

На правах рукописи



Герасимова
Виктория Михайловна

**РАЗРАБОТКА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННЫМИ
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2017

Работа выполнена на кафедре «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель – Устинова Татьяна Петровна
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Официальные оппоненты: Кейбал Наталья Александровна,
доктор технических наук, доцент и.о. зав. кафедрой «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

Карманова Ольга Викторовна
доктор технических наук, доцент, зав. кафедрой «Химия и химическая технология органических соединений и переработки полимеров» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (г. Тамбов)

Защита диссертации состоится «14» декабря 2017 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета <http://www.mgudt.ru>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » ноября 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.144.07
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из критериев оценки конкурентоспособности экономики страны и определяющим фактором её экономической независимости являются объёмы и эффективность использования полимеров и композитов, которые на современном этапе рассматриваются в качестве приоритетных направлений развития таких стратегических отраслей промышленности как авиационная, судо-, автомобиль- и машиностроительная, приборостроение, строительство и другие.

При создании композитных материалов среди широко применяемых особое место занимают эпоксидные связующие, отличающиеся хорошими технологическими и эксплуатационными свойствами, а также возможностью формирования изделий различного ассортимента, размеров, формы с применением высокоавтоматизированных методов переработки.

Направленное регулирование свойств эпоксидных композитов позволяет разработать материалы, удовлетворяющие требованиям инновационной экономики. Это может быть достигнуто, в частности, применением армирующих систем различной химической природы, отличающихся высокой поверхностной активностью, таких как вискозная нить технического ассортимента (ВТН) и базальтовые нити (БН). Для повышения эффективности использования данных волокнистых наполнителей перспективна их поверхностная модификация аппретирующими композициями.

Степень разработанности проблемы. В настоящее время различными научными коллективами России и за рубежом разработаны полимерные композиционные материалы многоцелевого функционального назначения на основе термореактивных матриц с использованием волокнистых наполнителей. Однако остаются актуальными задачи расширения спектра армирующих систем, которые должны обеспечить получение полимерных композитов, не уступающих по свойствам отечественным и зарубежным аналогам.

В соответствии с этим **целью настоящей работы** являлась разработка эпоксидных композитов на основе вискозных технических и базальтовых нитей, модифицированных органическими и кремнийорганическими аппретами, и изучение их структуры и свойств.

Поставленная цель достигнута решением следующих **задач**:

- исследование влияния параметров модификации на структуру и свойства вискозных технических и базальтовых нитей;
- изучение кинетических особенностей формирования эпоксидной матрицы в присутствии модифицированных ВТН и БН;
- исследование структурных особенностей и эксплуатационных характеристик эпоксидных композиционных материалов, армированных модифицированными волокнистыми наполнителями;
- оценка технического уровня и определение рациональных областей применения разработанных полимерных композиционных материалов.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- доказано, что при обработке вискозных технических и базальтовых нитей растворами органосиланов устанавливается химическое взаимодействие между волокнистым наполнителем и модификатором, обеспечивающее устойчивый

модифицирующий эффект, что подтверждается образованием дополнительных - Si-O- связей ($1000-900\text{ см}^{-1}$) и сохранением массы модифицированных ВТН и БН после многократной термовлажностной обработки. Предложен предполагаемый химизм процесса;

- установлено, что в результате модификации вискозных технических и базальтовых нитей возрастает их поверхностная активность, о чем свидетельствуют появление дополнительных реакционноспособных групп, характерных для исследуемых аппретирующих систем, и увеличение интенсивности пиков ОН-групп в области 1650 и 1370 см^{-1} . Следствием этого является повышение физико-химической совместимости модифицированных армирующих волокон с эпоксидным связующим, обеспечивающей их более активное влияние на формирование межфазных слоёв в системе матрица/наполнитель, что подтверждается данными электронной микроскопии;

- отмечено, что химическая природа модифицированных армирующих нитей практически не влияет на рост линейных молекулярных цепей эпоксидной матрицы. Её влияние проявляется на стадии формирования пространственно-сшитой структуры, что подтверждается различным характером изменения продолжительности стадии отверждения матрицы в композите: при введении ВТН время отверждения увеличивается, а БН – сокращается по сравнению с немодифицированными нитями;

- показано, что, независимо от химической природы волокнистого наполнителя, модификация армирующих нитей способствует формированию более сшитой структуры матрицы, что доказано повышением значений тепловых эффектов и степеней отверждения эпоксипластов на их основе в сравнении с композитом, армированным немодифицированными нитями.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении современных представлений о возможности направленного регулирования химического состава, структуры и свойств волокнистых наполнителей, а также их влиянии на процессы формирования полимерной матрицы при получении композиционных материалов.

Практическая значимость работы:

1) разработаны эпоксидные композиты на основе модифицированных вискозных технических и базальтовых нитей с повышенными механическими характеристиками, не уступающие по свойствам отечественным аналогам;

2) доказана возможность регулирования армирующих свойств вискозных технических и базальтовых нитей путём их модификации органическими и кремнийорганическими аппретами, обеспечивающей повышение адгезионных и механических характеристик волокнистых наполнителей;

3) предложена принципиальная технологическая схема их получения и разработаны технические условия на материал ТУ 2225-002-05286136-2017;

4) проведены испытания разработанных эпоксидных композиционных материалов, армированных модифицированными нитями, в лаборатории «Современные методы исследования функциональных материалов и систем» ЭТИ (филиала) СГТУ им. Гагарина Ю.А. (Протокол испытаний № 05/1-05/3 от 14.02.2017г.) и в производственных условиях ООО НПФ «ПоТехин и К^о» (Акт испытания от 03.04.2017г.). Установлено, что исследуемые образцы

характеризуются повышенными эксплуатационными свойствами по сравнению с эпоксидными композитами на основе исходных нитей и материалами из алюминнииевого сплава.

