

УДК 678.6

А.И. Ткачук¹, И.В. Терехов¹, Я.М. Гуревич¹, К.Н. Григорьева¹**ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНОЙ СМОЛЫ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-31-40

Исследованы физико-химические, термомеханические и упруго-прочностные характеристики образцов модифицированной эпоксивинилэфирной смолы, отвержденной под воздействием некогерентного УФ-излучения, без и с последующим доотверждением в сушильном шкафу. В качестве модифицирующих добавок использовались гексаметилендиизоцианат и диаллилфталат. Методом ДСК установлено, что некогерентное УФ-излучение не позволяет достичь 99%-ной степени конверсии в отверждаемой композиции, поэтому для повышения теплостойких и механических характеристик необходимо дополнительно доотверждать полимерные фотокомпозиции. Установлено также, что модификация эпоксивинилэфирной смолы приводит к увеличению температуры стеклования и упруго-прочностных свойств отвержденных образцов.

Ключевые слова: фотополимеризация, эпоксивинилэфирные смолы, УФ-отверждение, изоцианаты, инфракрасные спектры, термомеханические и упруго-прочностные характеристики.

А.И. Ткачук¹, I.V. Terekhov¹, Ya.M. Gurevich¹, K.N. Grigoreva¹**RESEARCH OF THE INFLUENCE OF THE MODIFYING ADDITIVES NATURE ON THE RHEOLOGICAL AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF A PHOTOPOLYMER COMPOSITION BASED ON EPOXY VINYL ESTER RESIN**

The article has investigated the physical-chemical, thermomechanical, and elastic-strength characteristics of samples of a modified epoxy vinyl ester resin, cured under the influence of incoherent UV radiation, with and without subsequent curing in a drying oven. Hexamethylene diisocyanate and diallyl phthalate were used as modifying additives. Using the DSC method, it has been determined that incoherent UV radiation does not allow reaching 99% of the conversion degree in the curable composition, therefore, in order to increase the heat-resistant and mechanical properties, it is necessary to additionally postcure polymer photocompositions. It has been also determined that modification of the epoxy vinyl ester resin leads to an increase in the glass transition temperature and the elastic strength properties of the cured samples.

Keywords: photopolymerization, epoxy vinyl ester resins, UV curing, isocyanates, infrared spectra, thermomechanical and elastic-strength characteristics.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к замещению традиционных материалов (металл, бетон, керамика и т. д.) полимерными композиционными материалами (ПКМ), что объясняется в первую очередь их уникальными техническими характеристиками, такими как высокая прочность, низкая плотность материала, коррозионная стойкость и устойчивость к негативному воздействию окружающей среды и др. [1–4].

Фотополимерные композиции (ФПК) широко используются в мире для получения покрытий,

типографских красок, клеев, деталей микроэлектроники, в стоматологии и др. изделий в отраслях промышленности, отличающихся высокой скоростью производственных линий, для которых характерно использование очень тонких слоев материалов на плоских подложках [5–8]. Первый патент на использование ненасыщенных полиэфирных смол для получения УФ-красок был зарегистрирован уже в 1946 г. Начало практического использования фотополимерных композиций приходится на конец 1960-х годов, когда УФ-облучение стало применяться для красок для

трафаретной печати. Анонсированный в 1986 г. компанией BASF новый класс фотоинициаторов, обеспечивающий получение многослойных, толстостенных стекломатериалов, стал отправной точкой в поиске новых типов фотоиницирующих систем, работающих в широком диапазоне ультрафиолетового излучения [8–10].

В последние годы модернизация существующих технологий переработки полимеров и постепенная замена ртутных ламп на новые более экономически и экологически выгодные светодиодные источники УФ-излучения позволила производителям значительно расширить сферу использования ФПК. Ведущими мировыми производителями таких композиций в настоящее время являются: Sunrez Corp. (США), AOCResin (США), BAER (Германия), Allnex Belgium SA (Бельгия), Eternal Chemical Co Ltd (Тайвань), Sartomer USA LLC (США), BASF SE (Германия), IGM Смолы BV (Нидерланды), Цзянсу LITIAN Technology Co Ltd (Китай).

Разработанные в настоящее время ФПК обладают рядом ощутимых технико-экономических и экологических преимуществ по сравнению с полимерными связующими, отверждающимися при термическом инициировании, при сохранении уровня физико-механических характеристик: длительный срок хранения, низкий тепловым эффектом при формообразовании, энергоэффективным режимом отверждения (энергия затрачивается только на процесс УФ-облучения). Кроме того, в соответствии с принципами «зеленой химии» в составе современных ФПК отсутствуют токсичные легколетучие органические растворители, что уменьшает выброс в атмосферу вредных веществ и снижает пожарную опасность производства [11, 12].

Фотополимерные композиции нашли ограниченное применение в производстве конструкционных материалов, таких как профили и декоративные панели, спортивные товары, баллоны для хранения газов [13, 14], а также в ремонте и замене труб бестраншейным способом по технологии санации фотоотверждаемым полимерно-тканевым рукавом (лайнром), разработанной компанией Brandenburger Liner GmbH (г. Ландау, Германия), что позволяет увеличить несущую способность отремонтированной трубы в 1,5–2 раза. Таким образом, изготовление ПКМ на основе ФПК может быть перспективно для таких отраслей промышленности, как энергетика, судо- и автомобилестроение, ЖКХ, муниципальный и железнодорожный транспорт, медицина и др. [15–17].

