

На правах рукописи

*Андрощук*



Андрощук Андрей Алексеевич

**ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
МОДИФИКАЦИЕЙ БОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИЭФИРАМИ И  
ПОЛИМЕТИЛЕНЭФИРАМИ ФЕНОЛОВ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**1 0 ИЮН 2010**

Бийск – 2010

Работа выполнена в Бийском технологическом институте (филиале) государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова».

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент  
Ленский Максим Александрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
профессор  
Маркин Виктор Борисович

кандидат технических наук  
Савин Владимир Федорович

Ведущая организация

ГОУ ВПО «Томский государственный  
архитектурно-строительный  
университет»

Защита диссертации состоится 24 июня 2010 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.08 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова в Бийском технологическом институте (филиале) государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» по адресу: 659305, Алтайский край, г. Бийск ул. Трофимова, 27.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бийского технологического института (филиала) государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» по адресу: 659305, Алтайский край г. Бийск, ул. Трофимова, 27.

Автореферат разослан «21» мая 2010 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Светлов С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Поиск новых материалов приобретает особую важность в связи с необходимостью решения непрерывно возникающих технических, экологических и экономических проблем. Для их решения возможны, по крайней мере, два подхода: создание принципиально новых, либо модификация известных материалов, например, введением в крупнотоннажные полимеры добавок, меняющих их свойства. Экономическая целесообразность второго способа очевидна, поскольку его реализация не требует больших капитальных вложений.

Известно, что использование добавок полимерной природы, содержащих в своей структуре бор, имеет ряд преимуществ по сравнению с низкомолекулярными или неорганическими добавками, – так исключается образование отложений и формирование негомогенной массы. Перспективными представителями таких соединений являются борорганические полимеры.

Использование полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты (на примере полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты) в эпоксидных композициях позволяет повысить их прочность и снизить горючесть. При этом возможное взаимодействие борполимеров и эпоксидной смолы, в том числе и химическое, изучено не было, что затрудняет прогнозирование использования полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты для создания композиций с заданным комплексом свойств.

С другой стороны, существует проблема улучшения свойств композиционных материалов на основе неупрочненных каучуков (в частности фрикционных материалов). Так, в последние годы, в связи с ужесточением экологических требований, остро встает вопрос о замене канцерогенного асбеста, являющегося широко применимым наполнителем для таких материалов, на менее токсичные компоненты. Из литературы известно, что в силу ряда физико-химических и физико-механических свойств таким заменителем может быть природный минерал волластонит, не обладающий канцерогенными свойствами. Однако длина и морфология его частиц существенно отличается от асбеста, из-за чего создание материала сопровождается значительным повышением его стоимости, вследствие необходимости поддержания физико-механических характеристик материала на требуемом уровне, что достигается аппретированием поверхности волластонита. Возможен другой путь регулирования свойств композиционных материалов – это введение в материал добавок, меняющих его свойства.

Для изучения и использования борполимеров в качестве модификаторов композиций на основе неупрочненных каучуков и волластонита можно выделить ряд предпосылок: в резинах и других материалах на основе каучуков, с целью регулирования их свойств, используют низкомолекулярные органические и неорганические соединения, содержащие атом бора; известно химическое взаимодействие фенолов и серы, поэтому можно предположить возможность взаимодействия между полиэфирами и полиметиленаэфирами фенолов и борной

кислоты и серной системой отверждения; борсодержащие полимеры показывают высокую адгезию к стеклу, вследствие чего можно ожидать улучшение физико-механических характеристик материала на основе волластонита (представляющего собой соединение кремния) за счет дополнительного «связывания» частиц наполнителя с полимерной матрицей, содержащей в своем составе борорганический полимер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Федеральная программа «УМНИК», государственные контракты №5285р/7742, №7097р/9607).

**Цель диссертационной работы** заключается в повышении прочностных характеристик (прочности при изгибе и сжатии) полимерного композиционного материала на основе каучуков СКИ, СКД и волластонита модификацией полиэфирами и полиметиленаэфирами фенолов и борной кислоты, а также исследование взаимодействия этих борсодержащих соединений с эпоксидной смолой и серной системой вулканизации.

**Задачи исследования:**

- Изучение растворов и выбор пластификатора для борорганических полимеров на примере полиметилена-и-трифенилового эфира борной кислоты;
- Изучение механизма взаимодействия полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой ЭД-22;
- Изучение механизма взаимодействия полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с серной системой отверждения;
- Изучение влияния добавок полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты на прочностные характеристики (прочность при изгибе и сжатии) композиционных материалов на основе каучуков СКИ, СКД и волластонита.

**Объекты, предметы и методы исследования.** Объектами исследования являются полиэфир и полиметиленаэфир фенолов и борной кислоты, их способность выступать в качестве модификаторов композиционных материалов. Предметами исследования являются растворы полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты, отвержденные эпоксидной смолой и серой (серной системой) борсодержащие полиэфир и полиметиленаэфир фенолов, а также композиционные материалы, модифицированные данными борорганическими полимерами, представляющие собой гетерогенные высоконаполненные полимерные системы, состоящие из твердых порошкообразных наполнителей и отвержденного связующего.

В работе применялись методы вискозиметрических исследований растворов борорганических полимеров, гельпроникающая хроматография. Исследование отверждения проводилось золь-гель методом и методом ИК спектроскопии. Исследования высоконаполненных полимерных композиционных материалов осуществлялось методами исследования на изгиб (ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 25.604-82) и на сжатие (ГОСТ 4651-82).

**Достоверность результатов** обеспечивается применением современных и стандартизированных методов исследования полимерных материалов, использованием высокоточных и достоверных спектральных способов исследования структуры, необходимым и достаточным количеством экспериментальных данных для корректной статистической обработки.