Материалы диссертационной работы использованы в лекционных курсах дисциплин «Научно-технологические принципы создания полимерных композиционных материалов», «Теоретические и технологические принципы направленного регулирования структуры и свойств композитов» при подготовке бакалавров, магистров и аспирантов по направлению «Химическая технология».

Методологической основой диссертационного исследования является современный опыт ведущих зарубежных и отечественных специалистов в области разработки полимерных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей. Исследование проводилось с использованием стандартных методов определения свойств исследуемых нитей и полимерных композитов на их основе, а также современных инструментальных методов, таких как: дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований армирующих свойств модифицированных вискозных технических и базальтовых нитей;
- обобщённые данные по оценке кинетических особенностей формирования эпоксидной матрицы в присутствии модифицированных ВТН и БН;
- результаты комплексных исследований структурных особенностей и деформационно-прочностных характеристик эпоксидных композиционных материалов на основе модифицированных волокнистых наполнителей;
- параметры получения композитов на основе эпоксидного связующего и модифицированных А-187 или А-174 базальтовых нитей;
- результаты оценки технического уровня и определения рациональных областей применения разработанных полимерных композиционных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов исследования подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных, полученных с применением современных методов исследования полимерных композиционных материалов, их детальным анализом и корректной статистической обработкой, а также согласованностью с современными научными трактовками других авторов. Результаты диссертационного исследования обсуждались и докладывались на 8 Международных (2014-2016 гг.), 4 Всероссийских (2013, 2015-2017 гг.), 2 региональных (2015, 2017 гг.) научных и научно-практических конференциях.

Публикации

По теме диссертации опубликована 21 печатная работа, в т. ч. 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, одна из которых издана за рубежом.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 153 страницах, содержит 37 таблиц, 55 рисунков и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы, включающего 150 наименований, и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность темы, степень разработанности проблемы, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, её методологическая основа, степень достоверности и апробации результатов, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ литературных данных по использованию в технологии композиционных материалов современных полимерных матриц и волокнистых наполнителей, на основании которого обоснован выбор перспективных связующих и армирующих нитей, а также рассмотрены современные тенденции в области модификации эпоксидных композитов на основе вязкозных и базальтовых волокнистых наполнителей.

Во второй главе диссертации представлены объекты исследования, приведена характеристика методик и методов исследования.

Объектами исследования являлись вязкозная техническая (ТУ 2271-198-05763346-2000) и базальтовая нити (ХК «Каменный век» г. Дубна, Московская область), используемые для армирования эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), отверждаемой полиэтиленполиамином (ТУ 2413-357-00203447-99). В качестве модификаторов использовали 3-глицидоксипропилтриметоксисилан-А-187 (ТУ 6-02-1077-85), 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан-А-174 [MSDF S0010CGB], 3-аминопропилтриэтоксисилан-АГМ-9 (ТУ 6-02-724-77), Duron OS 3151 – комбинацию из гликолевых эфиров жирной кислоты [1907/2006/EG].

Исследования проводились с применением современных, а также стандартных методов и методик определения структурных особенностей, и свойств нитей, и полимерных композитов на их основе. Для статистической обработки экспериментальных данных использовалось стандартное программное обеспечение.

В третьей главе обоснован выбор параметров модификации вязкозной технической и базальтовой нитей исследуемыми аппретами и проведена оценка армирующих свойств модифицированных волокнистых наполнителей.

Эффективность применения ВТН и БН для армирования эпоксидного связующего может быть значительно увеличена модификацией их аппретами, повышающими адгезионные свойства волокнистого наполнителя. В связи с этим в работе проведена обработка ВТН аппретирующими композициями на основе А-187, А-174, АГМ-9 и Duron OS 3151 и БН - А-187 и А-174 с концентрацией аппретов в ванне 2, 5, 10% при продолжительности 30, 60, 90 сек (рисунок 1).

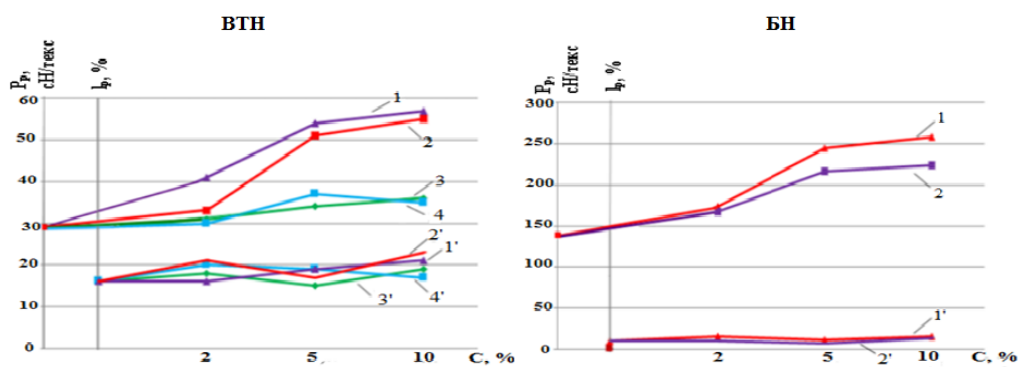


Рисунок 1 – Механические свойства волокнистых наполнителей (продолжительность обработки 60с): 1, 1'–А-187; 2, 2'–А-174; 3, 3'–АГМ-9; 4, 4'– Duron OS 3151

Установлено, что, независимо от химической природы наполнителя, наибольшее увеличение значений их относительной разрывной нагрузки достигается при: концентрации аппрета - 5%, времени модификации - 60 с.