Тем не менее на мировом рынке доля ПКМ, полученных на основе ФПК, очень мала, поскольку УФ-отверждение наполненных ФПК может происходить только

в оптически прозрачном материале – например, стекловолокне или светопропускаемом порошковым наполнителе, и только на максимальной глубине до 19 мм на одном участке УФ-облучения. При этом для достижения эффективной степени отверждения УФ-излучение должно воздействовать на все участки изделия с учетом возможных теней, вызванных, например, технологической оснасткой, такой как вакуумные шланги или фитинги. Использование углеродного или арамидного волокон, являющихся оптически непрозрачными материалами, становится возможным лишь при использовании намоточной технологии переработки при послойном отверждении. Традиционные промышленные наполнители реактопластичных смол, такие как карбонат кальция, оксид и гидроксид алюминия и др., также не применимы, так как они предотвращают полное проникновение света. Таким образом, для промышленного производства современных конструкционных материалов на основе ФПК необходимо проведение дополнительного комплекса научно-исследовательских работ по оптимизации таких переменных, как состав полимерной композиции, разработка технологии переработки (пултрузионная, намотка, препреговая, инфузионная и др.), а также тип, мощность и расположение источников УФ-излучения и др. [12, 17–19].

В качестве ФПК используются системы на основе эпоксиакрилатных, олигоуретанакрилатных, олигоэфиракрилатных и эпоксидных олигомеров [20, 21]. Фотополимеризация, протекающая по свободнорадикальному механизму с участием олигомеров, содержащих одну или несколько реакционноспособных двойных связей, является наиболее распространенным вариантом осуществления данного технологического процесса [22]. В целом процесс УФ-отверждения может быть представлен схематически, как показано на рис. 1.

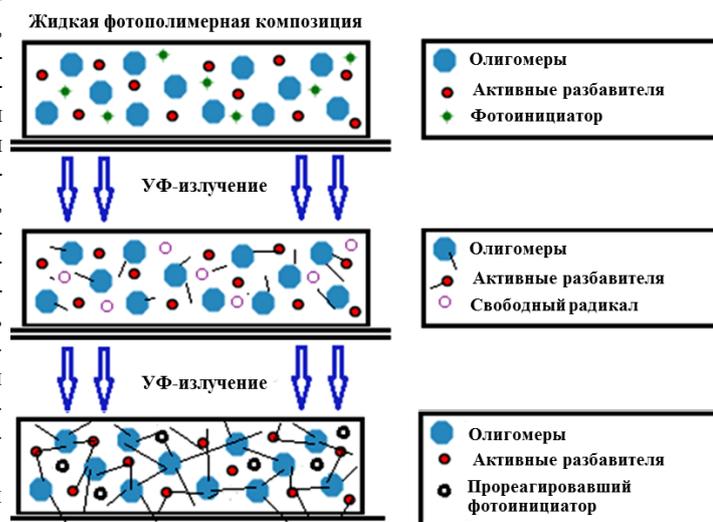


Рис. 1. Схема полимеризации фотополимерной композиции под действием УФ-излучения

Фотоинициаторы поглощают энергию, эквивалентную УФ-спектру излучения, и переходят в возбужденное состояние с образованием свободных радикалов. Фотоинициатор, находящийся в возбужденном состоянии, передает энергию другим химическим соединениям, инициируя при этом процесс связывания компонентов в молекулярные цепочки. В процессе полимеризации каждая материальная цепочка продолжает свой рост до тех пор, пока не израсходуются все активные функциональные группы и (или) не произойдет реакция передачи цепи на растворитель, ингибитор, мономер или неактивный полимер [23]. Таким образом, в результате краткосрочного УФ-воздействия на фотополимерную композицию происходит быстрое формообразование сшитой полимерной структуры, что и позволяет широко использовать данную технологию для получения покрытий, типографских красок, клеев, деталей микроэлектроники.

В ранее опубликованной работе [24] приведены исследования физико-химических, термомеханических и упруго-прочностных характеристик образцов модельной ФПК на основе отечественной смолы торговой марки МГФ-9, отвержденной под воздействием когерентного УФ-излучения (методом лазерной стереолитографии).

Эпоксивинилэфирные смолы являются исходным сырьем для большого количества современных ФПК, представленных на мировом рынке, из-за предпочтения их полиэфирным смолам [25, 26]. На российском рынке их продают эксклюзивные представители иностранных компаний-производителей. Причина тому – высокая прочность и, следовательно, гораздо более высокая стойкость к растрескиванию в процессе транспортировки изделия. Ненасыщенные полиэфирные смолы (например, фумараты Бисфенола А) отверждаются в результате реакции поперечной сшивки, происходящей в большом количестве эфирных групп, распределенных по основной цепи молекулы смолы. Такой механизм в значительной степени увеличивает жесткость отвержденного ПКМ. Эпоксивинилэфирные смолы, наоборот, отверждаются за счет концевой сшивки, в результате чего большая часть структуры остается свободной и может растягиваться и изгибаться под напряжением, поглощая таким образом значительную часть механической нагрузки или термического удара. Кроме того, эфирные группы защищены от химического воздействия благодаря структуре молекулы, содержащей метильную группу рядом с эфирной связью, а наличие в молекуле вторичных гидроксильных групп обеспечивает великолепную смачиваемость и адгезию к наполнителю. В результате ПКМ, изготовленные на основе этих смол, имеют упруго-прочностные и термомеханические свойства, близкие к отвержденным материалам на основе эпоксидных смол, и при этом обладают зна-

