



На правах рукописи

**До Динь Чунг**

**МАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ  
СВОЙСТВАМИ  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**9 ИЮН 2011**

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс  
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

**Научный руководитель:** Доктор технических наук, профессор  
Осипчик Владимир Семёнович

**Официальные оппоненты:** Доктор физико-математических наук, профессор  
Аристов Виталий Михайлович

Кандидат технических наук, доцент  
Ананьев Владимир Владимирович

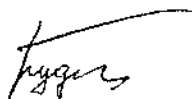
**Ведущая организация:** ЗАО "Электроизолит" г. Хотьково

Защита состоится 28 июня 2011 на заседании диссертационного совета  
Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу: 12547, г. Москва,  
Миусская пл., д. 9 в конференц-зале в 11<sup>00</sup> часов.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре  
РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Автореферат разослан 27 мая 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01



Будницкий Ю. М.

**Актуальность проблемы:** Разработка и внедрение высокоэффективных композиционных материалов на основе полимерных связующих, надежно работающих в экстремальных условиях, представляет собой задачу большой важности, решение которой во многом определяет ускорение темпов научно-технического прогресса.

В настоящее время существует большой спрос на материалы функционального назначения для различных областей промышленности. Актуальной является проблема создания материалов для проведения ремонтных работ, в особенности для крупногабаритного оборудования и при невозможности остановки технологического процесса. Кроме того, очень часто отсутствуют запасные части механизма уникального оборудования или их замена экономически невыгодна.

Возрастающие требования к уровню качества и темпам проведения работ по ремонту оборудования, требует создания широкого ассортимента высокоэффективных систем, способных восстанавливать металлические поверхности и различные конструкции, поврежденные износом, абразивами, ударами и коррозией.

В настоящее время в качестве связующего для ремонтных и строительных составов используют эпоксидные олигомеры холодного отверждения. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают высокой адгезией ко многим материалам, малой усадкой в процессе отверждения, хорошей химической стойкостью, высокой прочностью, что обеспечивает их успешное использование в различных отраслях на практике.

**Цель работы:** Разработка композиционных материалов на основе эпоксидиановых соединений с ценными технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Работа проводилась в следующих направлениях:

- Изучение влияния ряда модификаторов на процесс отверждения и физико-химические свойства эпоксидных олигомеров.
- Изучение влияния размера частиц наполнителей на структуру

образующейся полимерной сетки и свойства композиционных материалов.

- Изучение влияния количества и природы керамических наполнителей и порошков металлов на свойства композиционных материалов.

- Разработка керамо-металло-полимерных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

**Научная новизна:** Разработаны методы получения керамо-металло-полимерных материалов на основе эпоксидных олигомеров, обладающих улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками за счет создания комплексных модификаторов, активно влияющих на процесс формирования сетчатых структур и свойства композиционных материалов.

Установлено, что совместное влияние компонентов комплексного модификатора способствует направленному регулированию процессов отверждения и созданию заданных сетчатых структур, что приводит к повышению температуры стеклования и снижению внутренних напряжений.

Показано, что совместное применение керамических наполнителей и порошков металлов приводит к повышению адгезионной прочности и эксплуатационных характеристик материалов, что обусловлено кислотно-основными свойствами наполнителей и адсорбционным взаимодействием эпоксидный олигомер-наполнитель.

**Практическая значимость:** Результаты данной работы показывают возможность получения композиционных материалов функционального назначения с улучшенными характеристиками на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя – ЭТАЛ-45, комплексного модификатора и различных систем наполнителей.

Результаты испытаний показали, что материал имеет хорошие технологические и эксплуатационные свойства, высокую адгезию и теплостойкость, что позволяет использовать его для компаундов, клеев и покрытий.

**Публикации по работе:** По материалам работы имеется 2 публикации.

**Объем работы:** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения, выводов. Работа изложена на 128 страницах и содержит 35 рисунков, 13 таблицы и библиографию из 138 ссылок.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и ее практическая значимость.

**1. В литературном обзоре** представлены работы, посвященные модификации эпоксидных олигомеров каучуками, другими модификаторами, влиянию различных наполнителей на свойства композиционных материалов и созданию композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров.