**Научная новизна.** Изучен механизм взаимодействия полиэфиров и полиметиленаэфиров фенола, резорцина и бисфенола А и борной кислоты с эпоксидной смолой, исследовано взаимодействие борсодержащих полиэфиров и полиметиленаэфиров фенола, резорцина и бисфенола А с серной системой вулканизации, представлен механизм такого взаимодействия, показана возможность использования ряда борсодержащих полимеров в качестве добавок для полимерных композиционных материалов на основе каучуков и волластонита с целью повышения их прочностных характеристик.

**Практическая значимость и реализация работы.** Показана возможность повышения прочностных характеристик полимерного композиционного материала на основе каучуков СКИ и СКД путем добавления в состав борсодержащих полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов. При этом можно добиться значительного повышения прочности материала. Предложены механизмы взаимодействия указанных борсодержащих соединений с эпоксидной смолой и с серной системой вулканизации, что позволяет использовать их в качестве модификаторов для широкого спектра изделий на основе эпоксидных смол или каучуков. При этом эффект достигается введением до 7 % (масс.) борсодержащего модификатора и не требует изменения технологии производства модифицируемого полимерного композиционного материала.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались: на I Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них (Полимер 2007)» (г. Бийск, 2007); на Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2007); на III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (г. Ярославль, 2008); на VIII Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства из минерального сырья» (г. Белокуриха, 2008); на II Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них (Полимер 2008)» (г. Бийск, 2008); на III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер 2009)» (г. Бийск, 2009).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Результаты по повышению прочностных характеристик полимерных композиций на основе каучуков, за счет их модификации полиэфирами и полиметиленаэфирами фенолов и борной кислоты.

- Результаты гель-хроматографических исследований и исследования пластификации полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с целью дальнейшей переработки;
- Механизм взаимодействия полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой;
- Механизм отверждения полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты серой (серной системой);

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 4 работы в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертационных исследований, и 1 патент.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 125 наименований, и приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертации, сформулированы цель, задачи, показаны объекты исследования, основные положения, выносимые на защиту, оценены научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** содержит обзор литературы, в котором изложены сведения об основных методах и принципах модификации полимерных материалов, описано применение борорганических соединений в качестве отвердителей эпоксидных смол и модификаторов свойств композиций на их основе, освещена проблема использования борорганических модификаторов в полимерных композициях на основе каучуков, показаны способы изучения пластификации борорганических полимеров, рассмотрена вулканизация и основные компоненты серной системы, описано взаимодействие фенолов и серы и отверждение каучуков в присутствии фенольных смол.

Во **второй главе** содержится описание материалов и методов исследования борорганических полимеров и модифицированных композиционных материалов.

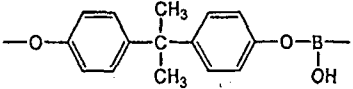
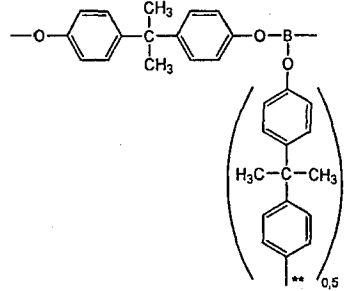
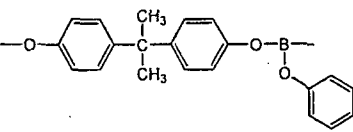
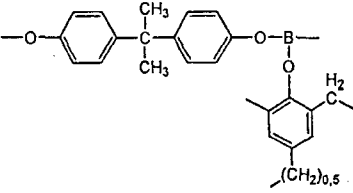
В таблице 1 приведены характеристики исследуемых полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты. Изучаемые полиэфир (полимеры № 2, 3, 5, 6, 7, таблица 1) представляют собой продукты полиэтерификации борной кислоты соответствующими фенолами или их смесями. Полиметиленаэфиры (полимеры № 4, 8, таблица 1) являются продуктами поликонденсации соответствующих полиэфиров с триоксаном.

В результате этерификации борной кислоты фенолом получается трифенилборат, реакция которого с триоксаном дает полиметилена-трифениловый эфир борной кислоты (полимер № 1). В ходе реакции с использованием *о*-ксилола в качестве растворителя получали полимер с низким значением характеристической вязкости (полимер № 1-н), без растворителя – получали полимер с высоким значением характеристической вязкости (полимер № 1-в).

Таблица 1 – Изучаемые борорганические соединения и их характеристическая вязкость

Обозначение полимера	Химическая формула	Название соединения	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г *
1	2	3	4
№ 1-н		Полиметилен- <i>n</i> -трифениловый эфир борной кислоты	0,058
№ 1-в			0,098
№ 2		Полидиэфир резорцина и борной кислоты	0,061
№ 3		Политриэфир резорцина, фенола и борной кислоты	0,042
№ 4		Полиметилен-триэфир резорцина, фенола и борной кислоты	0,198

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
№ 5		<p>Полидиэфир бисфенола А и борной кислоты</p>	0,028
№ 6		<p>Политриэфир бисфенола А и борной кислоты</p>	0,051
№ 7		<p>Политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты</p>	0,050
№ 8		<p>Полиметил- триэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты</p>	0,132

Примечания:

\* – характеристическая вязкость найдена в растворах ацетона при 25 °С.

\*\* – место присоединения к молекуле борной кислоты.



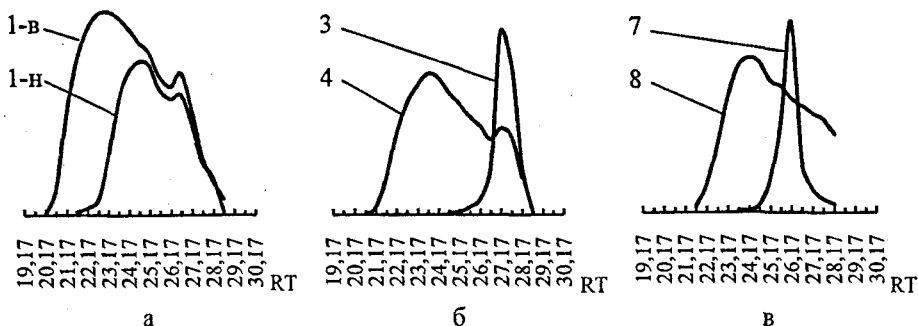
Также в главе показаны методы вискозиметрических исследований растворов борорганических полимеров и определения характеристической вязкости, описано исследование борорганических полимеров методом гелепроникающей хроматографии. Представлена методика исследования отверждения борорганических полимеров эпоксидной смолой и серной системой вулканизации, включая приготовление образцов, исследование их золь-гель методом, и изучение исходных полимеров и гель-фракций продуктов их отверждения методом ИК спектроскопии.

