

**Влияние модификаторов различной химической природы  
на эксплуатационные свойства эпоксисинтетических связующих  
для композитов на основе волокон из СВМПЭ**

**Influence of modifiers of different chemical nature on the performance  
properties of epoxy binders for composites based on fibers from UHMWPE**

*Е.А. БЕЛЯЕВА<sup>1</sup>, А.Ф. КОСОЛАПОВ<sup>1</sup>, В.С. ОСИПЧИК<sup>2</sup>, Т.П. КРАВЧЕНКО<sup>2</sup>,  
С.В. ШАЦКИЙ<sup>2</sup>, Е.С. АНАНЬЕВА<sup>3</sup>, А.Н. БЛАЗНОВ<sup>4</sup>*

*E.A. BELYAEVA<sup>1</sup>, A.F. KOSOLAPOV<sup>1</sup>, V.S. OSIPCHUK<sup>2</sup>, T.P. KRAVCHENKO<sup>2</sup>,  
S.V. SHATSKY<sup>2</sup>, E.S. ANAN'EVA<sup>3</sup>, A.N. BLAZNOV<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> АО «НПО Стеклопластик», Андреевка, Московская область

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

<sup>3</sup> АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

<sup>4</sup> ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск

<sup>1</sup> Stekloplastic, Russia, Andreevka, Moscow region

<sup>2</sup> Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

<sup>3</sup> Polzunov Altai State Technical University, Russia, Altai region, Barnaul

<sup>4</sup> Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Russia, Altai region, Biysk

kravchenkopolimer@gmail.com

Разработаны технологические в приготовлении и переработке модифицированные эпоксидные связующие низкотемпературного отверждения, обеспечивающие в органическом композите максимально возможную реализацию свойств СВМПЭ-волокон. Показана структурно-кинетическая роль модификаторов различной химической природы для регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных связующих, отверждающихся в диапазоне температур 20–95°C.

*Ключевые слова:* высокопрочное волокно, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), эпоксидные связующие, модификаторы, наночастицы углеродного и силикатного типов

The modified, technologically advanced in preparation and processing, low-temperature curing epoxy binders have been developed. They ensure the maximum possible realization of the properties of UHMWPE fibers in the organic composite. The structural-kinetic role of modifiers of various chemical nature to control the performance properties of epoxy binders cured in the temperature range 20–95°C is shown.

*Keywords:* high strength fiber, ultra high molecular weight polyethylene, epoxy binders, modifiers, carbon and silicate type nanoparticles

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-57-61

### *Введение*

Ведущие страны мира в последние 18–20 лет широко занимаются разработкой композитов на основе легких (0,97 г/см<sup>3</sup>) высокопрочных высокомодульных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) для высокотехнологичных отраслей современной техники, в которых вес конструкций имеет приоритетное значение.

Повышенный интерес к СВМПЭ-волоконкам объясняется наличием у них уникального сочетания свойств [1], которое предоставляет возможность создания одного класса легкого композита для элементов высокотехнологичной техники, к которым предъявляются требования не только достаточной конструкционной прочности, но и высоких электрофизических показателей, а также стойкости к ударным нагрузкам.

За рубежом уже разработаны и применяются десятки видов изделий и конструкций общепромышленного и специального назначения на основе СВМПЭ-волокон голландского, американского, японского и китайского производства. Спектр применений СВМПЭ-композитов широк [1, 2].

Однако создание конкурентоспособных СВМПЭ-композитов существенно затруднено основным недостатком этих волокон – низким уровнем их адгезии ко всем терморезактивным полимерным матрицам [3], что до сих пор не позволяет реализовать характеристики СВМПЭ-волокон в композитах для промышленного производства.

В этой связи для получения качественных СВМПЭ-композитов необходимо прежде всего решить следующие задачи: разработка методов модификации поверхности армирующих наполнителей (АН) из СВМПЭ-волокна для достижения оптимального адгезионного взаимодействия на границе раздела АН–ПМ (полимерный материал); разработка высокопрочных полимерных материалов с температурой отверждения в пределах от 20±2°C до 95±5°C (низкотемпературное отверждение – НТО), поскольку при температуре выше 100°C аморфно-кристаллическая структура СВМПЭ-волокон претерпевает необратимые изменения и они теряют свои уникальные свойства.

Исследования по первой проблеме представлены в ряде работ [2–6]. В данной работе представлены исследования по разработке эпоксидных связующих (ЭС) для СВМПЭ-композитов.

