

речит принятым представлениям об отсутствии пластической деформации в ЛГТ при комнатной температуре.

Наблюдаемый эффект анализируется с учетом пьезоэлектрических свойств кристаллов ЛГТ. Расчет прямого продольного пьезоэфекта при циклических нагрузках показал, что на противоположных сторонах пластины ЛГТ X-реза при амплитуде напряжений до 20кН/см² электрические поля могут достигать 70 кВ/см. При циклических воздействиях в кристалле возникает переменное электрическое поле с частотой, равной частоте циклического механического воздействия, это ведет к уменьшению энергии процесса отрыва дислокаций от центров закрепления и к движению дислокаций и определяет изменение микроструктуры кристалла.

Список литературы

1. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V Langasite-type materials: from discovery to present state // Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. – 2000. – Р. 133-144.
2. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой Ca₃Ga₂Ge₄O₁₄ / Б.В. Милль, А.В. Буташин, Г.Г. Ходжабагян и др. // Доклады Академии Наук СССР.-1982.-Том 264.-№ 6.-С. 1385-1389.
3. Прочность и пластичность монокристаллов La₃Ga₅SiO₁₄ / Аронова А.М., Бережкова Г.В., Буташин А.В. и др.// Кристаллография. – 1990. – С. 93.
4. Пат. 2108418 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката / Бузанов О.А. – № 97103750/25; Бюл. № 10. –С. 3;

НОВЫЕ ТЕПЛО-, ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМИ ПРОЧНОСТНЫМИ И ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Федосеев М.С., Ситников П.А., Державинская Л.Ф., Девятериков Д.М.,
Ощепкова Т.Е., Тиунова Т.Г

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь,
msfedoseev@mail.ru

* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Композиционные материалы на основе эпоксидных термореактивных связующих относятся к высокомодульным полимерным материалам конструкционного назначения и находят применение в авиа-, космической и ракетной технике, машиностроении, а в последнее время в нефтегазовом комплексе при строительстве продуктопроводов [1,2]. Несмотря на достигнутые результаты в этой области полимерные материалы на основе промышленных эпоксидных диановых смол, отверждаемых диаминами и антидридами кислот, имеют недостаточную для теплонагруженных изделий термоустойчивость, ударную вязкость и деформативность. Как известно, эпоксидные олигомеры отверждаются как по поликонденсационному (раскрытие цикла), так и по полимеризационному (ионному) механизмам [3]. В результате ионной полимеризации образуется простой полизэфир, в котором связь (С-О-С) чрезвычайно стабильна к действию большинства кислот и щелочей. Отверженные по ионному механизму смолы дают полимерные материалы с большей теплостойкостью, чем отверженные амиными отвердителями. Судя по многочисленным публикациям, имидазолы находят применение как катализаторы различных химических

реакций, в том числе при производстве композиционных и лакокрасочных материалов [4,5]. Полимеры, полученные при отверждении эпоксидных смол имидазолами, обладают повышенной термической стабильностью и хорошими диэлектрическими свойствами. Целью настоящей работы является изучение анионной полимеризации эпоксидных олигомеров в присутствии имидазолов и разработка более термо-, теплостойких полимерных материалов с высокими прочностными и деформационными характеристиками.

В качестве катализаторов анионной полимеризации эпоксидных олигомеров - двухфункционального диглицидилового эфира дифенилолпропана (смола Epicote 828), трехфункциональной эпоксидной новолачной смолы (УП-643), тетраглицидилового эфира 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана (ЭХД), 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана (ЭСОД) исследованы имидазол и его производные. Кинетику анионной полимеризации эпоксидных олигомеров изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 822^e фирмы METTLER-TOLEDO (Швейцария) в динамическом режиме в диапазоне температур 20 - 250⁰С в присутствии одного из наиболее активных катализаторов 1-метилимидазола (2 мас%). В таблице 1 приведены результаты исследований.

Таблица 1. Кинетика анионной полимеризации в присутствии 1-метилимидазола

| Эпоксидный олигомер | Температура, ⁰ С | | Тепловой эффект $O, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ | Энергия активации $E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------|--|--|
| | $T_{\text{нач}}$ | $T_{\text{пик}}$ | | |
| Epicote 828 | 80 | 118 | 395 | 60 |
| УП-643 | 80 | 120 | 467 | 70 |
| ЭХД (кривая ДСК имеет 2 пика) | 80 | 120 | 558 | 66 |
| | | | | 48 |

Исследуемые эпоксидные композиции можно отнести к одноупаковочным композициям с латентными системами отверждения. Они состоят из олигомера или смеси олигомеров и небольшого количества катализатора (1-3 мас%). Композиции обладают достаточно большим запасом жизнеспособности ≈ 50 часов (рис.1) при температуре 25⁰С и быстро полимеризуется при высоких температурах (ДСК).