Изложены способы получения и исследования высоконаполненных полимерных композиционных материалов, содержащих борорганические полимеры. Представлены экспериментальные методы исследования физико-механических характеристик композиционных материалов: исследование на изгиб (по ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 25.604-82) и на сжатие (по ГОСТ 4651-82).

Третья глава посвящена исследованию растворов полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты. В результате изучения растворов полиэфиров и полиметиленаэфиров борной кислоты, для всех исследуемых борорганических полимеров была исследована характеристическая вязкость их ацетоновых растворов, а также изучены растворы полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в различных растворителях. Одним из важных параметров полимерных соединений является молекулярно-массовое распределение, которое характеризует, в том числе и реакционную способность. Судить о характере молекулярно-массового распределения борполимеров можно рассмотрев их гель-хроматограммы.

В соответствие с этим, были проведены выборочные исследования изучаемых полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты (полимеры № 1-н и № 1-в, а также № 3 и № 4, № 7 и № 8, таблица 2) результаты которых представлены на рисунке 1. Гель-хроматограммы полимеров № 1-н и № 1-в (рисунок 1, а) носят мультимодальный характер. Интересно отметить, что в области более низких значений молекулярной массы фракционный состав полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, полученного различными способами, совпадает. Однако полимер № 1-в, полученный из расплава, имеет высокомолекулярную фракцию, отсутствующую на хроматограмме полимера № 1-н, полученного из раствора, следствием чего и являются отличия в характеристической вязкости.

Гель-хроматограммы полимеров № 3 (рисунок 1, б) и № 7 (рисунок 1, в) имеют мономодальный характер, таким образом, данные полиэфирные фенолов и борной кислоты являются соединениями с достаточно узким молекулярно-массовым распределением.



а – полимеры № 1-в и № 1-н; б – полимеры № 3 и № 4; в – полимеры № 7 и № 8  
 Рисунок 1 – Гель-хроматограммы полиэфиров и полиметилена эфиров фенолов и борной кислоты (в соответствие с таблицей 1)

Гель-хроматограммы полиметиленаэфиров № 4 (рисунок 1, б) и № 8 (рисунок 1, в) имеют мультимодальный характер, аналогично полимеру № 1. Это можно объяснить следствием реакции поликонденсации триоксаном, в результате которой из полиэфиров могут образовываться сложные разветвленные структуры полиметиленаэфиров различной длины.

При изучении взаимодействия борполимеров с серой, исследуемая система не содержит веществ, способных растворить полимерный модификатор. Поэтому необходима пластификация полимера, для его смешения с системой отверждения. Важными параметрами пластификатора являются его совместимость с полимерами и достаточно высокая температура кипения, чтобы не происходило вспенивание и разрушение образцов. Для определения совместимости строили графики зависимости отношения удельной вязкости  $\eta_{уд}$  к концентрации  $C$  от концентрации  $\eta_{уд}/C = f(C)$ . В качестве примера на рисунке 2 приведен график для более низкомолекулярного полимера № 1-н.

Из полученных графиков определяли критерии оценки совместимости: величины характеристической вязкости  $[\eta]$  и значения тангенсов углов наклона прямых  $tg\alpha$ . Установленные характеристики согласуются между собой: чем больше характеристическая вязкость, тем больше значение тангенса угла наклона (для полимера № 1-в наблюдается аналогичная картина). Из ряда исследуемых растворителей можно выделить диметилформамид (ДМФА) и бутанол. При этом ДМФА обладает большей температурой кипения и большим  $tg\alpha$ , поэтому его использовали для дальнейших исследований в качестве пластификатора (удаляемого).

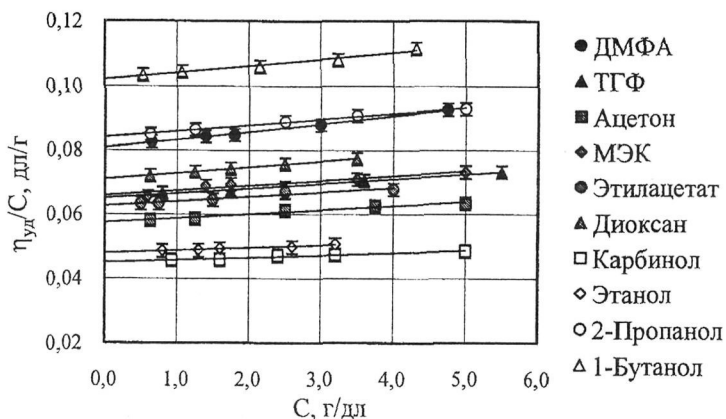


Рисунок 2 – Зависимости отношения удельной вязкости к концентрации от концентрации  $\eta_{уд}/C = f(C)$  для различных растворов полимера № 1-н

В четвертой главе представлено изучение взаимодействия борорганических полимеров и эпоксидной смолы. Как известно, за счет введения в эпоксидное связующее борполимеров, достигается увеличение физико-механических характеристик и снижение горючести как эпоксидного связующего, так и композиционных материалов на его основе. Однако механизм и глубина взаимодействия борполимеров с эпоксидной смолой ранее не исследовались, а эффект модификации объяснялся физическими изменениями структуры материала.

Результаты исследования отверждения смесей полидиэфира резорцина и борной кислоты (полимер № 2) и политриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер № 3) со смолой ЭД-22 представлены на рисунке 3.

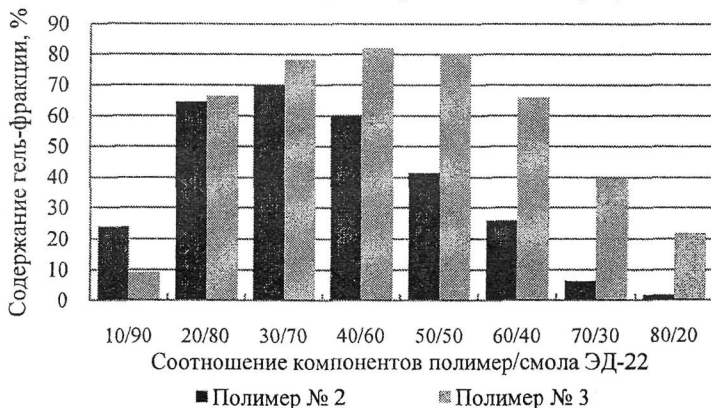


Рисунок 3 – Зависимость содержания гель-фракции от соотношения компонентов полимер/смола после отверждения при температуре 150 °С в течение 1 часа для смесей полимеров № 2 и № 3 со смолой ЭД-22

При отверждении полимера № 2 с эпоксидной смолой содержание гель-фракции достигает 70 %, при соотношении компонентов полимер/смола 30/70. Отверждение полимера № 3 дает 82 % гель-фракции и достигается при соотношении компонентов полимер/смола 40/60. Экспериментально определено, что основная реакция отверждения проходит в течение одного часа.

Кроме отверждения рассмотренных выше полиэфиров на основе резорцина и борной кислоты, было исследовано взаимодействие эпоксидной смолы с полидиэфиром бисфенола А и борной кислоты (полимер № 5), политриэфиром бисфенола А и борной кислоты (полимер № 6) и политриэфиром бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер № 7). Полученные результаты показаны на рисунке 4.

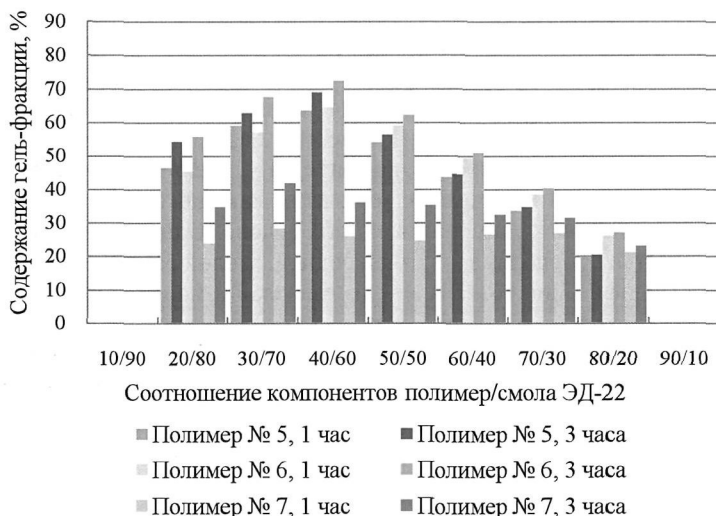


Рисунок 4 – Зависимость содержания гель-фракции от соотношения компонентов полимер/смола при температуре отверждения 150 °С для смесей полимеров № 5, № 6 и № 7 со смолой ЭД-22

Отверждение полимеров № 5 и 6 в течение одного часа, приводит к достаточно высоким значениям содержания гель-фракции, соответственно 64 и 65 %. Взаимодействие полимера № 7 с эпоксидной смолой в течение часа дает максимальное содержание гель-фракции не более 28 %. С повышением времени отверждения до 3-х часов содержание гель-фракции смеси данного полимера со смолой увеличивается до 42 %, для первых двух полимеров отверждение протекает на одном уровне – до 69 и 73 %. Дальнейшее увеличение времени отверждения не приводит к значительному увеличению содержания гель-фракции.

Результаты изучения отверждения полиметилэнэфиров фенолов и борной кислоты: полиметилэн-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (полимеры № 1-н, № 1-в); полиметилэнтриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер № 4); полиметилэнтриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер № 8), – представлены на рисунке 5.

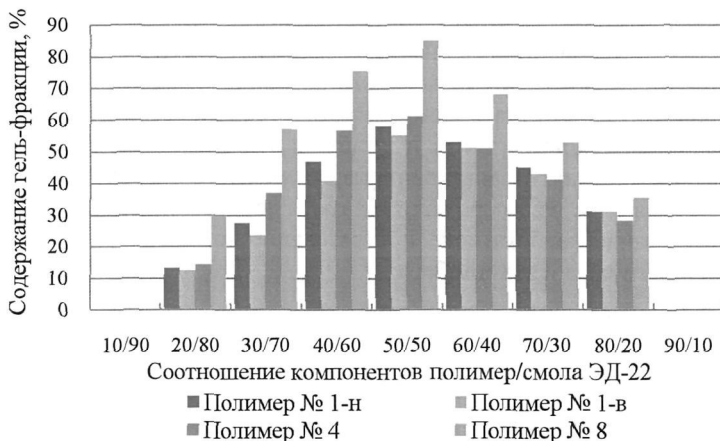


Рисунок 5 – Зависимость содержания гель-фракции от соотношения компонентов полимер/смола после отверждения при температуре 150 °С в течение 1 часа для смесей полимеров № 1-н, № 1-в, № 4 и № 8 со смолой ЭД-22

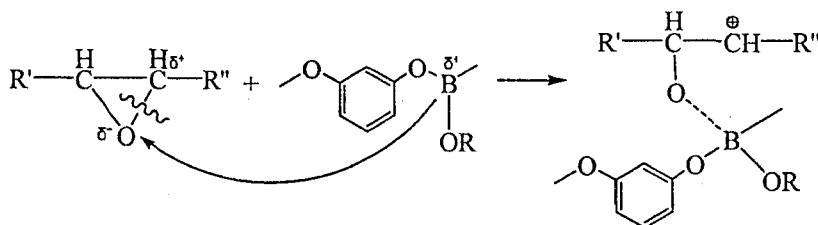
Для полиметилэнэфиров максимальное содержание гель-фракции достигается при соотношении полимер/смола 50/50. Наибольшее содержание гель-фракции показал полимер № 8 – 85 %. Что можно объяснить сходством структуры борполимера и эпоксидной смолы, которые содержат бисфенол А.

При отверждении полиметилэн-*n*-трифенилового эфира борной кислоты полученного двумя способами, более низкомолекулярный полимер показывает большее содержание гель-фракции (58 и 55 %). Данный факт можно объяснить более высокой реакционной способностью низкомолекулярных фракций полимера, что обусловлено их меньшим гидродинамическим объемом, и, как следствие, лучшей диффузией в массе материала (тогда как более крупные молекулы полимера подвержены более мощному влиянию стерических факторов). При отверждении полимера № 4 максимальное содержание гель-фракции составляет 61 %.

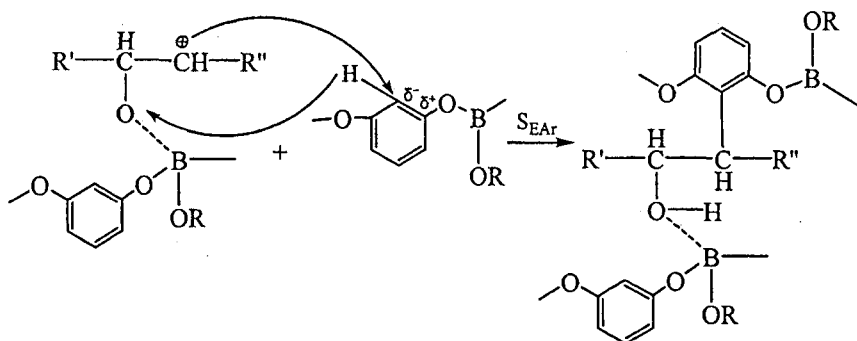
Таким образом, установлено, что в результате взаимодействия исследуемых борсодержащих полимеров с эпоксидной смолой образуется нерастворимая гель-фракция, модификация эпоксидных композиций сопровождается образованием трехмерной сетки, и, как известно, это приводит к резкому увеличению прочности материала.

Чтобы установить механизм отверждения, сравнивали ИК спектры чистых полимеров и спектры гель-фракций, полученных после отверждения со смолой. Все исследованные полиэфиры и полиметиленэфиры фенолов и борной кислоты взаимодействуют с эпоксидной смолой с образованием С—С связи между *o*- и *o,n*-положением фенильного радикала (*o,o*-положением для резорцинового кольца) и углеродом эпоксидной группы, что подтверждается изменениями в ароматической области ( $675\text{...}890\text{ см}^{-1}$ ) ИК спектров гель-фракций продуктов взаимодействия, а также появлением новой полосы, характерной для связи С—О раскрывшегося эпоксидного цикла ( $1180\text{ см}^{-1}$ ). В качестве примера ниже представлена схема взаимодействия полиэфира на основе резорцина и борной кислоты (полимеры № 2 и 3, таблица 1) с эпоксидной смолой.

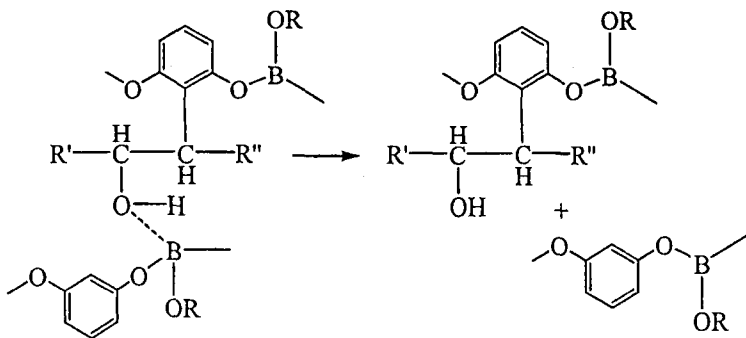
На первой стадии происходит разрыв эпоксидного цикла смолы под действием атома бора полимера как кислоты Льюиса. В результате чего происходит образование карбокатиона и образование комплекса между кислородом эпоксидной группы и атомом бора:



Поскольку *o,o*-положение резорцинового кольца имеет максимальную электронную плотность, а кроме того, *o*-положения экранированы окси- или феноксигруппами, происходит электрофильная атака карбокатионом атома водорода в этом положении. Кроме того, не исключено влияние электрофильного атома бора. При этом замещающийся атом водорода смещается к атому кислорода раскрытой эпоксидной группы:



Затем катализатор уходит, и фиксируется связь О—Н гидроксильной группы:



При отверждении других изучаемых борполимеров взаимодействие происходит по кольцу, в котором есть доступные для замещения *o*- или *n*-положения. Все изменения химической структуры бензильных радикалов сопровождаются изменением комплекса полос в ароматической области спектра (675...890 см<sup>-1</sup>).

В пятой главе представлено изучение взаимодействия борорганических полимеров с серой и их применение в качестве модификаторов композиционных материалов. Установлено, что в результате взаимодействия исследуемых полимеров с серной системой также образуется нерастворимая гель-фракция, что свидетельствует об образовании трехмерной сетки. Исключение составляют полиэфир на основе бисфенола А (полимеры № 5, 6, 7, таблица 1).

Результаты исследования отверждения полидиэфира резорцина и борной кислоты (полимер № 2) и политриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер № 3) серой представлены на рисунке 6. Содержание гель-фракции при отверждении полиэфиров на основе резорцина возрастает с увеличением времени отверждения от 0,5 до 3,0 ч. Максимальное значение содержания гель-фракции для полимера № 2 составляет 71 % при времени отверждения 3 ч, для полимера № 3 – 65 % при времени отверждения 3,5 ч. Для полиметилэфириров также наблюдается интенсивный рост содержания гель-фракции в течение 3,0 ч отверждения.



Рисунок 6 – Влияние времени отверждения полиэфиров на основе резорцина серной системой на содержание гель-фракции при температуре 190 °С

Зависимости содержания гель-фракций от времени отверждения серой для полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты полученного двумя способами (полимер №1-н и №1-в), полиметилентриэфира резорцина, фенола и борной кислоты (полимер №4) и полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер №8) представлены на рисунке 7.

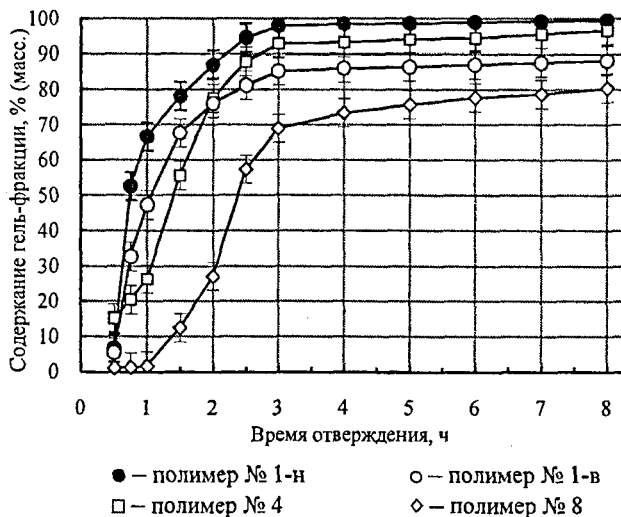
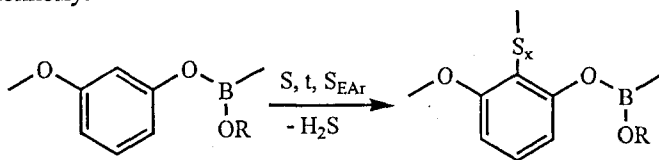


Рисунок 7 – Влияние времени отверждения полиметиленэфиров серной системой на содержание гель-фракции при температуре 190 °С



По содержанию гель-фракции наилучшие результаты показал более низкомолекулярный полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты, содержание гель-фракции достигает 98 %. Кинетика отверждения более высокомолекулярного полимера подобна кинетике отверждения более низкомолекулярного, однако, как и с эпоксидной смолой, он отверждается чуть хуже (85 %). Так же, как и в случае с эпоксидной смолой, максимальное содержание гель-фракции при отверждении серой полимера № 4 к полиметилен-*n*-трифениловому эфиру борной кислоты (полимер № 1). Отверждение полимера № 8 имеет аналогичную кинетику, однако содержание гель-фракции несколько ниже: при трех часах – 69 %, а увеличением времени отверждения до 8 часов удалось повысить до 80 %.

В результате взаимодействия полимеров № 1, 2, 3, 4, 8 (таблица 1) с серой системой образуется нерастворимая гель-фракция, происходит образование трехмерной сетки, также установлено выделение сероводорода. В ИК спектрах данных полимеров после отверждения наблюдаются изменения в ароматической области ( $675 - 890 \text{ см}^{-1}$ ) и появление новых полос, характерных для связей  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}$  ( $570 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{S}-\text{H}$  ( $2500 \text{ см}^{-1}$ ), что доказывает образование химической связи между серой и фенильными радикалами полимеров. В качестве примера представлен упрощенный механизм взаимодействия резорцин-содержащих полиэфиров (полимеры № 2 и 3, таблица 1) с серой, где  $x \geq 1$ . Механизм взаимодействия других изучаемых борсодержащих полимеров с серой подобен представленному:



Для оценки влияния добавок борполимеров была выбрана композиция, состав которой представлен в таблице 2. Основными характеристиками данной композиции являются разрушающее напряжение при изгибе  $\sigma_f$  и разрушающее напряжение при сжатии  $\sigma_{\text{ср}}$ . Полученные зависимости  $\sigma_f$  и  $\sigma_{\text{ср}}$  базовой композиции (без введения борполимера) от времени отверждения представлены на рисунке 8.

Указанные характеристики достигают высоких значений в течение 30 минут отверждения. С увеличением времени отверждения до 90 минут  $\sigma_f$  несколько возрастает, при дальнейшем увеличении времени до 120 минут – уменьшается. С увеличением времени отверждения более 30 минут значение  $\sigma_{\text{ср}}$  линейно снижается.

Основываясь на том, что время отверждения борполимеров, при котором достигается наибольшее содержание гель-фракции, превышает 30 минут (рисунки 6, 7), влияние введения борорганических полимеров на физико-механические характеристики композиционных материалов изучали при времени отверждения 30, 60 и 90 минут и температуре отверждения  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таблица 2 – Состав композиционного материала

№ п/п	Наименование компонента	Массовая доля, %
1	Смесь каучуков СКИ-3+СКД+И-20 (42,5/42,5/15,0)	13,0
2	Борорганический полимер	1,0...7,5 сверх 100 %
3	Углерод технический, ГОСТ 7885-86	1,7
4	Графит, ГОСТ 5279-74	3,0
5	Барит, ГОСТ 4682-84	22,6
6	Волластонит «Воксил 100»	53,9
7	Сера, ГОСТ 127.1-93	3,5
8	Оксид цинка, ГОСТ 202-84	0,5
9	Каптакс, ГОСТ 739-74	0,3
10	Тиурам Д, ГОСТ 740-76	1,5



Рисунок 8 – Зависимости разрушающего напряжения при изгибе  $\sigma_f$  (а) и при сжатии  $\sigma_{ср}$  (б) базовой композиции от времени отверждения при 190 °С

При времени отверждения композиции 30 минут исследуемые добавки значительного эффекта на прочность при изгибе  $\sigma_f$  не оказывают. Исключение составляют полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты и полиметиленэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимеры № 1-н и № 8). Введение 5 % добавок позволяет повысить прочность при изгибе почти в 1,5 раза по сравнению с прочностью базовой композиции. При этом более низкомолекулярный полимер № 1-н, который имеющий большее содержание гелевой фракции по сравнению с полимером № 1-в, вызывает больший эффект повышения прочности.

Увеличение времени отверждения до 60 минут, приводит к возрастанию прочности при изгибе композита, содержащего полидиффир резорцина и борной кислоты (полимер № 2) до уровня прочности композиции, содержащей более высокомолекулярный полиметилден-*n*-трифениловый эфир борной кислоты (полимера № 1-в), в 1,5 раза больше базовой. При этом прочность композиций содержащих более низкомолекулярный полимер, также, как и прочность композиций, содержащих полиметилденэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер № 8) больше прочности базовой композиции более чем в 2 раза.

При отверждении в течение 90 минут, как видно из рисунка 9, значительный эффект достигается введением полиметилден-*n*-трифенилового эфира борной кислоты и полиметилденэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимеры № 1-н и № 8) – прочность при изгибе возрастает в 2,5 и в 2,6 раза по сравнению с базовой композицией (от 25 до 65 МПа).

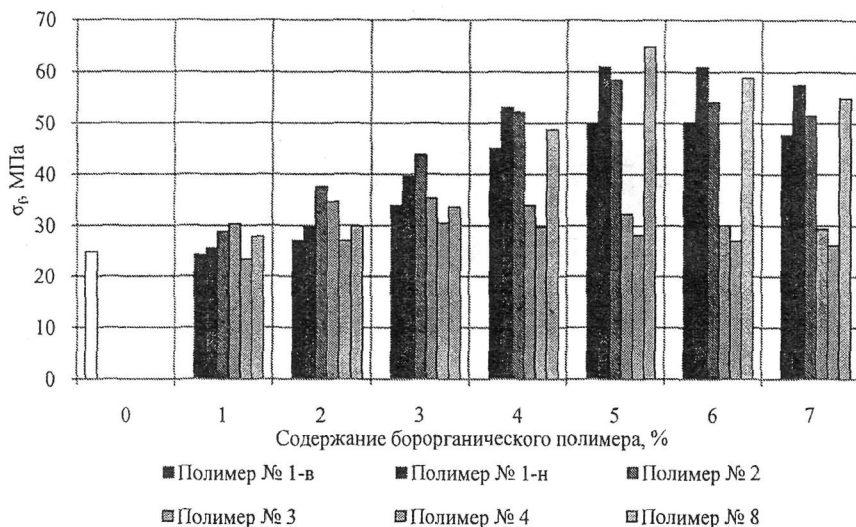


Рисунок 9 – Влияние борорганических полимеров на разрушающее напряжение при изгибе  $\sigma_f$  композиционного материала (отверждение при 190 °С)

Результаты исследования прочности при изгибе материала согласуются с результатами, полученными при изучении прочности на сжатие. При отверждении композиции в течение 30 минут полиметилден-*n*-трифениловый эфир борной кислоты и полиметилденэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимеры № 1-н и № 8), при введении 5 % незначительно повышают прочность при сжатии  $\sigma_{cp}$  (на 15...20%).

Увеличение времени отверждения до 60 минут приводит к возрастанию прочности при сжатии композита, содержащего полидиэфир резорцина и борной кислоты (полимер № 2) на 20 %, однако менее значительно, чем прочности на изгиб. Наилучший эффект оказывают, как и при 30 минутах отверждения, более низкомолекулярный полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты и полиметиленэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимеры № 1-н и № 8), прочность возрастает примерно в 1,5 раза.

Как видно из рисунка 10, при введении в композицию 5 % более низкомолекулярного полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (полимер № 1-н) и отверждении в течение 90 минут прочность при сжатии возрастает на 75 % (от 341 до 598 МПа).

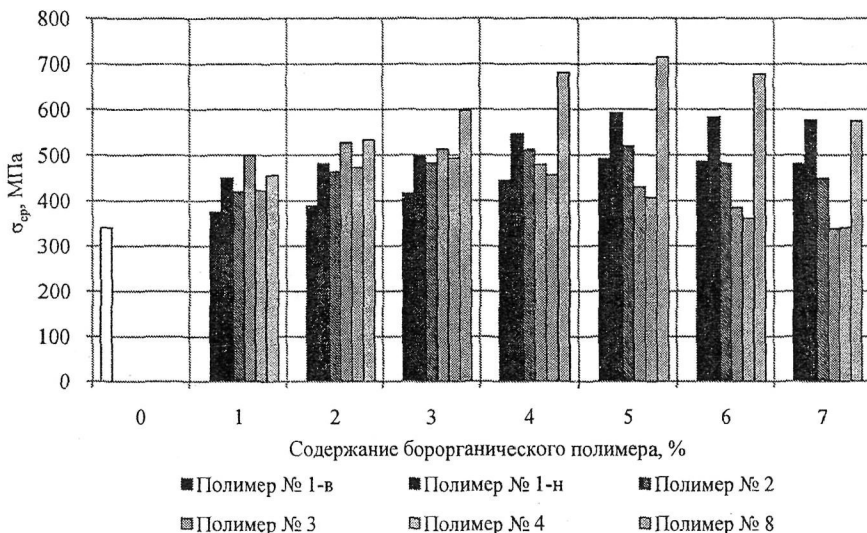


Рисунок 10 – Влияние борорганических полимеров на разрушающее напряжения при сжатии  $\sigma_{ср}$  композиционного материала (отверждение при 190 °С)

Введение более высокомолекулярного полимера № 1-в, как и в случае прочности при изгибе, приводит к аналогичному эффекту, однако прочность при сжатии повышается менее значительно – на 46 % (от 341 до 497 МПа). Полиметиленэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты (полимер № 8) значительно повышает прочность материала при сжатии. При введении 5 % данного полимера в композицию прочность возрастает более чем на 100 % (от 341 до 714 МПа).

