

На правах рукописи

**Мостовой Антон Станиславович**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ, ТЕХНОЛОГИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
СВОЙСТВ МИКРО- И НАНОПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ  
КОМПОЗИТОВ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Специальность 05.17.06 –  
Технология и переработка полимеров и композитов

**Автореферат**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Саратов 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Панова Лидия Григорьевна

Официальные оппоненты: Никулин Сергей Саввович  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий»,  
профессор кафедры «Технология органического  
синтеза и высокомолекулярных соединений»

Музалев Павел Анатольевич  
кандидат технических наук,  
ЗАО НПЦ «Алмаз – Фазотрон», г. Саратов  
инженер-технолог технологической лаборатории

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный  
университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится «18» апреля 2014 года в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном техническом университете имени Гагарина Ю.А. по адресу: 413100, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, 319 аудитория главного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.

Автореферат разослан «3» марта 2014 года

Учёный секретарь  
диссертационного совета

В.В. Ефанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** С каждым годом объем мирового производства и потребления всех видов полимеров возрастает. Среди полимеров достаточно широко применяются термореактивные полимеры, например эпоксидные смолы. Эпоксидные смолы впервые были синтезированы более 50 лет назад, но по-прежнему являются одними из важнейших видов синтетических смол благодаря ценным технологическим и эксплуатационным свойствам и разнообразию областей применения материалов на их основе. Они используются в качестве как электроизоляционных компаундов, лакокрасочных материалов и порошковых красок, так и связующих для композиционных материалов, применяемых для изготовления изделий различного функционального назначения.

Для эпоксидных полимеров вследствие наличия в них реакционноспособных гидроксильных и эпоксидных групп возможна их модификация с получением материалов с высокими показателями физико-механических свойств, что по-прежнему обеспечивает их перспективность среди других органических высокомолекулярных веществ.

Вместе с тем эпоксидные смолы имеют недостатки, наиболее существенными из которых являются жесткость и высокая горючесть. Выбор эффективных методов устранения данных недостатков предопределяет цель работы.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных снижению пожарной опасности эпоксидных полимеров, эта проблема и до настоящего времени остается актуальной. Одновременно со снижением горючести эпоксидных полимеров необходимо решить еще одну задачу, связанную с повышением уровня эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов различного функционального назначения.

В связи с этим исследования, направленные на создание пожаробезопасных эпоксидных композитов с повышенным комплексом эксплуатационных свойств, являются актуальными.

Исследования поддержаны грантом «Участники школы молодых ученых и программы УМНИК» (Саратов, 2013).

**Цель работы:** рецептурная модификация эпоксидных составов при создании пожаробезопасных композитов многоцелевого назначения и выбор эффективных химических и физических методов их активации, обеспечивающих высокий комплекс эксплуатационных свойств.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач:**

1. Выбор и исследование свойств компонентов и оценка их влияния на строение, структуру и свойства эпоксидных композиций.
2. Определение взаимодействия компонентов в составе композиции.
3. Комплексная оценка свойств наполнителей и модифицирующих добавок и исследование их влияния на параметры кинетики отверждения и физико-химические и физико-механические свойства эпоксидного полимера.
4. Выбор эффективного метода совмещения компонентов эпоксидной композиции.

**Научная новизна** работы заключается в том, что:

1. Доказано влияние низкомолекулярного полиамида (ПО-300), используемого в качестве отвердителя, и пластификаторов на изменение структуры эпоксидного полимера, выразившееся в снижении жесткости отвержденного состава и повышении в 3-4 раза устойчивости к динамическому изгибу (удару) при рациональном содержании ПО-300 в количестве 40 масс.ч.
2. Установлено влияние пластификаторов комплексного действия на процессы пиролиза эпоксидного полимера в конденсированной и газовой фазах, что доказывается: увеличением выхода карбонизованных структур с 40 до 55 % масс., снижением выхода летучих продуктов пиролиза, изменением структуры и свойств кокса, обеспечивающих повышение его теплозащитных свойств (температура на противоположной от нагрева стороне образца снижается со 150 до 114 °С), уменьшением скоростей пиролиза и потерь массы как при низкоскоростном, так и при высокоскоростном пиролизе.
3. Определено наличие химического взаимодействия между пластификаторами (ТХЭФ и ТКФ) и эпоксидной матрицей и доказано их влияние на структуру и свойства эпоксидного полимера.
4. Доказано, что модификация поверхности полтитаната калия (ПТК)  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) изменяет дисперсность и полидисперсность ПТК, повышает удельную поверхность с 8,3 до 22,8 м<sup>2</sup>/г и равномерность его распределения в матрице, что одновременно с установленным участием аминогрупп АГМ-9 в формировании сетчатой структуры в процессе отверждения эпоксидного олигомера обеспечивает повышение физико-механических свойств эпоксидных композитов.
5. Введение малых добавок (0,1 масс.ч.) исходного и модифицированного АГМ-9 ПТК изменяет параметры кинетики отверждения эпоксидного олигомера, обеспечивая повышение жизнеспособности за счет увеличения времени гелеобразования с 22 до 60 минут, время отверждения возрастает с 41 до 87 минут, повышается комплекс эксплуатационных свойств.

**Практическая значимость** заключается в разработке эпоксидных составов, применяемых в качестве связующего при изготовлении деталей и изделий, отвечающих требованиям многих отраслей промышленности, в частности транспортного машиностроения, строительства, приборостроения и других, а также использование данных составов в качестве огнезащитных покрытий по металлам и древесине.

Предложены технология и определены технологические параметры подготовки составов к переработке и технологическая схема нанесения огнестойкого покрытия на древесину и металлы. Практические результаты работы используются в учебном процессе подготовки специалистов по специальности «Технология переработки пластмасс и эластомеров» и бакалавров и магистрантов направления «Химическая технология».

**Достоверность и обоснованность** научных положений, практических рекомендаций, обобщенных результатов и выводов подтверждается экспериментальными данными, полученными с применением комплекса независимых и

взаимодополняющих методов исследования и непротиворечивостью полученных научных положений с основами физико-химии полимеров и композитов.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы докладывались на: Science, Technology and Higher Education: Materials of the International Research and Practice Conference (Canada, 2012), XXVI Международной конференции «Участники школы молодых ученых и программы УМНИК», VI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Вологда, 2011), IV Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2012), Международной конференции «Композит-2013» «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Саратов, 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 36 научных работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методического раздела и 6 глав с обсуждением экспериментальных результатов, выводов, списка использованной литературы из 154 наименований и приложений.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** проведен анализ современных тенденций в технологии получения и модификации эпоксидных композитов функционального назначения, а также рассмотрены закономерности процессов горения полимеров и пути направленного снижения их горючести и установлено, что до настоящего времени возможности направленного регулирования свойств эпоксидных композитов полностью не определены.