чительно более высокой химической стойкостью [12, 14, 17]. Для варьирования технологических и эксплуатационных характеристик фотокомпозиций и ПКМ на их основе используют различные модификаторы эпоксивинилэфирных смол, которые также широко представлены на рынке химической продукции.

Во ФГУП «ВИАМ» продолжены исследования ФПК и изучены физико-химические и реологические свойства композиций на основе эпоксивинилэфирных олигомеров. Полимерной основой для исходной композиции выбрана эпоксивинилэфирная смола торговой марки Derakane® 470-300 (серия Derakane Premium®, производитель – международный концерн ASHLAND), в качестве модифицирующей добавки использовалась смесь различных модификаторов. В настоящее время исследуется возможность получения экспериментальной УФ-отверждаемой фотокомпозиции для ПКМ, которая по своему составу не является прямым аналогом представленных на рынке фотокомпозиций. Кроме того, в работе исследовалось влияние количества фотоинициатора на продолжительность полимеризации ФПК под воздействием УФ-излучения и изучалась теплостойкость отвержденных образцов.

Материалы и методы

Исходные реагенты

В работе использованы:

- эпоксивинилэфирная смола торговой марки Derakane 470-300 (производитель – компания ReichHold, Германия);
- фотоинициатор – 2,2-диметокси-2-фенилацетон (производитель – ООО «Лаборатория метакриловых мономеров», г. Дзержинск);
- гексаметилендиизоцианат – ГМДИ (производитель – ООО «Химпродукт»);
- 98%-ный диаллилфталат (производитель – компания Acros Organics, Бельгия).

Все вышеперечисленные продукты использовали без дополнительной очистки.

Методы исследования

Реологические испытания образцов проводили:

- на ротационном вискозиметре Брукфильда марки DV-LV II+pro (изотермический режим при температурах 20, 25 и 30°C);
- на реометре AR2000ex фирмы TA Instrument (динамический режим в диапазоне 70–160°C, скорость нагрева 2°C/мин, скорость сдвига 1 с⁻¹).

Продолжительность гелеобразования измеряли на гелтаймере Geltimer Gelnorm.

Инфракрасные спектры исходных и полученных соединений снимали на ИК-Фурье спектрометре BrukerTensor 27 с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения PikeMIRacle с кристаллом ZnSe при комнатной температуре в области волновых чисел –

Таблица 1

Характеристические групповые частоты колебаний на ИК-спектре исследуемых композиций

| Функциональная группа | Волновое число, см ⁻¹ |
|-----------------------|----------------------------------|
| Изоцианатная | 2270 |
| Уретановая | 1730 |

от 400 до 4000 см⁻¹. Изменение в реакционной среде отслеживали по сигналам, представленным в табл. 1.

Теплофизические испытания проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Netzsch (Германия) с интервалом рабочих температур от -100 до +400°C и скоростью нагрева 10°C/мин [27].

Термомеханические испытания проводили на приборе DMA 242 C фирмы Netzsch (Германия) с диапазоном рабочих температур от -170 до +600°C и скоростью нагрева 0,01–20 К/мин. Для проведения испытания изготовили образцы размером 10×50 мм.

Физико-механические испытания при растяжении (ГОСТ 11262) и статическом изгибе (ГОСТ 4648) при температурах 20 и 120°C проводили на разрывной машине Тиратест 2300. Для каждой серии испытаний выбрано по 6 образцов отвержденных композиций.

Изготовление фотополимерной композиции

В химический стакан при комнатной температуре вносили расчетные количества эпоксивинилэфирной смолы, ГМДИ и диаллилфталата, затем нагревали смесь до 40°C и перемешивали со скоростью 400 об/мин при помощи магнитной мешалки в течение 30 мин. К полученной смеси добавляли фотоинициатор в количестве, представленном в табл. 2, смесь выдерживали при 70°C до полного растворения фотоинициатора, после чего ее охлаждали до комнатной температуры.

Отверждение фотополимерной композиции

Изготовленные фотокомпозиции отверждали под воздействием некогерентного УФ-излучения (под лампой марки УФО-32/16 фирмы «Сампол») в разборных формах, обработанных антиадгезионной смазкой. Форма представляет собой металлическую рамку с прямоугольным отверстием размером 80×10×4 мм и УФ-прозрачной стеклянной

подложкой. В заранее подготовленную форму вносили расчетное количество (4 г) образца и отверждали в течение 10 мин. После чего отвержденные образцы извлекали из формы и обрабатывали поверхность этанолом для удаления непрореагировавшего поверхностного слоя.