**2. Объекты и методы исследования:** Работа проводилась с использованием эпоксидианового олигомера ЭД-20. В качестве отвердителя использовали смесь аминов и салициловой кислоты (ЭТАЛ-45).

Модификаторами служили маленизированный полибутадиеновый каучук ПБН-М (15% маленинового ангидрида), аминопропилтриэтоксисилан АГМ-9 и диметакриловый эфир триэтиленгликоля ТГМ-3. В качестве наполнителей применяли корунд, карбиды кремния и бора, фарфоровый порошок и металлические порошки - медь, олово и железо.

Физико-механические свойства (прочность при изгибе, прочность при сжатии, прочность при сдвиге, ударную вязкость), водопоглощение, химстойкость определяли по стандартным методикам. В работе использовался индикаторный способ измерения кислотности поверхности наполнителя.

Твёрдость определяли по Роквеллу, теплостойкость - по Мартенсу.

Процесс отверждения изучали методом динамического механического анализа (ДМА), вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Термомеханические кривые были получены с помощью консистометра Хепплера.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Исследование и регулирование процессов отверждения ЭД-20.

Разрабатываемая композиция должна отверждаться без нагревания с небольшим тепловыделением, иметь жизнеспособность не менее 1 часа и быть стойкой в условиях повышенной влажности и температуры.

Было показано, что композиционные материалы на основе ЭТАЛ-45 характеризуются достаточным временем жизнеспособности, небольшим тепловым эффектом в процессе отверждения и высокими физико-механическими свойствами. Поэтому для дальнейших исследований был выбран отвердитель ЭТАЛ-45.

Для повышения адгезии и ударных характеристик исследуемой композиции в нее вводили различные модификаторы, эффективность действия которых оценивали по изменению физико-механических свойств полученных материалов, скорости и глубине отверждения. В качестве модификаторов применяли ПБН-М, АГМ-9 и ТГМ-3.

Установлено, что введение ПБН-М приводит к улучшению ударной вязкости эпоксидного полимера, при этом ускоряется процесс отверждения и уменьшается модуль упругости и температура стеклования. ТГМ-3 содержит функциональные группы, способные вступать в химическое взаимодействие с аминным отвердителем, поэтому его добавление в связующее приводит к некоторому повышению температуры стеклования и модуля упругости композиции. Введение АГМ-9 приводит к улучшению адгезии эпоксидного полимера. Для того, чтобы увеличить эффективность модификаторов в настоящей работе они применялись совместно. Было установлено, что их использование приводит к улучшению характеристик эпоксидного полимера.

Было показано, что использование комплексного модификатора (ПБН-М, АГМ-9 и ТГМ-3 в массовом соотношении 7:1:3) приводит к значительному повышению физико-механических характеристик материала (рис. 1 и табл. 1).

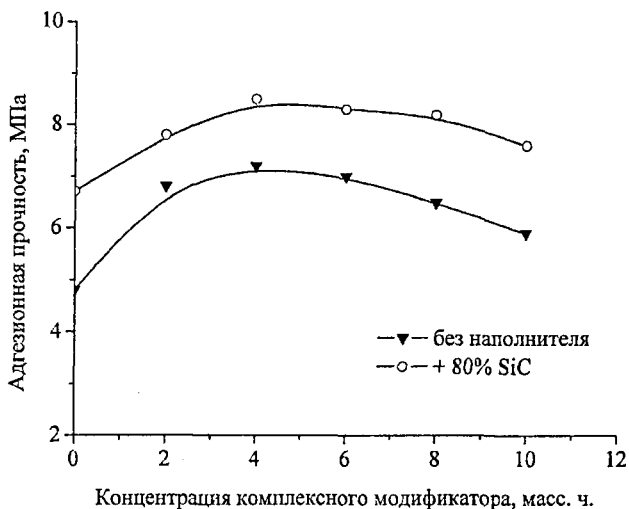


Рис. 1. Влияние концентрации модификаторов на адгезионную прочность композиции

Таблица 1.