**Во второй главе** представлены характеристики используемых материалов и методы исследования. В исследованиях использована эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), модифицированная трихлорэтилфосфатом (ТХЭФ) (ТУ 6-05-1611-78), трикрезилфосфатом (ТКФ) (ГОСТ 5728-76), содержащими в составе ингибиторы горения. В качестве наполнителя использовался полифосфат аммония (APP-2), а в качестве структурообразующей добавки применялись полититанаты калия (общей формулы  $K_2O \cdot nTiO_2$ ), в том числе обработанные аппретирующими добавками:  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) и  $\gamma$ -глицидоксипропилтриметоксисиланом (А-187).

Методами исследования являлись: термогравиметрический анализ (ТГА), метод высокотемпературного пиролиза, лазерный анализ теплозащитных свойств кокса, инфракрасная спектроскопия (ИКС), стандартные методы испытаний технологических, теплофизических и эксплуатационных свойств материалов.

В третьей главе была осуществлена рецептурная модификация эпоксидных составов с учетом получения эпоксидных композитов пониженной горючести с высокими эксплуатационными свойствами. При этом проведен выбор типа и количества отвердителя и пластификаторов-антипиренов.

В качестве отвердителей применяли соединения с аминогруппами, полиэтиленполиамин (ПЭПА) и низкомолекулярный полиамид марки ПО-300.

При выборе количества отвердителей определено, что рациональным является содержание ПЭПА в количестве 15 масс.ч., а ПО-300 – 40 масс.ч., обеспечивающее максимальные показатели эксплуатационных свойств, высокие степени отверждения (98 %) (табл. 1), и стабильность свойств (коэффициент вариации по свойствам 3-5 %).

Термообработка (при температуре = 90 °С в течение 60 минут) повышает степень отверждения ЭД-20 с применением ПО-300, результатом которой является повышение ударной вязкости и твердости и уменьшение водопоглощения (табл. 1).

Таблица 1

Выбор количества ПО-300 для отверждения эпоксидного олигомера

Состав композиции, масс.ч.	Время термообработки (при 90°С), мин	Степень отверждения, %	Ударная вязкость, $\frac{2}{\text{кДж/м}}$	Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение, (за 24 ч), %
100ЭД-20+	0	73	5,5	120	-
30ПО-300	60	90	9	140	0,13
100ЭД-20+	0	85	8	165	-
40ПО-300	60	96	13	185	0,07
100ЭД-20+	60	99	9	220	0,02
50ПО-300					
100ЭД-20+	0	98	3	225	0,02
15ПЭПА					

Примечание. Коэффициент вариации по свойствам 3-5 %.

Близким к стехиометрическому количеству является содержание ПО-300 в количестве 40 масс.ч., что подтверждено методом ИКС (рис. 1). Пик колебаний эпоксидного кольца (910-930  $\text{см}^{-1}$ ) для этого состава практически отсутствует. Это свидетельствует о том, что все эпоксидные группы вступили в химическое взаимодействие с функциональными группами отвердителя ПО-300.

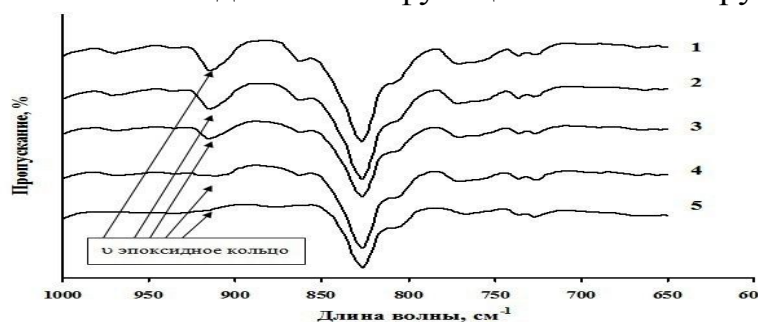


Рис. 1. ИК спектры образцов:  
 1 – 100ЭД-20+15ПО-300;  
 2 – 100ЭД-20+20ПО-300;  
 3 – 100ЭД-20+30ПО-300;  
 4 – 100ЭД-20+40ПО-300;  
 5 – 100ЭД-20+40ПО-300,  
 термообработка при 90 °С –  
 60 мин

У отвержденных ПО-300 эпоксидных составов устойчивость к удару возрастает в 3-4 раза в сравнении с композитом, отвержденным ПЭПА, при одной

и той же степени отверждения (табл. 1). Это объясняется наличием в составе полимерной цепи полиамидных звеньев.

В качестве соединения полифункционального действия, выполняющего одновременно роль замедлителей горения (ЗГ) вследствие наличия в них ингибиторов горения (Р, Сl) и пластификаторов, в ЭД-20 вводились ТХЭФ и ТКФ. Пиролиз ТХЭФ и ТКФ происходит в температурном интервале разложения эпоксидного полимера (табл. 3), что обеспечит эффективное влияние продуктов их разложения на деструкцию эпоксидной композиции.

Выбор количества ЗГ (табл. 2) проводили по показателю устойчивости к удару как наиболее полно отражающему влияние пластификаторов на эластические свойства композиции и по показателям, характеризующим пожароопасность полимеров – кислородному индексу (КИ) и потерям массы при поджигании образцов на воздухе.

Таблица 2

Выбор соотношения компонентов в составе эпоксидного композита

Состав композиции, масс. ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	КИ, % об.	Потери массы при поджигании на воздухе, %
100ЭД-20	3	19	78
90ЭД-20+10ТКФ / 10ТХЭФ	7 / 5	21 / 23	-
80ЭД-20+20ТКФ / 20ТХЭФ	10 / 6	23 / 25	-
70ЭД-20+30ТКФ / 30ТХЭФ	13 / 8	25 / 27	9 / 5
60ЭД-20+40ТКФ / 40ТХЭФ	11,5 / 6,5	27 / 29	4 / 3

Примечание. К трудносгораемым материалам относятся (ГОСТ 12.1.244-89) материалы с КИ > 27% об. и потерями массы < 20%, коэффициент вариации по свойствам 3-5 %.

По данным критериям выбора рациональным является содержание пластификаторов в количестве 30 масс.ч. (табл. 2), так как при этом достигаются более высокие показатели исследуемых свойств и обеспечивается переход материалов в класс трудносгораемых (табл. 3).

Таблица 3

Физико-химические свойства компонентов и эпоксидного композита

Состав композиции, масс.ч.	Начальная температура пиролиза, °С	Выход карбонизованных структур при T <sub>к</sub> , % масс	Потери массы при поджигании на воздухе, %	КИ, % об-ем.
100ЭД-20+15ПЭПА	200	40 (390 <sup>0</sup> С)	78	19
100ЭД-20+40ПО-300	210	40 (390 <sup>0</sup> С)	73	20
ТКФ	230	30 (360 <sup>0</sup> С)	-	-
ТХЭФ	160	55 (390 <sup>0</sup> С)	-	-
70ЭД-20+30ТКФ+10,5ПЭПА	210	55 (380 <sup>0</sup> С)	9	25
70ЭД-20+30ТХЭФ+10,5ПЭПА	180	55 (360 <sup>0</sup> С)	5	27
100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300	180	65 (345 <sup>0</sup> С)	2	30

Примечание. T<sub>к</sub> – конечная температура основной стадии пиролиза

В снижении горючести карбонизирующегося эпоксидного полимера существенна роль свойств кокса. В связи с этим на примере составов с ТХЭФ исследовали теплозащитные свойства (ТЗС) кокса с использованием лазерной установки. При введении в композицию ТХЭФ характерны более высокие скорости

формирования и роста кокса, а уменьшение температуры на необогреваемой стороне образца свидетельствует о том, что ТЗС образующихся коксов значительно выше (рис. 2). Это связано с изменением структуры кокса (рис. 3).

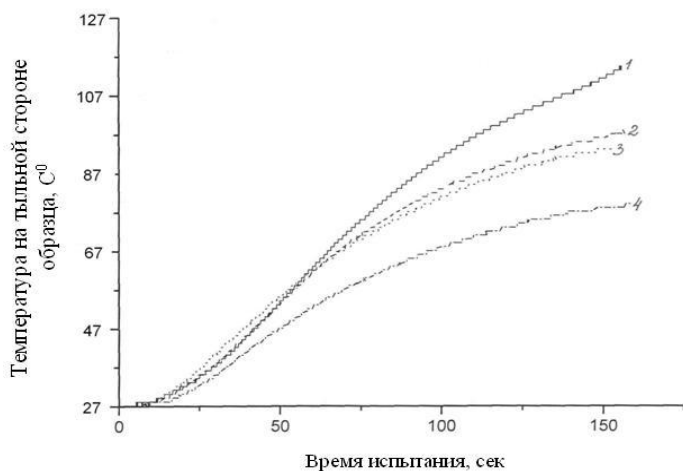


Рис. 2. Теплозащитные свойства кокса эпоксидных композитов состава, масс.ч.:

- 1 – 100ЭД-20+40ПО-300;
- 2 – 100ЭД-20+10ТХЭФ+40ПО-300;
- 3 – 100ЭД-20+20ТХЭФ+40ПО-300;
- 4 – 100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300

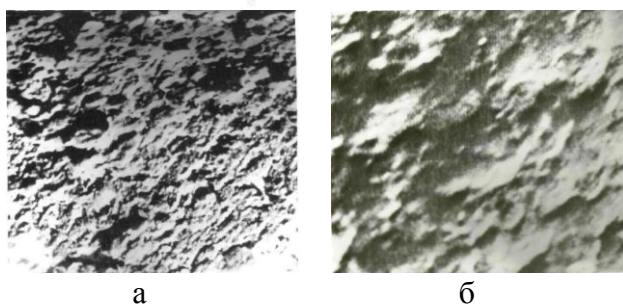


Рис. 3. Структура кокса  
а) немодифицированного эпоксидного полимера  
б) модифицированного ТХЭФ эпоксидного полимера

Установлено, что существует корреляция между содержанием в композиции ТХЭФ (КИ, % об.: 10 масс.ч. – 23, 20 масс. ч. – 26, 30 масс.ч. – 30) и ТЗС коксов, образующихся при горении этих композиций.

На основании данных высокотемпературного пиролиза (температура эксперимента 700 °С) (рис. 4-6), видно, что за одно и то же время состав, содержащий ТХЭФ, имеет меньшие: потери массы (рис. 4, кр. 2), температуру поверхности (рис. 5, кр. 2), и скорость потери массы, рис.6, кр.2, по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером. Это также объясняет большую устойчивость композиции, содержащую ТХЭФ, при горении.

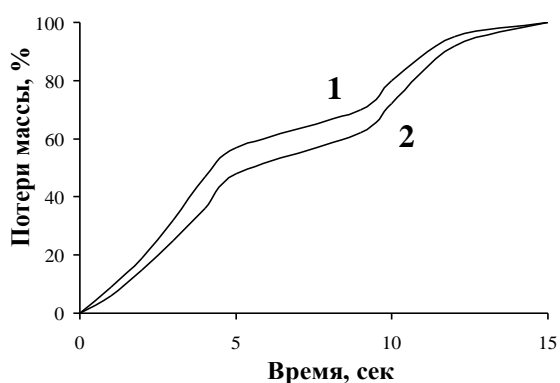


Рис. 4. Зависимость потери массы образца, % от времени, с

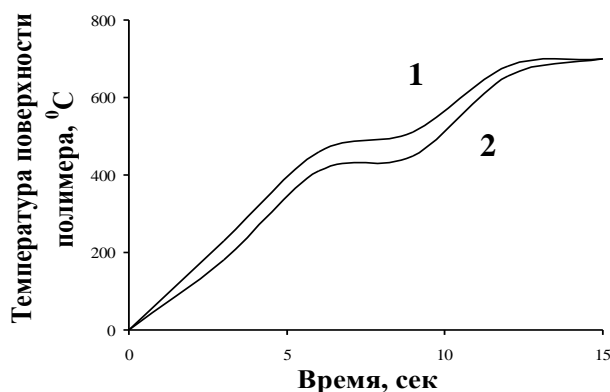


Рис. 5. Зависимость изменения температуры поверхности полимера (°С) от времени, с



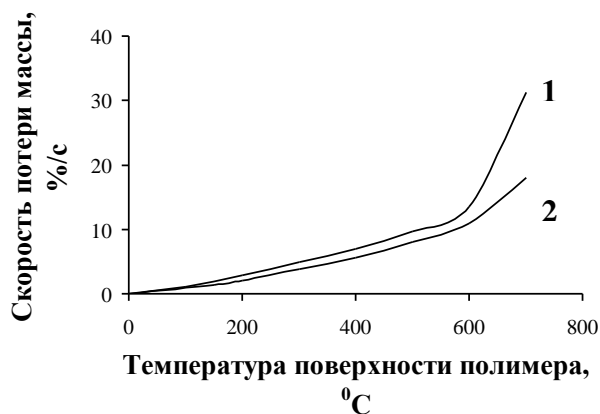


Рис. 6. Зависимость скорости потери массы полимера (%/сек) от температуры полимера, масс.ч.:  
1 – 100ЭД-20+40ПО-300;  
2 – 100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300

Следовательно, ТХЭФ оказывает влияние на физико-химические процессы в конденсированной и газовой фазах при воздействии на полимер повышенных температур, обеспечивая повышение

выхода карбонизованных структур, изменяя их структуру и свойства и снижая их горючесть, табл.3.

Методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) оценено взаимодействие эпоксидного олигомера с ТХЭФ и с ТКФ, рис.7-8. В ИК спектрах составов, содержащих как ТХЭФ, так и ТКФ отмечено проявление при  $1030\text{ см}^{-1}$  пика связи Р-О-С, отсутствующего в немодифицированном эпоксидном полимере, что свидетельствует о наличии химического взаимодействия между компонентами. Так же доказательством наличия химического взаимодействия служит высокая степень отверждения, составляющая для состава с ТКФ – 87%, с ТХЭФ – 86%, при содержании ТКФ и ТХЭФ – 30 масс.ч.

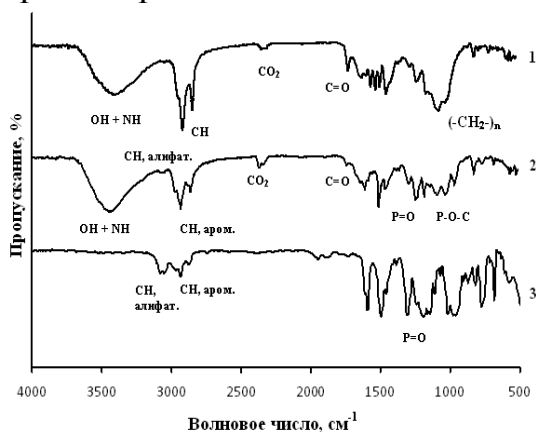


Рис. 7. ИКС образцов состава, масс.ч.:  
1 - 70ЭД-20+10,5ПЭПА; 2 – 70ЭД-20+30ТКФ+10,5ПЭПА; 3 – 100ТКФ

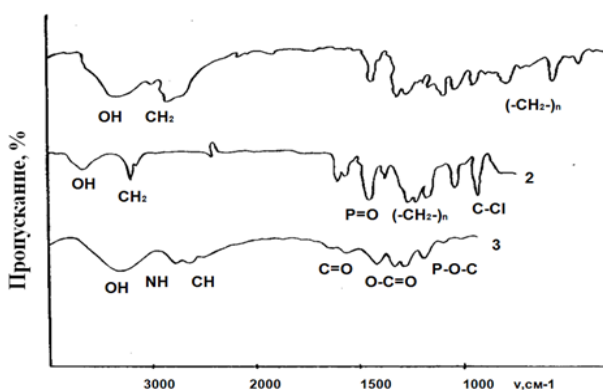


Рис. 8. ИКС образцов состава, масс.ч.:  
1 – 70ЭД-20+10,5ПЭПА, 2 – 100ТХЭФ, 3 – 70ЭД-20+30ТХЭФ+10,5ПЭПА

Наличие в составе композиции пластификаторов (ТКФ или ТХЭФ) существенно влияет на кинетику процесса отверждения композиции (табл. 4).

Таблица 4

Значения показателей отверждения эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С
100ЭД-20	24	39	130
70ЭД-20+30ТКФ	60	115	44
70ЭД-20+30ТХЭФ	45	53	105

У составов, отверженных ПЭПА и ПО-300, при введении ТХЭФ и ТКФ возрастает устойчивость к изгибающим и ударным нагрузкам (табл. 5).

Таблица 5

Влияние природы пластификаторов на механические свойства эпоксидного полимера

Состав композиции, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, Дж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
Отвержденные 15 масс.ч. ПЭПА			
100ЭД-20	17	3	225
70ЭД-20+30ТКФ	34	13	84
70ЭД-20+30ТХЭФ	34	8	80
Отвержденные 40 масс.ч. ПО-300			
100ЭД-20	76	13	185
70ЭД-20+30ТКФ	8*	36	Не определяется
70ЭД-20+30ТХЭФ	4*	34	Не определяется

Примечание. \* – не разрушаются, прогиб на 1,5 толщины образца

Одной из возможных областей применения разработанных составов является использование их в качестве полимерной матрицы при получении композитов на основе углеродной ткани, вводимой в количестве 50 масс.ч. Исследовали образцы, полученные методами прямого прессования и пропиткой углеткани без давления с последующим отверждением. Композиты на основе исходной ЭД-20, армированные углеродной тканью, имеют разрушающее напряжение при изгибе 162 МПа, а разработанные модифицированные – при испытаниях на изгиб не разрушаются, а устойчивость к удару возрастает с 51 до 162 кДж/м<sup>2</sup>.

Образцы, полученные методом прямого прессования, имеют более высокую устойчивость к изгибу по сравнению с полученными без обработки давлением, но вследствие повышения жесткости устойчивость к удару снижается в ~ 1,5 раза.

Таблица 6

Свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, отвержденной 40 масс.ч. ПО-300, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
100ЭД-20	76	13	185
100ЭД-20+50УТ	162	51	292
100ЭД-20+30ТХЭФ	4*	34	Не определяется
100ЭД-20+30ТХЭФ+50УТ (полученные без давления)	34*	162	110
100ЭД-20+30ТХЭФ+50УТ (прямое прессование при 150 °С)	127*	91	150

Примечание. \* – не разрушается, прогиб на 1,5 толщины образца

На основании проведенных исследований установлено рациональное содержание аминных отвердителей и пластификаторов полифункционального действия, обеспечивающих возможность получения эпоксидных составов и композитов на их основе с высокими физико-механическими свойствами и относящихся к классу труднообрабатываемых.

В четвертой главе в качестве модифицирующей добавки и наполнителя эпоксидного полимера применялись полтитанаты калия (ПТК) ( $K_2O \cdot nTiO_2$ ).

В исследованиях использовались ПТК, имеющие слоистую структуру, с размерами частиц в поперечнике 50-500 нм и порядка 5-20 нм по толщине, протонированные до pH 10-11.

Фракционный состав аморфных ПТК характеризуется мультимодальным распределением частиц по размерам и представлен агломератами различных размеров и диспергированными частицами (рис. 9). Химический состав ПТК представлен на рис. 10.