Доотверждение фотополимерной композиции

Часть отвержденных образцов подвергали дополнительной тепловой обработке в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 4 ч или при 120°C в течение 2 ч под грузом.

Результаты и обсуждение

Несмотря на большое разнообразие типов фотоинициаторов, используемых для фотоотверждения винилэфирных олигомеров, в промышленном производстве или научно-исследовательских работах наиболее часто применяется производное бензилкетала – коммерчески доступный фотоинициатор марки Ingracure 651 (2,2-диметокси-2-фенилацетофенон). Данный фотоинициатор при воздействии УФ-излучения с длиной волны 370–390 нм разлагается с образованием свободных радикалов, позволяя проводить контролируемую полимеризацию широкого спектра олигоэфиракрилатных, полиэфирных и винилэфирных смол.

В связи с этим проведено исследование влияния количества фотоинициатора марки Ingracure 651 на продолжительность полимеризации фотоотверждаемой композиции под воздействием некогерентного УФ-излучения (рис. 2). Видно, что наиболее высокие температуры стеклования отвержденных фотокомпозиций отмечаются при содержании фотоинициатора 3% (по массе), однако его увеличение до 4% (по массе) приводит к снижению теплостойкости полимерной системы. При этом экспозиция под воздействием УФ-излучения более 10 мин не позволяет значительно увеличить термомеханические свойства фотокомпозиции.

Таблица 2

Зависимость остаточного теплового эффекта отверждения отвержденных образцов на основе винилэфирной смолы марки Degakane 470-300 от продолжительности экспозиции под воздействием УФ-излучения

| Продолжительность экспозиции, мин | Остаточный тепловой эффект отверждения, Дж/г, при концентрации фотоинициатора, % | | | |
|-----------------------------------|--|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 4 | 42 | 47 | 37 | 48 |
| 8 | 36 | 40 | 30 | 34 |
| 12 | 35 | 38 | 28 | 32 |

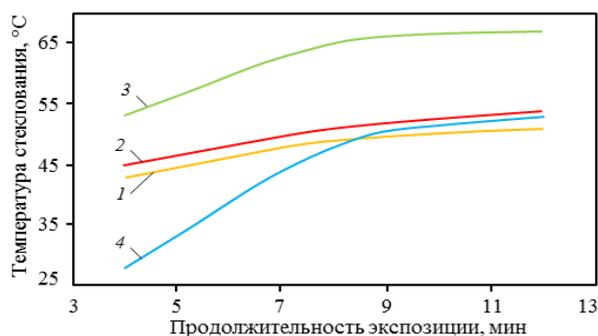


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования отвержденных образцов на основе эпоксивинилэфирной смолы от продолжительности экспозиции под воздействием УФ-излучения с содержанием фотоинициатора Ingracure 651, % (по массе): 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4)

Исследования, проведенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), отвержденных фотокомпозиций с различной концентрацией фотоинициатора (1–4% (по массе)) показали, что для всех композиций характерно наличие значительного количества остаточных реакционноспособных двойных связей, не задействованных в процессе фотополимеризации (табл. 2). По-видимому, это связано с тем, что активация фотоинициатора УФ-излучением происходит в поверхностном слое неотвержденной композиции из-за невысокой проникающей способности УФ-излучения. Дальнейшая полимеризация также происходит в достаточно тонком слое, что лимитирует процессы инициации и роста полимерных цепей в толще образца. Таким образом, очевидно, что

экспозиция образцов в течение 10 мин и более не является целесообразной, так как в этом случае величина остаточных экзотермических эффектов практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии протекания процессов полимеризации связующего.

Следует отметить, что фотоинициаторы при повышенных температурах могут подвергаться термической деструкции с образованием свободных радикалов при отсутствии УФ-излучения [28, 29]. Для определения влияния процесса доотверждения при повышенной температуре образцов ФПК на основе винилэфирной смолы, образцы, отвержденные под воздействием некогерентного УФ-излучения в течение 10 мин, дополнительно доотверждены в тепловетвляционном шкафу при температурах: 100°C – в течение 3 ч и 120°C – в течение 2 ч. Полученные образцы исследованы методом ДСК для определения оставшегося теплового эффекта (рис. 3).

После термообработки при повышенных температурах тепловой эффект реакции доотверждения существенно снижается и после термообработки при температуре 120°C практически отсутствует. При этом температура стеклования увеличивается с 51 до 138°C.

Из приведенных данных видно, что использование фотоинициатора марки Ingracure 651 в концентрациях, близких к 3% (по массе), и экспозиция образцов в течение 10 мин являются оптимальными, так как в этих случаях величина остаточных экзотермических эффектов практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии протекания процессов полимеризации связующего. В дальнейшем все образцы подвергали экспозиции в течение 10 мин при концентрации фотоинициатора 3% (по массе).

