)

Композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочно сть при изгибе, МПа	Прочность при растяж., МПа
1.ЭД-20+Арамин+ткань	29	90	4
2.ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.ч)+ткань	32	67	20.5

3.ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.ч)+графен+ткань	54	117	88
4.ЭД-20+Арамин+ПВБ(5м.ч)+УНТ+ткань	27	43	6
5.ЭД-20+Арамин+ПВБ(5 м.ч)+фуллерен+ткань	36	57	5
6.ЭД-20+Арамин+ВФ(10 м.ч)+ткань	49	64	12
7.ЭД-20+Арамин+ВФ(10 м.ч)+графен+ткань	50	215	37
8.ЭД-20+Арамин+ВФ (10 м.ч)+УНТ+ткань	45	95	2
9.ЭД-20+Арамин+ВФ(10 м.ч)+фуллерен +ткань	38	52	2.5

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

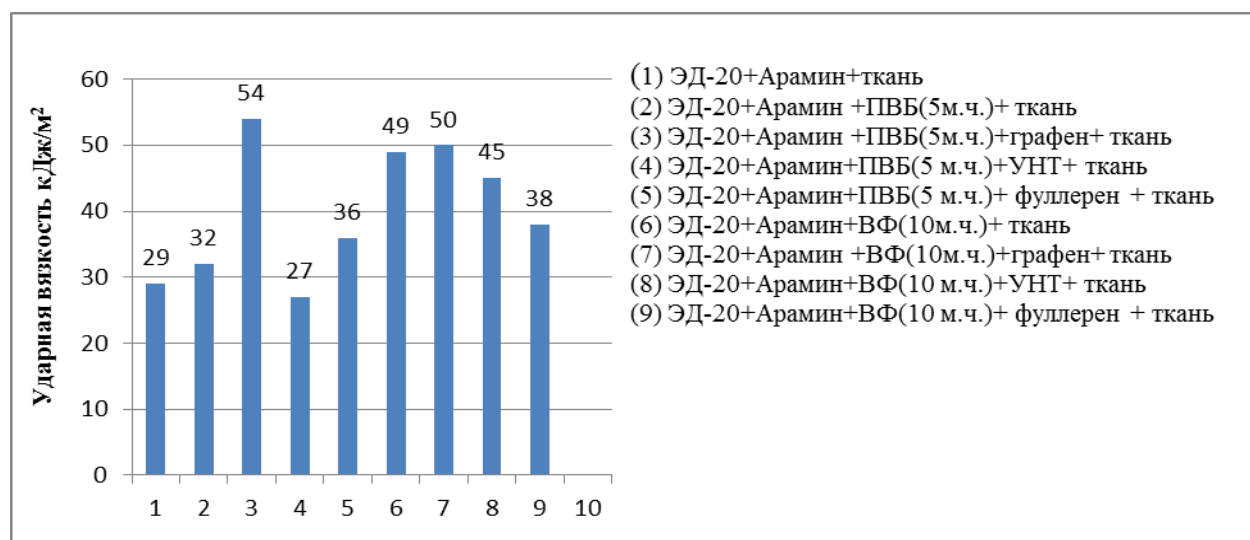


Диаграмма 4 – Ударная вязкость композиций на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (16 слоев)

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

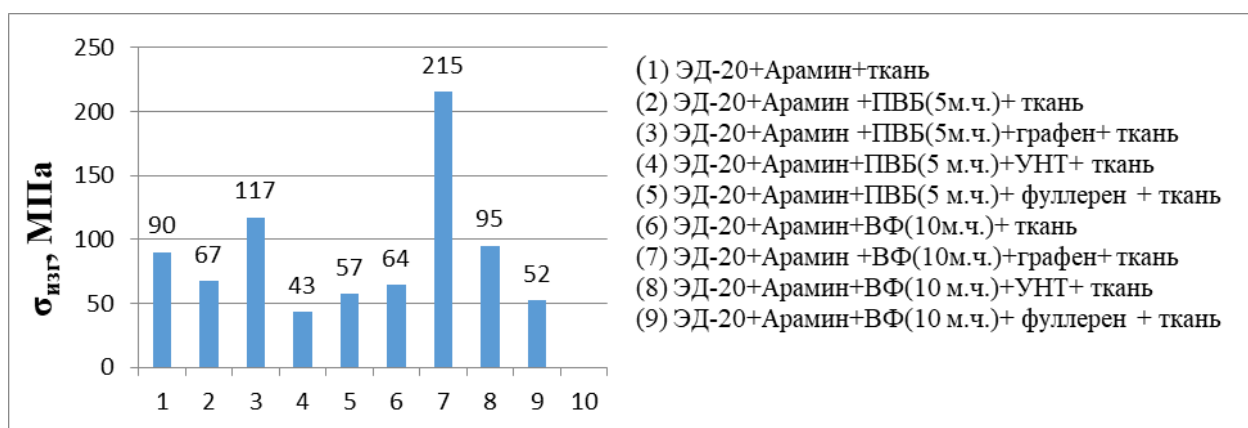


Диаграмма 5 – Прочность при изгибе композиций на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (16 слоев)

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

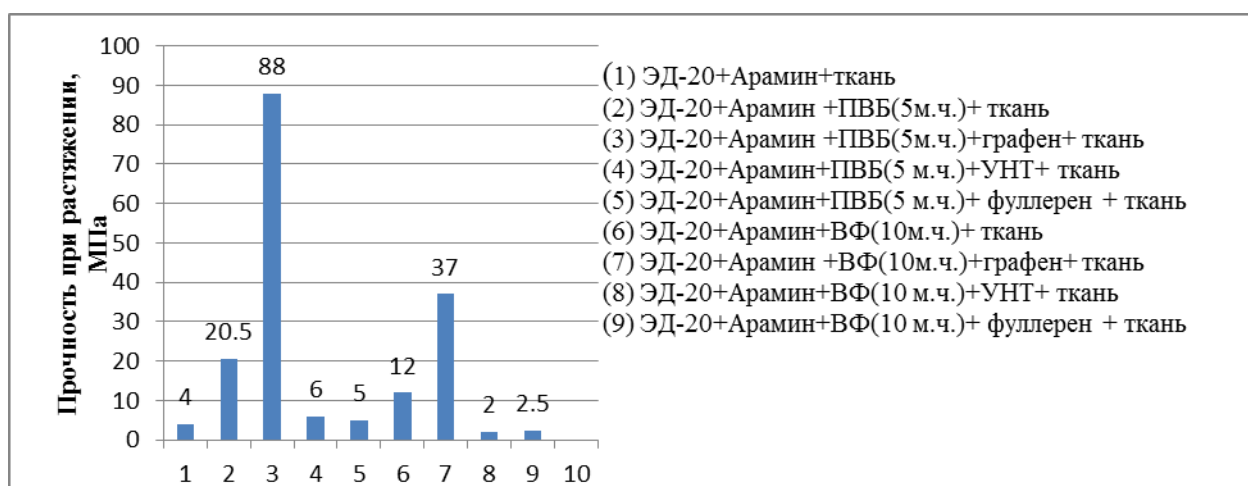


Диаграмма 6 – Прочность при растяжении композиций на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (16 слоев)

Примечание: все нанодобавки вводились в количестве 0,1 мас.%

При создании армированных материалов с 16 слоями арамидной ткани заметно существенное увеличение ударной вязкости и прочности при растяжении (диаграммы 4 и 6) также при введении графена в модифицированную композицию на основе ЭД-20. Во всех композициях наблюдается снижение прочности при растяжении, но наблюдается достаточно высокая прочность при

изгибе. Свойства композитов с 16 слоями арамидной ткани ниже, чем на препрегах с 8 слоями ткани очевидно за счет худшей пропитки связующим.

Как сказано в литературном обзоре, одним из основных свойств, которое необходимо оценивать для эпоксидных смол, используемых в различных конструкциях, является стойкость к трещинообразованию [132-133].

Стойкость к растрескиванию под действием окружающей среды является одной из наиболее распространенных причин хрупкого разрушения полимеров, известных в настоящее время. Растрескивание при эксплуатации пластмассовых изделий под воздействием окружающей среды может составлять около 15-30%.

В работе большое внимание уделено изучению устойчивости к растрескиванию армированных нанокомпозитов на основе модифицированного эпоксидного связующего с нанодобавками.

На диаграмме 7 показано изменение параметра трещиностойкости композиций армированного эпоксидного связующего на арамидной ткани.