При этом модифицирование ВТН и БН аппретами А-187 и А-174 обеспечивает более значительное повышение свойств, что обусловлено, в частности, образованием равномерно-распределённого монослоевого поверхностного плёночного покрытия (рисунок 2 б, в), способствующего повышению компактности волокнистого наполнителя.

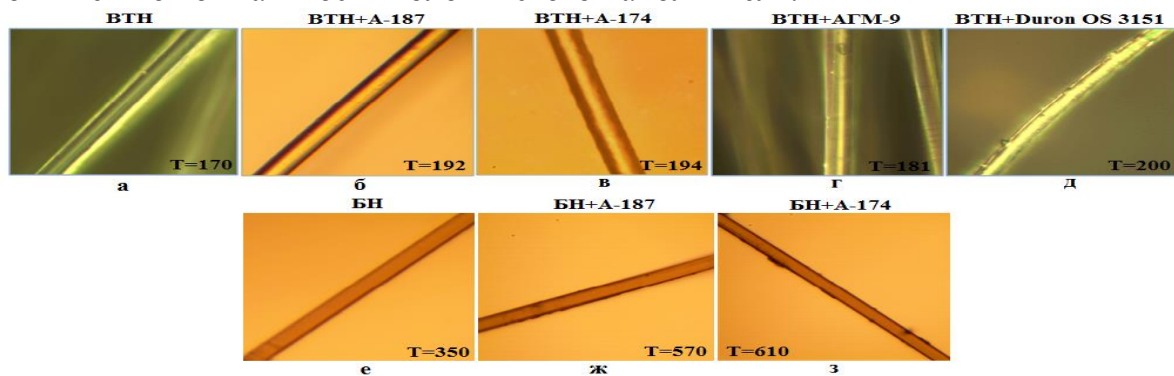


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов (n=800)

Формирование при обработке вязкой технической нити АГМ-9 и Duron OS 3151 утолщённой поверхностной плёнки и неравномерное её распределение на нити (рисунок 2 г, д) в меньшей степени способствует увеличению значений прочностных характеристик модифицированных ВТН по сравнению с исходной нитью.

Следует отметить также, что при модификации ВТН и БН достигается устойчивая фиксация аппретов на поверхности волокнистых наполнителей, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и результатами многократной термовлажностной обработки нитей.

Анализ спектров (рисунок 3) показывает, что для модифицированных органосиланами ВТН и БН, несмотря на их различную химическую природу, характерно изменение интенсивности пиков -ОН групп в областях 1650 и 1370 см^{-1} (кривые 2, 3) по сравнению с ИК-спектрами исходных нитей (кривая 1), а также появление пиков, соответствующих связи Si-O-, в области 1000-900 см^{-1} , подтверждающих фиксацию аппрета на волокнистых наполнителях.

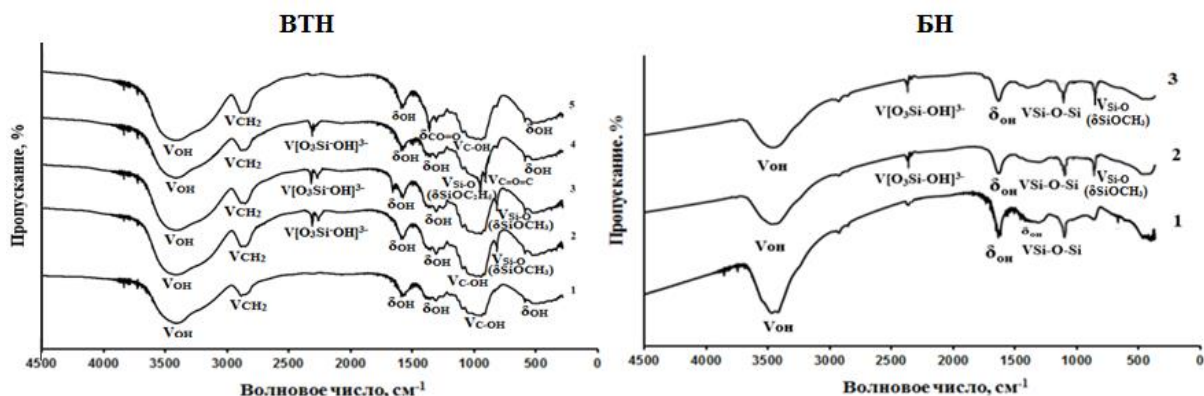


Рисунок 3 - ИК – спектры: исходная нить (1); нить, обработанная А-187 (2), А-174 (3), АГМ-9 (4), Duron OS 3151 (5)

Установление физико-химического взаимодействия в системе волокнистый наполнитель/аппрет подтверждается также практическим сохранением массы образцов модифицированных ВТН и БН при их многократной обработке горячей водой. Для вязкой нити унос массы не превышает $0,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-2}\%$, а для базальтовой нити - $0,2-0,4 \cdot 10^{-2}\%$ (рисунок 4).