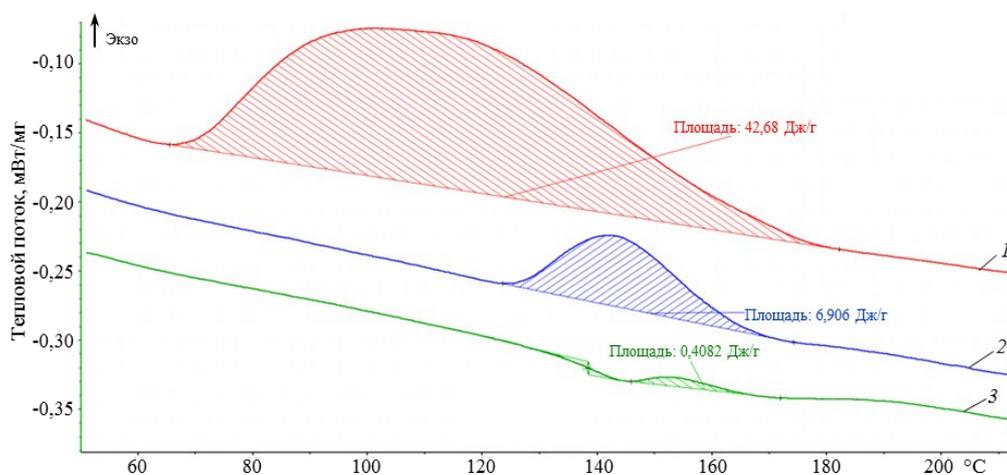


Рис. 3. Диаграммы ДСК после отверждения композиции, содержащей 3% (по массе) фотоинициатора, в течение 10 мин под воздействием УФ-излучения (1) и с дополнительной термообработкой при 100°C в течение 4 ч (2) и при 120°C в течение 2 ч (3)

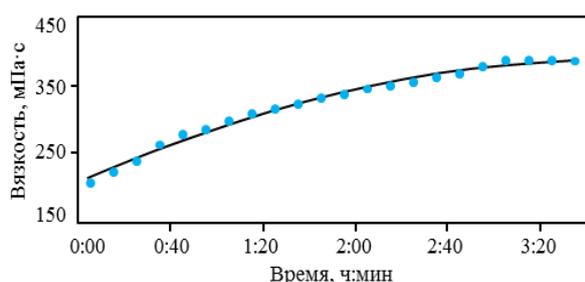


Рис. 4. Изотерма изменения вязкости смолы марки Derakane 470-300 в процессе ее модификации гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ)

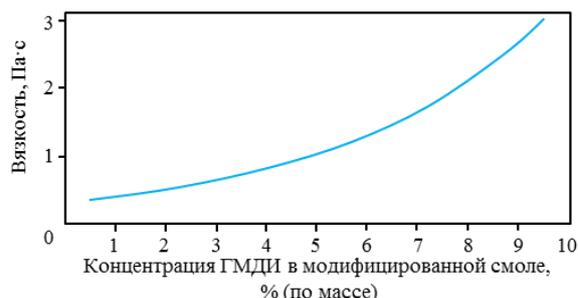


Рис. 5. Зависимость вязкости эпоксивинилэфирной смолы при модификации гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) от содержания ГМДИ

Анализ научно-технической литературы показывает, что для осуществления процесса лазерной стереолитографии применяют связующие, характеризующиеся значениями кажущейся вязкости в пределах 0,7–3,0 Па·с. Исходная смола марки Derakane 470-300 имеет существенно более низкую вязкость (0,4 Па·с), поэтому проведены исследования влияния модифицирующих добавок на ее реологические характеристики.

Изоцианаты представляют собой один из наиболее доступных и применяемых типов модификаторов для эпоксидных и эпоксивинилэфирных смол, поэтому введение в систему небольшого количества изоцианата позволяет значительно увеличить вязкость неотвержденной композиции. В основе процессов, происходящих при модификации смолы соединением ГМДИ, – взаимодействие изоцианатных групп молекулы модификатора и гидроксильных групп двух молекул исходного олигомера. В результате в исходной смоле образуется в строго фиксированной концентрации олигомер с увеличенной молекулярной массой, в структуре которого присутствует уретановый фрагмент. При этом уретановые фрагменты обеспечивают увеличение упруго-прочностных свойств отвержденных композиций, повышая при этом, как правило, теплостойкость и снижая влагопоглощение полимерной матрицы [30].

В данной работе в качестве модифицирующей добавки выбран гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). Исследования, проведенные методом ИК-спектроскопии, процессов взаимодействия эпоксивинилэфирной смолы с 6,0% (по массе) ГМДИ показали, что при прохождении реакции наблюдается постепенное исчезновение полосы поглощения изоцианатных групп при 2200 см⁻¹ и

увеличение полосы поглощения уретановых групп при 1730 см⁻¹, что свидетельствует о полном взаимодействии смолы с ГМДИ. Процесс практически завершается через 3–4 ч после совмещения компонентов при комнатной температуре.

Реологические исследования, проведенные методом ротационной вискозиметрии (рис. 4), показали плавное нарастание вязкости образцов эпоксивинилэфирной смолы под действием изоцианата в течение 3–4 ч при комнатной температуре – вплоть до постоянных значений, что свидетельствует о полном завершении реакции взаимодействия изоцианатных групп и гидроксильных групп за данное время [31].

Для исследования зависимости вязкости полимерной композиции от содержания изоцианата изготовлены экспериментальные образцы модифицированной эпоксивинилэфирной смолы путем ее модификации разным количеством ГМДИ при температуре 25±5°C в течение 3 ч (рис. 5).