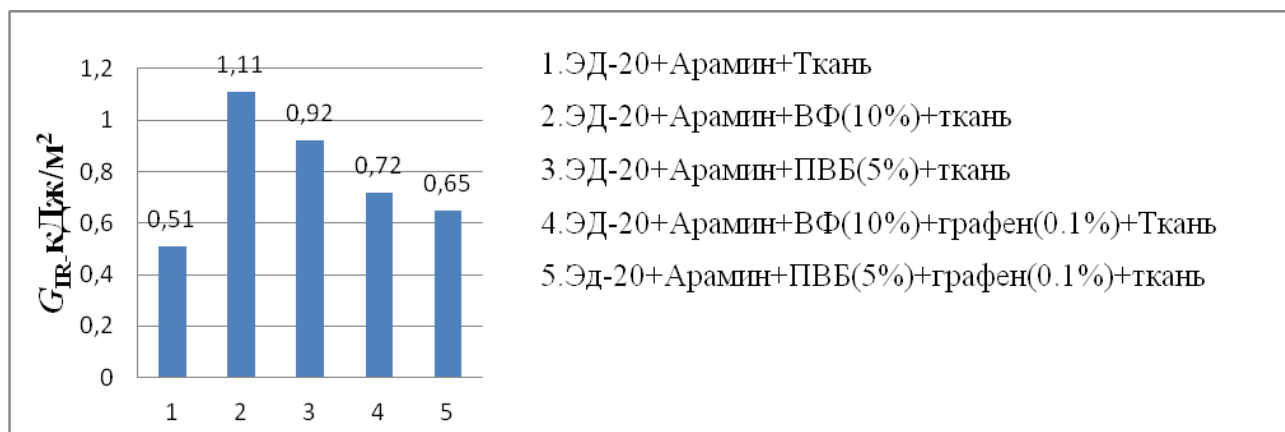


Диаграмма 7 – Параметр трещиностойкости G_{IR} композиций на основе модифицированной ЭД-20, армированных арамидной тканью (8 слоев)

Результаты, представленные на диаграмме 7, показывают, что практически для всех исследуемых КМ параметр трещиностойкости существенно возрастает по сравнению с исходной армированной композицией.

4.3.1 Влияние УФ-излучения на ударные характеристики композиционного материала

Из большого разнообразия композиционных материалов особый интерес представляют те материалы, свойства которых за 25–30-летний период эксплуатации снижаются не более чем на 10-20%. Обеспечение высокой стойкости к старению ПКМ невозможно без понимания физико-химических превращений, которые происходят в материале при эксплуатации. Известно, что основные необратимые изменения механических свойств ПКМ обусловлены их климатическим старением. В космосе на материалы космических летательных объектов наибольшее негативное влияние оказывает ультрафиолет (УФ), изменяя шероховатость поверхностей и как следствие их оптические характеристики. Глубина проникновения УФ будет определяться особенностями его поглощения в зависимости от структуры используемого полимера [78,102,116].

Исследуемые композиты на основе 8 слоев арамидной ткани с разным содержанием модификаторов, помещались в экспериментальную установку, где проходило воздействие УФ-излучения. Эксперимент проводили в течение 55, 96 и 123 часов при комнатной температуре 20-22 °С. Результаты представлены в таблице 9 и Рисунке 21.

Таблица 9 – Изменение ударной вязкости композитов на основе ЭД-20 при воздействии УФ- излучения

Композиции	0 часов	55 часов	96 часов	123 часов
ЭД-20+ Арамин+ткань	40	33	24	11
ЭД-20+ Арамин+ПВБ(5%)+ткань	43	33	31	22
ЭД-20+ Арамин+ВФ(10%)+ткань	64	60	58	48
ЭД-20+ Арамин+ПВБ(5%)+графен(0,1%)+ткань	67	64	56	55
ЭД-20+ Арамин+ВФ(10%)+графен(0,1%)+ткань	74	63	47	47

ЭД-20+ Арамин+ПВБ(5%)+УНТ(0,1%)+ткань	64	46	46	40
ЭД-20+ Арамин+ПВБ(5%)+фуллерен(0,1%)+ткань	38	29	25	23
ЭД-20+ Арамин+ВФ(10%)+УНТ(0,1%)+ткань	68	65	53	42
ЭД-20+ Арамин+ВФ(10%)+фуллерен(0,1%)+ткань	54	40	35	33

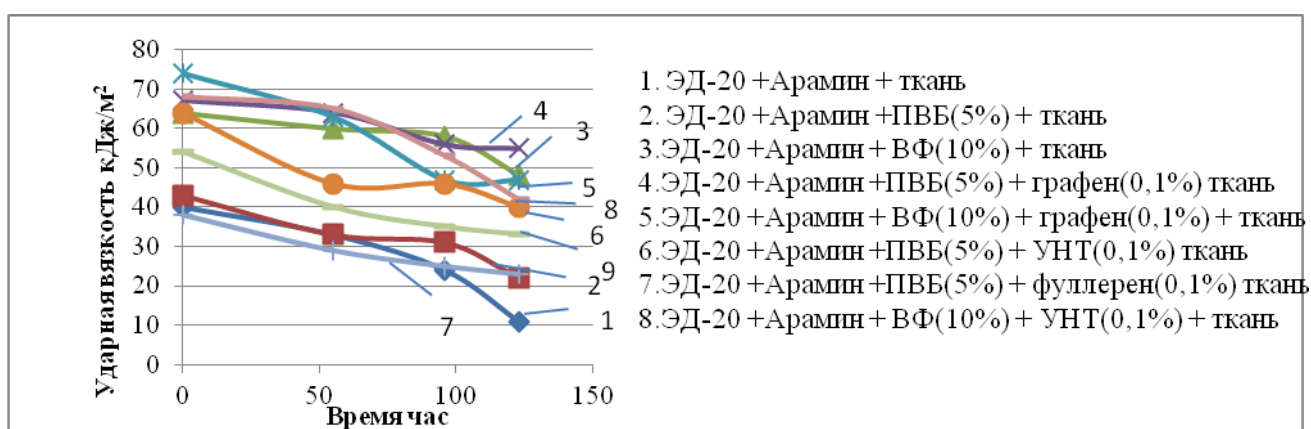


Рисунок 21 – Изменение ударной вязкости композитов на основе ЭД-20 при воздействии УФ- излучения (0, 55, 96 и 123 часов)

Из полученных результатов можно сделать вывод, что воздействие УФ приводит к фотодеструкции, а также к термоокислительной деструкции материала, образованию напряжений и трещин. При разрушении поверхности материала образуются дефекты и места концентрации напряжений. При деструкции образца из ПМ за счет действия УФ-излучения количество дефектов растет, следовательно, это приводит к снижению свойств материала.

Изучение процессов, происходящих в модифицированном эпоксидном связующем, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии представлено в приложении.

Таким образом, показана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов за счет создания

армированных композиционных материалов на основе модифицированного эпоксидного связующего с добавками нанонаполнителей.

Выводы

1. Показано, что отверждение связующего, состоящего из эпоксидной смолы, аминного отвердителя Арамин и поливинилацеталей, представляет собой сложный процесс. При этом меняются параметры сетки химических связей, физико-механические характеристики и температура стеклования композиций. Выбрана концентрация вводимых модификаторов в эпоксидное связующее: ПВБ-5м.ч., винифлекс-10 м.ч., ударная вязкость композиций возрастает более чем в 2 раза.
2. Установлено, что введение нанодобавок в количестве 0,1 мас.% в модифицированное поливинилбутиралем эпоксидное связующее ЭД-20 позволяет увеличить ударные характеристики композиции приблизительно на 60% и прочность при изгибе почти в два раза.
3. Показано, что введение углеродных нанодобавок в количестве 0,1-0,25 мас.% в модифицированную эпоксидную смолу приводит к значительному изменению характера зависимости прочностных свойств и температуры стеклования полученных нанокомпозитов и коррелирует с геометрической формой углеродных наночастиц, а не с их удельной поверхностью.
4. Установлена возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов за счет создания армированных композиционных материалов на основе модифицированного эпоксидного связующего с добавками нанонаполнителей.
5. Разработаны армированные композиционные материалы на основе модифицированного нанонаполненного эпоксидного связующего и установлено, что они обладают повышенными эксплуатационными, деформационно-прочностными свойствами, стойкостью к трещинообразованию. Результаты подтверждены положительными испытаниями в ООО «ПЛЭКСПЛАСТ».
6. Показаны перспективы дальнейшей разработки новых эпоксидных

нанокомпозитов функционального назначения. Разработанные композиционные материалы на основе модифицированного армированного эпоксидного полимера могут быть рекомендованы в качестве ударопрочных и защитных материалов в различных отраслях техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочнова, З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых. - М.: Химия, 2006. - 200 с.
2. 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.
3. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. - М.: Химия, 1982. - 232 с.
4. Мошинский, Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители / Л.Я. Мошинский. - Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. -370 с.
5. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. - Казань: ПИК «Дом печати», 2004. - 446 с.
6. Dinnissen, T. Концепции DOW Chemical при составлении рецептур эпоксидных композитов для применения в гражданском строительстве/ T. Dinnissen, Ю.В. Ташкинова // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2007. -№4. - С. 2-6.
7. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам/ Х. Ли, К. Невилл. - Пер. с англ. - М.: Энергия, 2-ое издание, 1973. - 416 с.
8. Амирова Л.М. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров / Л.М. Амирова, М.М. Ганиев, Р.Р. Амиров. - Казань: Изд. ЗАО «Новое знание», 2002. -167с.
9. Fish, W. Chemischer Aufbau von geharteten Epoxy-harzen./ W. Fish, W. Hofman // Makromol. Chem. -1961. - V. 48. - PP. 86-89.
10. Tanaka, Y. Gelation point of the epoxy resin – anhydride system./ Y. Tanaka, Kakiuchi, H. // J. Appl. Polym. Science. -1964. - V.2. - №6. - PP. 3405-3411.
11. Arnold, R.J. Acceleration of glycidyl epoxy resin – anhydride reaction / R.J. Arnold, // Modern Plastics. - 1964. - V. 41. - №8. - PP. 149-150.
12. Рахманов, А.А. Влияние строения ангидридов дикарбоновых кислот на образование и свойства эпоксидных полимеров: дис. ... канд.хим.наук: 02.00.06 / Рахманов Александр Алексеевич. - М., 1983. - 135 с.

13. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж Любина, пер. с англ. Кн. 1. - М.: Машиностроение, 1988. - 448 с.
14. Пыхтин, А.А. Кинетика нарастания остаточных напряжений в нанокompозитах на основе эпоксидных олигомеров / А.А. Пыхтин, И.Д. Симонов-Емельянов // 20 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сент., – 2016: Тезисы докладов. Т. 2б. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – Екатеринбург. -2016. - С. 61.
15. 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. Андроничев, А. И. Попова // Вестн. БГТУ. - 2017. - № 9. - С. 19-24.
16. Федосеев, М. С. Термомеханические, физико-механические и адгезионные свойства полимеров на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителей различной химической природы / М. С. Федосеев, Р. В. Цветков, Л. Ф. Державинская, Т. Е. Ощепкова // Материаловедение. - 2016. - № 4. - С. 3-7.
17. Композиционные материалы / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнапольского. - М.: Машиностроение, 1990. - 512 с.
18. Воробьев, А. Эпоксидные смолы/ А. Воробьев // Компоненты и технологии. - 2003. - № 8. - С. 170-173.
19. Белый, В.А. Полимерные покрытия. / В.А. Белый, В.А. Довгялс, О.Р. Юркевич. - Минск: Наука и техника, 1976. - 416 с.
20. Бабаевский, П.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций / П.Г. Бабаевский. - М.: Химия, 1991. - 230 с.
21. Тростянская, Е.Б. Связующие на основе эпоксидных смол: учебное пособие. / Е.Б. Тростянская, Ю.А. Михайлин. - М.: МАТИ, 1993. - 101 с.
22. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. - СПб.: Научные основы и технологии, 2008. - 822 с.
23. Шаповалов, Л.Д. Неизоцианатные полиуретаны. Синтез и применение/ Л.Д. Шаповалов, О.Л. Фиговский, Б.Б. Кудрявцев // Вопросы химии и химической технологии. -2004. - №1. - С. 231-236.

24. Blank, N. Nonisocyanate polyurethane glues for Joining Reinforced Plastics/ N. Blank, O. Figovsky // Proceeding of International Adhesion Symposium. - Tokyo, Japan. -1994. -P.87-88.
25. Carlson, W.W. J.An Chem Soc. / W.W. Carlson, L.H. Cretcher // 1947. – №69. – PP.1952.
26. Rockiki, G. Apiphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers/ G. Rockiki // Prog. Polym. Sci. - 2000. - №25. - P.250-342.
27. Rokicki, G. Curing of mixtures of epoxy resins and 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one with several initiators/ G. Rokicki, T.X. Nguen // Polymer Comp. -1996. - №4. - P.45.
28. Савченко, В.Н. Модификация эпоксидных композиций олигоэфирциклокарбонатами: дисс. ...канд.хим.наук: 02.00.06 / Савченко, Владимир Николаевич. - Днепропетровск, 1988. - 127 с.
29. Матсуока, С. Множественные переходы в поликарбонате. Переходы и релаксационные явления в полимерах / С. Матсуока, Н. Ишида // Ред. Р.Ф. Бейера. - М.: Мир. -1986. - С.285-299.
30. Григоренко, Т.И. Олигокарбонаты – эффективные модификаторы эпоксидных смол / Т.И. Григоренко / Вопросы химии и химической технологии. -2009. - №6. -
31. Реакционноспособные материалы и полимеры на их основе. Эпоксикаучуковые материалы с повышенной ударопрочностью: Обзорн. Инф. - М.: НИИТЭХИМ, 1983. - вып. 1. -38 с.
32. 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.
33. Unnikrishnan, K.P. Toughening of epoxy resins / K.P. Unnikrishnan, E.T. Thachil // Designed Monomers and Polymers. -2006. - № 9(2). - PP.129-152.
34. Бологов, Д.В. Влияние модификации эпоксидного связующего нитрильным каучуком на физико-механические свойства однонаправленного углепластика / Д.В. Бологов, А.М. Куперман, М.Г. Карпман // Механика композиционных материалов и конструкций. -1999. - Т.5. - №4. - С. 33-41.

35. Szlezenger, W. Модификация каучуками эпоксисмоловых смесей/ W. Szlezenger, N. Lubczak// *Ochrona przed korozja*. -1994. - V. 17. - №9. - PP. 266-270.
36. Сопотов, Р.И. Изучение влияния содержания термопластичных модификаторов и режима отверждения на ударную вязкость эпоксиаминного связующего / Р.И. Сопотов, И.Ю. Горбунова // *Успехи в химии и химической технологии*. -2013. - Том XXVII. - №3. -С.101-103.
37. Srivastava, A.K. Напряжения в эпоксиполимерах при отверждении / А.К. Srivastava, J.R. White // *Journal of Applied Polymer Science*. -1994. – V. 29. – №6. – PP. 2155-2161.
38. Bucknall, C.B. Взаимосвязь структуры и механических характеристик в эпоксидных смолах, усиленных каучуком // *British Polymer Journal*. -1988. - V. 10. - №3. - PP. 53.
39. Хаясэ, С. Теплопроводность эпоксидных смол, отвержденных алифатическими аминами / С. Хаясэ, Р. Тосиба // - 1994. - Т.38. -№6. - С. 521-524.
40. Морозова, Л.П. Исследование характеристик адгезионной связи полимеров: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Морозова Людмила Петровна. - М., 1975. - 11с.
41. Прилуцкая, Н.В. Модификация эпоксидных композиций эпоксифирами для покрытий / Н.В. Прилуцкая, Ф.М. Смехов, С.В. Шустер // *Лакокрасочные материалы и их применение*. - 1985. - №1. - С. 30-32.
42. 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.
43. 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.
44. Воронков, М.Г. Силоксановая связь / М.Г. Воронков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. -Новосибирск: Наука, 1976. - 413 с.
45. Воронков, М.Г. Гетеросилоксаны / М.Г. Воронков, Е.А. Малетина, В.К. Роман. -Новосибирск: Наука, 1984. - 269с.

46. Султанов, Р.А. Модифицированная смола ЭД-20 эпоксисодержащими кремнийорганическими соединениями/ Р.А. Султанов // Пластические массы. - 1987. - №12. - С. 25.
47. Скороходова, И.Р. Адгезионная активность некоторых аминосилоксановых промоторов адгезии / И.Р. Ведякин С.В., Цейтлин Г.М., Шодэ Л.Г. // Защита металлов. -1996.- №5. - Т. 32. - С. 548-551.
48. 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.
49. Чеботарева, П.Г. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров / П.Г. Чеботарева, Л.Ю. Огрель // Фундаментальные исследования. - 2008.-№ 4.-С.120-140.
50. Татаринцева, О.С.Влияние модификации на технологические и механические свойства эпоксидангидридного связующего / О.С. Татаринцева, Д.Е.Зимин, В.В. Самойленко // Механика композиционных материалов и конструкций. -2015.- Т.21.-№ 4.-С.489-500.
51. 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.-№ 3. -С. 18-40.
52. 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. - № 5-6. - С. 9-13.
53. 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.
54. Жиронкина, Н.В. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфиримида на процесс отверждения эпоксидного связующего / Н.В Жиронкина, Г.А.

Павлова, В.А. Костенко, И.Ю. Горбунова // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. - Т. 30. - №10 (179).- С. 28-30.

55. 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. - № 11-12.- С. 7-9.

56. Калинина, Н.К. Способы повышения химической стойкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров / Н.К. Калинина, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. -2007. - Т. 21. - № 5 (73). - С. 60-64.

57. Тхуан, Ф.К. Влияние ненасыщенных оксикислот на свойства эпоксидных композитов / Ф.К. Тхуан, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик // Успехи в химии и химической технологии. -2012. - Т. 26. - № 4 (133). - С. 117-122.

58. Brantseva, T.V. Epoxy modification with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl butyral). i. structure, thermal, and mechanical characteristics / T.V. Brantseva, S.V.Antonov, N.M. Smirnova, V.I.Solodilov, R.A.Korohin, I.Y.Gorbunova, A.V. Shapagin // Journal of Applied Polymer Science. -2016. - V. 133. - № 41. - PP. 44081-44094.

59. Осипчик, В.С. Разработка термореактивных полимерных связующих для композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами / В.С. Осипчик, Н.В. Костромина // В сборнике: Актуальные вопросы теории и практики применения композитной арматуры в строительстве / Сборник материалов второй научно-технической конференции. -2016.- С. 10-14.

60. Горбунова, И.Ю. Изучение процесса отверждения композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и метафенилендиамина / И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, Т.П.Кравченко, С.Ю.Тузова, Н.В.Борносуз, В.С.Анпилогова, К.С. Пиминова // Клеи. Герметики. Технологии. -2016. - № 7. - С. 20-24.

