

На правах рукописи

Паршина Мария Сергеевна

**ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНО(АЛКОКСИ)(МЕТАЛЛО)СИЛОКСАНОВ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель:

Тарасенков Александр Николаевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Официальные оппоненты:

Бермешев Максим Владимирович

доктор химических наук, заместитель директора по науке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук г. Москва

Лахтин Валентин Георгиевич

доктор химических наук, начальник Лаборатории германийорганических соединений Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС) г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА) г. Москва

Защита состоится « 13 » июня 2024 г. в _____ часов: на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук



Борщев О.В.

Актуальность темы исследования. Актуальность работы обусловлена тем, что в современном мире как в промышленных, так и наукоемких технологиях наблюдается тенденция роста использования полимерных композиционных материалов, обладающих ценным комплексом свойств, которые можно относительно легко регулировать изменением тех или иных параметров. Актуальными предметами исследований в данной области являются не только совершенствование способов получения полимерной матрицы, но и оптимизация методов ее переработки. Улучшения физико-химических свойств полимерных композитов можно добиться введением в систему ряда специальных добавок, способных физически или химически с ней связываться.

Одними из наиболее востребованных полимерных матриц для создания на их основе композиционных материалов, являются эпоксидные смолы (ЭС). Впервые полученные еще в начале 20 в., они до сих пор остаются предметом изучения, а их общемировое промышленное производство в настоящее время исчисляется миллионами тонн в год и имеются тенденции к росту производства. Спрос на эпоксидные смолы обусловлен тем, что они являются одними из рекорсменов относительно своих адгезионных свойств к различного рода материалам, химической стойкости и теплопроводности. В настоящее время они применяются в таких областях как радиотехника, электротехническая промышленность, машино-, судо- и авиастроение. Наиболее широко они применяются в составе таких материалов как: клеи, герметики, пропиточные и заливочные компаунды, связующие, лакокрасочные материалы и др. Одним из важнейших инструментов совершенствования комплекса свойств эпоксидных материалов является оптимизация способа отверждения, что может не только напрямую повлиять на характеристики материала, но и улучшить сам технологический процесс его формирования.

Известно, что введение силоксановой, составляющей при формировании эпоксидного материала позволяет улучшить его эксплуатационные характеристики. При этом силоксан-содержащие соединения могут быть использованы как в качестве фрагментов, встраиваемых в эпоксидную матрицу, в т.ч. в качестве соотвердителей, так и в качестве наполнителей или модификаторов наполнителей для предполагаемого материала. Также эффективным способом улучшения свойств эпоксидных материалов является введение металлоксидной составляющей, в отдельных случаях проявляющей каталитические свойства.

Ранее, использование солей Реброва позволило синтезировать олигомерные органо(алкокси)(металло)силоксаны, фактически сочетающие в себе свойства силоксановой и металлоксидной составляющих. Они оказались эффективными сшивающими агентами и предшественниками нанонаполнителей для композиций на основе ПДМС, а также в качестве нанонаполнителей для улучшения свойств полиимидных матриц. Такие соединения потенциально могут выступать в качестве не только наполнителей, но и отвердителей эпоксидных смол, формируя гибридные металлосилоксан-эпоксидные материалы. Способ их получения позволяет варьировать функциональность и органическую группу при атоме кремния, т.е. контролировать совместимость с матрицей, а также тип металла, т.е. контролировать каталитическую активность. Ввиду вышесказанного, использование олигомерных органо(алкокси)(металло)силоксанов для получения металлосилоксан-эпоксидных композиционных материалов представляется актуальным и перспективным как с научной, так и практической точки зрения.

Степень разработанности темы. На момент формулирования цели и задач данного исследования функциональные органо(алкокси)(металло)силоксановые олигомеры показали себя в качестве эффективных отвердителей и модификаторов эластомерных силоксановых композиций, а также в качестве наполнителей-модификаторов полиимидных матриц, улучшающих свойства конечного материала. Известны также некоторые исследования, касаемые получения силоксан-эпоксидных олигомерных продуктов, получаемых посредством металлокатализа. Более ранние единичные попытки использования полиметаллосилоксанов иного состава и строения, нежели рассматриваемые в настоящей работе, в качестве отвердителей эпоксидных смол, показали низкую эффективность процесса отверждения. При этом само направление, касаемое получения металосилоксан-эпоксидных материалов, в литературе практически не представлено.

Цель работы: синтез разветвленных функциональных органо(алкокси)(металло)-силоксановых олигомеров и исследование возможности их использования в качестве отвердителей и модификаторов эпоксидных смол.

Задачи работы:

1. Синтез ряда органо(алкокси)(металло)силоксановых олигомеров, содержащих атомы Fe, Al, Zr и различающихся степенью экранирования атома металла органосилоксанзаместителем.
2. Оценка эффективности процессов отверждения эпоксидной смолы полученными металлосилоксановыми олигомерами в зависимости от их строения и исходного содержания в материале.
3. Исследование морфологии получаемых материалов.
4. Исследование термических и механических свойств полученных материалов.
5. Оценка практической применимости получаемых гибридных металлосилоксан-эпоксидных материалов в качестве защитных покрытий.

Научная новизна диссертационной работы выражается в следующих результатах:

1. Впервые были получены и охарактеризованы функциональные частично силоксанзамещенные органо(алкокси)(металло)силоксановые олигомеры, а также триметилсилильные производные органо(металло)силоксанов, содержащие в качестве центрального атома железо, алюминий и цирконий.

2. Показана возможность использования полученных металлосилоксановых олигомеров в качестве отвердителей и нанонаполнителей эпокси-диановых смол для формирования однородных металлосилоксан-эпоксидных материалов.

3. Установлены ключевые особенности процесса формирования металлосилоксан-эпоксидного материала относительно структуры металлосилоксанового отвердителя и молекулярной массы эпоксидной смолы.

4. Разработанный способ отверждения эпоксидной смолы позволил дополнительно вводить в формируемый материал силоксановую и новолачную составляющие (до 50% масс. относительно смолы) в виде органорастворимых фенилсилоксановых и фенолформальдегидных олигомеров, не требующих каких-либо стадий предварительной подготовки, с получением композиционных материалов с улучшенными теплофизическими свойствами и сохранением фазовой однородности.

5. Показана возможность варьирования свойств конечного материала в зависимости от типа металла, его силоксанового обрамления, либо состава исходной композиции и режима отверждения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследована применимость орго(алкокси)(металло)силоксановых олигомеров в качестве отвердителей эпоксидных смол. Показано, что использование рассматриваемых соединений позволяет не только получать относительно стабильные при хранении, термически отверждаемые композиции, не требующие использования ускорителей отверждения, но и получать однородные нанокompозитные материалы, в том числе с возможностью *in situ* введения кремнийорганической и новолачной составляющих с улучшением термических свойств конечного материала.

Продемонстрирована возможность формирования защитных покрытий на металлических поверхностях на основе металлосилоксан-эпоксидных составов с физико-химическими свойствами, отвечающими поставленным технологическим задачам, а именно – высокой степени отверждения, стойкостью к агрессивным растворителям, укрывистостью и устойчивостью к изгибу в 1 миллиметр.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в исследовании возможности отверждения эпокси-диановых смол функциональными олигомерными орго(алкокси)(металло)силоксанами в аспекте анализа взаимосвязи эффективности процесса отверждения со структурой и составом отвердителя, а также молекулярной массой смолы. Образцы для исследования получали термообработкой смеси металлосилоксанового олигомера и эпоксидной смолы. Эффективность отверждения оценивали посредством экстракции растворимой части образца горячим растворителем и методом ИК спектроскопии. Морфологию образцов исследовали методами СЭМ и ПЭМ. Механические характеристики покрытий оценивались согласно соответствующим ГОСТам. Теплофизические свойства исследовались методами ТГА, ДСК, ТМА.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтезированы функциональные частично силоксизамещенные фенил(диэтокси)(металло)силоксановые олигомеры, содержащие атомы Fe, Al, Zr, метилфенил(метокси)(цирконий)силоксановые олигомеры с различной степенью экранирования атома металла и триметилсилильные производные фенил(металло)силоксанов.

2. Показана эффективность отверждения эпокси-диановых смол синтезированными металлосилоксановыми олигомерами, в том числе в сравнении с их ранее полученными полностью силоксизамещенными фенил(диэтокси)(металло)силоксановыми аналогами, с формированием отвержденного материала однородной морфологии.

3. Выявлены ключевые особенности процесса формирования металлосилоксан-эпоксидного отвержденного материала.

4. Исследованы термические и механические характеристики получаемых материалов.

5. Продемонстрирована эффективность способа повышения температуры стеклования металлосилоксан-эпоксидных материалов посредством введения фенилсилоксановой и новолачной составляющих.

6. Показана возможность применения металлосилоксан-эпоксидных материалов в качестве защитных покрытий металлических поверхностей.

Личный вклад автора. Соискатель принимал активное личное участие на всех этапах выполнения работы: от постановки задачи, поиска и анализа литературы, до выполнения экспериментальной части, получения и характеристики образцов, обработки и анализа полученных данных, обсуждения результатов, подведения итогов и подготовки материала для публикации.

Достоверность полученных результатов работы обеспечивается использованием современных методов исследования, воспроизводимыми результатами, использованием аттестованного оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных. Полученные в работе результаты опубликованы в высокоцитируемых журналах ВАК и Web of Science и представлены в ряде патентов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 3 всероссийских и международных конференциях различного уровня в виде стендовых докладов:

Школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, Россия, 1-3 декабря 2021); XV Андриановская конференция. 2-ая школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (Москва, Россия, 31 октября - 2 ноября 2022); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты», (Тула, Россия, 8-12 октября 2023)

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, и получены 2 патента.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 155 страницах печатного текста, включает 83 рисунка, 16 таблиц и список цитируемой литературы из 242 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** рассмотрены актуальность темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, обоснован выбор исследуемых материалов. Сформулированы научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту, показаны: методология исследования, степень достоверности и апробация результатов. **Глава 1 (Литературный обзор)** состоит из шести разделов, где рассмотрены широко применяемые отвердители эпоксидных смол, их недостатки и преимущества. Рассмотрено использование кремнийорганической и металлоксидной составляющих при получении эпоксидных материалов, в т.ч. с помощью синтеза эпокси-силоксановых смол и посредством введения кремнийсодержащих наполнителей. Показаны предпосылки к использованию в качестве отвердителя – органо(алкокси)(металло)силоксанов. **Глава 2 (Экспериментальная часть)** включает описание материалов, методов и оборудования, с помощью которого изучали процесс отверждения и свойства полученных образцов, а также методики синтеза металлосилоксанов (МС) и формирования образцов для исследования. **Глава 3 (Обсуждение результатов)** содержит семь разделов, в которых представлены основные результаты работы. Первый раздел посвящен обоснованию выбора объектов исследования. Во втором разделе описан синтез и подтверждение строения полученных соединений. Третий раздел посвящен исследованию эффективности отверждения эпоксидной смолы МС посредством методов: определения гель-фракции (ГФ), ИК-спектроскопии, СЭМ, ПЭМ, ДСК, твердофазного ЯМР. В четвертом разделе рассматриваются термические свойства образцов, включающие определение температуры стеклования (T_g) и исследование термостойкости материалов. В пятом разделе рассматриваются физико-механические свойства полученных отвержденных композиций: влагопоглощение, твердость, адгезия, ударная вязкость, стойкость к изгибу. В шестом разделе рассматриваются способы повышения T_g композиций методом введения силоксановой и новолачной (НЛ) смол. В седьмом разделе показана возможность применения МС-эпоксидного отвержденного материала в качестве защитного покрытия металлических поверхностей. В **Заключении** сформулированы основные выводы из полученных результатов.

3.1. Выбор объектов исследования

Для исследования были выбраны *фенилсилильные* производные МС олигомеров, содержащие в качестве центрального атома *железо, алюминий и цирконий*, различающиеся степенью экранирования атома металла силокси-заместителем (*полностью и частично* силоксизамещенные), а также функциональностью относительно алкокси-групп. Использование фенилсилильных производных обусловлено более лучшей их совместимостью с эпоксидной матрицей, т.к. предварительные исследования показали, что ранее полученные (метилдиэтокси)силильные аналоги плохо совмещаются с низкомолекулярной эпокси-диановой смолой уже на этапе смешения исходных компонентов, и после термообработки образуют хрупкий неоднородный материал в отличие от их фенилсодержащих аналогов (рисунок 1).

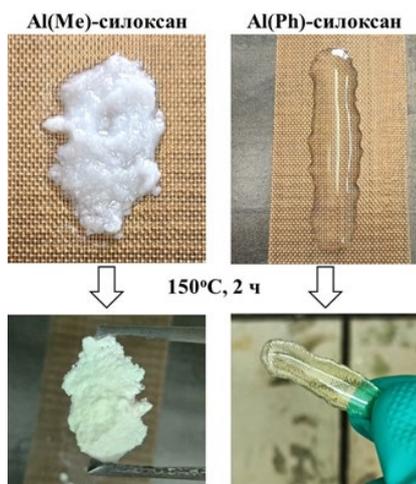
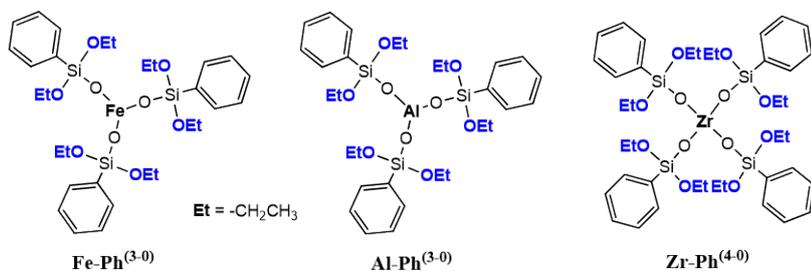


Рисунок 1 - Пример отверждения низкомолекулярной эпокси-диановой смолы метилдиэтокси- и (фенилдиэтокси)силильным производным алюмосилоксана с при исходном соотношении 0.25:1 мас.ч. соответственно

3.2. Получение органо(алкокси)(металло)силоксановых олигомеров

В качестве сравнительных МС олигомеров использовались ранее полученные *полностью* силоксизамещенные (фенилдиэтокси)силокси-производные: *трис-(фенилдиэтокси)силоксижелезо* $Fe-Ph^{(3-0)}$, *трис-(фенилдиэтокси)силоксиалюминий* $Al-Ph^{(3-0)}$ и *тетракис(фенилдиэтокси)-силоксицирконий* $Zr-Ph^{(4-0)}$ (рисунок 2).



