

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ МЕТИЛЭНДИКОВЫМ АНГИДРИДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМИДАЗОЛОВ

© М. С. Федосеев¹, Л. Ф. Державинская¹, Р. В. Цветков²,
С. Н. Лысенко¹, Т. Е. Ощепкова¹, И. А. Борисова¹

¹ Институт технической химии — филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 1

² Институт механики сплошных сред — филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 1
E-mail: msfedoseev@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 декабря 2018 г.

После доработки 15 марта 2019 г.

Принята к публикации 19 июля 2019 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии изучена реакция отверждения диглицидилового эфира бисфенола А метилэндиковым ангидридом под действием катализаторов имидазольного типа. Выбрана система отверждения с оптимальным содержанием катализатора. На основе эпоксидных смол различной функциональности получены теплостойкие полимеры и композиты с высокими значениями температуры стеклования, модуля упругости и прочностных характеристик при разрыве, сжатии и изгибе.

Ключевые слова: эпоксидные смолы; метилэндиковый ангидрид; имидазолы; теплостойкость

DOI: 10.1134/S0044461819090020

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в строительной индустрии, машиностроении, химической и нефтехимической, авиационной, ракетно-космической, атомной промышленности, в энергетике, судостроении [1–4]. В качестве полимерных связующих, обеспечивающих необходимые технологические, физико-механические и термомеханические характеристики ПКМ, наиболее востребованными оказались связующие на основе эпоксидных смол аминного и ангидридного отверждения. При отверждении эпоксидных смол этими отвердителями реакция полиприсоединения проходит без выделения побочных продуктов, с меньшей усадкой по сравнению с фенольными и полиэфирными связующими. Полученные полимеры

обладают высокой прочностью, хорошими электроизоляционными свойствами, высокой адгезией к волокнистым материалам и химической стойкостью [5, 6]. По мнению авторов [7], отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 ангидридами обладает некоторым преимуществом перед аминным отверждением: реакция менее экзотермична, проходит с меньшей усадкой, полученные полимеры обладают лучшей вибро- и ударопрочностью и водостойкостью. Однако полимеры, полученные отверждением эпоксидной смолы распространенным на практике изометилтетрагидрофталевым ангидридом в присутствии катализатора 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола, имеют недостаточную теплостойкость, что ограничивает их применение при высоких температурах. Для по-

вышения теплостойкости полимеров существуют различные способы их химической и структурной модификации — введение в структуру полимерной матрицы добавок циклических соединений или получение в результате отверждения и формирования полимеров по механизму взаимопроникающих сеток [8–14]. Такая модификация полимерной матрицы с помощью различных добавок позволяет повысить температуру стеклования полимеров на 10–30°, что не решает проблему получения теплостойких материалов для теплонагруженных изделий, работающих при высоких температурах и давлении.

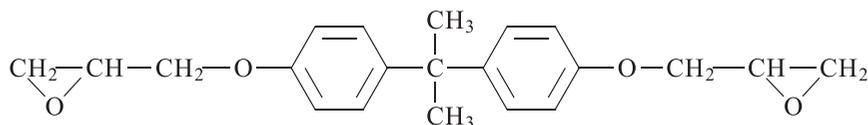
Одним из возможных способов получения теплостойких полимеров является использование в качестве отвердителей ангидридов циклической структуры. В этом плане наибольший интерес представляет метилэндиковый ангидрид (МЭА) — продукт взаимодействия малеинового ангидрида и метилциклопентадиена. Информация о МЭА как отвердителе эпоксидных смол содержится в работах [15–18], посвященных в основном изучению методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) кинетики отверждения эпоксидных олигомеров в присутствии катализаторов различной природы. Известно, что некаталитическая реакция эпоксидных смол с ангидридами кислот идет крайне медленно. В качестве катализаторов реакции

полиприсоединения в данных системах нашли применение соединения Манниха, комплексы трехфтористого бора с аминами, имидазолы и их производные. От выбора катализатора в системе отверждения зависят реологические характеристики связующих, которые в свою очередь влияют в процессе технологии изготовления изделий на формирование химической структуры, физико-механические и эксплуатационные свойства отвержденных полимерных материалов. Как было установлено в ряде оригинальных работ по кинетике ангидридного отверждения эпоксидных олигомеров, наиболее эффективными катализаторами отверждения являются катализаторы имидазольного типа [19–23].

Целью данной работы явилось получение теплостойких полимеров и композитов с высокими физико-механическими и термомеханическими характеристиками при отверждении эпоксидных смол различной функциональности метилэндиковым ангидридом под действием катализаторов имидазольного типа.

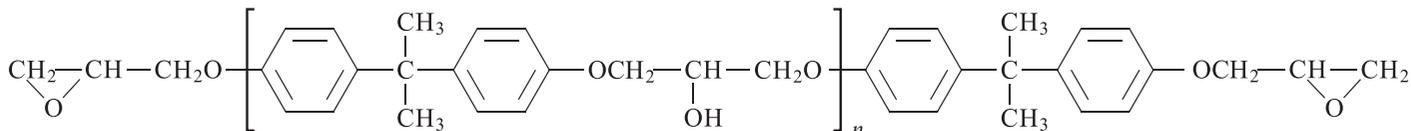
Экспериментальная часть

Описание и формулы исходных реактивов для получения связующих и полимеров. Диглицидиловый эфир бисфенола А (содержание основного вещества 95%, Sigma-Aldrich, США):