Установлено, что введение в систему модификатора ГМДИ позволяет варьировать вязкость получаемого связующего в достаточно широких пределах. Видно, что добавление значительных количеств ГМДИ (более 9% (по массе)) приводит к существенному увеличению вязкости композиции, что не позволяет использовать композиции на ее основе в процессах лазерной стереолитографии.

Исследование зависимости температур стеклования отвержденных под воздействием некогерентного УФ-излучения образцов на основе винилэфирных фотокомпозиций от содержания ГМДИ представлено в табл. 3.

Видно, что введение в систему модификатора ГМДИ приводит к небольшому увеличению температуры стеклования фотоотвержденных образцов

Таблица 3

Зависимость температуры стеклования фотокомпозиций от содержания гексаметилендиизоцианата (ГМДИ)

| Режим отверждения при УФ-излучении | Температура стеклования, °С, при содержании ГМДИ, % (по массе) | | | |
|------------------------------------|--|-----|-----|-----|
| | 0 | 1 | 3 | 5 |
| В течение 10 мин | 65 | 76 | 80 | 77 |
| То же+120°C в течение 2 ч | 120 | 131 | 134 | 131 |

Таблица 4

Зависимость вязкости и температуры стеклования до и после термодотверждения образцов фотополимерной композиции от содержания гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и диаллилфталата (ДАФ) при температуре 25°C

| Соотношение ГМДИ/ДАФ в 100 г композиции, г | Вязкость, Па·с | Температура стеклования, °С, после отверждения по режиму | |
|--|----------------|--|---|
| | | УФ-излучение в течение 10 мин | УФ-излучение в течение 10 мин+120°C в течение 2 ч |
| 1/1 | 0,66 | 80 | 134 |
| 1/3 | 0,55 | 84 | 136 |
| 1/5 | 0,49 | 86 | 133 |
| 3/1 | 1,46 | 84 | 136 |
| 3/3 | 1,27 | 87 | 141 |
| 3/5 | 1,15 | 90 | 137 |

эпоксивинилэфирного связующего, что связано с увеличением частоты сшивки в отвержденном полимере и, соответственно, с большим ограничением подвижности сегментов в макромолекулах. Однако для получения полимерных изделий с более высокими прочностными характеристиками и рабочими температурами наиболее эффективным вариантом является сочетание отверждения под воздействием УФ-излучения с последующим термодотверждением при повышенной температуре (120°C).

Зачастую модификация композиций с целью варьирования их реологических свойств осуществляется не только с увеличением вязкости, но и с ее снижением. Особенно актуальна подобная «обратная модификация» в том случае, если с помощью одного из модификаторов возможно получить отвержденные образцы с улучшенными термомеханическими характеристиками, но при этом слишком значительно увеличивается вязкость системы. Именно это и наблюдается при модификации смол изоцианатом. Для снижения вязкости в таких случаях используют активные разбавители, которые, помимо основной задачи, являются компонентами, увеличивающими степень конверсии относительно немодифицированной композиции, не снижая при этом термомеханические свойства отвержденного полимера. Кроме того, использование незначительных количеств активных разбавителей позволяет уменьшить эмиссию стирола из толщи неотвержденной полимерной композиции в момент переработки.

Для винилэфирных смол в качестве активных разбавителей используют дивинилбензол, стирол, метилстирол, диаллилфталат, дициклопентадиен и др. Использование дополнительных количеств стирола и метилстирола нежелательно, так как в результате подобной модификации не удается улучшить эксплуатационные свойства отвержденных композиций. Наиболее перспективными материалами для этой цели являются диаллиловый эфир ортофталевой кислоты, содержащий концевые двойные связи, и дициклопентадиен, однако

последний используют реже из-за его относительно высокой стоимости. В данной работе использовали диаллиловый эфир ортофталевой кислоты (ДАФ), который удовлетворяет всем перечисленным ранее требованиям к активным разбавителям для композиций на основе винилэфирных олигомеров.

Проведены исследования реологических характеристик композиций при различных концентрациях диаллилфталата (табл. 4).

Показано, что введение активного разбавителя в систему позволяет существенно снизить вязкость смесей изоцианатами полимерных систем, расширяя возможности для технологической переработки.

Проведены также исследования зависимости температур стеклования отвержденных под воздействием некогерентного УФ-излучения образцов на основе винилэфирных фотокомпозиций, модифицированных гексаметилендиизоцианатом и диаллилфталатом (табл. 4).

Из приведенных данных следует, что введение в композицию диаллилфталата также приводит к небольшому увеличению температуры стеклования фотоотвержденной композиции как до, так и после термодотверждения. Этот эффект указывает на участие аллильных групп диаллилфталата в реакции наравне с винильными группами эпоксивинилэфирной смолы. Повышение температуры стеклования происходит вследствие увеличения степени сшивки полимерной матрицы, за счет повышения содержания мономеров с двумя двойными связями, расположенными недалеко друг от друга и связанными через жесткий мостик.

Проведены исследования образцов отвержденных фотокомпозиций, модифицированных ДАФ, методом ДСК после отверждения под воздействием некогерентного УФ-излучения в течение 10 мин (табл. 5 и рис. 6).

Использование ДАФ приводит к снижению остаточного теплового эффекта реакции доотверждения, что свидетельствует о более полном протекании реакции отверждения в его присутствии.

Тепловой эффект доотверждения, измеренный методом ДСК, у образцов, отвержденных под действием УФ-излучения в течение 10 мин

| Соотношение исходных компонентов на 100 г смолы, г | | Тепловой эффект при доотверждении, Дж/г |
|--|----------------|---|
| гексаметилендиизоцианата | диаллилфталата | |
| 1 | 1 | 30 |
| 1 | 3 | 28 |
| 1 | 5 | 26 |
| 3 | 1 | 27 |
| 3 | 3 | 25 |
| 3 | 5 | 24 |

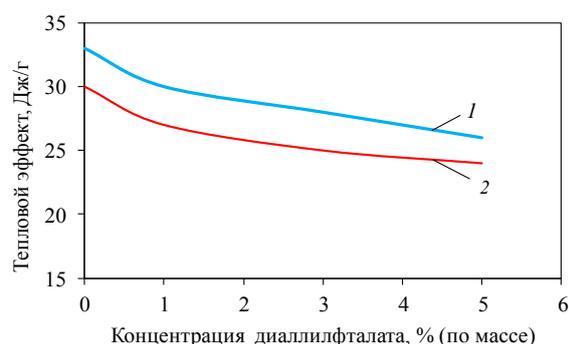


Рис. 6. Зависимость теплового эффекта доотверждения фотополимерных композиций от концентрации вводимого в смолу диаллилфталата, содержащего гексаметилендиизоцианат, % (по массе): 1 (1) и 3 (2)

На основании полученных экспериментальных данных выбраны составы фотополимерных композиций для исследования упруго-прочностных характеристик (табл. 6) отвержденных образцов этих композиций:

| Условный номер композиции | Состав композиции, % (по массе) |
|---------------------------|------------------------------------|
| 0 | 97 смолы+(3–5) фотоинициатора (ФИ) |
| 1 | 93 смолы+1 ГМДИ+3 ДАФ+3 ФИ |
| 2 | 91 смолы+3 ГМДИ+3 ДАФ+3 ФИ |

После воздействия УФ-излучения часть отвержденных образцов подвергнута дополнительной тепловой обработке в тепловентиляционном шкафу при температуре 100°C в течение 4 ч или 120°C в течение 2 ч под грузом.

Из полученных данных видно, что модификация исходной эпоксивинилэфирной смолы приводит к увеличению на 10–15% упруго-прочностных свойств в отвержденных под действием некогерентного УФ-излучения образцах, а их дополнительная термообработка при 100 или 120°C позволяет дополнительно увеличить прочность при статическом изгибе до 15%. Увеличение количества содержания соединения ГМДИ в системе незначительно влияет на прочность при изгибе отвержденных композиций. Наблюдается небольшое увеличение прочности при комнатной температуре с сохранением уровня показателей прочности при повышенных температурах.

Заключения

Проведено исследование влияния концентрации фотоинициатора и условий отверждения на свойства матриц на основе эпоксивинилэфирной смолы. Установлено, что значения концентрации фотоинициатора марки Ingrasche 651, близкие к 3% (по массе), являются оптимальными, так как позволяют получать отвержденные полимеры с высокими температурами стеклования. Исследование процесса модификации эпоксивинилэфирной смолы гексаметилендиизоцианатом показало, что добавка изоцианата в количестве не более

Таблица 6

Упруго-прочностные свойства образцов на основе фотокомпозиций, отвержденных под действием УФ-излучения и подвергнутых дополнительной термообработке при 100 и 120°C

| Условный номер композиции | Вязкость при 20°C, Па·с | $\sigma_{в.н}^{20^\circ}$ | $\sigma_{в.н}^{100^\circ}$ | $\sigma_{в.н}^{120^\circ}$ | $E_n^{20^\circ}$ | $E_n^{100^\circ}$ | $E_n^{120^\circ}$ |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | | МПа | | | ГПа | | |
| 0 | 0,35 | 89 | 104 | 105 | 2,9 | 3,1 | 3,1 |
| 1 | 0,55 | 101 | 117 | 119 | 3,1 | 3,3 | 3,4 |
| 2 | 1,27 | 108 | 118 | 121 | 2,8 | 3,1 | 3,4 |

5% (по массе) способствует увеличению температуры стеклования и вязкости исходной неотвержденной системы.

На основе смол, модифицированных диизоцианатом, проведено исследование влияния дополнительного введения диаллилфталата на реологические и термомеханические характеристики фотокомпозиций и отвержденных матриц. В данной работе показано, что диаллилфталат является хорошим разбавителем для данных систем, так как при его использовании значительно снижается вязкость композиции и повышается температура стеклования отвержденного

материала. Установлены оптимальные соотношения мо-дификаторов ГМДИ и ДАФ для получения композиций, обладающих наибольшими термомеханическими характеристиками и повышенной степенью конверсии под воздействием УФ-излучения.

Исследование механических характеристик модифицированных эпоксивинилэфирных композиций показало, что упруго-прочностные характеристики в отвержденных под действием некогерентного УФ-излучения образцах фотополимерных композиций увеличились на 10–15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2. С. 16–22.
3. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
4. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №6 (54). Ст. 05. (дата обращения: 05.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
5. Method and apparatus for UV curing thick pigmented coatings: pat. US5300331A; filed 19.02.94; publ. 05.04.94.
6. UV-curing printing inks: pat. US4056453A; filed 29.07.76; publ. 01.11.77.
7. UV-curable and non-volatile pigmented coatings: pat. US5747115A; filed 28.02.95; publ. 05.05.98.
8. Евстапов А.А., Лукашенко Т.А., Тупик А.Н. Применение фотоотверждаемых оптических клеев для герметизации аналитических микрочипов // *Научное приборостроение*. 2010. №1. С. 29–38.
9. Наумов В.А. Введение в кинетику фотоиницируемой радикальной полимеризации УФ лаков и красок. М.: МГУП, 2004. 165 с.
10. Yagci Y., Jokusch S., Turro N.J. Photoinitiated Polymerization: advances, challenges, and opportunities // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43. P. 6245–6250.
11. Anastas P.T., Warner J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. N.-Y.: Oxford University Press, 1998. 148 p.
12. Jennise T.T.T., Yuhazri M.Y., Sihombing H. et al. Gravity Effects of Curing Angle on Laminated Composite Structures: a Review on Novel Study // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2013. Vol. 2013. Article ID 876824. DOI: 10.1155/2013/876824.
13. Wang Z., Khaliulin V., Kovalev V., Khamidullin O. Material properties and mold folded core based on ultraviolet cured resins // *Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*. 2016. Issue 5. P. 529–535.
14. Esnaola A., Ulacia I., Elguezabal B. et al. Design, manufacturing and evaluation of glass/polyester composite crash structures for lightweight vehicles A // *International Journal of Automotive Technology*. 2016. Vol. 17. P. 1013-22. DOI: 10.1007/s12239.
15. Tena I., Esnaola A., Sarrionandia M. et al. Out of die ultraviolet cured pultrusion for automotive crash structures // *Composites. Part B: Engineering*. 2015. Vol. 79. P. 209–216. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.04.044.
16. Gauthier C., Galy J., Ech-Cherif El-Kettani M. et al. Evaluation of epoxy crosslinking using ultrasonic Lamb waves // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2018. Vol. 80. P. 1–6. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.09.008.
17. Xiaohui Zhang, Yugang Duan, Xinming Zhao, Dichen Li. UV stepwise cured fabrication of glass fiber/acrylate composites: Effects of exposure dose on curing uniformity and interlaminar shear strength // *Journal of Composite Materials*. 2016. Vol. 50. Issue 10. P. 1395–1401. DOI: 10.1177/0021998315592004.
18. Tena I., Sarrionandia M., Torre J., Aurrekoetxea J. The effect of process parameters on ultraviolet cured out of die bent pultrusion process // *Composites. Part B: Engineering*. 2016. Vol. 89. P. 9–17. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.11.027.

19. Domínguez I.S., Tena I., Sarrionandia M., Torre J. Effect of ultraviolet curing kinetics on the mechanical properties of out of die pultruded vinyl ester composites // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. Vol. 109. P. 280–289. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.03.015.
20. Jaswal S., Gaur B. New trends in vinyl ester resins // *Reviews in Chemical Engineering*. 2014. Vol. 30. P. 567–581.
21. Roberts K.N., Simon G.P., Cook W.D., Burchill P.J. Cure and rubber toughening of vinyl ester resins in *Advanced Polymeric materials: structure property relationship*. Boca Raton FL USA: CRC Press. 2004. P. 235–270.
22. Yagci Y., Jokusch S., Turro N.J. Photoinitiated Polymerization: advances, challenges, and opportunities // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43. P. 6245–6250.
23. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Академии наук СССР, 1959. 297 с.
24. Цыбин А.И., Ткачук А.И., Гребенева Т.А., Саматадзе А.И., Новиков М.М. Исследование эксплуатационных свойств олигоэфиракрилатного связующего, отвержденного под воздействием когерентного УФ-излучения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. №6. С. 13–19.
25. Karl Fink J. *Reactive polymers fundamentals and applications*. William Andrew Publishing, 2005. 780 p.
26. Seyhan A., Gojny F.H., Tanglu M., Schulte K. Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites // *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43. P. 374–379. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.11.018.
27. Чэнь Янян, Мараховский П.С., Малышева Г.В. Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №9 (69). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-119-123.
28. Малышева Г.В., Гузева Т.А., Гращенков Д.В., Раскутин А.Е. Влияние технологии нагрева на продолжительность процесса отверждения полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №8 (68). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-23-27.
29. Zhao Peizhong, Hu Fangyou, Huang Xuren. Composite repair to aluminum alloy plate by photoinitiated and thermal curing // *Journal of Composite Materials*. 2013. Vol. 47. Issue 9. P. 1179–1184. DOI: 10.1177/0021998312446183.
30. Polyurethane vinyl ethers: pat. US5200490A; filed 23.03.1991; publ. 06.04.1993.
31. Гусева М.А. Использование реологического метода испытаний при разработке полимерных материалов различного назначения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №11 (71). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-35-44.