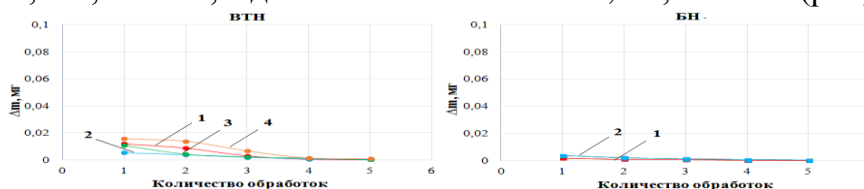
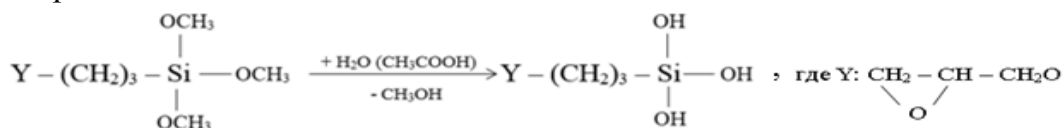


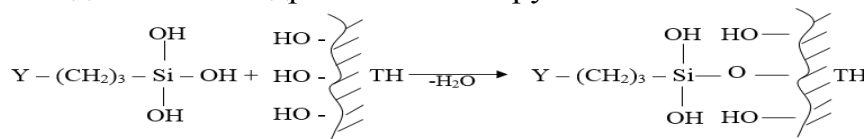
Рисунок 4 – Зависимость изменения массы образцов от количества обработок:
1-ТН+А-187; 2-ТН+А-174; 3-ТН+АГМ-9; 4-ТН+Duron OS 3151

На основании данных ИК- спектроскопии, подтверждённых результатами многократной термовлажностной обработки, предложен химизм взаимодействия аппрета с исследуемыми нитями на примере наиболее эффективного модификатора А-187:

I Образование силанолов:



II Взаимодействие с гидроксильными группами технических нитей:



Для оценки армирующих свойств модифицированных ВТН и БН проведён сравнительный анализ способности к смачиванию исследуемых нитей эпоксидным связующим. Из полученных кинетических кривых смачивания (рисунок 5) следует, что модификация волокнистого наполнителя исследуемыми аппретами (кривые 2-5) обеспечивает повышение их смачивающей способности, в результате чего достигается улучшение адгезионной совместимости в системе полимерное связующее/армирующее волокно по сравнению с исходными нитями (кривая 1).

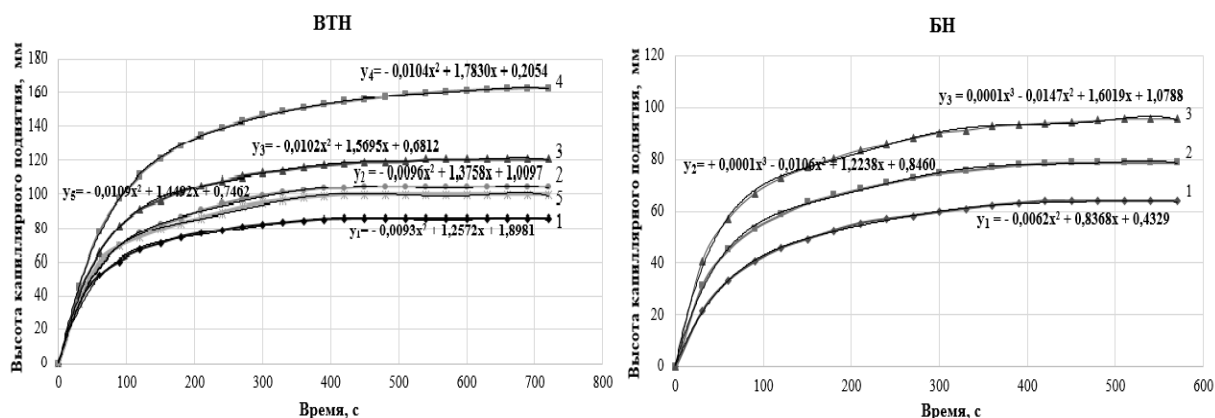


Рисунок 5 - Кинетические кривые смачивания исследуемых нитей раствором эпоксидного олигомера: исходная нить (1); нить, обработанная А-187 (2), А-174 (3), АГМ-9 (4), Duron OS 3151 (5)

Таким образом, установлено, что модификация вязкозных технических и базальтовых нитей исследуемыми аппретами: А-187 и А-174, АГМ-9 и Duron OS 3151, обеспечивает повышение их деформационно-прочностных и адгезионных свойств, по сравнению с немодифицированными нитями. Это позволяет рекомендовать модифицированные ВТН и БН в качестве армирующих волокнистых систем для эпоксидных композитов. При этом следует отметить, что более эффективными модификаторами являются аппреты А-187 и А-174, характеризующиеся наличием эпокси- и метакриловых групп соответственно.

В четвёртой главе изучена эффективность армирования эпоксидных композитов модифицированными волокнистыми наполнителями путём сравнительной оценки параметров кинетики отверждения эпоксидного связующего в присутствии ВТН и БН, модифицированных А-187 и А-174 (рисунок 6), а также процессов формирования структуры композита на их основе и основных деформационно-прочностных свойств разработанного композиционного материала.