В представленных соединениях атом металла оказывается полностью экранирован силокси-заместителями, что может оказывать существенное влияние на его каталитическую активность. Для повышения активности металла схема синтеза была модифицирована, что позволило получить *частично* силоксизамещенные производные МС:

диэтокси(фенилдиэтокси)силокси-железо Fe-Ph⁽¹⁻²⁾, *диэтокси(фенилдиэтоксисилоксиалюминий Al-Ph⁽¹⁻²⁾* и *диэтоксисилоксицирконий Zr-Ph⁽²⁻²⁾* (рисунок 2). Теоретически процесс предполагает формирование в реакционной смеси продуктов с вариативным содержанием М-О-С и М-О-Si групп на одну молекулу. Поскольку разделение таких продуктов не представляется возможным, исходили из того, что основным продуктом является соединение усредненной структуры с расчетным соотношением групп.

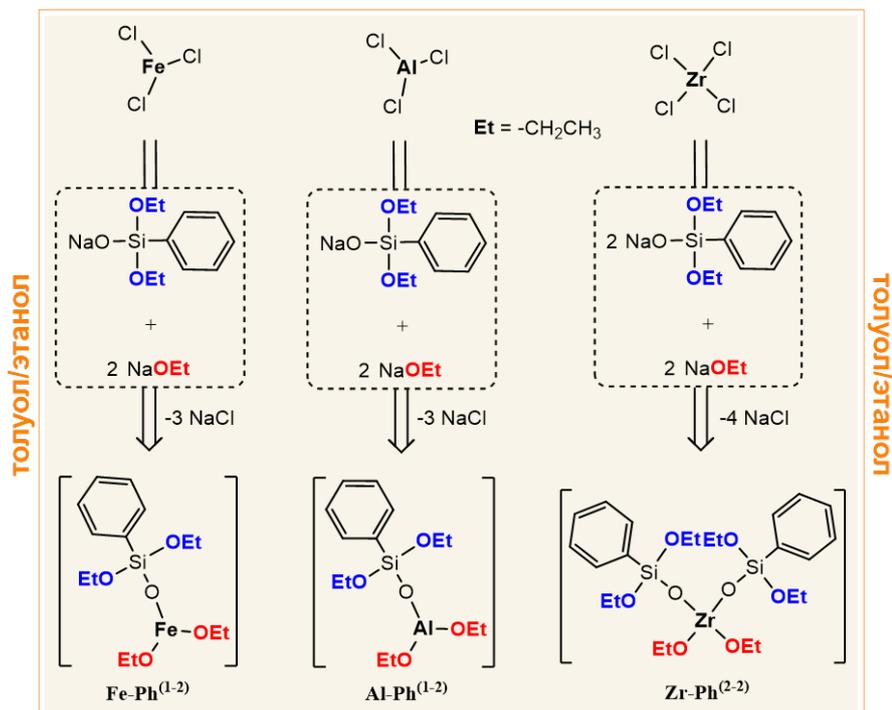


Рисунок 2 - Структуры **Fe-Ph⁽³⁻⁰⁾**, **Al-Ph⁽³⁻⁰⁾** и **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾** и схема получения **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾**, **Al-Ph⁽¹⁻²⁾** и **Zr-Ph⁽²⁻²⁾**

Идентификация полученных МС, в силу их нестабильности, ограничивалась данными ЯМР спектроскопии и элементного анализа (таблица 1). На рисунке 3 для примера представлены спектры ¹H и ²⁹Si ЯМР для **Zr-Ph⁽²⁻²⁾**,

характеризующие общий вид получаемых спектров и подтверждающие в случае **Al-Ph⁽¹⁻²⁾** наличие двух типов этокси-групп. При этом положение сигналов на спектре полностью отвечает строению групп: δ_H(CH₃, OCH₂, C₆H₅) ~ 1.2, 4.0, 7.5 м.д. соответственно, а интегральные интенсивности несколько снижены в силу вышеупомянутых факторов. ²⁹Si ЯМР спектр содержит набор сигналов, отвечающих трем типам атомов кремния в структуре: >Si(OEt)₂, >Si(OH)(OEt), ≡SiOSi≡ (δ_{Si} ~ 64.9, 57.9, 72.1 м.д.) и, как следствие, подтверждает олигомерную форму продукта.

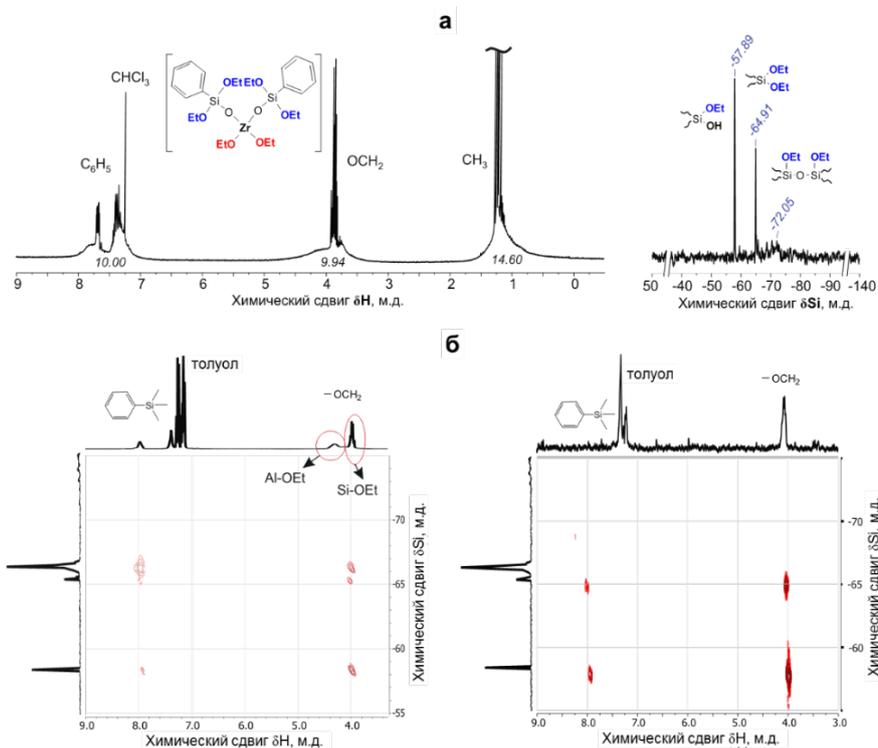


Рисунок 3 - Спектры ¹H и ²⁹Si ЯМР **Zr-Ph⁽²⁻²⁾** (а) (CDCl₃); двумерные спектры HSQC ¹H-²⁹Si ЯМР **Al-Ph⁽¹⁻²⁾** и **Zr-Ph⁽²⁻²⁾** (б) (толуол)

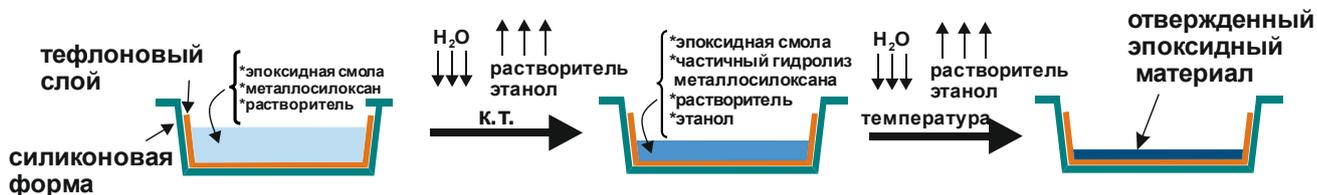


Рисунок 6 - Схема формирования образцов МС-эпоксидного отвержденного материала для исследования

3.3.2 Определение гель-фракции образцов

В случае использования полностью (фенилдиэтокси)силоксизамещенных МС при исходном 5 и 10%масс.-ном содержании **Fe-Ph⁽³⁻⁰⁾** и 5%масс.-ном **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾** образцы не были отверждены до конца по выбранному режиму термообработки. При бóльших исходных содержаниях МС удалось получить твердые, внешне однородные образцы. Однако, образец, содержащий в своем составе 50%масс. **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾**, опалесцировал, что может быть следствием формирования отдельной фазы МС. Во всех случаях использования частично (фенилдиэтокси)силоксизамещенных МС удалось получить твердые образцы, даже при 5%масс. МС относительно ЭС, что показывает их возросшую каталитическую активность ввиду сниженного экранирования и более высокого доступа к атому металла. Образцы были прозрачными во всем интервале концентраций МС. При этом образцы, содержащие 5%масс. исходного МС показывали некоторую пластичность, уменьшающуюся при увеличении его содержания и исчезающую уже при 25%масс. При использовании **Fe-Ph^{TMS}**, **Al-Ph^{TMS}** и **Zr-Ph^{TMS}** масса МС относительно ЭС была подобрана так, чтобы мольное соотношение [M]:[эпокси] соответствовало образцам, полученным при отверждении частично силоксизамещенными МС. Образцы с **Fe-Ph^{TMS}** после термообработки представляли собой неотвержденную высоковязкую массу темно-коричневого цвета, полностью растворимую в органических растворителях и, соответственно, не подверглись дальнейшему анализу. В остальных случаях отверждение имело место быть. Образцы с **Al-Ph^{TMS}** сохраняли прозрачность лишь при малых количествах добавления отвердителя-модификатора. Образец, соответствующий 10%масс. исходного **Al-Ph⁽¹⁻²⁾** относительно ЭС, опалесцировал, а при

дальнейшем увеличении введенного МС уже наблюдалось фазовое разделение в отвержденном материале. Все это говорит о плохой совместимости смолы и отвердителя, который выпотевал из пленок, так как теоретически химических сшивок ни между собой, ни между ним и матрицей нет. Для образцов, содержащих **Zr-Ph^{TMS}** также наблюдалась опалесценция, однако наиболее заметно это проявилось лишь в составе, соответствующем 25%масс. исходного МС относительно ЭС, и не сопровождалось явным фазовым разделением.

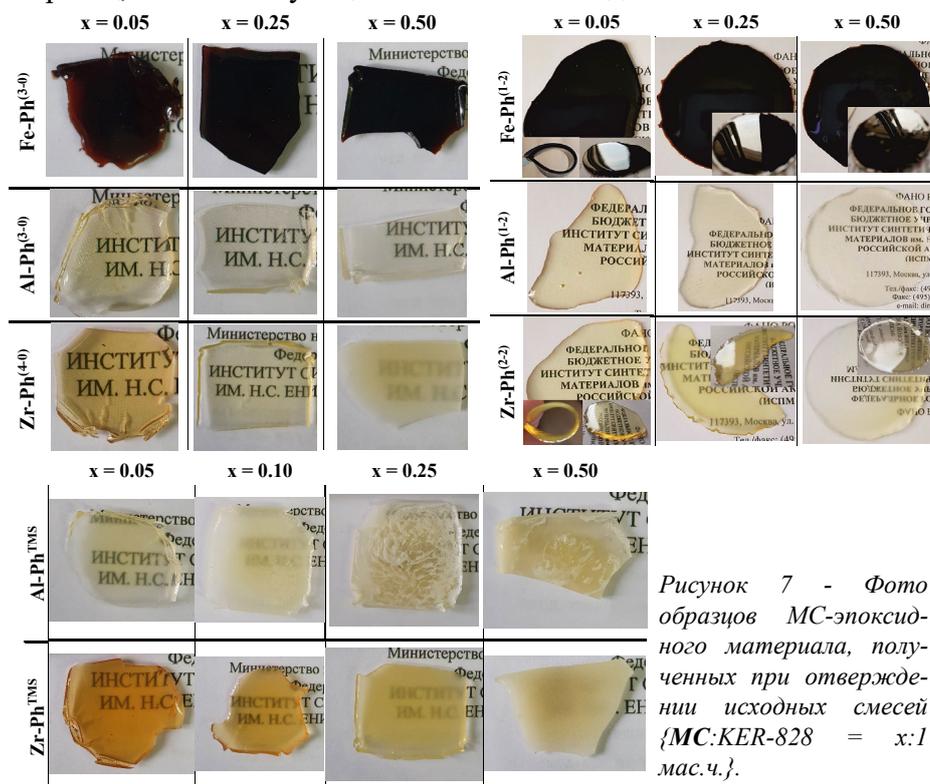


Рисунок 7 - Фото образцов МС-эпоксидного материала, полученных при отверждении исходных смесей {MC:KER-828 = x:1 мас.ч.}.

ГФ определяли методом экстрагирования растворимой части образцов в аппарате Сокслета горячим этилацетатом. Далее в таблице 2 приведены значения ГФ образцов, а также данные, отражающие зависимость ГФ от расчетного мольного соотношения металла и этокси-групп на одну эпокси-группу. Из приведенных данных видно, что композиции, содержащие **Al-Ph⁽³⁻⁰⁾**, уже в исходной концентрации 5%масс. отверждают ЭС практически полностью (ГФ≥99%). В случае **Fe-Ph⁽³⁻⁰⁾** и **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾** значения ГФ заметно ниже, а их рост с увеличением исходного содержания МС происходит постепенно. В случае Zr-силоксана достичь полного отверждения удастся лишь при его 50%масс.-ном исходном содержании, а в случае Fe-силоксана не удастся достичь вовсе. Применение частично

силоксизамещенных МС в целом дает более высокие показатели по степени отверждения при исходном содержании МС более 10%масс. Данный факт можно объяснить различиями в молекулярной массе отвердителей – у частично силоксизамещенных МС она ниже, соответственно, при одной и той же массе МС они содержат большее мольное количество атомарного металла относительно ЭС, как основной движущей силы. Однако, в случае **Al-Ph⁽¹⁻²⁾** мы видим обратную картину. Такое поведение можно, предварительно объяснить большей тенденцией к гомоконденсации для **Al-Ph⁽¹⁻²⁾**, нежели для **Al-Ph⁽³⁻⁰⁾** с формированием отдельной фазы МС и, как следствие, более быстрым экранированием атома металла и снижением его каталитической активности. Каталитическая активность **Al-Ph^{TMS}** соответствовала таковой для случая полностью силоксизамещенного **Al-Ph⁽³⁻⁰⁾** при минимальном содержании МС, однако, при дальнейшем увеличении содержания МС видно снижение значений ГФ, что наиболее вероятно является следствием фазового разделения и снижением доступа металла органической фазе ЭС по мере отверждения материала. Этот факт также подтверждается на примере образцов, содержащих **Zr-Ph^{TMS}**: значения ГФ занимают промежуточное значение между «неактивным» железом и «очень активным» алюминием, при этом выходя на плато с максимальным значением 75%масс., что связано с отсутствием явного фазового разделения на макроуровне. В итоге снижение степени отверждения в этих случаях связано с процессом вымывания не только неотвержденной ЭС, но и самого МС. Однако, сам по себе факт превышения расчетных значений ГФ, полученных из расчета, что МС никак не связывается с эпоксидной матрицей, говорит о том, что процессы связывания все же протекают, как минимум, ввиду наличия остаточных силанольных SiOH групп МС. Причем, это согласуется со случаем использования **Al-Ph^{TMS}**, практически не содержащего силанольных групп: чем больше масса нефункционального МС, тем меньше ГФ. Так же стоит отметить, что добавление 10%масс. **Zr-Ph^{TMS}** показало более высокие значения ГФ, если сравнивать с полностью силоксизамещенным МС: 68 относительно 50%масс. Полученные данные позволяют выстроить ряд каталитической активности металлов следующим образом: Al>Zr>Fe, причем железо имеет заметно меньшую каталитическую активность, которая практически не дает возможности отвердить ЭС даже на высоких содержаниях МС олигомера.