Экспериментальная часть

В качестве основных ПМ исследовали составы на основе широко доступного эпоксианового олигомера ЭД-20, отвердителей холодного и умеренного отверждения и модификаторов различной химической природы, включая наночастицы углеродного и силикатного типов.

В качестве базовых связующих, отверждаемых при комнатной температуре, использовали системы ЭД-20 с классическим отвердителем алифатическим амином ПЭПА и отвердителем «Арамин», представляющим собой модифицированный ароматический амин производства АО «НПО Стеклопластик».

Выбор отвердителя «Арамин» обусловлен тем, что эпоксидные композиции, отвержденные ароматическими аминами, обладают существенно более высокими физико-механическими показателями по сравнению с алифатическими аминами. Это связано с введением в сетчатую структуру ароматических циклов, увеличивающих внутрицепную и межцепную жесткость сетчатого полимера, что приводит к увеличению масштаба кинетических единиц сегментального движения и, соответственно, к росту диссипативных свойств матрицы, следствием чего является повышение как когезионной, так и адгезионной прочности эпоксиаминных композиций. Особенностью отверждения эпоксидных композиций является одновременное протекание и взаимоусиление процессов химического и физического пространственного структурирования. Следовательно, в целом адгезионные и когезионные свойства эпоксидных композиций определяются как химическим взаимодействием функциональных групп смолы и отвердителя, так и межмолекулярным взаимодействием (ММВ) за счет сил физической природы (водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы силы и др.), причем ММВ тем сильнее, чем больше в составе композиции высокополярных групп. В отвердителе «Арамин», помимо NH<sub>2</sub>-функциональных групп, присутствует большое количество высокополярных сложнотерпеновых, карбоксильных, гидроксильных групп, что, в соответствии с вышеизложенным, позволяет ожидать повышенное ММВ не только за счет химических, но и вышеуказанных физических связей. В качестве базового связующего умеренного отверждения (95±5°С) использовали систему ЭД-20 с отвердителем на основе циклоалифатического амина – изофарондиамина.

Критериями оценки являлись: прочность и относительное удлинение при растяжении, МПа (ГОСТ 11262); ударная вязкость по Шарпи, кДж/м<sup>2</sup> (ГОСТ 4647); работа разрушения (ASTM D 882-95A); трещиностойкость или вязкость разрушения, характеризуемая коэффициентами: K – коэффициент интенсивности напряжений, МПа/м, G – коэффициент скорости высвобождения энергии деформации, кДж/м<sup>2</sup> (ASTMD 50); водопоглощение за 24 часа, % (ГОСТ 4650-80); межслойный сдвиг (τ<sub>сдв</sub>), МПа (РД 50-675-88).

Структуру эпоксидных связующих до и после наномодификации изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии.

Процесс отверждения связующих изучали методами ротационной сканирующей вискозиметрии и термомеханическими методами. Степень завершенности процесса отверждения также изучали термомеханическими методами, включая дифференциально-сканирующую калориметрию и экстракцию в ацетоне.

Обсуждение результатов

Модификацию базовых связующих холодного отверждения проводили поочередно пластификаторами и флексибилизаторами: ЭДОС (смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров), Лапролат-803 (олигоэфирциклокарбонат), СКУ-ПФЛ-100 (форполиуретановый) и ДЭГ-1 (эпоксициклический диэтиленгликоль), а также наночастицами углеродного и силикатного типов при их различном соотношении.

Образцы для оценки эксплуатационных свойств ЭС изготавливали методом свободной заливки в специальных металлических формах и отверждали при комнатной температуре в течение 4±1 суток.

Модификация базового связующего ЭД-20 + Арамин

На рисунке 1 представлено влияние пластификатора ЭДОС на прочностные, технологические свойства связующего ЭД-20 + Арамин, а также на параметры процесса его отверждения.

Процесс отверждения контролировали калориметрически с помощью калориметра Кальве ЭК-5 конструкции ИПХФ РАН. Контролируемые параметры: время достижения нулевой скорости отверждения, часы; предельная теплота отверждения – Q<sub>∞</sub>, ккал/моль.

руемые параметры: время достижения нулевой скорости отверждения, часы; предельная теплота отверждения – Q<sub>∞</sub>, ккал/моль.