Свойства эпоксидного полимера на основе ЭД-20 и ЭТАЛ-45 при использовании комплексного модификатора.

Содержание комплексного модификатора, %	$\sigma_{из}$ , МПа	$\sigma_{сдв}$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>
0	64	4,8	80	5,5
2	67	6,8	89	6,4
4	68	7,2	94	6,5
6	63	7,0	92	5,8
8	61	6,5	91	5,5
10	60	5,9	85	4,9

Скорость отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров оценивали методом ДМА по изменению модуля упругости и по изменению вязкости (рис. 2).

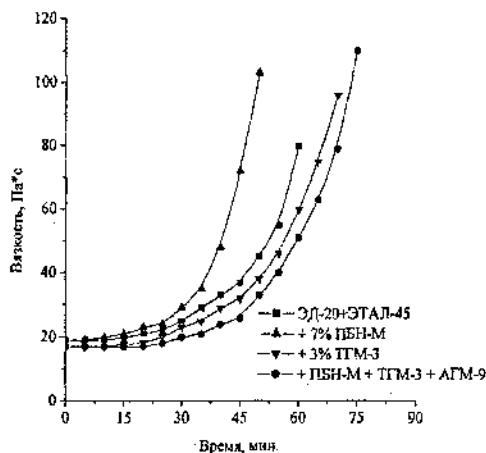
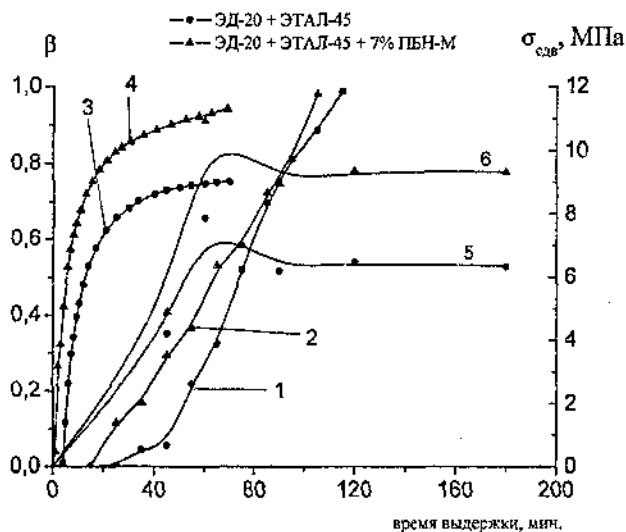


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени отверждения для модифицированных композиций

Введение комплексного модификатора приводит к увеличению времени гелеобразования, т.е. жизнеспособности, эпоксидного олигомера и повышению его степени отверждения. При этом возрастает адгезионная прочность при сдвиге при склеивании стальных образцов.



Степень превращения: 1, 2 – метод ДМА; 3, 4 – метод ДСК; 5, 6 – прочность при сдвиге

Рис. 3. Изменение степени превращения  $\beta$  и разрушающего напряжения при сдвиге  $\sigma_{сдв}$  от времени отверждения эпоксидной композиции при  $+80^\circ\text{C}$



Важной характеристикой отвержденных эпоксидных полимеров является их теплостойкость, которая прямо связана с температурой стеклования. В работе было проведено исследование термомеханических свойств композиционных материалов, исследовано влияние комплексного модификатора на  $T_c$ . Было показано, что введение комплексного модификатора приводит к некоторому повышению  $T_c$ .

Таким образом, использование комплексного модификатора позволяет создавать композиционные материалы с высокой адгезией к металлическим поверхностям, регулируемые технологическими и прочностными свойствами.

### **3.2. Наполнение полимеров**

Наполнение является наиболее широко применяемым и высокоэффективным способом направленного регулирования свойств эпоксидных полимеров, позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости и теплостойкости.

#### ***3.2.1. Влияние размера частиц и характеристик поверхности наполнителей на свойства композиционных материалов***

На прочность полимерных композитов значительное влияние оказывает дисперсность наполнителя. Основной величиной при этом является доля удельной поверхности наполнителя, приходящаяся на одну его частицу. С увеличением дисперсности наполнителя прочность повышается.