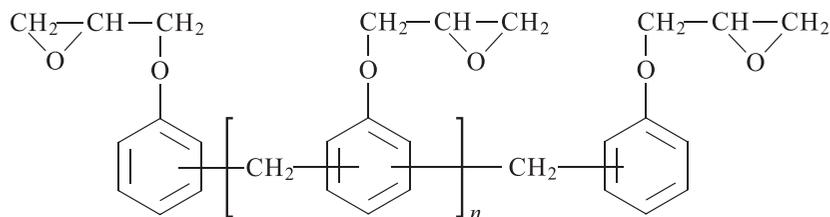
Двухфункциональная эпоксидная смола ЭД-22 — продукт на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана (ГОСТ 10587–84, массовая доля эпоксидных

групп 23%, динамическая вязкость при 25°C 9.8 Па·с, Химэкс лимитед, Санкт-Петербург, Россия):

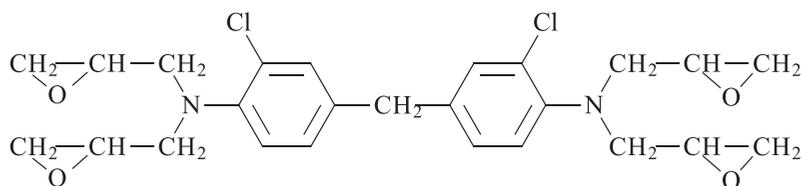


Трехфункциональная эпоксидная смола УП-643 — полиглицидиловый эфир новолачной эпоксидной смолы (ТУ 2225-605-11131395–03, содержание эпок-

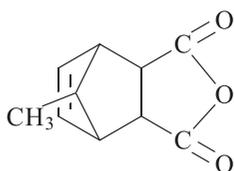
сидных групп 23.4%, динамическая вязкость при 50°C 55 Па·с, Химэкс лимитед, Санкт-Петербург, Россия):



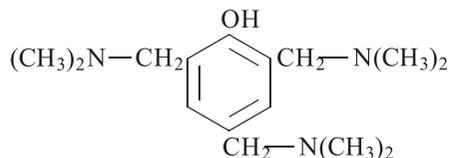
Четырехфункциональная эпоксидная смола ЭХД — продукт взаимодействия 3,3-дихлор-4,4-диаминодифенилметана с эпихлоргидрином (ТУ 2225-



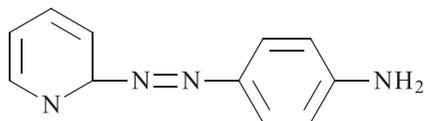
Отвердитель — метилэндиловый ангидрид — метил-5-норборнен-2,3-дикарбоксил ангидрид (смесь изомеров, содержание основного вещества 95%, Acros Organics, США):



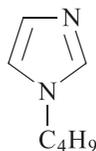
Катализатор 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (УП-606/2; ТУ 2494-630-11131395-2006, содержание основного вещества 96%, Химэкс лимитед, Санкт-Петербург, Россия):



N,N-Диметил-4-(2-пиридилазо)анилин (содержание основного вещества 98%, Alfa Aesar, Великобритания):



1-(н-Бутил)имидазол (1БИ; содержание основного вещества 99%, Alfa Aesar, Великобритания):

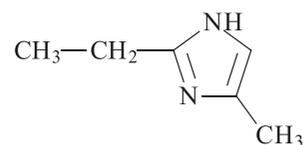


Имидазол (содержание основного вещества 99%, Alfa Aesar, Великобритания):

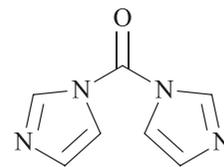


607-11131395-2003, массовая доля эпоксидных групп 27.9%, динамическая вязкость при 50°C 10 Па·с, Химэкс лимитед, Санкт-Петербург, Россия):

2-Этил-4-метилимидазол (2ЭМИ; содержание основного вещества 96%, Alfa Aesar, Великобритания):



Карбонилдиимидазол (содержание основного вещества 98%, Alfa Aesar, Великобритания):



Компоненты связующих брали в стехиометрическом соотношении.

Композиции смешивали в лабораторном смесителе при температуре 40–50°C в вакууме в течение 15–20 мин. Реакционную смесь заливали в металлические формы щелевого типа и термостатировали до полного отверждения. Отверждение проводили при температурах, определенных при изучении кинетики реакции полимеризации методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 822e (Mettler Toledo, Швейцария) в динамическом режиме при скорости нагрева 5, 10 и 15 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–300°C. На термограммах фиксировалась температура начала процесса ($T_{нач}$), температура максимума тепловыделения ($T_{пик}$), мощность тепловыделения Q . Эффективную энергию активации E определяли методом Киссинджера, который позволяет ее вычислять независимо от порядка реакции при ряде скоростей нагрева.

Химическое взаимодействие компонентов эпоксидных композиций изучали методом ИК-спектроскопии на вакуумном инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v (Bruker, Германия). Спектры образцов в виде давленной капли, помещенной между фторопластовыми пленками, регистрировали при спектральном разрешении 2 см⁻¹, спектральный диа-

пазон 4000–400 см⁻¹. Обработку спектров проводили с помощью компьютерной программы OPUS.

Для исследования вязкоупругих свойств полимерных материалов был использован прибор динамического механического анализа Netzsch DMA 242С, который в широком температурном и частотном диапазоне позволяет определить динамический модуль упругости и модуль потерь. Часто для характеристики материала используют тангенс угла механических потерь, который равняется отношению между модулем потерь и модулем упругости. В качестве вида нагружения образца использовался трехточечный изгиб. Образцы были изготовлены в форме балки с характерными размерами 40 × 10 × 4 мм. При проведении эксперимента на образец воздействовала гармоническая нагрузка с частотой 0.5 Гц. В ходе эксперимента осуществлялся нагрев образца от комнатной температуры с постоянной скоростью нагрева 0.7 град·мин⁻¹ до температур, соответствующих переходу в стеклообразное состояние.