Таблица 2 - Значения ГФ образцов полученных при отверждении исходной системы {МС:KER-828 = x:1 мас.ч.}, а также расчетные мольные соотношения металла к функциональным группам в исходной отверждаемой системе

№	МС	x, мас.ч.	M = Fe (x=3)			M = Al (x=3)			M = Zr (x=4)		
			ГФ, %масс.	[M]: [эпокси]	[OAlk]: [эпокси]	ГФ, %масс.	[M]: [эпокси]	[OAlk]: [эпокси]	ГФ, %масс.	[M]: [эпокси]	[OAlk]: [эпокси]
1	M-Ph ^(k=0)	0.05	-	1 : 82	1 : 14	99	1 : 77	1 : 13	44	1 : 111	1 : 14
2		0.10	53	1 : 41	1 : 7	>99	1 : 39	1 : 7	50	1 : 56	1 : 7
3		0.25	80	1 : 16	1 : 3	>99	1 : 16	1 : 3	92	1 : 22	1 : 3
4		0.50	94	1 : 8	1 : 1	>99	1 : 8	1 : 1	99	1 : 11	1 : 1
5	M-Ph ^(k=2)	0.05	58	1 : 42	1 : 11	80	1 : 39	1 : 10	41	1 : 71	1 : 12
6		0.10	67	1 : 21	1 : 5	94	1 : 19	1 : 5	80	1 : 35	1 : 6
7		0.15	71	1 : 14	1 : 4	99	1 : 13	1 : 3	93	1 : 24	1 : 4
8		0.25	92	1 : 8	1 : 2	>99	1 : 8	1 : 2	99	1 : 14	1 : 2
9		0.50	>99	1 : 4	1 : 1	>99	1 : 4	1 : 1	>99	1 : 7	1 : 1
10	M-Ph ^{TMS}	0.05 ^a	-(91 ^b)	1 : 42	-	99 (91^b)	1 : 39	-	40 (91^b)	1 : 71	-
11		0.10 ^a	-(83 ^b)	1 : 21	-	99 (83^b)	1 : 19	-	68 (84^b)	1 : 35	-
12		0.25 ^a	-(67 ^b)	1 : 8	-	94 (66^b)	1 : 8	-	75 (68^b)	1 : 14	-
13		0.50 ^a	-(50 ^b)	1 : 4	-	87 (49^b)	1 : 4	-	75 (51^b)	1 : 7	-

^a мольное соотношение [M]:[эроху] (n/n) было аналогично образцам, полученным при отверждении частично силокси-замещенными МС, реальное содержание МС примерно в 2 раза выше

^b приведены теоретические значения ГФ в случае полного отверждения ЭС и вымывания всего нефункционального МС при экстракции

3.3.3. Исследование образцов отвержденного МС-эпоксидного материала методом ИК спектроскопии

Выявление факта раскрытия оксиранового цикла осуществлялось посредством ИК спектроскопии. ИК спектры продуктов отверждения ЭС с различным содержанием исходным содержанием МС были соотнесены со спектрами чистой смолы, а также отвержденных на воздухе МС. Полоса 915 см⁻¹,

относящаяся к валентному колебанию нераскрытого оксиранового цикла была выбрана в качестве критерия оценки эффективности отверждения.

При анализе характера ИК спектров образцов, отвержденных частично силоксизамещенными МС олигомерами **M-Ph**^(x-2) (рисунок 8а) видно постепенное снижение интенсивности полосы 915 см⁻¹ по мере увеличения исходного содержания МС. Важно, что при переходе от 5 к 10% масс. исходного содержания в случае **Al-Ph**⁽¹⁻²⁾ увеличение конверсии более значительно, нежели при использовании **Fe-Ph**⁽¹⁻²⁾ и **Zr-Ph**⁽²⁻²⁾. При 25% масс. исходном содержании МС интенсивность полосы 915 см⁻¹ продолжает уменьшаться и при 50% масс.-ном содержании становится едва различимой, что свидетельствует о практически полном раскрытии оксиранового цикла. Колебания М-О-Si фрагмента в области 900-1000 см⁻¹ значительно отличаются друг от друга по форме и изменяются в зависимости от содержания МС, что говорит о возможном вступлении во взаимодействие МС олигомера и изменении МС структуры при отверждении ЭС. Такие же закономерности наблюдаются и в случае использования полностью силоксизамещенных МС. Характер снижения интенсивности полосы 915 см⁻¹ в случае использования триметилсилильных производных МС также хорошо согласуется со значениями ГФ (рисунок 8б). Стоит отметить, что в случае **Al-Ph**^{TMS} наблюдается практически полное раскрытие оксиранового цикла по ИК спектру несмотря на то, что значение ГФ при самом большом исходном содержании МС составило лишь 87% масс., что является следствием плохого взаимодействия МС олигомера с матрицей и его частичным вымыванием в ходе экстракции. Однако, в данном случае вымывается лишь ~25% от теоретического (при условии полного отсутствия связывания МС и ЭС), что лишний раз свидетельствует о факте взаимодействия МС и ЭС.

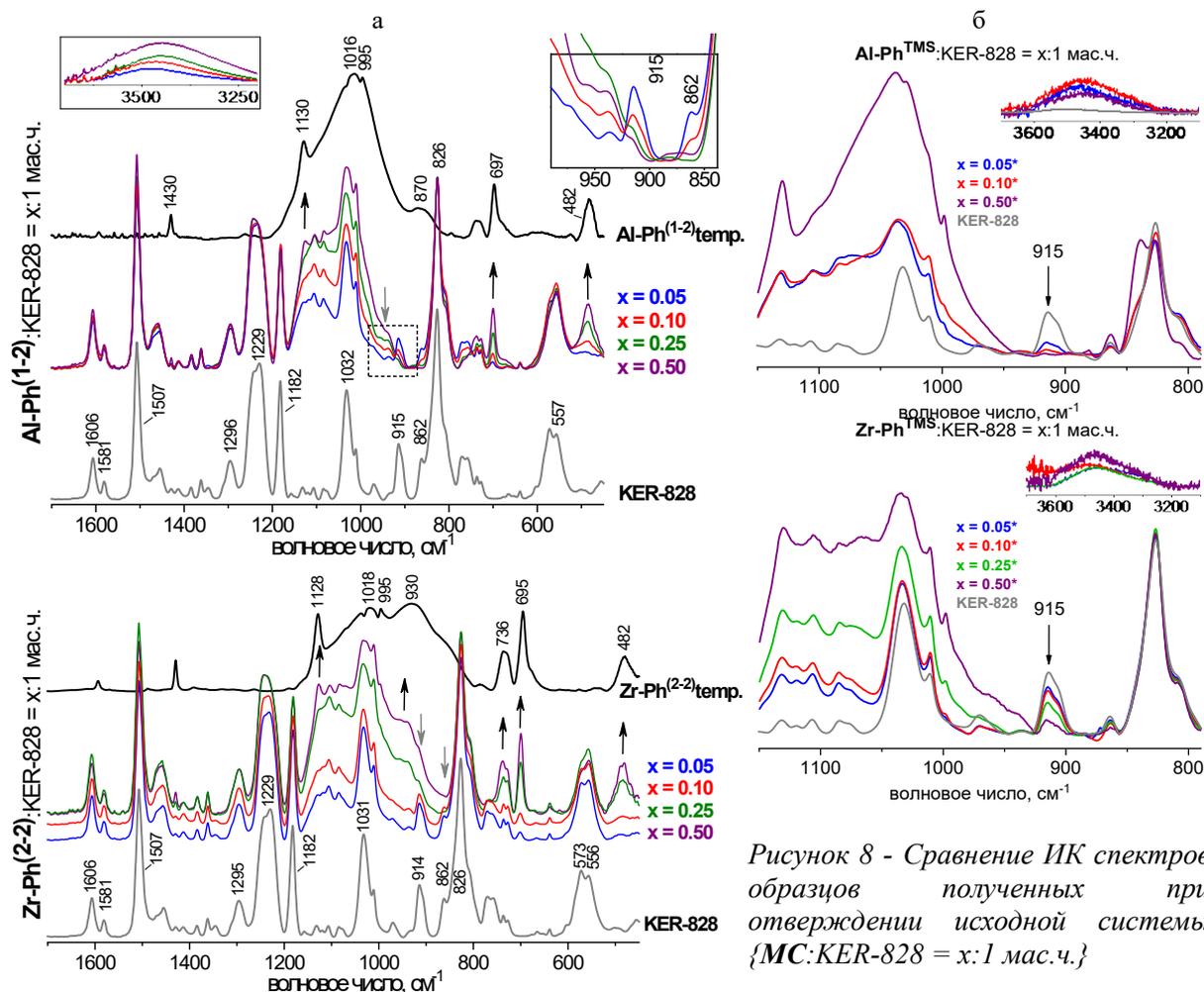


Рисунок 8 - Сравнение ИК спектров образцов полученных при отверждении исходной системы {МС:KER-828 = x:1 масс.ч.}

3.3.4. Исследование морфологии образцов отвержденного МС-эпоксидного материала

Исследование морфологии полученных образцов осуществляли посредством метода СЭМ. Для иллюстрации на рисунке 9 представлены микрофотографии и элементные карты сколов образцов, полученных при отверждении наибольшим из рассмотренных количеством МС олигомера относительно ЭС (50% масс.). Микрофотографии образцов, полученных с использованием полностью силоксизамещенных **M-Ph**^(k-0) МС, демонстрируют высокую однородность и отсутствие фазового разделения внутри материала. При этом на микрофотографиях с максимальным исходным содержанием **Al-Ph**⁽³⁻⁰⁾ присутствуют включения микронного

размера, предположительно, являющиеся кластерами МС, который не пошел на отверждение эпоксидной смолы, в связи с его высокой концентрацией.

На микрофотографиях образцов с максимальным содержанием **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾** отчетливо заметно образование микронных пор, примерно равных по размеру и форме, что может являться следствием повышенной концентрации этанола, образующегося при термоллизе отверждаемой смеси и конденсации МС отвердителя.

Образцы, содержащие **Fe-Ph⁽³⁻⁰⁾**, не показали порообразования, или каких-либо иных неоднородностей как на

поверхности, так и в толще материала. Микрофотографии образцов, полученных с использованием частично силоксизамещенных **M-Ph^(k-2)** МС, не содержат агломератов или пор и показывают высокую однородность внутри материала. На микрофотографиях образцов, полученных с использованием в качестве отвердителя триметилсилильных производных **M-Ph^{TMS}** МС, наблюдались как агломераты частиц неправильной формы, так и поры. Первое было наиболее ярко выражено при использовании **Al-Ph^{TMS}**, второе - в случае максимального вводимого количества **Zr-Ph^{TMS}**. Первый факт можно объяснить слабым связыванием отвердителя с формируемой эпоксидной матрицей, второй – помимо удерживания растворителя можно объяснить частичным термическим гидролизом влагой воздуха триметилсилоксиллильных групп с выделением либо триметил силанола Me_3Si-OH , либо гексаметилдисилоксана $Me_3Si-O-SiMe_3$. Во всех случаях отмечалось относительно равномерное распределение рассматриваемых элементов (M, Si).

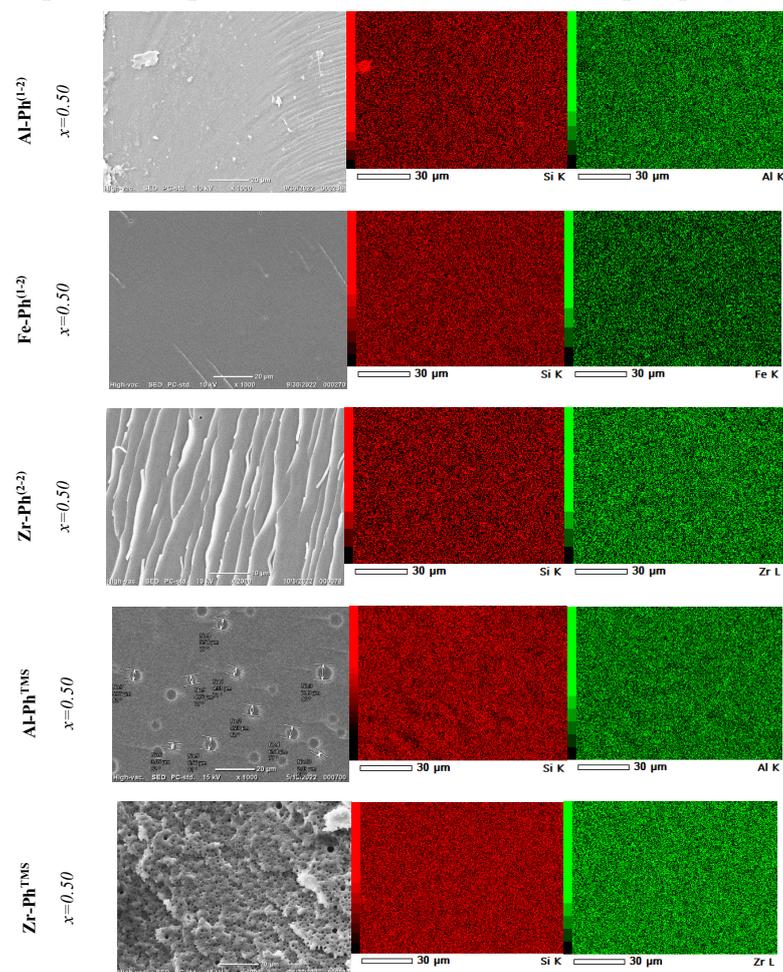


Рисунок 9 - Микрофотографии (СЭМ) и элементные карты образцов, полученных при отверждении исходной смеси МС:KER-828 = 0.5:1 мас.ч

3.3.5. О формировании МС-эпоксидного отвержденного материала

В разделе рассмотрены некоторые закономерности и факторы, влияющие на процесс формирования МС-эпоксидного материала.

Роль процессов прегидролиза МС в формировании материала была рассмотрена на примере системы $\{Zr-Ph^{(2-2)}:KER-828 = 0.25:1 \text{ мас.ч.}\}$ посредством изменения характера ИК спектров во времени при ее выдерживании на воздухе и последующей термической обработке (рисунок 10). Изменяющийся характер

полос поглощения в области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$, соответствующим X-OH (где X = Zr, Si, C) в зависимости от температуры показал, что при выдержке на воздухе происходит лишь гидролиз МС, завершающийся при 100°C , после чего происходит полимеризация ЭС с формированием С-OH групп. Причем, последующий нагрев способствует некоторому снижению интенсивности полос в данной области, что может косвенно указывать на протекание процесса взаимодействия формирующейся МС сетки с раскрытыми оксирановыми циклами (рисунок 3.23е). На это же указывает постепенное снижение интенсивности полос $862 \text{ и } 915 \text{ см}^{-1}$ до минимума в предлагаемых условиях.