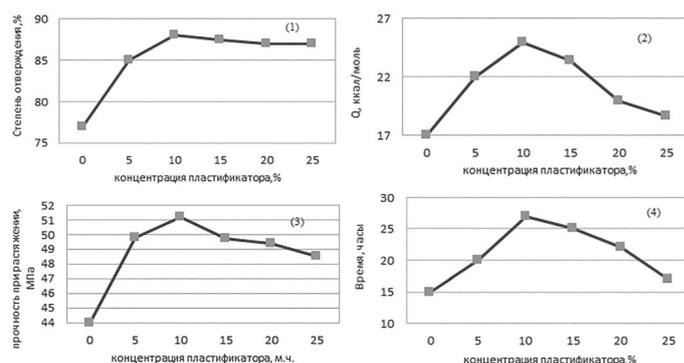


Рис. 1. Зависимость степени отверждения (1), предельной выделившейся теплоты Q<sub>∞</sub> при отверждении (2), прочности при растяжении (3) и времени достижения нулевой скорости отверждения τ<sub>∞</sub> (4) связующего ЭД-20 + Арамин от концентрации добавок пластификатора ЭДОС, м.ч.

Как видно из рисунка 1, прочностные и технологические показатели связующего ЭД-20 + Арамин в зависимости от добавок пластификатора ЭДОС (кривые 1, 3), а также параметры процесса отверждения (кривые 2, 4) достигают максимума в одной и той же области концентраций ЭДОСа (~ 10).

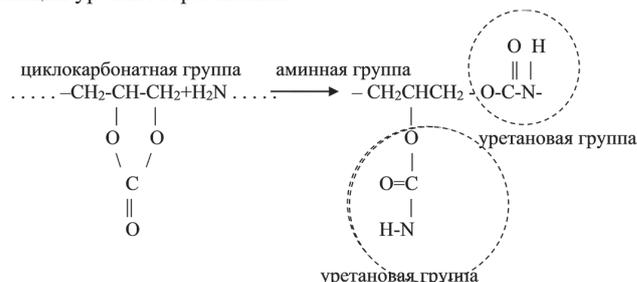
Такой характер изменения указанных параметров свидетельствует о том, что наблюдаемое упрочнение связующего вызвано ростом степени его отверждения. Действительно, как известно [7], в случае низкотемпературного отверждения (НТО) в момент достижения отверждаемой композицией температуры стеклования, равной температуре отверждения, наблюдается резкое снижение скорости взаимодействия функциональных групп композиции.

Пластификатор, снижая вязкость связующего, повышает молекулярную подвижность, вызывает понижение текущей температуры стеклования композиции, приводя к тому, что физическое торможение (стеклование) процесса отверждения наступает позднее и при более высоких степенях превращения функциональных групп за счет образования более плотной упаковки сетчатого полимера, что и подтверждается возросшими значениями σ<sub>р</sub>.

Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными о замедлении процесса отверждения эпоксидных связующих в присутствии пластификаторов, которые способствуют достижению более высокой конверсии функциональных групп.

Введение в базовое связующее ЭД-20 + Арамин модификаторов ДЭГ-1, Лапролата-803 и СКУ-ПФЛ-100 также приводит к существенным изменениям его свойств, а именно: с увеличением содержания модификаторов значения σ<sub>р</sub> и τ<sub>сдв</sub> проходят через максимум в области концентраций 10–20 м.ч., причем повышение прочностных показателей для связующих с Лапролатом-803 и СКУ-ПФЛ-100 (σ<sub>р</sub> = 56–57 МПа и τ<sub>сдв</sub> = 13–14 МПа) более существенно (на 27–30%) по сравнению со связующим, модифицированным ДЭГ-1 (20–22%).

Это явление связано, по-видимому, с введением в эпоксиаминное связующее высокополярных уретановых фрагментов с повышенной когезией, при этом в случае олигоэфирциклокарбонатов они вводятся безизоцианатным экологически чистым методом по реакции уретанообразования:



По совокупности полученных преимуществ в качестве основного модификатора связующих холодного отверждения для СВМПЭ-композитов выбран Лапролат-803.

При исследовании влияния нанодобавок углеродного и силикатного типов на свойства эпоксидных связующих холодного отверждения равномерность (обязательное условие успешного

наномодифицирования) распределения углеродных нанодобавок (фуллеренов и УДАГ-С) обеспечивали ультразвуковой обработкой смоляной части связующего с помощью ультразвукового диспергатора И100/6-4 с предварительно установленной оптимальной мощностью воздействия ультразвука в пределах 25–30 кВт/м<sup>2</sup> в течение 20 минут.

Равномерность распределения силикатного наномодификатора Таркосила Т-150 обеспечивали по специально разработанному способу – растворением его в смоляной части связующего при температуре 80°C и интенсивном перемешивании в течение 35–40 минут.