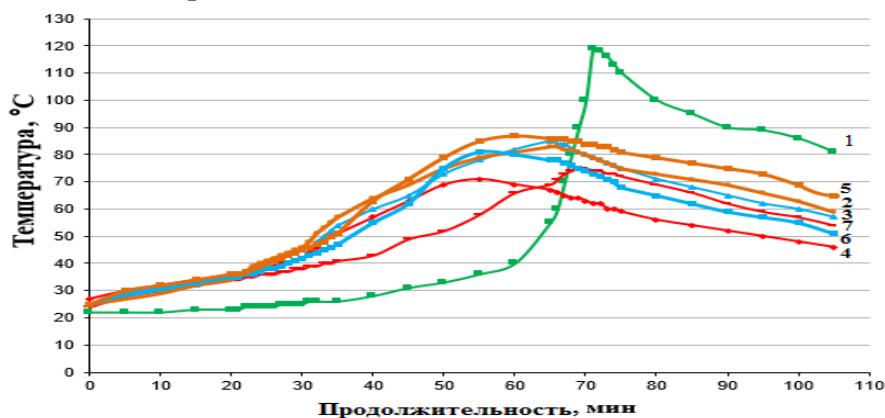


Рисунок 6 - Кинетические кривые отверждения полимерной матрицы в присутствии вязкозных технических и базальтовых нитей: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+ВТН; 3-ЭД-20+ВТН+А-187; 4-ЭД-20+ВТН+А-174; 5-ЭД-20+БН; 6-ЭД-20+БН+А-187; 7-ЭД-20+БН+А-174

Анализ результатов кинетических исследований свидетельствует о том, что введение модифицированных нитей, независимо от их химической природы, практически не влияет на формирование линейных молекулярных цепей, что подтверждается близкими значениями времени гелеобразования исследуемых композиций (таблица 1).

Таблица 1 - Параметры отверждения эпоксидных композиций в присутствии модифицированных вязкозных технических и базальтовых нитей

Состав материала	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С	Степень отверждения, %
ЭД-20	60	71	119	93
ЭД-20+ВТН / БН	28/40	56/70	71/75	95/97
ЭД-20+ВТН / БН+А-187	26/37	65/55	85/81	97/98
ЭД-20+ВТН / БН+А-174	27/36	65/61	85/87	97/98

Различное влияние химической природы армирующих нитей проявляется на стадии образования пространственно-сшитой структуры матрицы: при введении ВТН продолжительность стадии отверждения увеличивается, БН – снижается по сравнению с составами, содержащими немодифицированные нити.

При этом следует отметить, что модификация нити однозначно способствует формированию более сшитой эпоксидной матрицы, о чём свидетельствует увеличение значений степени отверждения (таблица 1) и величин общего теплового эффекта процесса отверждения (таблица 2) для эпоксидных композиций на основе модифицированных нитей по сравнению с ПКМ, армированными немодифицированными нитями.

Таблица 2 – Данные дифференциально-сканирующей калориметрии

Тип отверждаемой системы	Тепловой эффект, ΔH , Дж/г	
	ВТН	БН
ЭД-20	292	
ЭД-20+ТН	315	230
ЭД-20+ТН+А-187	422	250
ЭД-20+ТН+А-174	416	245

Проведённый анализ результатов ДСК и кинетических исследований процесса отверждения эпоксидного композита на основе модифицированных вязкой технической и базальтовой нитей свидетельствует о повышении физико-химической совместимости в системе полимерное связующее/аппретированный волокнистый наполнитель, что способствует более активному влиянию модифицированных нитей на формирование межфазных переходных слоёв, повторяющих слоистую морфологию волокнистого наполнителя и обеспечивающих повышение монолитности материала (рисунок 7).

