

На правах рукописи



Демина Наталья Михайловна

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ
ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ
АРМИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

Специальность 2.6.11.

Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва - 2023

Работа выполнена в АО «НПО Стеклопластик»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»
Разумеев Константин Эдуардович

Официальные оппоненты: **Дебердеев Тимур Рустамович**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Киселев Александр Михайлович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химических технологий имени профессора А.А. Хархарова» ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»
Пугачева Инна Николаевна, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Промышленной экологии, оборудования химических и нефтехимических производств» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Ведущая организация: ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» г. Москва

Защита состоится «07» декабря 2023 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте университета <https://kosygin-rgu.ru/>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.2.368.01
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из стратегических критериев развития экономики страны, определяющим уровень ее инновативности и конкурентоспособности, является производство полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые находят широкое применение в авиационном-, машино-, судно-, автомобиле-, приборостроении и других отраслях.

Ведущее место среди высокомолекулярных связующих для создания полимерных композитов занимают эпоксидные, обладающие технологичностью, высокими показателями эксплуатационных свойств, а также способностью к переработке новейшими высокоавтоматизированными методами, такими как пропитка под давлением (Resin Transfer Molding, RTM), вакуумная инфузия (Vacuum Infusion – VARTM), пропитка пленочным связующим (Resin Film Infusion – RFI), пултрузия (Pulltrough) и др.

Перечисленные способы переработки характеризуются не только высокой производительностью, но и экологической безопасностью, простотой реализации и оптимальной стоимостью процесса пропитки. Помимо этого они позволяют получать крупногабаритные формы и детали за один технологический цикл.

За рубежом данные технологии создания ПКМ нашли широкое применение для изготовления изделий судостроения, ветроэнергетики, железнодорожного транспорта и др. В РФ использование этих технологий также получает все большее распространение.

Все вышесказанное, с одной стороны, предопределяет инновационное развитие отрасли производства композитов, а с другой выдвигает новые требования к полимерным связующим и армирующим волокнам, которые должны не только обеспечить высокий уровень эксплуатационных характеристик готовым изделиям, но и соответствовать по техническим требованиям, в том числе, реокинетике, новым высокоскоростным способам переработки.

Наиболее распространенным армирующим материалом для эпоксидного связующего являются стеклянные волокна, объем выпуска которых в 2022 году превысил 6,5 миллионов тонн. Наибольший практический интерес для создания стеклопластиков с высокими показателями эксплуатационных свойств представляют стеклянные волокна алюмоборосиликатные типа E (electrical); высокопрочные волокна, полученные на основе систем $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ типа S (strength), обладающие высокими показателями прочности при растяжении и модуля упругости, а также волокна из базальтовых пород, которые по своим физико – механическим характеристикам в значительной степени приближены к стеклянным. В России высокопрочные высокомодульные волокна под торговыми названиями ВПМ выпускает АО «НПО Стеклопластик», один из лидеров в области производства ПКМ.

Сочетание в ПКМ крайне разнородных материалов – органического связующего и неорганических армирующих волокон - является сложной научно-практической задачей, от решения которой зависит состояние межфазного слоя на границе раздела полимер–армирующий наполнитель, который во многом предопределяет условия переработки, структуру, свойства и области применения готового изделия. На формирование и состояние межфазной границы раздела оказывают влияние физико-химическая и термомеханическая совместимость связующего и армирующего волокнистого материала. Первая определяет химическое сродство, число и прочность физических и химических связей, возникающих при взаимодействии матрицы с поверхностью волокна, оказывает влияние на формирование структуры, изменение состава и свойств матрицы и волокон в пограничных слоях за счет взаимной диффузии, избирательной сорбции, каталитического влияния на процессы отверждения связующего. Вторая обеспечивает возможность совместной переработки и эффективность эксплуатации, в том числе, в разных климатических условиях.

Одним из эффективных приемов обеспечения прогнозируемого взаимодействия между эпоксидным связующим и армирующими наполнителями, является направленная поверхностная модификация последних замасливающими композициями, состоящими из пленкообразователя, аппрета, эмульгаторов и других вспомогательных добавок.

Замасливатель наносится на поверхность волокон сразу после вытягивания их из массы расплава стекла. При всей значимости замасливателя для обеспечения адгезии между полимерным связующим и армирующим волокном, его количество на волокне, как правило, не велико и составляет порядка 0.5% - 2.0 % масс.

В качестве аппретов, входящих в состав замасливающих композиций используют кремнийорганические соединения - силаны, применение которых также способствует увеличению

смачиваемости стекловолокна связующим, улучшению адгезионного взаимодействия между армирующим наполнителем и связующим материалом, что существенно влияет на прочность стеклопластиков и сохранение ее при воздействии климатических факторов.

Таким образом, между поверхностью волокон и полимерной матрицей имеет место достаточно сложное многокомпонентное взаимодействие с образованием комбинированных связей «поверхность стекла – замасливатель – аппрет – связующее».

В зависимости от назначения армирующего материала в Российской Федерации разработаны и внедрены в производство серийные замасливатели, на основе алифатических эпоксидных смол (АО «НПО Стеклопластик»). Однако, практически все они содержат ряд компонентов, выпуск которых отечественной промышленностью на настоящий момент прекращен, а закупка импортных аналогов в силу современной ситуации затруднена или вовсе не возможна.

Последний фактор, в совокупности с промышленным освоением скоростного оборудования и новых технологий для формования стеклопластиков, требуют разработки новых высокоэффективных замасливателей, пленкообразователей и поиска оптимальных вариантов их сочетания с аппретами для модификации волокнистых армирующих материалов и получения полимерных композитов, не уступающих по комплексу свойств отечественным и зарубежным аналогам.

Степень разработанности темы. В АО «НПО Стеклопластик» с начала 60-х годов прошлого века в лаборатории поверхностной химической обработки непрерывных волокон проводятся работы по проблематике диссертационной работы. Весомый научный и практический вклад в разработку замасливателей и создание технической базы для их производства внесли Асланова М.С., Ходаковский М.Д., Войцехович Н.Я., Прохорова М.И. и другие сотрудники. Из зарубежных представителей, следует отметить работы Джима Томаса и сотрудников Университета Стратклайда (Великобритания), труды которых обобщены в книге «Замасливатели для стеклянных волокон. Обзор научной литературы». (2012 г, под редакцией Д. Томаса). Автор констатирует, что в мировой научно-технической литературе публикации по замасливающим композициям для стеклянных волокон, в подавляющем большинстве, представляют собой патенты на изобретения и сводятся к их простому перечислению.

Цель работы – разработка научных основ и технологических подходов к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон, используемых в качестве армирующих материалов при создании эпоксидных композитов.

Для достижения поставленной цели в работе **сформулированы и решены следующие задачи:**

- проведен анализ традиционных технологий получения композитов на основе эпоксидного связующего и армирующих наполнителей и определена роль и основной вклад замасливателей и других ингредиентов композиции в структуру и свойства стеклопластиков;

- теоретически обоснована возможность применения в качестве замасливателей для модификации стеклянных и базальтовых волокон водно-дисперсионных эпоксидных систем;

- проведен анализ сырьевой базы российских и мировых производителей поверхностно-активных веществ и осуществлен обоснованный выбор эмульгирующих, смачивающих, аппретирующих веществ для получения стабильных водных дисперсий эпоксидно-диановых смол и замасливателей на их основе;

- установлено влияние поверхностно-активных веществ на коллоидно-химические свойства эпоксидных водных дисперсий, а также пропитку обработанных ими волокнистых материалов полимерными связующими на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с различными отверждающими системами;

- разработаны рецептурно-технологические параметры и способы обработки поверхности волокон замасливающими составами, содержащими пленкообразователь на основе эпоксидных водных дисперсий, кремнийорганические аппреты и вспомогательные вещества, позволяющие интенсифицировать процесс эпоксидной пропитки и сформировать на поверхности непрерывных стеклянных и базальтовых волокон покрытия, обеспечивающие высокие показатели механических свойств композитам;

- предложены новые подходы к получению водных эпоксидных дисперсий с пониженным содержанием эмульгаторов для их применения в технологиях производства армирующих материалов нового поколения;

- дана оценка технического уровня предлагаемых способов модификации поверхности волокон и

определены рациональные области применения разработанных инновационных составов для производства армирующих волокнистых материалов.

Научная новизна работы:

– предложен и реализован научно–обоснованный подход к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон новыми замасливателями на основе водных дисперсий эпоксидных смол, с целью интенсификации процессов их последующей пропитки эпоксидными связующими для реализации высокопроизводительных технологий производства полимерных композиционных материалов с высокими показателями деформационно–прочностных свойств;

– с учетом совокупности научно–технических требований к разработке водно–дисперсионных систем, на основе смолы ЭД–20, путем ее прямого эмульгирования в воде с помощью блок–сополимера окиси этилена и окиси пропилена «сшитого» толуилендиизоцианатом получена водная дисперсия ЭДСВ–95 как основа замасливателя 4с для модификации стеклянных и базальтовых волокон, предназначенных для армирования эпоксидных связующих;

– установлено, что сополимер окиси этилена (а) и окиси пропилена (b) (80:20) построения а - в – в – а, средней молекулярной массы 20×10^3 , полученный «сшивкой» толуилендиизоцианатом из двух сополимеров, в концентрации применения выше 20% масс позволяет получать эффективные по технологии замасливания волокон водные дисперсии смолы ЭД–20 и обеспечивает практически безотходную текстильную переработку обработанных волокон в стеклоткани конструкционного назначения, самый трудоемкий и ответственный ассортимент армирующих материалов для эпоксидных ПКМ;

– выявлены типы смачивателей, их эффективные концентрационные пределы использования, установлена связь химического строения, структуры со смачивающей способностью, а также коллоидной устойчивостью водных дисперсий. Предложены количественные соотношения замасливателя 4с+ПАВ, обеспечивающие интенсификацию пропитки модифицированных стеклянных типа Е и типа ВМП и базальтовых волокон эпоксидным связующим;

– впервые предложено сочетание в композиции для обработки стеклянных волокон замасливателя 4с и полифункционального N(β-Аминоэтилдвинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана и смачивателя на основе синергетической смеси алкилэтоксилированных жирных спиртов, обеспечивающее эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим обработанных волокон типа Е;

– впервые предложено сочетание в композиции для обработки стеклянных волокон замасливателя 4с и полифункционального силилированного полиамидного силана, обеспечивающее эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств стеклопластиков на основе волокон типа ВМП;

– исходя из кинетических зависимостей процесса пропитки стеклянных и базальтовых волокон, с применением модельных систем (образцов микропластиков), содержащих модифицированные волокна, установлена взаимосвязь между показателями их прочности и составом модифицирующих замасливающих композиций, позволяющая прогнозировать показатели физико-механических свойств стекло- и базальтопластиков;

– впервые с применением высокоскоростных технологических приемов эмульгирования смолы ЭД–20, получены новые водные эпоксидные дисперсии, как основы для замасливателей нового поколения с оптимизированным составом и пониженным содержанием ПАВ.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении современных представлений о возможности направленного регулирования процесса модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон путем изменения химического состава замасливателей и аппретов для интенсификации процесса их пропитки эпоксидными связующими с необходимыми реокинетическими характеристиками и получения стеклопластиков и базальтопластиков с заранее прогнозируемыми показателями деформационно-прочностных свойств.

Практическая значимость работы:

Научные и технологические подходы к модификации поверхности алюмоборосиликатных типа Е, высокопрочных высокомодульных типа ВМП и базальтовых волокон для армирования эпоксидных связующих, а также разработанные составы, рецептуры, технологические параметры их получения и применения внедрены на предприятиях по производству армирующих волокнистых материалов для современных эпоксидных стеклопластиков ответственного назначения.

На основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 разработана экологически безопасная водная дисперсия ЭДСВ-95, отвечающая всем технологическим требованиям для пленкообразователей в составах для химической обработки стеклянных волокон. Для выпуска дисперсии ЭДСВ-95 в АО «НПО Стеклопластик» создан и действует производственный участок мощностью 300 тонн в год.

На основе водной эпоксидной дисперсии ЭДСВ-95 разработаны технологические регламенты для промышленного производства линейки замасливателей типа 4с, которые широко применяются: в АО «НПО Стеклопластик» для производства материалов на основе стекловолокон типа ВМП; в ОАО «Полоцк – Стекловолокно» (Беларусь) для производства волокнистых материалов из стекла типа Е; в ООО «Каменный век» для производства непрерывных базальтовых волокон.

Научно-обоснованные технические решения, изложенные в диссертационной работе, защищены 15 патентами РФ и патентом Республики Беларусь.

На защиту выносятся:

- представления о влиянии водно – дисперсионного эпоксидного замасливателя на процесс пропитки стеклянных и базальтовых волокон эпоксидными связующими на основе смолы ЭД-20;

- теоретическое обоснование и технологические подходы к получению водных дисперсий смолы ЭД-20 и составов замасливателей на их основе, обеспечивающих эффективную пропитку стеклянных и базальтовых волокон эпоксидными связующими с различными отверждающими системами;

- положения о направленном регулировании и интенсификации процесса пропитки волокнистых материалов полимерными связующими путем дополнительного введения в состав замасливателя неионогенных поверхностно–активных соединений на основе производных оксиэтилированных соединений и кремнийорганических продуктов при условии сохранения требуемой коллоидной структуры водной композиции при ее подготовке и применении, в том числе при высокотехнологичной переработке волокнистых материалов на скоростном оборудовании флрмования композитов;

- обоснование эффективности введения в составы замасливателей полифункциональных триалкоксисиланов, как модификаторов поверхностных свойств волокон и межфазных агентов сцепления с функциональными группами полимерного связующего;

- рекомендации по реализации и внедрению научных и практических результатов работы в производство.

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности результатов работы определяется использованием современных взаимодополняющих химических и физико-химических методов исследования с использованием оригинальных лабораторных стендов и методик, в том числе, метод «Определения пропитываемости волокнистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия» (аналог методики «wet-pull-out»), ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующей калориметрии, Масс-спектрометрии и др.

Основные положения и результаты научных исследований диссертационной работы представлены на 21 Международных и Всероссийских научно-технических конференциях, в том числе: Московской международной конференции по композитам АН СССР Москва 1990 г; Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 97» Казань 1997, «Олигомеры VII» Пермь 2000 и «Олигомеры 2002» Черноголовка 2002; VIII и IX международной научно-практической конференции «Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка» Москва 2014, 2015; 18th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18) Moscow 2019; II Международном форуме по композитам «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии» Москва 2019; конференции «Перспективные материалы» Международного военно-технического форума «Армия-2020»; Международных конференциях «COMPOSITES CIS»: «Композиты СНГ -2017», «Композиты СНГ- 2018» Сочи Россия, «Композиты СНГ-2019» Баку Азербайджан, «Композиты СНГ-2021» Кишинев Молдова; круглом столе «Текстильные керамические материалы. Разработка, производство и применение» РГУ им. Косыгина Москва 2022 и др.

Публикации. Основные результаты представлены в 53 печатных работах (в том числе 25 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus (20 статей) и Web of Science (17 статей), 15 патентов РФ, 1 патент Республики Беларусь, и 12 тезисах докладов на различных Международных и Всероссийских научно-технических конференциях и семинарах).

Личный вклад автора состоял в постановке цели работы, разработке методологии и организации

экспериментальных исследований, обобщении результатов экспериментов, опытных, опытно-промышленных апробаций, внедрения разработанных замасливателей и аппретирующих композиций в промышленное производство.

Структура и объем работы. Основное содержание работы изложено на 341 странице машинописного текста и включает: введение, 6 глав, содержащих 162 рисунка, 94 таблицы, 330 источников цитируемой научно-технической литературы и патентов.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 приведены результаты анализа научной литературы и патентов (более 250 научно-технических источников) по вопросам современного состояния мировых исследований в области модификации армирующих стекло- и базальтоволоконистых материалов для создания высокопрочных полимерных композиционных материалов.

В Главе 2 приведено описание объектов и методов исследования. В качестве основы полимерного связующего для получения стеклопластиков и основного полимера для получения пленкообразующего в составе замасливателя использовали смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, Россия).

В качестве отвердителей применяли триэтаноламинотитанат (ТЭАТ-1), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (i-МТГФА), модифицированный изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ХТ-152) и полиэтиленполиамин (ПЭПА).

В качестве армирующих волокон применяли стеклянные волокна типа Е, а также произведенные на их основе армирующие материалы – стеклоткань марки 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е специально изготовленную на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (Республика Беларусь).

Волокна ВПМ применяли в виде нитей марки ВМПС 10-40 и ВМПС 10-80 (диаметр волокна 10 мкн, 40 или 80 текс (масса 1000м нити в граммах)) и волокна из базальтового щебня в виде нитей БН 13-80 (диаметр волокна 13мкн, 80 текс) выработанных специально в АО «НПО Стеклопластик» на воде.

В качестве замасливателя применяли, разработанный в работе замасливатель 4с на основе водной эпоксидной дисперсии ЭДСВ-95, а также его модифицированные составы.

В качестве смачивателей для стекловолокон и волокон из базальта использовали силиконовые олигомеры и полимеры, сополимеры с кислотными группами, полиалкиленоксиды, и алкоксилированные жирные спирты, а также катионактивные и неионогенные ПАВ (всего 26 соединений).

В качестве эмульгаторов для получения водных дисперсий применяли сополимеры окиси этилена (80%) и окиси пропилена (20 %) с молекулярной массой более 6800, оксиэтилированные алкилфенолы, амидоамины и другие аминоксодержащие соединения, а также оксиэтилированные масла.

В качестве аппретов использовали силаны с функциональными группами: γ -амино-, γ -глицидоксид-, γ -метакрилокси-, а также нового поколения полифункциональные силаны ведущих мировых производителей, таких как Momentive Specialty Chemicals (США) и Dynasylan фирмы Evonik Industries AG (Германия), Dow Corning (США).

Для приготовления модифицирующих составов замасливателей и композиций на их основе использовали лабораторные перемешивающие устройства различного типа со скоростью вращения насадок от 40 до 20000 об/мин.

Волокнистые материалы обрабатывали методом пропитки с последующим высушиванием и/или термообработкой с целью формирования покрытия на непрерывных армирующих волокнах.

Для изготовления модельных образцов, микростеклопластиков и микробазальтопластиков, использовали лабораторные установки пултрузионного типа АО «НПО Стеклопластик» и ООО «Каменный век», выполненные в соответствии со стандартом ASTM D 2343.M.

В работе были использованы как оригинальные, так и стандартные методы исследования.

Оценку эффективности пропитки проводили методом капиллярного подъема жидкости по методике АО «НПО Стеклопластик» №16-97 «Определение пропитываемости волоконистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия» (аналог методики «wet-pull-out»).

Химический состав армирующих волокон, физико-механические испытания волоконистых стеклянных и базальтовых материалов, а также микропластиков на их основе проводили на аттестованном оборудовании сертификационного центра на стекловолокно и стеклопластики ИЦ «Питон» АО «НПО Стеклопластик», аккредитованного Госстандартом России в 1991 г.

Определение температур фазовых переходов осуществляли на дифференциально-сканирующем калориметре марки DSC 204 F1 Phoenix. ИК-спектры регистрировали на приборах «Nicolet iS10» и «Nicolet IR 200», используя метод МНПВО, с помощью приставки Multi-reflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для разных диапазонов длин волн. Масс-спектры снимали с использованием масс-спектрометра MALDI-ToF серии FLEX производства Bruker с ионизацией однозарядными ионами M⁺, M+23(Na), M+39(K). Размер частиц измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer модели Nano -S90 ISO 13321. Поверхностное натяжение водных эпоксидных дисперсий определяли методом Дю-Нуи на динамометре LD Didactic GmbH и тензиометре К 20.

В Главе 3 диссертации приведены результаты разработки водной эпоксидной дисперсии на основе смолы ЭД-20 марки ЭДВС -95, описан эмульгатор, представляющий собой блок сополимер окиси этилена и окиси пропилена «сшитый» из двух сополимеров молекулярной массы 10000 толуилендиизоцианатом. На основе дисперсии ЭДСВ-95 и аминсилана разработан замасливатель 4с. Рассмотрены варианты дополнительного введения в замасливатель 4с неионогенных ПАВ (смачивателей), влияющих на эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим армирующих волокон из алюмоборосиликатного стекла типа Е. Осуществлен выбор эффективных для пропитки смачивателей и аппретов, проанализирован симбиоз их действия с замасливателем 4с при применении для модификации поверхности стеклянных волокон типа Е.

В Главе 4 описаны рецептурно-технологические подходы к модификации поверхности ВМП и базальтовых волокон. Рассмотрено сочетание в замасливающей композиции 4с дополнительно смачивателей, борной кислоты и борсодержащих соединений и аппретов, в том числе полифункционального силилированного полиамидного силана, обеспечивающего эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств стеклопластиков.

Глава 5 диссертации посвящена разработке новых типов эпоксидных пленкообразователей с применением высокоскоростного оборудования для эмульгирования, позволяющего получать стабильные водные дисперсии при снижении содержания в них ПАВ. Получены новые водные эпоксидные дисперсии, как основы для замасливателей следующего поколения с оптимизированным составом и пониженным содержанием эмульгатора.

Глава 6 посвящена изучению физико-химических свойств новых водных эпоксидных дисперсий как основы замасливателей для обработки армирующих волокнистых материалов. Показана эффективность их применения в производственных условиях

Исследование процесса модификации поверхности стеклянных волокон типа Е замасливающими композициями на основе водных эпоксидных дисперсий.

При промышленном производстве непрерывных стеклянных волокон сразу после формования филаментов из расплава стекла на них наносится замасливатель, который формирует на поверхности волокон покрытие, защищающее их от разрушения на всех стадиях производства волокнистых армирующих материалов, обеспечивает эффективную пропитку полимерным связующим, а также способствует увеличению показателей прочностных свойств стеклопластиков на их основе. Замасливатель является, как правило многокомпонентной системой, включающей пленкообразователь, аппрет и другие вспомогательные добавки.

Говоря о плёнкообразователях, следует отметить, что старое поколение замасливателей для эпоксидных связующих, были разработаны на основе алифатических эпоксидных смол представляющих собой олигомерные продукты конденсации эпихлоргидрина с триэтиленгликолем (ТЭГ-1) или диэтиленгликолем (ДЭГ-1), с массовой долей эпоксидных групп 22%-26% масс.

Несмотря на их широкое применение в промышленном производстве армирующих волокон для стеклопластиков, они в настоящее время по ряду параметров являются малоэффективными, с точки зрения обеспеченности компонентными составляющими, токсикологическим воздействием на операторов выработки волокон, а также обеспечения сверхвысоких показателей деформационно-прочностных свойств готовых композитов.

С учетом анализа научно-патентной литературы, указывающей на возможность применения в качестве пленкообразователей в замасливающих композициях экологически чистых составов на основе эпоксидно-диановых смол, в работе была поставлена задача разработки новых

замасливающих систем на основе водных эпоксидных дисперсий, полученных эмульгированием смолы ЭД-20 в воде.

Для реализации этой задачи необходимо было выбрать эмульгирующую систему, обеспечивающую получение устойчивой водной дисперсии (пленкообразователя), разработать рецептурно – технологические условия ее получения и оценить эффективность применения в качестве основы замасливателя для обработки стеклянных волокон.

Принимая во внимание, описанные в научной литературе экспериментальные исследования по применению для эмульгирования эпоксидных смол полоксамеров молекулярной массы 14000 и более, совместно с ВНИИСС (г.Владимир) был реализован процесс получения новых эмульгаторов в виде блок - сополимеров окиси этилена(а) и окиси пропилена (в), в том числе дополнительно сшитых толуилендиизоцианатом. Необходимость дополнительного сшивания была вызвана отсутствием синтетических возможностей получения сополимеров молекулярной массы более 10000.

Эмульгирующие системы были использованы для получения водных эпоксидных дисперсий на основе смолы ЭД-20. Процесс получения осуществляли при $T = 20 \pm 5^{\circ} \text{C}$ в реакторе с мешалкой для высоковязких систем при скорости вращения 50-300 об/ мин. В результате многофакторных экспериментов при реализации процесса эмульгирования, в обозначенных условиях перемешивания, было установлено, что блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена (80:20) построения а-в-в-а, средней молекулярной массы 20×10^3 , полученный «сшивкой» толуилендиизоцианатом из двух сополимеров в концентрационном интервале применения от 1.5% до 70.0% масс, позволяет получать стабильные водные дисперсии смолы ЭД-20.

Стабильная водная дисперсия на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с применением вышеописанного эмульгатора получила название ЭДСВ- 95 и была использована как пленкообразующая основа для разработки замасливателя 4 с.

Содержание значительного количества высокомолекулярного ПАВ прогнозируемо способствовало улучшению текстильной переработки и позволило получить самые сложные и трудоемкие по изготовлению армирующие материалы – стеклоткани конструкционного назначения марок Т-10, Т-13, ТСУ 8/3 и высокопрочные эпоксидные стеклопластики на их основе.

Понимая, что увеличение гидрофильности замасливающей системы за счет примененного в высокой концентрации блок-сополимера может влиять на кинетику пропитки связующими, поставили цель, разработали методологию и исследовали зависимость пропитки волокон самого массового стекловолокна типа Е от применения дополнительного компонента замасливателя 4с – смачивателя.

Учитывая, что в состав замасливателей помимо пленкообразующего полимера и аппрета, содержит собственную систему ПАВ, в работе была поставлена задача разработать замасливающую композицию на основе 4с, с учетом введения в нее поверхностно-активных добавок, при условии сохранения коллоидной устойчивости ЭДСВ-95.

Поскольку стеклянные волокна, обработанные замасливателем 4с, на промышленных предприятиях высокотехнологично перерабатываются в тканые текстильные материалы, при выполнении исследований по главе 3 в качестве объектов для модификации использовали экспериментальную стеклоткань марки 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е, специально изготовленную на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (Республика Беларусь).

В качестве смачивателей использовали линейку промышленных продуктов ведущих мировых и российских производителей на основе силиконовых олигомеров и полимеров, сополимеров с кислотными группами, полиалкиленоксидов, алкоксилированных жирных спиртов (всего 25 объектов исследования).

Смачиватели исследовали самостоятельно, а также в качестве дополнительного компонента замасливателя 4 с. В качестве параметра оценки смачивающей способности применяли методику капиллярного подъема жидкости, в качестве которого использовали эпоксиангидридное связующее (ЭАС) - смола ЭД-20 и изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид в стехиометрическом соотношении, разбавитель ацетон.

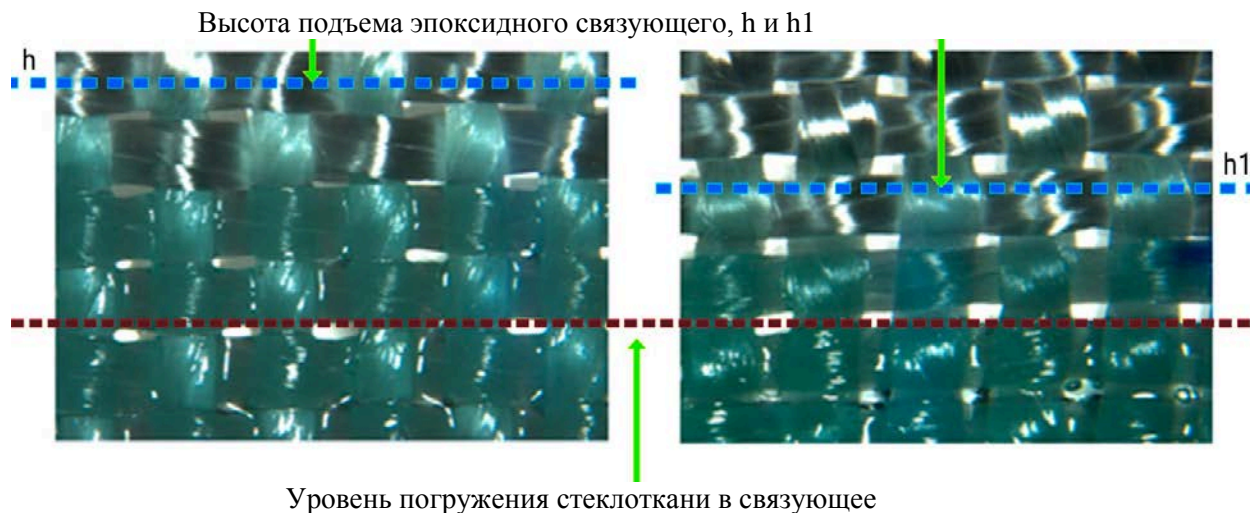


Рисунок 1. Реализации методики оценки эффективности пропитки по капиллярному подъему связующего

В результате проведения обширного многофакторного эксперимента, учитывающего химическую природу смачивателей, их строение, значение гидрофильно-гидрофобного баланса, способность не нарушать коллоидную и фазовую устойчивость пленкообразующей дисперсии, концентрацию в составе замасливающей композиции, все смачиватели были разделены на группы: неэффективных для применения в замасливающих композициях; слабо эффективные и эффективные. В группу неэффективных вошли смачиватели не совместимые с водными дисперсиями и, вызывающие потерю их устойчивости во всем диапазоне концентраций. Во вторую группу вошли смачиватели, которые в определенных концентрационных пределах не вызывают коагуляцию дисперсий, но мало эффективны с точки зрения интенсификации процесса пропитки волокнистого материала на основе волокна Е типа. К третьей группе были отнесены смачиватели, не нарушающие стабильность замасливателя, и, приводящие к увеличению высоты подъема уровня связующего ЭАС в среднем в 1,5-1,8 раза.

Это смачиватели на основе нефторированных органомодифицированных силоксанов; смачиватели на основе синергетической смеси алкилэтоксированных жирных спиртов; силоксановые смачиватели на основе сополимера полиалкиленоксида, а также смачиватели на основе смеси неионогенных ПАВ. Все марки смачивателей, за исключением последней Ниоксол НС-СМ (ООО «НПК Павтек»), являются продуктами иностранного производства.

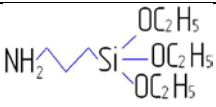


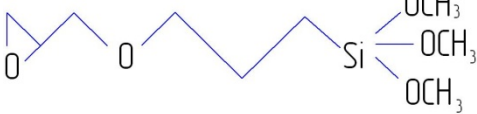
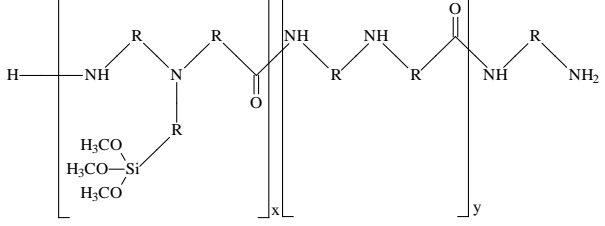
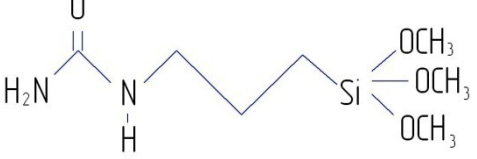
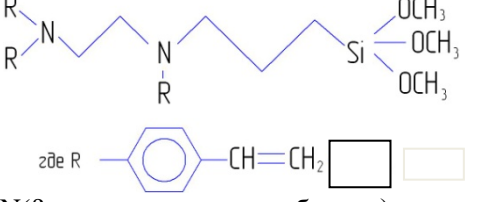
Перечень силанов, исследованных в работе, представлен в таблице 1. Поскольку механизм действия аппретов приводит к гидрофобизации поверхности волокон и в данной главе силаны изучались как смачиватели по той же методике с определением высоты подъема эпоксидангидридного связующего за определенные отрезки времени.

В составе замасливателя 4с содержится γ -аминопропилтриэтоксисилан в концентрации 0,5% масс, аналогично, как и в первого поколения замасливателях на основе алифатических эпоксидных смол (ТЭГ-1 и ДЭГ-1).

В работе установлено, что указанное количество γ -аминопропилтриэтоксисилана является достаточным и оптимальным при введении в замасливатель 4с (высота подъема связующего ЭАС составила 1,3 см за 24 часа эксперимента). При увеличении концентрации аминсилана А-1100 с 0,5 % до 0,8 % масс понижается пропитываемость волокон из стекла типа Е (высота подъема связующего ЭАС составила 1,0 см за 24 часа эксперимента).. Дальнейшее повышение концентрации силана А-1100 до 1,0 % масс. немного повышает пропитываемость, но только до уровня серийной рецептуры 4с, где содержание А-1100 в 2 раза ниже. Учитывая тот факт, что силаны являются самыми дорогостоящими компонентами замасливателя 4с, обеспечение необходимого технологического уровня свойств стеклопластиков целесообразно достигать при оптимально минимальных концентрациях этого компонента.

В работе проведены эксперименты по замена аminosилана в составе замазливателя 4 с на 0, 5% γ -глицидоксипропилтриметоксисилана или 0, 5% γ -уреидопропилтриметоксисилан, в результате чего зафиксировано незначительное по сравнению с 4с повышение высоты подъема связующего ЭАС.

Таблица 1. Виды силанов для модификации замазливателей для стеклянных волоков типа Е

№ п/п	Торговая марка/ производитель	Химическая формула
1	A-1100 Momentive (США)	 γ -аминопропилтриэтоксисилан
2	A-1120 Momentive (США)	 N(β -аминоэтил)- γ -аминопропилтриметоксисилан
3	A-174 Momentive	 γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан
4	A-187 Momentive (США)	 γ -глицидоксипропилтриметоксисилан
5	VS-142 Momentive (США)	Водный раствор высокочистого аминоалкильного силана Silquest A-1100 в удобной пергидролизированной форме
6	A-1387 Momentive (США)	 Силилированный полиамидный силан
7	A-1524 Momentive (США)	 γ -уреидопропилтриметоксисилан
8	Z-6032 Dow Corning (США)	 N(β -аминоэтилдивинилбензил)- γ -аминопропилвинилбензилтриметоксисилан

В работе проведены эксперименты по замена аminosилана в составе замазливателя 4 с на 0, 5% γ -глицидоксипропилтриметоксисилана или 0, 5% γ -уреидопропилтриметоксисилан, в результате чего зафиксировано незначительное по сравнению с 4с повышение высоты подъема связующего ЭАС.

Поскольку в России нет собственного производства силанов, линейка исследуемых аппретов включала нового поколения триалкоксисиланы рекомендуемые мировыми производителями для эпоксидных связующих (таблица 1, № 6,7,8) : N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилан, γ-уреидопропилтриметоксисилан и силилированный полиамидный силан которые вводили в замасливатель 4с в виде единственного силана (т.е. с выведением аminosилана из состава), так и как дополнительный компонент.

При исследовании эпоксифильных силанов наиболее высокая скорость пропитки наблюдалась при введении в замасливатель 4с полифункционального силана N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана или γ-уреидопропилтриметоксисилана. Эффективная концентрация применения аппрета в обоих случаях составила 0,2% масс.

В работе выполнена серия исследований по пропитке эпоксиангидридным связующим алюмоборосиликатных волокон типа Е, обработанных замасливающими составами, содержащими одновременно замасливатель 4с + полифункциональный силан + наиболее эффективный смачиватель (14 составов усовершенствованных композиций). При обработке волокон усовершенствованными композициями наивысшую начальную скорость пропитки (за первые полчаса эксперимента) обеспечивает система: 4с + 0,2 % N(β-аминоэтил-дивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана марки Z-6032 + с добавлением 0,2 % смеси алкилэтоксигированных жирных спиртов марки Sandoclean PCJ. При этом значимо увеличивается полнота пропитки волокон из стекла типа Е связующим по сравнению с пропиткой ЭАС волокон, обработанных стандартным замасливателем 4с (рисунок 2).

В результате варьирования соотношения компонентов замасливающей композиции был определен ее оптимальный состав 4с + 0,2 % N-(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилан марки Z-6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ, рекомендованный производителям волокнистых материалов из стекла типа Е для армирования эпоксиангидридного связующего (Рисунок 2).

При проведении данной серии опытов, был рассмотрен не только вариант модификации поверхности волокон типа Е эффективными замасливающим композициями, но и вариант введения силоксановых ПАВ, в состав матричного полимерного эпоксиангидридного связующего.

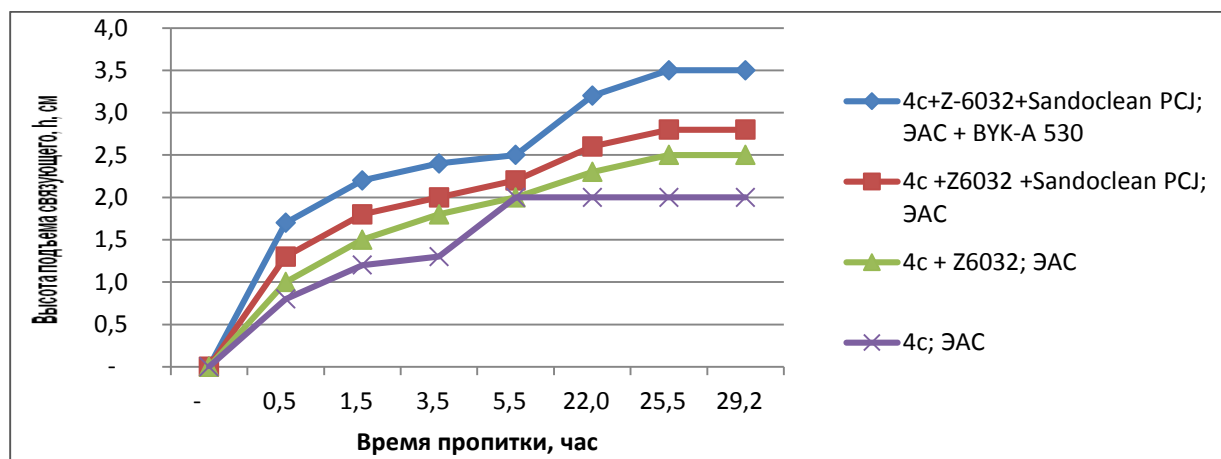


Рисунок 2. Исследование влияния замасливающих композиций различного состава, а также дополнительной модификации матричного полимера (ЭАС), на эффективность пропитки эпоксидным связующим алюмоборосиликатных волокон типа Е

Разработанная система: стекловолкна типа Е на замасливателе 4с с добавлением 0,2 % полифункционального силана Z-6032 и 0,2 % смачивателя Sandoclean PCJ при одновременной модификации эпоксиангидридного связующего путем добавления 1,0% кремнийорганического олигомерного смачивателя ВУК-А 530 обеспечивает как высокую начальную скорость пропитки, так и наилучшую по эксперименту полноту пропитки эпоксидно-ангидридным связующим. Полученный результат рекомендован к опытно-промышленному опробованию.

Таким образом, в работе проведены систематические исследования процесса эмульгирования смолы ЭД-20 в воде с помощью высокомолекулярных блок-сополимеров окиси этилена(а) и окиси пропилена(в) (80:20). Установлено, что наиболее технологичным является эмульгатор молекулярной массы 20000 структурного состава а-в-в-а дополнительно «сшитый» толуилендиизоцианатом, позволяет получать при низкой энергоёмкости и относительной простоте приготовления стабильные водные эпоксидные дисперсии с длительным сроком хранения.

На основе смолы ЭД-20 и эмульгирующего блок-сополимера а-в-в-а разработана промышленная технология получения водной эпоксидной дисперсии марки ЭДСВ-95 как основы замасливателя 4с для модификации стеклянных волокон, предназначенных для армирования эпоксидных связующих.

Установлена эффективность применения разработанного блочного эмульгатора в замасливателе 4с по улучшению текстильной переработки тонких волокон диаметром 6-13 мкм из алюмоборосиликатного стекла типа Е с возможностью производства конструкционных стеклотканей.

Определены виды смачивателей, их эффективные концентрационные пределы использования, установлена связь химического строения, структуры со смачивающей способностью и коллоидной устойчивостью усовершенствованных составов. Предложены количественные соотношения замасливатель 4с+смачиватель, обеспечивающие интенсификацию пропитки модифицированных волокон эпоксидным связующим.

С учетом необходимо содержания в рецептуре замасливающей композиции пленкообразователя, аппретов и смачивателей, определено их оптимальное количественное соотношение, необходимое и достаточное для обеспечения интенсификации процесса пропитки стеклянных волокон типа Е эпоксидным связующим.

Исследование процесса модификации поверхности высокопрочных стеклянных типа ВМП и непрерывных базальтовых волокон замасливающими композициями на основе водных эпоксидных дисперсий

Если рассмотренные в предыдущем разделе стеклянные волокна типа Е и материалы на их основе, достаточно хорошо изучены, с точки зрения возможной модификации их поверхности, то стеклянные типа ВМП и базальтовые волокна, предназначенные для производства сверхпрочных конструкционных пластиков, относятся к более сложным объектам для обработки в силу технологических особенностей их производства.

Для реализации поставленных в работе задач, а именно оценки эффективности применения новых замасливающих композиций, в качестве исходных объектов для модификации нужно было использовать абсолютно чистые, свободные от замасливателей и их следов волокна. В случае применения стеклянных волокон типа Е эта задача решалась относительно просто, так как на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» используется крахмальный замасливатель и технологические линии для его термического удаления в окислительной среде с поверхности волокон с целью последующего производства фольгированных диэлектриков.

Применение волокнистых материалов из стекла типа ВМП и базальтовых пород для получения высокопрочных стеклопластиков требуют модификации поверхности волокон силановыми замасливателями, удалить которые до нужной по эксперименту чистоты менее 0.01% масс невозможно не повредив структуру и не нарушив свойства самих волокон.

Поэтому одной из задач, решаемых в работе, было получение ВМП и базальтовых волокон в виде нитей без замасливателя. Эта задача была решена. В условиях промышленного производства АО «НПО Стеклопластик» из стекла ВМП на воде (свежевыработанные волокна обрабатывали дистиллированной водой) наработали стеклоткань ВМПС10-80 на воде (10- микронаж элементарного волокна, 80 - текс (масса 1000м нити в граммах)). Также из базальта Васильевского месторождения (Якутия) на малогабаритной опытно-промышленной установке выработали нить БН13-80 на воде (13 - микронаж элементарного волокна, 80- текс (масса 1000 м нити в граммах)).

Был определен химический состав высокопрочных стеклянных типа ВМП и базальтовых волокон (таблица 2), составы существенно различаются.

Таблица 2. Химический состав исследуемых высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон

Хим. состав, масс. %	ВМП стекло	Базальтовое стекло	Хим. состав, масс. %	ВМП стекло	Базальтовое стекло
SiO ₂	58.14	54.77	TiO ₂	0,62	1.22
Al ₂ O ₃	25.43	15.66	Fe ₂ O ₃	0,25	11.17* (+FeO)
MgO	15.08	4.10	ZrO ₂	0,08	-
CaO	0.03	8.26	Na ₂ O+K ₂ O	0,37	4.82

Была оценена прочность исследуемых необработанных высокопрочных стеклянных типа ВМП и базальтовых нитей. Тестировали образцы одинаковой линейной плотности - 320 текса. Результаты тестирования приведены в таблице 3.

Таблица 3. Прочность необработанных замасливателем образцов высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей

Образец	Разрывная нагрузка, Н по ГОСТ 6943.10-79	
	нить ВМПС 10-40 x8	нить БН 13-80 x4
1	171,5	107,8
2	156,8	107,8
3	161,7	106,8
4	161,7	106,8
5	159,7	107,8
Средние значения	162,3	107,4

Установлено, что прочность тестируемых необработанных нитей из стекла ВМП выше, чем у базальтовых нитей.

Выполнены исследования по пропитке нитей ВМПС и базальтовых нитей эпоксидными связующими на основе отечественной эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителями триэтаноламинотитанат (ТЭАТ-1), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (i-МТГФА) и модифицированный изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ХТ-152), полиэтиленполиамин (ПЭПА). Оценку процесса пропитки образцов волокнистых материалов проводили по методике АО «НПО Стеклопластик» по высоте капиллярного поднятия полимерного связующего. Критерием оценки пропитки является величина h – высота подъема связующего в результате смачивания и действия капиллярных сил. Образцы нитей, использованные для исследования пропитки, имели одинаковую линейную плотность – 80 Текс. Нити из стекла ВМП тестировались в два сложения ВМПС 10-40x2, а базальтовые непосредственно в виде комплексной нити.

Первоначально тестирование выполнялось в полном соответствии с методикой, примененной для исследований в главе 3. Выяснилось, что замеры высоты поднятия связующего при одновременном тестировании 15 – 20 опытных нитей является крайне трудоемким. Кроме того, усложняет анализ тот факт, что определить высоту подъема связующего на «мокрых» базальтовых нитях крайне сложно. По этой причине при выполнении тестирований, приведенных в главе 4, методика была существенно изменена. Впервые было предложено через фиксированный промежуток времени пропитки полностью доставать планку с тестируемыми нитями и осуществлять отверждение связующего в соответствии с технологическим режимом (Таблица 4).

Таблица 4. Составы экспериментальных связующих

Состав связующего, г	ЭД-20	100	100	100	100
	Отвердитель:				
- ХТ-152	75	-	-	-	-
- i-МТГФА	-	70	-	-	-
- ТЭАТ-1	-	-	12,5	-	-
- ПЭПА	-	-	-	-	20
Ацетон	41	30	31,5	40	
Температура отверждения, °С	90	120	140	60	
Время отверждения, ч	2	3	1, 1	1	

Результаты исследования пропитки необработанных замазливателем нитей ВМПС приведены на рисунке 3. Видно, что максимальная скорость пропитки наблюдается за первые 15 минут эксперимента и происходит их полное насыщение эпоксидными связующими на основе смолы ЭД-20. Причем очевидна разница скоростей в зависимости от применяемого отвердителя. Максимальный уровень подъема связующего наблюдался для системы с отвердителем ТЭАТ-1.

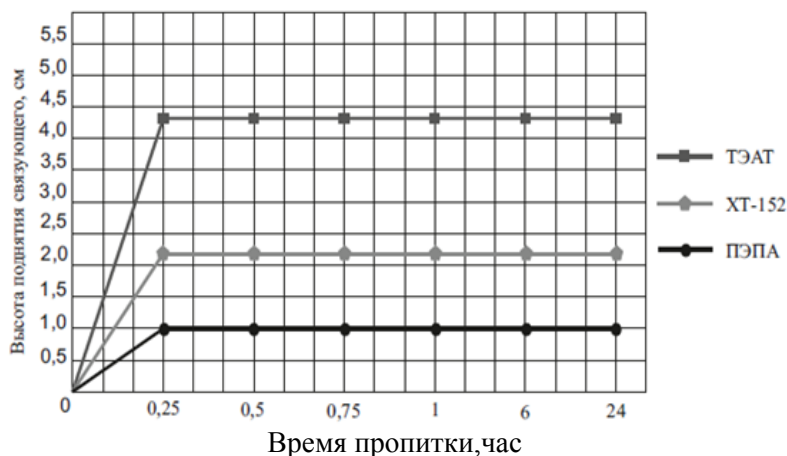


Рисунок 3. Кинетика пропитки необработанных высокопрочных стеклонитей ВМПС10-40x2 эпоксидными связующими с разными отвердителями.

Аналогичный эксперимент был проведен с нитями на основе базальта. На рисунке 4 приведена сравнительная диаграмма, позволяющая констатировать, что необработанные базальтовые нити при использовании отвердителя аминного типа (ПЭПА) и ангидридных отвердителей (ХТ-152 и i-МТГФА) демонстрируют большую высоту капиллярного подъема связующего, чем стеклянные нити типа ВМПС. В случае отверждения с применением ТЭАТ разница менее значительная. Вероятно, это может быть следствием-подтверждением различных по химико-физическим характеристикам свойств поверхности магнийалюмосиликатных и базальтовых волокон. В работе установлена разница в химическом составе исследуемых волокон и приведена в таблице 2.

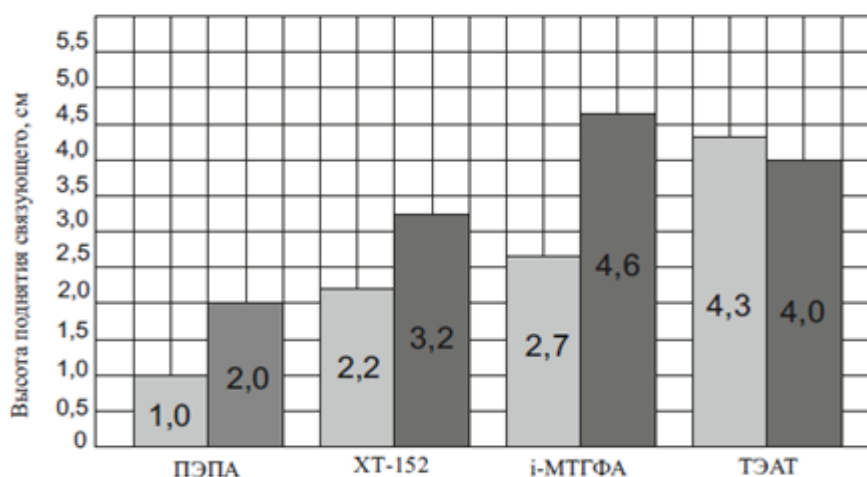


Рисунок 4. Высота подъема эпоксидных связующих на основе смолы ЭД-20 с различными отверждающими системами при пропитке необработанных ВМПС (светлый цвет) и - базальтовых нитей (темный цвет).

Необработанные нити отличаются низкой компактностью, пушатся, электризуются, подвержены локальным обрывам филаментных нитей и воздействию окружающей среды. Устранить эти недостатки позволяет обработка их поверхности полимерными пленкообразователями.

В качестве таких пленкообразователей в работе использовали разработанную согласно технологии, описанной в Главе 3, дисперсию эпоксидно-диановую марки ЭДСВ-95 (ТУ 6-48-131-95 АО «НПО Стеклопластик») и ее зарубежный аналог широко используемый мировыми производителями марки Neoxil 965 (DSM Италия).

В результате поверхностной обработки исследуемых нитей (ВМПС10-40x8, а БН 13-80x4, линейная плотность – 320 Текс) 5%-ными водными дисперсиями выбранных пленкообразователей, они приобретали компактность и шелковистость при этом наблюдался рост показателя разрывной нагрузки (Таблица 5).

Таблица 5. Прочность стеклянных и базальтовых нитей, обработанных водными эпоксидными дисперсиями промышленного производства

Вид пленкообразователя	Разрывная нагрузка, Н по ГОСТ 6943.10-79	
	ВМПС 10-40 x8	БН 13-80 x4
Без обработки	162,3	107,4
Дисперсия ЭДСВ-95	188,2	129,4
Дисперсия Neoxil 965	197,0	140,1

Для проецирования полученных результатов прочностных свойств на свойства полимерных композиционных материалов в работе были получены модельные тестеры - микростеклопластики и микробазальтопластики.

Учитывая тот факт, что при пропитке связующим ЭД -20 с ТЭАТ-1 для обоих типов волокон наблюдался максимальный и, практически одинаковый подъем связующего, для изготовления и оценки прочности микропластиков был использован этот отвердитель.

В таблице 6 приведены результаты определения разрывной нагрузки микростеклопластиков и микробазальтопластиков.

Таблица 6. Прочность микростеклопластиков и микробазальтопластиков

Вид пленкообразователя	Разрывная нагрузка, Н по ГОСТ 6943.10-79	
	Микростеклопластик ВМПС 10-40x8 - ЭД-20 + ТЭАТ-1	Микробазальтопластик БН 13-80x4 - ЭД-20 + ТЭАТ-1
Без обработки	316,5	216,6
ЭДСВ-95	350,8	249,9
Neoxil 965	358,7	220,5

Установлено, что обработка поверхности высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей дисперсиями эпоксидных смол приводит к росту прочности не только обработанных нитей (табл.4), но и эпоксидных микропластиков на их основе (табл.5).

Эпоксидная дисперсия ЭДСВ-95 является основным компонентом разработанного и ранее описанного замасливателя 4с.

Армирующие материалы, полученные с применением 4с, обладают удовлетворительными скоростями пропитки матричными эпоксидными связующими и, в целом, обеспечивают высокие показатели прочностных свойств эпоксидным композитам.

Однако прогресс в области формования полимерных композиционных материалов, связанный с применением новых высокоскоростных технологий, таких как пултрузия, требует дальнейшей интенсификации процесса пропитки.

Как было показано в Главе 3, направленное регулирование процесса пропитки, зависит не только от пленкообразователя в замасливающей композиции, но и от смачивателей и аппретов.

В качестве смачивателей в составе замасливателя 4с для обработки волокон типа ВМП и базальтовых волокон применяли отечественные продукты: оксиэтилированные алкилфенолы - Неонол АФ 9-6; Неонол АФ 9-10; Неонол АФ 9-12 (производства ОАО «Нижекамскнефтехим»); композиции оксиэтилированных неионогенных продуктов Синтанол БВ, Феноксол 9/10 БВ; композиции анионоактивных и неионогенных продуктов Сульфосид 61, Эмульгатор ЭП, Эколан, Ивол, Велан и композиции катионоактивных и неионогенных продуктов Алкамон ОС-3, Фосфол 10Т (производства ОАО «Ивхимпром»),

Установлено, что модификация замасливателя 4с путем введения смачивателей: Синтанол БВ ($C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{10}CH(CH_3)-OC_4H_9$); Алкамон ОС-3 ($R-(OC_2H_4)_3OCH_2N^+(CH_3)(C_2H_5)_2 [C_6H_5SO_3^-]$ где R - алкил C_nH_{2n+1} , $n = 12 \div 14$); Феноксол 9/10 БВ ($C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}CH(CH_3)-OC_4H_9$); Сульфосид 61 ($C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mSO_3NH(C_2H_4OH)_3$, где $n = 10 \div 14$) в концентрациях 0,2%; 0,5%; 0,2% и 0,2%, соответственно, эффективна для пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных

стеклянных нитей ВМПС10-40x2 и не эффективна для базальтовых нитей БН13-80, обработанных теми же составами.

Единственным смачивателем, который не значительно, но увеличивает скорость пропитки базальтовых волокон, является неиногенный оксиэтилированный продукт торговой марки Синтанол БВ в концентрации 0,5% масс добавленный к замасливателю 4с.

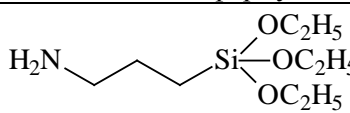
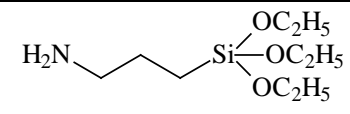
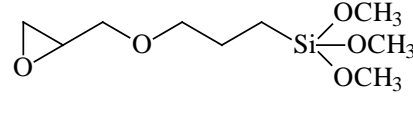
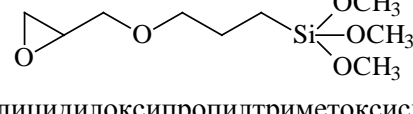
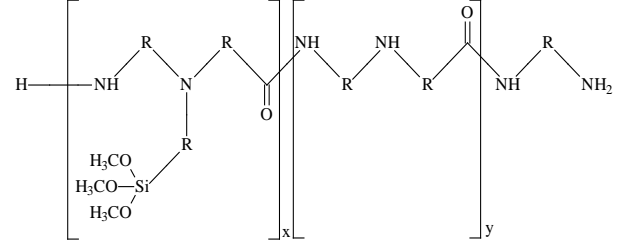
Стеклообразные высокопрочные и базальтовые волокна, обработанные наиболее продуктивными смачивателями и обладающие по результатам пропитки эпоксидным связующим наиболее высокими показателями прочностных свойств были использованы для изготовления микростекло- и микробазальтопластиков.

Следует отметить, что модельные микростеклопластики ВМПС10-80x4 -4с+Сульфосид 61(0,2%)-ЭАС являются полностью прозрачными со средним значением разрывной нагрузки 232 Н (при использовании немодифицированного 4с – 230 Н) и микростеклопластики ВМПС10-80x4-4с+Синтанол (0,2%)-ЭАС отличаются высокой прозрачностью и обладают самыми высокими показателями прочности – 241 Н их всех исследуемых по Главе 4 смачивателей.

Микробазальтопластики не прозрачные и имеют характерный темно-коричневый цвет. Показатели прочностных свойств микробазальтопластиков только в случае модификации замасливателя 4с путем добавления в рецептуру 0,5% масс смачивателя марки Синтанол БВ (БН13-80x4-4с+Синтанол БВ (0,5%)-ЭАС) выше прочности микропластиков на основе базальтовых нитей, изготовленных с применением промышленного замасливателя 4с.

В качестве промоторов пропитки при модификации поверхности сверхпрочных стеклянных и базальтовых волокон применяли ряд силанов зарубежного производства, приведенных в таблице 7.

Таблица 7. Виды силанов для модификации замасливателей высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон

Торговая марка	Химическая формула	Фирма-изготовитель
Silquest A-1100	 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ γ -аминопропилтриэтоксисилан	Momentive Specialty Chemicals, США
Dynasylan AMEO	 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 3-аминопропилтриэтоксисилан	Evonik Industries AG, Германия
Silquest A-187	 γ -глицидилоксипропилтриметоксисилан	Momentive Specialty Chemicals, США
Dynasylan GLYMO	 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан	Evonik Industries AG, Германия
Silquest A-1387	 Силилированный полиамидный силан	Momentive Specialty Chemicals, США

В качестве объектов для исследований применяли 7 составов, отличающихся высокой стабильностью (таблица 8). Промышленный замасливатель 4с, используемый в качестве объекта сравнения содержал 0,5% γ -аминопропилтриэтоксисилана торговой марки А-1100.

Таблица 8. Составы замасливающих композиций с исследуемыми силанами

Обозначение состава	Состав опытного замасливателя
A	Промышленный замасливатель 4с
B	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% АМЕО
C	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,4% МЕМО
D	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% А-187
I	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% GLYMO
F	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,2% А-1387
G	Основа замасливателя 4с + 0,1% А-1387

Установлено, что при замене/добавлении в состав замасливателя 4с различных кремнийорганических аппретов наибольшая высота подъема эпоксиангидридного связующего по нитям ВМПС10-80 (7,2 см за 60 минут эксперимента) наблюдалась при добавлении силилированного полиамидного силана А-1387 в концентрации 0,1%. Высота подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с – 6,6 см за аналогичный промежуток времени.

Замена в составе замасливающей композиции 4с γ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на 3-глицидоксипропилтриметоксисилан GLYMO (0,5%), γ -глицидилоксипропилтриметоксисилан А-187 (0,5%), силилированный полиамидный силан А-1387 (0,2%) не значительно, но улучшает пропитываемость эпоксиангидридным связующим нитей из стекла ВМП.

Исследование процесса пропитки эпоксиангидридным связующим непрерывных базальтовых нитей БН13-80, обработанных замасливателями 4с с различными силанами, показало, что при замене/добавлении в состав замасливателя 4с различных кремнийорганических аппретов, максимальная высота подъема связующего по нитям имеет место при замене γ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на γ -глицидилоксипропилтриметоксисилан А-187 (0,5%) или силилированный полиамидный силан А-1387 (0,2%).

Введение в состав замасливающей композиции 4с вместо γ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана МЕМО в концентрации 0,4% ухудшает пропитку обработанных нитей ВМПС10-80 и БН13-80.

Сравнительный анализ результатов показал, что замена γ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на силилированный полиамидный силан А-1387 (0,2%) или γ -глицидилоксипропилтриметоксисилан А-187 (0,5%) интенсифицирует пропитку эпоксиангидридным связующим как нитей из стекла ВМП, так и базальтовых нитей. Уменьшение количества силилированного полиамидного силана А-1387 в состав замасливателя 4с до 0, 1% улучшает пропитку высокопрочных нитей из стекла ВМП, но существенно ухудшает пропитку обработанных нитей из базальта.

На рисунке 5 приведены результаты определения прочностных свойств микропластиков и микробазальтопластиков, содержащих волокна, модифицированные химическими композициями по таблице 8 (Рисунок 5).

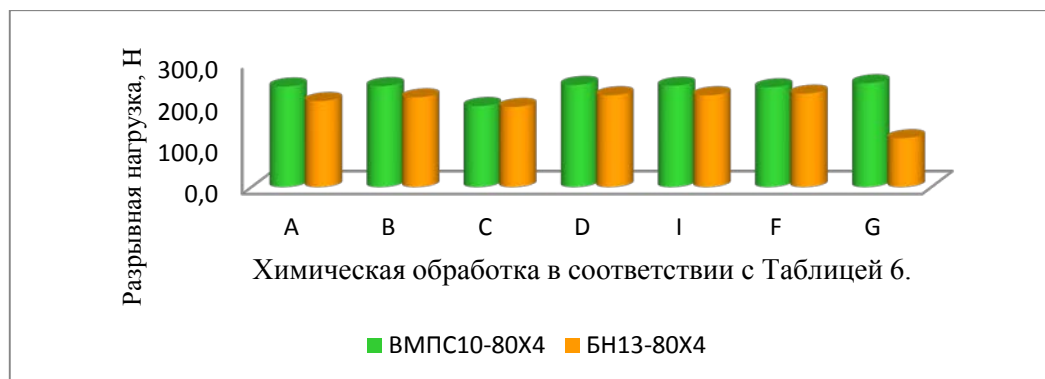


Рисунок 5. Влияние состава замасливающих композиций, содержащих различные силаны (табл. 6) на разрывную нагрузку микропластиков и микробазальтопластиков.

В ходе эксперимента установлено, что при замене/добавлении в состав замасливателя 4с (рис. 6, состав А) различных кремнийорганических аппретов наиболее высокая скорость подъема эпоксигидридного связующего по нитям ВМПС10-80 имела место при добавлении к промышленному замасливателю 4с силилированного полиамидного силана Silquest A-1387 в концентрации 0,1% (Состав G). Как видно из рисунка 7 разрывная нагрузка микростеклопластиков при этой химической обработке нитей достаточно высока и достигает 250 Н.

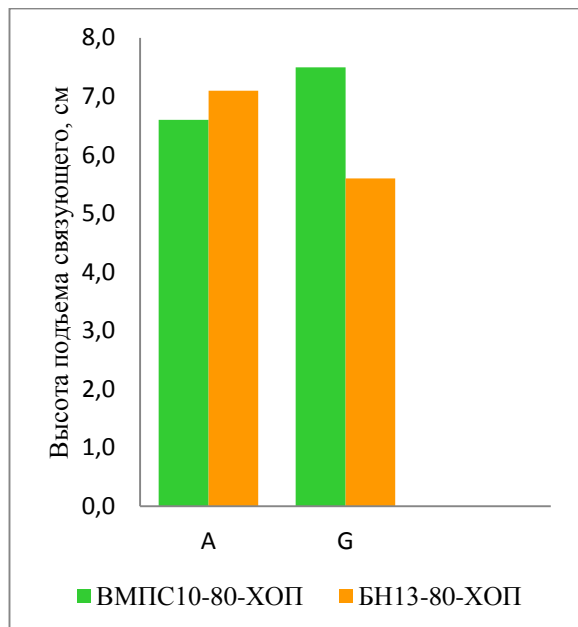


Рисунок 6. Пропитка ЭАС нитей, обработанных замасливающими композициями А и G за 60 минут эксперимента

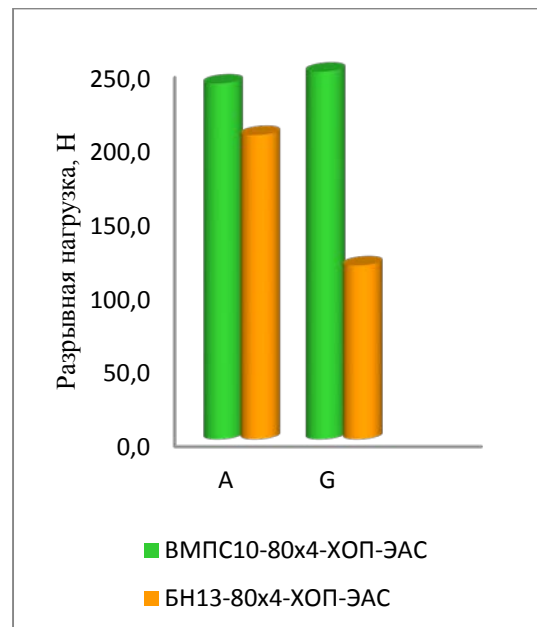


Рисунок 7. Прочностные свойства микропластиков на основе нитей обработанных замасливающими композициями А и G

При этом, очевидно, что один и тот же состав по разному влияет на микропластики из высокопрочного стекла и базальта. Для последнего, модификация волокон приводит к снижению скорости пропитки эпоксигидридным связующим и критическому снижению разрывной нагрузки микробазальтопластиков.

На рисунке 8 приведены результаты сравнительного анализа микропластиков, изготовленных на основе стеклянных и базальтовых нитей, обработанных замасливающими композициями одного и того же состава.

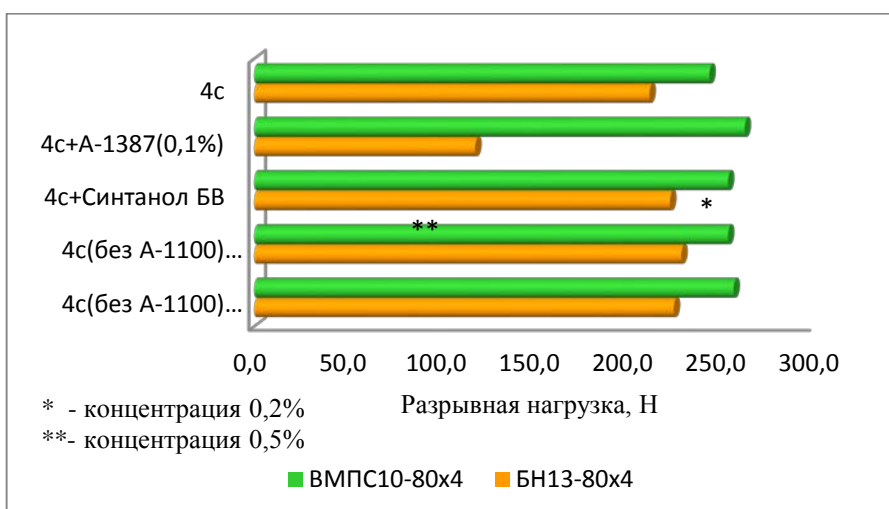


Рисунок 8. Прочностные свойства микропластиков ВМПС10-80x4-ХОП-ЭАС и БН13-80x4-ХОП-ЭАС, изготовленных с использованием одинаковых замасливающих композиций

Полученные результаты, указывают на необходимость разработки специальных замасливателей для непрерывных базальтовых волокон, так как использование промышленных композиций, эффективных для стеклянных нитей, не позволяет получить непрерывные базальтовые волокна с характеристиками необходимыми для армирования полимерных композитов.

В целом, выполненный комплекс исследований по модификации промышленного замасливателя 4с с целью увеличения скорости пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных типа ВМП и непрерывных базальтовых нитей, а также увеличения прочностных свойств микропластиков на их основе, показал эффективность введения в рецепт промышленного замасливателя 4с смачивателя Синтанол БВ (ОАО «Ивхимпром Россия»), замену аминсилана на кремнийорганические глицидоксисодержащие аппреты (Silquest A-187 и Glymo). Добавление полифункционального силана Silquest A-1387 (Momentive Specialty Chemicals США) эффективно для интенсификации пропитки высокопрочных стеклянных волокон типа ВМП.

Разработка новых видов водных эпоксидных пленкообразователей с пониженным содержанием эмульгаторов для обработки поверхности армирующих волокон

С учетом, описанных в предыдущих разделах автореферата, общих закономерностей процесса разработки, модификации и использования замасливающих композиций для обработки стеклянных типа Е, высокопрочных стеклянных типа ВМП и базальтовых волокон, была поставлена задача по разработке новых типов эпоксидных пленкообразователей для замасливателей, содержащих малое количество поверхностно-активных веществ.

То есть, обозначенная задача, является полностью альтернативной той, которая рассматривалась в третьей главе диссертации, где исходили из необходимости обеспечения волокнам, модифицированным разработанными замасливателями, свойств обеспечивающих легкость их текстильной переработки в стеклоткани из высококрученых нитей. Для этого дисперсию ЭДСВ-95 специально получали с избытком высокомолекулярного блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена состава а-в-в-а, учитывая, что этот продукт в замасливателе будет вторичным пленкообразователем, облегчит текстильную переработку тонких волокон (6-13 мкн), включая их размотку, крутку, сновку и ткачество в ткани конструкционного назначения. Эта задача была полностью решена.

Дисперсия ЭДСВ-95 как основной пленкообразователь в замасливателе 4с полностью удовлетворяет требованиям к обработке волокон для получения нитей тонких тексов на их основе и тканей для стеклопластиков с высокими показателями прочностных свойств, Научно-техническая разработка защищена патентом РФ 2092505 и, как компонент состава для обработки стеклянных волокон, патентами РФ 2106320С1, 2129103С1, 2167838С1 (АО «НПО Стеклопластик»), выпускается этим предприятием по ТУ 6-48-131-95 и используется на предприятиях по выпуску стекловолокнистых материалов в Российской Федерации и в Республике Беларусь.

Для решения задачи по снижению в пленкообразующем замасливателе на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 количества эмульгатора, для технологичной переработки наиболее массово производимых волокон большего диаметра (14-23 мкн), используемых однокруточных и малокрученых стеклонитей, для трощеных намоточных и однопроцессных ровингов и стеклотканей облегченной текстильной структуры. Для таких стекломатериалов применимы замасливающие композиции на основе водных эпоксидных дисперсий с малым числом компонентов и низким содержанием эмульгатора для обеспечения эффективной пропитки эпоксидным связующим. Необходимость интенсификации процесса пропитки, также продиктована совершенствованием промышленных технологий формования полимерных композитов, в частности применением высокоскоростной пултрузии и вакуумной инфузии. ставит новые требования к поверхностной обработке армирующих непрерывных волокон.

Для реализации поставленной задачи, в качестве эмульгаторов для получения пленкообразующего замасливателя на основе смолы ЭД-20 использовали поверхностно-активные вещества, выбранные на основе литературно-патентной проработки. Полученные пленкообразующие изучали в составе промышленных замасливающих композиций, включающих все остальные необходимые ингредиенты рецепта, применяемые на предприятии. Промышленную апробацию и исследования проводили на предприятии ООО «Каменный век» – мирового лидера по выпуску базальтоволокнистых материалов - с применением базальтовых волокон толщиной 19 мкн, текс ровинга 1200.

Для получения водных эмульсий эпоксидных смол использовали неионогенные ПАВ на основе этоксилированных моноалкилфенолов марок Неонол АФ 9-6; АФ 9-9; АФ 9-10 и АФ 9-12 (ПАО «Нижнекамскнефтехим»), а также три торговые марки зарубежного производителя Igepal CO-210, Igepal CA-630 и Igepal CO-897 (Rhodia, Англия).

Практически, применение всех перечисленных ПАВ со степенью оксиэтилирования более 10 и значением ГЛБ более 13 привело к получению стабильных концентрированных водных дисперсий ЭД-20. Выявлено, что наиболее эффективным эмульгатором для смолы ЭД-20 в воде является этоксилированный алкилфенол Igepal CO-897, степень оксиэтилирования 35-40, значение ГЛБ 17.8.

Стабильность разбавленных дисперсий удалось повысить только при использовании соэмульгатора – оксиэтилированного масла (ОМ-40), растительного происхождения с высокой степенью оксиэтилирования.

Изучена возможность применения в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 азотсодержащих соединений, представляющих собой амидоамины и другие аминоксодержащие соединения. При этом, хотя в ряде экспериментов и удалось получить устойчивые концентрированные водные дисперсии, они оказались не стабильными при хранении и полностью отверждались в течение 3 месяцев, что недопустимо для их промышленного использования, где минимальный срок хранения составляет 1 год и более.

На данном этапе исследований была предпринята попытка возвратиться к экологически безопасным и эффективным эмульгаторам для получения водных дисперсий эпоксидных смол сополимерам этиленоксида и пропиленоксида, подробно рассмотренных в Главе 3.

Как было показано, получить стабильные водные эпоксидные дисперсии при низкоскоростном эмульгировании (порядка 55-300 об/мин) удавалось только при высокой концентрации блоксополимерного эмульгатора, что было оправдано с точки зрения дальнейшей переработки тонких волокон в стеклоткани и применения, низко- и среднескоростных традиционных технологий формования композитов.

Установлено, что использование этого же эмульгатора в концентрации 10-15% масс, при интенсивном перемешивании 600 - 850 об/мин (перемешивание в промышленном диссольтвере с вращающейся фрезой диаметром 300 мм) позволило получить устойчивые формы водных дисперсий эпоксидной смолы ЭД-20. При этом молекулярная масса блок-сополимера составляла $20,0 \times 10^3$.

В работе с целью эмульгирования в воде эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 были также исследованы сополимеры окиси этилена (а) и окиси пропилена (в) – полоксамеры меньшей молекулярной массы (Таблица 9).

Таблица 9. Характеристики исследованных полоксамеров

Эмульгатор	Молекулярная масса	Соотношение а-в-а	Значение ГЛБ	Содержание окиси этилена/ окиси пропилена
Эмульгатор 1	$14,6 \cdot 10^3$	133-50-133	27	80/20
Эмульгатор 2	$14 \cdot 10^3$	128-54-128	25	80/20
Эмульгатор 3	$6,5 \cdot 10^3$	36-56-36	15	50/50
Эмульгатор 4	$8,4 \cdot 10^3$	67-31-67	29	80/20

На основании обширного эксперимента по оптимизации рецептов и технологических параметров получения стабильных концентрированных и разбавленных водных дисперсий ЭД-20 с использованием эмульгаторов – полоксамеров было установлено, что: минимальное количество эмульгаторов должно быть 3% масс; использование полоксамеров, которые при комнатной температуре представляют собой твердые вещества, позволяют добиться одинаковой стабильности дисперсий, полученных по растворной и расплавной технологиям; дисперсии с повышенным содержанием полоксамеров возможно получить только по расплавной технологии; по обоим способам получения требуется высокоскоростное перемешивающее оборудование для высоковязких систем.

Разработанная растворная технология получения водных эпоксидных дисперсий представляет собой трехстадийный процесс, включающий приготовление раствора полоксамера не менее 25% масс концентрации при низкоскоростном перемешивании; интенсивное высокоскоростное

эмульгирование смолы ЭД-20 с образованием эмульсии типа «вода в смоле» и получение обратной дисперсии при разбавлении водой до концентрации 53-62 % масс.

В работе был получен массив водных дисперсий на основе смолы ЭД-20 с использованием разработанных полоксамеров. (порядка 60, закодированных буквами Р и С и цифрами). В таблице 10 приведены варианты получения наиболее устойчивых и технологичных.

Таблица 10. Водные дисперсии эпоксидной смолы ЭД-20, полученные с использованием в качестве эмульгаторов полоксамеров

Наименование дисперсии	Эмульгатор	Количество эмульгатора, масс.%	Технология получения	Внешний вид дисперсии
Дисперсия Р-1	Эмульгатор 1	3	растворная	белая, вязкая
Дисперсия Р-9	Эмульгатор 2	3	расплавная	белая, вязкая
Дисперсия Р-14	Эмульгатор 3 +Эмульгатор 4	3	растворная	белая, вязкая
Дисперсия С-42	Эмульгатор 3 +Эмульгатор 4	12	расплавная	белая, вязкая

Таким образом, в работе с использованием сополимеров окиси этилена и окиси пропилена в качестве эмульгаторов были получены водные дисперсии смолы ЭД-20, отвечающие требованиям обеспечения высокой стабильности при хранении их концентрированных форм в течение 1 года и разбавленных до концентраций использования в замазливателе не менее 5 суток. За счет водной основы и пониженного содержания и примененного типа эмульгаторов, разработанные составы обладают экологической и токсикологической безопасностью применения в технологии производства армирующих волокнистых материалов для ПКМ.

Изучение физико-химических свойств и апробация водных эпоксидных дисперсий как пленкообразующей основы для замазливающих композиций в производственных условиях

В работе изучены физико-химические свойства разработанных водных эпоксидных дисперсий для обработки армирующих волокнистых материалов. В качестве объектов исследования использованы водные дисперсии смолы ЭД-20, отличающиеся типом и содержанием эмульгатора: дисперсия ЭДСВ-95, содержащая более 20% масс блок сополимерного эмульгатора на основе окиси этилена и окиси пропилена строения а-в-в-а; дисперсии Medium и Minimum с указанным эмульгатором при пониженном содержании 15 и 12% масс, соответственно; дисперсии Р1, Р9, Р14 и С42, описанные ранее, полученные с использованием полоксамеров а-в-а, при содержании 3; 3; 3; и 12 % масс соответственно (Таблица 8).

В качестве объекта сравнения была использована водная дисперсия Neoxil 965 (DSM Italy), которая согласно литературно-патентным источникам производится на основе эпоксидной смолы Epicote 828 (аналог ЭД-20) (Hexion, Великобритания). Информация по эмульгирующей системе дисперсии в открытом доступе отсутствует. (Таблица 11).

Таблица 11. Характеристики водных эпоксидных дисперсий, отличающиеся типом и содержанием эмульгатора

Эпоксидная дисперсия	Тип эмульгатора – сополимер окиси этилена(а) и окиси пропилена (b)	Кол-во эмульгатора, % масс	Молек. Масса эмульгатора	ГЛБ эмульгатора
ЭДСВ-95	СОЭ(а)- ОП(в) (а-в-в-а)	более 20	20000	22
Medium	СОЭ(а)- ОП(в) (а-в-в-а)	15	20000	22
Minimum	СОЭ(а)- ОП(в) (а-в-в-а)	12	20000	22
Neoxil 965	-	-	-	-
Р1	полоксамер (а- в-а)	3	14600	27
Р9	полоксамер (а- в-а)	3	14000	25
Р14	Смесь полоксамеров	3	8400/6500	29/15
С42	Смесь полоксамеров	12	8400/6500	29/15

Для идентификации полос поглощения водных эпоксидных дисперсий изучены ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20 и Epicote 828 (Рисунок 9), анализ говорит об их высокой идентичности.

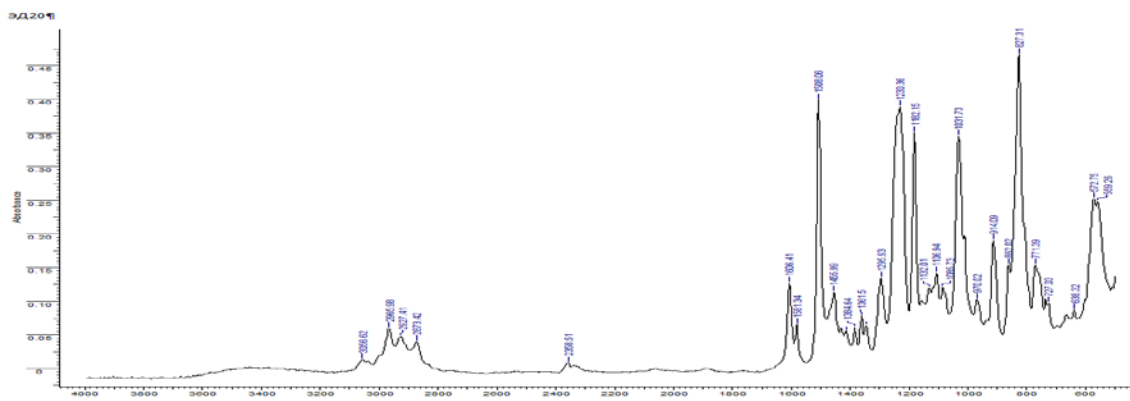


Рисунок 9. ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-20 (аналог Epicote 828)

На рисунках 10, 11 приведены ИК спектры водных дисперсий ЭДСВ-95 и Neoxil 965, в которых деформационные колебания при волновых числах от 1185 см^{-1} до 3000 см^{-1} практически совпадают с полосами поглощения эпоксидных смол, используемых для получения дисперсий.

Полосы поглощения, связанные с составом эмульгирующей системы интенсивные и находятся в области от 773 см^{-1} до 1184 см^{-1} и в области поглощения $2600\text{ см}^{-1} - 3200\text{ см}^{-1}$. Четкие интенсивные пики в области $1100\text{ см}^{-1} - 1105\text{ см}^{-1}$ характерны для колебаний сополимеров окиси этилена и окиси пропилена. Широкая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области $\nu = 1100$ свидетельствует о наличии большого числа монотонно повторяющихся простых эфирных связей. В области 1035 см^{-1} проявляются деформационные маятниковые колебания С-Н-связей и СН₂О-групп; в области 1380 см^{-1} - деформационные колебания С-Н-связей в метильной группе при метиловой СН₃СН. Соотношение интенсивности этих полос пропорционально соотношению массовых долей окиси этилена и окиси пропилена в молекуле блоксополимера.

Практически совпадающие в области поглощения $300-3200\text{ см}^{-1}$ ИК-спектры для дисперсий ЭДСВ-95 и Neoxil 965, позволяют предположить, что дисперсия Neoxil 965 получена на основе смолы Epicote 828 с применением в качестве эмульгаторов сополимеров окиси этилена и окиси пропилена.

Обращает на себя внимание, наличие на ИК-спектре дисперсии Neoxil 965 широкой полосы поглощения в области $3400-3500\text{ см}^{-1}$ (рисунок 11), которая отсутствует на всех других приведенных спектрах. Это может свидетельствовать о присутствии в дисперсии зарубежного производителя соэмульгатора, возможно оксиэтилированного алкилфенола, на спектре которого (на примере ИК-спектра оксиэтилированного нонилфенола АФ-10, применяемого в предыдущей Главе для создания стабильных эмульсий смолы ЭД-20) (Рисунок 12) имеет место такая же полоса поглощения с максимумом поглощения в области $\nu = 3465.45\text{ см}^{-1}$ характерная для межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей.

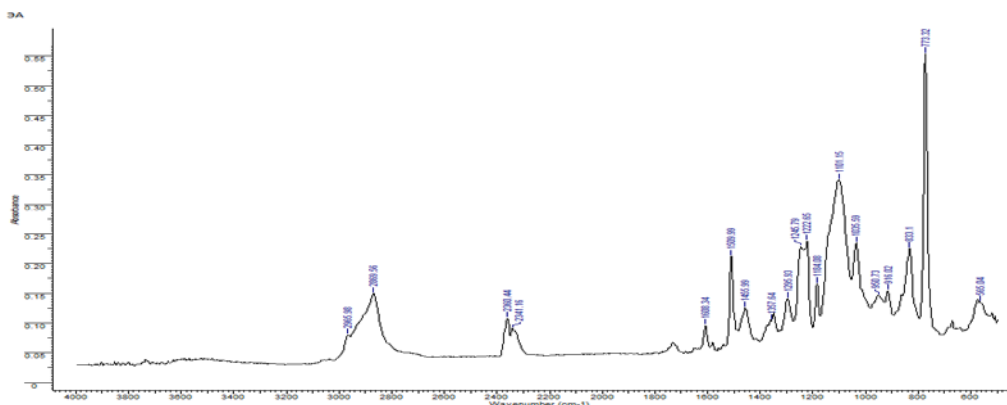


Рисунок 10. ИК-спектр водной эпоксидной дисперсии торговой марки ЭДСВ-95

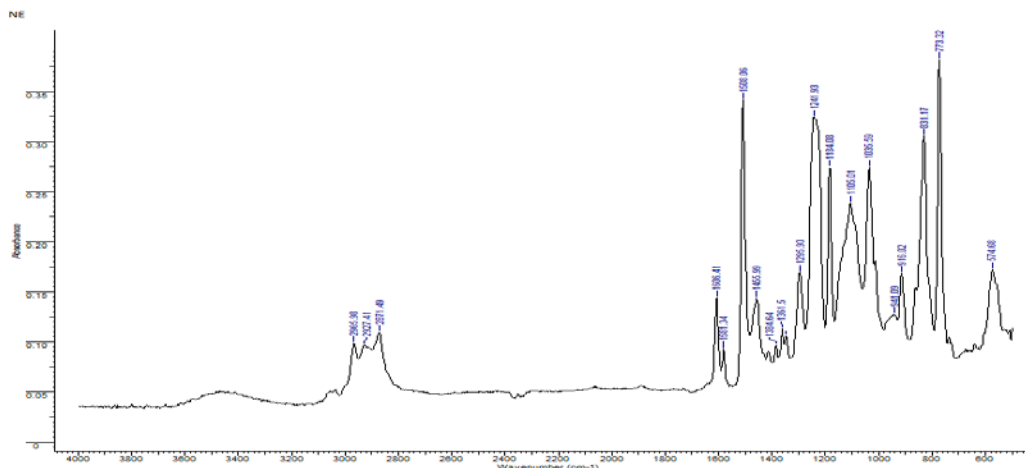


Рисунок 11. ИК-спектр водной эпоксидной дисперсии торговой марки Neoxil 965

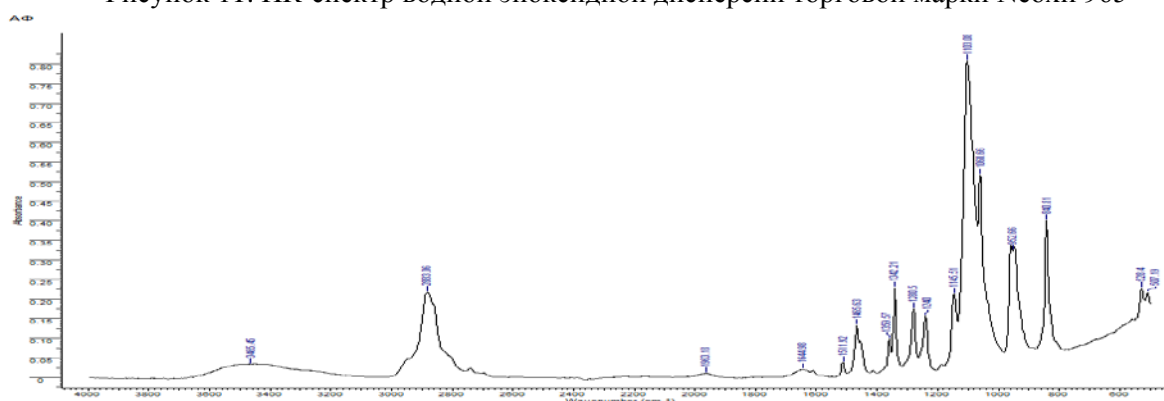


Рисунок 12. ИК-спектр оксигетилированного алкилфенола АФ 9-10

На рисунке 13 приведен масс-спектр эпоксидной смолы Epikote 828, который полностью совпадает с масс-спектром смолы ЭД-20. В обоих случаях максимальную интенсивность имеет молекулярный пик 363 (Na^+), зарегистрированы фрагменты с массой 423,5 и самый тяжелый с массой 647, ионных пики с массой более 1000 не зафиксировано.

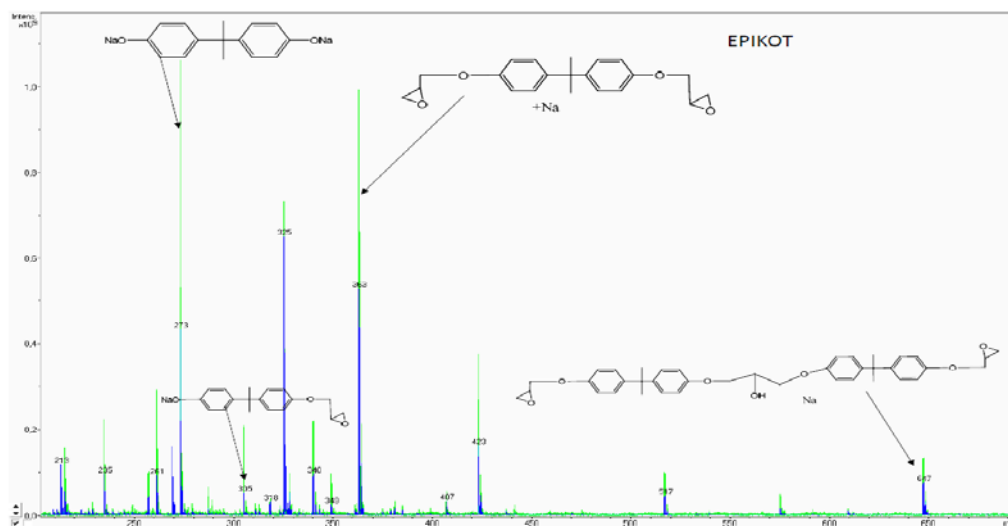


Рисунок 13. Масс-спектр эпоксидной смолы Epikote 828 (аналог ЭД 20)

Для эффективного применения в процессе замасливания волокон пленкообразующие дисперсии должны иметь размер частиц не более 2 мкм. Дисперсность пленкообразователя, как правило, определяет размер частиц замасливателя.

В работе проведены исследования дисперсионного состава разработанных водных дисперсий, содержащих различные эмульгаторы. Для оценки размера частиц применяли средний гидродинамический диаметр Z в нанометрах Таблица 12, рисунок 14)

Таблица 12. Дисперсионный состав водных дисперсий

Эпоксидная водная дисперсия	Z-Average (d.nm)	P dl	Эпоксидная водная дисперсия	Z-Average (d.nm)	P dl
ЭДСВ-95	1138	0,343	P1	409	0,176
Medium	826	0,249	P9	489	0,166
Minimum	955	0,221	P14	331	0,165
Neoxil 965	281	0,134	C42	495	0,120

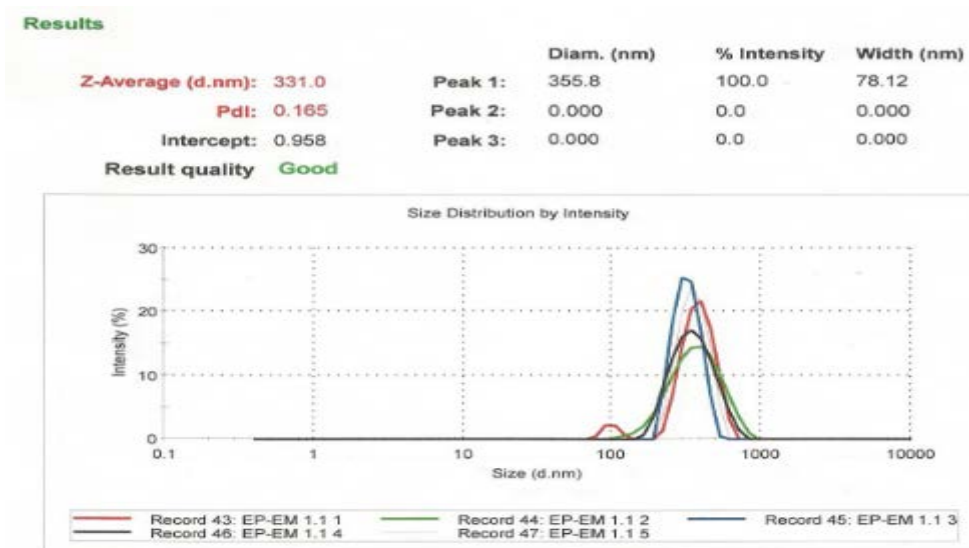


Рисунок 14. Средний размер частиц разработанной дисперсии P-14

Видно, что все исследуемые дисперсии имеют требуемый размер частиц менее 2 мкм и узкое распределение частиц по размеру. Наибольший диаметр частиц характерен для ЭДСВ-95, полученной при использовании в качестве эмульгатора блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена а-b-b-a с молекулярной массой 20000. Наименьший размер частиц у дисперсии Neoxil 965 (281 нм), к которой максимально приближена по данному показателю дисперсия P14 со средним размером частиц 331 нм.

Устойчивость водных дисперсий полимеров определяется природой, содержанием и гидрофильно-лиофильным балансом ПАВ, образующим структурно-механический барьер между коллоидной частицей и дисперсионной средой. Неустойчивость эмульсий связана с избытком межфазной энергии, а эмульгаторы снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, увеличивая продолжительность жизни отдельной частице. В общем случае поверхностное натяжение по физическому смыслу можно рассматривать как работу образования единицы площади поверхности. Снижая межфазное поверхностное натяжение воды (поверхностное натяжение 71,97 мДж/м²) ПАВ обеспечивают длительную стабильность водных дисперсий, что важно для их промышленной переработки.

В таблице 13 приведены результаты определения поверхностного натяжения разработанных водных эпоксидных дисперсий при их разбавлении водой в зависимости от вида эмульгатора и его концентрации. Установлено, что уменьшение концентрации эмульгатора с молекулярной массой 20000 в тестируемом ряду дисперсия ЭДСВ-95-дисперсия Med- дисперсия Min приводит к повышению значения поверхностного натяжения от 56 мДж/м² до 63 мДж/м². Дисперсии смолы ЭД-20, полученные с помощью полуксамера с молекулярной массой порядка 14000 методом растворной или расплавной технологии P1 и P9 обладают практически одинаковым поверхностным натяжением.

Таблица 13. Зависимость поверхностного натяжения от разбавления водой, T=25°C, влажность воздуха 90%

Эпоксидная водная дисперсия	Значения поверхностного натяжения дисперсий, мДж/м ² при их разбавлении водой				
	0,001	0,01	0,1	1	20
Дисперсия P-9	68,1	64,54	63,7	62,32	61,84
Дисперсия P14	66,08	63,06	58,22	55,1	54,37
Neoxil 965	67,96	63,66	60,59	60,48	58,68
Дисперсия ЭДСВ 95	62,41	58,95	57,82	57,4	56,32
Medium	66,84	65,11	64,91	64,06	63,52
Minimum	66,03	65,53	65,02	64,46	63,93
Дисперсия C42	52,79	49,99	49,43	49,37	48,60
	0,00125	0,025	0,5	5	20
Дисперсия P-1	67,87	65,61	63,88	63,21	62,65

Смесь полоксамеров с наименьшими по эксперименту молекулярными массами 8400 и 6500 при разработке дисперсии P14 позволила снизить поверхностное натяжение разбавленных составов до значений 54-55 мДж/м², а у дисперсии C42 самое низкое значение поверхностного натяжения разбавленных эмульсий по эксперименту - 48-49 мДж/м².

Таблица 14. Влияние характеристики водных эпоксидных дисперсий, отличающихся типом и содержанием эмульгатора на их устойчивость при хранении и центрифугировании

Эпоксидная водная дисперсия	Средний размер частиц d, nm	Поверхностное натяжение, мДж/м ²	Устойчивость при хранении, сут	Центрифугирование 8000об/мин, 10 минут после хранения в течение 3 суток
ЭДСВ-95	1138	56,32	5	стабильна
Medium	826	63,52	7	стабильна
Minimum	955	63,93	7	стабильна
Neoxil 965	281	58,68	10	стабильна
P1	409	62,65	10	стабильна
P9	489	61,84	10	стабильна
P14	331	54,37	10	стабильна
C42	495	48,60	>20	стабильна

Наименьшее значение поверхностного натяжения дисперсии C42 при разбавлении водой, коррелирует с ее коллоидными характеристиками и высокой стабильностью при хранении и центрифугировании (Таблица 14).

Оценка технологичности разработанных эпоксидных дисперсий при производстве непрерывных базальтовых волокон, а также определение показателей прочностных свойств базальтового ровинга и микробазальтопластиков на их основе проводили в производственных условиях ООО «Каменный век». Для получения опытных образцов применяли стандартную рецептуру замасливателя, применяемую в ООО «Каменный век», с сухим остатком 4,45 % масс, заменяя в ней основное пленкообразующее на разработанные в диссертации водные эпоксидные дисперсии.

Таблица 15. Состав замасливателей для производственной апробации при наработке однопроцессных базальтовых ровингов

Состав замасливателя	Эпоксидная водная дисперсия	Сухой остаток,% масс	pH
KB-1	C-42	4,46	6,46
KB-2	P-1	4,48	6,55
KB-3	P-9	4,58	6,43
KB-4	P14	4,44	6,44
KB-5	Medium	3,61	6,47
KB-6	Minimum	4,46	6,50

Было изготовлено и исследовано 6 составов замазливателей (Таблица 15).

На промышленной установке выработки непрерывных базальтовых волокон печи №1 с использованием разработанных замазливателей было выработано по два кега ровинга весом по 5,0 кг. Свежевыработанный однопроцессный базальтовый ровинг выдерживали и термообработывали по технологическим нормам серийного производства. Влагосодержание обработанного базальтового волокна после термообработки при температуре 105°C составило 0.003 – 0.008% масс. Массовую долю замазливателя тестировали по длине кега при отмоте 3000 метров с внешнего края намотки. По результатам тестирования минимальное содержание замазливателя 0.575% масс у состава КВ-5. Максимальное значение по эксперименту зафиксировано для состава КВ-6 – 0.855% масс. Остальные составы нанесены на волокно со средним значением массовой доли по длине кега - 0.705-0.761% масс. Нароботанные опытные партии однопроцессного непрерывного базальтового ровинга с диаметром элементарного волокна 19 микрон, тексом пряжи 1200 маркировали НБР 19-1200 – марка состава (марка дисперсии) и протестировали на механические свойства сухого жгута в соответствии с международным стандартом ASTM D3822. Для сравнения тестировали однопроцессные базальтовые ровинги выработанные на той же установке на замазливателях КВ-(ЭДСВ-95) и КВ-(дисперсия Import). Полученные данные по прочности сухого жгута базальтового ровинга - разрывная нагрузка: сухой жгут, мН/текс представлены в таблице 16.

Таблица 16. Влияние эпоксидных дисперсии на прочностные показатели однопроцессного базальтового ровинга НРБ19-1200-ХОП и микробазальтопластиков на их основе

Наименование опытной партии директ ровинга	Разрывная нагрузка, сухой жгут, мН/текс	Содержание связующего в микробазальтопластиках, % масс	Прочностные свойства микробазальтопластиков, МПа
НРБ19-1200-КВ-1 (С-42)	672,4	27,73	2926,4
НРБ19-1200-КВ-(Import)	634,0	27,91	2895,9
НРБ19-1200-КВ- (ЭДСВ95)	717,3	27,15	2842,7
НРБ19-1200-КВ-2 (Р-1)	609,4	27,94	2791,2
НРБ19-1200-КВ-3 (Р-9)	647,9	27,56	2782,7
НРБ19-1200-КВ-4 (Р-14)	579,6	27,28	2766,9
НРБ19-1200-КВ-5 (Medium)	643,3	27,93	2828,5
НРБ19-1200-КВ-6 (Minimum)	662,6	27,34	2928,7

Из опытных ровингов изготавливали микробазальтопластики и испытывали на прочность в соответствии с международным стандартом ISO 9163:2005 «Текстильное стекло. Ровинги. Производство образцов и определение прочности при растяжении пропитанных смолой ровингов». Сравнительные результаты тестирования представлены в таблице 16.

Содержание связующего в микробазальтопластиках (27-28%) свидетельствуют о хорошей пропитываемости базальтового ровинга эпоксидным связующим.

Показатели прочности микробазальтопластиков позволяют констатировать, что разработанные эпоксидные дисперсии представляют несомненный интерес для промышленного производства базальтовых армирующих волокнистых материалов для эпоксидных базальтопластиков.

Определённым преимуществом для обработки непрерывных базальтовых волокон обладают дисперсии на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с минимальным содержанием высокомолекулярного сополимера окисиэтилена и окиси пропилена (ММ 20000) Minimum, а также дисперсии, полученные с использованием в качестве эмульгирующей системы смеси среднемолекулярных полуксамеров (ММ 6500-8400) С-42 в повышенной концентрации.

Таким образом, на основании выполненных исследований в работе сформулированы научно-обоснованные подходы к модификации поверхности стеклянных типа Е, стеклянных высокопрочных и базальтовых волокон новыми замазливательными композициями на основе экологически чистых, устойчивых при переработке и хранении водных эпоксидных дисперсий.

Осуществлен научно-обоснованный дифференцированный выбор эмульгаторов в зависимости от типа обрабатываемых волокон, целей модификации и видов применяемого оборудования для формирования волокон и получения ПКМ.

Проанализированы взаимодействия различных ингредиентов замасливающих композиций и симбиоз их влияния на интенсификацию процесса пропитки модифицированных волокон эпоксидными связующими.

Рассмотрены основные рецептурно-технологические факторы, определяющие особенности обработки поверхности волокон в зависимости от их структурных характеристик (толщины) и особенностей формования. Обозначены общие закономерности и различия в обработке стеклянных волокон типа Е, типа ВПМ и базальтовых волокон.

Показана эффективность применения разработанных замасливателей для повышения скорости пропитки, открывающей возможности и перспективы для производства ПКМ высокоскоростными способами, включая инфузию, пултрузию, намотку и др.

Достигнутый уровень показателей разрывной нагрузки модифицированных волокон и показателей прочности микропластиков на их основе создал возможность для их промышленного применения при производстве композиционных материалов широкого ассортимента.

Научные и технологические подходы к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон для армирования эпоксидных связующих, а также разработанные составы, рецепты, технологические режимы их производства и применения внедрены на ведущих предприятиях по производству армирующих волокнистых материалов для современных эпоксидных композитов ответственного назначения Российской Федерации и Республики Беларусь, таких как АО «НПО Стеклопластик», «Полоцк – Стекловолокно», ООО «Каменный век».

Выводы

1. Предложен и реализован научно-обоснованный подход к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон новыми замасливателями на основе водных дисперсий эпоксидных смол с целью интенсификации процессов их последующей пропитки эпоксидными связующими, в том числе, в условиях реализации высокопроизводительных технологий производства сверхпрочных полимерных композиционных материалов.

2. Проведен анализ сырьевой базы химической и нефтехимической промышленности российских и мировых производителей поверхностно-активных веществ и реализован обоснованный выбор эмульгирующих, смачивающих, аппретирующих веществ для получения стабильных водных дисперсий эпоксидно-диановых смол и замасливателей на их основе.

3. Теоретически обоснованы возможности применения в качестве замасливателей для модификации стеклянных и базальтовых волокон водно-дисперсионных эпоксидных систем на основе эпоксидно-диановых смол российского производства, отвечающих технико-экономическим, санитарно-гигиеническим и экологическим требованиям для использования в технологии замасливания при расплавленном формовании стеклянных и базальтовых волокон и последующей их переработки в армирующие материалы.

4. Проведены систематические исследования процесса эмульгирования смолы ЭД-20 в воде с помощью высокомолекулярного блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена (80:20), «сшитого» толуиленидиизоцианатом. Установлено, что блок-сополимер эффективен для эмульгирования смолы ЭД-20 в широком диапазоне концентраций.

5. С применением смолы ЭД-20 разработана промышленная технология получения водной эпоксидной дисперсии марки ЭДСВ-95 как основы замасливателя 4с для модификации стеклянных и базальтовых волокон, предназначенных для армирования эпоксидных связующих. Установлено, что дисперсия ЭДСВ-95 обеспечивает высокотехнологичную текстильную переработку обработанных стеклянных и базальтовых волокон в стеклоткани конструкционного назначения типа Т-10, Т(ВМП)-10, ТБ-13, ТСУ8/3, Т(ВМП)-25 и другие.

6. Выполнены системные исследования по усовершенствованию состава замасливателя 4с путем одновременного введения в рецептуру смачивателей и полифункциональных силанов. Исходя из кинетических зависимостей пропитки обработанных волокон эпоксиангидридным связующим установлено сочетание N-(β-аминоэтилдвинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана и алкоксилированных жирных спиртов позволяющее качественно интенсифицировать пропитку модифицированных алюмоборосиликатных волокон типа Е эпоксидными связующими.

7. Впервые определено влияние сочетания в замасливающей композиции для обработки стеклянных и базальтовых волокон на основе замасливателя 4с двух аппретов - полифункционального силилированного полиамидного силана и монофункционального γ-аминопропилтриэтоксисилана,

обеспечивающее эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств микропластиков на основе высокопрочных стеклянных волокон типа ВМП, но отрицательно влияющее на пропитку обработанных базальтовых волокон и прочностные свойства микробазальтопластиков.

8. Разработаны условия получения новых водных эпоксидных дисперсий для замасливателей на основе смолы ЭД-20 при использовании в качестве эмульгаторов сополимеров окиси этилена и окиси пропилена (80:20) в форме а-в-а (полоксамеры) с молекулярной массой более 6500. Установлено, что интенсификация перемешивания позволяет получить устойчивые, стабильные при хранении формы водных дисперсий эпоксидной смолы ЭД-20 с сохранением коллоидно-химической устойчивости при разбавлении до концентраций использования по технологии замасливания стеклянных волокон.

9. Проведена оценка технологичности новых пленкообразующих для замасливателей в условиях серийного промышленного производства непрерывных базальтовых волокон. Установлено, что замасливающие композиции на основе разработанных водных эпоксидных дисперсий обеспечивают высокую производительность процесса получения модифицированных волокон и однопроцессного ровинга из них, эффективную пропитку эпоксидным связующим и высокие прочностные свойства микробазальтопластиков.

10. На основании выполненной работы разработаны и внедрены в промышленное производство замасливатели в АО «НПО Стеклопластик» для производства материалов на основе стекловолокон типа ВМП; в ОАО «Полоцк – Стекловолокно» (Беларусь) для производства волокнистых материалов из стекла типа Е; в ООО «Каменный век» для производства непрерывных базальтовых волокон. Армирующие волокнистые материалы, модифицированные разработанными составами и пропитанные эпоксидными связующими, находят широкое применение в атомной промышленности, авиакосмической отрасли, производстве военной техники и товаров народного потребления.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемые в международных базах цитирования:

1. Сафрыгина, И.А. Превращения кремнийорганических аппретов в водных растворах и пленках / И.А. Сафрыгина, **Н.М. Танчук (Демина)**, Т.А. Высотина и др. // Пластические массы – 1992.-№5.- с. 36-39. (Web of Science, Scopus).
2. Викулова, Н.К. Оптимизация технологических параметров модифицирования стеклянного волокна кремнийорганическими аппретами/ Н.К. Викулова, И.А. Сафрыгина, **Н.М. Танчук (Демина)** и др. // Пластические массы. - 1992.- №5.- с. 24-26. (Web of Science, Scopus).
3. Сафрыгина, И.А. Оптимизация механических свойств композиции стеклонаполненного полипропилена путем формирования межфазного взаимодействия./ И.А. Сафрыгина, И.Л. Айзинсон, **Н.М. Танчук (Демина)** и др. // Пластические массы - 1992.-№5.- с. 29-31. (Web of Science, Scopus).
4. **Demina, N.M.** Glass fiber materials for electrical insulation purposes (the state and outlook)/ **N.M. Demina, N.V. Dobroskokin, V.P. Kotenin, V.J. Stetsenko** //Electrical Engineering. Elektrotehnika. - 1995. -Issue 1, January. - pp. 35-38. (Scopus).
5. Artamonova, S. V. “Paraffin emulsion” improved oiling agent/S.V. Artamonova, **N.M.Demina**, M.I. Prokhorova M. I. // Fibre Chemistry. -1997. -V. 29. - pp. 66-67). DOI: 10.1007/BF02430691 (Web of Science, Scopus).
6. **Демина, Н.М.** Новый текстильный замасливатель на основе крахмалов для стеклянного волокна/ **Н.М. Демина, С.В. Артамонова**// Химические волокна.- 1997.- №1.- с.54-56. (Перевод.**Demina, N.M.** New starch-based textile oiling agent for glass fibers/ **N.M. Demina, S.V. Artamonova** // Fiber Chemistry - 1997. - V. 29. -pp. 68-70). -DOI: 10.1007/BF02430692 (Scopus).
7. **Демина, Н.М.** Водная эмульсия эпоксидной смолы (ЭДСВ-95) – перспективное пленкообразующее для замасливателей./ **Н.М. Демина, С.В. Артамонова, М.И. Прохорова, И.П. Забродина**. // Химические волокна - 1997. - № 1. - с. 52-53. (Перевод. **Demina, N.M.** Aqueous emulsion of epoxy resin (EDSV-95) - A promising film former for oiling agents/ **N.M. Demina, S.V. Artamonova, M.I. Prokhorova, I.P.Zabrodina** // Fibre Chemistry - 1997.- V.29. - pp. 65-66). (Web of Science).
8. Артамонова, С.В. Новый тип отечественного пленкообразующего – высокоамилозный крахмалопродукт - в составах для обработки стекловолокон/С.В. Артамонова, **Н.М. Демина**//

- Химические волокна.- 1997.- №1.- с. 56-57. (Перевод. Artamonova, S. V. New type of domestic film former — a high amylose starch product — in compositions for treatment of glass fibres/ S.V. Artamonova, **N.M. Demina** // *Fibre Chemistry* -1997. - V. 29. - pp. 71-72). - DOI: 10.1007/BF02430693 (Web of Science, Scopus).
9. **Демина, Н.М.** Замасливатели на основе водных дисперсий канифоли взамен традиционного «спирто-канифолевого» состава/ **Н.М. Демина**, Т.А. Высотина, А.И. Жаров//Химические волокна.- 1997.-№6.- с. 46-47. (Перевод. **Demina, N.M.** Oils based on aqueous dispersions of colophony instead of the traditional alcolgol-colophony composition/ **N.M. Demina**, Т.А. Vysotina, А.И.Zharov// *Fiber Chemistry* – 1997. - v.29.- pp. 392-393).- DOI: 10.1007/BF02418877 (Web of Science, Scopus).
 10. **Демина, Н.М.** Текстильный замасливатель на основе эмульсии ЭДСВ-95/ **Н.М. Демина**, С.В. Артамонова, И.П. Забродина, М.И. Рудич // Химические волокна -1997. - № 6. - с. 47-48. (Перевод. **Demina, N.M.** Textile oil based on EDSV-95 emulsion/**N.M. Demina**, S.V. Artamonova, I.P. Zabrodina, M.I. Rudich // *Fibre Chemistry* - 1997.- V. 29. - pp. 393-394).- DOI: 10.1007/BF02430690 (Web of Science, Scopus).
 11. **Демина, Н.М.** Современные тенденции развития в области кремнийорганических аппретов для стекловолокон/ **Н.М. Демина**// *Стекло и керамика* – 1999 -№7 - с. 18-21. (Перевод **Demina, N.M.** Current trends in the development of organosilicone coupling agents for fiberglass/ **N.M. Demina**// *Glass and Ceramics* – 1999 – v.56 – pp. 216-219). -DOI: 10.1007/BF02681495 (Web of Science, Scopus).
 12. **Демина, Н.М.** Аппреты А-174 и ГВС-9 в растворах, пленках и стеклопластиках /**Н.М. Демина**, Н.К. Викулова, И.А.Сафрыгина и др. // *Стекло и керамика* - 1999. - № 12. - с. 9-12. (Перевод. **Demina, N.M.** А-174 and GVS-9 coupling agents in solutions, films, and fiberglass/ **N.M. Demina**, N.K. Vikulova, I.A. Safrygina // *Glass and Ceramics* - 1999. - V. 56. - pp. 378-381)(Web of Science, Scopus).
 13. **Демина, Н.М.** Исследование процесса аппретирования углеродных волокон/ **Н.М. Демина**, А.Н. Трофимов, В.Я. Варшавский, Д.И. Кривцов, А.В. Габерлинг // *Химические волокна* - 2012.- № 5.- с. 52-54.(Перевод **Demina N.M.** Finishing of carbon fibres/ **N.M. Demina**, A.N. Trofimov, V.Y. Varshavskii, et al // *Fibre Chemistry* - 2013. - V.44. - pp. 316-318). - DOI:10.1007/s10692-013-9454-8 (Web of Science, Scopus)
 14. **Демина, Н.М.** Повышение пропитываемости армирующей стеклоткани за счет использования адгезионных агентов /**Н.М. Демина**, О.Н.Титова, И.П. Забродина // *Стекло и керамика*. - 2013.- № 1. - с.33-39. (Перевод. **Demina, N.M.** Increasing Reinforcing Glass Fabric Impregnability by Using Adhesives / **N.M Demina**, O.N. Titova, I.P. Zabrodina // *Glass and Ceramics*- 2013.- V. 70. - pp.29-33). - DOI: 10.1007/s10717-013-9502-0 (Scopus).
 15. Антипов, Ю.В. Органостеклопластики для силовых конструкций/ Ю.В. Антипов, **Н.М. Демина**, А.А. Кульков А.А. и др. // *Пластические массы* - 2013. - № 2. - с.44-48. (Web of Science).
 16. **Демина, Н.М.** Изучение влияния смачивающих агентов на пропитываемость базальтового волокна/ **Н.М. Демина**, А.Л. Трофимова, О.Н. Анохина// *Пластические массы* - 2013. - №5. – с. 44-49.(Перевод. **Demina, N.M.** A study of the effect of wetting agents on the impregnability of basalt fibre/**N.M.Demina**, A.L Trofimova, O.N. Anokhina// *International Polymer Science and Technology*- 2014.- V. 41.- Issue 11, November 2014.- pp. 53-59). - DOI: 10.1177/0307174x1404101112 (Scopus).
 17. **Демина, Н.М.** Изучение пропитываемости базальтовой нити при модификации замасливателя 4с смачивающими агентами/ **Н.М. Демина**, К.Л. Цветкова, Б.К. Громков// *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности* - 2014. - № 2(350). – с. 72-74. (Перевод. **Demina, N.M** Researches of penetrating power of basalt yarn by wetting agents when modifying size 4C/**N.M. Demina**, K.P. Tsvetkova, B.K. Gromkov//*Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti* -2014.- V.2014- Issue 2.- pp. 72-74). (Scopus).
 18. **Демина, Н.М.** Исследование пропитываемости высокопрочных стеклянных волокон/ **Н.М. Демина**, Н.М. Михайлова, А.Н. Трофимов // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности* - 2014.-№ 3(351). - с. 55-58. (Перевод. **Demina, N.M** Research of impregnability of high-strength glass fibres/ **N.M. Demina**, N.M. Mikhailova, A.N. Trofimov// *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*- 2014.- V. 2014.- Issue 3.- pp. 55-58) (Scopus).
 19. **Демина, Н.М.** Современные составы для обработки высокопрочных высокомодульных непрерывных стеклянных волокон./ **Н.М Демина** // *Химические волокна* - 2016. - №2. - с. 25-33. (Перевод. **Demina, N. M.** Current Compositions for Processing High-Strength High-Modulus Continuous Glass Fiber (Review)/

- N.M. Demina** // *Fibre Chemistry* - 2016.- V. 48. - Issue 2. - pp. 118–124). - DOI: 10.1007/s10692-016-9753-y (Web of Science, Scopus).
20. **Демина, Н.М.** Сопоставительное исследование пропитываемости высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон/ **Н.М. Демина**, П.Л. Тихомиров // *Стекло и керамика* - 2016. - №5(май). - с.29-32. (Перевод. **Demina, N. M.** Comparative Study of the Impregnability of High-Strength Glass and Basalt Fibers/ **N. M. Demina, P.L. Tikhomirov** // *Glass and Ceramics* - May 2016. - V.73. - Issue 5. - pp. 29 – 32). - DOI: 10.1007/s10717-016-9852-5 (Web of Science, Scopus).
21. **Демина, Н.М.** Водные эпоксидные дисперсии – эффективные пленкообразователи для стеклянного волокна. Обзор/ **Н.М. Демина**, И.Е. Муханова // *Клеи. Герметики. Технологии.* - 2017.- №7. - с 36-41. (Web of Science)
22. **Демина, Н.М.** Водные эмульсии эпоксидных смол для обработки стеклянных волокон. Обзор научно-технических источников/ **Н.М. Демина**, А.Н.Трофимов, И.Е. Муханова // *Пластические массы* - 2017. -№№9-10.- с. 43-50. (Перевод. **Demina, N.M.** Aqueous emulsions of epoxy resins for the treatment of glass fiber/ Review of scientific and technical sources/ **N.M. Demina, A.N. Trofimov, I.E. Mukhanova**// *Plasticheskie Massy* – 2017.-v.9-10.- pp.43-50). -DOI: 10.35164/0554-2901-2017-9-10-43-50- DOI:10.35164/0554-2901-2017-9-10-43-50 (Web of Science, Scopus).
23. **Демина, Н.М.** Инновационные волокна – «усилители прочности» для полимерных композитов./ **Н.М. Демина**// *Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Серия: Естественные и точные науки.* - 2019.- т.13.- №3.- с.42-47.- DOI: 10.31161/1995-0675-2019-13-3-42-47.
24. **Демина, Н.М.** Применение комплексов хрома (III) для оптимизации свойств инновационных стеклопластиков./ **Н.М. Демина**, А.Н.Трофимов// *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки* - 2020.-№4 - с. 90-97.- DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-4-90-97.
25. **Демина, Н.М.** Разработки в области химической обработки стеклянных волокон современная тенденция развития армирующих материалов для ответственных стеклопластиков./**Н.М. Демина**, К.Э. Разумеев// *Химические волокна* - 2022. - № 4. - с. 37-43.(Перевод. **Demina, N.M.** Progress in chemical treatment of fiberglass – Carrent trends in the development of reinforcing materials for heavy duty fiberglasses. Review/ **N.M. Demina, K.E. Razumeev**// *Fibre Chemistry*-2022.-v.54.- pp.252-258). - DOI:10.1007/s10692-023-10388-9 (Web of Science, Scopus).

Статьи в сборниках трудов конференций и прочих изданиях:

26. Трофимов, А.Н. Поверхностная химическая обработка стекловолокон: проблемы и перспективы /А.Н. Трофимов, **Н.М. Демина** // *Химия и рынок.* - 1999. -№2. – с.39-42.
27. **Демина Н.М.** Поверхностная химическая обработка стеклянных волокон/А.Н. Трофимов, **Н.М. Демина**// *Сборник стеклянное волокно и стеклопластики. История научной школы* - Москва - 2006 - с. 68-71.
28. **Демина, Н.М.** Химическая поверхностная обработка материалов из непрерывного стекловолокна/ **Н.М. Демина**// в кн. *Наука и производство стекловолокна и стеклопластиков* под ред. Трофимова Н.Н.- 2006. - с. 44-47.
29. **Demina, N.M** Influence of surface treatment on properties of high-strength glass and basalt fibers/ **N.M. Demina, P.L. Tikhomirov**// *Materials of the V11 international scientific conference Global Science and Innovation. Chicago, USA.* - March 23-24th 2016. - pp. 148-152.
30. **Demina, N. M.** Comparative Study of the Impregnability of High-Strength Glass and Basalt Fibers/ **N.M. Demina, P.L. Tikhomirov** // *Springer Link Glass and Ceramics.* 0361-7610/16/0506-0183©2016 Springer Science+Business Media New York – September. - 2016. - V. 73. - Issue 5. - pp. 183-186.
31. **Demina, N.M.** Use Of Ethoxylated Monoalkylphenols In Glass Fiber Processing Compositions/ **N.M.Demina, E.V.Murashko**// *Slovak international scientific journal. Chemistry.* - 2017.- №7- v.1. - pp. 17-22.
32. Murashko, E. V. On The Possible Use Of Poloxamers As The Transport System For The "Healing" Of Fiberglass. / E.V.Murashko, **N.M.Demina** // *Scientific journal “Fundamentalis scientiam” (lat. “Basic Science”)* Madrid Spain. - 2017.- №4 (5). - pp. 17-21.
33. **Демина, Н.М.** Современные армирующие волокнистые материалы для полимерных композитов конструкционного назначения/ **Н.М. Демина**// *IX Всероссийская научно-практическая конференция «Нанотехнологии: Образование, Наука, Инновации»* Курск. - 2018.- с. 104-112.

34. Markova, E.O. Chemical treatment of the surface of glass fibers for the manufacture of hybrid organic-glass fabrics. / E.O. Markova, **N.M. Demina** // The journal Scientific discussion. Praha, Czech Republic. - 2019. - V. 1, - No 28 – pp. 3-7.
35. **Demina, N.M.** Chromium complexes for innovative fiberglass reinforced composites/ **N.M. Demina**, A.N. Trofimov //18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18). Russia, Moscow. – 2019. - pp. 64-65.
36. **Демина, Н.М.** Инновационные армирующие волокнистые материалы для полимерных композитов/ **Н.М. Демина**// Международная конференция «Химическая наука и образование, проблемы и перспективы развития» Махачкала.- 2019. – с. 187-192.
37. **Демина, Н.М.** Инновационные стекловолокнистые материалы для полимерных композитов/ **Н.М. Демина**//X Международная конференция «Композиты СНГ» Республика Молдова Кишинев. – 2021.- с. 6-7.
38. **Патенты:**Титова, К.Д. Состав для обработки стеклянного волокна. НПО «Стеклопластик» / К.Д. Титова, **Н.М. Танчук**, Н.И. Моторина, Т.А. Высотина Т.А и др. - Авторское свидетельство СССР № 1763403, 22.05.1992.
- 39.Титова, К.Д. Состав для обработки стеклянного волокна. НПО «Стеклопластик» / К.Д. Титова, В.А. Горюшкин, **Н.М. Танчук** и др. - Патент РФ № 1763403, 05.08.1993
- 40.Прохорова, М.И. Состав для обработки стеклянного волокна. НПО «Стеклопластик» / М.И. Прохорова, **Н.М. Демина**, Л.Ф. Тарасова и др.- Патент РФ № 2026837, 20.01.95.
- 41.Сафрыгина, И.А. Состав для обработки стеклянного волокна. АООТ НПО «Стеклопластик» /И.А. Сафрыгина, **Н.М. Демина**, В.А. Ежова В.А. и др. - Патент РФ 2028986, 20.02.1995.
- 42.Сафрыгина, И.А. Состав для обработки стекловолокна. НПО «Стеклопластик»/ И.А. Сафрыгина, Л.В. Зогица, **Н.М. Демина** и др.- Патент РФ 2031872, 27.03.1995.
- 43.Прохорова, М.И. Состав для обработки стеклянного волокна. НПО «Стеклопластик» / М.И. Прохорова, К.Д. Титова, С.В. Артамонова, **Н.М. Демина** и др. - Патент РФ № 2044700, 27.09.1995.
- 44.Сафрыгина, И.А. Замасливатель для обработки стеклянного волокна. АО НПО «Стеклопластик» / И.А. Сафрыгина, **Н.М. Демина**, В.А. Точин, И.Л. Айзинсон и др. - Патент РФ № 94045499, 10.08.1996.
- 45.**Демина, Н.М.** Способ получения фильтровального материала. Н.М. Демина / Н.М. Демина, И.П. Забродина, О.В. Мартынов, П.Н. Мартынов и др. - Патент РФ № 2079341, 20.05.1997.
- 46.Ковязин, В.А. Способ получения 3-[n,нбис/2-гидрокси-3-метакрилоксипропил/амино]пропил/триэтокси/силана. В.А. Ковязин и др. / В.А. Ковязин, В.М. Копылов, М.И. Школьник, **Н.М. Демина** и др. - Патент РФ № 2084456, 20.07.1997 г.
- 47.Сафрыгина, И.А. Замасливатель для стеклянного волокна. АО НПО «Стеклопластик» / И.А. Сафрыгина, **Н.М. Демина**, М.И. Прохорова и др. – Патент РФ 2086515, 10.08.1997.
- 48.Трофимов, Н.Н. Способ получения эпоксидной дисперсии. АО НПО «Стеклопластик»/ Н.Н. Трофимов, **Н.М. Демина**, М.И.Прохорова и др. - Патент РФ 2092505, 10.10.1997.
- 49.**Демина, Н.М.** Состав для обработки минерального волокна. АООТ НПО «Стеклопластик»/ Н.М. Демина, М.И. Прохорова, С.В. Артамонова и др.- Патент РФ № 2106320, 10.03.1998.
- 50.**Демина, Н.М.** Состав для обработки минерального волокна. АООТ НПО «Стеклопластик», АООТ «Судогодское стекловолокно»/ **Н.М. Демина**, С.В. Артамонова, И.П. Забродина и др. Патент РФ № 2129103, 20.04.1999.
- 51.Демина, Н.М. Состав для обработки минерального волокна. ОАО «НПО Стеклопластик»/ **Н.М. Демина**, Г.Ф. Обмелюхина, М.В. Никулина, А.Н. Трофимов - Патент РФ № 2167838, 27.05.2001.
- 52.**Демина, Н.М.** Состав для обработки минерального волокна. ОАО «НПО Стеклопластик»/ **Н.М. Демина**, С.В. Артамонова, К.Д. Титова и др. – Патент РФ 2190576, 10.10.2002.
- 53.**Демина, Н.М.** Состав для обработки минерального волокна. ОАО «НПО Стеклопластик» / **Н.М. Демина**, С.В. Артамонова, К.Д. Титова, А.Н. Трофимов - Патент Республики Беларусь № 6843, 30.03.2005.