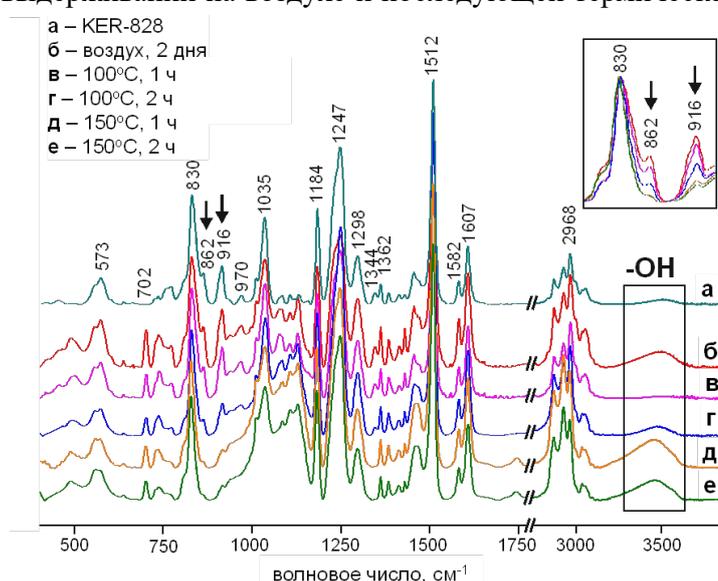
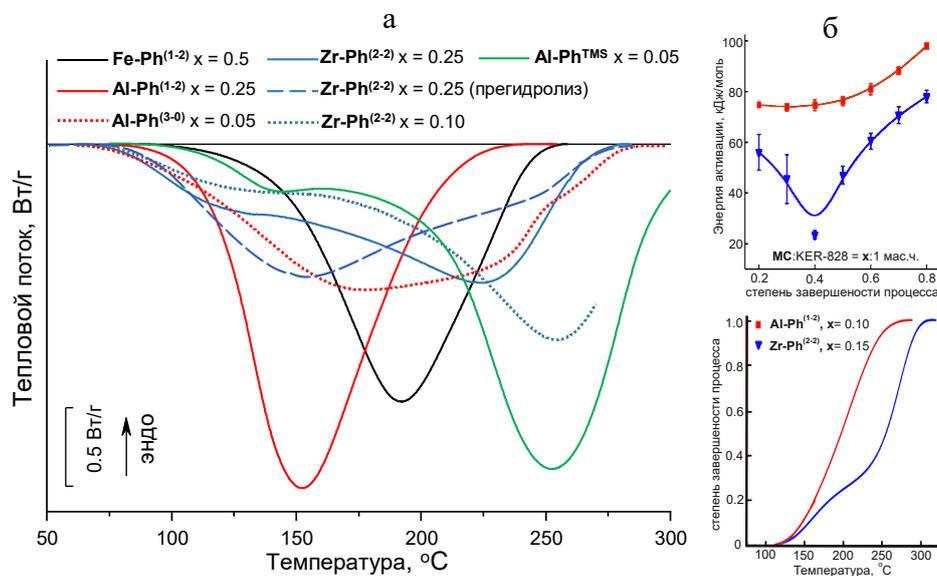


Рисунок 10 - Изменение характера ИК спектров исходной системы $\{Zr-Ph^{(2-2)}:KER-828 = 0.25:1 \text{ мас.ч.}\}$ во времени при термической обработке

Проведена оценка активности металлокатализа относительно раскрытия оксиранового цикла путем исследования исходных смесей {МС:KER-828 = 0.25:1 мас.ч.} без растворителя, методом ДСК в инертной атмосфере (рисунок 11). Видно, что активность металлов растет в ряду Fe>Zr>Al. В отсутствие прегидролиза МС пик отверждения приходится на интервал 150-250°C. Внутри ряда Al-Ph⁽³⁻⁰⁾>Al-Ph⁽¹⁻²⁾>Al-Ph^{TMS} эффективность процесса согласуется с данными ИК спектроскопии и экстракции, причем для случая Al-Ph^{TMS}, не нуждающегося в прегидролизе, даже в инертных условиях активность соответствует его функциональным аналогам, а сильный тепловой эффект в области 250°C может соответствовать илиминированию триметилсилильных групп. На примере системы {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:KER-828 = 0.25:1 мас.ч.} продемонстрировано влияние концентрации отвердителя и прегидролиза на завершенность процесса в одних и тех же условиях: в отсутствие прегидролиза основной тепловой эффект приходится на 225°C, тогда как при наличии предварительного контакта с влагой воздуха в течение 2 суток максимум основного теплового эффекта проявляется уже при 150°C. Согласно расчетам кажущейся энергии активации процесса при его различной степени завершенности, полученным из данных ДСК и ИК спектроскопии для исходных систем {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:KER-828 = 0.15:1} и {Al-Ph⁽¹⁻²⁾:KER-828 = 0.10:1 мас.ч.}, предварительно выдержанных на воздухе и близких по соотношению [М]:[эпокси] (таблица 2), также наглядно было показано влияние активности металла на

тепловой эффект отверждения (Al>Zr), при этом температура начала процесса отверждения не зависела от типа центрального атома.

Рисунок 11 - Термограммы ДСК, полученные для неотвержденных смесей {МС:KER-828 = x:1 мас.ч.} в инертных условиях в отсутствие растворителя (а); зависимость кажущейся энергии активации от степени отверждения и интегральные зависимости степени отверждения от температуры исходных {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:KER-828 = 0.15:1 мас.ч.} и {Al-Ph⁽¹⁻²⁾:KER-828 = 0.10:1 мас.ч.} (б) (скорость нагрева 20°C/мин)



Проведено исследование отвержденной системы исходного состава {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:ЭС = 0.25:1 мас.ч.} методом твердофазной спектроскопии ¹³C и ²⁹Si ЯМР (рисунок 12). Для формирования материала использовали смолы KER-828 и ЭД-8, а за объект сравнения брали чистую смолу ЭД-8, содержащую изначально некоторое количество >СН-ОН групп. Сравнивая спектр ¹³C ЯМР ЭД-8 со спектрами МС-эпоксидного материала, заметно характерное снижение сигналов δ_с~45 и 50 м.д., отвечающих нераскрытому оксирановому циклу, причем в случае использования ЭД-8 сигналы исчезают полностью, что закономерно, ввиду наличия в системе вдвое меньшее эпокси-групп. В случае использования KER-828 сигналы исчезают неполностью, тем не менее такая система показывает полное отверждение, что лишний раз указывает на дополнительный процесс присоединения МС олигомера к эпоксидной матрице (рисунок 12). Появление плечей в области δ_с~59 и 77 м.д. относительно сигнала δ_с~70 м.д., соответствующего исходной >СН-ОН группе может указывать на образование >СН-О-Х групп (где Х = Si, Zr). Наличие единичного сигнала на спектре ²⁹Si ЯМР δ_{Si}~68 м.д. говорит о наличии силесквиоксановой SiO_{1.5} структуры в системе.

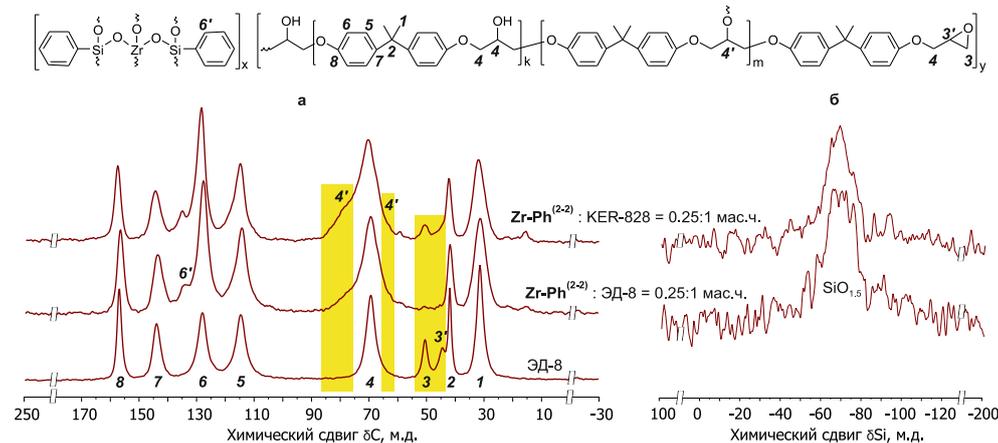


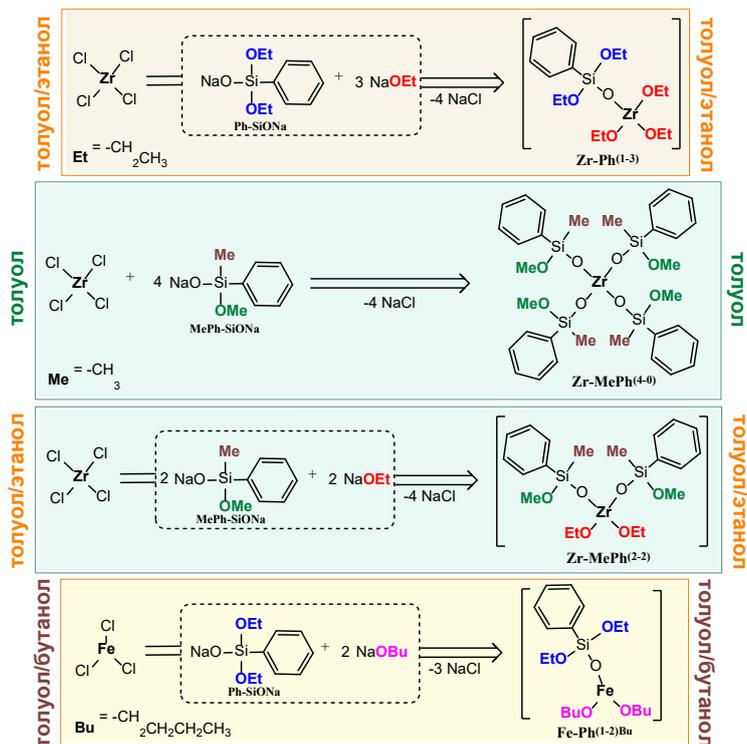
Рисунок 12 - Твердофазные спектры ¹³C ЯМР смолы ЭД-8 в сравнении со спектрами отвержденной системы исходного состава {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:ЭС = 0.25:1 мас.ч.} (а) и спектры ²⁹Si ЯМР отвержденных систем (б)

Для более детального исследования фактора функциональности аналогично вышеописанным МС олигомерам был дополнительно синтезирован ряд фенолсодержащих МС: триэтоксидиэтоксисилоксицирконий **Zr-Ph⁽¹⁻³⁾**,

тетрааксидиэтоксисилоксицирконий **Zr-MePh⁽⁴⁻⁰⁾**, диэтоксидиэтоксисилоксицирконий **Zr-MePh⁽²⁻²⁾** и дибутоксидиэтоксисилоксицирконий **Zr-MePh⁽¹⁻²⁾** (рисунок 13).

Первое производное содержало большую долю металэтоксид-групп по сравнению с **Zr-Ph⁽²⁻²⁾**, второе и третье являлись метилфенильными аналогами **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾** и **Zr-Ph⁽²⁻²⁾** соответственно, но при этом имели меньшую функциональность относительно этоксид-групп. Железосилоксан **Fe-Ph^{(1-2)Bu}** являлся аналогом **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾**, но содержал в структуре более стабильные относительно гидролиза бутоксид-группы при атоме железа. Элементный анализ МС хорошо согласуется с расчетным содержанием элементов (таблица 3).

Рисунок 13 - Схема получения и структуры МС олигомеров **Zr-Ph⁽¹⁻³⁾**, **Zr-MePh⁽⁴⁻⁰⁾**, **Zr-MePh⁽²⁻²⁾** и **Fe-Ph^{(1-2)Bu}**



Вновь полученные МС были использованы в качестве отвердителей KER-828, а полученные данные по ГФ были сравнены с таковыми для случая использования **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾**, **Zr-Ph⁽²⁻²⁾** и **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾** при близких мольных соотношениях [M]:[эпоксид] и [OAlk]:[эпоксид] (таблица 4). Несмотря на гипотетическую возможность большего связывания отвердителя с отверждаемой матрицей, образцы, содержащие **Zr-Ph⁽¹⁻³⁾**, показали несколько сниженные значения ГФ по сравнению с таковыми, полученными при использовании **Zr-Ph⁽²⁻²⁾**, однако, более высокие, чем при использовании **Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾**. Такой эффект можно связать с тенденцией МС олигомера к более быстрому формированию собственной сшитой сетки и экранированию тем самым лигандной сферы атома металла. Только начиная с исходной концентрации 25% масс., **Zr-Ph⁽¹⁻³⁾** по значениям ГФ становится близок к **Zr-Ph⁽²⁻²⁾**. МС **Zr-MePh⁽⁴⁻⁰⁾** и **Zr-MePh⁽²⁻²⁾** по активности отверждения оказались ниже соответствующих фенолдиэтоксид-производных, что можно связать как с эффектом сниженной алкокси-функциональности, так и, возможно, с большим экранированием атома металла. Активность же **Fe-Ph^{(1-2)Bu}** оказалась выше по сравнению с его аналогом **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾**, что уже нельзя связать с экранированием атома металла и можно объяснить сниженным фактором скорости формирования собственной сетки. Оба фактора подтверждаются небольшим снижением значения ГФ при наиболее большом исходном содержании **Fe-Ph^{(1-2)Bu}**, т.е. некоторые фракции сформированной МС сетки являются растворимыми, а также снижением значений ГФ при использовании более высокомолекулярной ЭС ЭД-8, изначально содержащей спиртовые группы, при большом введении МС (в таблице 4 обозначены звездочками). Наглядно влияние функциональности МС на эффективность отверждения проиллюстрировано на рисунке 14. Как видно, структура и функциональность МС олигомера могут являться факторами управления процессом отверждения МС-эпоксидного материала.

Таблица 3 - Данные элементного анализа для синтезированных (фенилдиэтоксид)силокси- и (метилфенилметоксид)силокси производных МС олигомеров.