61. Ананьева, Е.С. Технологические характеристики пропиточных составов на основе эпоксидианового связующего и полиметилена-п-трифенилбората при изготовлении стеклопластиковых препрегов / Е.С. Ананьева, Л.Г. Полукеева,

М.С.Чили зубова, А.В. Ишков // [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://all-epoxy.ru/praktika/statia06.htm> (03.04.2020).

62. Ушаков, С.Н. Поливиниловый спирт и его производные / С.Н. Ушаков. - Л.: Химия. 1968. -Т.2. - 687с.

63. Рябкова, Т.А. Идентификация значимых технологических параметров для получения поливинилформальэтилаля высшего сорта / Т.А. Рябкова, В.П. Луконин, Э.М. Мончарж // Фундаментальные исследования. - 2012. - № 11(часть 4). -С. 947-951.

64. Майофис, И. М. Химия диэлектриков. Учеб. пособие для энергетических специальностей вузов / И. М Майофис. – М., «Высшая школа». 1970. - 331 с.

65. Мхитарян, М.А. Реологические свойства поливинилбутирала разных марок / М.А. Мхитарян, Г.Н. Желуденко, М.Л., Кербер, П.С. Васканын // Пластические массы. - 1991. - №7. - С.30-32.

66. Gunjaev, G.M. Some principles for creating fibrous composites with a polymeric matrix / G.M. Gunjaev // Polymer matrix composites (edited by R.E. Shalin). - London: Chapman & Hall. -1995. - PP. 92-129.

67. Burnside, S.D. Synthesis and properties of new polydimethylsiloxanenocomposites / S.D. Burnside, E.P. Giannelis // Chem. Mater. - 1995. - №7. -PP.1597 - 1600.

68. Ch. Aerospace applications for epoxy layered-silicate nanocomposites/ Ch. Chen, T.B. Tolle Dekker // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2008. - 4521p.

69. Gad, Marom. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites / Marom. Gad // A Review. - 2010. - V. 41(10). - PP.1345-1367.

70. Christos, C. Meso mechanics for fiber reinforced composites with nanofiberreinforced matrix / C. Christos // Procedia Engineering. -2009. - №1. - PP. 43-46.

71. Blumstein, A. Polymerization of adsorbed monolayers: Thermal degradation of the inserted polymers/ A. Blumstein // J. Polym.Sci. -1965. - №33. - PP. 2665-2673.

72. Jiang, Z. Improved bonding between PAN-based carbon fibers and fullerene-modified epoxy matrix / Z. Jiang, H. Zhang, Z.Zhang, H.Murayama, K. Okamoto //

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. -2008. -№39 (11). - PP. 1762-1767.

73. Barra, G. Different Methods of Dispersing Carbon Nanotubes in Epoxy Resin and Initial Evaluation of the Obtained Nanocomposite as a Matrix of Carbon Fiber Reinforced Laminate in Terms of Vibroacoustic Performance and Flammability/ G. Barra, L. Guadagno, L.Vertuccio, B.Simonet, B.Santos, M.Zarrelli, M. Arena , M. Viscardi // Materials. -2019. - №12 (18). - 2998 p.

74. 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. - №.7-8. -С. 34-37.

75. McIntyre, S. Influence of the epoxy structure on the physical properties of epoxy resin nanocomposites / S. McIntyre, I. Kaltzakorta, J.J. Liggat, R.A. Pethrick, Rhoney // Ind. Eng. Chem. Res. -2005. - V. 44. - PP. 8573-8579.

76. Лизунов, Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дис. ...канд.техн.наук: 05.17.06 / Лизунов Денис Александрович. - М., 2014.- 242 с.

77. Okamoto, M. Polymer/Clay Nanocomposites, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology./ M. Okamoto // Valencia, CA. -2004. – V.8. - PP. 791–843.

78. Park, J.-M. Self-sensing and dispersive evaluation of single carbon fiber/carbon nanotube (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission / J.-M. Park, P.-G. Kim, J.-H .Jang, Z. Wang, J.-W.Kim, W.-I. Lee, J.-G. Park, L.K DeVries // Composites. B. -2008. - V. 39. - № 7-8. - С. 1170-1182.

79. Гурьева, Л.Л. Наноккомпозиты на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и наночастиц серебра с олигостирилкарбоксилатными лигандами / Л.Л. Гурьева, Л.И. Кузуб, А.Е. Тарасов, Э.Р. Бадамшина // 7 Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция "Макромолекулярные нанообъекты и полимерные наноккомпозиты". -Москва, 7-12 окт. -2018. - С. 181.

80. Кузуб, Л.И. Закономерности формирования наночастиц серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами в олигомере ЭД-20 / Л.И. Кузуб, Л.Л. Гурьева, И.И. Ходос, А.А. Грищук, Я.И. Эстрин, Э.Р.Бадамшина // Высокомолекул. соедин. Б. -2017. - Т. 59. - №5. - С. 348-354.
81. Рустамов, У.И. Разработка технологии модификации эпоксидной смолы ЭД-20 / У.И. Рустамов, А.Ш.Аташов, Б.А. Мухамедгалиев // Хим. промышленность. - 2018. - Т. 95. - № 4. - С. 188-195.
82. Рожкова, Е.П. Золото- и серебросодержащие эпоксидные нанокompозиты: получение и физико-химические свойства: автореф. дис. ...канд. хим. Наук: 02.00.04/ Рожкова Екатерина Павловна. Ин-т химии растворов РАН. - Иваново. - 2017. - 20 с.
83. Крехно, Р.В. Изучение адгезионного взаимодействия в эпоксидных композитах, наполненных магнитными наночастицами металлов / Р.В. Крехно, А.П. Сафронов, А.И. Бекетова, Р.Р. Мансуров // Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Хим. -2017. - № 1. - С. 27-37.
84. Колышкин, В.А. Изучение влияния условий отверждения на свойства клеев на основе эпоксидных олигомеров / В.А. Колышкин, С.В. Тузова, Т.П. Кравченко, В.А. Коротеев, С.И. Казаков, М.Л. Кербер, Ю.Е. Дорошенко, И.Ю. Горбунова // Пластические массы. - 2013. - № 10. - С. 24-26.
85. Рудакова, Е.В. Разработка эпоксидно-каучуковых композиций для защиты металлических изделий от коррозии в морской воде: автореф. дис. ...канд. техн. Наук: 05.17.06 / Рудакова Елена Владимировна. - Санкт-Петербург. 2015. - 23 с.
86. Тужиков, О.О. Исследование влияния гидроксисиликатов переходных металлов на свойства полимерных композиций на основе смолы ЭД-20 / О.О. Тужиков, Б.А. Буравов, Р.Б. Гаджиев, Е.С. Бочкарев, Д.О. Гусев, О.И. Тужиков // Изв. ВолГТУ. -2014. -№ 22. -С. 85-87.
87. Рожкова, Е.П. Исследование влияния температуры на вязкость эпоксидной смолы ЭД-20/ Е.П. Рожкова, Е.А. Венедиктов // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2013. - Т. 56. - №11. - С. 136-137.

88. 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 // Клеи. Герметики. Технологии. - 2014. - № 3. - С. 42.
89. Амиров, Ф.А. Исследование совместной перерабатываемости полимерной композиции СКС-СКЭПТ-ТУ и влияние на нее добавок ЭД-20/ Ф.А. Амиров, С.С. Гусейнов, А.В. Гасанова, И.В. Байрамова // Изв. вузов Азербайджана. - 2013. - Т. 15. - №4. - С. 22-26.
90. Малаховский, С.С. Модифицированные связующие на основе эпоксидного олигомера, устойчивые к повышенным ударным нагрузкам / С.С. Малаховский, Зо. У. Хлаинг, А.А. Репина, Н.В. Костромина // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. - Т. 33. - № 6 (216). - С. 59-61.
91. Jouyandeh, Maryam. Curing epoxy with polyvinylpyrrolidone (PVP) surface-functionalized $Zn_xFe_{3-x}O_4$ magnetic nanoparticles / Maryam. Jouyandeh, Mohammad. Reza. Ganjali, A. Ali Jagar, Mustafa Aghazadeh, Reza. Paran Seyed Mohammad, Ghasem .Naderi, Reza. Saeb Mohammad, Sab. Thomas // Progr. Org. Coat. -2019.136. - С. 105227.
92. Венедиктов, Е.А. Образование наночастиц золота в системе золотохлористоводородная кислота-эпоксидный олигомер ЭД-20 / Е.А. Венедиктов, Е.П. Рожкова // Ж. прикл. Химии. -2012.- Т. 85. - №9. - С. 1388-1390.
93. Шинкарева, Е.В. Двухкомпонентный клей на основе водной эмульсии смолы ЭД-20 для углеволоконного усиления несущих железобетонных конструкций / Е.В. Шинкарева, П.И. Статкевич, В.Д. Кошевар, Н.Л. Будейко, С.Н. Леонович // Хим. промышленность. -2012. - Т. 89. - №7.- С. 349-358.
94. Коротеев, В.А. Регулирование свойств эпоксисаминной клеевой композиции при введении модификаторов различного строения / В.А. Коротеев, Р.И. Сопотов, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер, К.С. Бабина // Успехи в химии и хим. технологии. -2012. - Т. 26. - № 3. - С. 128-131.
95. Швед, Е.Н. Эпоксидные композиции "холодного" ангидридного отверждения на основе ЭД-20/ Е.Н Швед, М.А. Синельникова, Ю.Н. Беспалько, Н.М. Олейник,