Результаты исследований по влиянию трех указанных видов наночастиц на свойства связующего ЭД-20 + Арамин, модифицированного Лапролатом-803 (без модификатора состав ЭД-20 + Арамин нетехнологичен из-за высокой вязкости обоих компонентов), отвержденного при комнатной температуре в течение 4±1 суток, показали, что в диапазоне содержания наночастиц от 0,2 до 1,5% масс.ч. существенного изменения ни прочностных, ни адгезионных свойств связующего не происходит: наибольшее превышение показателей  $\sigma_p$  и  $\tau_{сдв}$  составляет ~10% в диапазоне концентраций 0,8–1,2 % масс.ч., что практически находится в пределах погрешности. Однако для композитов на основе тканей из СВМПЭ-волокна нельзя пренебрегать даже таким незначительным (~10%) повышением адгезии.

По совокупности данных оптимальным вариантом выбран ультрадисперсный силикатный порошок Таркосил-150 как более технологичный и дешевый наномодификатор, а по эффективности не уступающий углеродным вариантам. Для этого связующего исследована временная зависимость вязкости от количественного содержания Таркосила Т-150 (рис. 2).

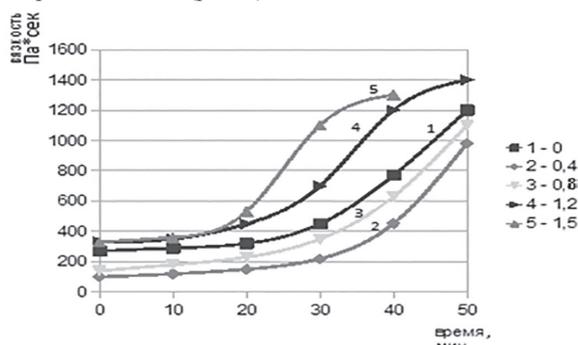


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени отверждения связующего на основе ЭД-20 + Арамин, наполненного силикатным наномодификатором «Таркосил-150» в процентном соотношении: 1 – 0; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 1,2; 5 – 1,5.

Как видно из рисунка 2, малое количество добавок замедляет процесс отверждения, а большое (1,2 м.ч. и более) его ускоряет. Действительно, возрастание вязкости связующих до значений, максимально возможных для переработки (1000–1200 Па·сек), при малых добавках Т-150 проходит за 50 и более минут (кривые 2, 3), а при больших (1,2 м.ч. и более) – за 30–37 минут (кривые 4, 5). Этот факт дает возможность регулировать продолжительность технологического процесса изготовления композита практически без изменения свойств конечного продукта.

#### Модификация базового связующего ЭД-20 + ПЭПА

Аналогичные исследования проведены с использованием связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА. Установлены основные отличия между связующими с отвердителями «Арамин» и ПЭПА, особенно четко проявленные на зависимости адгезионной прочности связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА (рис. 3) от содержания фуллерена C<sub>60</sub> и его смесей, при этом экспериментальные образцы отверждали как при комнатной температуре в течение 3 суток, так и повышенной до 80°C по режиму: 20°C – 4 часа; 80°C – 6 часов.

Из анализа рисунка 3 следует, что наномодификация смесью фуллеренов более эффективна при отверждении образцов как при комнатной, так и повышенной температуре, при этом, как видно из рис. 3, меняется механизм зависимости  $\tau_{сдв}$  от монотонного характера возрастания при использовании C<sub>60</sub> (кривые 2, 4) до более резкого подъема с максимумом в диапазоне 1,2±0,1 м.ч. при использовании C<sub>60/74/80</sub> (кривые 1, 3), что объясняется, видимо, природой наночастиц, в частности, более высокой химической активностью C<sub>74</sub> и C<sub>80</sub>.

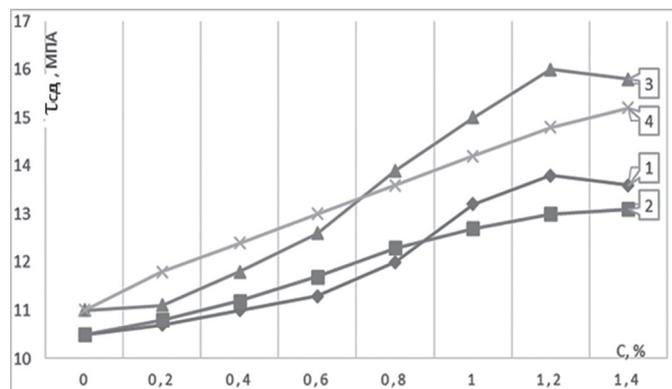


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности связующего на основе ЭД-20 + ПЭПА от концентрации фуллеренов и температуры отверждения: 1 – C<sub>60/74/84</sub> при 20°C; 2 – C<sub>60</sub> при 20°C; 3 – C<sub>60/74/84</sub> при 80°C; 4 – C<sub>60</sub> при 80°C.