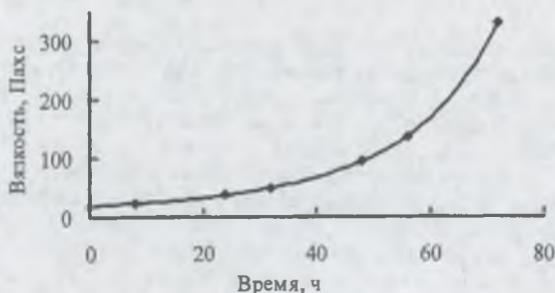


Рис. 1. Нарастание динамической вязкости в системе Epicote 828 - 2-этил-4-метилимидазол (2 мас%) при температуре 25⁰С.

Изготовление и полимеризацию образцов полимеров для испытаний проводили в специальных формах при температурах определенных методом ДСК. Физико-механические характеристики отверженных образцов определяли на сжатие на машине "Testometric - FS100CT" (Великобритания) при скорости 1 мм/мин. Результаты испытаний приведены в табл.2.

Таблица 2. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и их теплостойкость

| Олигомер | Катализатор | Температура стеклования, °C | Физико-механические характеристики при сжатии | | | |
|---|-------------------------|-----------------------------|---|------|-----------------------------|------|
| | | | Температура испытания 25°C | | Температура испытания 150°C | |
| | | | σ, МПа | ε, % | σ, МПа | ε, % |
| Epicote 828 | Имидазол | 161 | 140 | 24 | 90 | 35 |
| | 1 метилимидазол | 162 | 130 | 25 | 90 | 35 |
| | 2-этил-4-метил имидазол | 160 | 145 | 22 | 88 | 30 |
| | 1ванилинимидазол | 159 | 130 | 25 | 85 | 32 |
| УП-643 | 2-этил-4-метил имидазол | 181 | 160 | 24 | 92 | 28 |
| ЭХД | 2-этил-4-метил имидазол | 172 | 180 | 25 | 162 | 44 |
| ЭСОД | 2-этил-4-метил имидазол | 250 | 200 | 22 | 134 | 44 |
| Штатный состав Epicote 828 - ангидрид- катализатор | | 124 | 130 | 38 | 45 | 48 |

По результатам испытаний были сделаны выводы об эффективности имидазолов как инициаторов анионной полимеризации эпоксидных олигомеров. Полученные полимеры обладают достаточно высокой прочностью и деформацией при сжатии. Прочность и температура стеклования, характеризующая теплостойкость, повышаются с возрастанием функциональности олигомера. Наибольшей прочностью и теплостойкостью обладают полимеры на основе четырехфункциональной смолы ЭХД и нового синтезированного в ИТХ УрО РАН олигомера ЭСОД [6], который обладает латентными свойствами и позволяет получать на его основе теплостойкие термоустойчивые материалы.

В таблице 3 приведены результаты изучения термостойкости при 350°C. Показано, что они являются достаточно термоустойчивыми материалами. Потеря массы за время выдерживания при температуре в течение 30 минут составляет 9-30%. Полимеры, полученные по механизму поликонденсации, являются менее термоустойчивыми. Так потеря массы полимера, полученного при отверждении эпоксидной смолы УП-643 изометилтетрагидрофталевым ангидридом, в этих условиях составляет 64%.

Таблица 3. Термическая стойкость полимеров при температуре 350⁰С.

| Олигомер | Катализатор | Потеря массы (%) за время, мин | | | |
|-------------|-------------------------|--------------------------------|-----|-----|----|
| | | 10 | 15 | 20 | 30 |
| Epicote 828 | 1-метилимидазол | 8 | 8,5 | 9,5 | 11 |
| | 2-этил-4-метил имидазол | 7 | 8 | 9 | 10 |
| УП-643 | 1-венилимидазол | 6 | 7 | 8 | 9 |
| | 2-этил-4-метил имидазол | 7 | 8,5 | 9 | 12 |
| ЭХД | 1-венилимидазол | 26 | 28 | 29 | 30 |
| ЭСОД | самоотверждение | 15 | 20 | 24 | 26 |
| | 2-этил-4-метил имидазол | 18 | 21 | 26 | 28 |
| УП-643 | Отвердитель ИМТГФА | 50 | 52 | 60 | 64 |

Таким образом, анионная полимеризация эпоксидных олигомеров под действием катализаторов - 1-метил, 1-венил, 2-этил-4-метилимидазолов позволяет получать более тепло-, термостойкие полимерные материалы с высокими прочностными и деформационными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов УрО РАН № 12И-3-2005, 12-33-001-НО.

Список литературы

1. Справочник по композиционным материалам под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. 83с.
2. Петько О.И., Петько И.П. //Пластмассы. 2008. №10. С. 38-39.
3. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.:Энергия, 1973.415с.
4. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Стрельников В.Н. // ЖПХ. 2010. Т.83. Вып.8. С.1303-1307.
5. Евтушенко Ю.М.// Химическая технология. 2003. №5. С. 18-22.
6. Патент РФ 2411268. 2011. Олигомер 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан и полимерное связующее на его основе./ Федосеев. М.С., Державинская Л.Ф., Леус З.Г., Аверкин В.Н.