- А.В. Карась, Л.А. Колодина, А.Н. Затирка // Пластические массы. -2011. - №10. - С. 8-10.
96. Кукушкина, Ю.В. Анализ кинетических моделей процесса отверждения композиции на основе ЭД-20 и диаминодифенилсульфона / Ю.В. Кукушкина, С.В. Зюкин, И.Ю. Горбунова // Успехи в химии и хим. технологии. -2011. - Т. 25. - № 3. - С. 67-73.
97. Pang, Jinxing. Изучение стойкости нагревостойкого клея холодного отверждения на основе Ва-фенольной смолы. Wuhan gongye daxue xuebao / Jinxing. Pang, Huang Kezhi, Li Xi, Tan Wenqun. //J. Wuhan Univ. Technol. -2000. 22. -№ 3.-С. 6-8.
98. Билалов, Я.М. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 олигомерами эпихлоргидрина / Я.М. Билалов, Д.Н. Вольных, С.Ф. Алиева, И.С. Мамедов, В.В. Байрамов // Пластические массы. -2011. - № 6. - С. 28-33.
99. Korayem, A.H. Reinforcing brittle and ductile epoxy matrices using carbon nanotubes masterbatch / A.H. Korayem, M.R. Barati, G.P. Simon, X.L. Zhao, W.H. Duan // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. -2014. - V. 61. - PP. 126-133.
100. Zuev, V.V. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with fullerene C_{60} / V.V. Zuev // Polymer Engineering & Science. -2012. - V. 52 (12). - PP. 2518–2522.
101. Shibryaeva, L.S. Thermooxidative Degradation of Compositions Based on an Epoxy Oligomer / L.S. Shibryaeva, I.Yu. Gorbunova, M.L. Kerber // Russian Journal of Physical Chemistry B. -2014. - Vol. 8. - №5. - P. 733–744.
102. Mohamed, Eldessouki. Surface Activation of Carbon Nanotubes Generating a Chemical Interaction in Epoxy Nanocomposite / Eldessouki. Mohamed, Shady. Ebraheem, Gowayed. Yasser // World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Civil and Environmental Engineering. -2014. - Vol. 8. - №4. - PP. 370-374.

103. Jaemin, Cha. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites / Cha. Jaemin, Jin. Sunghwan, Shim .Jae Hun, Park .Chong Soo, Ryu. Ho Jin, Hong .Soon Hyung // Materials and Design. -2016. - Vol. 95. - PP.1-8.
104. Хозин, В.Г. Модифицирование эпоксидных связующих наночастицами для полимерной арматуры / В.Г. Хозин, Е.С.Зыкова // Вестник Казанского университета. - 2013. - № 3. - С. 178-181.
105. Алексеенко, А.Г. Графен / А.Г. Алексеенко. - М.: Лаборатория знаний, 2021. - 179 с.
106. Вшивков, С.А. Учебно-методический комплекс дисциплины Технология получения композиционных полимерных наноматериалов / С.А. Вшивков, И.С. Тюкова. - Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького. - Екатеринбург. -2011. - 123 с.
107. Богатов, В.А. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками / В.А Богатов, С.В. Кондрашов, И.А. Мансурова, В.Т. Минаков, И.В. Аношкин // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2012. - №4. - С. 7-11.
108. Митюков, А.В. Влияние наночастиц на свойства связующих на основе ЭД-20 и диаминодифенилсульфона. Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент / А.В. Митюков, И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер // Материалы 9 Международной научно-инновационной молодежной конференции, 9-10 ноября, 2017. Тамб. гос. техн. ун-т. - Тамбов. - 2017. - С. 22-23.
109. Makarewicz, Edwin. Гибридные покрытия на основе эпоксидной смолы и поливинилбутирала в смеси с виниловыми полимерами. Powloki hybrydowe z żywicy epoksydowej i poliwinyllobutyralu z polimerami winylowymi / Edwin Makarewicz, Agnieszka Michalik, Oleksander Shyichuk // Przem. chem. -2012. V. -91. -N 4. - С. 550-554.
110. Губин, С.П. Графен и родственные наноформы углерода / С.П. Губин, С.В. Ткачев. Изд. 4-е, доп. - М.: ЛЕНАНД, 2015. - 112 с.
111. Кравченко, Т.П. Технология получения композитных материалов на основе армированных полимеров / Т.П. Кравченко, И.Ю. Горбунова, В.С. Осипчик, В.А. Костягина. Учебное пособие. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. - 80 с.

112. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты/ К.Е. Перепелкин. - СПб: Научные основы и технологии, 2009. -380 с.
113. Ибатулина, А.Р. Разработка арамидных волокнистых материалов с регулируемыми показателями физических и механических свойств. Дис. ...канд.техн.наук: 05.19.01/ Ибатулина Алина Рафисовна. - Казань. -2013. - 183 с.
114. ГОСТ 32618.1-2014 Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 1. Общие принципы. Введ. с 01.03.2015. -М.: Стандартиформ. 2014. -12 с.
115. ГОСТ 4648-71 Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. Введ. с 01.01. 1973. - 15 с.
116. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ, пос. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. - СПб., Изд-во «Профессия». -2003. - 240 с.
117. ГОСТ 4651-2014 Пластмассы. Метод испытания на сжатие. Введ. с 01.03.2015. - М.: Стандартиформ. 2014. - 20 с.
118. ГОСТ 4647-80 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. Введ. с 01.06. 1981. - 27 с.
119. Черняк, К.И. Эпоксидные компаунды и их применение / К.И. Черняк. - Л.: Судпромгиз. 1963. - 258 с.
120. Li, Jingang. Наноструктурированные термореактивные эпоксидные смолы, содержащие поливинилиденфторид: получение, морфологии и диэлектрические свойства. Nanostructured epoxy thermosets containing poly(vinylidene fluoride): Preparation, morphologies, and dielectric properties/ Jingang. Li, Lei. Li, Yixin. Xiang Sixun. Zheng // Ind. and Eng. Chem. Res. -2016. 55. -N 3. - С. 586-596.
121. Трофимов, А.Н. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидного олигомера / А.Н. Трофимов, Н.В. Апексимов, И.Д. Симонов-Емельянов, Ю.С. Прохорова // Тонкие химические технологии. -2016.-Т. 11.-№ 6.-С.103-107.
122. Kim, B.S. Phase separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset/thermoplastic blend / B.S. Kim, T. Chiba, T. Inoue // Polymer. -1995. -Vol. 36. - P. 67-71.

123. Chetri, P. Preparation of poly (vinyl formal) of high acetalization / P. Chetri, N.N. Dass // Polyme. - 1997. - №38 (15) - PP. 3951-3956. doi:10.1016/s0032-3861(96)00968-8.
124. Rault, J. Glass transition temperature regulation effect in a poly(vinyl alcohol)-water system / J. Rault, R. Gref, Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, J. Néel // Polymer. -1995. - №36 (8). - PP. 1655-1661. doi:10.1016/0032-3861(95)99011-i.
125. Banks, L. The glass transition temperature of an epoxy resin and the effect of absorbed water / L. Banks, B. Ellis // Polymer Bulletin. -1979. -№1(6). - PP. 377-382. doi:10.1007/ bf00284406.
126. Brantseva, T. V. Модификация эпоксидов поливинилацетатом и поливинилбутиралем: структура, термические и механические свойства. Epoxy modification with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl butyral). I. Structure, thermal, and mechanical characteristics/ T. V. Brantseva, V. I. Solodilov, S. V. Antonov, I. Y. Gorbunova, R. A. Korohin, A. V. Shapagin, N. M. Smirnova // J. Appl. Polym. Sci. - 2016. 133. -N 41. -C. n/a-n/a.
127. Wan, Y.J. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process / Y.J. Wan, L.-C. Tang, D. Yan, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, G.-Q. Lai // Composites Science and Technology.- 2013. -№82. - PP. 60-68. doi: 10.1016/j. compscitech. -2013.04.009.
128. Szebenyi, G. Обработка пучком электронов полимерных композитов, усиленных углеродными нанотрубками. EB treatment of carbon nanotube-reinforced polymer composites/ G. Szebenyi, G. Romhany, B. Vajna, T. Czvikovszky // Radiat. Phys. and Chem. -2012. 81. - N 9.-C. 1383-1388.
129. Канович, М.З. Сопротивление композиционных материалов / М.З. Канович, Н.Н. Трофимов. - М: изд. Мир. 2004. - 504 с.
130. Kim, J.A. Effects of surface modification of reological and mechanical properties of CNT/epoxy composites / J.A. Kim, D.G. Seong, T.J. Kang, J.R. Youn // Carbon. - 2006. -44. - №10. - PP.1898-1905.
131. Bekyarova, E. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites / E. Bekyarova, E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao,

J. Tang, H. T. Hahn, T.-W. Chou, M. E. Itkis, R. C. Haddon // *Langmuir*. -2007. -Т. 23. -№7. - PP. 3970-3974.

132. Хлаинг, Зо У. Свойства полимерных смесей ЭД-20 и поливинилбутираля/ Зо У Хлаинг, А. В. Злобина, Н. В. Костромина, В. С. Осипчик // *Успехи в химии и хим. технол.* -2019. -Т. 33. -№ 6. -С. 97-99.