МС	Содержание элементов, %масс. (расчетное/найденное)			
	C	H	Si	M
Zr-Ph⁽¹⁻³⁾	43.90/43.74	6.91/6.80	6.42/6.35	20.84/21.06
Zr-MePh⁽⁴⁻⁰⁾	50.56/50.91	5.83/6.07	14.78/14.98	12.00/11.79
Zr-MePh⁽²⁻²⁾	46.57/42.47	6.25/4.76	10.89/11.39	17.68/18.95
Fe-Ph^{(1-2)Bu}	52.30/48.93	8.05/6.98	6.79/5.93	13.51/11.84

Рисунок 14 - Иллюстрация влияния исходного соотношения [M]:[эпоксид] и функциональности МС олигомера в системе {МС:KER-828 = x:1 мас.ч.} на эффективность отверждения

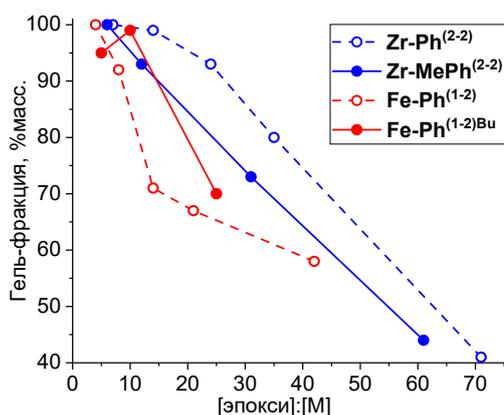
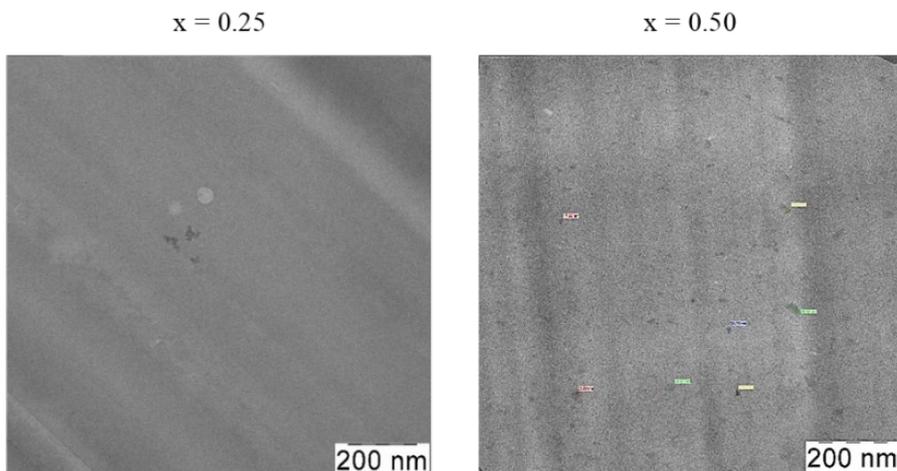


Таблица 4 - Сравнительные значения ГФ образцов полученных при отверждении исходной системы {МС:KER-828 = x:1 мас.ч.}, а также расчетные молярные соотношения металла к функциональным группам в исходной отверждаемой системе.

МС	х, мас.ч.	ГФ, %масс.	[M]: [эпокси]	[OAlk]: [эпокси]	МС	х, мас.ч.	ГФ, %масс.	[M]: [эпокси]	[OAlk]: [эпокси]	МС	х, мас.ч.	ГФ, %масс.	[M]: [эпокси]	[OAlk]: [эпокси]
Zr-Ph ⁽⁴⁻⁰⁾	0.05	44	1 : 111	1 : 14	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	0.05	41	1 : 71	1 : 12	Fe-Ph ⁽¹⁻²⁾	0.05	58	1 : 42	1 : 11
	0.10	50	1 : 56	1 : 7		0.10	80	1 : 35	1 : 6		0.10	67	1 : 21	1 : 5
	0.25	92	1 : 22	1 : 3		0.15	93	1 : 24	1 : 4		0.15	71	1 : 14	1 : 4
	0.50	99	1 : 11	1 : 1		0.25	99	1 : 14	1 : 2		0.25	92	1 : 8	1 : 2
Zr-MePh ⁽⁴⁻⁰⁾	0.05	-	1 : 89	1 : 22	Zr-Ph ⁽¹⁻³⁾	0.05	52	1 : 52	1 : 10	Fe-Ph ^{(1-2)Bu}	0.10	70 (79*)	1 : 25	1 : 6
	0.10	26	1 : 45	1 : 11		0.10	79	1 : 26	1 : 5		0.25	99 (89*)	1 : 10	1 : 3
	0.25	65	1 : 18	1 : 5		0.15	82	1 : 17	1 : 3		0.50	95	1 : 5	1 : 1
	0.50	82	1 : 9	1 : 2		0.25	99	1 : 10	1 : 2					
Zr-MePh ⁽²⁻²⁾					Zr-MePh ⁽²⁻²⁾	0.05	44	1 : 61	1 : 15					
						0.10	73	1 : 31	1 : 8					
						0.25	93	1 : 12	1 : 3					
						0.50	>99	1 : 6	1 : 1					

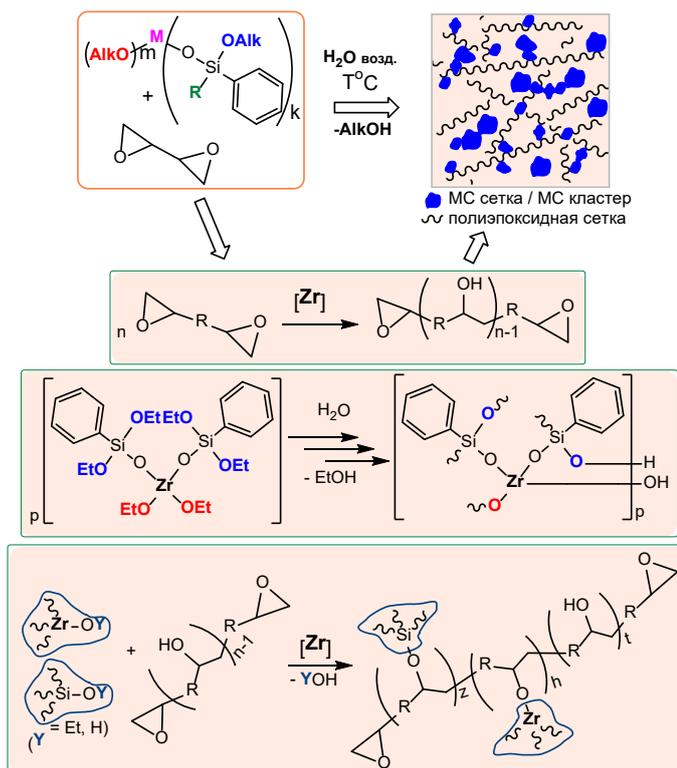
* значения получены при использовании смолы ЭД-8

Несмотря на высокую однородность получаемых образцов на микроуровне, анализ системы с исходным составом {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:KER-828 = x:1 мас.ч.} методом ПЭМ показал, что с ростом исходного содержания отвердителя начинают обнаруживаться включения размером до 15 нм (при x = 0.10) и до 45 нм (при x = 0.25), в целом же композит остается в основном оптически однородным.



Максимальное введение МС отвердителя среди рассматриваемых (x = 0.50) приводит к формированию в системе частиц размером 15-30 нм, и их концентрация уже становится ощутимой (рисунок 15).

Рисунок 15 - Данные ПЭМ для отвержденных систем с исходным составом {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:KER-828 = x:1 мас.ч.}



Таким образом, можно предположить протекание ряда процессов при формировании МС-эпоксидного отвержденного материала (рисунок 16):

- ионная полимеризация эпоксидного олигомера в присутствии атома металла, как катализатора;
- поликонденсация МС олигомера под действием влаги воздуха с формированием собственной сшитой сетки, в том числе наноразмерных кластеров;
- связывание МС сетки (кластеров) с полимеризованной ЭС по гидроксильным группам.

Рисунок 16 - Схема формирования МС-эпоксидного материала

3.4. Термические свойства образцов отвержденного МС-эпоксидного материала

Исследовались образцы, показавшие значения ГФ>90%. В качестве образцов сравнения использовались полученные при отверждении той же смолы различным количеством ТЭТА (таблица 5).

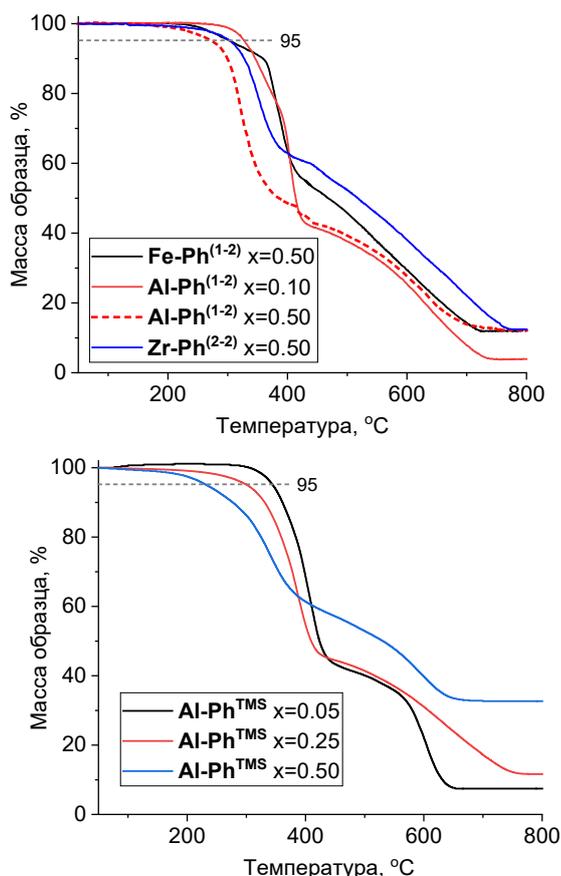


Рисунок 17 - Термограммы, полученные методом ТГА для МС-эпоксидных материалов, полученных при отверждении исходной смеси {МС:KER-828 = x:1 мас.ч.}

Таблица 5 - Термические свойства МС-эпоксидных материалов, полученных при отверждении исходной смеси {МС:KER-828 = x:1 мас.ч.}, в сравнении с образцами, полученными при аминном отверждении.

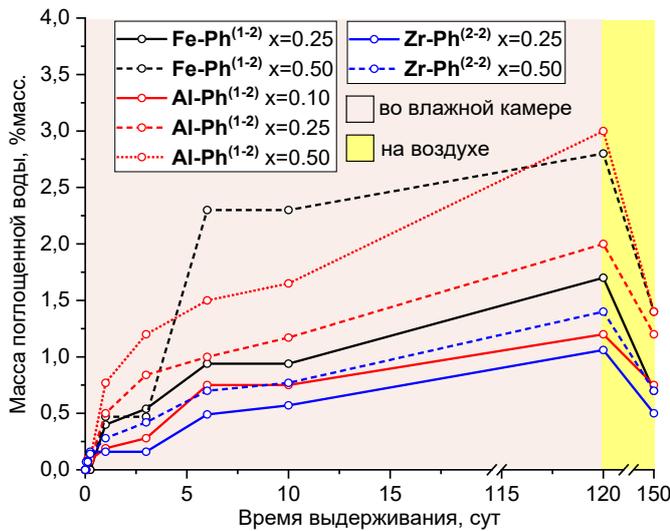
Отвердитель	x, мас.ч.	ГФ, %	T _{5%} , °C	Кокс, %	T _c (ТМА), °C
Fe-Ph⁽³⁻⁰⁾	50	94	303	16	71
Al-Ph⁽³⁻⁰⁾	5	99	322	2	81
	10	>99	312	4	104
	25	>99	227	7	121
Zr-Ph⁽⁴⁻⁰⁾	50	>99	260	13	97
	25	92	326	8	60
Fe-Ph⁽¹⁻²⁾	50	99	309	13	90
	25	92	340	5	66
Al-Ph⁽¹⁻²⁾	50	>99	303	10	77
	10	94	326	2	86
	25	>99	326	5	95
Zr-Ph⁽²⁻²⁾	50	>99	309	10	96
	25	99	322	8	77
Al-Ph^{TMS}	50	>99	306	13	106
	5	99	343	7	82
	10	99	318	8	123
Zr-Ph^{TMS}	25	94	230	12	150-202-217
	50	75	315	24	67
ТЭТА	10		324	<1	106
	25		274	<1	102

T_{5%} - температура потери 5% массы при термической деструкции; T_c – температура стеклования.

Температура начала разложения T_{5%} эпокси-МС композитов в большинстве случаев превышает 300°C, однако, имеет тенденцию к снижению с ростом исходного содержания МС олигомера. Причем наибольшая величина разницы падения отмечается у образцов, содержащих в своем составе алюминийсилоксаны очевидно, связано с образованием чрезмерного количества шивок и формированием очень плотной, напряженной сетки, легко разрушающейся при термическом воздействии. Сама по себе зависимость потери массы от температуры во всех случаях носит ступенчатый характер (рисунок 3.31), что говорит в пользу наличия как минимум двух типов сеток в материале. Количество коксового остатка возрастает симбатно увеличению содержания МС в материале. Увеличение содержания МС олигомера в составе исходной композиции приводит к росту T_c отвержденных образцов (таблица 3.5). Исключение наблюдается только в случае **Al-Ph⁽³⁻⁰⁾** - при переходе от его 25% к 50%масс.-ному исходному содержанию относительно ЭС T_c снижается со 121 до 97°C. Такое явление наблюдается и в случае использования ТЭТА. По-видимому, это связано с изменением структуры формирующейся сетки и ее напряженностью. Наибольшие значения T_c были характерны для композиций, содержащих алюмосилоксаны – у исходных составов, содержащих 10 и 25%масс. **Al-Ph⁽³⁻⁰⁾** и **Al-Ph^{TMS}** относительно ЭС, T_c была выше 100°C. Для цирконийсилоксана таких значений удалось достичь лишь при исходном 50%масс.-ном содержании **Zr-Ph⁽²⁻²⁾**. Причем в случае высокого исходного содержания **Al-Ph^{TMS}** имеем не только значительный рост стеклования (T_c>120°C), но и его комплексный характер, что в данном случае, скорее всего, определяется наличием фазовой неоднородности материала и наличием не только взаимопроникающих сеток, но и отдельной фазы отвердителя (рисунок 3.32). Из всех рассмотренных образцов железосилоксансодержащие показали самые низкие значения T_c.

3.5. Исследование физико-механических свойств образцов отвержденного МС-эпоксидного материала

Раздел включает в себя оценку таких характеристик, как влагопоглощение, твердость, адгезия и ударная прочность. Для испытаний в основном были выбраны образцы с высокой степенью отверждения ($\Gamma\Phi \geq 90\%$), полученные с использованием частично силоксизамещенных МС. В качестве ЭС использовали KER-828.