В работе исследованы свойства композиций на основе модифицированного эпоксидного олигомера ЭД-20 в зависимости от фракционного состава наполнителей. Данные исследований по влиянию размера частиц корунда и карбида кремния на адгезионную прочность композиций приведены на рисунке 4.

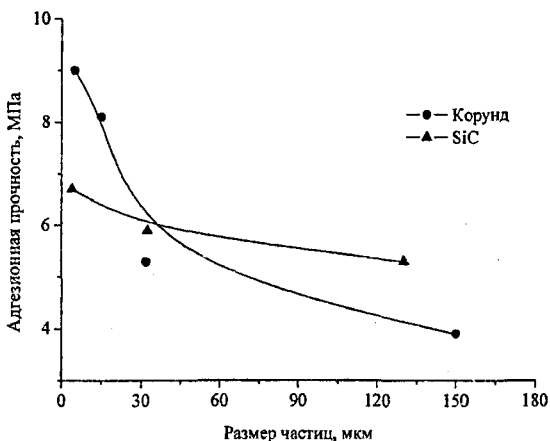


Рис. 4. Зависимость адгезионной прочности полимерных композиционных материалов от размера частиц корунда и карбида кремния

Из данных рис. 4 можно сделать вывод, что чем меньше размер частиц, тем больше поверхность контакта полимера с наполнителем, следовательно, выше значения прочностных характеристик.

Важную роль при получении наполненных материалов имеет активность поверхности наполнителя, определяющая адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз и оказывающая влияние на физико-механические свойства композиционных материалов. Одной из важных характеристик наполнителя, характеризующих его активность, является концентрация и свойства активных центров на поверхности (центров адсорбции). В качестве модельных наполнителей были выбраны металлы и корунд.

Для оценки свойств наполнителей в работе была изучена активность их поверхности индикаторным методом. Были определены кислотно-основные центры на поверхности корунда и металлических порошков (Cu, Sn и Fe). Активные центры наполнителей характеризуются значением по шкале кислотности-основности. Значению +7 соответствуют центры нейтрального характера. Увеличение значений кислотности-основности отвечает

повышению донорных свойств атомов на поверхности наполнителей, то есть образованию основных Брёнстедовских центров (значения по шкале – более 7), уменьшение – соответствует повышению кислотности центров (значения по шкале – менее 7).

Распределение кислотно-основных центров на поверхности наполнителей представлено на рис. 5.

Из полученных данных видно, что чем выше кислотность поверхности наполнителя, тем сильнее проявляется адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз.

Наибольшее количество активных центров выявлено на поверхности металлических наполнителей по сравнению с минеральными. Среди исследуемых наполнителей наибольшей активностью поверхности обладает медь.

Таким образом, присутствие на поверхности используемых наполнителей кислотно-основных центров позволяет получить наполненные материалы с повышенным взаимодействием на границе раздела фаз связующее-наполнитель, что является одним из основных факторов, определяющих свойства композиционных материалов.

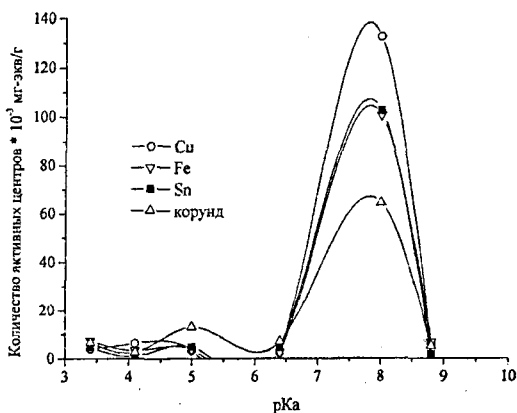


Рис. 5. Распределение кислотно-основных центров на поверхности наполнителей

### 3.2.2. Влияние наполнителей на свойства композиционных материалов

Поскольку разрабатываемые материалы могут использоваться в качестве ремонтных для износостойких деталей, то для повышения износостойкости полимерную матрицу наполняли фарфоровым порошком, карбидом кремния (SiC), карбидом бора (B<sub>4</sub>C) и корундом. На адгезионную прочность оказывают влияние как дисперсность наполнителя, так и введение комплексного модификатора.