133. Определение энергии межслойного разрушения стеклопластика на образцах в виде сегментов кольца / В.И. Солодинов [и др.] // *Механика композитных материалов*. -2003. - Т. 38. -№ 5. -С. 615-626.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ» Проректор по науке РХТУ им. Д.И. Менделеева, доц.и. Шероина А.А. 	«УТВЕРЖДАЮ» Директор ООО "ТЛЭКСПЛАСТ" Назаров П.А. 
АКТ об испытании композиционных материалов на основе модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20	

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО "ТЛЭКСПЛАСТ" проведены работы по испытанию деталей на основе модифицированной эпоксидной смолы ЭД-20, а также деталей на основе модифицированной армированной ЭД-20 с нанодобавками, рецептура которых разработана на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева (профессор Осипчик В.С., доцент Костромина Н.В., аспирант Хланг З. У, главный специалист Кравченко Т.П.).

Разработанные материалы из модифицированной эпоксидной смолы отличались, повышенными эксплуатационными, деформационно-прочностными характеристиками, устойчивостью к высоким температурам, а также стойкостью к трещинообразованию.

Предложены оптимальные технологические параметры процесса переработки представленного композиционного материала в ряде изделий: «Держатель легочника», «Диск жесткости», «Вставка», используемых для технических целей.

Проведенные испытания наномодифицированных эпоксидных композитов показали перспективность их применения, и они могут быть использованы в качестве конструкционных материалов функционального назначения.

Главный технолог



Буркина Л.Е.

" 19" августа 2021 г.

Изучение процессов, происходящих в модифицированном эпоксидном связующем, методами ИК-спектроскопии и ЯМР-спектromетрии

ИК-спектроскопия является методом, позволяющим проводить качественный и количественный анализ индивидуальных соединений и смесей по полосам поглощения, относящимся к различным колебаниям функциональных групп, имеющихся в их составе. ИК-спектры поглощения были измерены на ИК-фурье-спектрометре VERTEX 70v (BRUKER, ФРГ) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием приставки НПВО Pike Glady ATR (США) с алмазным рабочим элементом однократного отражения в области 4000-400 см⁻¹. Измеренные спектры НПВО подвергали коррекции с помощью программы OPUS 7 для учета зависимости глубины проникновения ИК-излучения в образец от длины волны.

Взаимодействие между связующим ЭД-20 и отвердителем Арамин было изучено методом ИК-спектроскопии и представлено в главе 4.1, где было подтверждено, что при взаимодействии ЭД-20 и Арамина происходит химическое взаимодействие и образуется новый отверждённый продукт.

Влияние внедренных в эпоксидное связующее наночастиц графена, УНТ и фуллерена на химическую структуру полимерной матрицы отвержденного винилсодержащего эпоксидианового олигомера также изучили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры систем ЭД-20+арамин с добавками винифлекса (ВФ) и поливинилбутираля (ПВБ) в количестве 5мас.ч., а также графена, углеродных нанотрубок (УНТ) или фуллерена (в количествах 0,05-0,2 мас.%) представлены на рисунке 1.

Хорошо видно, что все измеренные системы имеют одинаковые спектры аналогичные спектру исходной смолы ЭД-20+арамин. В спектрах не появляется никаких новых полос, которые могут принадлежать добавкам. Причина может быть в том, что их малое количество не видно в спектре, поскольку связанные с их введением новые полосы в спектрах полностью перекрыты полосами

исходного полимера. Таким образом, измеренные спектры не дали информации о присутствии добавок в смеси и о возможных типах взаимодействия добавок с полимером.

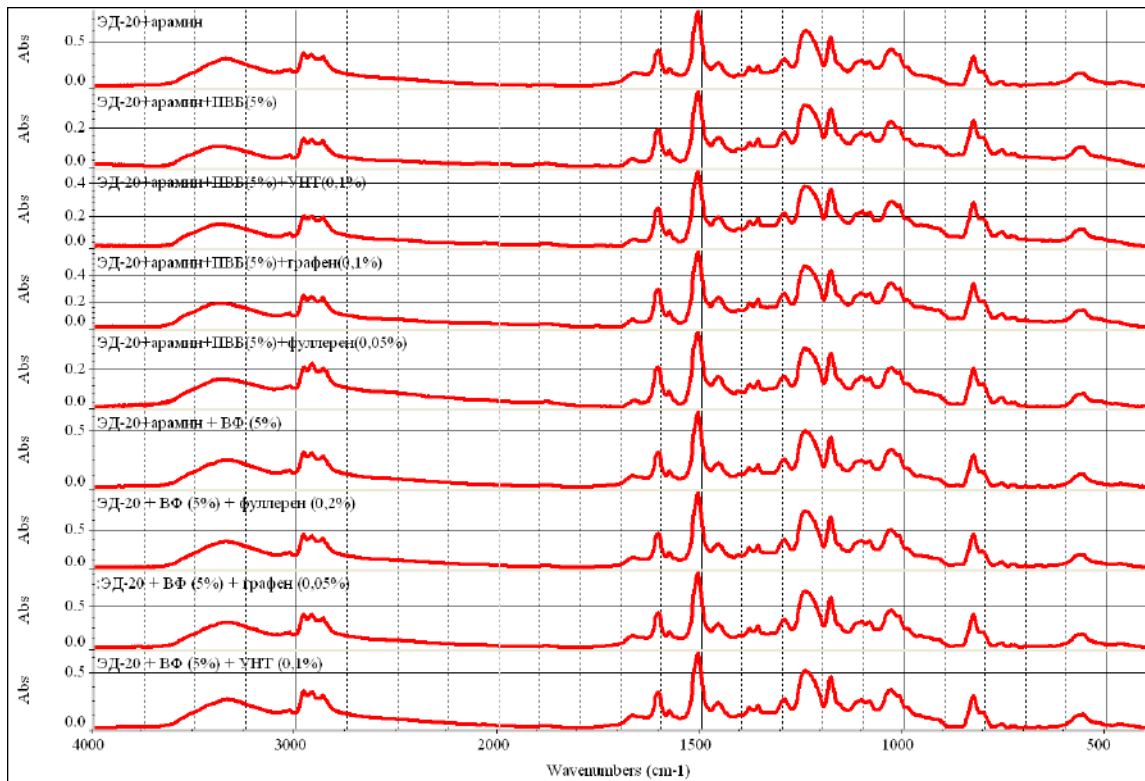


Рисунок 1– ИК-спектры модифицированной композиции ЭД-20+Арамин с нанодобавками (УНГ, графен, фуллерен)

На рисунке 2 приведены ИК-спектры системы ЭД-2+арамин, нанесенной на ткань по сравнению с той же системой без ткани и спектром самой арамидной ткани.

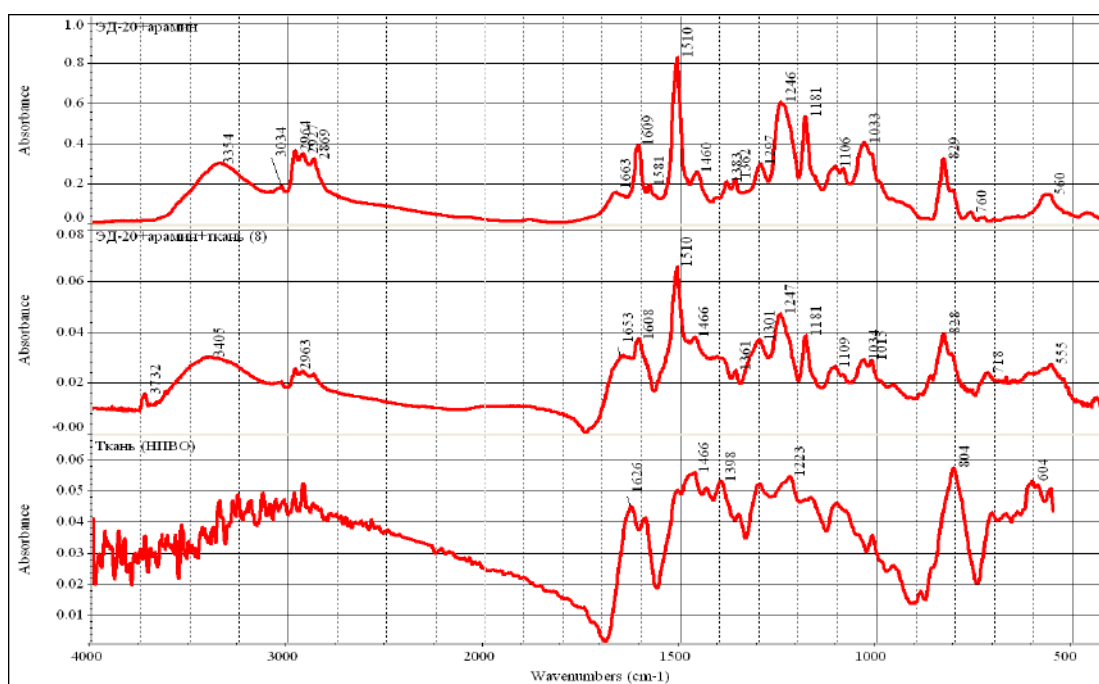


Рисунок 2 – ИК-спектры композиции ЭД-20+Арамин,
нанесенной на арамидную ткань

Поскольку спектр ткани нельзя получить стандартным методом поглощения (ткань нельзя растереть в порошок и приготовить таблетку с бромистым калием), полученный для сравнения спектр ткани был измерен методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Смола наносилась на ткань, затем процедура повторялась 8 или 16 раз. После этого проводили отверждение смолы, затвердевшая композиция растиралась в порошок и измерялись ИК-спектры поглощения в таблетках с КВг. Из рисунка 2 видно, что добавка ткани вносит некоторые изменения в спектр связующего, хотя полосы смолы в спектре преобладают, что, очевидно говорит о достаточно равномерной пропитке ткани.