Влагопоглощение измеряли как влагу, сорбированную при длительном выдерживании образцов во влажной камере (100%-ная влажность) с периодическим их взвешиванием. При этом в основном учитывалась влага, поглощенная в толще образца. Из приведенных графиков зависимости прироста влаги со временем (рисунок 18) видно, что увеличение содержания МС составляющей в образцах приводит к росту влагопоглощения, что особенно выражено для образцов с $\text{Al-Ph}^{(1-2)}$, где привес влаги достигает 2.5%масс. при экспозиции во влажной камере. Наиболее привлекательные результаты были получены для образцов, содержащих в качестве отвердителя $\text{Zr-Ph}^{(2-2)}$, где влагопоглощение не превышает 1%масс.

Рисунок 18 - Изменение влагопоглощения во времени образцов, полученных при отверждении исходной смеси $\{\text{M-Ph}^{(k-2)}:\text{KER-828} = x:1 \text{ мас.ч.}\}$

Сами по себе показатели влагопоглощения соответствуют таковым для аминносодержащих систем, полученным при том же методе оценки. При этом последующее выдерживание образцов на воздухе в условиях естественной влажности в течение 1 месяца привело к значительному снижению остаточной влаги, сорбированной до этого в условиях 100%-ной влажности, и даже при самом большом содержании МС составляющей ее значение не превысило 1.5%масс, а для случая $\text{Zr-Ph}^{(2-2)}$ с исходным содержанием 25%масс. относительно ЭС составило 0.7%масс.

Исследование твердости проводили согласно ГОСТ 5233-89, а образцы получали в виде покрытий на обезжиренной стеклянной подложке (рисунок 19а). Полученные значения (таблица 6) показывают, что все исследуемые образцы с высокой степенью отверждения имеют высокую твердость, в общем случае выше 0.80 отн.ед. Наиболее твердыми можно считать $\text{Al-Ph}^{(1-2)}$ содержащие покрытия, поскольку они показывают твердость 0.66 отн.ед. уже при 5%масс.-ном исходном содержании МС олигомера относительно ЭС.

Таблица 6 - Значения твердости по маятнику образцов МС-эпоксидных материалов, полученных при отверждении исходной смеси $\{\text{M-Ph}^{(k-2)}:\text{KER-828} = x:1 \text{ мас.ч.}\}$, в сравнении с образцами, полученными при аминном отверждении.

Отвердитель	x, мас.ч.	ГФ, %масс.	Твердость, отн.ед.
Fe-Ph ⁽¹⁻²⁾	10	67	0.57
	25	92	0.95
	50	>99	0.92
Al-Ph ⁽¹⁻²⁾	5	80	0.66
	10	94	0.87
	25	>99	0.88
	50	>99	0.80
Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	10	80	0.43
	25	99	0.92
	50	>99	0.83
	ТЭТА	10	>99
	25	>99	0.48

Таблица 7 - Оценка механических свойств покрытий, полученных на стальной подложке из отвержденных композиций исходного состава $\{\text{Zr-Ph}^{(2-2)}:\text{KER-828} = x:1 \text{ мас.ч.}\}$.

x, мас.ч.	Адгезия (решетчатые надрезы)	Предельная высота падения при ударе, см	Предельный диаметр изгиба, мм
0.10	Выдержала	80	1
0.25	Выдержала	20	18
0.50	Выдержала	20	18

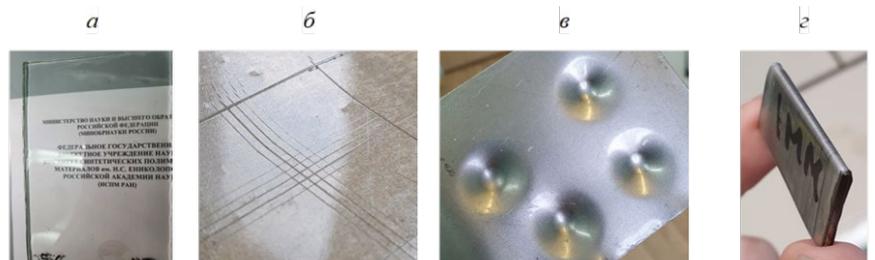


Рисунок 19 - Иллюстрация проверки механических свойств образцов полученных из исходного состава $\{\text{Zr-Ph}^{(2-2)}:\text{KER-828} = x:1 \text{ мас.ч.}\}$

Для исследования адгезии, стойкости к удару и прочности на изгиб образцы получали в виде покрытий на стальной подложке, а испытания проводили согласно ГОСТ 31149-2014, 53007-2008 и 52740-2007 соответственно. Для эксперимента были выбраны составы, отвержденные **Zr-Ph**⁽²⁻²⁾ (таблица 7). Адгезию проверяли методом решетчатого надреза. Все испытуемые образцы показали высокую степень адгезии, не утратив рисунка борозд и без потери внутренних «квадратов», на которые прорезанные линии поделили пленку (рисунок 19б). Стойкость к удару (рисунок 19в). Видно, что при росте доли МС компоненты в материале возрастает хрупкость покрытия, что выражается в снижении предельной высоты нетравмирующего падения. Прочность покрытий на изгиб Зависимости в данном случае также определяются хрупкостью и аналогичны оценке стойкости к удару: более гибкими являются покрытия, содержащие меньшее количество МС компоненты (рисунок 19г).

Полученные данные показывают, что МС-эпоксидные материалы в целом превосходят по твердости аналогичные, полученные, в частности, аминным отверждением, а высокая доля трехмерной МС сетки приводит к охрупчиванию, в том числе, из-за процессов дополнительной перешивки цепей эпоксидной матрицы посредством МС компоненты. При этом сама структура и количество введенного МС олигомера в исходный состав может быть инструментом воздействия на механические свойства отвержденного композита.

3.6. Исследование возможности повышения температуры стеклования отвержденного МС-эпоксидного материала

Температура стеклования (T_c) является одной из важнейших эксплуатационных характеристик полимерных материалов, поэтому во многих исследованиях ей уделяется особое внимание. Рассматриваемые в данной работе МС-эпоксидные материалы показали относительно заниженные значения T_c , в частности, по сравнению с эпоксидными материалами, отвержденными аминным способом. Для повышения T_c в работе использовали подход введения в состав материала кремнийорганической и новолачной составляющих.

3.6.1. Введение фенилсилоксановых добавок в МС-эпоксидный материал

В качестве силоксановых добавок использовали фенилсилоксановые смолы. Для этого были получены две олигомерные смолы **SiPh1** и **SiPh2** полициклического строения, содержащие в своем составе разветвляющие фенилсил-сесквиоксанные $[(Ph)SiO_{1.5}]$ и линейные метилфенилсилоксановые $[(Me)(Ph)SiO]$ звенья в эквимольном соотношении. В качестве третьей добавки использовали

синтезированный ранее гексол **SiPh3** (рисунок 20). Профили хроматограмм смол **SiPh1** и **SiPh2** имели мономодальное распределение и закономерно различались по молекулярной массе и полидисперсности ($M(SiPh1) > M(SiPh2)$) согласно различиям в элементарном звене. Гексол характеризовался полидисперсностью, близкой к 1, и имел наименьшую молекулярную массу среди использованных добавок. Однако, все они в разной степени содержали в своем составе силанольные группы, что потенциально позволяло связываться с растущей МС сеткой в процессе отверждения материала.

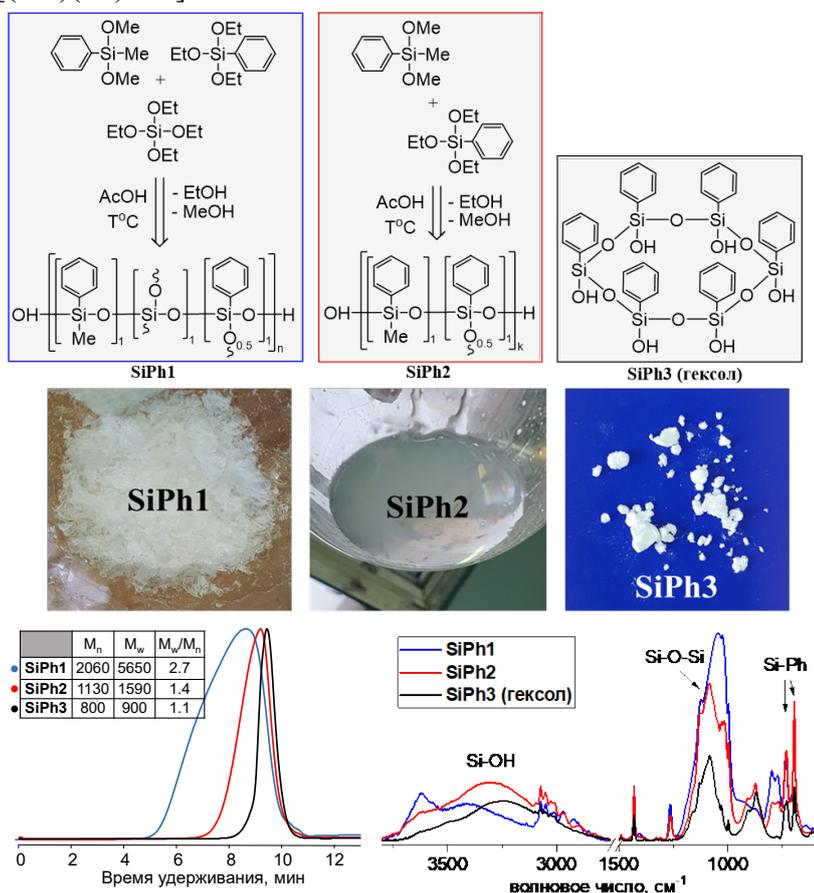


Рисунок 20 - Схема синтеза фенилсилоксановых добавок, а также профили их хроматограмм (ТГФ) и ИК спектры

Для исследования была выбрана исходная система $\{\text{Zr-Ph}^{(2-2)}:\text{KER-828} = 0.10:1 \text{ мас.ч.}\}$ При этом количество цирконийсилоксана относительно ЭС оставалось неизменным, а исходное содержание добавки варьировалась в пределах 10-50%масс. относительно ЭС. Практически все образцы были прозрачные и однородные, кроме образца, содержащего 50%масс. гексола относительно ЭС, характеризующего опалесценцией (рисунок 21). Это говорит о хорошей совместимости конечных компонентов материала. Согласно данным (таблица 8) введение фенилсилоксановых добавок во всех случаях приводит к росту значений ГФ относительно образца сравнения. Наибольший эффект роста ГФ характерен при использовании гексола. Так, при добавлении уже 10%масс. гексола удается получить композицию с ГФ = 96%масс., что на 20% больше, чем у образца сравнения. Такого порядка значение достигается при использовании смол лишь при их максимальном введении, однако, позволяет получать при этом прозрачные композиции. Предположительно, рост значений ГФ достигается за счет каталитического связывания добавки и эпоксидной матрицы по силанольным и спиртовым группам соответственно. Полученные данные по ГФ хорошо коррелируют с данными ИК спектроскопии образцов – значительно снижается интенсивность полос 915 и 862 см^{-1} относительно исходной ЭС (рисунок 22).

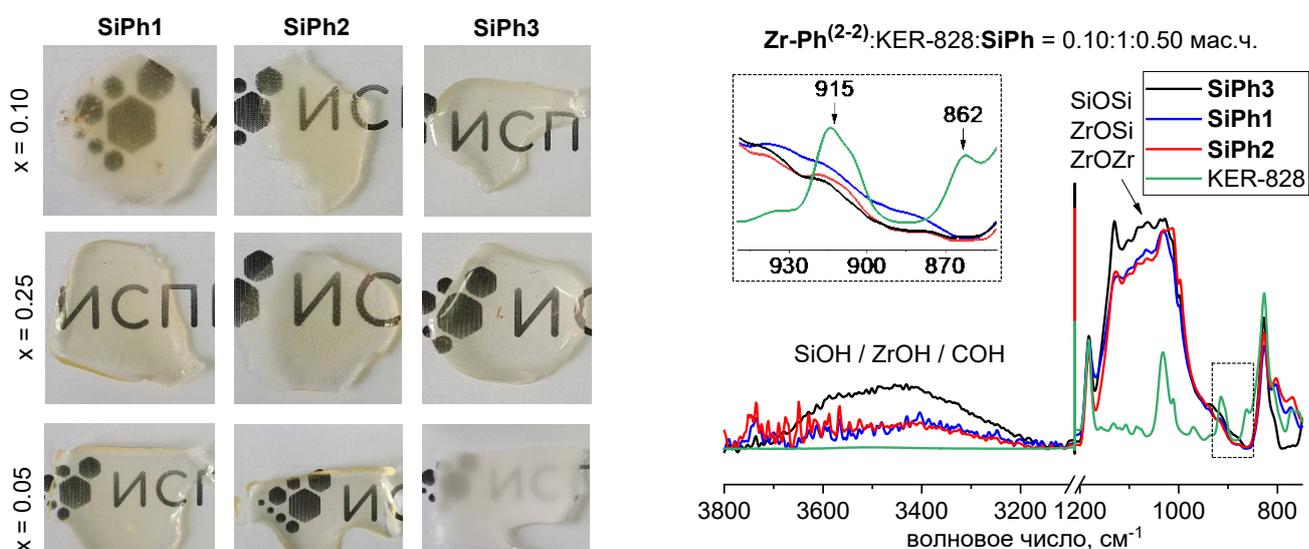


Рисунок 21 - Фотографии образцов композитов для исходной системы $\{\text{Zr-Ph}^{(2-2)}:\text{KER-828}:\text{SiPh} = 0.10:1:x \text{ мас.ч.}\}$

Рисунок 22 - ИК-спектры образцов, полученных при отверждении исходной системы $\{\text{Zr-Ph}^{(2-2)}:\text{KER-828}:\text{SiPh} = 0.10:1:0.50 \text{ мас.ч.}\}$

Микрофотографии (СЭМ) показывают высокую степень однородности образцов на микроуровне (рисунок 23). На элементных картах отчетливо видно увеличение содержания кремния, в то время как плотность и распределение циркония во всех случаях остается практически неизменным, что связано со сродством добавки с МС отвердителем. Увеличение количества введенной добавки во всех случаях приводит к росту T_c относительно образца сравнения. Наибольший рост T_c наблюдается в случае использования гексола. При этом, максимальное содержание гексола (SiPh3) в системе приводит к наличию двух температурных переходов – 68 и 153 $^{\circ}\text{C}$, первый из которых, по-видимому, соответствует T_c самого гексола и подтверждает фазовую неоднородность внутри материала. Близких значений при введении фенилсилоксановых смол удается достичь лишь при введении их максимального рассмотренного количества. Меньшая эффективность использования смол по сравнению с гексолом может объясняться их более плотной и жесткой трехмерной структурой и меньшей степенью связывания с матрицей.

Таким образом, полученные данные указывают на высокую эффективность метода введения силоксановых добавок на увеличение T_c МС-эпоксидных композиций, а сам подход отверждения ЭС МС олигомерами позволяет наполнять систему такими добавками в широких пределах с формированием однородного материала. При этом состав и структура добавки может определять степень роста T_c и являться инструментом воздействия на термические свойства материала.