Физико-механические характеристики отвержденных полимеров (прочность σ , модуль упругости, относительную критическую деформацию ε) определяли на разрыв и на сжатие на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания) при температуре 25°C при скорости 100 мм·мин⁻¹ по ГОСТ 270–75 и ГОСТ 4651–2014. Испытания при температуре проводили в термокамере после выдерживания образца при заданной температуре в течение 10 мин.

Определение адгезии в системе полимер–органоволокно проводили модифицированным pull-out методом в соответствии с методикой [24]. Измерение площади адгезионного контакта проводили методом оптической микроскопии на микроскопе Carl Zeiss Axiovert 200 MAT.

Обсуждение результатов

Характерные термограммы ДСК отверждения ДГЭБА метилэндиковым ангидридом под действием различных катализаторов приведены на рис. 1. В качестве катализаторов выбран ряд имидазолов, часто применяемый на практике третичный амин - 2,4,6-диметил(аминометил)фенол (УП-606/2) и реактив из ряда азосоединений N,N-диметил-4-(2-пиридилазо)анилин [25]. Концентрация катализатора в реакционной системе составляла 0.5 мас%. Из полученных данных определены температурные границы реакций отверждения и сделан основной вывод: каталитическая активность всех изученных соединений в данной реакции примерно одинакова. Кривая ДСК реакции ДГЭБА с МЭА в присутствии азосоединения

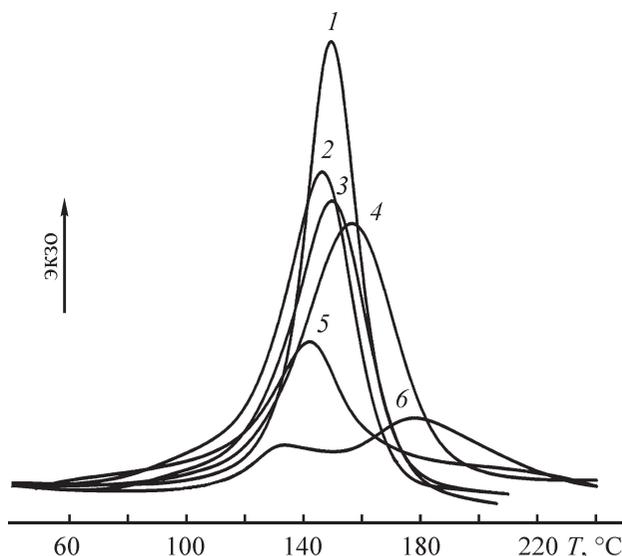


Рис. 1. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии реакций взаимодействия диглицидилового эфира бисфенола А с метилэндиковым ангидридом в присутствии катализаторов.

1 — 2-этил-4-метилимидазол, 2 — имидазол, 3 — карбонилдиимидазол, 4 — 1-(н-бутил)имидазол, 5 — УП-606/2, 6 — N,N-диметил-4-2-пиридилазо)анилин.

N,N-диметил-4-(2-пиридилазо)анилина имеет два пика. Указанный третичный амин содержит первичную аминную группу, которая вступает в реакцию с эпоксидной смолой, что и приводит к появлению второго пика на термограмме ДСК. Кинетические параметры отверждения ДГЭБА приведены в табл. 1.

Зависимость процесса отверждения ДГЭБА МЭА от концентрации катализатора 1-(н-бутил)имидазола приведена на рис. 2. Кинетические кривые ДСК сдвигаются в область низких температур при увеличении концентрации катализатора до 0.1–1.4 мас%. Зависимость эффективной энергии активации процесса E от концентрации 1-(н-бутил)имидазола в реакционной системе представлена на рис. 3. Энергия активации при увеличении количества катализатора в системе уменьшается по полиномиальному закону — в области низких концентраций 0.1–0.6% происходит резкое снижение E , в дальнейшем при увеличении концентрации до 1.4% энергия активации изменяется незначительно. Такой характер изменения энергии активации свидетельствует о том, что 1БИ кроме катализа основной реакции выступает в роли активного сореагента или комплексообразователя.

Окончательный выбор оптимальной концентрации катализатора в системе отверждения ЭД-22–МЭА–1БИ был определен исследованиями отвержденных образцов методом динамического механического анализа (ДМА). На рис. 4 приведена зависимость

Таблица 1

Кинетика отверждения в системе диглицидиловый эфир бисфенола А–метилэндиковый ангидрид в присутствии катализаторов

Катализатор	Температура, °С		Тепловой эффект Q , Дж·г ⁻¹	Энергия активации E , кДж·моль ⁻¹
	$T_{нач}$	$T_{пик}$		
1-(н-Бутил)имидазол (0.5 мас%)	70	156	295	87
2-Этил-4-метилимидазол (0.5 мас%)	80	149	306	112
Имидазол (0.5 мас%)	65	146	303	76
Карбонилдиимидазол (0.5 мас%)	70	149	298	74
N,N-Диметил-4-(2-пиридилазо)анилин (0.5 мас%)	85 177	133 177	132	—
УП-606/2 (0.5 мас%)	60	141	230	93
1-(н-Бутил)имидазол (мас%):				
0.1	85	173	136	103
0.2	80	166	269	101
0.3	78	160	263	96
0.5	70	156	295	88
0.7	65	149	315	83
1.0	65	145	306	81
1.4	60	146	315	79

температуры стеклования образцов полимеров от концентрации катализатора, определенная по максимуму тангенса угла механических потерь на термомеханических кривых. Оптимальная концентрация катализатора для получения полимеров с наибольшей температурой стеклования — 0.5 мас%.

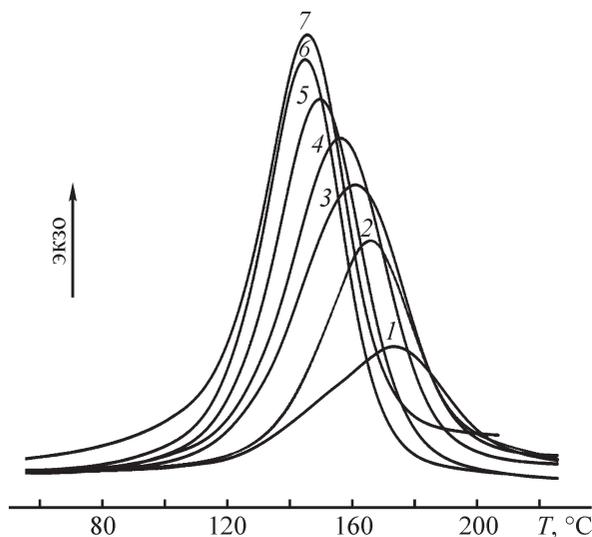


Рис. 2. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии реакций взаимодействия диглицидилового эфира бисфенола А с метилэндиковым ангидридом в присутствии 1-(н-бутил)имидазола в количестве (мас%): 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 0.7, 6 — 1.0, 7 — 1.2.

Ранее в работе [26] при изучении взаимодействия имидазолов с эпоксидами было установлено образование аддуктов с эпоксидной смолой, которые катализируют процесс полимеризации. Наиболее эффективными отвердителями эпоксидных смол оказались 1-(н-бутил)имидазол и 2-этил-4-метилимидазол. В нашей работе имидазолы рассматриваются в качестве катализаторов отверждения эпоксидных смол метилэндиковым ангидридом. Возможное взаимодей-

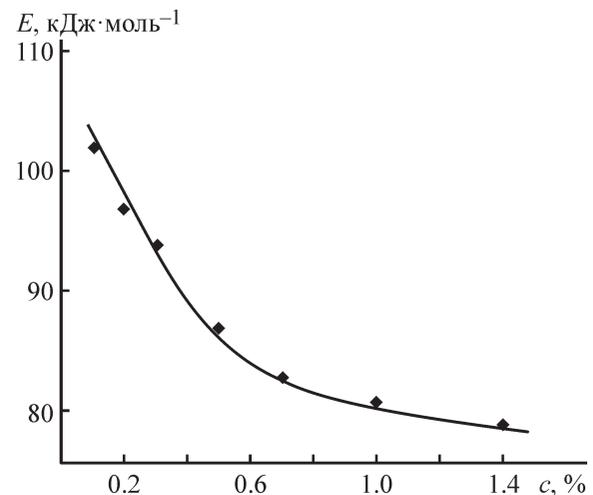
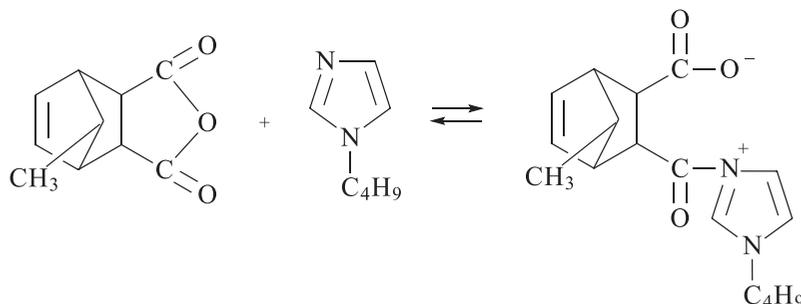


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации процесса отверждения диглицидилового эфира бисфенола А метилэндиковым ангидридом в присутствии 1-(н-бутил)имидазола от концентрации катализатора.

ствии имидазолов с метилэндиковым ангидридом изучали методом ИК-спектроскопии на модельных системах МЭА–1БИ и МЭА–2ЭМИ в соотношении компонентов 1 моль на 1 моль при 120°C в течение 5 ч. На ИК-спектрах модельной системы МЭА–1БИ наблюдается монотонный рост второй полосы погло-

щения ангидрида 1779 см⁻¹ и валентных колебаний группы –C=O 1713 см⁻¹ (рис. 5). Вязкость системы при этом не изменяется. Это свидетельствует о том, что после раскрытия ангидридного цикла происходит образование молекулярных комплексов с переносом заряда по возможной схеме



Взаимодействие МЭА с 2ЭМИ, имеющим в своем составе один третичный и один вторичный атом водорода, приводит к очень быстрому образованию на стадии смешения кислотной и амидной составляющей, которая в результате окисления до NH⁺ дает много пиков в области 2800–2400 см⁻¹ (аммоний-

ные пики) и пик третичного амида при 1650 см⁻¹ (рис. 6). При этом наблюдается значительное нарастание вязкости реакционной смеси (с 14 до 78 Па·с). В дальнейшем реакция идет слабо. Схему взаимодействия МЭА с 2ЭМИ можно представить следующим образом:

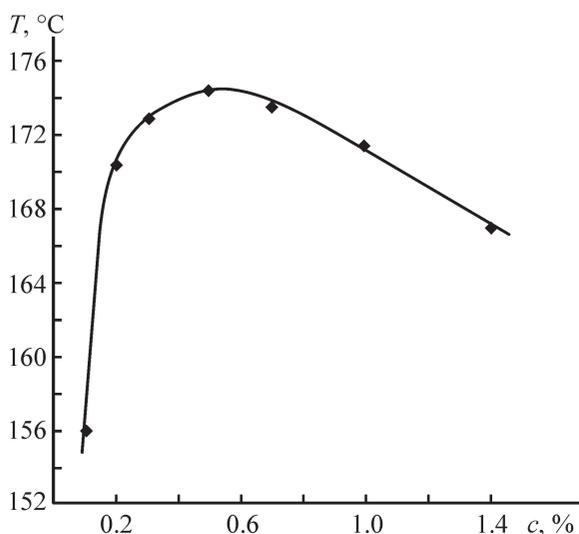
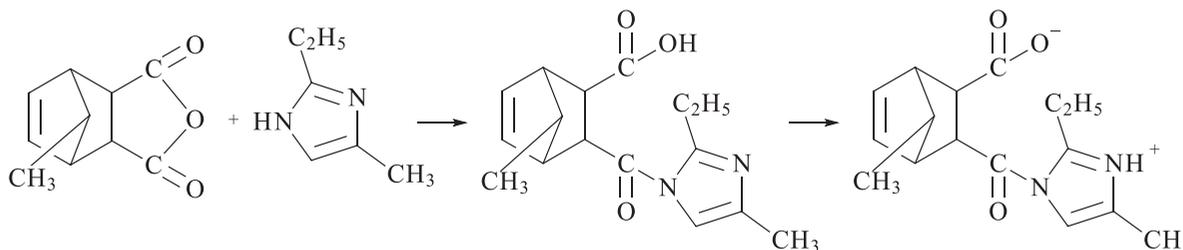


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования, определенной методом динамического механического анализа, для полимеров, полученных отверждением ЭД-22 метилэндиковым ангидридом, от концентрации катализатора 1-(н-бутил)имидазола.

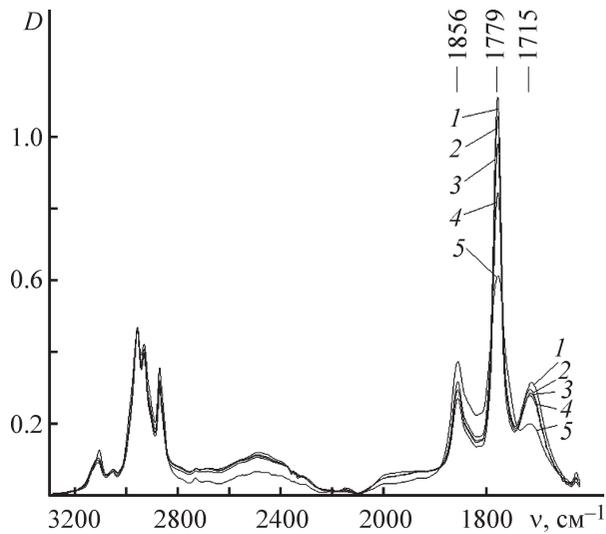


Рис. 5. Эволюция ИК-спектров при взаимодействии метилэндикового ангидрида с 1-(н-бутил)имидазолом в течение 5 ч при 120°C. Спектр: исходный (1), через 30 мин (2), 1 ч (3), 3 ч (4), 5 ч (5).

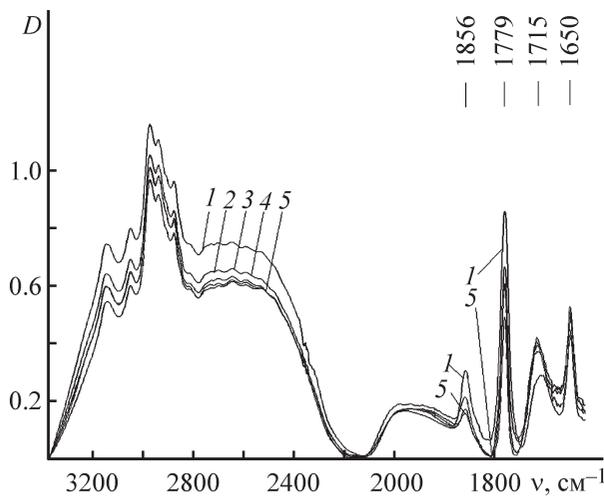


Рис. 6. Эволюция ИК-спектров при взаимодействии метилэндикового ангидрида с 2-этил-4-метилимидазолом в течение 5 ч при 120°C.

Спектр: исходный (1), через 30 мин (2), 1 ч (3), 3 ч (4), 5 ч (5).

На рис. 7 и в табл. 2 приведены результаты термомеханических испытаний ДМА полимеров, полученных отверждением эпоксидных смол МЭА под действием разных катализаторов. Установлено, что 1-(н-бутил)имидазол кроме своей основной функции

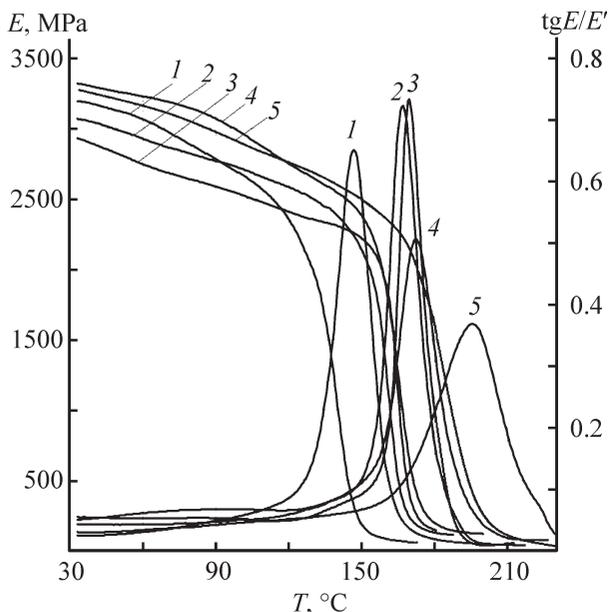


Рис. 7. Зависимость динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь от температуры для полимеров, полученных отверждением ЭД-22 метилэндиковым ангидридом в присутствии катализаторов [1 — УП-606/2, 2 — 1-(н-бутил)имидазол, 3 — N,N-диметил-4-2-пиридилазо)анилин], и полимеров, полученных отверждением смолы УП-643 в присутствии катализаторов (4 — УП-606/2, 5 — 2-этил-4-метилимидазол).

катализатора отверждения является структурным модификатором и повышает температуру стеклования полимеров на 23°. Отметим, что ранее исследованный катализатор N,N-диметил-4-(2-пиридилазо)анилин, так же как и 1БИ, является структурным модификатором данной системы отверждения, и его использование приводит к повышению температуры стеклования на 20° (кривая 2) [25].

Теплостойкость полимеров, полученных отверждением эпоксидных смол различной функциональности МЭА под действием катализаторов имидазолов, оценивали также по физико-механическим характеристикам в широком интервале температур. В табл. 3 и 4 приведены результаты испытаний. Полученные полимеры имеют достаточно высокие значения прочности при разрыве и сжатии в широком интервале температур. Коэффициент теплостойкости K_{150} полимеров на основе МЭА и имидазолов, вычисленный из соотношения прочностей при 150 и 25°C, составляет 0.9–0.95 независимо от функциональности эпоксидной смолы. Коэффициент теплостойкости аналогичного образца полимера с катализатором УП-606/2 составляет 0.65. Эти результаты подтверждают вывод о повышении теплостойкости полимеров ангидридного отверждения под действием имидазолов.

В рамках данной работы был проведен эксперимент по термостарению полимеров при 150°C в течение 30 сут. В результате установлена высокая термостабильность образцов полимеров на основе МЭА и имидазолов. Отмечено незначительное снижение прочности с 45 до 40 МПа при неизменной деформации на уровне 15–18%.

Полученные результаты физико-механических и термомеханических испытаний полимеров на основе эпоксидных смол, метилэндикового ангидрида и имидазолов в качестве катализаторов представляют материаловедческий интерес и могут быть использованы при разработке ПКМ.

По существующей технологии мокрой намотки высокомодульное волокно Русар в виде жгута было пропитано одним из исследуемых составов (УП-643–МЭА–1БИ) и намотано на специальную оправку диаметром 150 мм и длиной 0.5 м. После отверждения по заданному режиму (120°C – 2 ч + 160°C – 4 ч) и охлаждения с оправки был снят органопластик и разрезан на кольца с толщиной стенок ~3 мм. В результате испытаний колец по ОСТ 92-1473–78 установлена высокая прочность органопластика при разрыве в широком интервале температур (табл. 5). Там же приведены значения адгезионной прочности на границе связующее–органоволокно. Полученный органопластик на основе предложенного связующего

Таблица 2

Термомеханические свойства полимеров при частоте приложения динамического нагружения $f = 0.5$ Гц

Состав связующего	Модуль упругости E , МПа, при 30°C	Температура стеклования, °C	T_{1000} ,* °C	Тангенс угла механических потерь при $E = 1000$ МПа
ЭД-22-МЭА-1-(н-бутил)имидазол	2930	168	165	0.48
ЭД-22-МЭА-УП-606/2	3200	147	139	0.40
ЭД-22-МЭА-N,N-диметил-4-(2-пиридилазо)анилин	3070	170	162	0.45
УП-643-МЭА-1-(н-бутил)имидазол	3290	195	185	0.33
УП-643-МЭА-УП-606/2	3320	173	167	0.37

* T_{1000} — температура, при которой материал сохраняет значение модуля упругости 1000 МПа, позволяющего использовать его в качестве конструкционного материала в различных приложениях.

Таблица 3

Свойства эпоксидангидридных полимеров при растяжении

Состав полимера	Физико-механические свойства при температуре				K_{150}
	25°C		150°C		
	прочность σ , МПа	относительная критическая деформация ε , %	прочность σ , МПа	относительная критическая деформация ε , %	
ЭД-22-МЭА-1БИ	44	12	47	20	0.93
ЭД-22-МЭА-УП-606/2	35	10	23	42	0.66
ЭД-22-МЭА-N,N-диметил-4-(2-пиридилазо)анилин	43	10	42	18	0.97
УП-643-МЭА-1БИ	54	12	50	12	0.92
УП-643-МЭА-УП-606/2	42	11	40	13	0.95
ЭХД-МЭА-1БИ	44	6	40	14	0.91

Таблица 4

Свойства эпоксидангидридных полимеров при сжатии

Состав полимера	Физико-механические свойства при температуре						K_{150}
	25°C			150°C			
	прочность σ , МПа	модуль упругости E , МПа	относительная критическая деформация ε , %	прочность σ , МПа	модуль упругости E , МПа	относительная критическая деформация ε , %	
ЭД-22-МЭА-1БИ	124	1839	28	97	1558	43	0.78
ЭД-22-МЭА-УП-606/2	115	1835	38	73	—	45	0.63
УП-643-МЭА-1БИ	139	2050	25	125	1388	33	0.90
ЭХД-МЭА-1БИ	168	2272	18	118	1174	36	0.70

Таблица 5
Физико-механические свойства композита органопластика при разрыве

Связующее	Температура испытаний			Температура стеклования, °С	Величина адгезии, МПа	K_{150}
	25°С		150°С разрушающее напряжение, ГПа			
	модуль упругости, ГПа	разрушающее напряжение, ГПа				
Новое связующее	126.6	2.90	2.53	174	50.0	0.87
Штатный состав УП2217	125.4	2.72	1.81	157	48.4	0.66

по физико-механическим и адгезионным характеристикам сравним со штатным, а по теплостойкости превосходит его.

Таким образом, при отверждении эпоксидных смол метилэндиковым ангидридом под действием имидазолов получают теплостойкие полимеры и композиты с высокими физико-механическими и термомеханическими характеристиками.

Выводы

1. Методом ДСК изучена кинетика отверждения диглицидилового эфира бисфенола А метилэндиковым ангидридом под действием ряда катализаторов, в том числе имидазолов разного строения. По каталитической активности имидазолы сравнимы с известными катализаторами — третичными аминами. Для получения теплостойких полимеров в качестве оптимального катализатора отверждения выбран 1-(н-бутил)имидазол, который одновременно выполняет роль структурного модификатора эпоксиангидридных систем.

2. Образцы полимеров на основе эпоксидных смол различной функциональности, метилэндикового ангидрида и катализатора 1-(н-бутил)имидазола имеют температуру стеклования на 20–23° выше, чем у полимера, полученного с использованием катализатора третичного амина УП-606/2.

3. Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие 2-этил-4-метилимидазола и 1-(н-бутил)-имидазола с метилэндиковым ангидридом при повышенной температуре. Установлено, что 2-этил-4-метилимидазол образует с метилэндиковым ангидридом соединения типа полиамидов, 1-(н-бутил)имидазол образует с метилэндиковым ангидридом молекулярные комплексы.

4. Образцы органопластика в виде колец, изготовленные по существующей технологии мокрой намотки на основе волокна Русар и опытного связующего, по физико-механическим и адгезионным

характеристикам сравнимы со штатным полимером, а по теплостойкости превосходят его.

Благодарности

Авторы выражают благодарность технику-испытателю ИТХ УрО РАН С. С. Куличихиной за проведение физико-механических испытаний полимеров, а также начальнику лаборатории ПАО НПО «Искра» В. Е. Антипину за изготовление и проведение испытаний композита органопластика.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118022290056-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Федосеев Михаил Степанович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9775-5025>

Державинская Любовь Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2711-1379>

Цветков Роман Валерьевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9617-407X>

Лысенко Сергей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8039-821X>

Ощепкова Тамара Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3122-0757>

Борисова Ирина Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0731-3400>

Список литературы

[1] *Jin Fan-Long, Li Xiang, Park Soo-Jin*. Synthesis and application of epoxy resins: A review// J. Ind. Eng.

- Chem. 2015. V. 29. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
- [2] Boyle M. A., Martin C. J., Neuner J. D. Epoxy Resins / ASTM Handbook. V. 21. Composites. / Eds D. B. Miracle, S.L. Donaldson. ASM Int. 2001. P. 78–89. DOI: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v21.a0003362>.
- [3] Gibson G. // Brydson's Plastics Materials (Eighth Ed.) 2017. V. 27. P. 773–797. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>
- [4] Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиац. материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17 [Kablov E. N. Strategic direction of development of materials and technologies for processing them for the period up to 2030 // Aviat. Mater., Tekhnol. 2012. P. 231–242].
- [5] Panda H. Epoxy Resins Technology Handbook / Asia Pacific Business Press Inc., 2016. P. 102–166. ISBN 10: 8178331748 / ISBN 13: 9788178331744
- [6] Petrie E. M. Epoxy Adhesive Formulations. New York: McGraw-Hill, 2005. P. 315–395. DOI: 10.1036/0071455442
- [7] Швед Е. Н., Синельникова М. А., Беспалько Ю. Н. Кинетические аспекты реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием комплексов аминов с трифторидом бора // Вопр. химии и хим. технологии. 2016. Т. 3 (107). С. 36–39. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchem_2016_3_9.
- [8] Садыгов М. Ф., Ищенко Н. Я., Агаева С. А. Модификация ЭД-20 глицидными эфирами некоторых бензойных кислот // Пласт. массы. 2008. № 3. С. 24–26.
- [9] Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Бондаренко С. Н. Модификация эпоксидиановых смол фосфорсодержащими метакрилатами для получения компаундов типа взаимопроникающих полимерных сеток // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 11. С. 1887–1893 [Tuzhikov O. I., Khokhlova T. V., Dkhaibe M., Orlova S. A., Bondarenko S. N. Modification of epoxy-4,4'-isopropylidenediphenol resins with phosphorylated methacrylates for preparing compounds of the interpenetrating polymer network type// Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 11. P. 2034–2040. DOI: 10.1134/S107042720911024X].
- [10] Керимов А. Х., Джафарова Э. С., Оруджева А. Т. Функционально замещенные эфиры 3-циклогексен-1-карбоновых кислот в качестве пластификатора-модификатора эпоксидных смол // Пласт. массы. 2011. № 3. С. 23–25.
- [11] Осипов П. В., Осипчик В. С., Смотрова С. А., Савельев Д. Н. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров// Пласт. массы. 2011. № 4. С. 3–5.
- [12] Макаров В. Г., Александров А. П., Синельникова Р. Н. Химически стойкие стеклопластики на эпоксидвинилэфирных смолах // Пласт. массы. 2007. № 9. С. 45–47.
- [13] Федосеев М. С., Глушков В. А., Державинская Л. Ф., Крайнова Г. Ф., Тиунова Т. Г. Синтез и свойства эпоксиангидридных полимеров, модифицированных оксираном тетрагидрохинолинового ряда, при их отверждении // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 9. С. 1547–1550 [Fedoseev M. S., Glushkov V. A., Derzhavinskaya L. F., Krainova G. F., Tiunova T. G. Synthesis and Curing of Epoxy-Anhydride Polymers Modified with an Oxirane of the Tetrahydroquinoline Series // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 9. P. 1596–1599. DOI: 10.1134/S1070427211090230].
- [14] Федосеев М. С., Державинская Л. Ф., Карманов В. И., Бажин Д. Н., Запелалов А. Я., Горбунова Т. И., Салютин В. И. Синтез и свойства эпоксиангидридных полимеров, модифицированных полифторалкилсодержащими оксиранами при их отверждении // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 4. С. 671–675 [Fedoseev M. S., Derzhavinskaya L. F., Karmanov V. I., Bazhin D. N., Zapevalov A. Ya., Gorbunova T. I., Saloutin V. I. Synthesis and Properties of Epoxy-Anhydride Polymers Modified with Polyfluorolakyl-Substituted Oxiranes in the Course of Curing// Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 4. P. 723–727. DOI: 10.1134/S1070427210040270].
- [15] Томильчик А. Я., Евтушенко Ю. М., Смотрова С. А., Осипчик В. С. Изучение процесса отверждения эпоксиноволачной смолы ангидридом методом ИК-спектроскопии// Пласт. массы. 2010. № 10. С. 12–19.
- [16] Григорьев Ю. А., Евтушенко Ю. М., Рудакова Т. А., Страшнов П. В., Озерин А. Н. Связующие для получения теплостойких композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 9–13.
- [17] Федосеев М. С., Девятериков Д. М., Рыбина Г. В., Мешечкина А. Е. Отверждение олигодиенизопре-нуретанэпоксидного олигомера в присутствии активного пластификатора 1,2-эпоксидциклопентана и его аддуктов с имидазолами // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 9. С. 1474–1479 [Fedoseev M. S., Devyaterikov D. M., Rybina G. V., Meshechkina A. E. Curing of Oligo(Diene-Isoprene-Urethane-Epoxy) Oligomer in// Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 9. P. 1441–1446. DOI: 10.1134/S1070427213090217].
- [18] Thomas R., Durix S., Sinturel C., Omonov T., Goossens S., Groeninckx G., Moldenaers P., Thomas S. Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - Effects of a liquid rubber inclusion // Polymer. 2007. V. 48. N 6. P. 1695–1710. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.01.018
- [19] Федосеев М. С., Державинская Л. Ф., Стрельников В. Н. Отверждение эпоксиангидридных композиций в присутствии имидазолов // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 8. С. 1303–1307 [Fedoseev M. S., Derzhavinskaya L. F., Strel'nikov V. N. Curing of Epoxy-Anhydride Formulations in the Presence of

- Imidazoles// Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 8. P. 1408–1412. DOI: 10.1134/S107042721008015X].
- [20] Федосеев М. С., Зверева И. В. Исследование имидазольных и бензотриазольных производных в качестве катализаторов отверждения эпоксиангидридных связующих // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 5. С. 799–802 [Fedoseev M. S., Zvereva I. V. Imidazole and benzotriazole derivatives as catalysts of curing of epoxy-anhydride binders// Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 5. P. 836–839. DOI: 10.1134/S1070427208050212].
- [21] Fedoseev M. S., Gruzdev M. S., Derzhavinskaya L. F. Synthesis and Properties of Epoxy-Anhydride Polymers Produced under the Action of Novel 1-Buthyl-3-Methylimidazolium Salts as Catalysts // J. Scientific Israel — Technological Advantages. 2013. V. 15. N 1. P. 105–114.
- [22] Евтушенко Ю. М. Имидазолы в производстве полимеров// Хим. технология. 2003. № 1. С. 16–20.
- [23] Евтушенко Ю. М. Физико-химические свойства и каталитическая активность 2-замещенных имидазолов при отверждении эпоксисодержащих полимерных систем// Хим. технология. 2003. № 5. С.18–22.
- [24] Горбаткина А. Ю. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. М.: Химия, 1987. 192 с.
- [25] Федосеев М. С., Антипин В. Е., Державинская Л. Ф., Ощепкова Т. Е., Гусев В. Ю. Каталитическое отверждение эпоксиангидридных связующих под действием азосоединений // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 9. С. 1243–1251 [Fedoseev M. S., Antipin V. E., Derzhavinskaya L. F., Oshchepkova T. E., Gusev V. Yu. Catalytic Curing of Epoxy-Anhydride Binders under the Action of Azo Compound // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1532–1539. DOI: 10.1134/S1070427217090245].
- [26] Jiřová Václava. Curing mechanism of epoxides by imidazoles // J. Appl. Pol. Sci. 1987. V. 34. P. 2547–2558. <https://doi.org/10.1002/app.1987.070340718>
-