

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 678. 674.

ГАРАЕВА РЕГИНА СЕРГЕЕВНА

**МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
НЕКОНДИЦИОННЫМ ДИАЦЕТАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

5А320405 – Органическая химия по отраслям
(Химическая технология высокомолекулярных соединений)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель
д.х.н., проф. Магруппов Ф.А.

Ташкент – 2018

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет: Химическая технология
топлива и органических соединений
Кафедра: Технология высокомолеку-
лярных соединений и пластмасс
Учебный год: 2017-2018

Студент магистратуры: Гараева Р.С.
Науч. руководитель: проф. Магруппов
Ф.А.
Специальность: 5А320405 Химическая
технология высокомолекулярных
соединений

АННОТАЦИЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

на тему «Модификация эпоксидных олигомеров
некондиционным диацетатом целлюлозы»

Актуальность темы. Анализ основных тенденций в развитии химии и технологии полимеров показывает, что одним из важнейших научных направлений является целенаправленная разработка полимерных материалов с комплексом улучшенных свойств. В этом аспекте большое значение приобретают материалы, представляющие собой смеси различных по природе полимеров и сочетающие в себе их ценные свойства. В частности, сюда можно отнести и модифицированные фурановыми олигомерами эпоксидные олигомеры и полимеры на их основе. Однако известные эпокси-фурановые полимеры не нашли широкого применения, так как в них не удалось в полной мере реализовать положительные свойства, присущие как эпоксидным, так и фурановым полимерам. Это обусловлено недостаточностью ассортимента известных фуранов для модификации эпоксидных олигомеров и использование низкомолекулярных фурановых соединений приводит к образованию напряженных сетчатых структур.

Одним из путей решения задачи модификации эпоксидных олигомеров является замена низкомолекулярных фурановых модификаторов на олигомерные продукты, включающие целевым образом введенные функциональные группы. Следует отметить очевидную перспективность синтеза гидроксилсодержащих олигомеров на основе фурфурольноацетонного мономера ФА, входящего в состав промышленных фурано-эпоксидных смол, так называемых ФАЭДов, а также определение необходимого уровня молекулярной массы и функциональности данных олигомеров для получения полимерных материалов с достаточно высоким комплексом свойств. Однако и в этом случае модифицированные эпоксидные полимеры не всегда удовлетворяют современным требованиям производства.

Другим важным путем создания высокопрочных эпоксидных полимеров является направленное изменение надмолекулярной структуры конечного полимера путем введения небольших количеств модифицирующих веществ. Решение проблемы структурной модификации терморезистивных полимеров при помощи линейных термопластичных представляет определенный научный и практический интерес. Особую актуальность приобретают работы по разработке полимеров с использованием модификаторов на основе некондиционного диацетата целлюлозы, не нашедшего до настоящего времени достаточного практического использования и представляющего известную экологическую опасность.

Объект и предмет исследований. В данной работе объектом исследований использован эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20. Предмет исследований: улучшение физико-механических характеристик эпоксидных полимеров путем их модификации. В качестве модификаторов ЭД-20 были предложены: 1- гидроксилсодержащие фурановые олигомеры на основе фурфурилиденацетона и формальдегида, 2- фурановые растворы некондиционного диацетата целлюлозы.

Цель и задачи исследования. Модификация эпоксидиановых полимеров олигомерными и высокомолекулярными добавками, разработка полимерных композиций с комплексом высоких прочностных характеристик.

Для достижения цели исследований были поставлены следующие задачи:

- Синтез гидроксилсодержащих фурфурилиденацетонформальдегидных олигомеров;
- Совмещение синтезированных фурановых олигомеров и эпоксидных олигомеров;
- Выявление наилучшего фуранового растворителя некондиционного диацетата целлюлозы;
- Изучение процесса структурирования и физико-механических свойств модифицированных эпоксидных полимеров.

Научная новизна работы. Осуществлена модификация эпоксидиановых олигомеров фурфурилиденацетонформальдегидными олигомерами (ФАФО). Установлено влияние функциональности ФАФО на процесс структурирования и прочностные показатели модифицированных эпоксидиановых полимеров. Определен оптимальный режим структурирования модифицированных эпоксиполимеров в присутствии отвердителя полиэтиленполиамина. Разработаны составы полимерных композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных ФАФО.

Исследован процесс растворения некондиционного диацетата целлюлозы (НДАЦ) в различных фурановых низкомолекулярных соединениях, определена их оптимальная концентрация. Выявлен наиболее эффективный с термодинамической точки зрения фурановый растворитель.

Предложен способ введения линейных термопластичных полимеров в структуру сетчатого полимера через общий растворитель. Фурановые растворы НДАЦ предложены в качестве модифицирующей добавки в эпоксиполимерах. Установлено, что на стадии структурирования решающее значение играет качество фуранового растворителя.

Изучены физико-механические показатели модифицированных эпоксиполимеров. Выявлено оптимальное содержание модификаторов на основе НДАЦ в эпоксидном полимере. Установлено, что высокие прочностные показатели модифицированных эпоксиполимеров обусловлены высокомолекулярной составляющей модификатора.

Предложен механизм модификации эпоксидных полимеров в присутствии высокомолекулярных добавок.

Основные вопросы и предположения исследований. Во-первых, рассматривается вопрос перспективности целенаправленного синтеза фурановых олигомеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы, для модификации эпоксидных олигомеров. Предполагается разработка гидроксилсодержащих олигомерных продуктов на основе фурфурольно-ацетонового мономера ФА, входящего в состав промышленных ФАЭДов.

Во-вторых, рассматривается вопрос возможности использования некондиционного диацетата целлюлозы в качестве структурного модификатора эпоксидных полимеров.

На основании литературных данных, где малые высоко-молекулярные добавки играют легирующую или структурообразующую роли, предполагается, что диацетат целлюлозы должен проявить аналогичные воздействия на структуру и свойства эпоксидных полимеров. Поскольку легирующее действие полимера обусловлено переводом его макромолекул в максимально развернутое состояние, возникает необходимость выбора в качестве растворителя диацетата целлюлозы низкомолекулярных фурановых соединений.

Методология исследований. Основой исследований послужил современный опыт отечественных и зарубежных исследователей в области создания эффективных эпоксидных полимеров и композиций. Исследования проведены с применением стандартных методов определения реологических,

технологических, физико-механических и структурных свойств модифицированных эпоксидных полимеров.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате проведенных исследований по модификации эпоксидных олигомеров гидроксилсодержащими фурановыми олигомерами установлено влияние функциональности ФАФО на процесс структурирования и прочностные показатели эпоксидных полимеров. Разработаны составы полимерных композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных ФАФО.

Предложен способ введения линейных термопластичных полимеров в структуру сетчатого полимера через общий растворитель. Фурановые растворы НДАЦ предложены в качестве модифицирующей добавки в эпоксиполимерах. Разработаны полимерные композиции с высокими прочностными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на заседании кафедры «Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс».

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 2 научные статьи.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов, списка использованной литературы, приложений и составляет ___ компьютерного текста, включая 9 рисунков, 11 таблиц. Список использованной литературы содержит 94 наименования.

Научный руководитель: проф. Магрупов Ф.А. _____

Студент магистратуры: Гараева Р.С. _____

MINISTRY OF THE HIGHEST AND AVERAGE AND EXPRESS
FORMATIONS OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN

TASHKENT CHEMICAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Faculty: Engineering chemistry
of fuel and organic compounds

Department: Technology of
high-molecular compounds and
plastic

Academic year: 2017-2018

Student of a magistracy:
Garayeva R.S.

Nauch. head: prof. Magrupov
F.A.

Specialty: 5A320405
Engineering chemistry of high-
molecular compounds

SUMMARY OF THE MASTER THESIS

on a subject "Modification of epoxy oligomers
sub-standard diacetate of cellulose"

Relevance of a subject. The analysis of the main tendencies in development of chemistry and polymer technology shows that one of the major scientific directions is targeted development of polymeric materials with a complex of the improved properties. In this aspect the great value is gained by the materials representing mixes of polymers, various by the nature, and combining them valuable properties. In particular, here it is possible to carry also the epoxy oligomers and polymers modified by furan oligomers on their basis. However the known epoxy-furan polymers did not find broad application as in them it was fully not succeeded to realize the positive properties inherent in both epoxy, and furan polymers. It is caused by a failure of the range of the known furans for modification of epoxy oligomers and use of low-molecular furan weight compounds leads to formation of intense reticulate structures.

One of solutions of a problem of modification of epoxy oligomers is replacement of low-molecular furan modifiers by the oligomerny products including in a target way injected functional groups. It should be noted apparent prospects of synthesis of gidroksilsoderzhashchy oligomers on the basis of a furfurolnootseto-new monomer of FA which is a part of the production furano-epoxide resins, so-called ФАЭДов and also determination of necessary level of a molecular mass and functionality of these oligomers for receiving polymeric materials with rather high complex of properties. However and in this case the modified epoxy polymers not always meet the modern requirements of production.

Other important path of creation of high-strength epoxy polymers is directional change of the supermolecular structure of terminating polymer by introduction of small amounts of the modifying substances. The solution of the problem of structural modification of thermoreactive polymers by means of the linear thermoplastic is of particular scientific and practical interest. The special relevance is gained by works on development of polymers with use of modifiers on the basis of the sub-standard diacetate of cellulose which did not find so far sufficient practical use and constituting the known ecological danger.

Object and subject of researches. In this work as an object of researches it is used эпоху диановый oligomer of the ED-20 brand. Subject of researches: improvement of physicomechanical characteristics of epoxy polymers by their modification. As ED-20 modifiers were offered: 1-gidroksilsoderzhashchy furan oligomers on the basis of furfurylideneacetone and formaldehyde, 2-furan solutions of sub-standard diacetate of cellulose.

Purpose and research problems. Modification of epoksidianovy polymers oligomerny and high molecular weight additives, development of polymeric compositions with a complex of high strength characteristics.

For achievement of the goal of researches the following tasks were set:

- Synthesis of gidroksilsoderzhashchy furfurylidenatsetonformal-degidny oligomers;

- Combination of the synthesized furan oligomers and epoxy oligomers;
- Identification of the best furan solvent of sub-standard diacetate of cellulose;
- Studying of process of structuring and physicochemical properties of the modified epoxy polymers.

Scientific novelty of work. Modification of epoksi-dianovy oligomers is carried out by furfuralidenaformaldehydny oligomers (FAFO). Influence of functionality of FAFO on process of structuring and strength indicators of the modified epoksi-dianovy polymers is established. The optimum mode of structuring the modified epoxy polymers in the presence of hardener poly-этиленполиамин is defined. Structures of polymeric compositions on the basis of the epoxy oligomers modified by FAFO are developed.

Process of dissolution of sub-standard diacetate of cellulose (NDATs) in various furan low-molecular connections is investigated, their optimum concentration is defined. The most efficient is revealed from the thermodynamic point of view furan solvent.

The way of introduction of the linear thermoplastic polymers to structure of network polymer through the common solvent is offered. The NDATs furan solutions are offered as the modifying additive in epoxy polymers. It is established that at a structuring stage the crucial importance plays quality of furan solvent.

Physicochemical indexes of the modified epoxy polymers are studied. The optimum maintenance of modifiers on the basis of NDATs in epoxy polymer is revealed. It is established that high strength rates of the modified epoxy polymers are caused by a high molecular weight component of the modifier.

The mechanism of modification of epoxy polymers in the presence of high molecular weight additives is offered.

Main questions and assumptions of researches. First, the question of prospects of targeted synthesis of the furan oligomers containing reactive

functional groups for modification of epokidny oligomers is considered. Development of gidroksilsoderzhashchy oligomerny products on the basis of a furfuroлно-acetonic monomer of FA which is a part production ФАЭДОВ is supposed.

Secondly, the question of a possibility of use of sub-standard diacetate of cellulose as the structural modifier of epoxy polymers is considered.

On the basis of literary data where small high molecular weight additives play alloying or gel-forming roles, it is supposed that diacetate of cellulose has to show similar impacts on structure and properties of epoxy polymers. As alloying effect of polymer is caused by transfer of its macromolecules to most developed state, there is a need of the choice as solvent of diacetate of cellulose of low-molecular furan weight compounds.

Methodology of researches. The modern experience of domestic and foreign researchers in the field of creation of efficient epoxy polymers and compositions formed a basis of researches. Researches are conducted with application of standard methods of determination of rheological, processing, physicomechanical and structural behavior of the modified epoxy polymers.

Theoretical and practical significance of work. As a result of the conducted researches on modification of epoxy oligomers gidroksilsoderzhashchy furan oligomers established influence of functionality of FAFO on process of structuring and strength indicators of epoxy polymers. Structures of polymeric compositions on the basis of the epoxy oligomers modified by FAFO are developed.

The way of introduction of the linear thermoplastic polymers to structure of network polymer through the common solvent is offered. The NDATs furan solutions are offered as the modifying additive in epoxy polymers. Polymeric compositions with high strength properties are developed.

Work approbation. The main results of researches are reported and discussed at a faculty meeting "Technology of high-molecular compounds and plastic".

Publications. On materials of the thesis 2 scientific articles are published.

Structure and volume of dissertation work. The thesis consists of introduction, the literary review, the experimental part, discussion of results of an experiment, conclusions, the list of the used literature, applications and makes ___ the computer text, including 9 drawings, 11 tables. The list of the used literature contains 94 names.

Research supervisor: prof. Magrupov F.A. _____

Student of a magistracy: Garayeva R.S. _____

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Современные направления модификации эпоксидных олигомеров	9
1.1.1. Модификация эпоксидных олигомеров низкомолекулярными соединениями	14
1.1.2. Модификация эпоксидных олигомеров олигомерными продуктами	20
1.1.3. Модификация эпоксидных олигомеров термопластами	27
Выводы главы I	33
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	34
2.1. Характеристика материалов	34
2.2. Методики синтеза, модификации и структурирования	38
2.3. Методы исследования	40
Выводы главы II	47
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	48
3.1. Модификация эпоксидных олигомеров фурффурилиденацетонформальдегидными олигомерами	48
3.1.1. Исследование фурффурилиденацетонформальдегидных олигомеров	48
3.1.2. Исследование условий совмещения эпоксидных и фурффурилиденацетонформальдегидных олигомеров	50
3.1.3. Изучение процесса структурирования и физико-механических свойств модифицированных эпоксидных полимеров	54
3.2. Модификация эпоксидных олигомеров некондиционным диацетатом целлюлозы	64
3.2.1. Исследование фурановых растворов некондиционного диацетата целлюлозы	64
3.2.2. Исследование процесса структурирования и физико-механических свойств модифицированных эпоксидных полимеров	70
3.2.3. Исследование структурных характеристик эпоксидных полимеров, модифицированных полимерными добавками	81
Выводы главы III	85
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	88
ПРИЛОЖЕНИЯ	97

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшими задачами на пути дальнейшего развития Узбекистана Президент страны Шавкат Мирзиёев назвал построение демократичного динамично развивающегося общества, повышение эффективности демократических реформ, кардинально меняющих жизнь. Об этом он сказал в своем выступлении на совместном заседании палат Олий Мажлиса, на котором Шавкат Мирзиёев принес присягу и вступил в должность Президента Республики Узбекистан.

В своем выступлении Мирзиёев подчеркнул, что основной целью для него является продолжение широкомасштабных преобразований и реформ, осуществленных под руководством первого Президента Узбекистана Ислама Каримова.

Приоритетной задачей нашего времени является внедрение новых безотходных промышленных технологий, производящих продукты, основанных на местном сырье, как для внутреннего потребительского рынка Узбекистана, так и для внешнего.

Химическая промышленность Узбекистана развивается высокими темпами. Особое внимание в нашей стране уделяется рациональному использованию природных ресурсов, расширению масштаба проводимых в этом направлении научных исследований. В результате шире используются все больше видов полезных ископаемых.

В настоящее время развитию химической промышленности Узбекистана уделяется особое внимание. Соответствующие обсуждения прошли в ходе совещания, посвященного текущему финансово-экономическому состоянию предприятий химической промышленности и вопросам развития отрасли. Было отмечено, что Постановлением главы государства от 23 августа 2017 года утверждена Программа развития химической промышленности Узбекистана на 2017-2021 годы. В нем предусмотрено реализовать 43 инвестиционных проекта общей стоимостью 3,1 миллиарда долларов, увеличить объемы производства

промышленной продукции в 2,4 раза, их экспорт - в 2,7 раза, довести долю локализованной продукции до 42,5 % и освоить выпуск 43 новых видов продукции, создать свыше 3,2 тысячи рабочих мест. Освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках. В частности, организация производства композитных изделий для промышленности на основе АО «Жиззах пластмасса»; модернизация и реконструкция производства ацетатных нитей на АО «Ферганаазот»; организация производства различных видов лакокрасочной продукции на АО «Навоиазот», как за счет внутренних резервов, так и за счет привлечения иностранных инвестиций [1].

Актуальность темы. Анализ основных тенденций в развитии химии и технологии полимеров показывает, что одним из важнейших научных направлений является целенаправленная разработка полимерных материалов с комплексом улучшенных свойств. В этом аспекте большое значение приобретают материалы, представляющие собой смеси различных по природе полимеров и сочетающие в себе их ценные свойства. В частности, сюда можно отнести и модифицированные фурановыми олигомерами эпоксидные олигомеры и полимеры на их основе. Однако известные эпокси-фурановые полимеры не нашли широкого применения, так как в них не удалось в полной мере реализовать положительные свойства, присущие как эпоксидным, так и фурановым полимерам. Это обусловлено недостаточностью ассортимента известных фуранов для модификации эпоксидных олигомеров и использование низкомолекулярных фурановых соединений приводит к образованию напряженных сетчатых структур.

Одним из путей решения задачи модификации эпоксидных олигомеров является замена низкомолекулярных фурановых модификаторов на олигомерные продукты, включающие целевым образом введенные функциональные группы. Следует отметить очевидную перспективность синтеза гидроксилсодержащих олигомеров на основе фурфурольноацето-

нового мономера ФА, входящего в состав промышленных фурано-эпоксидных смол, так называемых ФАЭДов, а также определение необходимого уровня молекулярной массы и функциональности данных олигомеров для получения полимерных материалов с достаточно высоким комплексом свойств. Однако и в этом случае модифицированные эпоксидные полимеры не всегда удовлетворяют современным требованиям производства.

Другим важным путем создания высокопрочных эпоксидных полимеров является направленное изменение надмолекулярной структуры конечного полимера путем введения небольших количеств модифицирующих веществ. Решение проблемы структурной модификации терморезистивных полимеров при помощи линейных термопластичных представляет определенный научный и практический интерес. Особую актуальность приобретают работы по разработке полимеров с использованием модификаторов на основе некондиционного диацетата целлюлозы, не нашедшего до настоящего времени достаточного практического использования и представляющего известную экологическую опасность.

Объект и предмет исследований. В данной работе объектом исследований использован эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20. Предмет исследований: улучшение физико-механических характеристик эпоксидных полимеров путем их модификации. В качестве модификаторов ЭД-20 были предложены: 1- гидроксилсодержащие фурановые олигомеры на основе фурфурилиденацетона и формальдегида, 2- фурановые растворы некондиционного диацетата целлюлозы.

Цель и задачи исследования. Модификация эпоксидиановых полимеров олигомерными и высокомолекулярными добавками, разработка полимерных композиций с комплексом высоких прочностных характеристик.

Для достижения цели исследований были поставлены следующие задачи:

- Синтез гидроксилсодержащих фурфурилиденацетонформальдегидных олигомеров;
- Совмещение синтезированных фурановых олигомеров и эпоксидных олигомеров;
- Выявление наилучшего фуранового растворителя некондиционного диацетата целлюлозы;
- Изучение процесса структурирования и физико-механических свойств модифицированных эпоксидных полимеров.

Научная новизна работы. Осуществлена модификация эпокси-диановых олигомеров фурфурилиденацетонформальдегидными олигоме-рами (ФАФО). Установлено влияние функциональности ФАФО на процесс структурирования и прочностные показатели модифицированных эпокси-диановых полимеров. Определен оптимальный режим структурирования модифицированных эпоксиполимеров в присутствии отвердителя поли-этиленполиамины. Разработаны составы полимерных композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных ФАФО.

Исследован процесс растворения некондиционного диацетата целлюлозы (НДАЦ) в различных фурановых низкомолекулярных соедине-ниях, определена их оптимальная концентрация. Выявлен наиболее эффек-тивный с термодинамической точки зрения фурановый растворитель.

Предложен способ введения линейных термопластичных полимеров в структуру сетчатого полимера через общий растворитель. Фурановые растворы НДАЦ предложены в качестве модифицирующей добавки в эпоксиполимерах. Установлено, что на стадии структурирования решаю-щее значение играет качество фуранового растворителя.

Изучены физико-механические показатели модифицированных эпоксиполимеров. Выявлено оптимальное содержание модификаторов на основе НДАЦ в эпоксидном полимере. Установлено, что высокие прочностные показатели модифицированных эпоксиполимеров обуслов-лены высокомолекулярной составляющей модификатора.

Предложен механизм модификации эпоксидных полимеров в присутствии высокомолекулярных добавок.

Основные вопросы и предположения исследований. Во-первых, рассматривается вопрос перспективности целенаправленного синтеза фурановых олигомеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы, для модификации эпоксидных олигомеров. Предполагается разработка гидроксилсодержащих олигомерных продуктов на основе фурфурольно-ацетонового мономера ФА, входящего в состав промышленных ФАЭДов.

Во-вторых, рассматривается вопрос возможности использования некондиционного диацетата целлюлозы в качестве структурного модификатора эпоксидных полимеров.

На основании литературных данных, где малые высокомолекулярные добавки играют легирующую или структурообразующую роли, предполагается, что диацетат целлюлозы должен проявить аналогичные воздействия на структуру и свойства эпоксидных полимеров. Поскольку легирующее действие полимера обусловлено переводом его макромолекул в максимально развернутое состояние, возникает необходимость выбора в качестве растворителя диацетата целлюлозы низкомолекулярных фурановых соединений.

Методология исследований. Основой исследований послужил современный опыт отечественных и зарубежных исследователей в области создания эффективных эпоксидных полимеров и композиций. Исследования проведены с применением стандартных методов определения реологических, технологических, физико-механических и структурных свойств модифицированных эпоксидных полимеров.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате проведенных исследований по модификации эпоксидных олигомеров гидроксилсодержащими фурановыми олигомерами установлено влияние функциональности ФАФО на процесс структурирования и прочностные

показатели эпоксидных полимеров. Разработаны составы полимерных композиций на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных ФАФО.