Таблица 8 - Характеристика образцов композитов, полученных при отверждении исходных составов $\{Zr-Ph^{(2-2)}:KER-828:SiPh = 0.10:1:m \text{ мас.ч.}\}$.

SiPh	m, мас.ч.	ГФ, %	T _c , °C
-	-	80	58
SiPh1	0.10	87	70
	0.25	93	80
SiPh2	0.10	91	73
	0.25	96	84
	0.50	95	96
SiPh3 (гексол)	0.10	96	101
	0.25	98	106
	0.50	98	68/153

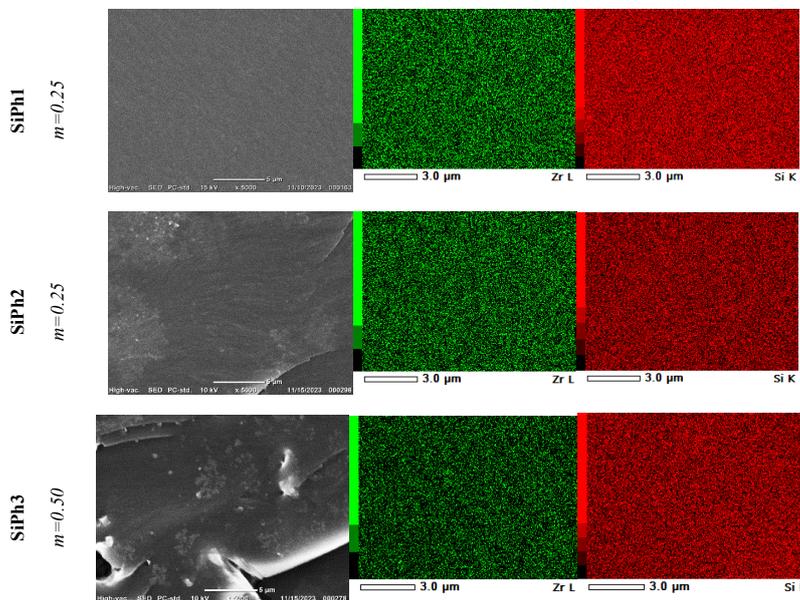


Рисунок 23 - Микрофотографии (СЭМ) и элементные карты образцов, полученных при отверждении исходной системы $\{Zr-Ph^{(2-2)}:KER-828:SiPh = 0.10:1:m \text{ мас.ч.}\}$

3.6.2. Введение новолачной компоненты в МС-эпоксидный материал

Влияние введения НЛ составляющей исследовали на примере образцов, отвержденных **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾**, т.к. они показали самые низкие значения T_c. Кроме основного МС олигомера для оценки активности атома металла использовали **Fe-Ph^{TMS}**. В качестве НЛ использовали фенолформальдегидную смолу СФ-0112. Приготовление композиций осуществляли аналогично получению МС-эпоксидным композициям В качестве ЭС использовали KER-828. Для получения МС-эпоксидно-НЛ образцов часть массы ЭС в исходных составах заменяли на НЛ с сохранением общего массового исходного соотношения МС олигомера (5-50% масс.) относительно смеси. При этом массовое соотношение ЭС:НЛ составляло 9:1, 4:1, 2:1 мас.ч. После термообработки все образцы представляли собой твердый, жесткий непрозрачный материал черного цвета с зеркальным блеском и с различной степенью твердости в зависимости от содержания МС компоненты (рисунок 24).

Видно, что замена части ЭС на фенолформальдегидную смолу повышает сшиваемость всех компонентов смеси по сравнению с ранее полученными данными без введения НЛ при одних и тех же количествах МС (таблица 9). Причем, с ростом доли НЛ смолы в исходной смеси необходимо меньшее количество МС олигомера для достижения значений ГФ~99%. Дальнейшее увеличение содержания НЛ не снижает эффективности отверждения, а скорее может оказывать влияние на физико-механические свойства материала. Все это свидетельствует о повышенной каталитической активности МС олигомера в присутствии НЛ. Подтверждение этому дают результаты по получению отвержденного МС-эпоксидно-НЛ композита с использованием **Fe-Ph^{TMS}** в качестве отвердителя.

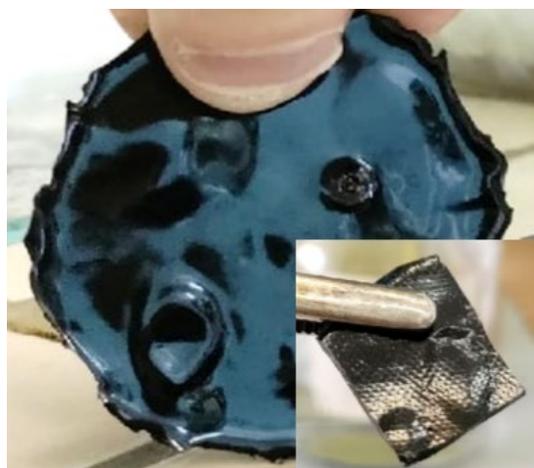


Рисунок 24 - Пример образца отвержденного железосилоксан-эпоксидно-новолачного материала

Таблица 9 - Данные по ГФ композиций, полученных при отверждении исходной системы $\{MC:(KER-828+CF-0112) = x:(1) \text{ мас.ч.}\}$

MC	KER-828: CF-0112 мас.ч.	ГФ, % при различном x			
		x=0.05	x=0.10	x=0.25	x=0.50
Fe-Ph ⁽¹⁻²⁾	1:0	58	67	92	98
	9:1	75	84	96	>99
	4:1	>99	>99	>99	>99
	2:1	>99	>99	>99	>99
Fe-Ph ^{TMS*}	1:0	не отв.		не отв.	
	9:1	46 (56 ^{**})		66	
	2:1	90 (91 ^{**})		84	

* расчетное содержание железа [Fe] аналогично образцам с **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾**

** после догрева в течение 2 часов при 150°C

Как было показано выше, в отсутствие НЛ данный отвердитель практически не проявляет каталитической активности. При замене же 10%масс. ЭС на НЛ после термообработки уже удается получить твердые образцы даже при всего 5%масс.-ном исходном содержании **Fe-Ph^{TMS}** относительно массы смол. Рост количества МС и НЛ компоненты способствует увеличению значений ГФ, однако, они все равно заметно ниже таковых в случае использования **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾**.

Данные ИК спектроскопии хорошо согласуются с полученными значениями ГФ. Сравнение ИК спектров образцов для случая KER-828:СФ-0112 = 2:1 мас.ч. иллюстрирует эффективность процесса отверждения такой смеси в присутствии железосилоксана: термообработка смеси без МС олигомера приводит лишь к незначительному снижению интенсивности полосы 915 см⁻¹ относительно исходного состояния, оставляя систему неотвержденной и полностью растворимой, в то время, как добавление всего 5%масс. **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾** приводит к полному исчезновению данной полосы (рисунок 25). Исследование методом твердофазной спектроскопии ¹³C и ²⁹Si ЯМР отвержденной системы исходного состава {**Zr-Ph⁽²⁻²⁾**:KER-828:СФ-0112 = 0.25:0.8:0.2 мас.ч.} также подтвердило как процесс раскрытия оксирановых циклов по практическому отсутствию соответствующих им сигналов δ_C~45 и 50 м.д., так и снижение доли фенольных групп в системе по заметному снижению интенсивности соответствующего им сигнала при δ_C~150 м.д. (рисунок 26).

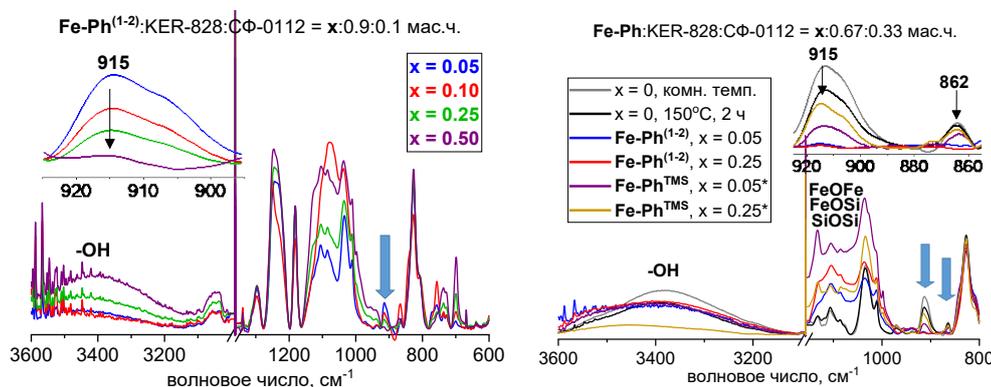


Рисунок 25 - ИК спектры образцов МС-эпокси-НЛ материала, полученных отверждением исходной смеси {**Fe-Ph**:(KER-828:СФ-0112) = x:(1) мас.ч.} при исходном соотношении KER-828:СФ-0112 = 9:1 (а), 4:1 (б) и 2:1 (в) мас.ч. (*расчетное содержание железа [Fe] аналогично образцам с **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾**)

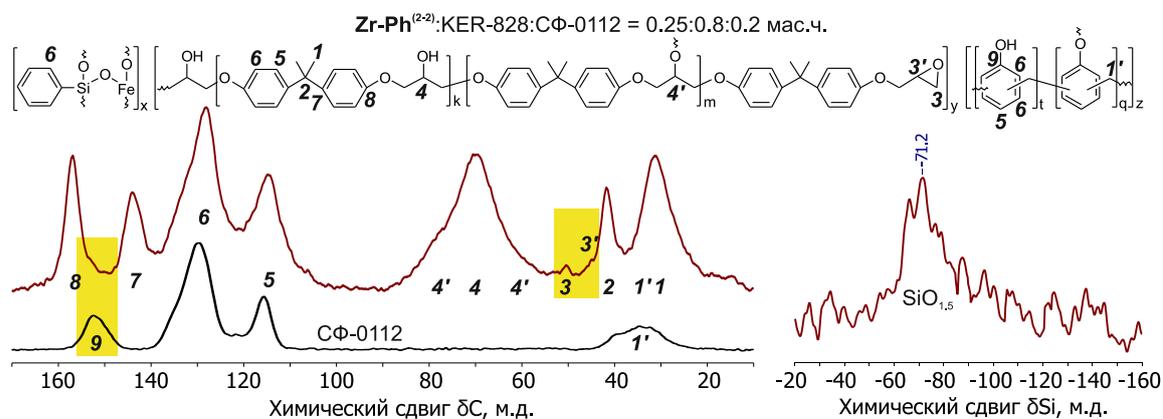


Рисунок 26 - Твердофазные спектры ¹³C и ²⁹Si ЯМР отвержденной системы исходного состава {**Zr-Ph⁽²⁻²⁾**:KER-828:СФ-0112 = 0.25:0.8:0.2 мас.ч.} в сравнении со спектром СФ-0112

Морфологию получаемых композитов оценивали методом СЭМ для предельного из рассматриваемых случая наполнением новолачной компоненты, т.е. ЭС:НЛ = 2:1 мас.ч. По представленным микрофотографиям (рисунок 27) можно сделать вывод, что строение МС влияет на морфологию конечного композита: отверждение частично силокси-замещенным железосилоксаном **Fe-Ph⁽¹⁻²⁾** в основном приводит к получению материала с однородной морфологией, в случае же использования **Fe-Ph^{TMS}** при большом его исходном содержании в материале присутствует явное фазовое разделение на микроуровне. Таким образом, для получения МС-эпоксидно-НЛ материала высокой степени однородности более предпочтительно использование алкокси-функциональных МС олигомеров.

Теплофизические исследования показали, что введение НЛ практически не сказывается на термоокислительной стабильности (Т_{5%}) относительно МС-эпоксидных композиций. Согласно данным ТМА для ряда образцов с высокой степенью отверждения, различающихся содержанием НЛ и МС компонент можно судить о том, что добавление НЛ смолы увеличивает Т_c материала, а увеличение исходного содержания МС олигомера имеет обратный эффект.

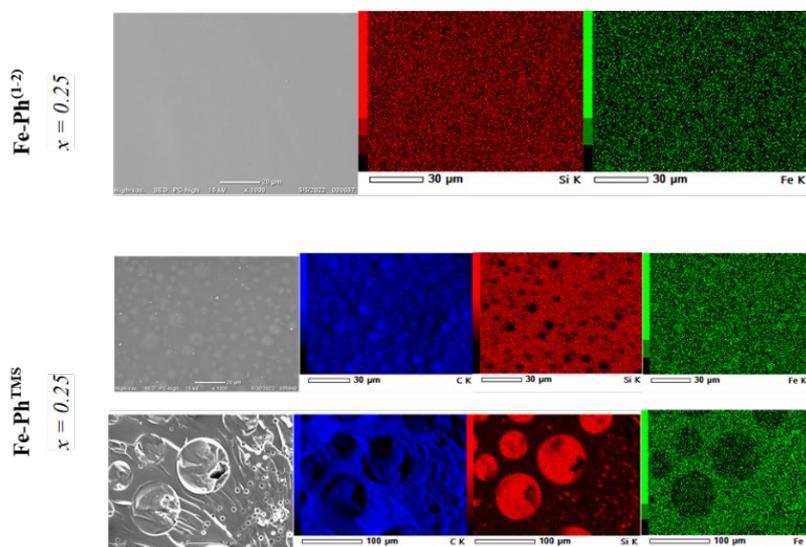


Рисунок 27 - Микрофотографии (СЭМ) и элементные карты образцов, полученных при отверждении исходной системы $\{Fe-Ph^{(1-2)}/Fe-Ph^{TMS}.KER-828:C\Phi-0112 = x:2:1 \text{ мас.ч.}\}$

Таблица 10 - Теплофизические свойства образцов МС-эпокси-НЛ материала, полученных отверждением исходной смеси $\{Fe-Ph^{(1-2)}.(KER-828:C\Phi-0112) = x:(1) \text{ мас.ч.}\}$

KER-828: CΦ-0112 мас.ч.	x, мас.ч.	T _{5%} , °C	Кокс, %	T _c (TMA), °C
1:0	0.25	340	6	66
	0.50	303	12	77
9:1	0.25	318	8	88
	0.50	266	15	78*
4:1	0.05	363	2	112
	0.25	310	7	99
	0.50	348	2	85*
2:1	0.05	353	2	105
	0.25	313	8	92

Однако, такая зависимость относительно НЛ имеет нелинейный характер: наибольших значений T_c удалось добиться при соотношении ЭС:НЛ = 4:1 мас.ч., а при дальнейшем увеличении доли вводимого новолака (2:1 мас.ч.) наблюдается некоторое снижение T_c (таблица 10).

Таким образом, введение НЛ смолы в МС-эпоксидные композиции позволяет как повысить отверждающие свойства МС олигомера и снизить его необходимое количество для обеспечения полного сшивания материала, так и улучшить его эксплуатационные свойства в аспекте увеличения T_c без потери в термоокислительной стабильности и с сохранением однородности материала при условии использования этоксипроизводных МС олигомеров.