На рис. 6 представлена зависимость значений адгезионной прочности от природы наполнителей. Как видно из рис. 6, в зависимости от типа наполнителя оптимальным является его содержание 60 – 100 масс. ч. Снижение адгезионной прочности при дальнейшем повышении содержания наполнителя может быть вызвано значительными внутренними напряжениями в высоконаполненной системе, агломерацией наполнителя.

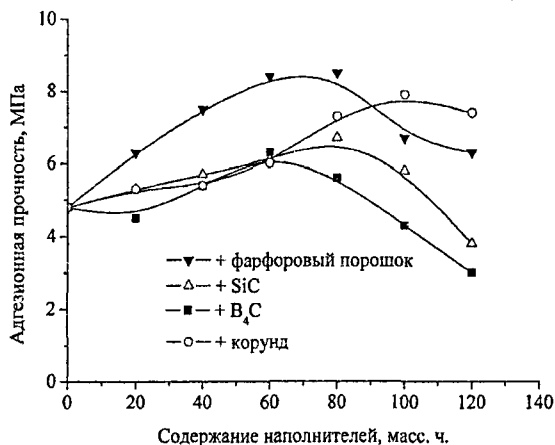


Рис. 6. Влияние количества наполнителей на адгезионную прочность ЭД-20, отвержденной ЭТАЛ-45, при сдвиге.

Свойства спитых полимеров в значительной степени определяются степенью их отверждения и структурой сетки. Ниже представлены параметры

структурной сетки эпоксидных композиций в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, введение наполнителей приводит к увеличению модуля высокоэластичности ( $E_v$ ) при нагревании и повышению температуры стеклования. Величина  $M_c$  при этом уменьшается. Это свидетельствует об активном влиянии наполнителей на процесс отверждения.

Таблица 2.

Параметры структурной сетки эпоксидных композиций

Состав	$T_g, ^\circ\text{C}$ (по Хелпьеру)	$E_v$ МПа	$M_c$ г/моль	$N_c \cdot 10^{-3}$ моль/см <sup>3</sup>
Без наполнителя	62	13,0	840	1,4
40 масс. ч. SiC	64	17,0	700	1,8
80 масс. ч. SiC	66	17,5	770	1,9

Влияние наполнителей на некоторые характеристики композиционных материалов представлено в таблице 3.

Из данных результатов видно, что высокие значения адгезионной прочности наблюдаются при введении фарфорового порошка и корунда. При этом адгезионная прочность составляет 8,5 МПа и 7,3 МПа соответственно.

Таблица 3.

Влияние наполнителей на свойства материала

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч.	$\sigma_{из}$ МПа	$\sigma_{сдв}$ МПа	$\sigma_{сж}$ МПа	$A$ , кДж/м <sup>2</sup>	HR (твёрдость)	Теплостойкость, $^\circ\text{C}$
Без наполнителей	-	64	4,8	80	5,5	62	75
фарфоровый порошок	80	43	8,5	78	6,4	78	80
SiC	80	40	6,7	76	6,7	81	80
$B_4C$	80	34	5,6	75	6,3	79	78
корунд	80	58	7,3	84	5,9	77	75

Введение наполнителей вызывает увеличение значений адгезионной прочности, ударной вязкости, твёрдости и теплостойкости.

Одной из важных характеристик композиционных материалов является термостойкость. В работе было исследовано влияние наполнителей на

термостойкость. Полученные данные представлены на рис. 7 и 8.

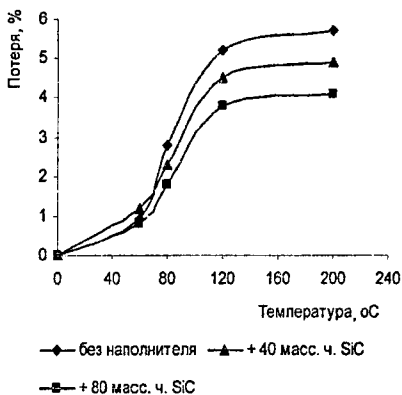


Рис. 7. Влияние количества SiC на термостойкость композиции после выдержки в течение 6 ч.