## ВЫВОДЫ

1 При добавке в композиционный материал 5,5 % (масс.) полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты или 5,0 % (масс.) полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты разрушающее напряжение при изгибе повышается от 25 до 62 или 65 МПа, соответственно, разрушающее напряжение при сжатии повышается от 341 до 598 или 714 МПа.

2 Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что гель-хроматограммы полиэфиров носят мономодальный характер, это свидетельствует об их узком молекулярно-массовом распределении. Гель-хроматограммы полиметиленаэфиров имеют мультимодальный характер, что вызвано усложнением структуры вследствие реакции поликонденсации, в исследованных образцах преобладают более низкомолекулярные фракции.

3 Впервые показано, что все исследованные борсодержащие полимеры взаимодействуют с эпоксидной смолой ЭД-22 с образованием С-С связи между *o*- и *o,n*-положением фенильного радикала (*o,o*-положением для резорцинового кольца) и углеродом эпоксидной группы, что подтверждается изменениями в ароматической области ИК спектров гель-фракций продуктов взаимодействия, а также появлением новой полосы, характерной для связи С-О раскрывшегося эпоксидного цикла.

4 Золь-гель методом и методом ИК спектроскопии установлено, что полидиэфир бисфенола А и борной кислоты, политриэфир бисфенола А и борной кислоты, политриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты не взаимодействуют с серной системой в течение 8 часов при 190 °С, что может быть обусловлено пространственной структурой этих полимеров, а также слабой реакционной способностью фенильного радикала бисфенола А.

5 Впервые установлено, что полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты, все исследованные резорцин-содержащие полимеры, а также полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты вступают во взаимодействие с серной системой отверждения при 190 °С с образованием нерастворимой гель-фракции, наибольшее содержание которой колеблется от 65 до 98 %, при этом в ИК спектрах наблюдаются изменения в ароматической области и появление новых полос, характерных для связей C<sub>Ar</sub>-S и S-H, что доказывает образование химической связи между серой и фенильными радикалами полимеров.

## ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Ленский, М.А. Синтез полиэфиров и полиметиленаэфиров борной кислоты, изучение их структуры и исследование характеристической вязкости / М.А. Ленский, А.А. Андрощук, Д.Е. Зимин // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них «Полимер 2007»: Материалы I-ой Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2007. – С. 8 – 13.

2 Андрощук, А.А. Исследование характеристической вязкости растворов полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты / А.А. Андрощук, М.А. Ленский // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них «Полимер 2007»: Материалы I-ой Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2007. – С. 13 – 15.

3 Андрощук, А.А. Применение полиэфиров борной кислоты для повышения физико-механических характеристик и термостойкости композиционных материалов / А.А. Андрощук, М.А. Ленский // Наука. Технологии. Инновации: Материалы Всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-ми частях. – Новосибирск: НГТУ, 2007. – Часть 2. – С. 123 – 124.

4 Андрощук, А.А. Модификация поликонденсационных эфиров бисфенола А, фенола и борной кислоты эпоксидной смолой / А.А. Андрощук, М.А. Ленский, А.М. Белоусов // Полимерные композиционные материалы и покрытия: Материалы III Международной научно-технической конференции. – Ярославль: ЯГТУ, 2008. – С. 16 – 19.

5 Андрощук, А.А. Отверждение полиэфиров борной кислоты, содержащих резорцин в основной цепи, эпоксидной смолой и серой / А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, М.А. Ленский // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья: Доклады VIII Всероссийской научно-практической конференции. – Бийск: АлтГТУ, 2008. – С. 176 – 179.

6 Андрощук, А.А. Пластификация полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты / А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, М.А. Ленский // Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них «Полимер 2008»: Материалы II-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2008. – С. 60 – 62.

7 Андрощук, А.А. О механизме отверждения серой полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты / А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, М.А. Ленский // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 328 – 331.

8 Андрощук, А.А. Полиэфиры и полиметиленаэфиры фенолов и борной кислоты – пластификация, отверждение эпоксидной смолой и серой / А.А. Андрощук, А.М. Белоусов, М.А. Ленский // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 332 – 339.

9 Корабельников, Д.В. Повышение физико-механических характеристик композиционных материалов добавками борорганических полимеров /

Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.А. Андрощук // Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер 2009): Материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Бийск: АлтГТУ, 2009. – С. 113 – 116.

10 Андрощук, А.А. Особенности взаимодействия полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой и серной системой вулканизации / А.А. Андрощук, М.А. Ленский // Инновационные технологии: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Бийск: АлтГТУ, 2009. – С. 363 – 366.

11 Ленский, М.А. Взаимодействие трифенилового эфира борной кислоты с 1,3,5-триоксаном / М.А. Ленский, Э.Э. Шульц, А.А. Андрощук, Г.А. Толстикова // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. Вып. 12. – С. 1780 – 1783.

12 Андрощук, А.А. Взаимодействие полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой / А.А. Андрощук, М.А. Ленский, А.М. Белоусов // Пластические массы, 2009. – № 10. – С. 22 – 25.

13 Пат. 2387678 Российская Федерация, МПК C08G79/08, C07F5/04, C08G8/10. Способ отверждения полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты / А.М. Белоусов, М.А. Ленский, А.А. Андрощук, О.М. Михальцова; заявитель и патентообладатель ООО «Борполимер». – № 2007125121/04; заявл. 29.06.2007; опубл. 27.04.2010, Бюл. № 12. – 5 с.

---

Подписано в печать 18.05.2010

Формат 60x84/16. Заказ 2010-79

Печать – ризография

Усл. п. л. 1,39. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ИИО БТИ АлтГТУ

659305, Алтайский край г. Бийск, ул Трофимова, 27