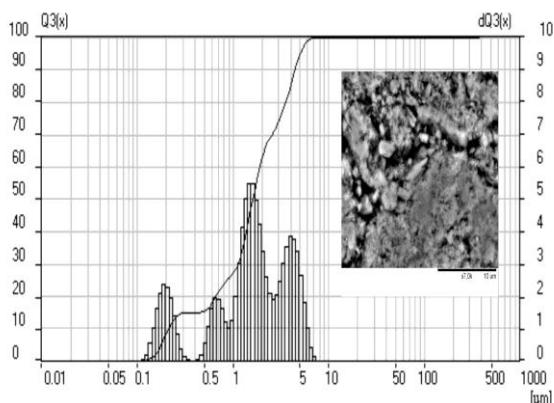


Рис. 9. Гранулометрический состав частиц немодифицированного ПТК

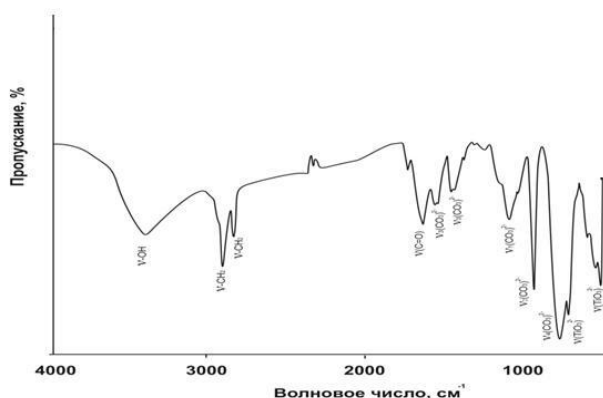


Рис. 10. ИК-спектры образцов ПТК

При введении малых добавок (0,1 масс.ч) ПТК как в непластифицированный, так и в пластифицированный ТХЭФ эпоксидный олигомер процесс формирования сетчатой структуры замедляется вследствие снижения максимальной температуры отверждения, увеличиваются время гелеобразования и время отверждения по сравнению с ненаполненным олигомером.

Увеличение содержания ПТК до 20 масс.ч. в этих составах не оказывает существенного влияния на кинетику их отверждения.

Таким образом, доказано, что введение небольших количеств ПТК позволяют регулировать процессы структурирования, структуру, а следовательно, свойства эпоксидного композита (табл. 7).

Кроме того, при таком малом содержании ПТК повышается кислородный индекс с 27 до 29 (табл. 7), что существенно больше его аддитивного влияния на процесс горения и является дополнительным подтверждением влияния ПТК на структурообразование и структуру эпоксидного полимера.

Эпоксидный полимер имеет небольшую величину такого параметра как износ по массе при испытаниях на трение (0,005 г). Введение пластификатора (ТХЭФ) повышает показатель износа на порядок (0,012 г), а в наполненных 0,1 масс. ч. ПТК на 2 порядка его значение уменьшается в сравнении с пластифицированной матрицей, и составляет 0,0002 г. (табл. 7).

При разработке эпоксидных композитов использовались метод математического моделирования и оптимизация состава методом, предложенным Боксом и Уилсоном (градиентный метод). В работе проведены исследования и создано

математическое описание в виде системы уравнений, устанавливающих зависимость между составом и свойствами. Оптимальным является состав, содержащий: 70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК+40ПО-300, так как именно при таком соотношении компонентов достигается максимальное значение ( $44 \text{ кДж/м}^2$ ) ударной вязкости.

Таблица 7

Свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, $\text{кДж/м}^2$	Твердость по Бринеллю, МПа	Износ по массе при трении, г	Теплостойкость по Вика, $^{\circ}\text{C}$
Отвержденные 15 масс.ч. ПЭПА					
100ЭД-20	17	3	225	0,005	70
70ЭД-20+30ТХЭФ	34	8	80	0,012	100
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК	55	11	105	0,0002	126
70ЭД-20+30ТХЭФ+20ПТК	27	6	140	-	131
Отвержденные 40 масс.ч. ПО-300					
100ЭД-20	76	13	185	-	-
70ЭД-20+30ТХЭФ	4*	34	Не определяется	-	-
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК	3*	44	Не определяется	-	-

Примечание. Коэффициент вариации по свойствам 3-5%; \* – не разрушаются, прогиб на 1,5 толщины образца

Для обеспечения химического взаимодействия минерального наполнителя с полимерной матрицей и повышения физико-механических характеристик эпоксидных композитов на их основе проводилась обработка ПТК на стадии их производства аппретирующими добавками АГМ-9 и А-187, имеющими в составе молекулы группы, способные к взаимодействию с неорганическим наполнителем и полимерной матрицей.

Дисперсный состав ПТК, обработанных АГМ-9, характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам. При этом увеличивается количество частиц с меньшими размерами (на порядок), снижается полидисперсность (рис. 11).

При использовании А-187 более заметна агломерация частиц (рис. 12), что может быть объяснено меньшей полярностью молекул А-187.

Использование АГМ-9 и А-187 способствует существенному увеличению удельной поверхности ПТК (с  $8,3 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $22,8$  и  $18,7 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно), что может достигаться за счет интеркаляции модификаторов в чешуйчатую структуру ПТК с увеличением межслоевых пространств.

Использование ПТК, модифицированных АГМ-9 и А-187, приводит к увеличению жизнеспособности (время гелеобразования увеличивается с 23 до 60 и 45 мин соответственно) и времени отверждения эпоксидных составов с 41 до 64-87 мин, что обеспечивает протекание процесса отверждения в более мяг-

ких условиях и одновременно с другими факторами приводит к повышению физико-механических характеристик эпоксидных композитов на их основе (табл. 8).

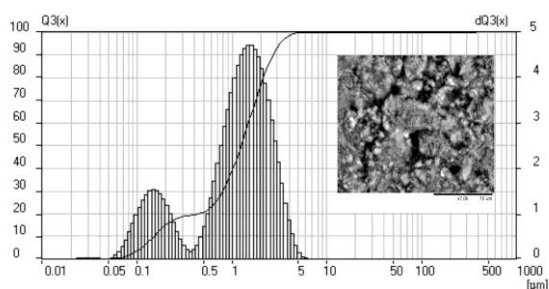


Рис. 11. Фракционный состав и морфология поверхности частиц ПТК, модифицированного АГМ-9

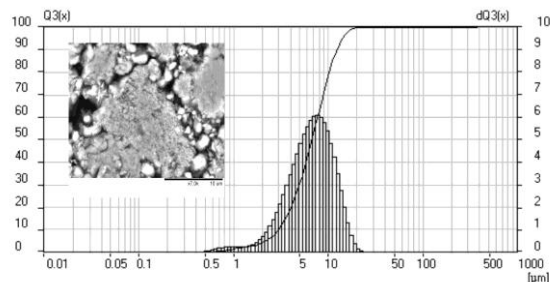


Рис. 12. Фракционный состав и морфология поверхности частиц ПТК, модифицированного А-187

Более эффективно влияет на повышение физико-механических свойств введение в эпоксидные композиты ПТК, обработанных АГМ-9: возрастает устойчивость к изгибающим нагрузкам на 33 %, к удару – на 46 %, твердость увеличивается на 24 % (табл. 8).

Таблица 8

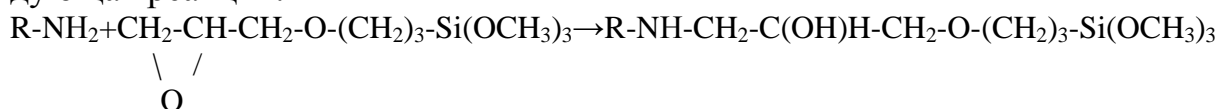
Свойства эпоксидных композиций, отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА

Состав композиции, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа	КИ, % объем
100ЭД-20	17	3	225	19
70ЭД-20+30ТХЭФ	34	8	80	27
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК	55	11	105	29
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(АГМ-9)	73	16	130	31
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(А-187)	60	12	115	30

Примечание. Коэффициент вариации по свойствам 3-5%

Наличие химического взаимодействия между компонентами в эпоксидном составе доказано методом ИКС. На спектре А-187 (рис. 13), наблюдается полоса поглощения при 910 см<sup>-1</sup>, характерная для валентных колебаний эпоксидного кольца. На спектре композиции А-187+ПЭПА данный пик практически отсутствует, что свидетельствует о взаимодействии эпоксидного кольца А-187 с аминогруппой ПЭПА (рис. 13) и, соответственно, об участии А-187 в реакции отверждения и встраивании в структуру связующего.

На основании этого можно предположить, что в системе протекает следующая реакция:



Наличие взаимодействия аминогруппы АГМ-9 с эпоксидным кольцом ЭД-20 подтверждено существенным уменьшением интенсивности пика валентных колебаний эпоксидного кольца (рис. 14).

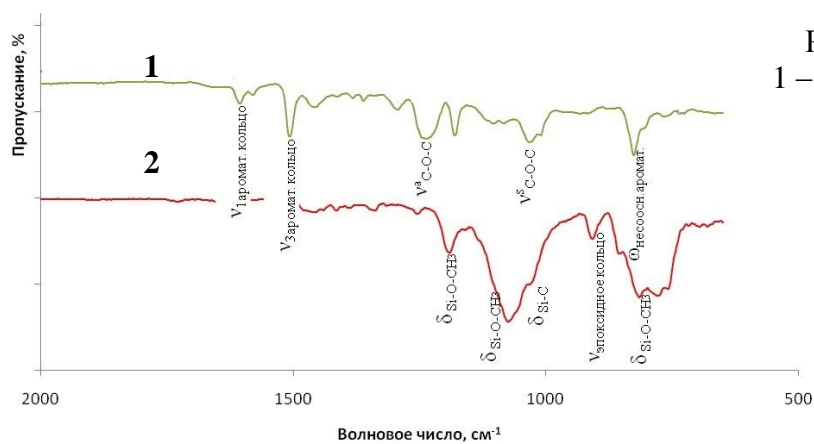


Рис. 13. ИКС образцов:  
1 – А-187+ПЭПА; 2 – А-187

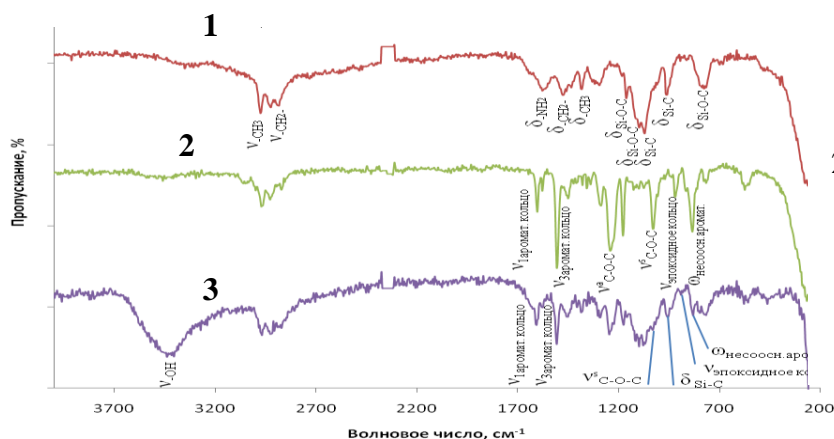


Рис. 14. ИКС эпоксидных композиций:  
1 – АГМ-9;  
2 – неотвержденная ЭД-20;  
3 – смесь АГМ-9 + ЭД-20, в отсутствие ПЭПА

В связи с тем, что разработанные составы предполагается использовать в качестве защитных покрытий, в работе исследовалась устойчивость разработанных композиций к воде, 40% раствору гидроксида натрия, 30% серной кислоте и машинному маслу. Рассчитанные для всех исследованных образцов коэффициенты: диффузии, сорбции и проницаемости химического реагента имеют близкие значения данных показателей. Эти данные наряду с отсутствием существенных изменений физико-механических свойств образцов после испытания их в агрессивной среде в соответствии с ГОСТ 12020-72 доказывают хорошую устойчивость всех разработанных составов к исследуемым средам.

Высокие показатели физико-химических и физико-механических свойств композиционных материалов достигаются только при равномерном распределении компонентов в композиционном материале, что достигалось с применением различных методов, обеспечивающих одновременно и механоактивацию композиции.

При механоактивации, проводимой на планетарной мельнице, установлено, что оптимальным временем механоактивации является 120 минут, так как при этом наблюдаются экстремум в свойствах (табл. 9) и, как показали результаты электронной микроскопии, за 120 минут наблюдается максимальное уменьшение дисперсности ПТК и их равномерное распределение в составе композиции (рис. 15).

В результате механоактивации в выбранном режиме полученные образцы при испытании на изгиб не разрушаются при достаточно высоком изгибающем

напряжении (65 МПа), а устойчивость к ударным нагрузкам возрастает в 1,6 раза и составляет 25 кДж/м<sup>2</sup> (табл. 9).

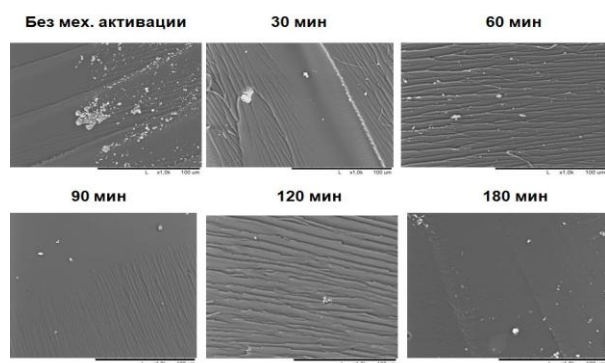


Рис.15. Влияние продолжительности механоактивации на распределение наполнителя в эпоксидной матрице

Таблица 9

Влияние времени механоактивации на свойства эпоксидных композитов

Продолжительности механоактивации на планетарной мельнице для состава, масс.ч.: 70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(АГМ-9)+ 10,5ПЭПА, мин.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
Без механоактивации	73	16
30	53*	17
60	57*	19
90	60*	20
120	65*	25
180	57*	21

\* – не разрушается, прогиб на 1,5 толщины образца; коэффициент вариации по свойствам 3-5%.

Применение ультразвукового воздействия приводит к изменению характеристик структуры, снижению вязкости (табл. 10), дегазации, приводящей к уменьшению воздушных включений, эпоксидной композиции, что в целом обеспечивает получение более монолитной структуры композита с повышенными физико-механическими свойствами.

Таблица 10

Вязкость эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч.	Динамическая вязкость, Па*с
100ЭД-20	25-28
ТХЭФ	0,03
70ЭД-20+30ТХЭФ	1,2
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(АГМ-9)	1,1
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(АГМ-9) Ультразвуковое диспергирование	0,3

Оптимальным является время ультразвукового воздействия 60 мин, при этом значительно возрастают физико-механические характеристики: образцы при испытании на изгиб не разрушаются при высоком значении изгибающего напряжения (90 МПа) и значительно (в 2,6 раза) возрастает устойчивость к ударным нагрузкам, которая составляет 42 кДж/м<sup>2</sup> (табл. 11).

Влияние продолжительности ультразвукового воздействия  
на физико-механические характеристики эпоксидных композитов

Продолжительность ультразвукового воздействия, мин, на состав композиции, масс.ч.: 70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(АГМ-9)+10,5ПЭПА	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
-	73	16
45	68*	25
60	90*	42
90	53*	18

Примечание. \* – не разрушается, прогиб на 1,5 толщины образца; коэффициент вариации по свойствам 3-5%

**В пятой главе** исследовалась возможность использования полифосфата аммония в качестве наполнителя, одновременно выполняющего и роль ЗГ, за счет наличия в его составе ингибиторов горения Р и N и совпадения температурных интервалов его деструкции (230-375 °С) с температурами основной стадии потерь массы ЭД-20 (табл. 12), а также с образованием полифосфорной кислоты и аммиака:  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n \rightarrow \text{H}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)} + n \text{NH}_3$ , препятствующих процессу деструкции и горения.

Влияние АРР-2 на процесс разложения эпоксидного полимера, проявляется (табл. 12): в снижении начальной температуры пиролиза, сужении температурного интервала и уменьшении энергии активации основной стадии деструкции, интенсификации коксообразования, приводящего к повышенному выходу карбонизованных структур, что одновременно с выделяющимся при пиролизе  $\text{NH}_3$ , снижающим концентрационный предел воспламенения, обеспечивает переход материала в класс трудносгораемых (табл. 12).

Таблица 12

Физико-химические свойства ЗГ и эпоксидного композита, отвержденного 15 масс.ч. ПЭПА

Состав композиции, масс.ч.	Начальная температура пиролиза, °С	Температурный интервал деструкции, °С	Выход карбонизованных структур, при $T_k$ , % масс	Потери массы при поджигании на воздухе, %	КИ, % объем
100ЭД-20	200	190	40 (390°С)	78	19
АРР-2	230	145	74 (375°С)	-	-
100ЭД-20+5АРР-2	200	105	65 (305°С)	1,1	33
100ЭД-20+10АРР-2	195	80	72 (275°С)	0,9	36
100ЭД-20+20АРР-2	180	80	74 (260°С)	0,7	41
70ЭД-20+30ТКФ+10АРР-2	220	90	65(310 °С)	1,7	33
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2	180	180	55 (360 °С)	1,3	34

Примечание.  $T_k$  – конечная температура основной стадии пиролиза; к трудносгораемым материалам относятся (ГОСТ 12.1.244-89) материалы с КИ > 27% об. и потерями массы < 20%.

Введение в эпоксидный олигомер АРР-2 не оказывает значительного влияния на кинетику процесса отверждения, а в пластифицированной эпоксид-



ной композиции повышает максимальную температуру отверждения до 108 °С, что уменьшает жизнеспособность состава и увеличивает скорость отверждения.

При введении наполнителя АРР-2 в состав с ЭД-20 возрастают устойчивость к статическому изгибу и твердость, а устойчивость к динамическому изгибу (удару) остается на уровне немодифицированной смолы (табл. 13).

У пластифицированных наполненных АРР-2 составов отмечено увеличение разрушающего напряжения при изгибе и ударной вязкости (табл. 13).

Обработка АРР-2 АГМ-9 приводит к снижению агломерации частиц наполнителя и равномерному распределению их в полимерной матрице, что обеспечивает значительное увеличение устойчивости к изгибу с 41 до 66 МПа, а устойчивость к удару существенно не изменяется (табл. 13).

Таблица 13

Физико-механические свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
Отвержденные 15 масс.ч. ПЭПА			
100ЭД-20	17	3	225
100ЭД-20+10АРР-2	34	4	255
100ЭД-20+20АРР-2	32	4	275
70ЭД-20+30ТХЭФ	34	8	80
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2	41	13	110
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2*	58 / 66	9 / 14	120/120
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2 Высокоскоростное перемешивание на планетарной мельнице	60**	16	110
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2 Ультразвуковое воздействие	60**	28	110
Отвержденные 40 масс.ч. ПО-300			
100ЭД-20	76	13	185
100ЭД-20+10АРР-2	56	6	220
70ЭД-20+30ТКФ+10АРР-2	18**	15	96

Примечание. \* – образцы, полученные с использованием вибрационного воздействия: числитель – наполнитель без АГМ-9, знаменатель – наполнитель обрабатывался АГМ-9; \*\* - не разрушаются, прогиб на 1,5 толщины образца

Дополнительное повышение свойств эпоксидных композитов может быть достигнуто за счет активации системы. Разработанные составы подвергались вибрационному воздействию, активации на планетарной мельнице и обработке ультразвуком. Как и в предыдущих исследованиях, наиболее эффективным оказалось ультразвуковое диспергирование, так как образцы при испытании на изгиб не разрушаются при достаточно высоком изгибающем напряжении (60 МПа), а устойчивость к удару возрастает более чем в 2 раза (табл. 13).

У составов, отвержденных ПО-300, отмечена большая устойчивость к изгибающим (при испытаниях образцы не разрушаются) и ударным нагрузкам в 1,5 раза (табл. 13) в сравнении с составами, отвержденными ПЭПА.

В связи с хорошей адгезией эпоксидных смол разработанные составы использовали для покрытий по дереву и металлам. Образцы древесины с огнестойким покрытием не поддерживают горения. При воздействии пламени газовой горелки покрытие древесины начинает вспениваться и формируется кокс, а под снятым слоем кокса сохраняется структура древесины.

Разработанные составы также предлагается использовать в качестве теплоизолирующих, огнезащитных покрытий по металлу. Для придания им антистатических свойств применялись гибридные наполнители. В составе композиции один из наполнителей (ТРГ или сажа) был электропроводящим и обеспечивал образование цепочечных структур. В результате введения 5 масс.ч. таких наполнителей снижается удельное сопротивление и разработанные составы относятся к классу антистатических материалов (табл. 14).

Таблица 14

Электрические свойства эпоксидных композиций

Состав композиций, масс. ч., отвержденных 15 масс.ч. ПЭПА	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м
ЭД-20	$2,16 \cdot 10^{15}$
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2	$2,8 \cdot 10^9$
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2+5сажа	$2,4 \cdot 10^6$
70ЭД-20+30ТХЭФ+10АРР-2+5ТРГ	$4,4 \cdot 10^3$

В результате проведенных исследований были разработаны огнестойкие эпоксидные составы с диэлектрическими и антистатическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве огнестойких покрытий по древесине и металлам.

В **шестой главе** предложена технологическая схема, включающая подготовку состава к переработке и нанесение огнестойкого покрытия на защищаемые поверхности. Проведенная оценка экономической целесообразности разработанных составов и сравнение их эксплуатационных свойств с существующими аналогами показала их конкурентоспособность, так как разработанные составы имеют более высокий комплекс свойств, относятся к классу труднообрабатываемых без увеличения стоимости.

### Выводы по работе

1. Доказана возможность направленного регулирования технологических и эксплуатационных свойств эпоксидных композитов за счет использования малых добавок наноразмерных ПТК, введения пластификаторов полифункционального действия и методов химической и механической активации компонентов состава и композиции в целом, обеспечивающие создание эпоксидных композитов нового поколения с высокими эксплуатационными свойствами, удовлетворяющими требованиям большинству отраслей промышленности

2. Обоснован выбор отвердителей, пластификаторов, модифицирующих добавок и наполнителей эпоксидных составов, обеспечивающих в результате их химического взаимодействия с полимерной матрицей изменение химического состава эпоксидного полимера и повышение комплекса физико-механических

свойств, а также переход эпоксидных композитов в класс трудногораемых материалов (КИ возрастает с 19 до 27-30 % об.)

3. Доказан механизм снижения горючести за счет влияния пластификаторов в конденсированной и газовой фазах, как при низкоскоростном, так и при высокоскоростном пиролизе и горении. При этом обеспечивается увеличение выхода кокса, повышение его теплозащитных свойств, снижение температуры на поверхности горящего полимера и уменьшение скоростей потерь массы.

4. Проведена комплексная оценка свойств немодифицированных и модифицированных полититанатов калия. Доказано их влияние на процесс формирования сетчатой структуры и повышение свойств эпоксидного композита.

5. Выбран эффективный метод активации эпоксидных составов, содержащих полититанат калия и полифосфат аммония – обработка ультразвуком, обеспечивающий равномерное распределение компонентов, улучшающий их взаимодействие, и эксплуатационные свойства.

### **Список публикаций по теме диссертации**

#### *Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Мостовой, А.С. Влияние модификации поверхности полититанатов калия на механические свойства полимерных композиционных материалов на их основе / И.Н. Бурмистров, А.С. Мостовой [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 5. – С. 818-824.
2. Мостовой, А.С. Исследование процессов при пиролизе и горении модифицированных эпоксидных полимеров / А.С. Мостовой, Л.Г. Панова, А.А. Санукова, Е.В. Плакунова // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – № 8. – С. 17-21.
3. Мостовой, А.С. Структура и свойства эпоксидных терморепластов / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, А.С. Мостовой, Л.Г. Панова // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 57-62.
4. Мостовой, А.С. Разработка составов и исследование свойств пожаробезопасных эпоксидных компаундов / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – № 5 (25). – С. 135-137.
5. Мостовой, А.С. Модифицированные эпоксидные смолы как перспективные связующие полимерных композиционных материалов / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 2011. – № 2. – С. 34-37.
6. Мостовой, А.С. Новые эпоксидные композиции на основе полититанатов калия / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2012. – № 3. – С. 33-35.
7. Мостовой, А.С. Разработка новых пожаробезопасных эпоксидных композитов с повышенным комплексом механических свойств / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2012. – Спец. вып. – № 43. – С. 37-40.

#### *Основные публикации в других изданиях*

8. Мостовой, А.С. Модифицированные эпоксидные композиты – полимеры XXI века / А.С. Мостовой, Е.А. Яковлев, А.А. Санукова, Е.В. Плакунова // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы IV Междунар. науч.-инновацион. молодежной конф. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснакова А.В., 2012. – С. 95-97.

9. Мостовой, А.С. Нано- и микронаполненные эпоксидные составы нового поколения для огнестойких покрытий по древесине и металлу / А.С. Мостовой, Л.Г. Панова // Участники школы молодых ученых и программы УМНИК: сб. тр. XXVI Междунар. науч. конф.: в 2 ч. Ч. 1. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2013. – С. 8-9.
10. Мостовой, А.С. Особенности поведения наполненных огнезащитных полиэпоксидов в процессах пиролиза и горения / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Полимерные материалы пониженной горючести: сб. тр. VI Междунар. конф. – Вологда: ВоГТУ, 2011. – С. 10-12.
11. Мостовой, А.С. Выбор составов пожаробезопасных эпоксидных компаундов / А.С. Мостовой [и др.] // Перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волокнистых и пленочных материалов: материалы Междунар. науч.-практ. конф.-семинара. – Могилев: Могилев. гос. ун-т продовольствия, 2011. – С. 78-81.
12. Мостовой А.С. Модификация промышленно выпускаемых российских эпоксидных смол с целью улучшения эксплуатационных свойств / А.С. Мостовой, Е.А. Яковлев, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Postępy w nauce w ostatnich latach. Nowych rozwiązań: материалы научной конференции. –Warszawa, 2012. – С. 58-60.
13. Мостовой, А.С. Взаимосвязь состава эпоксидных компаундов и композитов с физико-химическими процессами при их отверждении, пиролизе и горении / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук: тези доповідей. – Київ, 2012. – С. 96.
14. Мостовой, А.С. Физико-химические основы создания теплоизолирующих и огнезащитных покрытий по древесине и металлу / А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Новое качество и надежность строительных материалов и конструкций на основе высоких технологий: сб. науч. тр. – М.: МГСУ, 2012. – С. 289-291.

МОСТОВОЙ Антон Станиславович

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ, ТЕХНОЛОГИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ  
МИКРО- И НАНОПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ  
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Автореферат

Подписано в печать

Формат 60×84 1/16

Бум. офсет.

Усл. печ.л. 1,0

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в Издательстве СГТУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Тел.: 24-95-70; 99-87-39, e-mail: izdat@sstu.ru