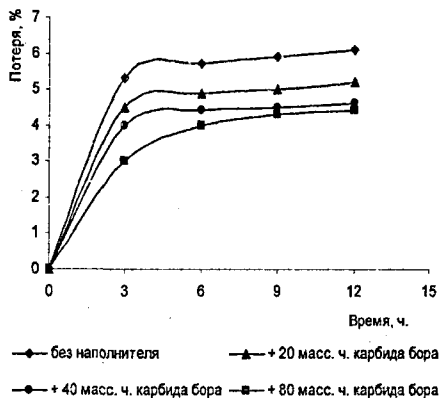


Рис. 8. Влияние количества  $B_4C$  на термостойкость композиции при  $200^{\circ}C$

Количество наполнителя влияет на потерю массы образца. Из рисунков 7 и 8 видно, что потеря массы образца невелика и уменьшается с увеличением содержания наполнителя. Снижение массы образцов наблюдается в течение первых 6 часов, в дальнейшем снижения массы практически не наблюдается.

### 3.2.3. Влияние металлических порошков на свойства композиционных материалов

Использование дисперсных металлов в качестве наполнителей позволяет получать новые композиционные материалы на основе полимеров. Введение металлов приводит к получению материалов с высокой теплопроводностью и износостойкостью. Эти свойства не всегда достижимы для композиций с неметаллическими наполнителями.

Как показали исследования, введение металлических порошкообразных наполнителей позволяет регулировать весь комплекс свойств материалов на основе ЭД-20 и ЭТАЛ-45. Характер взаимодействия связующего с поверхностью частиц металлического наполнителя зависит от природы

металла. Наибольшая адгезионная прочность наблюдалась в композициях, содержащих 3 – 15 масс. ч. олова, меди и железа. Введение металлических наполнителей приводит также к увеличению прочностных характеристик материала. Свойства композиционных материалов представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Влияние металлических порошков на свойства  
композиционных материалов на основе ЭД-20 и ЭТАЛ-45

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч.	$\sigma_{и}$ , МПа	$\sigma_{сдв}$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>	HR
-	0	64	4,8	80	5,5	81
Sn	9	50	7,1	88	5,7	85
Cu	9	55	7,8	91	6,0	86
Fe	9	47	6,4	85	5,5	83

Ниже представлены параметры структурной сетки эпоксидных композиций, свидетельствующие об активном влиянии наполнителей на процесс отверждения эпоксидных олигомеров (таблица 5).

Таблица 5.

Параметры структурной сетки эпоксидных композиций

Состав	T <sub>c</sub> , °C (по Хепплеру)	E <sub>v</sub> , МПа	M <sub>c</sub> , г/моль	N <sub>c</sub> *10 <sup>-3</sup> , моль/см <sup>3</sup>
ЭД-20 + ЭТАЛ-45	62	13,0	840	1,4
+ Cu (9 масс. ч.)	63	15,1	770	1,7
+ Sn (9 масс. ч.)	65	14,8	760	1,6

Для ремонтных и строительных составов также немаловажную роль имеет значение пористости, которое определяет проникновение газов и агрессивных жидкостей в состав в процессе эксплуатации, так как от них, в большей степени, зависят атмосферная и химическая стойкость, а, следовательно, и срок службы композиций.

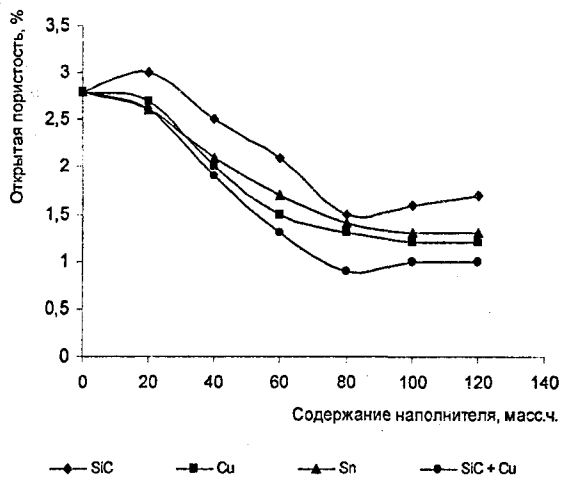


Рис. 9. Влияние содержания наполнителей на открытую пористость композиции

Из рис. 9. видно, что введение наполнителей снижает открытую пористость и, соответственно, водопоглощение. Значение открытой пористости уменьшается от 2,8 до 0,9%.