На рисунке 3 приведены спектры композиции смолы ЭД-20+Арамин, модифицированной полиацеталями ПФБ, ВФ с добавкой графена, нанесенной на арамидную ткань.

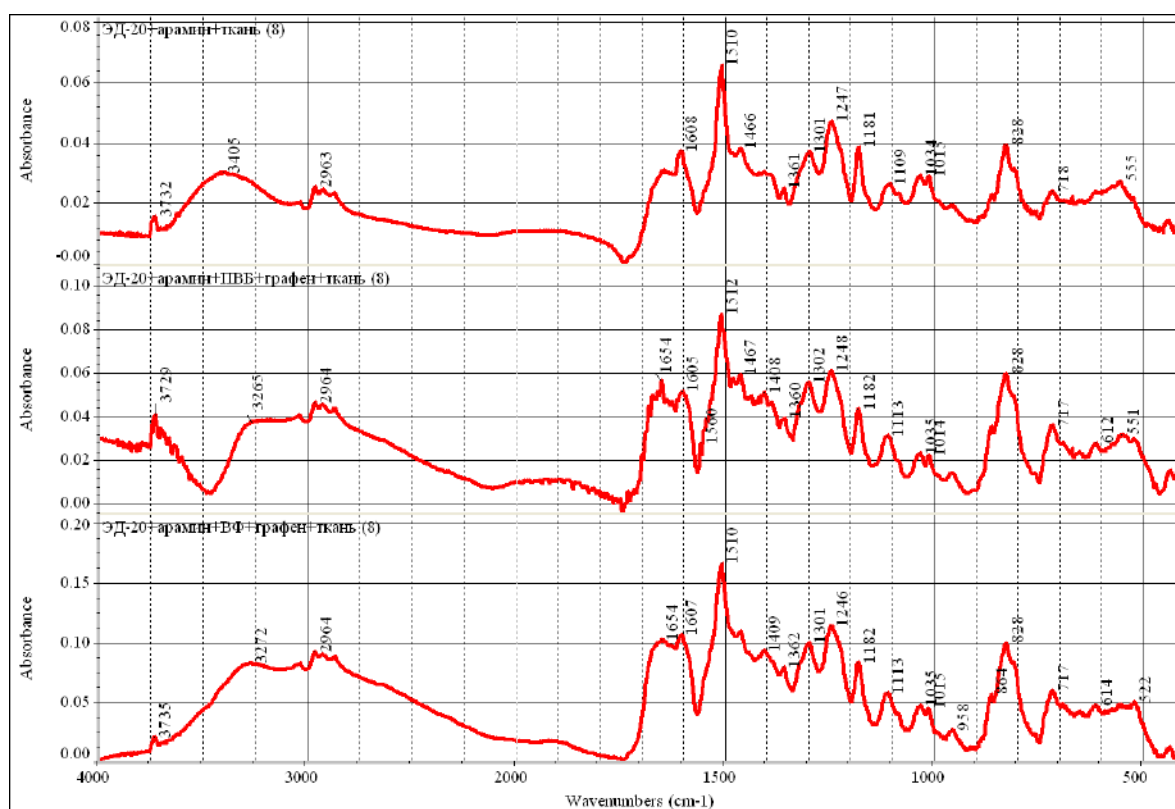


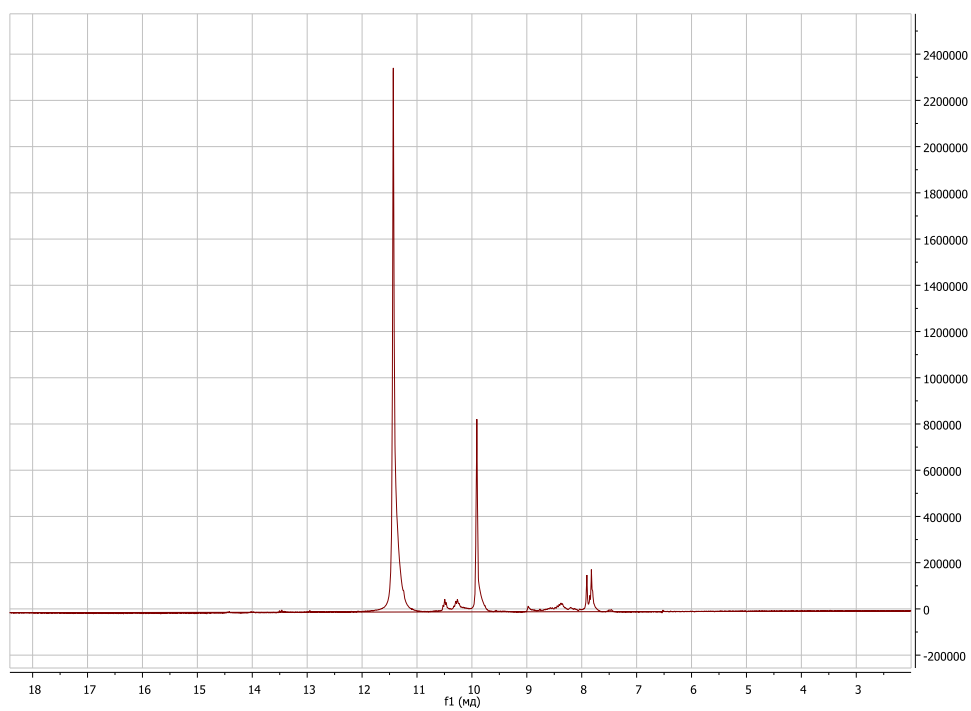
Рисунок 3 – ИК-спектры композиции ЭД-20+Арамин, модифицированной полиацеталами ПФБ, ВФ с добавкой графена (композиция нанесена на арамидную ткань)

Из рисунка 3 видно, что имеются некоторые различия в контуре широкой полосы поглощения в области выше 3000 см^{-1} , что может быть связано с некоторыми изменениями в системе водородных связей в присутствии ПФБ или ВФ. В области ниже 2000 см^{-1} все спектры практически идентичны, что может быть связано с малым количеством добавок (особенно для графена).

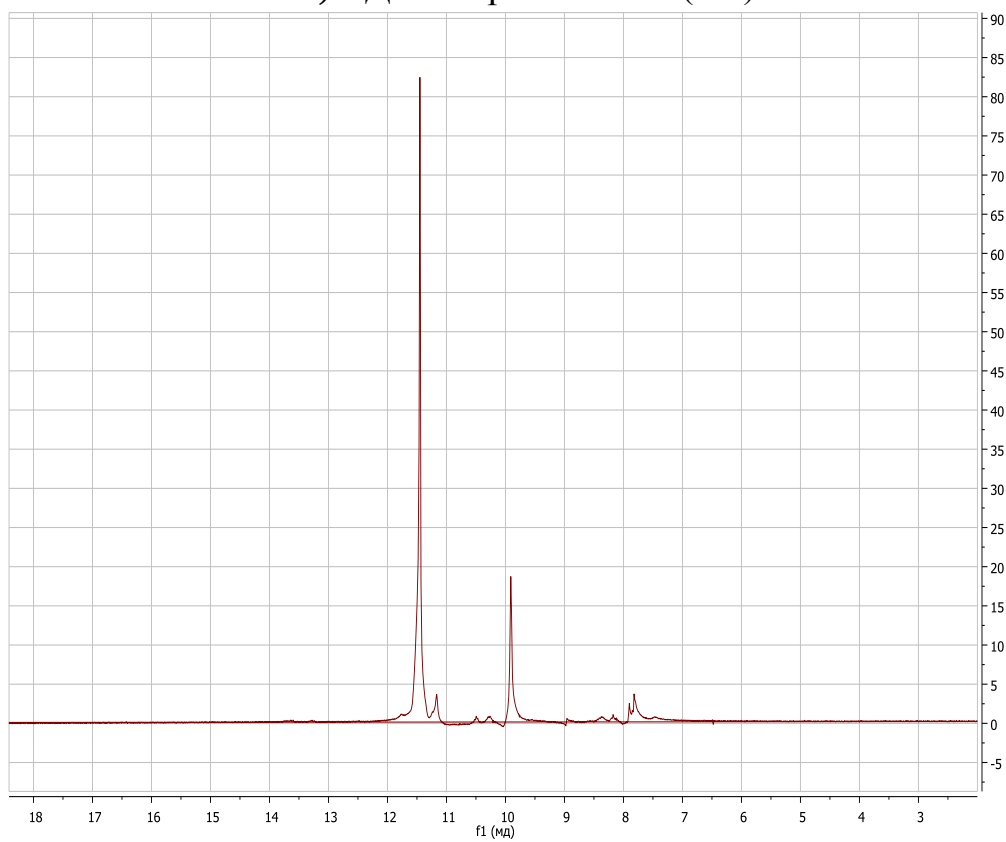
В работе было показано, что введение наноструктур графена, УНТ и фуллерена в модифицированную поливинилацеталами эпоксидную матрицу показывает некоторый пиковый сдвиг в ИК-спектрах, а также наблюдаются некоторые изменения интенсивности пиков.