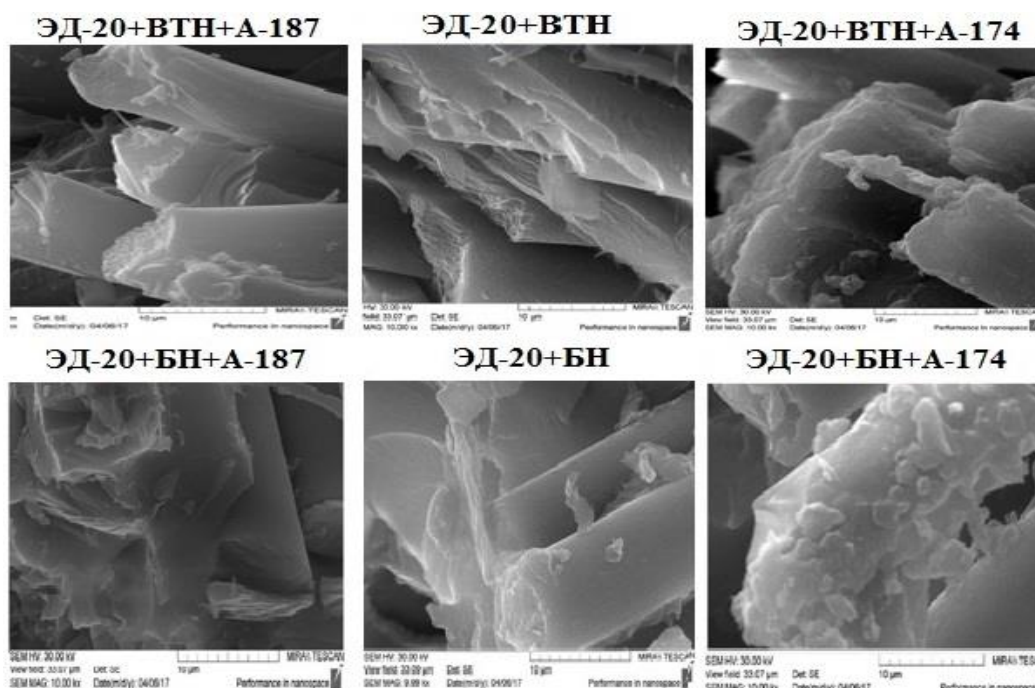


Рисунок 7 - Данные сканирующей электронной микроскопии (n=10000)

Следствием этого является максимальная реализация армирующих свойств исследуемых модифицированных нитей, что приводит к значительному повышению основных деформационно-прочностных показателей композитов на их основе (таблица 3).

Таблица 3 – Сравнительная оценка деформационно-прочностных свойств исследуемых эпоксикомпозитов

Состав композита	σ_p , МПа	$\Delta\sigma_p$, %	σ_n , МПа	$\Delta\sigma_n$, %	$a_{уд}$, кДж/м ²	$\Delta a_{уд}$, %	H_B , МПа	ΔH_B , %
ЭД-20+ВТН	81	-	208	-	81	-	190	-
ЭД-20+ВТН+А-187	115	42,0	317	55,0	209	169,0	260	37,0
ЭД-20+ВТН+А-174	105	30,0	274	34,0	218	158,0	243	28,0
ЭД-20+БН	98	-	485	-	315	-	135	-
ЭД-20+БН+А-187	180	84,0	781	61,0	544	73,0	260	93,0
ЭД-20+БН+А-174	176	80,0	642	32,0	402	28,0	205	52,0

Примечание: σ_p -разрушающее напряжение при растяжении; σ_n -разрушающее напряжение при изгибе; $a_{уд}$ -ударная вязкость; H_B -твердость по Бринеллю

Анализ приведённых экспериментальных данных свидетельствует о том, что модификация армирующих волокнистых наполнителей, независимо от их химической природы, повышает на ~30-170 % деформационно-прочностные характеристики получаемых композитов. При этом разработанный материал отличается повышенной стойкостью к действию температур (таблица 4).

Таблица 4 - Данные ДТА

Название материала	Температурный интервал пиролиза, °С	Потери массы, %, при температурах, °С					КО, % масс. при 600°С
		100	200	300	400	500	
ЭД-20	200-220/235-390	0	7,0	21,0	49,0	63,0	18
ЭД-20+ВТН	230-380/420-660	3,0	6,0	18,0	63,0	81,0	5
ЭД-20+ВТН+А-187	230-380/420-630	3,0	5,0	17,0	57,0	74,0	8
ЭД-20+ВТН+А-174	240-380/420-620	3,0	4,0	11,0	51,0	68,0	25
ЭД-20+БН	250-380/440-590	0	0	4	12	22	72
ЭД-20+БН+А-187	240-320/460-590	0	0	3	10	21	73
ЭД-20+БН+А-174	270-320/450-580	0	0	3	8	14	79

В пятой главе дана оценка технического уровня и разработаны технологические рекомендации по получению эпоксипластов на основе модифицированных базальтовых нитей.

В связи с этим проведены независимые испытания разработанных материалов на основе эпоксидного связующего и базальтовых нитей, модифицированных А-187 и А-174, в лаборатории «Современные методы исследования функциональных материалов и систем» ЭТИ (филиала) СГТУ им. Гагарина Ю.А., подтвердившие их повышенные характеристики, а также

сравнительный анализ свойств полученных базальтопластиков с композитами на основе стекло- и углетканей, которые в настоящее время представляют группу промышленных отечественных аналогов (таблица 5), свидетельствующий о конкурентоспособности разработанных эпоксипластов.

Таблица 5 – Оценка физико-механических характеристик эпоксидных композитов на основе базальтовых и стеклянных армирующих систем

Армирующая система	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение, МПа, при		Ударная вязкость, кДж/м ²	Твёрдость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение за 24, %
		растяжении	изгибе			
-	1250	50	110	10	115	0,1
БН	1645	98	485	315	135	0,72
БН+А-187	1651	180	781	544	260	0,61
БН+А-174	1647	176	642	402	205	0,65
СТ	1600-1900	300	250	180-200	400-460	-
СТ	1800-1900	379-517	517-654	16	-	0,2-0,3

Кроме того, в работе показано, что эпоксидные композиты на основе модифицированных нитей характеризуются стойкостью к кислотам, сопоставимой с химической стойкостью эпоксидных матриц (таблица 6), и повышенной (более 240°С) теплостойкостью.

Таблица 6 – Оценка кислотостойкости разработанных эпоксипластов

Показатель	Армирующие системы			
	ЭД-20	ЭД-20+БН	ЭД-20+БН+А-187	ЭД-20+БН+А-174
Фосфорная кислота (52,9±3%)				
Коэффициент сорбции, г/см ³	0,9·10 ⁻³	5,1·10 ⁻³	3,8·10 ⁻³	3,1·10 ⁻³
Коэффициент диффузии, см ² /с	4,1·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁷	1,5·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁷
Коэффициент проницаемости, г·см/см ² ·с	9,2·10 ⁻⁸	6,1·10 ⁻¹¹	5,9·10 ⁻¹¹	9,6·10 ⁻¹¹
Серная кислота (30±2%)				
Коэффициент сорбции, г/см ³	6,0·10 ⁻³	2,4·10 ⁻³	1,1·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³
Коэффициент диффузии, см ² /с	1,0·10 ⁻⁸	1,8·10 ⁻⁸	6,5·10 ⁻⁸	8,2·10 ⁻⁸
Коэффициент проницаемости, г·см/см ² ·с	6,0·10 ⁻¹¹	4,2·10 ⁻¹⁰	7,2·10 ⁻¹¹	1,1·10 ⁻¹²

Для определения рациональных областей применения исследуемые эпоксидные композиты на основе модифицированных А-187 и А-174 базальтовых нитей прошли испытания в ООО НПФ «ПоТехин и К^о», результаты которых свидетельствуют о том, что разработанные эпоксипласты, армированные как исходной, так и модифицированной нитями, превосходят материалы на основе алюминиевого сплава (таблица 7), причём модификация армирующих систем органосиланами обеспечивает дополнительное повышение разрушающего напряжения при растяжении на 73-78 %.

Таблица 7 - Механические характеристики образцов

Образец	Нагрузка разрушения, Н	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа
Эпоксипласт на основе базальтовой нити	3930	320
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной А-187	6930	570
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной А-174	6430	553
Алюминиевый сплав	-	250

На основании полученных экспериментальных и литературных данных выбраны параметры и предложена принципиальная технологическая схема получения эпоксикомпозита, к особенностям которой относится использование для получения профильных изделий на основе эпоксидного связующего и модифицированной базальтовой нити диаметром 4-16 мм промышленной автоматической пултрузионной линии МР-25, включающей специальную формующую матрицу и возвратно-поступательное устройство протягивания.

Для решения вопросов коммерциализации эпоксикомпозита разработаны также технические условия на композиционный материал на основе эпоксидной смолы и технической базальтовой нити.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных в работе исследований обеспечивают расширение современных представлений об особенностях получения полимерматричных композиционных материалов инженерно-технического назначения и позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработаны эпоксидные композиты на основе модифицированных вискозных технических и базальтовых нитей, отличающиеся повышенными деформационно-прочностными характеристиками.

2. Обоснован выбор параметров модификации вискозной технической и базальтовой нитей исследуемыми аппретами. Установлено, что для модифицированных волокнистых наполнителей характерно повышение свойств, что подтверждается увеличением относительной разрывной нагрузки ВТН - на 28-86 %, БН - на 50-70 % и смачиваемости на 15-87 и 25-50 % соответственно. Следует отметить также, что наиболее эффективными модификаторами являются органосиланы марок А-187 и А-174.

3. Изучены кинетические особенности формирования эпоксидной матрицы в присутствии модифицированных А-187 и А-174 вискозных технических и базальтовых нитей. Отмечено их влияние на формирование пространственно-сшитой структуры полимерной матрицы, что подтверждается изменением продолжительности стадии отверждения, которое определяется химической природой волокнистого наполнителя: введение модифицированных ВТН её увеличивает, а БН сокращает по сравнению с немодифицированными нитями.

4. Исследованы структурные особенности эпоксидных композиционных материалов на основе модифицированных волокнистых наполнителей. Показано, что в результате повышения физико-химической совместимости в исследуемых композициях при введении в полимеризующуюся систему дополнительных

реакционноспособных групп формируются трансграничные переходные слои, обеспечивающие повышение монолитности материала.

5. Проведена оценка эксплуатационных свойств эпоксикомпозитов, армированных модифицированными А-187 и А-174 вискозных технических и базальтовых нитей. Установлено значительное повышение деформационно-прочностных показателей разработанных ПКМ при сохранении их термо- и хемостойкости.

6. Проведена независимая оценка деформационно-прочностных свойств композиционного материала на основе эпоксидного связующего и исследуемых модифицированных нитей в лаборатории «СМИФМС» ЭТИ (филиала) СГТУ им. Гагарина Ю.А., подтвердившая их повышенные характеристики, а также в производственных условиях ООО НПФ «ПоТехин и К^о», которая показала, что исследуемые образцы характеризуются повышенными эксплуатационными свойствами по сравнению с эпоксидными композитами на основе исходных нитей и материалами из алюминиевого сплава.

7. Предложена принципиальная технологическая схема получения базальтопластиков на основе модифицированных нитей, разработаны технические условия на полученный композит. Установлено, что эпоксидный композит на основе БН, модифицированных А-187 и А-174, не уступает по основным эксплуатационным показателям отечественным аналогам.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

В изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

1. Герасимова В.М. Исследование влияния параметров модификации гидратцеллюлозных волокон на их свойства / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Химические волокна. – 2016. - №1. – С. 49-51.

Gerasimova V. M. Influence of cellulose-hydrate-fiber modification parameters on their properties / V/ M. Gerasimova, N.G. Zubova, T.P. Ustinova // Fibre Chemistry. Vol. 48 – 2016. – No. 1. – 50-52.

2. Герасимова В.М. Изучение влияния модифицированных волокон на свойства эпоксидного композита / В.М. Герасимова, Л.В. Корчина, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Пластические массы. – 2017. - №1-2. – С. 44-45.