Температурный режим также оказывает заметное влияние на адгезионную прочность:  $\tau_{сдв}$  образцов, отвержденных при 80°C, в ~1,45 раза выше по сравнению с показателями образцов, отвержденных при комнатной температуре.

Сравнительный анализ исследований связующих с отвердителями Арамин и ПЭПА свидетельствует о том, что использование Арамина приводит к более высоким исходным показателям  $\tau_{сдв}$  (14 МПа – для Арамина, 10,5 МПа – для ПЭПА), но положительный модифицирующий эффект от присутствия наночастиц в 1,3 раза слабее, чем в случае отвердителя ПЭПА, что можно объяснить различием свойств ароматических и алифатических аминов, а именно: во-первых, сольватирующая способность ароматических аминов из-за более низкой основности атома азота ниже, чем для алифатических аминов; во-вторых, при использовании ароматических аминов из-за более медленного нарастания вязкости может протекать более интенсивная седиментация фуллеренов в ходе процесса отверждения; в-третьих, это может быть связано с более низкой реакционной способностью ароматического амина по сравнению с алифатическим амином.

#### Модификация базового связующего умеренного отверждения ЭД-20 с отвердителем на основе циклоалифатического диамина изофарондиамина

Для регулирования структуры и свойств этого связующего использовали те же модификаторы, включая наномодификаторы, что и для связующих холодного отверждения.

Экспериментальные образцы связующих в форме гантелей изготавливали методом свободной заливки после вакуумирования при температуре 45±2°C и вакууме – 0,9 атм. Режим отверждения образцов связующих – ступенчатый с максимальной температурой 95±5°C. Общее время отверждения – 9 часов.

На рисунке 4 представлены результаты исследований по влиянию вида модификаторов на прочностные характеристики связующего, причем модификаторы вводили в систему в предварительно найденных оптимальных соотношениях.

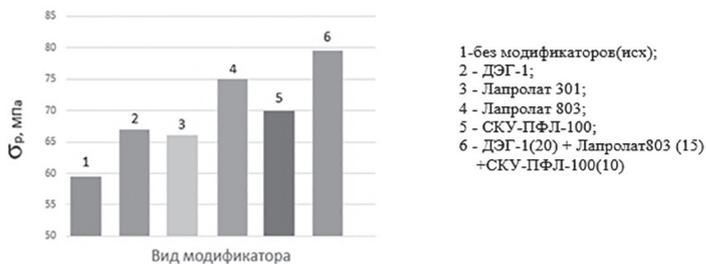


Рис. 4. Влияние вида модификатора на прочность при растяжении эпоксидного связующего, отвержденного при 95±5°C.

Как видно из рисунка 4, введение модификаторов повышает прочностные свойства базового связующего. Наиболее эффективными модификаторами являются Лапролат-803 и комплексная система (пп. 4 и 6), при этом их прочностные показатели находятся в пределах погрешности. В зависимости от технологических и экономических требований к соответствующему препрепу допускается использование обоих модификаторов.

Таблица 1. Влияние добавок УДАГ-С на физико-механические свойства эпоксидных связующих, отвержденных при 95±5°C.

№№	Наименование показателя, ед. измерения	Содержание УДАГ – С, масс.ч.				
		0	0,1	0,25	0,5	0,75
ЭД – 20 + отвердитель на основе изофарондиамина						
1	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	60	73	82	83	78
2	Относительное удлинение при растяжении, %	3,5	3,8	4,3	4,4	4,15
3	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	14	17	20	21	20
4	Работа разрушения, Дж	3,3	3,8	4,5	4,7	4,4
Трещиностойкость:						
5	К, МПа/м	0,7	0,84	0,92	0,94	0,86
	G, кДж/м <sup>2</sup>	1,08	1,42	1,54	1,56	1,54
6	Водопоглощение за 24 часа, %	0,2	0,18	0,15	0,15	0,19
ЭД – 20 + модификатор олигоэфирциклокарбонат + отвердитель на основе изофарондиамина						
1a	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	79	81	84	84	79
2a	Относительное удлинение при растяжении, %	4,4	4,5	4,7	4,8	4,5
3a	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	17	19	22	22	20
4a	Работа разрушения, Дж	4,15	4,35	4,75	4,85	4,65
Трещиностойкость:						
5a	К, МПа/м	0,93	1,04	1,07	1,08	1,06
	G, кДж/м <sup>2</sup>	1,44	1,52	1,60	1,62	1,55
6a	Водопоглощение за 24 часа, %	0,3	0,26	0,22	0,2	0,25