Предложен способ введения линейных термопластичных полимеров в структуру сетчатого полимера через общий растворитель. Фурановые растворы НДАЦ предложены в качестве модифицирующей добавки в эпоксиполимерах. Разработаны полимерные композиции с высокими прочностными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на заседании кафедры «Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс».

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 2 научные статьи.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов, списка использованной литературы, приложений и составляет ___ компьютерного текста, включая 9 рисунков, 11 таблиц. Список использованной литературы содержит 94 наименования.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

За последние годы все в большей степени возрастает интерес к полимерным композитам, позволяющим существенно улучшить комплекс свойств традиционных полимерных материалов и создавать новые материалы, аналогов которым не существует в природе. Поэтому в настоящее время основная тенденция развития промышленности пластмасс заключается не столько в разработке новых полимеров, сколько в модификации известных. При модификации получение полимеров с необходимым комплексом свойств определяется структурными изменениями полимера.

Полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают комплексом прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных показателей, какого не имеет ни одна группа высокомолекулярных соединений. Эти показатели в сочетании с технологически удобным агрегатным состоянием эпоксидных композиций определили их широкое применение в различных областях промышленности, техники, транспорта и строительства [2]. Это обусловлено возможностью регулирования их свойств путем подбора системы “эпоксидный олигомер – отвердитель”. Существует более десяти химических типов эпоксидных смол, которые можно отверждать различными классами отвердителей. В зависимости от заданных свойств конечного полимерного материала путем подбора различных олигомеров и отвердителей можно в широких пределах варьировать плотность сетчатого полимера. Химическая природа и строение отвердителей определяют структуру полимерной сетки, оказывая влияние как на технологические свойства исходных композиций, так и на эксплуатационные характеристики конечных полимеров. Однако регулирование свойств эпоксидных полимеров данным методом требует больших капиталовложений [3].

Одним из наиболее приемлемых методов регулирования свойств полимерных материалов является модификация полимеров на основе промышленно выпускаемых эпоксидных олигомеров путем введения различных по механизму действия агентов.

Модификацией можно направленно регулировать структуру эпоксидных полимеров и устранять присущие им недостатки, такие как хрупкость, горючесть, низкая теплостойкость. Целью модификации является улучшение технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных материалов: повышение жизнеспособности, снижение вязкости, улучшение деформационно-прочностных свойств, тепло-, био- и химической стойкости, повышение диэлектрических свойств, снижение горючести, совершенствование экономических показателей [4].

Известно [5], что существующие методы модификации делятся на три основные группы: химические, физико-химические и физические. Также широко используется комбинация этих методов.

1. Химическая модификация - изменение химического строения олигомера, варьирование типа отвердителя, введение реакционноспособных добавок. Химическая модификация полимеров проводится путем введения в состав макромолекул небольших фрагментов иной природы. Изменение химической природы олигомеров и отвердителей позволяет увеличивать длину молекулярной цепи олигомера и отвердителя, изменять строение межузловых участков отвержденной системы. Введение реакционноспособных добавок, способных вступать в химическую реакцию с полимером, позволяет в широком диапазоне регулировать прочностные, теплофизические и другие свойства эпоксидных полимеров.

2. Физико-химическая модификация – введение поверхностно-активных веществ, совмещение с пластификаторами или разбавителями, растворимыми в олигомере, введение твердых нерастворимых наполнителей, стабилизаторов, легирующих добавок.

Пластификация полимеров проводится с целью повышения эластичности (обратимой деформативности) эпоксидных материалов, улучшения технологичности их переработки в изделия. Введение в полимерную смесь пластификаторов позволяет изменять реологические характеристики композиций, увеличивать срок из службы, уменьшают хрупкость, повышают морозостойкость эпоксидных полимеров. Однако они снижают термостойкость, уменьшают прочность при изгибе, растяжении и сжатии, ухудшают диэлектрические свойства эпоксиполимеров. Различают молекулярную пластификацию (механизм сводится к преобразованию свойств системы на молекулярном уровне) и структурную пластификацию (преобразования происходят на уровне надмолекулярных образований полимера). Имеется большой ассортимент промышленных пластификаторов разных классов, избирательно улучшающих эксплуатационные характеристики сетчатых полимеров: эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и фосфорной кислоты, полиэфиры, эпоксидированные соединения [6].

Эффект антипластификации наблюдается при введении малых добавок полярных пластификаторов. При этом значительно возрастают модуль упругости и прочности, снижается деформативность и ударная вязкость полимера, что противоположно изменениям при пластификации. В основе механизма антипластификации лежат несколько эффектов: усиление взаимодействия между полярными группами полимера и антипластификатора, уменьшение свободного объема и повышение жесткости полимера вследствие заполнения пустот молекулами антипластификатора. Антипластификация нашла применение в антикоррозионных покрытиях и конструкционных компаундах [7].

Разбавители и растворители широко применяются с целью снижения начальной вязкости олигомеров и повышения их жизнеспособности. Инертные разбавители, не вступающие в химические реакции с эпоксидным связующим. Например, фенолы и фенольные смолы вводятся

в состав с аминными отвердителями, позволяют получать составы холодного отверждения при значительном ослаблении экзотермического эффекта. Применение реакционноспособных разбавителей (каменно-угольные смолы, битумы и др.) дает значительное снижение стоимости полимерных композиций, улучшает их физико-механические свойства.

Эластификация – введение гибких добавок для снижения хрупкости и повышения деформативности, ударной прочности эпоксидных композиций. Один из эффективных способов эластификации эпоксидных полимеров является модификация их жидкими каучуками. Эффект упрочнения и повышения ударной прочности эпоксидных полимеров каучуками объясняется иницированием каучуком микротрещин (крейзообразование) в полимере, сдвиговой текучестью, перераспределением и релаксацией напряжений. Наилучшими эластификаторами являются низкомолекулярные каучуки, способные химически взаимодействовать с эпоксидным олигомером. При этом молекулы каучука могут быть диспергированы в структуре полимера или выделиться в виде дисперсной фазы. Наличие второй фазы является необходимым условием высокой эффективности модификации. Существенную роль играет также прочность химического взаимодействия частиц каучука с эпоксидным олигомером. Наилучшими модифицирующими свойствами обладают сополимеры бутадиена с акрилонитрилом.

Легирование – один из способов повышения деформационно-прочностных свойств эпоксидных полимеров. Механизм легирования широко исследован применительно к термопластам. В последнее время легирующие добавки используют и для модификации терморезистивных полимеров. Сущность легирования заключается в усилении межглобулярных зон при введении малых количеств нерастворимых в олигомере добавок (0,1-5,0 %), приводящее к повышению подвижности формирующихся полимерных цепей системы. Это способствует увеличению плотности сшивки и молекулярной упаковки пространственной сетки.

В отвержденном полимере легирующие добавки присутствуют в виде дисперсионных включений, которые в свою очередь снижают напряжения и препятствуют росту микротрещин, приводящее в конечном итоге к повышению прочности композиций [8].

3. Физическая модификация широко применяется для эпоксидных полимеров. Это термическая обработка, предварительная обработка олигомера ультразвуком, вибрацией, токами высокой частоты и т.д.

Эффективный метод повышения эксплуатационных свойств эпоксидных материалов – термообработка, которая существенно влияет на молекулярную подвижность, структурную упорядоченность и глубину отверждения. Термообработку проводят на воздухе, инертных газах или жидких средах (вода, минеральные масла, парафин и т.п.) с использованием электрических, инфракрасных и других источников тепла. Особое внимание уделяется выбору режима отверждения. Эпоксидные полимеры, отвержденные при повышенных температурах, отличаются повышенной прочностью и жесткостью. Причина в изменении молекулярной структуры эпоксидного олигомера.

Ультразвуковое воздействие – один из путей совершенствования технологии полимерных материалов на стадии совмещения исходных компонентов композиции и формирования его структуры. Обработка ультразвуком позволяет повысить деформационно-прочностные и адгезионные свойства полимеров, снижает уровень остаточных напряжений.

Вибрационная обработка композиций под воздействием низкочастотных колебаний резко снижает вязкость композиций, улучшает условия их гомогенизации и переработки. Вибровоздействие на эпоксидный олигомер перед его отверждением способствует получению менее дефектной и более упорядоченной структуры, что приводит к возрастанию прочности полимеров [9].

В последние годы на практике для придания эпоксидным материалам ряда специальных свойств часто используется комбинация нескольких

методов модификации одновременно. Выбор того или иного метода модификации или их комбинации вызывает необходимость выполнения комплекса экспериментальных исследований с целью определения и направленного регулирования свойств разрабатываемого материала и оптимизации его структуры.

1.1.1. Модификация эпоксидных олигомеров низкомолекулярными соединениями.

С целью улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик эпоксидных композиций различного назначения часто используют низкомолекулярные соединения, которые оказывают влияние как на процессы отверждения, так и на структуру образующейся полимерной матрицы.

Инертные (нереакционноспособные) модификаторы не участвуют в формировании трехмерной полимерной сетки, образуют дисперсную фазу в “межагрегатных” областях полимерной матрицы, изменение структуры которой происходит за счет стерических факторов. Обычные растворители (ацетон, толуол, ксилол) не вызывают особого интереса, так как вводятся в полимерные покровные композиции в относительно небольших количествах. Испаряясь при отверждении, они оказывают незначительное влияние на структуру и свойства эпоксидного полимерного покрытия.

Наиболее широко применяемыми инертными низкомолекулярными модификаторами эпоксидных олигомеров являются фталаты (диметилфталат, дибутилфталат, диоктилфталат и другие) [10]. Изучение эффективности фталатов при пластификации эпоксидных олигомеров показало, что введение пластификаторов данного класса позволяет улучшить технологические свойства композиции (снижается вязкость и экзотермический эффект процесса гелеобразования, увеличивается жизнеспособность). Деформационные свойства сетчатых полимеров при этом

меняются незначительно, хотя в процессе отверждения и происходит фазовое разделение.

Следует отметить, что инертные низкомолекулярные модификаторы, обладая хорошей разбавляющей способностью, образуют слабые межмолекулярные связи с эпоксидным олигомером. Вследствии чего происходит миграция модификатора в полимерной матрице при эксплуатации, приводящее к ухудшению прочностных характеристик материала.

Наиболее предпочтительным является использование для модификации реакционноспособных низкомолекулярных соединений. Одним из современных направлений повышения эластичности, прочности и ударной вязкости эпоксидных композитов является модификация их эпоксисоединениями различной химической природы и структуры. Модификаторы, содержащие эпоксидные группы, являются агентами обрыва цепи, что вызывает понижение плотности поперечных сшивок. Высокие концентрации разбавителя используют для снижения вязкости, а низкие – для сохранения свойств отвержденной системы. Как правило, они одновременно с эластификацией полимерной матрицы понижают теплостойкость и температуру тепловой деформации. Такие разбавители используют для получения лаковых композиций, в производстве слоистых пластиков [11].

В зависимости от функциональных групп, содержащихся в модификаторе наряду с эпоксидными, полимерные материалы могут приобретать специфические свойства, что расширяет область их применения. Полифункциональные модификаторы, встраиваясь в трехмерную сетку полимера, приводят к повышению плотности поперечных связей за счет большого числа функциональных групп по сравнению с основным олигомером. Возможность использования в эпоксидных композициях глицидиловых эфиров позволяет регулировать их жизнеспособность, ускорять отверждение базового эпоксидного олигомера и направленно изменять его технологические свойства [12-13].

Пропиленкарбонат известен как активный полярный растворитель для многих полимеров. Модификация пропиленкарбонатом эпоксидных олигомеров приводит к интенсификации процесса отверждения, активно участвует в процессе структурообразования матрицы полимера [14].

Следует отметить, что для большинства модифицированных эпоксидных олигомеров характерно высокотемпературное отверждение. Главная причина этого заключается в нестабильности свойств во времени для полимеров низкотемпературного отверждения.

Из литературы известно использование низкомолекулярных фурановых соединений, вводимых состав композиций в качестве активных разбавителей эпоксидных олигомеров. Применение активных разбавителей позволяет значительно улучшить реологические характеристики эпоксидных олигомеров и, как следствие, их технологические свойства. Кроме этого они вносят определенный вклад в формирование структуры конечных продуктов [15].

Наибольшее применение из ряда фурановых производных в качестве активных разбавителей эпоксидных олигомеров получили фурфурол, фурфуроловый спирт, тетрагидрофуран, тетрагидрофуриловый спирт, фурфурольно-ацетоновые мономеры ФА, ФАМ и другие [16]. Разработаны композиции защитных покрытий строительных конструкций на основе эпоксидных и фурфурол-ацетоновых смол, имеющие высокие показатели химической стойкости к травильным растворам. Композиции работают в условиях одновременного действия нагрузки, повышенной температуры и кислотной агрессии [17].

В качестве отвердителей эпокси-фурановых систем используют, как правило, либо амины, либо комплексы BF_3 . В этом случае, вероятно, достигается участие фурановой компоненты в структурообразовании, о чем свидетельствуют возросшие по сравнению с эпоксидными композициями значения тепло-, хемо- стойкости и других показателей. Например, использование в эпоксиолигомерах разбавителя фурфурола или

фурфурилового спирта позволяет повысить химическую стойкость полимерных покрытий полов на их основе. Введение фурфуrolа в эпоксидные олигомеры и композиции повышает их теплостойкость до 570 К, термостабильность, стойкость к воздействию радиации и воды при низких температурах, обеспечивает устойчивость строительных конструкций в условиях Крайнего Севера. Разбавление фурфуrolом эпоксидного связующего в производстве стеклопластиков повышает технологические свойства, упрощает процесс получения стеклопластиков при одновременном повышении теплостойкости готовых изделий. Использование фурфурилового спирта в эпокси-фурановых олигомерах позволяет получать составы, отверждаемые при низких температурах, повысить тепло-, свето-, цвето-, био-, водостойкость, снизить усадочные деформации. Известно использование в качестве активных разбавителей смеси фурановых производных.

Следует отметить, что использование активных фурановых разбавителей с целью повышения тепло-, хемо-стойкости отвержденных композиций без заметного снижения прочности дает положительные результаты только в случае введения в их рецептуру того или иного состава в незначительных количествах.

Типичными представителями модифицированных эпоксидных олигомеров, полученных по типу разбавления, являются известные смолы марок ФАЭД, разработанных на базе Ферганского завода фурановых соединений. ФАЭДы представляют собой механическую смесь эпоксидиановых олигомеров и фурфуrolьно-ацетоновых мономеров ФА и ФАМ [18]. В 1970-1990-ые годы на основе этих олигомеров разработано большое количество композиций, обладающих такими положительными свойствами, как твердость, деформационная теплостойкость, хемостойкость, технологичность и относительная дешевизна, вследствие чего нашедших широкое применение в народном хозяйстве. Однако, следует отметить, что наряду с этим они характеризуются низкими прочностными

показателями, повышенной хрупкостью, то есть в них не удалось реализовать положительные свойства эпоксидных полимеров.

Анализ патентной и периодической информации за последние годы показывает, что очень мало разработок и исследований в области модификации эпоксидных композиций фурановыми соединениями. В Узбекистане это связано с реорганизацией и перепрофилированием Ферганского завода фурановых соединений и закрытием Ферганского отделения НИИПМ НПО «Пластмассы». В России до сих пор используются промышленно выпускаемые, так называемые смолы марок ФАЭД. Разработаны антикоррозионные полимерные композиции для защиты металлов и строительных конструкций на основе эпоксидианового олигомера и фурфурольно-ацетонового мономера ФАМ, а также разбавлением смолы ФАЭД-8 гидравлической жидкостью ГЖФК [19].

Фурановые и эпоксидные компоненты ФАЭДов под воздействием отвердителей претерпевают различные изменения. При использовании аминов, полиамидов, производных анилина и смеси аминов происходит формирование сетчатой структуры эпоксидных полимеров по известным механизмам [20]. Что же касается фурановой составляющей, то данные о ее отверждении аминами весьма противоречивы. По утверждению авторов [21] амины, в частности полиэтиленполиамины (ПЭПА), способны образовывать в смеси с мономером ФА сшитые структуры. Однако, все приведенные ими аргументы при рассмотрении механизма отверждения эпокси-фурановых олигомеров свидетельствует лишь об образовании фурано-аминных аддуктов, участвующих в дальнейших превращениях эпоксидной составляющей. Факт же участия таких аддуктов в отверждении фурановой составляющей весьма проблематичен. Об этом же свидетельствуют данные [22], согласно которым продукты взаимодействия мономера ФА с ПЭПА представляют собой термопластичные, аморфные вещества с малой молекулярной массой. Отвержденные же эпокси-фурановые полимеры, по данным автора, представляют собой

сравнительно редкую сетку эпоксидного полимера, заполненную твердым термопластичным продуктом (ФА-ПЭПА). Однако, следует отметить, показатель степени отверждения таких эпокси-фурановых полимеров имеет значение не менее 70% даже в случае, когда содержание фуранового компонента достигает 50%.

В целом использование аминных отвердителей не позволяет существенного повышения теплостойкости. Протекающие при этом химические процессы приводят к некоторому росту молекулярной массы фурановой компоненты, которые по достижению ею определенных значений могут играть роль пластификаторов, что, с одной стороны, дает снижение внутренних напряжений, а с другой – приводит к падению прочностных характеристик сшитых эпокси-фурановых полимеров.

Таблица 1.1.1.1. Физико-механические показатели полимеров на основе ЭО и разбавленных ЭФО

Наименование показателей	Полимеры* на основе	
	ЭО	ЭФО
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	<u>115</u> 130	<u>45-60</u> 21-28
Предел прочности при сжатии, МПа	<u>116</u> 120	<u>90-160</u> -
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	<u>8-12</u> 14-18	<u>3-7</u> 3-6
Адгезионная прочность, МПа	<u>20-25</u> 15-20	<u>17-22</u> 9-13
Теплостойкость по Вика, К	<u>361-363</u> 413-453	- 450-515

* - В числителе значения для композиций, отвержденных ПЭПА, в знаменателе для композиций, отвержденных малеиновым ангидридом.

В таблице 1.1.1.1 приведены физико-механические показатели отвержденных модифицированных полимеров, полученных разбавлением эпоксидиановых олигомеров низкомолекулярными фурановыми соединениями, в сравнении с эпоксидными полимерами. Как видно из таблицы, обладая в целом относительно высокой теплостойкостью эпокси-

фурановые полимеры на основе мономерных фурановых соединений характеризуются низкой механической прочностью, что существенно ограничивает область их применения. Причиной этого, по вероятности, является возникновение значительных усадочных деформаций, возникающих при отверждении мономерных соединений.

Таким образом, на основании вышеизложенного анализа литературных данных можно заключить, что при модификации высоковязких эпоксидных олигомеров низкомолекулярными фурановыми соединениями до настоящего времени не удалось реализовать комплекс высоких прочностных и теплофизических показателей из-за образования высоконапряженных сетчатых структур.

1.1.2. Модификация эпоксидных олигомеров олигомерными продуктами

Наиболее перспективным методом получения полимерных материалов различного назначения является введение в эпоксидные олигомеры реакционноспособных олигомеров, содержащих две и более функциональных групп. Замена низкомолекулярных соединений на олигомерные, в том числе включающие целевым образом введенные функциональные группы, представляет, на наш взгляд, одно из эффективных направлений улучшения свойств эпоксидных композиций.

Переход от мономерных соединений к реакционноспособным олигомерам влечет за собой реализацию целого ряда известных преимуществ, среди которых: возможность получения изделий методом химического формования; отверждение составов в мягких условиях с меньшей экзотермией и усадкой; уменьшение возможности образования низкомолекулярных продуктов при отверждении, нарушающих монолитность изделия; возможность получения сополимеров с любым соотношением и чередованием олигомеров и получения полимеров с заданным набором и чередованием функциональных фрагментов [23].

Анализ литературных данных показывает, что в этом направлении получены определенные результаты. Фенолформальдегидные олигомеры в основном используются в эпоксидных композициях высокотемпературного отверждения для повышения тепло-, термо- и водостойкости композиций, адгезионных свойств антикоррозийных покрытий [24]. Модификация олигомерами на основе фенолформальдегидных новолачных смол или ароматических аминоксодержащих веществ позволило получить эпоксидные композиции холодного отверждения, обладающие достаточной прочностью за счет высокой функциональности исходных олигомеров и густоты образующейся полимерной сетки [25].

Олигоэфирэпоксиды широко применяются для модификации густосетчатых полимеров, в том числе и эпоксидных. Одним из эффективных модификаторов являются реакционноспособные Лапроксиды. Добавление лапроксида Л-603 в эпоксидное связующее для стеклопластиков приводит к повышению прочности при изгибе [26]. Использование лапроксида Л-702 обеспечивает значительное увеличение деформативности эпоксидного полимера при сохранении высоких прочностных свойств [27]. Благодаря наличию эпоксидных групп, лапроксиды в процессе отверждения встраиваются в полимерную сетку, что исключает в дальнейшем их миграцию и выпотевание из материала и связанное с этим ухудшение свойств. Установлено структурирующее, а не пластифицирующее, действие олигоэфирэпоксидов. Для создания заливочных, герметизирующих и лакокрасочных материалов с ценными практическими свойствами разработаны химически активные модификаторы эпоксидиановых олигомеров на основе олигоэфиров бензойных кислот. Для придания эластичности материалам на основе эпоксидных олигомеров в их состав вводят гибкоцепные олигомеры с концевыми реакционноспособными группами. Так, олигоэпихлоргидрины и глицидилуретановые олигомеры придают эпоксидным полимерам высокие показатели эластичности, теплостойкости (210-220°C), адгезионной и ударной

прочности, что объясняется пластифицирующим действием модификаторов [28]. При введении эпоксиуретанового олигомера ПЭФ-3А жесткая полимерная матрица на основе основного эпоксидного олигомера эластифицируется за счет появления в пространственной структуре сетки гибких межузловых цепей [29].

Применение для модификации олигоэфирциклокарбонатов (лапролатов) позволило разработать клеевые материалы с повышенной прочностью склеивания алюминиевых сплавов и цветных металлов [30].

Для снижения вязкости и увеличения прочностных и адгезионных свойств и водостойкости полимербетонных смесей на основе эпоксиаминной композиции применяют олигоэфиракрилаты. Наибольший эффект пластификации наблюдается при использовании олигоэфиракрилата МГФ-9 [31].

Аллиловые олигомеры в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров повышают технологичность, адгезионные и когезионные характеристики конечных полимеров. Установлено взаимное существенное влияние эпоксидных и аллиловых групп на степень превращения [32].

Олигомерные органосилоксаны, содержащие активные гидроксильные группы, позволяют повысить на 20-25% прочность при изгибе и увеличить ударную вязкость. Введение кремнийорганического полиметилфенилсилоксана в эпоксидный олигомер получены герметики с высокими диэлектрическими свойствами для радиоэлектроники [33].

Большой интерес вызывают исследования модификации эпоксидных связующих введением в них низкомолекулярных каучуков [34]. Одним из основных достижений при этом является значительное повышение эффективной поверхностной энергии разрушения эпоксидных связующих, что очень важно для увеличения их ударной прочности. Достаточно хороший эффект эластификации достигается при создании ударопрочных эпоксидных композиций, содержащих эластомеры на

основе низкомолекулярных бутадиен-акрилонитрильных сополимеров с карбоксильными группами. Жидкие карбоксилатные бутадиеновые каучуки более эффективные модификаторы, обеспечивающие более высокий комплекс свойств [35]. Разработаны защитные антикоррозионные покрытия металлических и бетонных поверхностей на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и жидкого каучука марки ПДИ-3А с повышенными значениями водостойкости, хемостойкости, морозоустойчивости физико-механических свойств. Введение в состав эпоксикомпозиций каучука ПДИ-3АК позволяет повысить также долговечность покрытий полов за счет уменьшения внутренних напряжений [36]. В этом случае представляют собой аморфные гетерогенные структуры в виде каучукообразной матрицы с упорядоченно расположенными в ней жесткими микрообластями эпоксидного полимера очень малых размеров. Характерной особенностью таких сеток является высокая степень микрофазного разделения компонентов.

Таким образом, хорошо совместимые с эпоксидной смолой олигомерные каучуки оказывают эластифицирующее действие, а плохо совместимые выступают как структурные модификаторы или антипластификаторы.

Как известно, в зависимости от функциональных групп, содержащихся в модификаторе, наряду с эпоксидными, композиционные материалы могут приобретать специфические свойства, что значительно расширяет области их применения. В этом аспекте синтез реакционноспособных олигомеров на основе фурановых соединений имеет актуальное значение с целью их дальнейшего использования для модификации эпоксидных олигомеров.

Научное направление физико-химической модификации сетчатых полимеров на основе эпоксидных начиналось в работах проф. Воскресенского В.А. и его учеников, ныне акад. Соколовой Ю.А. и проф. Хозина В.Г.

Практическая направленность модификации сетчатых полимеров на основе жидких олигомеров вписывается в общую схему науки о материалах. Наибольшие научные успехи были достигнуты в области физико-химической модификации полимеров на основе эпоксидных и фурановых олигомеров [37].

В конце 70-х годов 20 века Маматовым Ю.М. был проведен достаточно обширный на тот период анализ литературного и патентного материала по фурановым олигомерам и созданным на их основе фурано-эпоксидным олигомерам [38].

Позднее были разработаны химостойкие клеевые композиции совмещением эпоксидиановой смолы и фурфуролацетоновой смолы на основе кубового остатка ректификации фурфурола. Для защиты и ремонта железобетонных конструкций известно использование совмещенного эпокси-фуранового олигомера на основе эпоксидианового олигомера и кубовых остатков фурфурольного производства и ацетона с добавлением жидкого бутадиен-нитрильного каучука [39].

Введение в состав эпоксидной композиции олигомерного аддукта на основе эпихлоргидрина и тетрагидрофурфурилового спирта приводит к повышению эластичности в 10-14 раз, диэлектрической прочности в 2-2,5 раза, теплостойкости в 1,5 раза [40].

Общие закономерности отверждения разбавленных фурановыми соединениями эпоксидных олигомеров (олигомер - мономерные системы), рассмотренные выше в разделе 1.1.1, аналогично наблюдаются и в случае эпокси-фурановых олигомеров (олигомер-олигомерные системы). Однако следует отметить, что некоторые эпокси-фурановые олигомеры, полученные на основе фурановых реакционноспособных полимеров, и многокомпонентные эпокси-фурановые олигомеры ведут себя иначе уже при совмещении. Наличие функциональных групп с высокой реакционной способностью при нагревании приводит к химическому взаимодействию и

исчерпыванию их. В зависимости от реакционной способности компонентов этот процесс идет быстрее или медленнее.

Замена низкомолекулярных фурановых соединений на олигомерные продукты позволяет добиться некоторого увеличения прочности модифицированных эпоксидных полимеров. Однако известные составы не обладают в полной мере достаточно высокими физико-механическими свойствами, какие следовало бы ожидать исходя из составляющих его компонентов. Все вышеперечисленные работы в основном имеют эмпирический характер, каждая разработка ставила задачей повышение значений ограниченного числа, а иногда, какого-то специфического для этого состава, показателей, что затрудняет его использовать для иных целей.

Анализ литературных данных позволил выявить причины недостаточной эффективности ранее проведенных исследований по модификации эпоксидных олигомеров фурановыми олигомерами. Следует отметить, что исследователи практически не ставили задачу обобщения накопленного опыта использования фурановых олигомеров и последующего систематизированного их подбора, позволяющего на основе информации о химическом строении, молекулярной массе, наличии определенных функциональных групп, функциональности и т.п. решать проблему создания полимерных композиций с комплексом свойств, присущих и эпоксидным, и фурановым полимерам.

Более поздние исследования 90-х годов прошлого века в этом направлении позволили показать перспективность ряда фурановых олигомеров на основе фурфуролового спирта, кубового остатка фурилового спирта и других [41]. В этих исследованиях разработка фурилового олигомера проводилась “под прицелом” выявления необходимого строения фуранового модификатора, то есть влияния определенных функциональных групп, и поиска его оптимальной молекулярной массы. Была выявлена корреляция между прочностными

показателями модифицированных эпоксидных полимеров и содержанием фуранового модификатора и его молекулярной массой. Авторами было показано снижение прочностных характеристик отвержденного продукта с увеличением содержания фуранового модификатора и с уменьшением его молекулярной массы. Также было установлено, что из-за значительного возрастания вязкости олигомеров, приводящего к снижению технологичности эпокси-фурановых олигомеров, увеличение молекулярной массы фуранового олигомера рекомендовано в пределах 500-600, что позволяет набирать до 80-90% уровня значений основных физико-механических показателей от максимально возможных значений для изученного ряда эпокси-фурановых олигомеров.

Константируя перспективность модификации эпоксидных олигомеров, представляется весьма эффективным переход к использованию от низкомолекулярных (мономерных) соединений к олигомерным фурановым модификаторам, с определением при этом необходимого уровня молекулярной массы и функциональности фурановых олигомеров с целью получения полимерных материалов с достаточно высокими прочностными показателями. Также следует подчеркнуть очевидную перспективность целенаправленного синтеза фурановых олигомеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы, и в первую очередь гидроксильные. Особую актуальность, очевидно, при этом будет иметь разработка ряда полифункциональных олигомерных продуктов на основе фурфурольно-ацетонового мономера ФА, входящего в состав промышленных ФАЭДов.

Итак, анализ литературных данных показал также значительную техническую ценность эпоксидных полимеров и композиций, полученных различной модификацией известных эпоксидных олигомеров как олигомерными, так и низкомолекулярными фурановыми соединениями.

1.1.3. Модификация эпоксидных олигомеров термопластами

Современной тенденцией при создании новых конструкционных полимерных материалов для авиации, автомобилестроения, электротехники, электроники и других отраслей промышленности является применение смесевых композиций на основе реактопластов, модифицированных термопластами: поликарбонатом, полиэтилентерефталатом, полиамидом, полистиролом, полисульфоном и т.п. Создание на основе таких смесей полимеров новых пластических материалов со специфическими характеристиками имеет принципиальное значение [42].

Анализ экспериментальных данных показал, что обеспечить стабильность свойств таких многокомпонентных систем в широком диапазоне температур составов можно:

- либо подбором совместимых полимеров, образующих однофазные смеси;
- либо созданием двухфазных или многофазных систем с равновесной фазовой структурой и составом;
- либо за счет образования взаимопроникающих структур, сеток химических связей, структур типа блок-сополимеров, препятствующих макрорасслоению даже в случае несовместимости компонентов.

При анализе работ, посвященных модификации эпоксидных олигомеров, традиционно выделяются два направления исследований:

1. смеси эпоксидных олигомеров с каучуками;
2. смеси эпоксидных олигомеров с термопластами.

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал по особенностям структурообразования в эпокси-каучуковых композициях.

Значительно менее изучены системы эпоксидный олигомер–термопласты. По результатам опубликованных в последние годы работ можно утверждать, что подход и характер в этих исследованиях такой же, как при изучении эпокси-каучуковых систем [43].

Для улучшения физико-механических свойств эпоксидных композиций используют различные модификаторы на основе линейных термостойких полимеров. Введение таких добавок позволяет увеличить температурный режим эксплуатации получаемых материалов и повысить сопротивляемость ударным нагрузкам [44].

Большой интерес вызывают термопластичные полисульфоны, так как отвержденные модифицированные ими эпоксидные композиции сочетают в себе высокие механические характеристики, стойкость к воздействию окислителей, хорошую гидролитическую и термическую стабильность [45-46]. Разработана эпоксидная клеевая композиция, в которой добавление модификатора полисульфона приводит к повышению прочности, термостойкости и жизнеспособности клея [47]. Широко используются эпоксидно-полисульфоновые клеевые композиции в авиационной технике [48].

Исследования, проведенные в работах [49-50], подтвердили преимущество введения термопластичных модификаторов (полиэфиримид, смесь полиэфиримид-поликарбонат) в эпоксидное связующее для снижения остаточных напряжений, повышения ударной и адгезионной прочности системы без снижения теплостойкости.

Модификация эпоксидных композиций полихлорвинилом, перхлорвинилом позволяет повысить хемо-, атмосферостойкость, адгезионные и прочностные свойства покрытий на их основе [51]. Термопластичный полихлорвинил, обеспечивая уменьшение остаточных напряжений в полимере, снижает вероятность распространения трещин, что приводит к увеличению прочности, износостойкости и ударной вязкости.

Экспериментально установлено, что введение кремнийорганического полимера (полиметилсилоксан ПМС-5000) в эпоксидное связующее приводит к повышению влаго-, хемо-, термостойкости на 30° и незначительному снижению адгезионной прочности. При этом происходит формирование

более регулярных сетчатых структур, снижается уровень остаточных напряжений, что приводит к повышению комплекса свойств как модифицированного связующего, так и стеклопластика на его основе [52].

Применение для модификации ароматических полиэфиркетонов значительно повышает адгезионные свойства эпоксидного связующего, а также позволяет получить материалы с высокими значениями термо-, тепло-, огне- и хемостойкости [53].

Проведенные в последние годы исследования показывают, что существенное улучшение физико-механических и теплофизических характеристик модифицированных полимеров в основном наблюдается при добавлении малых количеств модификаторов. Известно, что при введении в полимеры небольших количеств других полимеров или олигомеров наблюдается ряд аномальных явлений: резкое изменение реологических параметров, увеличение прочностных и деформационных показателей, а также заметное ускорение релаксационных процессов. По аналогии с металлами метод регулирования таким образом свойств полимеров получил название легирования, эффекта малых добавок или эффекта “усиления” [54].

В основном исследования в данном аспекте были проведены для термопластичных полимеров (полиэтилена, полипропилена, полиамида, поливинилхлорида и т.п.). В качестве легирующих добавок были предложены различные олигомеры, термоэластопласты и каучуки, преимущественно силиконовые.

Кулезнев В.Н. предполагает, что легирующий эффект объясняется возникновением особых критических систем, когда вводимое вещество находится на пределе растворимости в матрице полимера. Образование структуры, близкой к коллоидной, когда вторая фаза только начинает формироваться, обеспечивает указанный эффект.

Однако Акутин М.С. с сотрудниками на основании многочисленных исследований установили, что малые добавки играют роль регуляторов

структурообразования. Основные эффекты при легировании достигаются за счет конформационной упорядоченности макромолекул в проходных (дефектных) зонах полимера. То есть легирование полимеров предполагает направленное изменение надмолекулярной структуры путем введения небольших количеств легирующих веществ в аморфные прослойки. При этом полимер переходит в особое состояние, характеризующееся резким возрастанием деформационных показателей и изменением скорости релаксации в результате увеличения подвижности всей системы [55].

В результате исследований последних лет стало очевидным, что комплекс механических свойств термореактивных полимеров также зависит не только от химического строения и размера полимерных молекул, но и их надмолекулярной структуры [56]. Согласно современным представлениям [57], образование сетчатого полимера из олигомеров с самого начала происходит в микрогетерогенных условиях, что неизбежно приводит к микронеоднородности сетчатого полимера. Надмолекулярная структура последнего формируется одновременно с химической реакцией его образования, модификатор участвует в образовании структуры полимера. В результате локальные сгущения химической сетки перераспределяются и изменяются в зависимости от содержания модификатора в композиции. Модификатор, вероятно, распределяется в менее плотно сшитых участках фазы полимеры до некоторой критической концентрации, а затем выделяется в отдельную фазу. Следовательно, при содержании модифицирующих добавок больше оптимального, структурные параметры сетчатого полимера резко ухудшаются вследствие увеличения микрогетерогенности полимерной системы.

Известно существенное влияние малых добавок эластомеров и термопластов на свойства сетчатых эпоксидных полимеров, свидетельствующее о возможной успешной структурной модификации реактопластов с помощью каучуков и линейных полимеров [58-60]. Упрочнение эпоксидных полимеров в рассматриваемых случаях

обусловлено введением в их состав длинноцепных макромолекул, приводящих к изменению надмолекулярных структур конечных полимеров. При этом следует отметить, что использование высокомолекулярных соединений не позволяет реализовать увеличение всех прочностных показателей. Очевидно, не удастся получить модель, в которой полимерная матрица с относительно невысокой молекулярной массой усиливалась бы введением длинноцепных макромолекул, играющих при этом роль “армирующих” агентов. Для этого, вероятно, такой агент должен иметь линейную или близкую к ней структуру достаточно большой протяженности. Как известно, полимеры с большой молекулярной массой имеют, как правило, структуру в виде глобул, пачек и т.д. Поэтому для перевода таких макромолекул в линейное состояние необходим поиск соответствующих тэта-растворителей, одновременно являющихся активными по отношению к эпоксидным олигомерам.

Кроме того, высокомолекулярная добавка должна иметь определенную функциональность, поскольку оказывает еще и организующее влияние на процесс структурирования полимера. Поэтому на основании литературных данных, где малые высокомолекулярные добавки играют легирующую, “армирующую” или структурообразующую роли, диацетат целлюлозы, исходя из своей структуры, должен проявить, с нашей точки зрения, аналогичные воздействия на структуру и свойства эпокси-фурановых полимеров. Как известно, диацетат целлюлозы является термопластичным полимером и представляет собой продукт омыления триацетата целлюлозы. Наличие гидроксильных групп в его структуре предопределяет возможность использования его в качестве зародыша структурирования в эпоксидных системах. Присутствие ацетильных групп придает полимеру свойство гидрофобности [61]. Диацетат целлюлозы широко применяется в производстве ацетатного волокна, пленок и пластмасс. В последние годы ацетаты целлюлозы используются для изготовления фильтрационных мембран для пищевых, фармацевтических

и медицинских технологий [62]. В этих случаях к нему предъявляются достаточно жесткие требования, что вызвано особенностями процесса его переработки. Поэтому приходит значительное накопление некондиционного диацетата целлюлозы, что вызывает необходимость поиска его практического применения.

Следует отметить, что поскольку “армирующее” действие полимера обусловлено переводом его макромолекул в максимально развернутое состояние, возникает необходимость использования в качестве растворителя-модификатора эпоксидных олигомеров именно мономерных фурановых соединений, которые одновременно играли бы роль растворителя диацетата целлюлозы.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ I

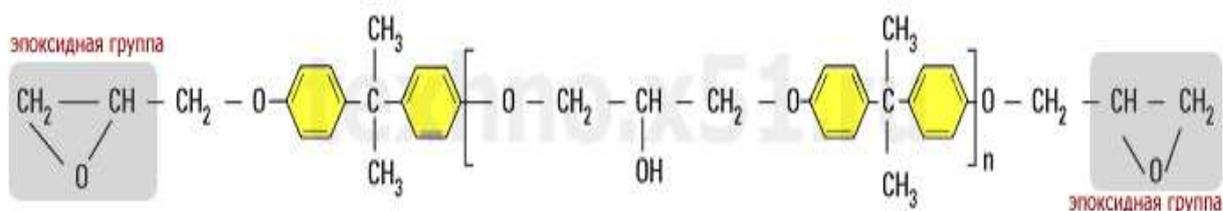
Таким образом, на основании проведенного литературного анализа было определено основное направление данной научной работы и ее конечная цель. Исходя из перспективности использования эпоксидных полимеров и композиций, нам представляется достаточно целесообразной модификация последних высокомолекулярными добавками для получения высокопрочных полимерных материалов. При этом особую актуальность приобретает разработка модификаторов на основе некондиционного диацетата целлюлозы, не нашедшего до сегодняшнего дня широкого практического применения и представляющего экологическую опасность. Следует подчеркнуть, что немаловажную ценность представляют исследования, направленные на выявление состава модификатора, оптимального содержания полимерной добавки в нем, а также механизма модификации эпоксиполимеров, имеющей целью придание им высоких физико-механических характеристик с последующей разработкой ряда полимерных материалов на их основе с достаточно высокими по сравнению с известными эксплуатационными свойствами.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика материалов

Эпоксидно-диановая смола ЭД – 20

Эпоксидиановые смолы представляют собой реакционноспособные олигомерные продукты на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана, содержащие в своей структуре не менее двух эпоксидных групп, имеют структурную формулу:



Таб. 2.1.1. Основные свойства эпоксидного олигомера ЭД-20

Наименование показателя	Значение
Массовая доля, %	
Эпоксидных групп	21,0
Гидроксильных групп, не более	1,7
Летучих веществ, не более	1,0
Динамическая вязкость, Па*с при 25°С	18,5
Плотность при 25°С, кг/м ³	1150
Средняя молекулярная масса	390 - 420

ЭД-20 – вязкая прозрачная жидкость светло-желтого цвета, хорошо растворимая в кетонах, толуоле, хлорированных углеводородах и других органических растворителях, не растворима в воде, бензине, ограниченно растворима в спирте.

Полиэтиленполиамин

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) применяются в качестве отвердителей эпоксидных смол, представляет собой смесь этиленовых полиаминов различной молекулярной массы, получаемых при аминировании дихлорэтана водным раствором аммиака.

Общая формула $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$, где $n=1:5$

ПЭПА – маслянистая жидкость со специфическим запахом аммиака, от светло-желтого до темно-бурого цвета, хорошо растворяется в воде, спиртах, бензоле, эфире. Гигроскопичен.

Таб. 2.1.2. Физико-химические показатели полиэтиленполиамина

Наименования показателя	Значение
Средняя молекулярная масса	190
Массовая доля общ.азота, %, не менее	28 - 34
Динамическая вязкость, Па*с при 25°С	0,9
Плотность при 25°С, кг/м ³	956 - 1010
Отверждающая способность, мин	90

Фурфурол

Фурфурол (ФФ) – простейший альдегид фуранового ряда; желтоватая маслянистая жидкость с запахом горького миндаля.

Формулы: эмпирическая $C_5H_4O_2$ и структурная:

Молекулярная масса	96,09	HC — CH	O
Плотность (20°С)	1158-1160 кг/м ³	HC	C — C
Температура кипения	152°С	O	H
Коэффициент преломления (20°С) 1,525.			

Свежеперегнаный фурфурол – бесцветная прозрачная маслянистая жидкость, плотностью 1159 кг/м³, температурой кипения 151,7°С. Хорошо растворяется в спирте, эфире, ацетоне. При хранении быстро темнеет.

Фурфурол получают гидролизом разбавленными минеральными кислотами ежегодно возобновляемого природного пентозансодержащего сырья (стебли хлопчатника, кукурузы, риса и т.п.).

Фурфуриловый спирт

Фурфуриловый спирт (ФФС) – прозрачная слабожелтая жидкость с характерным запахом. Формулы: эмпирическая $C_8H_8O_2$ и структурная:

Молекулярная масса	98,10	HC — CH
Плотность при 20°С	1130-1135 кг/м ³	HC C — CH ₂ OH
Температура кипения	170°С	O

Коэффициент преломления (20°С) 1,4860.

При воздействии света и воздуха фурфуриловый спирт окрашивается в темно-красные оттенки. В промышленности его получают из отходов растительного сырья (подсолнечника). Также фурфуриловый спирт можно получить гидрированием фурфурола. Фурфуриловый спирт полностью растворим в воде, смешивается в любых соотношениях со многими органическими растворителями, за исключением парафиновых углеводородов. Фуриловый спирт легко осмолается на воздухе и при перегонке.

Тетрагидрофурфуриловый спирт

Тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС) – это бесцветная или светло-желтая прозрачная жидкость. Формулы: эмпирическая C₅H₁₀O₂ и структурная:

Молекулярная масса	102,1	H ₂ C — CH ₂
Плотность при 20°С	1050-1060 кг/м ³	H ₂ C — CH — CH ₂ OH
Температура кипения	178°С,	O

Коэффициент преломления (20°С) 1,4502.

ТГФС получают каталитическим гидрированием фурфурола. Гигроскопичен, смешивается с водой и с большинством органических растворителей. ТГФС является растворителем для многих смол, лаков.

Мономер ФА

Мономер ФА – продукт конденсации ацетона и фурфурола при соотношении 1:1; густая жидкость коричневого цвета с характерным запахом фурфурола. Формулы: эмпирическая C₈H₈O₂ и структурная:

Сред.молекулярная масса	175	HC C — CH=CH—C—CH ₃
Плотность (20°С)	1090-1170 кг/м ³	O

Вязкость (20°С) не менее 15 с

Содержание свободного ФА 45%

Мономер ФА хорошо растворяется в ацетоне, спирте, бензоле, толуоле. Плохо растворяется в воде. Имеет высокую термостойкость (200 °С), высокая хемостойкость к действию кислот и щелочей.

Диацетат целлюлозы

Ацетаты целлюлозы или ацетилцеллюлоза – сложные уксуснокислые эфиры целлюлозы общей формулы $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x]_n$

Конечный продукт ацетилирования называется триацетат целлюлозы, продукт частичного омыления триацетилцеллюлозы – вторичным ацетатом или диацетатом целлюлозы (ДАЦ). Ацетаты целлюлозы получают из хлопковой или древесной целлюлозы.

ДАЦ представляет собой высокомолекулярное соединение со степенью полимеризации СП = 200-500. Устойчив к действию кислот, хорошо растворяется в ацетоне, хлорированных углеводородах (метиленхлорид, дихлорэтан, хлороформ).

В данной работе применяли некондиционный диацетат целлюлозы (НДАЦ), который по физико-химическим характеристикам не соответствовал требованиям стандарта в производстве ацетатных нитей на базе АО «Ферганаазот». НДАЦ имеет следующие характеристики:

Аморфные гранулы размером 2-3 мм белого или светло-желтого цвета.

Степень этерификации	240
Степень ацетилирования	55,4 %
Средняя молекулярная масса	78000
Удельная вязкость, не менее	0,36
Динамическая вязкость (23% раствор в ацетоне)	120 Па*с
Фильтруемость в пределах	1,8 г/см ² .

2.2. Методики синтеза, модификации и структурирования

Синтез фурфурилиденацетонформальдегидного олигомера

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, прямым холодильником и термометром, загружают 1 моль свежеперегнанного фурфурилиденацетона (ФА) и в зависимости от стехиометрического соотношения 1–3 моля формальдегида (ФД). Добавлением катализатора триэтиламина (ТЭА) доводят рН среды до 9,7–9,8. Далее колбу помещают в термостат ($70 \pm 2^\circ\text{C}$). По истечении 4 часов содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют добавлением 30% раствора малеинового ангидрида до значения рН = 6-7. После отстоя в течении 20-40 мин водный слой удаляют декантацией и 5-6 раз промывают дистиллированной водой. Удаление воды проводят вакуум-перегонкой при температуре $60-65^\circ\text{C}$ в течение 2 – 3ч.

Исходное сырье:

Фурфулиденацетон формула $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Получали вакуумной перегонкой промышленного мономера ФА. Сначала отгоняется вода, а затем при температуре $114-118^\circ\text{C}$ и давлении 10 мм рт.ст. собирается фурфулиденацетон, застывающий в желтую кристаллическую массу. Молекулярная масса – 138. Плотность (20°C) 1140 кг/м^3 .

Формалин (30% водный раствор) в пересчете на формальдегид.

Получение модификаторов на основе НДАЦ

Приготовление модификаторов осуществляется путем растворения некондиционного диацетата целлюлозы НДАЦ в фурановых растворителях: ФФС, ФФ, ТГФС.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обогревателем и термометром загружают расчетное количество фуранового растворителя, который предварительно фильтруется через фильтровальную бумагу. Включают обогрев и мешалку, доводят температуру до 60°C и начинают постепенно вводить (в течении 5 мин) расчетное количество НДАЦ. Затем поднимают температуру до 90°C и

перемешивают при этой температуре около 60 мин. По окончании перемешивания полученный модификатор должен быть гомогенной прозрачной системой.

Получение модифицированного эпоксидного связующего

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, загружают расчетное количество эпоксидной смолы ЭД–20 и полученного модификатора (ФАФО или растворы НДАЦ), перемешивают эту массу при температуре $25 \pm 10^\circ\text{C}$ в течении 10 мин. Затем включают обогрев, доводят температуру до 60°C и продолжают перемешивание массы в течении 60 мин до получения однородной системы. После этого охлаждают полученную массу до температуры $25 \pm 10^\circ\text{C}$.

После окончания совмещения смолы и модификатора проводят вакуумирование при комнатной температуре. Для этого систему подключают к вакуум-насосу в течение 20–30 мин. Вакуумирование проводят с целью удаления из связующего пузырьков воздуха, которые отрицательно влияют на физико-механические свойства композиции.

Структурирование модифицированной эпоксидной композиции

После приготовления связующего на основе ЭД–20 и полученных модификаторов в смесь вводят расчетное количество отвердителя ПЭПА. Смешение проводят при температуре $25 \pm 10^\circ\text{C}$ в течении 5 мин, после чего вакуумируют смесь в течении 10 мин.

Готовую композицию сразу же заливают в предварительно подготовленные металлические формы для получения образцов с целью дальнейших испытаний физико-механических свойств.

Отверждение эпоксидных полимерных композиций можно разделить на 2 стадии: 1 стадия: выдержка при температуре $25 \pm 10^\circ\text{C}$, время выдержки 20-24 часа; 2 стадия: термообработка при температуре $100 \pm 10^\circ\text{C}$, продолжительность 4–5 часов.

Охладить изделия до температуры $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Образцы готовы к эксплуатации через 24 часа после окончания термообработки.

2.3. Методы исследования

Метод определения вязкости

Вязкость определяется при помощи вискозиметра Гепплера [63]. Вискозиметр работает по принципу со «скользящим» шариком, скорость падения которого является мерой вязкости. Используя разные гири можно измерять напряжение сдвига. Для получения правильных результатов измерения необходима тщательная чистка стержня с шариком и измерительного резервуара перед его заполнением. Для постоянства температуры исследуемого материала с точностью $\pm 0,02^\circ$ измерительное устройство подключен к жидкостному термостату. Промежуток прохождения элемента вытеснения в измерительном резервуаре укладывается на индикаторе. При этом стрелка индикатора перемещается по циферблату, разделенному на мм промежутка прохождения. При замерах используется секундомер с делениями шкалы в 0,01 с. Так как выполняется серия измерений, то следует соблюдать определенный ритм. Оптимальным промежутком времени между двумя измерениями являются 40-60 с. Такой промежуток времени вызван принудительным образом возвратом шарика в исходное положение, временем на отсчет секундомера, на запись результата в протокол, на возврат секундомера на нуль и на его проверку температуры. После этих операций можно повторить измерение.

Динамическая вязкость и напряжение сдвига определяются по следующим формулам:

$$\eta = M \cdot t \cdot K;$$

$$P = M \cdot 0,0981 \text{ кПа} \cdot \text{см}^2 / \text{г}$$

M – сумма цифр, выбитых на гирях, используемых для данного измерения, г/см²;

K – постоянная для каждого резервуара, Па*см²/г;

t – время, сек.

Из отдельных измерений определять среднее арифметическое значение. Для каждого среднего значения вычисляется величина вязкости.

Определение гидроксильного числа

Метод ацетилирования [64]. Навеску олигомера, взвешанную на аналитических весах с точностью до 0,001 г, помещают в коническую колбу и наливают туда пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси. В случае навески 2,5-7 г добавляют дополнительно 5 мл чистого пиридина, устанавливают на колбу холодильник, помещают ее в термостат 95-100°C (ацетилирование). Время ацетилирования – 1 час. Колба должна быть погружена \approx на 2 см. По окончании ацетилирования в колбу добавляют через холодильник 10 мл дистиллированной воды и выдерживают в термостате при 95-100°C еще в течении 10 мин (гидролиз). Затем колбу охлаждают и добавляют через холодильник 10 мл этилового спирта, нейтрализованного по фенолфта-леину, а затем 20 мл толуола в качестве среды для тестирования. Титруют р-ром 0,5N раствором КОН по фенолфталеину до слабо-розовой окраски.

Параллельно приводят контрольный опыт с равным количеством ацетилирующей смеси. Параллельно проводить опыты с ФФС (2 колбы).

Ацетилирующая смесь: уксусный ангидрид : пиридин = 1 : 3

Реактивы, аппаратура и посуда: Холодильники, пипетка емкостью 5 мл, термостат 95-100°C, ангидрид уксусный свежеперегнанный при 136-140°C, пиридин высушенный и перегнанный над ВаО при 114-116°C, толуол, спирт этиловый, КОН 0,5 N раствор, фенолфталеин 1% спиртовой раствор, вода дистиллированная.

Обработка результатов: Содержание «ОН» группы (X_1) в %

$$X_1 = \frac{(V_k - V_p) * K * 0,85}{g}$$

V_k – количество 0,5 N раствора КОН, израсходованное при титровании при контрольном опыте

V_p – в рабочем опыте

K – коэффициент поправки, g – вес навески.

Метод оценки степени отверждения экстрагированием растворимой фракции

Определение содержания гель-фракций производится на экстракторе Сокслета [65]. Готовят патроны из фильтровальной бумаги, в которые помещают 3-5 г тонкоизмельченной отвержденной композиции ($\approx 100\text{мкм}$). В прибор заливается растворитель, в 1,5 раза превышающий объем экстракционной части. Аппарат соединяется с обратным холодильником, после чего растворитель кипятят на масляной или водяной бане в течении 12 часов. После экстрагирования патроны высушиваются до постоянной массы и по разности их массы до и после экстрагирования рассчитывается доля экстрагируемой фракции X_t по следующей формуле:

$$X_t = \frac{\Delta m \cdot 100}{m}$$

где Δm , m – масса экстрагированной фракции и композиции соответственно.

Степень отверждения на предельных стадиях определяется по формуле:

$$\alpha_t = 100 - X_t, \%$$

Массу экстрагированной фракции можно определять по массе остатка в колбе после отгонки растворителя и сушки до постоянной массы.

Определение теплостойкости по Вика

Метод [66] заключается в определении температуры, при которой наконечник прибора, имеющий цилиндрическую форму, вдавливаются в образец на глубину 1 мм под действием постоянной нагрузки. Для испытания применяются образцы толщиной не менее 3мм. Образцы, имеющие меньшую толщину, складываются в несколько слоев для достижения необходимой толщины, причем должна быть не тоньше 1,1мм.

Испытания проводят на приборе Вика. Прибор состоит из стержня с наконечником, нагружающего приспособления со сменным грузом и

указателем деформации. Нижняя часть наконечника отшлифована на плоскость, площадь которой составляет 1мм^2 . Плоскостью наконечник при испытании вдавливаются в образец на необходимую глубину.

Сменные грузы прибора обеспечивают общую нагрузку. Величина нагрузки зависит от испытываемого материала и определяется техническими требованиями. Прибор помещен в термостат, в котором обеспечивается постоянное повышение температуры со скоростью $50 \pm 5^\circ$ в час.

Образец устанавливают в приборе так, чтобы отшлифованная плоскость наконечника находилась в центре образца и соприкасалась с ним. После этого дают нагрузку на образец и включают обогрев прибора. Температура, при которой наконечник прибора вдавливаются в образец на глубину 1мм, является показателем теплостойкости материала по Вика.

Прибор снабжен звуковой сигнализацией (звонком), которая автоматически включается, как только наконечник вдавливаются в образец на заданную глубину, и записывающим устройством.

Испытания проводят на трех образцах и за результат принимают среднее арифметическое этих определений.

Определение прочности при статическом изгибе

Прочностью при статическом изгибе называется способность материала сопротивляться действию изгибающей нагрузки до предела, который разрушает образец. Испытания проводятся на приборе типа Динстат [67]. Прочность при статическом изгибе определяется на стандарт-ных образцах, изготовленных из испытываемого материала, длиной $15 \pm 1\text{мм}$, шириной $10 \pm 0,5\text{мм}$, толщиной 4,5мм. Перед испытанием образец замеряют по ширине и толщине в средней его части с толщиной до 0,01мм. В зависимости от материала образца на маятнике закрепляются грузы или проводят испытания без грузов. Наибольший изгибающий момент M , при котором произошло разрушение образца, отмечается по шкале прибора.

Подсчет результатов измерения производится по следующей формуле:

$$\delta_{\text{изм}} = \frac{6M}{b \cdot h^2} ; \text{ [МПа]}$$

где: M – изгибающий момент (кгс*см);

b – ширина образца (см);

h – толщина образца (см).

Метод испытания на сжатие

Метод основан на нагружении испытуемого образца сжимающей возрастающей нагрузкой при установленной скорости деформирования [68].

Образцы для испытания имеют форму прямоугольной призмы. Опорные плоскости образца перпендикулярны направлению приложения нагрузки при сжатии параллельны между собой в пределах 0,1% от высоты образца. Высота образца 10-40 мм, оптимально 30 мм. Испытания выполняют на испытательной машине, позволяющей осуществить испытания на сжатие.

Перед испытанием образцы кондиционируют не менее 16 часов при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Высоту, ширину и толщину образца измеряют с погрешностью не более 0,01мм не менее чем в трех местах. По минимальным значениям вычисляют поперечное сечение образца.

Скорость испытания (V) мм/мин вычисляют по формуле, в зависимости от высоты образца:

$$V = 0,03 * \frac{h}{t} ,$$

где h – высота образца, мм

t – постоянная, равная 1 мин.

Разрушающее напряжение при сжатии ($\delta_{\text{сж}}$) в МПа вычисляют по формуле :

$$\delta = \frac{F}{A_0} ,$$

где F – нагрузка, Н

A_0 – площадь минимального сечения образца, мм².

Результатом испытания принимают среднее арифметическое всех определений.

Методика определения адгезии

Адгезионная прочность композиции определяется при помощи стальных грибков, площадь которых в месте соприкосновения $A_0 = 4,9 \text{ мм}^2$ [69]. Для одного испытания используют два грибка. Поверхность грибков вместе соприкосновения очищают от ржавчины, затем обезжиривают ацетоном. На подготовленные поверхности тонким слоем наносят испытываемую композицию, после чего грибки аккуратно склеивают друг с другом и помещают под груз. Отверждение проводят сначала при температуре $25 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 17-19 часов, а затем в термошкафу при температуре $110 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 5 часов.

Испытание грибков производят на испытательной машине. Метод основан на растяжении испытуемых образцов (грибков) с установленной скоростью деформирования и определении разрушающего напряжения $\delta_{\text{отр}}$:

$$\delta_{\text{отр}} = \frac{F}{A_0}, \text{ МПа}$$

где F – нагрузка, при котором произошел отрыв грибков друг от друга,

A_0 – сечение грибков в месте соприкосновения, мм^2 .

Определение удельной ударной вязкости

Ударной вязкостью называется работа удара, необходимая для разрушения образца, отнесенная к единице площади его поперечного сечения. Ударная вязкость определяется на стандартных образцах, изготовленных из испытуемого материала, и выражается в кДж/м^2 .

Определение производится с помощью специального прибора типа Динстат [70]. Сущность метода состоит в определении ударной вязкости образца, т.е. величины работы, затраченной на разрушение образца, отнесенной к площади его поперечного сечения.

Образцы для испытаний применяют в форме брусков прямоугольного сечения длиной 15 ± 1 мм, шириной $10 \pm 0,5$ мм, толщиной от 1,5 до 4,5 мм.

Количество образцов, взятых для испытания от одной партии материала, должно быть не менее пяти. Испытания проводят при температуре 20 ± 2 °С. Перед испытанием измеряют ширину и толщину образца в средней части с точностью до 0,01 мм. Удар по образцу производят только 1 раз.

Работа удара, израсходованная на разрушение образца, отсчитывается по шкале прибора с точностью до 0,1 кгс*см.

Ударную вязкость образца (a_n) в кДж/м² высчитывают по формуле:

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h},$$

где: A_n – это работа, израсходованная на разрушение

b – ширина образца, см

h – толщина образца, см.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ II

1. В качестве основного объекта исследований был использован эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20.
2. В качестве модификаторов олигомера ЭД-20 применяли синтезированный ФАФ-олигомер и растворы некондиционного ДАЦ в фурановых растворителях.
3. В качестве отвердителя использован ПЭПА.
4. Исследования проведены с применением стандартных методов определения реологических, технологических, физико-механических и структурных свойств модифицированных эпоксидных полимеров.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

3. 1. МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

3.1.1. Исследование фурфурилиденацетонформальдегидных олигомеров

Как было отмечено выше, среди большого числа фурановых соединений фурфурилиденацетонформальдегидные олигомеры (ФАФО) представляют определенный практический интерес вследствие наличия в их составе реакционноспособных гидроксильных групп, а также возможности варьирования в широком интервале их физико-химических свойств в зависимости от соотношения исходных мономеров.

Свойства ФАФО и полимерных материалов на их основе были изучены в работах В.А.Винославского [71]. Однако предложенный автором способ получения ФАФ олигомеров в присутствии минерального катализатора едкого натра имеет существенные недостатки. Это связано со сложной технологией синтеза, приводящее к получению высоковязких (плавких) олигомеров, что значительно затрудняет их использование. С целью устранения недостатков и получения низковязких гидроксилсодержащих олигомеров позднее был предложен способ получения ФАФ олигомеров в присутствии органического катализатора - триэтиламина [72].

В данной работе для получения ФАФО использовали второй способ. Поликонденсацию монофурфурилиденацетона (МФА) с формальдегидом (ФД) проводили в присутствии катализатора триэтиламина при $\text{pH} = 9,8$ при температуре реакционной среды 343 К и оптимальной продолжительности синтеза 300 минут при различном соотношении исходных мономеров.

На основании экспериментальных исследований было выявлено, что в зависимости от молярного соотношения исходных мономеров основные

физико-химические свойства ФАФ олигомеров изменяются в широком интервале.

Анализ физико-химических показателей синтезированных ФАФО приводит к предположению, что данные олигомеры представляют собой сложную смесь свободного МФА, димерных и тримерных продуктов его конденсации с ФД. Возможно присутствие и продуктов конденсации с большей молекулярной массой, но в незначительных количествах. Следует подчеркнуть, что перед нами ставилась задача получения низковязких гидроксилсодержащих фурановых олигомеров. Проведение же глубокой поликонденсации приводит к образованию вязких олигомерных продуктов с незначительным содержанием ОН-групп, что нежелательно для последующего их применения в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров.

Таб.3.1.1.1. Основные физико-химические свойства ФАФО
(рН = 9,8, температура 343К и продолжительность 300 минут)

Свойства	Молярное соотношение МФА: ФД				
	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2	1 : 2,5	1 : 3
	ФАФО-11	ФАФО-11,5	ФАФО-12	ФАФО-12,5	ФАФО-13
Молекулярная масса, угл. ед.	240-250	320-330	350-370	390-410	420-440
Вязкость при 293 К, Па*с	0,8	2,5	6,0	18	23,5
Содержание ОН-групп, %	9,4	11,5	12,5	13,8	14,5
Содержание свободного МФА, %	34,1	26,5	18,0	13,3	8,6
Выход олигомера, %	82,6	86,5	88,1	89,6	91,5

Итак, в зависимости от соотношения исходных мономеров возможно получение ФАФ олигомеров с широким спектром свойств (табл. 3.1.1.1).

Таким образом, варьирование соотношением исходных мономеров позволяет получать гидроксилсодержащие фурфурилиденацетонформальдегидные олигомеры с различной функциональностью, вязкостью, молекулярной массой. Это дает возможность получать олигомеры с заданным комплексом физико-химических свойств с целью их дальнейшего использования в полимерных композициях.

3.1.2. Исследование условий совмещения эпоксидных и фурфурилиденацетонформальдегидных олигомеров

Как было указано в литературном обзоре, из фурановых соединений наибольшее применение для модификации эпоксидных олигомеров нашли мономеры ФА, ФАМ и ДИФА. Однако отсутствие в структуре этих соединений реакционноспособных функциональных групп, а также их низкая молекулярная масса не позволяли получать модифицированные эпокси-фурановые полимеры, совмещающие в себе положительные свойства отдельно взятых полимеров. В то же время модификация ЭО олигомерными соединениями, содержащими функциональные группы, приводит к существенному улучшению физико-механических показателей сетчатых полимеров. Поэтому нами были проведены исследования по совмещению ЭО с синтезированными нами ФАФО. Предстояло выяснить характер взаимодействия совмещаемых олигомеров, степень влияния ФАФО на физико-химические и физико-механические характеристики эпоксидных полимеров.

Для совмещения были использованы олигомеры, синтезированные при различном соотношении исходных мономеров: ФАФО-11, ФАФО-11,5 и ФАФО-12, как наиболее оптимальные по физико-химическим параметрам. Объектом модификации являлась эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20, как наиболее доступная, крупнотоннажная из промышленно выпускаемых эпоксидных олигомеров и обладающая комплексом ценных технических свойств. Совмещение проводили при различном соотношении

исходных компонентов ФАФО : ЭД от 10 : 90 до 90 : 10 массовых частей. Процесс совмещения осуществляли при различных температурах (293, 313, 333 и 353 К) в течение 30-300 минут.

Изучение механизма совмещения ЭО с ФАФО было проведено при изменении их массового соотношения. Визуальные наблюдения показали, что ФАФО с ЭО образуют гомогенные смеси, стабильные в течении длительного времени, независимо от соотношения компонентов, температуры и продолжительности совмещения. Однако, гомогенность является внешним признаком оценки совместимости олигомеров, не позволяющим судить о структуре системы. Известно, что одним из показателей структуры смеси является плотность. Экспериментально установлено, что плотность модифицированных ЭО изменяется пропорционально содержанию ФАФО, то есть является аддитивной величиной (рис.3.1.2.1 кривая 1). При смешении олигомеров аддитивность плотности означает сохранение свободного объема в смеси, что в свою очередь указывает на отсутствие каких-либо структурных изменений (разрыхления или уплотнения) системы. Количественная оценка зависимости свойств смесей олигомеров от их состава проводилась применительно к вязкости.

Изучение зависимости вязкости и молекулярной массы совмещенной системы [ЭД-20 + ФАФО-12] от соотношения компонентов показало, что и в данном случае сохраняется принцип аддитивности, поскольку зависимости представляет прямую линию (рис. 3.1.2.1 кривые 2 и 3). Это означает, что в рассматриваемой системе олигомеров отсутствует взаимодействие разнородных молекул при их совмещении. Аналогичное заключение можно сделать и на основании изучения изменения содержания функциональных групп в смеси от содержания исходных компонентов. С увеличением доли ФК в ЭФО происходит адекватное уменьшение содержания эпоксидных и соответственное увеличение содержания гидроксильных групп, значения которых отличаются от аддитивных в пределах ошибки эксперимента.

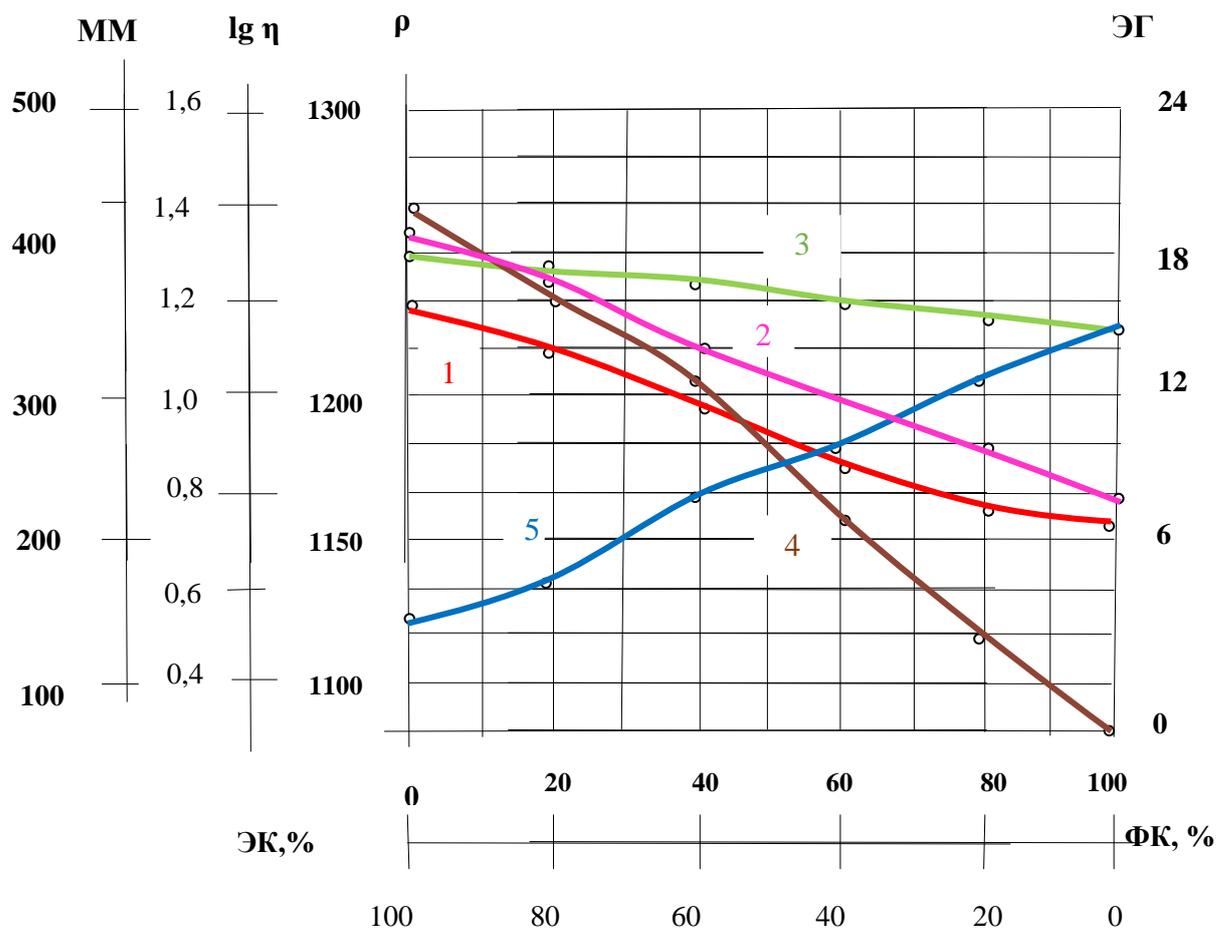


Рис. 3.1.2.1. Зависимость плотности (1), вязкости $\lg \eta$ при 293К (2), молекулярной массы (3), содержания эпоксидных (4) и гидроксильных (5) групп от соотношения ЭД-20 : ФАФО-12.

В таблице 3.1.2.1 представлены основные физико-химические показатели ЭО на основе ЭД-20 и ФАФО.

Таб.3.1.2.1. Основные физико-химические показатели*
модифицированного эпоксидного олигомера ЭД-20

Показатели	Соотношение компонентов ЭД: ФАФО, масс. ч.			
	80 : 20	60 : 40	40 : 60	20 : 80
Внешний вид	Подвижная вязкая жидкость от оранжевого до красно-коричневого цвета			
Плотность, кг/м ³	1206 / 1207	1187 / 1189	1168 / 1171	1149 / 1153
Динамическая вязкость, Па*с	16,2 / 16,5	12,3 / 12,9	8,5 / 9,4	4,6 / 5,8
Молекулярная масса, угл. ед.	350 / 365	325 / 355	300 / 344	276 / 331
Содержание эпоксидных групп, %	17,15 / 17, 15	12,86 / 12, 86	8,58 / 8,59	4,29 / 4,30
Содержание гидрокс-ильных групп, %	3,21 / 3,37	4,76 / 5,08	6,30 / 6,78	7,85 / 8,49
Время гелеобразования с ПЭПА 20 масс. ч. при 293 К, мин.	200 / 155	175 / 91	268 / 180	721 / 557
Растворимость в ацетоне	полная			

*В числителе значения при модификаторе ФАФО-11, в знаменателе – ФАФО-11,5.

Таким образом, совмещение эпоксидно-диановых олигомеров с разработанными фурфурилиденацетонформальдегидными олигомерами представляет собой физико-механический процесс, о чем свидетельствуют аддитивные изменения содержания реакционноспособных функциональных групп, плотности, вязкости и молекулярной массы в зависимости от соотношения исходных компонентов.

3.1.3. Изучение процесса структурирования и физико-механических свойств модифицированных эпоксидных полимеров

Как было отмечено в литературном обзоре, если модификация ЭО фурановыми соединениями не представляет большой сложности, то отверждение таких систем связано с определенными трудностями в подборе отвердителя и условий структурирования, определяющих переход в шитое состояние каждого составляющего двухкомпонентной системы одновременно. Известны несколько типов отвердителей, используемых для отверждения эпоксидных и фурановых олигомеров в отдельности [73-74]. Однако из всего многообразия отвердителей только аминные способны к переводу в шитое состояние смесей таких олигомеров и при комнатной и при повышенных температурах. Среди отвердителей аминного типа нами был выбран полиэтиленполиамин (ПЭПА), как один из наиболее распространенных и технологичных отвердителей на «холоду».

В значительной степени свойства совмещенных полимеров зависят от скорости отверждения отдельных компонентов ЭФО. При сближении скоростей структурирования компонентов ЭФО возможно получение полимеров с физико-механическими свойствами, превышающими аддитивные значения показателей.

Известно, что некоторые гидроксилсодержащие соединения оказывают заметное влияние на скорость взаимодействия эпоксидных групп с аминогруппами. Это позволяет предположить, что введение ФАФО с гидроксильными группами в эпоксиаминную систему ускоряет процесс ее отверждения. Следовательно, значительное содержание гидроксильных групп в ФАФО приводит к повышению скорости структурирования ЭО до определенного предела.

Проведенные исследования показали, что в одинаковых условиях не только скорость, но и полнота структурирования чистых ЭО значительно больше, чем ФАФО. Так за 10 суток (240 часов) содержание гель-фракций у отвержденного при температуре 298К ЭО составляет 80,2 % (ЭД-20),

тогда, как у отвержденных ФАФО всего 50,5 % (ФАФО-12). Аналогичная закономерность сохраняется и при отверждении олигомеров при высоких температурах.

Полученные данные подтверждают, что скорость структурирования ЭО значительно превышает скорость структурирования ФАФО при индивидуальном отверждении. Отсюда вытекает, что введение ФАФО в эпоксиаминную систему должно привести к снижению скорости ее структурирования. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что добавление ФАФО до определенного количества приводит к ускорению процесса и повышению полноты отверждения полимера. На рис. 3.1.3.1 представлены кинетические кривые отверждения совмещенных ЭФО в присутствии ПЭПА при различном соотношении ЭД-20: ФАФО-11,5, отвержденных при комнатной температуре.

На основании полученных результатов можно заключить, что введение в состав эпоксиаминных композиций реакционноспособных ФАФО в качестве модификатора до определенного предела приводит к существенному ускорению и углублению процесса структурирования, что должно отразиться на прочностных показателях конечных продуктов.

Было выявлено, что структурные характеристики отвержденного ЭО зависят как от содержания отвердителя, так и от режима отверждения. На рис.3.1.3.2 показано, что прочность при статическом изгибе, теплостойкость по Вика и содержание экстрагируемых веществ имеют оптимальные значения при соотношении ЭФО : ПЭПА=100 : 25.

Вышесказанное подтверждается также данными термогравиметрического метода анализа (ТГА) и водопоглощения, приведенными в таблице 3.1.3.1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее высокой термостабильностью характеризуются композиции с содержанием отвердителя 25 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭФО. В этом случае также наблюдается наименьшая потеря массы при 773 К (50 %). Данные ТГА и прочностные хорошо согласуются с полученными данными по

Содержание
гель-фракций,
%

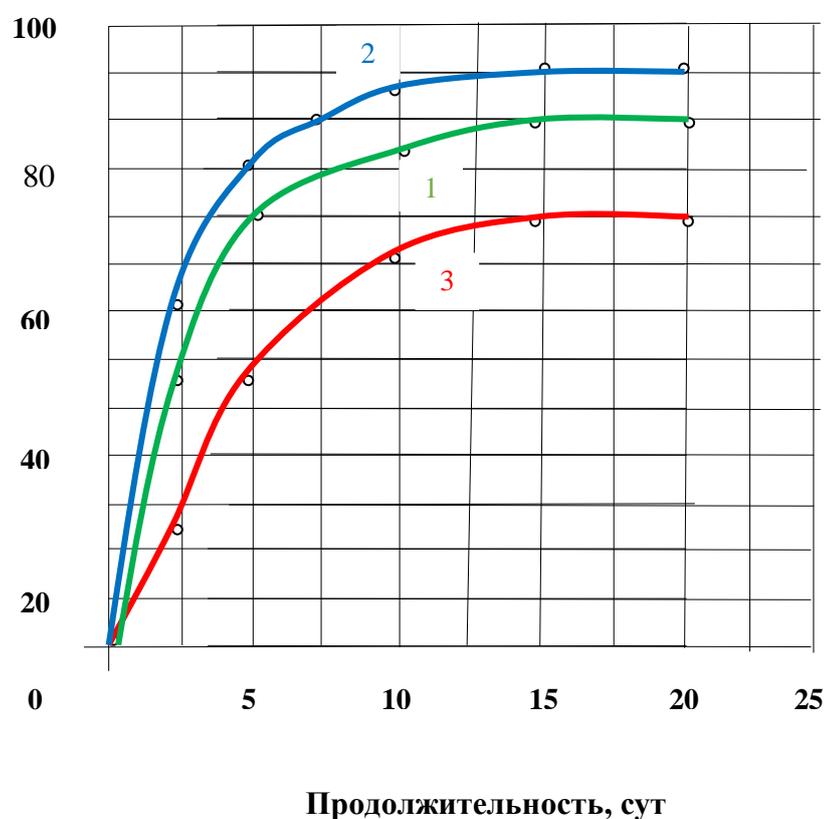


Рис. 3.1.3.1. Зависимость содержания гель-фракций совмещенных ЭФО, отвержденных ПЭПА (20масс.ч.) от продолжительности отверждения при температуре 298К и различном соотношении компонентов ЭД-20 : ФАФО-11,5: 1 – 80 : 20, 2 – 60 : 40 и 3 – 20 : 80.

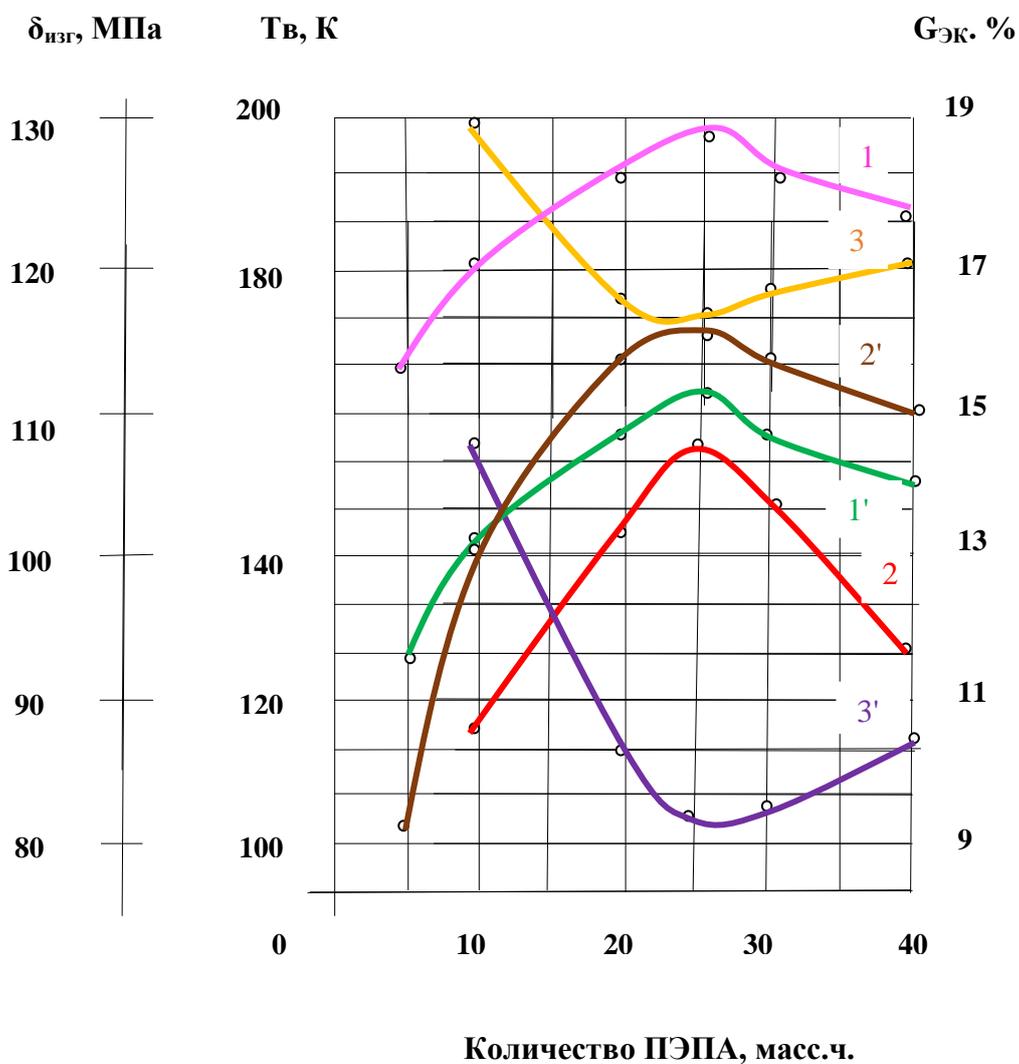


Рис. 3.1.3.2. Зависимость прочности при статическом изгибе (1, 1'), теплостойкости по Вика (2, 2') и содержания экстрагируемых (3, 3') ЭФО на основе ЭД-20 и ФАФО-11 (1, 2, 3), ФАФО-12 (1', 2', 3') от содержания ПЭПА (соотношение ЭК : ФК = 60 : 40, отверждение 383 К/ 300мин).

водопоглощению. Композиции с максимальной температурой начала деструкции и 10 %-ной потерей массы соответствует минимальное значение водопоглощения.

Таб.3.1.3.1. Структурные характеристики модифицированных эпоксидных полимеров на основе ЭД-20 и ФАФО –11,5.

Состав композиции, масс.ч.			Температура, К		Общая потеря при 773 К, %	Водопоглощение за 30 сут 298 К, %
ЭО	ФАФО	ПЭПА	Начала деструкции	Потери массы до 10 %		
55	45	10	573	585	80	0,82
55	45	20	578	598	73	0,76
55	45	25	583	603	60	0,70
55	45	30	573	595	64	0,72
55	45	40	523	553	81	0,85

Как известно, с повышением температуры ускоряются реакции взаимодействия ПЭПА как с ЭО, так и с ФО. Экспериментально было установлен оптимальный режим отверждения системы (ЭО-ФАФО-ПЭПА): суточная выдержка при комнатной температуре, затем термообработка при температуре 373-393 К.

На рис.3.1.3.3 и 3.1.3.4 представлены результаты исследования физико-механических показателей структурированных ЭФО в зависимости от содержания фуранового олигомера различной функциональности (реакционной способности). Из графических данных видно, что уровень прочностных показателей при различных соотношениях фуранового и эпоксидного компонентов изменяется по-разному. Анализ физико-механических свойств эпокси-фуранового полимера показывает, что с увеличением содержания ФО наблюдается существенное повышение показателей, характерных для фурановых полимеров: прочность при сжатии и деформационной теплостойкости; а также снижение адгезионной прочности - показателя, присущего эпоксидным полимерам. Наблюдаемые

закономерности изменения прочностных показателей эпокси-фурановых полимеров с увеличением содержания в них ФО хорошо согласуются с известными данными. При этом следует отметить, что для наиболее реакционноспособного олигомера ФАФО-12 вышеуказанные показатели выше. Очевидно, этот факт объясняется тем, что олигомеры с высоким содержанием реакционноспособных функциональных групп образуют наиболее плотно сшитую структуру [75].

Дальнейший анализ физико-механических свойств ЭФП показывает, что с изменением содержания ФО происходит экстремальное изменение прочности при статическом изгибе. Для данного показателя наблюдаются максимумы 121 МПа (ФАФО-11,5) и 113 МПа (ФАФО-12), в то время как для чистого ЭД-20 этот показатель равен 102 МПа. В данном случае с повышением функциональности ФАФО значения показателей снижаются. Вероятно, это можно объяснить тем, что с повышением плотности сшивки полимера возрастает его жесткость.

Исходя из необходимости создания состава с комплексом максимально возможных прочностных показателей с учетом характера кривых, приведенных на рис.3.1.3.3 и 3.1.3.4, очевидно, что оптимальное содержание ФО в эпокси- фурановой композиции, находится в пределах 35-45 % - ФАФО-11,5 и 30-40 % - ФАФО-12. Такое содержание ФО в составе совмещенных ЭФО обеспечивает достаточный уровень механической прочности и деформационной теплостойкости последних.

Изучение данных показало, что с ростом функциональности, то есть с введением в структуру ЭФО гидроксильных групп, уровень прочностных показателей существенно возрос. С повышением содержания гидроксильных групп в ФАФО наблюдается увеличение прочности при сжатии, адгезионной прочности и деформационной теплостойкости полимеров. Сопоставление полученных данных позволяет сделать заключение о существовании некоторых предельных значений функциональности ФК, то есть определенного предела насыщения его гидроксильными группами.

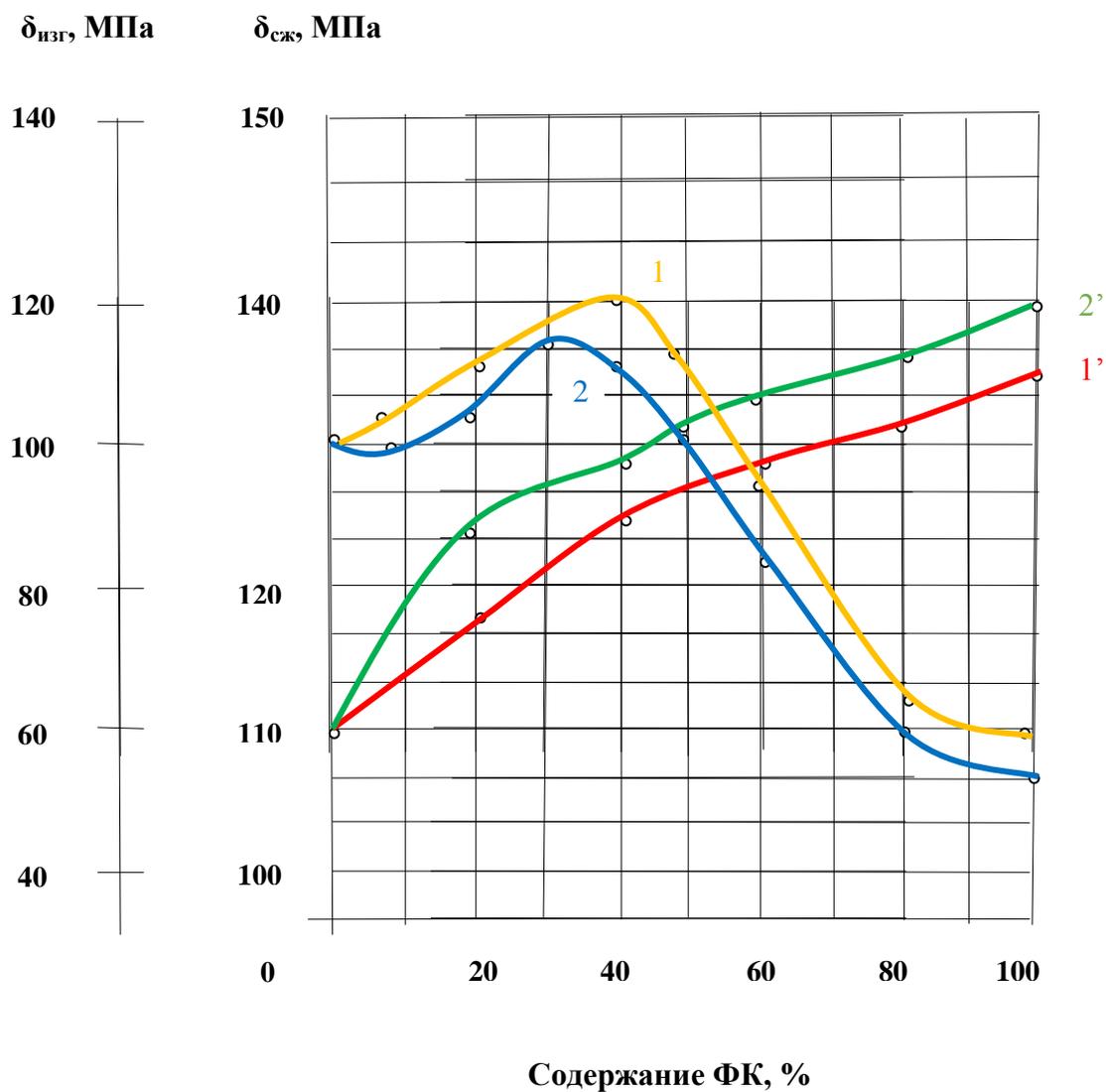


Рис. 3.1.3.3. Зависимость прочности при изгибе (1, 2) и сжатии (1', 2') ЭФО от содержания и типа фуранового компонента:
 1,1' - ФАФО-11,5; 2, 2' - ФАФО-12 (термообработка: 383К/300мин;
 ПЭПА 25 масс.ч.

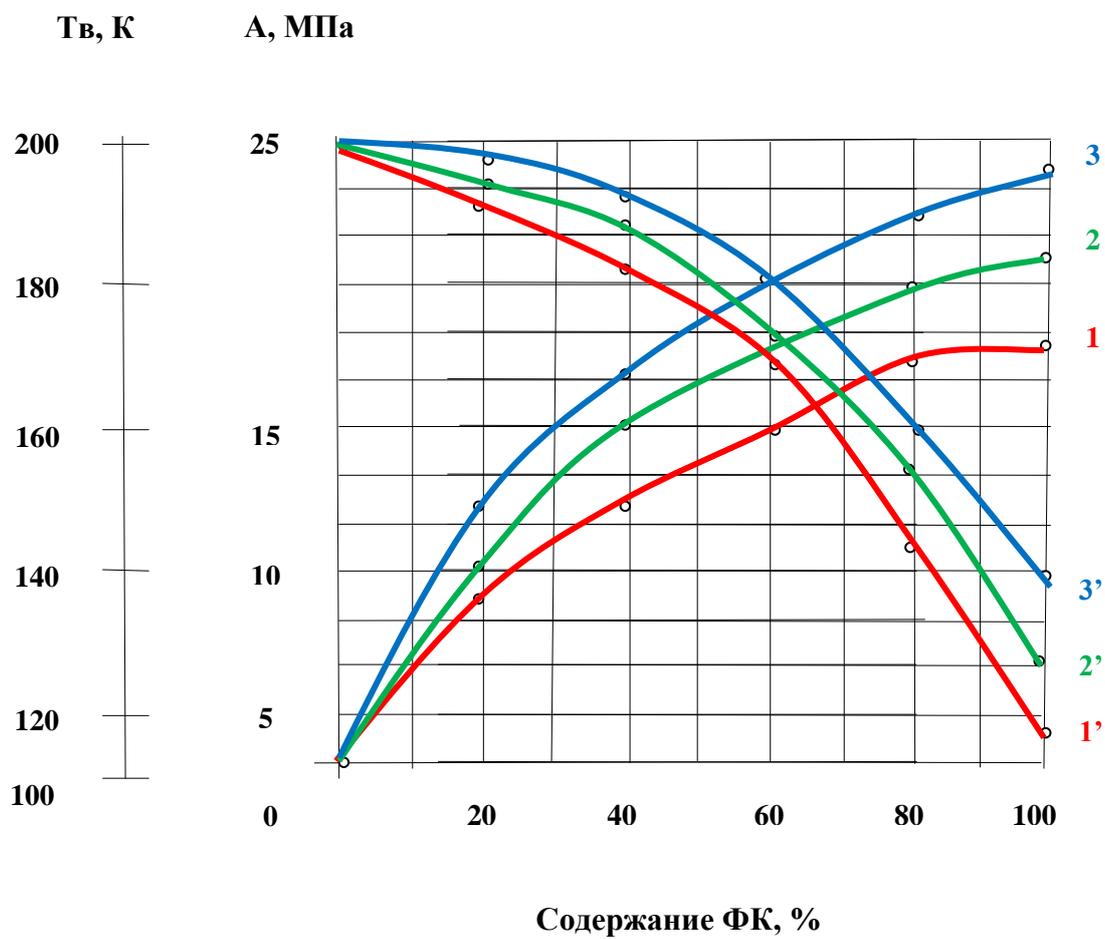


Рис. 3.1.3.4. Зависимость теплостойкости по Вика (1, 2,3), адгезионной прочности (1', 2',3') ЭФО от содержания и типа фуранового компонента : 1, 1' - ФАФО-11; 2, 2' - ФАФО-11,5 и 3, 3' - ФАФО-12 (термообработка 383К/300мин, ПЭПА 25 масс.ч.).

Вероятно, это можно объяснить тем, что с ростом функциональности фуранового олигомера существенно возрастает степень его структурирования и, как следствие, плотность сшивки эпокси-фуранового полимера. Известно, что увеличение плотности пространственной структуры оксидных полимеров за счет химических связей, то есть увеличения числа функциональных групп и, следовательно, степени структурирования, приводит к повышению жесткости системы, что в свою очередь вызывает повышение теплостойкости, твердости и понижение удельной ударной вязкости и прочности при изгибе [76]. Как видно, полученные экспериментальные данные зависимости прочностных показателей конечных полимеров от функциональности составляющих его олигомеров хорошо согласуются с литературными данными.

Сопоставительный анализ разработанных эпокси-фурановых составов с полимерами на основе промышленных ФАЭДов (таблица 3.1.3.2) показывает, что используя гидроксилсодержащие фурффурилиденацетон-формальдегидные олигомеры различной реакционной способности (функциональности) в качестве фуранового компонента нам удалось получить материалы, обладающие в целом достаточно высокими физико-механическими показателями. Так, для составов с 40 %-ным содержанием ФО предел прочности на изгиб возрастает на 85-115 %, предел прочности при сжатии на 31-42 %, удельная ударная вязкость на 18-42 %, адгезионная прочность на 49-65% и теплостойкость на 11-25%.

При этом наиболее существенно изменились показатели, характерные эпоксиполимерам (прочность на изгиб, адгезионная прочность). Степень структурирования разработанных составов по сравнению с промышленными также увеличивается на 9,8-13,4 % при 40 %-ном, на 10,5-14,5 % при 60%-ном и на 16,9-23,1 % при 70 %-ном содержании ФО. Повышение степени структурирования свидетельствует о более полном отверждении как оксидной, так и фурановой составляющих, что несомненно отразилось на повышении прочности композиций.

Таб. 3.1.3.2. Физико-механические показатели модифицированных эпоксидных полимеров на основе ЭД-20 и ФАФО-11

Показатели	Соотношение ФК : ЭК		
	40 : 60	60 : 40	70 : 30
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	129 / 45-60	120 / 35-45	85 / 35-37
Предел прочности при сжатии, МПа	118 / 90-100	120 / 110-120	122 / 140-160
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	7,1 / 5,0	6,9 / 4,0	5,1 / 3,5
Адгезионная прочность, МПа	20,9 / 14,0	16,2 / 12,0	14,0 / 10,0
Теплостойкость**, К	423 / 408	433 / 423	438 / 433
Содержание гель-фракций, %	90 / 82	84 / 76	76 / 65

* в числителе значения для композиций на основе ФАФО-11, в знаменателе – промышленных ФАЭДов.

** в числителе значения теплостойкости по Мартенсону, в знаменателе – по Вика.

Известно [77], что отвержденные ФАЭДы представляют собой систему из сравнительно редкой сетки эпоксиполимера, заполненной твердым термопластичным продуктом [ФА-ПЭПА], что обуславливает сравнительно низкие прочностные показатели. Введение же в структуру фуранового олигомера реакционноспособных функциональных групп, участвующих в реакции полимеробразования независимо от эпоксидных цепей, очевидно, приводит к формированию полимерной матрицы по типу взаимопроникающих сеток. Кроме того, повышение прочности разработанных эпокси-фурановых полимеров по сравнению с ФАЭДами объясняется присутствием олигомерного фуранового компонента, подверженного, как известно, меньшим усадочным процессам, чем мономерные продукты ФА и ФАМ.

Таким образом, использование в качестве модификатора эпоксидных

олигомеров фурфурилиденацетонформальдегидных олигомеров приводит к значительному повышению комплекса прочностных, теплофизических показателей. Это улучшение объясняется: во-первых, введением в состав эпоксидных олигомеров в качестве модификатора фуранового олигомерного продукта; во-вторых, наличием в структуре фуранового олигомера реакционноспособных гидроксильных групп, участвующих при отверждении аминами в образовании сетчатой матрицы.

3.2. МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НЕКОНДИЦИОННЫМ ДИАЦЕТАТОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

3.2.1. Исследование фурановых растворов некондиционного диацетата целлюлозы

Известно, что основная технологическая трудность утилизации некондиционных отходов производства различных волокон основана на их плохой растворимости и невозможности получения прядильных растворов с удовлетворительными характеристиками [78]. Как было отмечено в литературном обзоре, наше внимание привлекла возможность использования некондиционного диацетата целлюлозы (НДАЦ) в виде нетрадиционных растворов в низкомолекулярных фурановых растворителях с целью дальнейшего их использования в качестве модифицирующих добавок эпоксидных олигомеров.

Для растворения НДАЦ были апробированы низкомолекулярные фурановые соединения, которые нашли практическое применение как активные разбавители ЭО при получении совмещенных эпокси-фурановых олигомеров.

Предварительными исследованиями было выявлено, что НДАЦ хорошо растворяется в широко распространенных фурановых соединениях, таких как: фурфурол (ФФ), фурфуриловый (ФФС) и тетрагидрофурфуриловый (ТГФС) спирты. Исходя из этого в качестве фурановых растворителей нами и были использованы данные соединения.

Экспериментально было установлено, что растворы НДАЦ в фурановых растворителях представляют собой типичные структурированные жидкости, вязкость которых сильно зависит не только от концентрации растворов, но и от напряжения сдвига. Даже 1%-ные растворы НДАЦ в фурановых растворителях можно отнести к умеренно концентрированным растворам, а 15%-ные растворы - к сильно концентрированным, так как вязкость повышается приблизительно в 10^5 раз относительно вязкости чистого растворителя [79].

Кривые течения для 5 %-ных растворов НДАЦ в различных фурановых растворителях при напряжении сдвига $\tau = (10,0 - 29,4) \cdot 10^3$ Па ($\lg \tau = 1,0 - 4,5$) и температуре 293К представлены на рис.3.2.1.1. Независимо от вида растворителя они имеют практически прямолинейный начальный участок, соответствующий наибольшей ньютоновской вязкости в условиях максимально неразрушенной структуры. Экстраполяция зависимости к $\lg \tau = 1$ дает для растворов НДАЦ в ФФС $\lg \eta = 3,11$ (кривая 1), ФФ $\lg \eta = 3,20$ (кривая 2) и ТГФС $\lg \eta = 3,30$ (кривая 3). Отсюда видно, что растворы НДАЦ в данных фурановых растворителях характеризуются однопорядковыми значениями ньютоновской вязкости. При увеличении напряжения сдвига все исследованные растворы проявляют ярко выраженную аномалию вязкости. Этот процесс сопровождается резким уменьшением эффективной вязкости, что является результатом одновременно происходящих процессов разрушения структуры и ориентации макромолекул в потоке [80]. Анализ вида кривых течения показывает, что фурановые растворы НДАЦ независимо от растворителя характеризуются полными кривыми течения, что хорошо согласуется с известными литературными данными для жесткоцепных полимеров. Следует отметить, что растворы НДАЦ в ФФС имеют относительно пониженные значения эффективной вязкости, что, возможно, связано с изменением надмолекулярной структуры полимера. Известно [81], что для концентрированных растворов ацетатов целлюлозы основной вклад в

структуру надмолекулярных образований вносят межмолекулярные водородные связи. При растворении ацетаты целлюлозы образуют флуктуационную сетку, в которой размеры надмолекулярных образований определяются характером растворителя. Хороший с термодинамической точки зрения растворитель способен наиболее разрыхлить имеющиеся в полимере надмолекулярные структуры, что приводит к уменьшению плотности флуктуационной сетки. Плохой растворитель проникает только в наименее прочные структурные области полимера, а более прочные остаются неразрушенными. Следовательно, флуктуационная сетка раствора оказывается более плотной, что и приводит к повышенным значениям эффективной вязкости.

Таким образом, из вышеизложенного и анализа кривых течения растворов НДАЦ следует, что качество фуранового растворителя ухудшается в следующем ряду: ФФС - ФФ - ТГФС.

Из литературы [82] известно, что закономерности, наблюдаемые для концентрированных и разбавленных растворов жесткоцепных полимеров, прямо противоположны. В связи с этим представляло интерес определение качества фуранового растворителя с позиции сильно разбавленных растворов. С этой целью нами были определены характеристические вязкости и коэффициенты "К" и "а" в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для растворов чистого ДАЦ в ФФ, ФФС и ТГФС.

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка для раствора полимера в любом растворителе имеет следующий вид:

$$[\eta] = KM^a \quad (1)$$

$$\text{или } \lg[\eta] = \lg K + a \lg M, \quad (2)$$

которое связывает характеристическую вязкость $[\eta]$ с молекулярной массой M полимера [83].

$\lg \eta$ (η , Мпа*с)

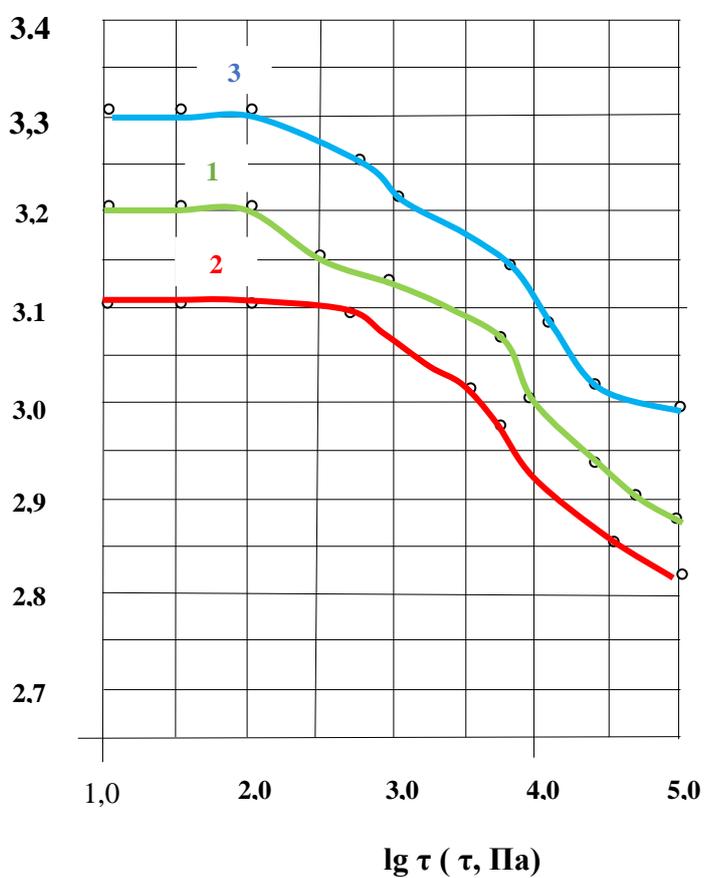


Рис. 3. 2. 1. 1. Кривые течения 5%-ных растворов НДАЦ (температура 293К, средняя молекулярная масса 79000) в : 1 – ФФ, 2 – ФФС, 3 – ТГФС.

Для определения характеристической вязкости использовали различные по молекулярной массе фракции переосажденного ДАЦ. Молекулярные массы серии узких фракций полимера были определены с помощью абсолютного метода светорассеяния. В таблице 3.2.1.1 представлены сравнительные конформационные характеристики ДАЦ в фурановых растворителях и ацетоне.

Из таблицы 3.2.1.1 видно, что экспериментальные данные для ДАЦ в фурановых растворителях подтверждают многочисленные исследования по влиянию природы растворителя на характеристическую вязкость растворов полимеров. Как известно, в термодинамически хороших растворителях характеристическая вязкость выше, чем в плохих. Это связано с разбуханием клубка макромолекулы и увеличением расстояния между концами цепи [84].

Как видно, показатели степени "а" в уравнениях превышают величину 0,5, что говорит о том, что все предложенные фурановые растворители с термодинамической точки зрения являются хорошими для ДАЦ. В ацетоне и ТГФС $a = 0,82$ и $0,81$ соответственно, что характерно для гибких макромолекул в хороших растворителях, то есть молекулярный клубок относительно развернут, обретая при этом определенную гибкость. В ФФ и ФФС $a = 1,14$ и $1,16$ соответственно, что характерно для жестких макромолекул (протекаемых клубков), то есть макромолекула полностью развернута. Повышенные значения коэффициентов "а" для ФФ и ФФС по сравнению с ТГФС объясняется, вероятно, более высокой активностью данных растворителей.

На основании вышеизложенного и данных таблицы 3.2.1.1 увеличение характеристической вязкости и коэффициента "а" в уравнении Марка-Куна-Хаувинка свидетельствует об улучшении качества растворителя в ряду: ТГФС - ФФ - ФФС.

Таб.3.2.1.1. Конформационные характеристики диацетата целлюлозы в различных растворителях

Молекулярная масса ДАЦ	Характеристическая вязкость			
	Ацетон	ФФ	ФФС	ТГФС
I. $7,9 \cdot 10^4$	1,66	2,72	3,75	1,82
II. $6,5 \cdot 10^4$	1,32	2,00	2,66	1,35
III. $5,8 \cdot 10^4$	1,19	1,95	2,37	1,29
IV. $4,4 \cdot 10^4$	1,03	1,42	1,89	1,05
V. $3,9 \cdot 10^4$	0,84	1,29	1,70	0,83
Коэффициенты				
К	$1,6 \cdot 10^4$	$0,12 \cdot 10^4$	$0,04 \cdot 10^4$	$2,28 \cdot 10^4$
а	0,82	1,14	1,16	0,81

Таким образом, реологические данные концентрированных растворов некондиционного диацетата целлюлозы и конформационные характеристики разбавленных растворов собственно диацетата целлюлозы в низкомолекулярных фурановых соединениях однозначно подтверждают, что все предложенные фурановые растворители являются термодинамически хорошими для диацетата целлюлозы и что в исследуемом ряду наилучшим растворителем является фурфуриловый спирт.

Поскольку макромолекулы ДАЦ в ФФС полностью распрямляются, то, вероятно, они будут влиять на эпоксидные полимеры как "армирующая" добавка. С этой точки зрения мы предполагали, что раствор НДАЦ в ФФС и является наилучшим исходным модификатором эпоксидных олигомеров, приводящим к образованию более упорядоченных и плотных структур.

Следует отметить, что при определении оптимальной концентрации растворов НДАЦ в фурановых соединениях были учтены следующие предпосылки:

1.- растворы не должны быть сильно структурированными системами, поскольку для модификации необходимо, чтобы макромолекулы ДАЦ были как можно более развернутыми;

2.- по реологическим параметрам они должны быть более низковязкими продуктами по сравнению с ЭО;

3.- они должны хорошо совмещаться с ЭО во всем диапазоне соотношений 0-100 %.

На основании многочисленных экспериментальных данных было выявлено, что всем вышеназванным требованиям отвечают 5%-ные растворы некондиционного диацетата целлюлозы в фурановых соединениях. Поэтому растворы данной концентрации и были предложены в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров.

3. 2. 2. Исследование процесса структурирования и физико-механических свойств модифицированных эпоксидных полимеров.

Как и в случае эпоксидных олигомеров с фурфурилиденацетон-формальдегидным модификатором процесс структурирования эпоксидных олигомеров, модифицированных 5%-ными растворами некондиционного диацетата целлюлозы в фурановых соединениях, изучали в присутствии отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА).

Введем обозначения модификаторов: растворы НДАЦ в фурфуроле НДАЦ-ФФ, в фурфуриловом спирте НДАЦ-ФФС и тетрагидрофурфуриловом спирте НДАЦ-ТГФС.

Изучение закономерностей структурирования было проведено косвенно: по степени отверждения и физико-механическим показателям конечных полимеров.

На рис.3.2.2.1 показаны кинетические кривые отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20 в присутствии модификаторов при холодном (рис.3.2.2.1а) и горячем (рис.3.2.2.1б) отверждениях ПЭПА. Для всех композиций соотношение ЭО и модификаторов 90:10 масс.ч., соотношение эпоксидного связующего и отвердителя 100:12 масс.ч.. Как видно из графиков присутствие модификаторов в эпоксидной системе приводит к изменению не только скорости структурирования ЭО в

начальный период отверждения, но и степени отверждения конечного полимера независимо от условий его отверждения. Сопоставление экспериментальных данных по содержанию гель-фракций у модифицированных и немодифицированной эпоксидных полимеров показывает, что в начальный период отверждения модификатор НДАЦ-ФФ замедляет, модификатор НДАЦ-ФФС ускоряет процесс структурирования ЭО. Модификатор НДАЦ-ТГФС ускоряет частично. Аналогичные закономерности наблюдаются и при горячем отверждении композиций.

Кроме того, результаты экспериментов показывают, что глубина (полнота) структурирования конечного продукта выше у немодифицированного ЭП независимо от условий отверждения. Так, у последней за 25 суток содержание гель-фракций составляет 87,1%, а у модифицированных композиций 80,4% (модификатор НДАЦ-ФФ), 82,0% (модификатор НДАЦ-ФФС) и 77,3% (модификатор НДАЦ-ТГФС) при холодном отверждении. Использование же высоких температур при отверждении приводит к углублению процесса структурирования: содержание гель-фракций после термообработки при температуре 393К в течение 5 часов повышается до 97,3%, 90,9%, 94,4% и 88,3% соответственно.

Уменьшение степени структурирования ЭП при введении модификаторов, по-видимому, происходит из-за того, что фурановые соединения хотя и участвуют в процессе образования сетчатой структуры полимера в силу своей химической активности, но в данных условиях (температура не выше 393 К) в недостаточной степени. Поэтому при экстрагировании сшитого полимера они в основном вымываются из системы. Кроме того, вероятно, и вымывание ДАЦ, поскольку он остается линейным полимером и не участвует в процессе структурирования. Однако содержание собственно НДАЦ в композиции настолько мало (0,5%), что оно практически не отражается на значениях степени структурирования.

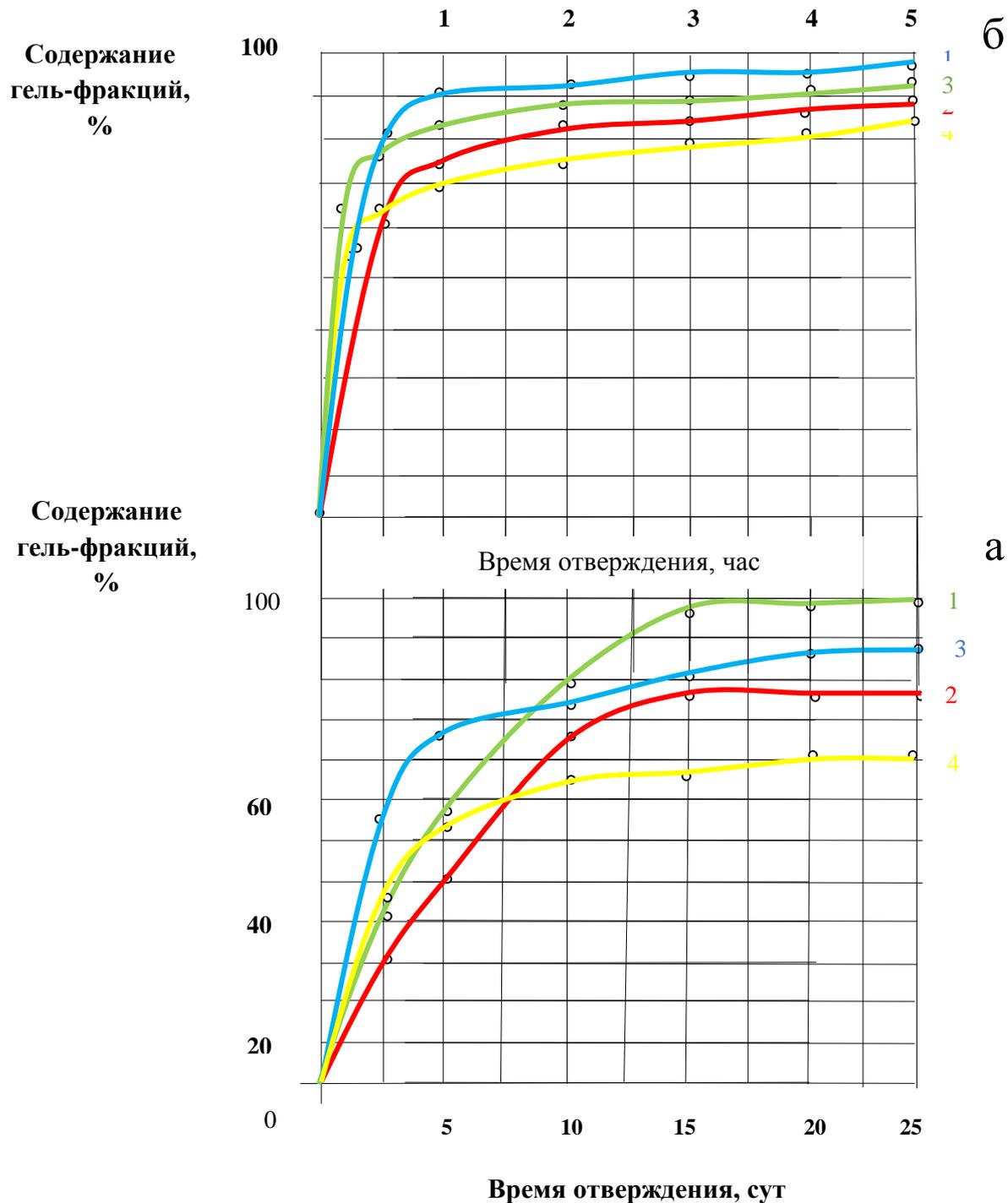


Рис. 3. 2. 2. 1. Зависимость содержания гедь-фракций немодифицированного (ЭД-20 : ПЭПА = 100:12) и модифицированного (ЭД-20:Модификатор:ПЭПА = 90:10:12) эпоксидного полимера от времени отверждения при температуре 293К (а) и 393К (б): 1 – без модификатора; 2 – модификатор ДАЦ-ФФ, 3 – модификатор ДАЦ-ФФС и 4 – модификатор ДАЦ-ТГФС

Анализ кинетических кривых отверждения немодифицированной и модифицированных ЭО приводит к заключению, что и скорость, и глубина структурирования модифицированных композиций определяется фурановым компонентом модификатора, поскольку применяемые модификаторы различаются только качеством растворителя по отношению к диацетату целлюлозы. В связи с этим для получения наиболее полной и корректной информации нами были проведены кинетические исследования процесса структурирования ЭО не только в присутствии модификаторов, но и фурановых соединений, входящих в их состав.

Таб.3.2.2.1. Содержание гель-фракций и константа скорости отверждения* эпоксидных полимеров.

Состав композиции, масс.ч.	Содержание гель- фракции, %	Константа скорости скорости отверждения, моль*мин
ЭО : ПЭПА = 100 : 12	97,3	$2,72 * 10^{-2}$
ЭО : НДАЦ–ФФ : ПЭПА = 90 : 10 : 12	90,9	$1,71 * 10^{-2}$
ЭО: ФФ: ПЭПА = 90: 10: 12	90,5	$1,70 * 10^{-2}$
ЭО : НДАЦ–ФФС: ПЭПА = 90 : 10 : 12	94,4	$2,18 * 10^{-2}$
ЭО : ФФС : ПЭПА = 90 : 10 : 12	94,0	$2,15 * 10^{-2}$
ЭО: НДАЦ–ТГФС: ПЭПА = 90 : 10 : 12	88,3	$1,62 * 10^{-2}$
ЭО : ТГФС : ПЭПА = 90 : 10 : 12	87,9	$1,60 * 10^{-2}$

* Режим отверждения: температура 393К, продолжительность 300мин.

В таблице 3.2.2.1 приведены кинетические данные отверждения чистой и модифицированных ЭО. Сопоставление данных подтверждает превалирующее влияние фуранового соединения на процесс структурирования модифицированного полимера.

Известно, что в присутствии основного катализатора отверждения ФФС и ФФ способны к реакциям олигомеризации, а при повышенных температурах и к реакциям структурирования, в то время как ТГФС только в присутствии кислот. Кроме того, ФФС при определенных условиях способен взаимодействовать с ЭО по гидроксильным группам. На основании этого можно предположить, что степень структурирования эпоксидных олигомеров, модифицированных НДАЦ-ФФ и НДАЦ-ФФС, при воздействии ПЭПА не должна понизиться.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что при модификации эпоксидных олигомеров некондиционным диацетатом целлюлозы решающее значение на стадии структурирования играет качество фуранового растворителя.

В литературном обзоре было рассмотрено аномальное влияние линейных полимеров и каучуков на физико-механические свойства эпоксидных полимеров именно в области их малых добавок. Этим и объясняется повышенный интерес исследователей к этой области концентраций как с научной, так и с практической точки зрения. В связи с этим нами было сделано предположение, что макромолекулы ДАЦ будут оказывать аналогичное действие на свойства эпоксидных полимеров.

Были проведены исследования прочностных показателей ЭП от содержания разработанных модификаторов в области их малых добавок. Из рис. 3.2.2.2 видно, что предел прочности при статическом изгибе имеет экстремальную зависимость с максимумом при 10%-ном содержании модификатора независимо от типа составляющего его растворителя. Дальнейшее увеличение содержания модификаторов до 15% приводит к плавному снижению показателя. Аналогичная экстремальная зависимость наблюдается и для удельной ударной вязкости в случае использования модификатора НДАЦ-ФФС (кривая 2') и модификатора НДАЦ-ТГФС (кривая 3'). В точке максимума ударная прочность возрастает на 53% и 35% соответственно. При использовании же модификатора НДАЦ-ТГФС

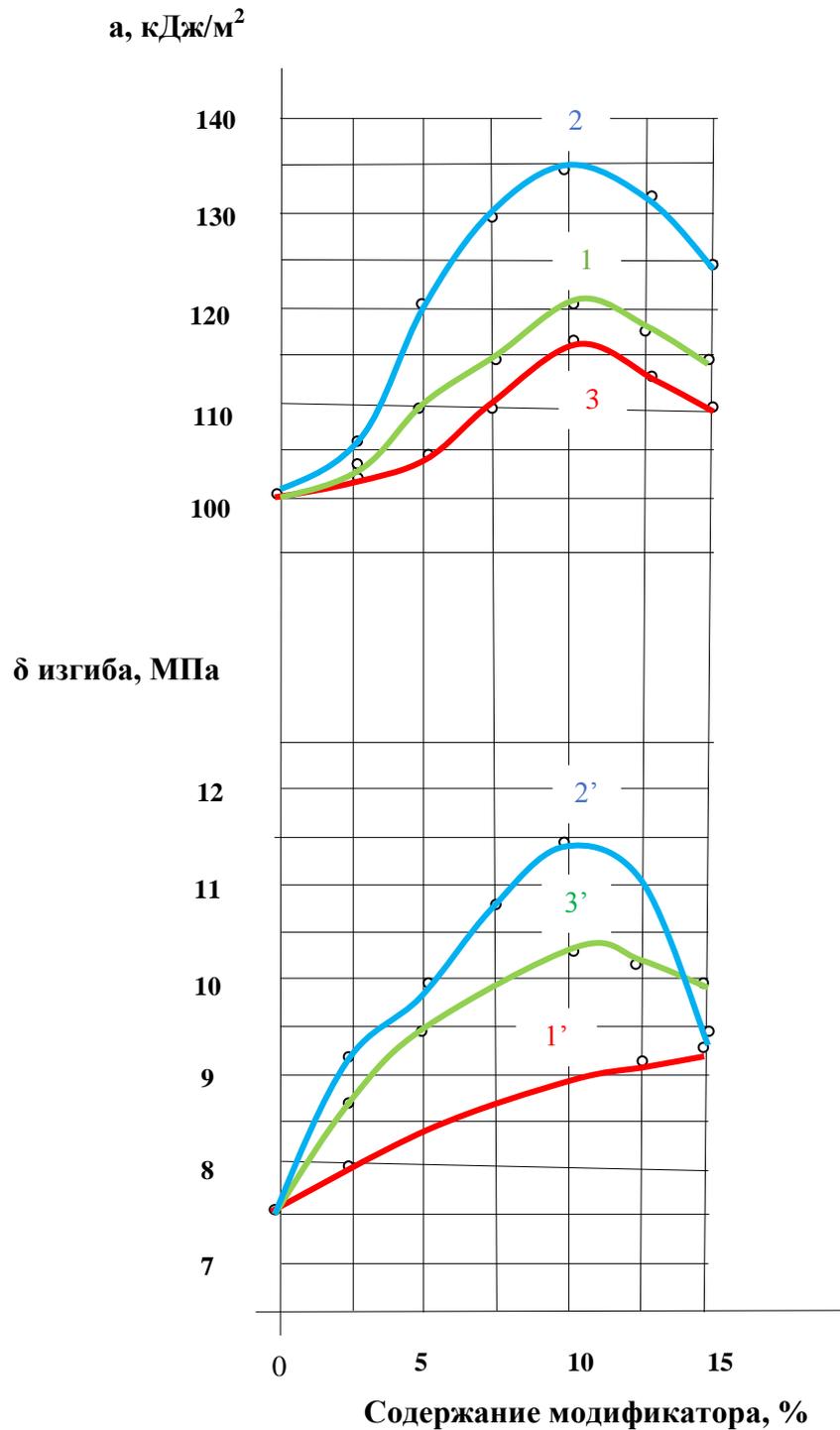


Рис. 3. 2. 2. 2. Зависимость прочности при статическом изгибе (кривые 1, 2, 3) и удельной ударной вязкости (кривые 1', 2', 3') модифицированных эпоксидных полимеров от содержания модификатора: 1, 1' - НДАЦ-ФФ; 2, 2' - НДАЦ-ФФС; 3, 3' - НДАЦ-ТГФС.

(кривая 1') ударная прочность монотонно повышается с увеличением его содержания на 21%. Очевидно, наличие максимумов прочности при статическом изгибе и удельной ударной вязкости обусловлено повышением подвижности элементов структуры эпоксидной матрицы.

Зависимости прочности при сжатии и адгезионной прочности (рис. 3.2.2.3) от содержания модификаторов несколько более сложные, чем для прочности при изгибе и ударной прочности. В этих случаях наблюдаются две экстремальные точки: минимумы при 5 %-ном содержании модификаторов и максимумы при 10 %-ном для прочности при сжатии и 12 %-ном содержании модификаторов для адгезии.

Таким образом, результаты проведенных исследований по изучению физико-механических показателей модифицированных эпоксидных полимеров показали, что максимальные их значения наблюдаются в области малых добавок модификаторов (10-12%), что соответствует области микродобавок полимера (содержание собственно ДАЦ составляет при этом 0,5-0,6%).

Сопоставительный анализ по влиянию модификатора на прочностные показатели ЭП (таблица 3.2.2.3) приводит к выводу, что наилучшим модифицирующим эффектом обладает модификатор НДАЦ-ФФС. Ему присущи максимальные значения прочностей при статическом изгибе, сжатии, удельной ударной вязкости и деформационной теплостойкости. Наименьший эффект повышения вышеперечисленных показателей имеет модификатор НДАЦ-ТГФС. Модификатор НДАЦ-ФФ приводит к значительному повышению адгезионной прочности и деформационной теплостойкости.

Полученные результаты физико-механических исследований, на наш взгляд, хорошо согласуются с конформационными характеристиками макромолекул ДАЦ в фурановых растворителях, рассмотренными в разделе 3.2.1 данной работы. Максимальное усиление прочности ЭП, модифицированных НДАЦ-ФФС и НДАЦ-ФФ, объясняется тем, что ФФС

$\Delta_{\text{сжатия}}, \text{МПа}$

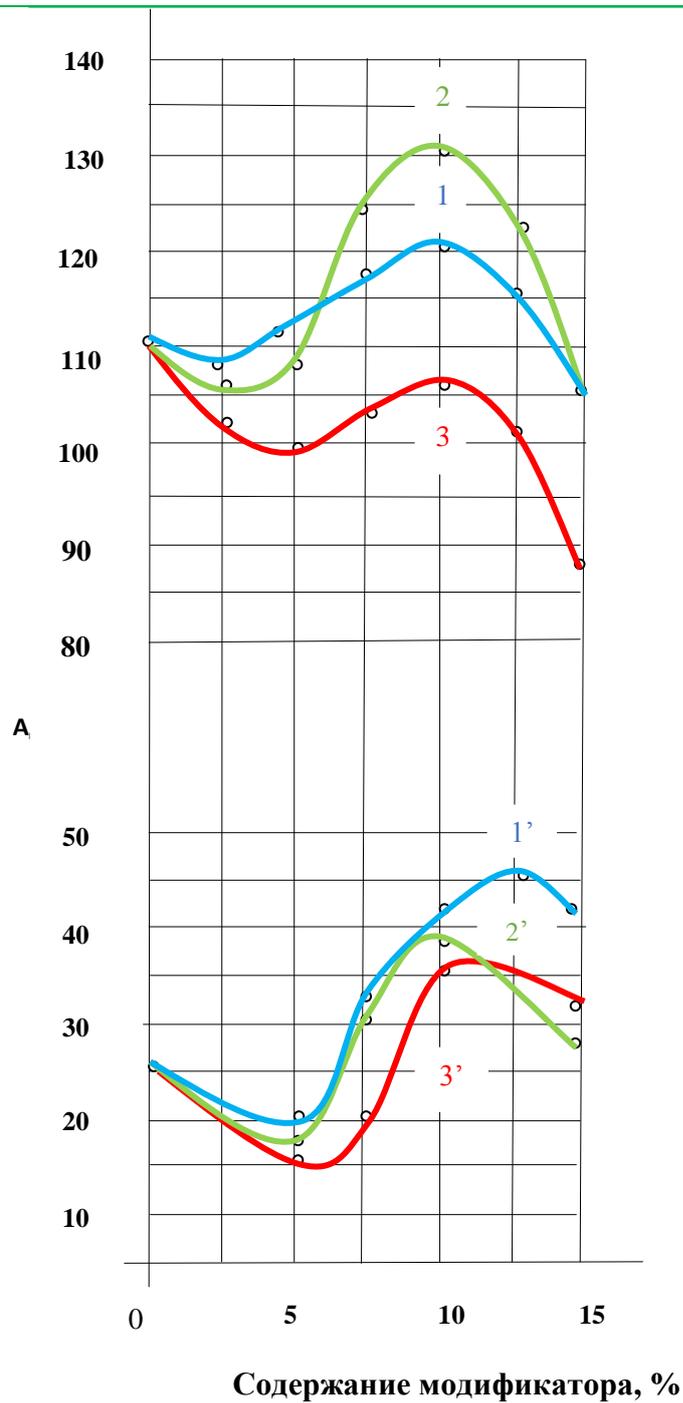


Рис. 3. 2. 2. 3. Зависимость адгезионной прочности (кривые 1, 2, 3) и прочности при сжатии (кривые 1', 2', 3') модифицированных эпоксидных полимеров от содержания модификатора:
1, 1' - НДАЦ-ФФ; 2, 2' - НДАЦ-ФФС; 3, 3' - НДАЦ-ТГФС.

и ФФ среди используемых растворителей являются наилучшими, в них макромолекулы жесткоцепного ДАЦ максимально развернуты до формы «протекаемых клубков». В ТГФС же макромолекулы ДАЦ только относительно развернуты.

Согласно представлениям ряда авторов [85-86] пространственный полимер состоит из связанных между собой глобул, представляющих собой гомогенные пространственно-сетчатые агрегаты, играющие роль элементов надмолекулярной структуры, образующейся в процессе структурирования полимеров. На основании этого можно предположить, что введение модификатора, являющегося раствором высокомолекулярного диацетата целлюлозы, приводит к усилению эпоксидной матрицы развернутыми макромолекулами полимера. Линейно ориентированная макромолекула ДАЦ играет как бы роль "армирующей" добавки.

Таб.3.2.2.3. Физико-механические показатели модифицированных ЭП*

Показатели	Модификаторы			
	ЭД - 20	НДАЦ-ФФ	НДАЦ-ФФС	НДАЦ-ТГФС
		ФФ	ФФС	ТГФС
Предел прочности при статич. изгибе, МПа	102	<u>121</u>	<u>135</u>	<u>118</u>
		115	125	116
Предел прочности при сжатии, МПа	110	<u>120</u>	<u>136</u>	<u>105</u>
		114	119	102
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	7,5	<u>9,1</u>	<u>11,5</u>	<u>10,2</u>
		6,3	8,8	7,6
Предел прочности при равномер. отрыве, сталь-сталь, Мпа	25	<u>45</u>	<u>37</u>	<u>35</u>
		34	20	23
Деформационная теплостойкость по Вика, К	373	<u>408</u>	<u>410</u>	<u>383</u>
		401	402	378
Содержание гель-фракций, %	97,3	<u>90,9</u>	<u>94,4</u>	<u>88,3</u>
		90,5	94,0	87,9

* Соотношение компонентов ЭД : Модификатор : ПЭПА = 90 : 10 : 12, режим термообработки: 393 К/300 минут.

В таблице 3.2.2.3 приведены данные по физико-механическим свойствам эпоксидного полимера, разбавленного фурановыми соединениями и модифицированного полимерными добавками. Сравнительный анализ экспериментальных данных показывает, что введение фурановых соединений хотя и приводит к повышению прочности, однако, не столь существенно, как модификаторы на их основе. Это позволяет предположить, что высокие прочностные показатели модифицированных эпоксидных полимеров обусловлены высокомолекулярной составляющей модификатора, а именно, диацетатом целлюлозы. По-видимому, введение ДАЦ сказывается на надмолекулярной структуре сетчатого полимера, снижая ее дефектность.

Нам представляется возможным объяснение полученных закономерностей с точки зрения двух равнозначных, не исключających друг друга, предположений.

Во-первых, микродобавки линейных макромолекул ДАЦ оказывают организующее влияние на процесс формирования сетчатой структуры ЭП, так как ДАЦ содержит значительное количество гидроксильных групп, способных катализировать процесс структурирования ЭО и перестроить ассоциативную структуру исходной олигомерной композиции. Это способствует формированию более регулярной и менее дефектной пространственной структуры. С увеличением же концентрации модификатора сверх нормы происходит неоптимальное формирование сетки и, как следствие, снижение прочностных показателей полимера.

Во-вторых, по мере формирования пространственной структуры эпоксиполимера на стадии гелеобразования линейные макромолекулы ДАЦ постепенно вытесняются за пределы растущих сетчатых образований, оказываясь в конечном счете после гелеобразования в дефектном межглобулярном пространстве. В области микродобавок ДАЦ распределяется равномерно на границе вторичных надмолекулярных структур (глобул, флоккул), играя при этом роль "связующего", скрепляющего

надмолекулярные образования в одно целое. Вероятно, происходит как бы дополнительное армирование эпоксидной матрицы линейными макромолекулами полимера, которое препятствует образованию и распространению дефектов (микротрещин). Совокупность всех этих факторов в итоге приводит к уменьшению свободного объема и, как следствие, к резкому улучшению физико-механических свойств ЭП.

Существенно, что данные предположения и выводы подтверждаются известными литературными данными. В частности, аналогичное действие на структуру и свойства ЭП оказывают полигидроксиэфир [87], а также кремнеорганические каучуки [88], которые рассматриваются с позиций легирующих добавок.

Следует отметить, что в отличие от пластификаторов легирующие добавки не растворяются в полимерной матрице и после формирования сетчатого полимера присутствуют в нем в виде гетерофазных включений. Именно гетерофазностью и определяются экстремальный характер рассмотренных выше закономерностей. Присутствие в эпоксидной матрице несовместимого линейного полимера свыше оптимума проявляются собственные свойства добавок, образуется более неоднородная структура конечного полимера, что и приводит к уменьшению прочности.

Итак, литературный анализ и полученные экспериментальные закономерности позволяют сделать заключение о том, что влияние модификаторов на основе некондиционного ДАЦ на свойства ЭП аналогично действию легирующих или "армирующих" добавок, то есть процесс модификации, происходит на надмолекулярном уровне. В связи с этим нам представляется важным изучение структурных характеристик модифицированных ЭП с целью окончательного выяснения механизма их модификации микродобавками некондиционного ДАЦ.

3.2.3. Исследование структурных характеристик эпоксидных полимеров, модифицированными полимерными добавками

На основании данных литературного обзора, проведенных исследований по структурированию и физико-механическим свойствам модифицированных эпоксиполимеров было сделано предположение, что в процессе модификации происходит изменение надмолекулярной структуры образующегося полимера. Для выяснения механизма упрочняющего действия модифицирующих добавок были проведены исследования закономерностей изменения основных параметров микроструктуры модифицированных ЭП при помощи методов водопоглощения, дифференциального термического анализа (ДТА).

В разделе 3.2.2 было выявлено различное влияние составляющих компонентов модификатора на прочностные показатели ЭП. Поэтому с целью выявления механизма модификации было исследовано влияние как модификаторов в целом, так и составляющих их фурановых растворителей на структуру эпоксидного полимера.

В таблице 3.2.3.1 приведены данные по водопоглощению модифицированных ЭП (режим отверждения оптимальный). Как видно из данных таблицы, присутствие мономерных фурановых соединений в эпоксидной системе приводит к незначительному снижению водопоглощения. Модификация же ЭП фурановыми растворами высокомолекулярного ДАЦ существенно снижает их сорбционную емкость к воде. Причем с повышением содержания модификаторов в композициях с 5 масс. ч. (содержание полимерной добавки 0,25%) до 10 масс.ч. (соответственно 0,5%) водопоглощение существенно снижается независимо от типа фуранового компонента. Дальнейшее добавление модификаторов в композицию, как и в случае прочностных характеристик, приводит к увеличению водопоглощения. Объяснение полученных результатов гидрофобными свойствами ДАЦ [89] и возможным образованием редких химических связей между ним и эпоксидной матрицей маловероятно.

Таб.3.2.3.1. Структурные характеристики модифицированных эпоксидиановых полимеров

Состав композиции, масс.ч	Водопоглощение за 30 сут при 293 К, %	Температура начала деструкции, К	Температура 10 %-ной потери массы, К
ЭД : ПЭПА = 100 : 12	1,02	513	573
ЭД : ФФ : ПЭПА = 95 : 5 : 12	0,98	-	-
ЭД : ФФ : ПЭПА = 90 : 10 : 12	0,96	573	613
ЭД : ФФС : ПЭПА = 95 : 5 : 12	0,95	-	-
ЭД : ФФС : ПЭПА = 90 : 10 : 12	0,93	579	618
ЭД : ТГФС : ПЭПА = 95 : 5 : 12	1,00	-	-
ЭД : ТГФС : ПЭПА = 90 : 10 : 12	0,96	512	553
ЭД :НДАЦ-ФФ :ПЭПА = 95 : 5 : 12	0,81	603	618
ЭД :НДАЦ-ФФ : ПЭПА = 90 : 10 : 12	0,74	613	643
ЭД:НДАЦ-ФФС:ПЭПА = 95 : 5 : 12	0,79	593	638
ЭД:НДАЦ-ФФС:ПЭПА = 90 : 10 : 12	0,73	623	663
ЭД:НДАЦ-ТГФС:ПЭПА = 95 : 5 : 12	0,83	523	563
ЭД:НДАЦ-ТГФС:ПЭПА = 90 : 10 : 12	0,78	543	573

Многочисленные исследования указывают, что ЭП, как и другие сетчатые, обладают глобулярной структурой. Для них имеет место образование микрообластей с разной плотностью сшивания по объему образца, то есть существование сильносшитых (глобулы) и слабосшитых (межгло-

булярное пространство) областей. Это свидетельствует в пользу микрогетерогенной структуры данных полимеров. Размер дырок существенно влияет на свойства полимеров в стеклообразном состоянии [90-91].

Снижение диффузионной проницаемости эпоксидных полимеров, модифицированных полимерными добавками объясняется, по-видимому, уменьшением дефектности их микроструктуры вследствие оптимального расположения высокомолекулярной фазы в эпоксидной матрице при определенном их соотношении, а именно, ЭО : Модификатор = 90 : 10.

Для повышения достоверности полученных данных нами была изучена термостабильность и термодеструкция модифицированных полимеров, в частности были определены температуры начала деструкции и 10 %-ной потери массы (таблица 3.2.3.1.)

Результаты проведенных исследований показывают, что модифицированные фурановыми растворами высокомолекулярного ДАЦ эпоксиполимеры при их содержании 10 масс.ч. обладают наименее дефектной структурой. Об этом свидетельствуют понижение водопоглощения, повышение термостабильности. Полученные данные хорошо согласуются с теплофизическими и прочностными показателями, рассмотренными ранее в разделе 3.2.2. Сопоставительный анализ данных таблицы 3.2.3.1 показывает, что наилучшими структурными характеристиками обладают ЭП, модифицированные НДАЦ-ФФС, которым также присущи и наилучшие прочностные характеристики.

Уменьшение дефектности структуры сетчатого полимера объясняется увеличением плотности сшивки, с одной стороны, и уменьшением доли свободного объема, с другой. Изменение же эффективного свободного объема густосетчатых полимеров, как известно, связано в основном о изменением надмолекулярной структуры полимера.

Таким образом, методом ДТА и водопоглощения установлено, что при введении малых добавок модификатора на основе НДАЦ образуется упорядоченная структура с более плотной упаковкой макромолекул.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что эффект упрочения модифицированного эпоксидного полимера обусловлен структурными изменениями на надмолекулярном уровне. Микродобавки диацетата целлюлозы, располагаясь в относительно неупорядоченных областях эпоксидного полимера, способствуют повышению структурной подвижности в полимере. Это, в свою очередь, обеспечивает формирование более однородной структуры ЭП, в которой отсутствуют или сведены к минимуму локальные микронапряжения, снижающие энергетическую неоднородность полимера и его стойкость к действию внешних нагрузок.

Предложенный метод модификации эпоксидного полимера с применением легирующей добавки позволяет создать на его основе полимерные материалы с ценным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик.

ВЫВОДЫ ГЛАВЫ III

1. Синтезированы низковязкие гидроксилсодержащие фурфуриден-ацетонформальдегидные олигомеры для модификации эпоксидиановых олигомеров.
2. Изучено совмещение эпоксидианового олигомера с синтезированными фурановыми олигомерными модификаторами. Совмещение олигомеров представляет собой физико-механический процесс, что подтверждают аддитивные изменения содержания реакционноспособных функциональных групп, плотности, вязкости и молекулярной массы в зависимости от соотношения исходных компонентов.
3. Выявлено оптимальное содержание фуранового модификатора в эпоксидных полимерах - 35-45 %.
4. Установлено влияние функциональности фуранового олигомера на процесс структурирования и прочностные показатели эпоксидиановых полимеров.
5. Исследован процесс растворения некондиционного диацетата целлюлозы в низкомолекулярных фурановых соединениях. Выявлено, что наиболее эффективным фурановым растворителем для диацетата целлюлозы является фурфуриловый спирт.
6. Предложен способ введения термопластов в структуру сетчатого полимера через общий растворитель. Фурановые растворы НДАЦ предложены в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров.
7. Установлено, что максимальные значения физико-механических показателей модифицированных эпоксидных полимеров наблюдаются в области малых добавок модификаторов (10-12%), что соответствует области микродобавок полимера (содержание собственно ДАЦ составляет при этом 0,5-0,6%).
8. Предложен механизм модификации эпоксидных полимеров – метод структурной модификации малыми добавками ДАЦ (легирование).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного литературного анализа было определено основное направление данной научной работы и ее конечная цель. Исходя из перспективности использования эпоксидных полимеров и композиций, нам представляется достаточно целесообразной модификация последних высокомолекулярными добавками для получения высокопрочных полимерных материалов. При этом особую актуальность приобретает разработка модификаторов на основе некондиционного диацетата целлюлозы, не нашедшего до сегодняшнего дня широкого практического применения и представляющего экологическую опасность. Следует подчеркнуть, что немаловажную ценность представляют исследования, направленные на выявление состава модификатора, оптимального содержания полимерной добавки в нем, а также механизма модификации эпоксиполимеров, имеющей целью придание им высоких физико-механических характеристик с последующей разработкой ряда полимерных материалов на их основе с достаточно высокими по сравнению с известными эксплуатационными свойствами.

В качестве основного объекта исследований был использован эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20. В качестве модификаторов олигомера ЭД-20 применяли синтезированный ФАФ-олигомер и растворы некондиционного ДАЦ в фурановых растворителях. В качестве отвердителя использован ПЭПА.

Исследования проведены с применением стандартных методов определения реологических, технологических, физико-механических и структурных свойств модифицированных эпоксидных полимеров.

Синтезированы низковязкие гидроксилсодержащие фурфурилиден-ацетонформальдегидные олигомеры для модификации эпоксидиановых олигомеров.

Изучено совмещение эпоксидианового олигомера с синтезиро-

ванными фурановыми олигомерными модификаторами. Совмещение олигомеров представляет собой физико-механический процесс, что подтверждают аддитивные изменения содержания реакционноспособных функциональных групп, плотности, вязкости и молекулярной массы в зависимости от соотношения исходных компонентов.

Выявлено оптимальное содержание фуранового модификатора в эпоксидных полимерах - 35-45 %.

Установлено влияние функциональности фуранового олигомера на процесс структурирования и прочностные показатели эпоксидиановых полимеров.

Исследован процесс растворения некондиционного диацетата целлюлозы в низкомолекулярных фурановых соединениях. Выявлено, что наиболее эффективным фурановым растворителем для диацетата целлюлозы является фурфуроловый спирт.

Предложен способ введения термопластов в структуру сетчатого полимера через общий растворитель. Фурановые растворы некондиционного диацетата целлюлозы предложены в качестве модификаторов эпоксидных олигомеров.

Установлено, что максимальные значения физико-механических показателей модифицированных эпоксидных полимеров наблюдаются в области малых добавок модификаторов (10-12%), что соответствует области микродобавок полимера (содержание собственно ДАЦ составляет при этом 0,5-0,6%).

Предложен механизм модификации эпоксидных полимеров – метод структурной модификации малыми добавками ДАЦ (легирование).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постановление Президента Республики Узбекистан от 29.08.2017г. № ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы».
2. Ли Х. Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам // Пер. с англ. под ред. Н.В.Александрова.- М.: Энергия, 1973.- 416с.
3. Чипизубов М.С., Белоусов А.М., Ленский М.А., Маркин В.Б. Разработка метода введения борполимерного модификатора в эпоксидное связующее // Ползуновский вестник, 2007, №3.- с.180-183.
4. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и композиции.-Киев: Наукова думка, 1990.- 200с.
5. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров // Фундаментальные исследования, 2008, №4. - с102-104 (<https://fundamental-research/ru>).
6. Мостовой А.С. Рецептурная модификация эпоксидных смол с использованием новых высокоэффективных пластификаторов // Современные наукоемкие технологии. - 2015, №7.-с.66-70 (<https://top-technologies/ru>).
7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров: монография.- Казань: Дом печати, 2004.- 446с.
8. Воронков А.Г., Ярцев В.П. Эпоксидные полимеррастворы и защита строительных изделий и конструкций: Учебное пособие.- Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2006.-92с.
9. Хозин В.Г. Полимеры в строительстве: границы реального применения, пути совершенствования // Строительные материалы, 2005, №11.- с.8-10.

10. Аскадский А.А., Попова М.Н. Структура и свойства полимерных строительных материалов: учебное пособие.- М.: МГСУ, 2013.- 203с.
11. Готлиб Е.М. Пластификация полярных каучуков, линейных и сетчатых полимеров: монография.- Казань: КГТУ, 2008.- 286с.
12. Керимов А.Х., Джафарова Э.С., Оруджова А.Т. Функционально замещенные эфиры 3-циклогексен-1-карбоновых кислот в качестве пластификатора-модификатора эпоксидных смол // Пласт.массы, 2011, №3.- с. 23-25.
13. Гладких С.Н., Вялов А.И. Конструкционные клеи с повышенной устойчивостью к деформациям // Клеи. Герметики. Технологии, 2011, №3.- с.9-12.
14. Лизунова Д.А., Савельев Д.И., Горбунова И.Ю., Осипчик В.С. Влияние пропиленкарбоната на процесс отверждения эпоксисодержащего связующего // Пласт.массы, 2013, №11.- с.47-52.
15. Фурано-эпоксидные смолы //Обзорная информация, серия: Гидролиз растительного сырья.- М, 1979.- вып.2.- 64с.
16. Бессонов И.В., Полежаев А.В., Кузнецова М.Н. и др. Реологический и термический анализ низковязких эпоксифурановых композиций// Клеи. Герметики. Технологии,2013, №4.- с.29-33.
17. Борков П.В. Защитные полимерные покрытия в условиях агрессивного воздействия травильных растворов. Автореферат дисс... к.т.н. Липецк: ЛГТУ, 2003.- 21с.
18. Маматов Ю.М., Варламов Г.Д. Фурано-эпоксидные смолы: Обзор.- М: ОНТИ Микробиопром, 1979. - 99с.
19. Патент РФ №2068426 С08L. Полимерная композиция. Патент РФ №2178431 С08L. Антикоррозионная полимерная композиция. Оpubл. 20.01.2002.
20. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты.- М.: Пейнт-медиа, 2006.- 199с.

21. Усольцев Б.Е. Свойства и технология получения полимербетонных композиций на основе фурано-эпоксидных связующих. А/реф дисс...к.т.н., М.: РХТУ, 2001.- 23с.

22. Мадалиев Ш.К. Разработка связующих для получения композиционных материалов на основе фурано-эпоксидных олигомеров. Дисс...к.т.н.- М.: НИИПМ, 1988.- 170с.

23. Мустафин В.Р., Шукурджиев М.С., Магруппов Ф.А. Модификация эпоксидных олигомеров соединениями фуранового ряда// Пласт.массы, 1996. №5- с.10-12.

24. Соколова Ю.А., Готлиб Е.М. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве. - М.: Стройиздат, 1990.- 176с.

25. Волков А.С., Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Композиции холодного отверждения, модифицированные эпоксиноволаком // Пласт. массы, 2010, №10.- с.48-52.

26. Туисов А.Г., Белоусов А.М., Быстрова О.В. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем Лапроксид 301Г и Лапроксид 603 // Пласт.массы, 2008, №6.- с.29-31.

27. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Семенова А.Д. Изучение влияния лапроксидов на физические свойства и деформационное поведение эпоксидно-диановых полимеров // Пласт.массы, 2011, №9.- с.29-32.

28. Билалов Я.М., Вольных Д.Н., Алиева С.Ф., Мамедов И.С., Байрамов В.В. Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 олигомерами эпихлоргидрина // Пласт.массы, 2011, №6.- с.28-33.

29. Мочалова Е.Н., Хасанов А.И., Дебердеев Р.Я., Гарипов Р.М. Исследование влияния термообработки на процессы образования трехмерной эпоксиаминной матрицы на основе олигомера ЭД-20 в

присутствие модификатора ПЭФ-3А // Вестник Казан. Технол. Ун-та, 2014.- с.228-230 (<https://cyberleninka.ru>).

30. Готлиб Е.М., Милославский Д.Г., Медведева К.А. Эпоксидные клеи, модифицированные циклокарбонатами // Вестник Казан. Технол. Ун-та, 2015, т.18, №21.- с.74-76. [https:// cyberleninka.ru](https://cyberleninka.ru)).

31. Главина Т.А., Лесничая В.А., Ефремова А.И. и др. Эластификация теплостойких эпоксидных матриц ди(мет)акрилсодержащими олигомерами // Пласт.массы, 2012, №10.- с.14-18.

32. Строганов В.В., Строганов И.В., Савоськин В.М. Эпоксиаллиловые полимеры: получение, структура, свойства // Клеи. Герметики. Технологии, 2012, №1.- с.2-5.

33. Петров С.В. Свойства эпоксидной смолы модифицированной поли-метилфенилсилоксаном //Modern directions of theoretical and applied researches, 2014. SWorld- 18-30 March 2014/- 5с. (<https://www.sworld.com.ua>).

34. Сытов В.А., Верстаков А.Е., Воронин А.Г., Сытов В.В. Современные синтетические клеи на основе эпоксикаучуковых композиций // Клеи. Герметики. Технологии, 2012, №9.- с.6-8.

35. Пыриков А.В., Лойко Д.П., Кочергин Ю.С. Модификация эпоксидных смол жидкими полисульфидными и карбоксилатными бутадиеновыми каучуками // Клеи. Герметики. Технологии, 2010, №1.- с.28-33.

36. Патент РФ №2208027 С09D. Эпоксидная композиция для защиты от коррозии. Оpubл. 10.07.2003.

37. Хозин В.Г. Преемственность в науке как фактор ее развития // Известия КГАСА, 2004, №1(2).- с.7-12.

38. Маматов Ю.М., Варламов Г.Д. Фурано-эпоксидные смолы: Обзор.- М: ОНТИ Микробиопром, 1979, - 99с.

39. Аширбекова С.Б. Композиционные материалы на основе кубовых остатков ректификации фурфурола. Автореферат дисс...к.т.н.- М: МГСУ, 1994.- 19с.
40. Керимов А.Х., Салахов М.С., Джафарова Э.С., Оруджева А.Т. Синтез активных разбавителей эпоксидиановой композиции путем ионной теломеризации эпихлоргидрина с тетрагидрофурфуриловым спиртом // Пласт.массы, 2011, №5.- с.27-29.
41. Мустафин В.Р., Шукурджиев М.С., Магруппов Ф.А. Модификация эпоксидных олигомеров соединениями фуранового ряда// Пласт.массы, 1996, №5. -с.10-12.
42. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров: конспект лекций.- СПб: Научн.основы и технологии, 2013.- 216с.
43. Шапагин А.В. Структурообразование в системах эпоксидные олигомеры – термопласты. Дисс...к.х.н.- М.: ИФХ РАН, 2004.- 164с.
44. Шустов М.В. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами. Автореферат дисс...к.т.н.- М.: РХТУ, 2005.- 23с.
45. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Особенности поведения эпоксидных связующих, модифицированных термопластом // Пласт.массы, 2003, №12.- с.38-41.
46. Коложвари Е.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Горбаткина Ю.А. Улучшение свойств эпоксиаминного связующего путем модифицирования термопластами // Успехи в химии и химической технологии. Том XXI.- 2007, №5.- с.64-68.
47. Патент РФ №2495898 С09J. Клеевая эпоксидная композиция. Оpubл. 20.10.2013.
48. Каблов Е.Н., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петров А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии, 2017, №3.- с.7-12.

49. Коротеев В.А., Сопотов Р.И., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Бабина К.С. Регулирование свойств эпоксиаминной клеевой композиции при введении модификаторов различного строения // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVI.- 2012, №3.- с.128-131.

50. Колышкин В.А., Тузова С.В., Коротеев В.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Изучение влияния условий отверждения на свойства клеев на основе эпоксидных олигомеров // Пласт.массы, 2013, №10.- с.24-26.

51. Патент РФ №2233299 C09D. Эпоксидно-перхлорвиниловая композиция для покрытий. Оpubл. 10.10.2003. Патент РФ №2268276 C08L. Абразивостойкий композиционный материал. Оpubл. 20.01.2006.

52. Ястребинская А.В. Модифицированный конструкционный стекло-пластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий. Дисс...к.т.н.- Белгород: БелГТУ, 2004.- 152с.

53. Волков А.С., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Влияние полиарилен-эфиркетонов различного химического строения на адгезионные свойства эпоксидного связующего // ВМС, 2007, том 49, №5, серия А.- с.851-858.

54. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. Структура и свойства.- М.: Химия, 1980.- 304с.

55. Акутин М.С. и др. Материалы повышенной прочности на основе поли-олефинов и полиамидов с регулируемой структурой // Пласт.массы, 1992, №4.- с.20-24.

56. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров.- М.: Наука, 2008.- 269с.

57. Хозин В.Г. Олигомерная предыстория структурообразования эпоксидных полимеров. Материалы IX междунар.конф. «Олигомеры-2005 // ИПХФ РАН, Черноголовка, 2005.- 29с.

58. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шустов М.В. Особенности поведения эпоксидных связующих, модифицированных термопластом // Пласт.массы, 2003, №12.- с.38-41.
59. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В. Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов // Строительные материалы и изделия, 2004. №8.- с.48-49.
60. Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Модификация эпоксидного олигомера термопластичными полимерами // ВМС, том 47, 2005, №9, серия А.- с.1691-1697.
61. Балашова Т.Д., Журавлева Н.В., Коновалова М.В., Куликова М.А. Основы химической технологии волокнистых материалов: учебное пособие.- М.: МГТУ, 2005.- 363с.
62. Перепелкин К.Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. Монография.- СПб.: РИО СПГУТД, 2008.- 354с.
63. ISO 12058-1:1997. Пластмассы. Определение вязкости на вискозиметре методом падающего шарика. Каталог. Часть1.- М.: Стандартиформ, 2008.
64. ГОСТ Р 50490-2015. Пластмассы. Смолы полиэфирные ненасыщенные. Определение гидроксильного числа.- М.: Стандартиформ, 2015.- 8с.
65. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. М.: Изд. Лань, 2018.- 140с.
66. ГОСТ 15088-2014. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика.- М.: Стандартиформ, 2014.- 16с.
67. ГОСТ 4648-2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.- М.: Стандартиформ, 2014.- 24с.
68. ГОСТ 46-51-2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие.- М.: Стандартиформ, 2014.- 19с.

69. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва.- М.: Стандартинформ, 2014.- 12с.

70. ОСТ 1 90382-88. Неметаллические материалы. Метод определения удар-ной рязкости на приборе типа Динстат.- М.: Стандартинформ, 2014.- 10с.

71. Винославский В.А., Каменский И.В. Синтез и свойства фурфурили-денацетонформальдегидных полимеров // Пласт.массы, 1973, №2.- с.17-19.

72. Гаипназаров З.С., Хайрутдинова Н.Н., Абдурашидов Т.Р. Синтез и исследование свойств гидроксилсодержащих олигомеров на основе фурфу-рилиденацетона //Экология и химическая технология.- Ташкент: ТашПИ, 1989.- с.20-24.

73. Маматов Ю.М., Сурова М.С., Абдужабаров Х.С. О механизме отверждения фурано-эпоксидных смол // Пласт.массы, 1979, №5.- с.16-19.

74. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения).- Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 2005.- 370с.

75. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров.- М.: Наука, 2008.- 269с.

76. Кандырин Л.Б., Усольцев Б.Е. Исследование свойств отвержденных композиций на основе фурановых и эпоксидных смол // Пласт.массы, 2000, №6.- с.31-34.

77. Маматов Ю.М., Сурова М.С., Абдужабаров Х.С. О механизме отверждения фурано-эпоксидных смол //Химия и технология фурановых соединений. Межвуз. сборн. научн.трудов.- Краснодар: КПИ, 1977.- с.21-29.

78. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе: Монография.- Владимир: НПО Полимерсинтез, 2002.- 107с.

79. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование // Под ред. Дружининой Т.В.- М.: МГТУ, 2006.- 472с.

80. Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Чиркова О.А. и др. Структура и свойства ацетатцеллюлозных растворов для формования наноструктурированных фильтрационных мембран // Вестник СГТУ, 2013, №2, вып.1.- с.98-105. 81. Козырева Е.В., Гегель Н.О., Шиповская А.Б. Оценка гидродинамических параметров системы диацетат целлюлозы – диметилсульфоксид по вискозиметрическим данным // Известия Саратов. Ун-та, 2008, том 8, вып.2.- с.36-41.

82. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. Пер. с англ.- СПб.: Профессия, 2007.- 580с.

83. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. Пер. с англ.// Под ред. Куличихина В.Г.- М.: Колос, 2003.- 311с.

84. Мясоедов В.В., Марченко Г.Н., Крестов Г.А. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных: Монография // М.: Наука, 1991.- 225с.

85. Казаков С.И., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Модификация эпоксидного олигомера термопластичными полимерами // ВМС, том 47, 2005, №9, серия А.- с.1691-1697.

86. Хозин В.Г. Олигомерная предыстория структурообразования эпоксидных полимеров. Материалы IX междунар.конф. «Олигомеры-2005 // ИПХФ РАН, Черноголовка, 2005.- 29с.

87. Фирсов В.А., Парамонов Ю.М., Артемов В.Н., Липская В.А. О модификации эпоксиполимеров полигидроксиэфиром // ВМС, том 34, 1992, №11, серия Б.- с.822-824.

88. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В. Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов // Строительные материалы и изделия, 2004. №8.- с.48-49.

89. Роговин З.А., Гальбрайх Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал, 1996, №11.- с.47-53.

90. Иржак В.И. Структурная кинетика формирования полимеров: учеб.пособие.- СПб, Изд-во Лань, 2015.- 448с.

91. Иржак В.И., Межиковский С.М. Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем // Успехи химии, 2009, том 78, №2.- с.176-206.

92. <https://www.twirpx.com>

93. www.bankpatentov.ru

94. www.dissercat.com.