3. Герасимова В.М. Исследование структуры и свойств композиционных материалов на основе модифицированных вискозных технических нитей. / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, А.М. Захаревич, Т.П. Устинова // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, №2. – С. 70-71.

В других изданиях

4. Герасимова В.М. Эпоксидные композиционные материалы, армированные модифицированными волокнистыми наполнителями / Н.Г. Зубова, В.М. Герасимова, Л.В. Корчина // Всероссийская научно-практическая конференция «Химия: образование, наука и технология», Якутск, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 2013. – С. 246-249.

5. Герасимова В.М. Изучение влияния параметров модификации на свойства ГЦ-волокон и нитей, используемых для армирования полимерных композитов / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 50-летию Нижнекамского химико-технологического института, в 2-х томах, Нижнекамск, 2014. – Т.1. – С. 94-96.

6. Герасимова В.М. Модифицирование ГЦ-волокон кремнийсодержащим аппретом / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Материалы IV Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике, посвящённой 80-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина», Пермь, 2014. – С. 13.

7. Герасимова В.М. Регулирование свойств ГЦ-волокон при модифицировании кремнийсодержащим аппретом / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Материалы IV Международной научно-инновационной молодёжной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика, инновационный менеджмент», Тамбов, 2014. – С. 257-258.

8. Герасимова В. М. Die Polymeren Kompositonsmaterialien auf dem Grund von Hydratzellulosefasern // В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, О.Е. Лаптева // Материалы III Международной научно-практической конференции молодых учёных «FOREIGN LANGUAGE FOR PROFESSIONAL COMPETENCE», Саратов, 2015. – С. 169-171.

9. Герасимова В. М. Estimation de comparaison des propriétés des fibres chimiques modifiées // В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, И.Е. Галактионова // Материалы III Международной научно-практической конференции молодых учёных «FOREIGN LANGUAGE FOR PROFESSIONAL COMPETENCE», Саратов, 2015. – С. 167-169.

10. Герасимова В.М. Изучение физико-механических и адгезионных свойств модифицированных ГЦ волокон / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий» («Волокна и композиты-2015»), Плётс, 2015. – С. 57-58.

11. Герасимова В.М. Сравнительный анализ эксплуатационных свойств эпоксидных композитов на основе ГЦ волокон / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова // Материалы XI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы». - Нальчик: Изд-во «Принт Центр», 2015. – С. 92-94.

12. Герасимова В.М. Исследование эксплуатационных свойств полимерных композитов на основе модифицированных ГЦ-волокон / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова // Современная химия: Успехи и достижения: материалы Международной научной конференции. – Санкт-Петербург: - СПб.: Свое издательство, 2015. – С. 62-67.

13. Герасимова В.М. Эпоксидные композиты на основе модифицированных ГЦ волокон / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // VI Молодёжная научно-техническая конференция «Научоемкие химические технологии-2015». – Москва: - М.: Изд-во МИТХТ, 2015. – С. 129.

14. Герасимова В.М. Регулирование свойств ГЦ волокон, используемых для армирования полимерных композитов / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Развитие науки и технологий. - 2015. – №4. - С. 115-117.

15. Герасимова В.М. Структурные особенности и свойства эпоксипластов на основе модифицированного гидратцеллюлозного волокна / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Молодой учёный. – 2015. - №24.1 (104.1). – С. 18-20.

16. Герасимова В.М. Модифицирование химических волокон органосиланами / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Материалы XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва, посвящённая 120-летию Томского политехнического университета. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – С. 537-538.

17. Герасимова В.М. Выбор параметров модификации базальтовых нитей кремнийсодержащими аппретами / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова // Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства:

материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвящённой 50-летию города Нижнекамск: в 2-х т. Т. 1, Нижнекамск, 2016. – С. 76-78.

18. Герасимова В.М. Структурные особенности и свойства модифицированных вискозных технических нитей и эпоксидных композитов на их основе / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова, А.М. Захаревич // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: материалы VII Международной конференции «Композит-2016». - Энгельс, 2016. – С. 94-98.

19. Герасимова В.М. Сравнительный анализ свойств композитов на основе гидратцеллюлозных и полиакрилонитрильных нитей, модифицированных органосиланами / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова // Неделя науки СПбПУ: материалы научно-практической конференции с международным участием. Институт металлургии, машиностроения и транспорта. Ч.2. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2016. – С. 226-228.

20. Герасимова В.М. Базальтопластики на основе модифицированных волокнистых материалов и эпоксидной смолы / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова // Материалы научной-практической конференции «Технология и переработка современных полимерных материалов», Балаково, 2016. – С. 337-339.

21. Герасимова В.М. Изучение кинетических особенностей, структуры и свойств эпоксидных композитов на основе модифицированных базальтовых нитей / В.М. Герасимова, Н.Г. Зубова, Т.П. Устинова / Материалы XXXVII Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий, посвящённая 70-летию Государственного ракетного центра им. Академика В.П. Макеева, Миасс, 2017. – С. 70-76.

Автор выражает благодарность и.о. зав. кафедрой «Физика и естественнонаучные дисциплины» БИТИ НИЯУ МИФИ, канд. техн. наук, доценту Зубовой Наталье Геннадьевне за помощь в проведении исследований и обсуждении научных результатов.