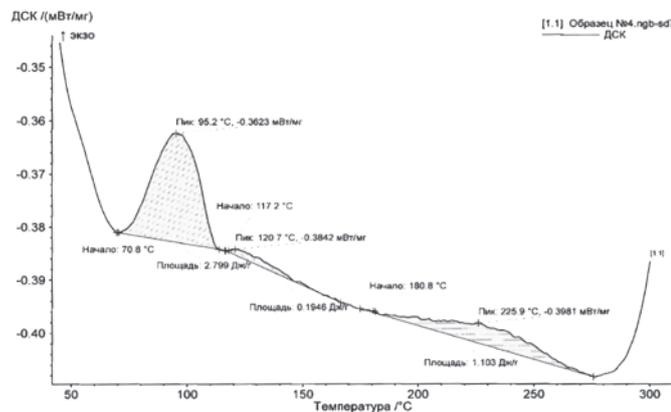


Рис. 5а. ДСК-диаграмма образца № 4 (исходный).

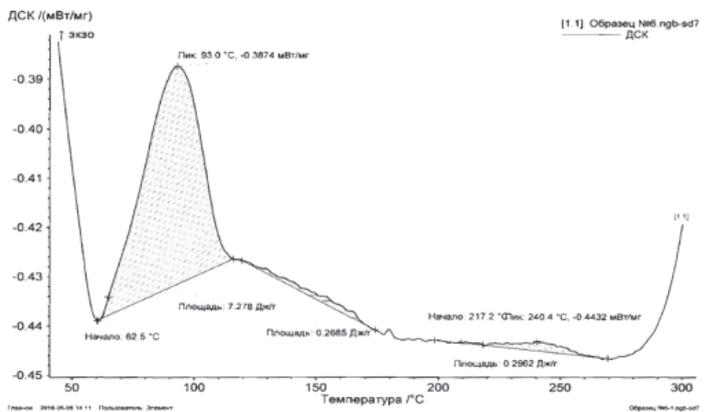


Рис. 6а. ДСК-диаграмма образца № 6 (исходный).

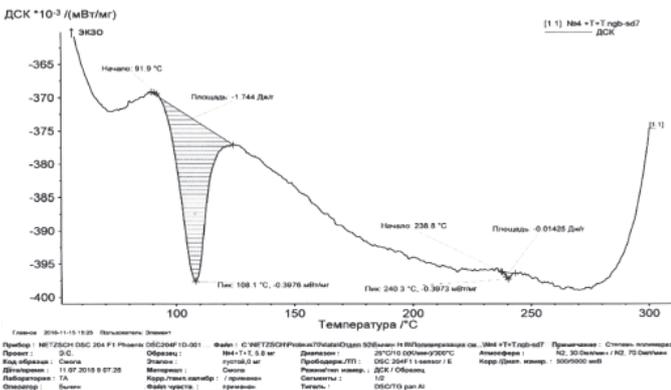


Рис. 5б. ДСК-диаграмма образца № 4 после 3 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

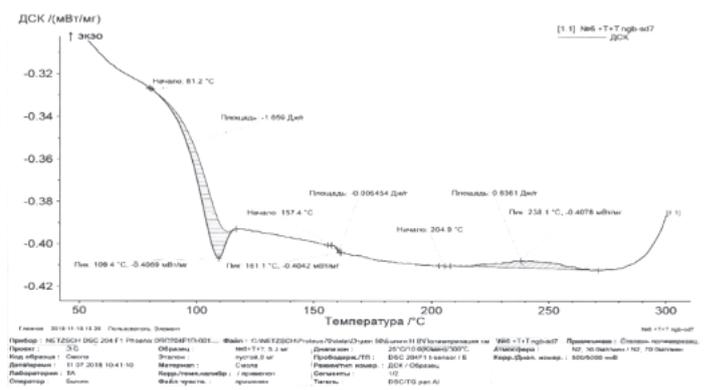


Рис. 6б. ДСК-диаграмма образца № 6 после 3 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

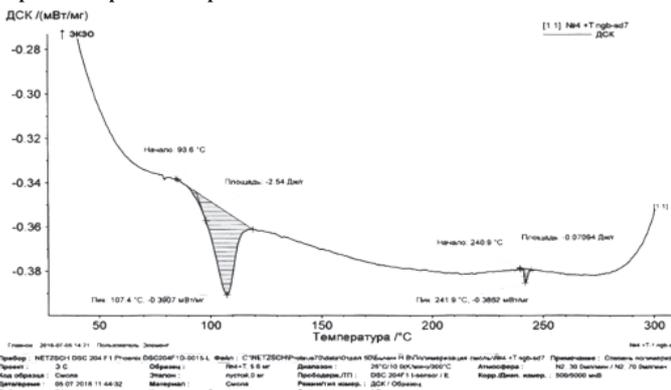


Рис. 5в. ДСК-диаграмма образца № 4 после 6 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

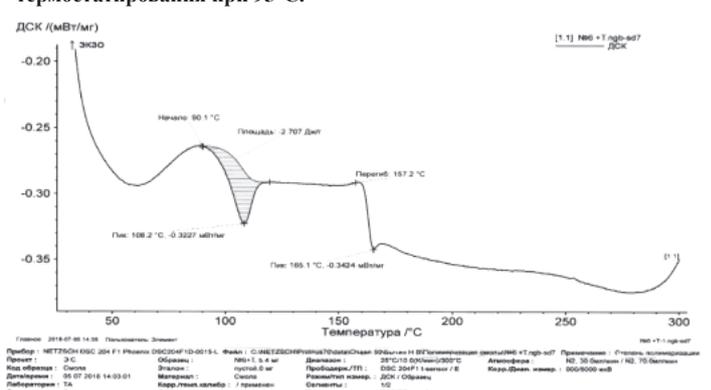


Рис. 6в. ДСК-диаграмма образца № 6 после 6 часов дополнительного термостатирования при 95°C.

Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями процесса отверждения изготовленных модифицированных образцов (порошков) методом ДСК на приборе фирмы NETZSCH DSK 204 F-1.

Из исследованных пяти модифицированных вариантов связующего представлены ДСК-диаграммы образцов №4 (рис. 5 а,б,в) и №6 (рис. 6 а,б,в) в связи с нижеследующим.

На всех образцах можно выделить три пика – при температурах 85–95°C, 120–130°C, 214–240°C. Это свидетельствует о наличии в рецептуре полимера не менее трех разнородных веществ, имеющих разную температуру отверждения. Первый пик при температуре около 95°C самый большой, и точка максимума говорит о том, что температура отверждения выбрана правильно (в этой точке процесс отверждения протекает с наибольшей скоростью).

Образцы №4 и 6 имеют наименьшие площади экзотермических эффектов при температурах 130 и 225–240°C, что говорит об их практически полном отверждении (на уровне 93–95%). Площадь экзотермического эффекта прямо пропорциональна количеству недоотвержденного полимера. Это соответствует предварительно полученным данным по степеням отверждения методом экстракции в ацетоне с помощью аппарата Сокслет (92–94%).

С целью повышения степени полимеризации образцы №4 и 6 были подвергнуты дополнительной термообработке при температуре 95–97°C в течение 3 и 6 часов. Термограммы ДСК приведены на вышеуказанных рисунках.

Начиная с 3 часов дополнительного отверждения, первый пик при температуре около 95°C отсутствует. При увеличении времени термостатирования при температуре 95–97°C второй пик практически не изменяется и проявляется стабильно при температурах 238–240°C.

Это свидетельствует о том, что процесс отверждения в образцах №4 и 6 завершен, образовалась взаимопроникающая трехмерная сетчатая структура полимера, и дальнейшее увеличение времени отверждения при указанных температурах к повышению степени отверждения не приводит.

На представленных рисунках отчетливо прослеживаются эндотермические скачкообразные изменения теплового эффекта при температурах 106–111°C (температура стеклования отвержденного связующего), с началом эффекта около 93–95°C.

Эндотермический пик совпадает с температурой пика реакции отверждения связующего и подтверждает, что процесс отверждения при 95–97°C выбран правильно и составляет 9 часов при конечной температуре 95±5°C.

Что касается наномодификации ЭС умеренного отверждения (95±5°C), то в таблице 1 представлены результаты исследований по влиянию ультрадисперсного алмаза УДАГ-С на их свойства. Равномерность распределения нанодобавок в этих связующих осуществляли аналогично связующим, отвержденным при комнатной температуре (20±2°C).