### 3.3. Исследование и разработка композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Известно, что введение металлического наполнителя позволяет повысить теплопроводность, что способствует снижению внутренних напряжений и улучшению свойств композиционных материалов.

В таблице 6 представлено влияние наполнителей на свойства материалов при совместном использовании неорганических наполнителей (керамических и металлических) в сравнении с импортным аналогом компании "BELZONA" (Великобритания).

Из таблицы видно, что композиционные материалы на основе смеси наполнителей технологичны (имеют больший срок использования и меньшую плотность), а также обладают более высокой прочностью при сдвиге в сравнении с импортным аналогом компании "BELZONA".



Таблица 6.

Свойства композиционных материалов (герметиков), модифицированной наполнителей, в сравнении с импортным аналогом фирмы «BELZONA»

Показатели	Состав BELZONA	КМ на основе SiC +		
		Cu	Sn	Cu + Sn
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,56	2,20	2,17	2,19
Срок использования, мин.	35	45	45	50
Прочность при сдвиге, МПа	9	11,6	10,9	11,4
Прочность при изгибе, МПа	60	62	57	62
Прочность при сжатии, МПа	85	80	78	82
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	8	7,6	7,6	7,7
Теплостойкость, °С	89	86	82	91
Твёрдость по Роквеллу	98	94	91	96
Водопоглощение (кипячение 6 ч.), %	0,35	0,41	0,45	0,39

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, что позволило использовать их в различных областях, особенно для ремонтно-восстановительных работ оборудования без проведения демонтажных работ.

#### 4. Выводы

1. Разработаны методы получения наполненных материалов на основе модифицированных эпоксидных олигомеров. Установлено, что в зависимости от химической природы наполнителей и химического состава модификаторов возможно в широких пределах регулировать физико-химические свойства олигомеров в процессе отверждения и комплекс прочностных и технологических свойств материалов на их основе.
2. Определены кислотно-основные характеристики используемых наполнителей. Установлено, что свойства композиционных материалов зависят от адсорбционного взаимодействия на границе раздела и кислотно-основных свойств наполнителя.

3. Изучено влияние размера частиц и природы наполнителей на структуру образующейся полимерной сетки и свойства композиционных материалов. Установлено, что с уменьшением размера частиц наполнителя повышается прочность эпоксидных композитов.
4. На основании исследуемых регуляторов процессов отверждения разработан комплексный модификатор, позволяющий активно влиять на характер процессов межфазного взаимодействия на границе раздела фаз и свойства композиционных материалов.
5. Изучено влияние порошков металлов на свойства наполненных керамическими наполнителями эпоксидных олигомеров. Установлено, что их введение в состав разработанных материалов приводит к повышению адгезионной прочности и эксплуатационных характеристик материалов.
6. Разработаны керамо-металло-полимерные материалы на основе модифицированных эпоксидных олигомеров, изучен комплекс их физико-механических и эксплуатационных свойств. Проведенные испытания показали их эффективность при использовании в качестве покрытий для защиты металлов.

По материалам диссертации имеются следующие публикации:

1. До Динь Чунг, Хоанг Тхе Ву, В. С. Осипчик, С. А. Смотрова, И. Ю. Горбунова. Изучение влияния отвердителя на свойства и процесс отверждения эпоксидного олигомеров. // Пластические массы. -2010, № 10, -с. 53 - 55.
2. Томильчик А.Я., До Динь Чунг, Смотрова С.А., Осипчик В.С. Изучение физико-химических превращений эпоксиноволачных смол в процессе отверждения // 80 лет Саратовскому гос.техническому университету. Сб. трудов научной конференции (Энгельс).- 2010. -С. 229-231.

Заказ № 30

Объём 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева