

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

Наблюдаемый эффект анализируется с учетом пьезоэлектрических свойств кристаллов ЛГТ. Расчет прямого продольного пьезоэффекта при циклических нагрузках показал, что на противоположных сторонах пластины ЛГТ X-среза при амплитуде напряжений до 20 кН/см^2 электрические поля могут достигать 70 кВ/см . При циклических воздействиях в кристалле возникает переменное электрическое поле с частотой, равной частоте циклического механического воздействия, это ведет к уменьшению энергии процесса отрыва дислокаций от центров закрепления и к движению дислокаций и определяет изменение микроструктуры кристалла.

Список литературы

1. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V Langasite-type materials: from discovery to present state // Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. – 2000. – P. 133-144.
2. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ / Б.В. Милль, А.В. Буташин, Г.Г. Ходжабаган и др. // Доклады Академии Наук СССР.–1982.–Том 264.–№ 6.–С. 1385-1389.
3. Прочность и пластичность монокристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ / Аронова А.М., Бережкова Г.В., Буташин А.В. и др.// Кристаллография. – 1990. – С. 93.
4. Пат. 2108418 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката / Бузанов О.А. – № 97103750/25; Бюл. № 10. –С. 3;

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

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

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

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

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

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

В качестве катализаторов анионной полимеризации эпоксидных олигомеров - двухфункционального диглицидилового эфира дифенилолпропана (смола Epicote 828), трехфункциональной эпоксидной новолачной смолы (УП-643), тетраглицидилового эфира 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана (ЭХД), 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана (ЭСОД) исследованы имидазол и его производные. Кинетику анионной полимеризации эпоксидных олигомеров изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 822^е фирмы METTLER-TOLEDO (Швейцария) в динамическом режиме в диапазоне температур 20 - 250^оС в присутствии одного из наиболее активных катализаторов 1-метилимидазола (2 мас%). В таблице 1 приведены результаты исследований.

Таблица 1. Кинетика анионной полимеризации в присутствии 1-метилимидазола

Эпоксидный олигомер	Температура, ^о С		Тепловой эффект <i>Q</i> , Дж·г ⁻¹	Энергия активации <i>E</i> , кДж·моль ⁻¹
	<i>T</i> _{нач}	<i>T</i> _{пик}		
Epicote 828	80	118	395	60
УП-643	80	120	467	70
ЭХД (кривая ДСК имеет 2 пика)	80	120	558	66 48

Исследуемые эпоксидные композиции можно отнести к одноупаковочным композициям с латентными системами отверждения. Они состоят из олигомера или смеси олигомеров и небольшого количества катализатора (1-3мас%). Композиции обладают достаточно большим запасом жизнеспособности ≈ 50 часов (рис.1) при температуре 25^оС и быстро полимеризуется при высоких температурах (ДСК).

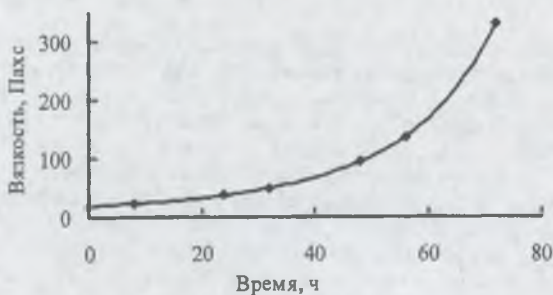


Рис. 1. Нарастание динамической вязкости в системе Epicote 828 2-этил-4-метилимидазол (2мас%) при температуре 25^оС.

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

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

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

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

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

Таблица 3. Термическая стойкость полимеров при температуре 350⁰С.

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

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

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

Список литературы

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