Методом ЯМР-спектроскопии были исследованы полученные спектры композиций модифицированного эпоксидного связующего с добавками наночастиц графена, углеродных нанотрубок и фуллерена (Рисунок 1-5).

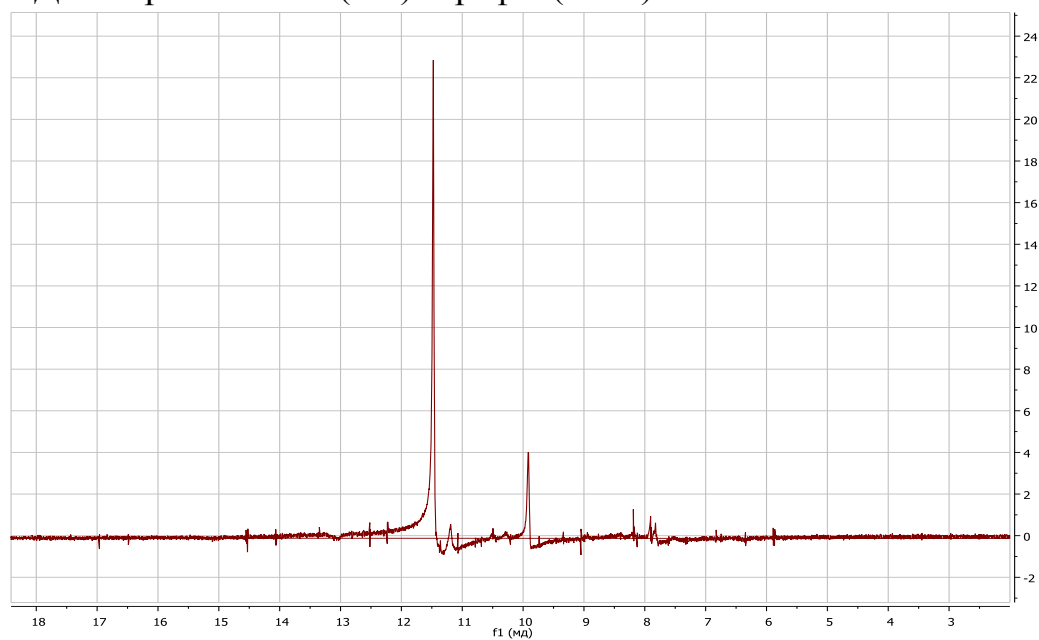
1) ЭД-20+Арамин



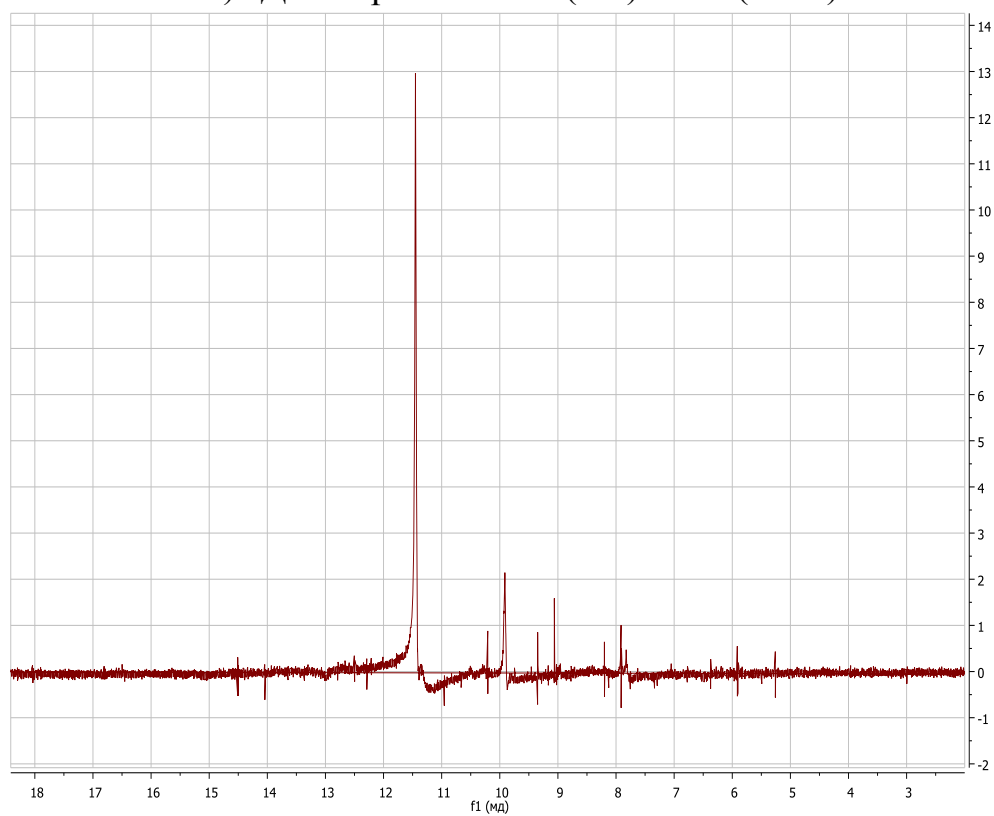
2) ЭД-20+Арамин+ПВБ(5%)



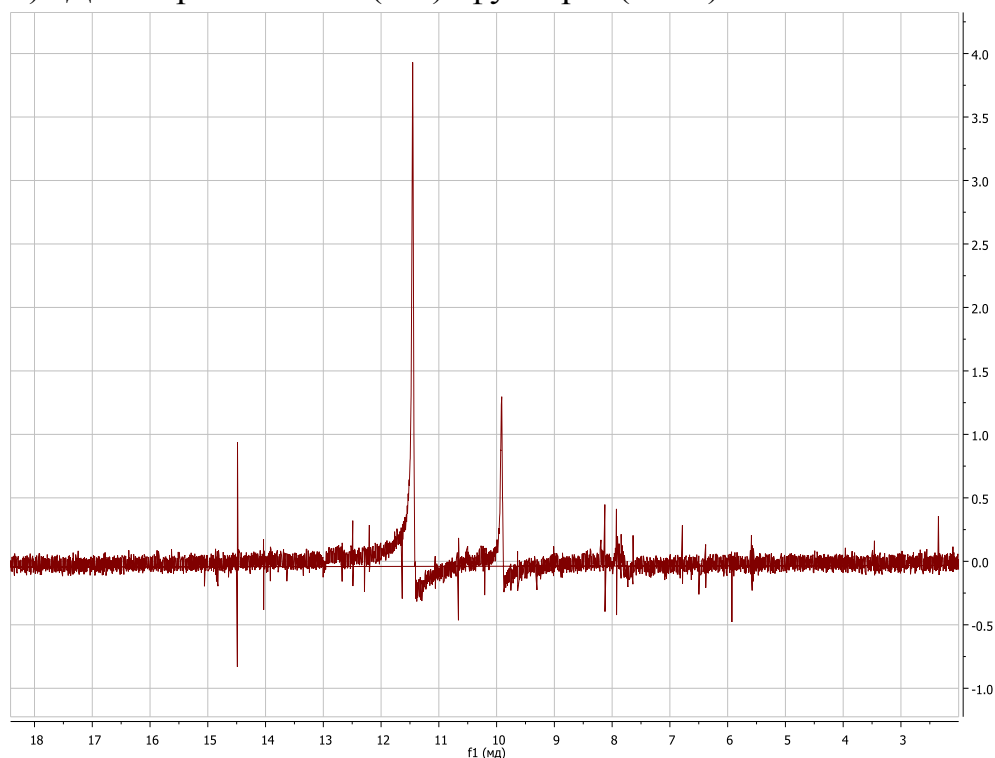
3) ЭД20+Арамин+ПВБ(5%)+Графен(0.1%)



4) ЭД20+Арамин+ПВБ(5%)+УНТ(0.1%)



5)ЭД20+Арамин+ПВБ(5%)+фуллерен(0.1%)



Как видно из приведенных рисунков между ^1H ЯМР-спектрами рассматриваемых композиций не видно заметной разницы, что говорит об отсутствии каких-либо химических реакций между эпоксидным связующим, модификатором и нанодобавками.

Выражаем глубокую признательность доктору химических наук, профессору ИНЭОС РАН Локшину Борису Вениаминовичу за проведение интерпретаций ИК-спектров.