Как следует из таблицы 1, влияние добавок УДАГ-С в интервале концентраций 0,1–0,75 масс. ч. на свойства жесткого связующего (смола + отвердитель) гораздо более существенно по сравнению с эластичным составом, а именно: разрушающее напряжение при растяжении и работа разрушения увеличиваются до 30%; трещиностойкость и ударная вязкость – до 33%. Для эластичного связующего: разрушающее напряжение при растяжении увеличивается до 7%; ударная вязкость – до 18%, работа разрушения и трещиностойкость – до 14%.

Это явление можно объяснить тем, что в отличие от жесткого связующего в эластичном присутствуют гибкие блоки, которые повышают релаксационную способность цепей, что обеспечивает формирование более совершенной структуры композиции, способной к самостоятельному снижению остаточных внутренних напряжений.

Аналогичная картина получена при исследовании влияния добавок НМ силикатного типа – нанодисперсного оксида кремния Таркосила-150 в том же интервале концентраций.

Данные таблицы 1 согласуются с исследованиями по влиянию нанодобавок УДАГ-С на структуру эпоксидного связующего, которая хорошо видна на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа образцов связующего без наночастиц (рис. 7а) и связующего, модифицированного 0,25 м.ч. УДАГ-С (рис. 7б).

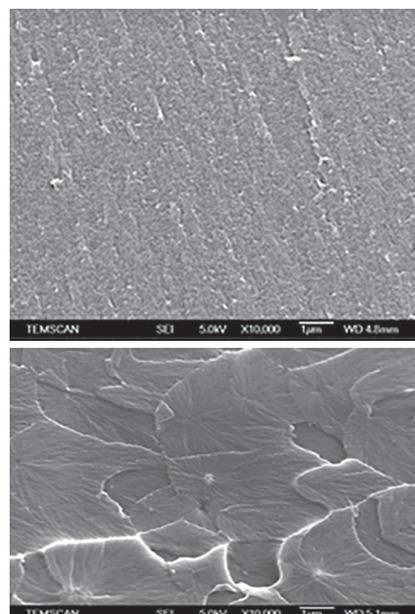


Рис. 7. Микрофотографии поверхности разрушения отвержденных образцов эпоксидного связующего: а – связующее без наномодификатора; б – наномодифицированное (0,25 м.ч.) УДАГ-С.

Как видно из рисунка 7, структура эпоксидного связующего с наночастицами в объеме материала отличается от структуры связующего без наночастиц. В зоне ультрадисперсной частицы (рис. 7б) формируется радиально-ориентированная область, которая выступает в качестве энергетического барьера на пути продвижения фронта разрушения.

Для прохождения через препятствие фронту разрушения необходима дополнительная энергия, а это приводит к деформационному упрочнению полимера, что подтверждено возросшими показателями прочности, работы разрушения, трещиностойкости и др. (таблица 1).

#### Выводы

Разработаны наномодифицированные эпоксиуретановые связующие для СВМПЭ – композитов, формирующихся в условиях НТО, причем уретановые фрагменты в связующие введены либо экологически чистым безизоцианатным способом, либо с помощью малотоксичного уретаносодержащего каучука.

Показано, что эффект наномодифицирования для базовых ЭС в ~1,5 раза выше, чем для предварительно эластифицированных (эпоксиуретановых) составов.

На основании полученных результатов разработан спектр наномодифицированных эпоксиуретановых связующих холодного и умеренного отверждения для их переработки по энергосберегающим технологиям в СВМПЭ-композиты на основе самого легкого высокопрочного, высокомодульного волокна отечественного производства, при этом удельные физико-механические показатели разработанных композитов, кроме прочности при сжатии, превосходят показатели известных стекло- и органопластиков.

#### Литература

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные КМ. СПб: Научные основы и технологии, 2008. 332 с.
2. Беляева Е.А., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С. и др. Композиционный ударопрочный материал конструкционного назначения на основе волокнистых наполнителей из СВМПЭ отечественного производства // Пластические массы, 2014. № 9–10. С.41–45.
3. Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Озерин А.Н. Модифицирование волокон и порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием низкотемпературной плазмы // Известия академии наук. Серия химическая, 2017. № 4. С. 577–586.
4. Патент РФ 2419691; заявл. 21.04.2009; опубл. 27.05.2011.
5. Патент № 2604621 РФ, опубл. 10.12.2016.
6. Патент № 2618882 РФ, опубл. 11.05.2017.
7. Смирнов Ю.Н. Структурно-кинетические аспекты формирования высокопрочных эпоксидных связующих и композиционных материалов на их основе: дис. ...докт. наук, Черноголовка, 2004. С.5,6; 25–34; 52,53.