3.7. Исследование возможности применения МС-эпоксидного отвержденного материала в качестве защитного покрытия металлических поверхностей

Поскольку Fe-, Al- и Zr-содержащие МС олигомеры являются потенциально менее токсичными по сравнению с аминными отвердителями, то получаемые МС-эпоксидные отвержденные материалы могут быть использованы в качестве покрытий поверхностей, контактирующих с бытовыми и косметическими составами. Предложенный в работе подход позволяет варьировать ряд параметров, таких как молекулярная масса ЭС, количество отвердителя, температура и время отверждения, наличие специальных добавок для достижения требуемых технологических параметров.

3.7.1. Варьирование молекулярной массы эпоксидной смолы при получении МС-эпоксидного отвержденного материала

Для исследования влияния молекулярной массы ЭС на степень отверждения в стандартных условиях в качестве матриц были использованы смолы KER-828, ЭД-8, AST-5 и AST-7. В качестве отвердителя были выбраны олигомеры **Zr-Ph⁽²⁻²⁾** и **Al-Ph⁽³⁻⁰⁾**, т.е. исходная система представляла собой $\{МС:ЭС = x:1 \text{ мас.ч.}\}$. Образцы получали аналогично описанным выше. Данные по ГФ представлены в таблице 11.

Замена смолы KER-828 на ЭД-8 и AST-5 позволяет получать композиции с высокой степенью отверждения (ГФ ≥ 96%) уже при 10% масс.-ном исходном содержании **Zr-Ph⁽²⁻²⁾** относительно ЭС. Тенденция сохраняется и при увеличении доли МС составляющей. Однако, в случае использования высокомолекулярной смолы AST-7 значения ГФ снижаются, и не удается получить степень сшивки выше 86% масс. Это может объясняться изначально большим содержанием спиртовых групп в системе и конкурированием процесса взаимодействия алкокси групп МС с ними над основным процессом отверждения.

Во-вторых, более трудной доступностью эпокси-групп для отвердителя. Использование олигомерной эпокси-диановой смолы позволяет снизить расход необходимого для отверждения МС олигомера (с сохранением высокой степени отверждения) и, как следствие, повысить стабильность во времени исходной смеси в случае ее технологического применения. Была проведена оптимизация температурного режима отверждения. Значений ГФ, аналогичных представленным в таблице 11, удалось достичь, одновременно повышая температуру и сокращая время термообработки: **200°C – 30 мин** и **220°C – 5 мин**.

Таблица 11 - Данные по ГФ композиций, полученных при отверждении исходной системы {МС:ЭС = x:1 мас.ч.}

МС	x, мас.ч.	ГФ при различном x и ЭС, %масс. ([М]:[эпокси])			
		KER-828	ЭД-8	AST-5	AST-7
Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	0.05	41 (1:71)	63 (1:30)	89 (1:14)	82 (1:8)
	0.10	84 (1:35)	96 (1:15)	>99 (1:7)	83 (1:4)
	0.25	99 (1:14)	99 (1:6)	>99 (1:3)	86 (1:2)
Al-Ph ⁽³⁻⁰⁾	0.05	99 (1:77)	97 (1:32)	99 (1:15)	70 (1:9)

широком диапазоне концентраций, также использование высокомолекулярной смолы может способствовать вспениванию образца при отверждении (рисунок 28). В случае нанесения состава на поверхность для получения покрытия, вспенивание может быть невелико как за счет снижения толщины покрытия, а также за счет метода нанесения. Даже в случае применения высокомолекулярных смол AST-5 и AST-7 наблюдается высокая однородность в морфологии материала и распределении МС составляющей за счет ее связывания с матрицей (рисунок 29). Таким образом, для формирования МС-эпоксидных материалов можно использовать широкий ряд эпокси-диановых смол с массовой долей эпокси-групп в диапазоне 4.0-24.0%масс., что позволяет варьировать как необходимое количество МС отвердителя, так и свойства конечного композита.

При этом при использовании олигомерных смол может влиять на качество материала: на примере использования Al-Ph⁽³⁻⁰⁾ и Al-Ph⁽¹⁻²⁾ видно, что в первом случае наблюдается опалесценция даже при минимальном использовании отвердителя, а во втором материал сохраняет прозрачность в более

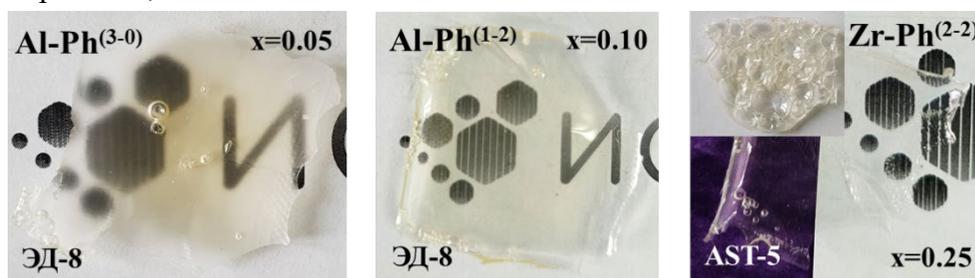


Рисунок 28 - Примеры образцов МС-эпоксидных материалов, полученных при отверждении исходной системы {МС:ЭС = x:1 мас.ч.} с использованием эпокси-диановых смол различной молекулярной массы

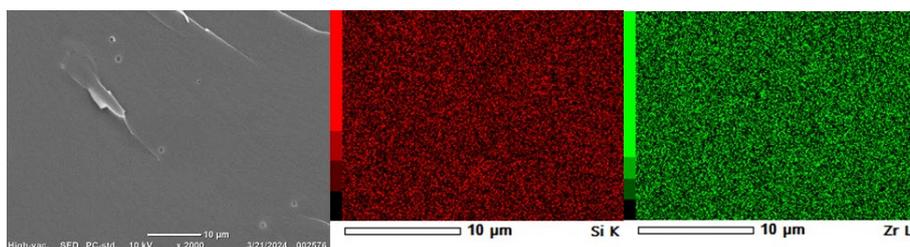


Рисунок 29 - Микрофотография (СЭМ) и элементные карты образца, полученного при отверждении исходной системы {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:AST-5 = 0.25:1 мас.ч.}

3.7.2. Нанесение МС-эпоксидных покрытий на алюминиевую подложку

В качестве подложки использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм и размером 5×7 см. Исходя из технологической задачи, толщина покрытия не должна была превышать 50 мкм, при этом само покрытие должно было быть однородным, выдерживать испытание на многократное истирание ватным тампоном, смоченным в ацетоне, и изгиб диаметром 1 мм без повреждения. Нанесение исходного состава на подложку осуществлялось посредством распыления из раствора в этилацетате.

Использовали марки ЭС KER-828, ЭД-8, AST-5,7. В общем случае для нанесения готовили растворы с содержанием сухого вещества 10%масс., с расчетной толщиной покрытия ~40 мкм. Режим отверждения составлял 220°C – 5 мин для максимального приближения к технологическому процессу. В качестве отвердителей в разных случаях использовали Zr-Ph⁽²⁻²⁾, Zr-MePh⁽²⁻²⁾, Al-Ph⁽³⁻⁰⁾, Fe-Ph⁽¹⁻²⁾.

Примеры нанесенных на алюминиевую подложку составов МС-эпоксидных композиций приведены в таблице 12, п.1-4. На примере использования Zr-Ph⁽²⁻²⁾ было показано, что при использовании всех рассматриваемых ЭС можно получать однородные покрытия, выдерживающие необходимые испытания. Однако, при использовании более высокомолекулярных смол AST-5,7 при последующем прогреве может наблюдаться частичное вспенивание, что приводит к растрескиванию в местах пенообразования при испытании на изгиб.

Для увеличения эластичности покрытия в качестве разбавителя применяли диглицидиловый эфир бутандиола (ДГЭБД) (таблица 12, п.5-9). Показано, что замена 10-20%масс. от количества ЭС на ДГЭБД во всех приведенных примерах не приводит к снижению отверждаемости и ухудшению свойств покрытия.

В качестве растекателя было опробовано две кремнийорганические добавки - модифицированный АГМ-9 (3-аминопропилтриэтоксисилан) силоксановый низкомолекулярный каучук марки СКТН-А (СК) и оксиалкиленорганосилоксановый блоксополимер марки КЭП-2. Добавку брали в количестве не более 1% масс. от массы смол. На примере исходной системы {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:ЭД-8:ДГЭБД:добавка = 0.1:0.9:0.1:0.01 мас.ч.}, нанесенной на подложку наливом, было показано, что обе добавки СК значительно улучшили смачиваемость и растекаемость раствора, и после прогрева покрытия были однородными, с полным заполнением поверхности и выдержали испытание на истирание (таблица 12, п.10,11). Однако, при наличии СК покрытие показало низкую адгезию к подложке. В случае же использования КЭП-2 покрытие показало высокую адгезию к подложке и при изгибе оставалось визуально неповрежденным (Рисунок 30). Далее во всех приведенных случаях одновременное использование ДГЭБД+КЭП-2 показало эффективность и при нанесении покрытий распылением (таблица 12, п.12-14,16-19).

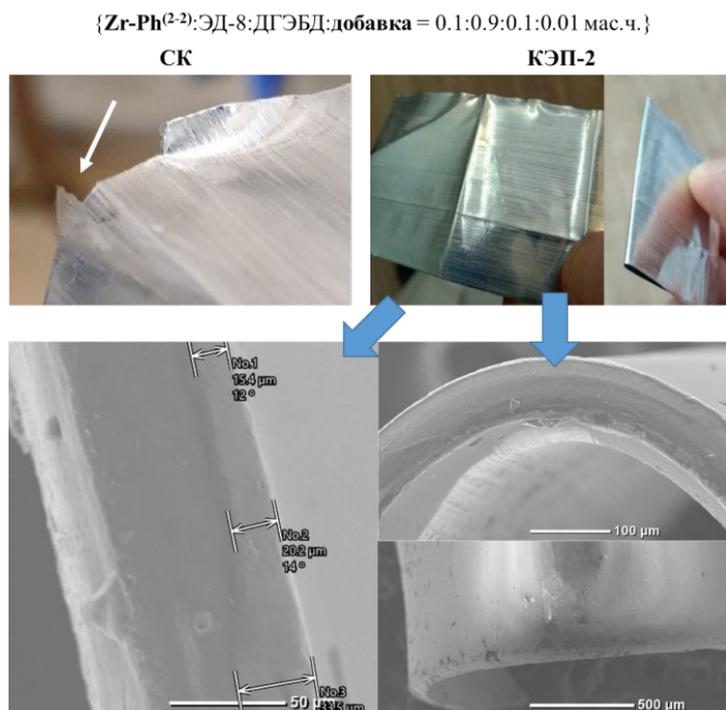


Рисунок 30 - Вид покрытий, полученных при отверждении исходной смеси {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:ЭД-8:ДГЭБД:добавка = 0.1:0.9:0.1:0.01 мас.ч.} с использованием различных растекателей и пример микрофотографий (СЭМ) такого покрытия, нанесенного наливом с применением КЭП-2

Выбранный режим отверждения и использование смолы ЭД-8 позволило снизить необходимые количества отвердителя даже в случае МС с пониженной каталитической активностью без потери эффективности отверждения (рисунок 31). Кроме того, можно получать окрашенные покрытия в случае использования в качестве отвердителя железосилоксановый олигомер (рисунок 32). Таким образом, исследуемые в работе МС-эпоксидные материалы потенциально могут быть использованы в технологических процессах в виде органических растворов различных концентраций, основными компонентами которых являются МС олигомер и ЭС, для формирования защитных покрытий на металлических поверхностях различного назначения. Конкретно, предложен ряд возможных составов, обладающих хорошей смачиваемостью алюминиевой поверхности и способных формировать однородное покрытие, устойчивое к стиранию ацетоном и выдерживающее изгиб диаметром 1 мм, при этом использование железосилоксанового отвердителя позволяет получать окрашенные покрытия.

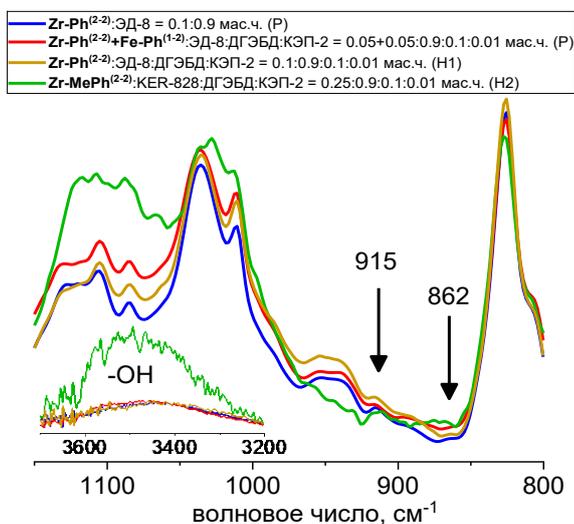


Рисунок 31 - Примеры ИК спектров отвержденных покрытий, полученных из исходных систем {МС:ЭД-8:ДГЭБД:КЭП-2} (P, H1 и H2 – нанесение распылением, наливом и намазыванием соответственно)

- 1 - {Zr-Ph⁽²⁻²⁾:ЭД-8:ДГЭБД:КЭП-2 = 0.1:0.9:0.1:0.01 мас.ч.} (P)
- 2 - {Zr-Ph⁽²⁻²⁾+Fe-Ph⁽¹⁻²⁾:ЭД-8:ДГЭБД:КЭП-2 = 0.05+0.05:0.9:0.1:0.01 мас.ч.} (P)
- 3 - {Zr-MePh⁽²⁻²⁾:KER-828:ДГЭБД:КЭП-2 = 0.25:0.9:0.1:0.01 мас.ч.} (H)



Рисунок 32 - Примеры нанесенных на алюминиевую подложку покрытий с использованием различных МС олигомеров (P и H – нанесение распылением и намазыванием соответственно)

Таблица 12 - Примеры составов МС-эпоксидных композиций, нанесенных на алюминиевую подложку с расчетной толщиной конечного слоя ~40 мкм, выдержавших испытания, и их характеристика.

№	Сухие компоненты смеси				Соотношение, мас.ч.	с, %масс.	Метод нанесения	τ, мин	Режим отверждения	Внешний вид	Прохождение испытания	
	МС	ЭС	ДГЭБД	КЭП-2							Стойкость к истиранию ацетоном	Бездефектный изгиб Ø1 мм
1	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	KER-828	-	-	0.25/1.0/-/-	10	Р	20	220°C 5 мин	бесцветное, однородное, прозрачное, глянцевое (шагрень)	+	+
2	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	ЭД-8	-	-	0.1/1.0/-/-	10	Р	20			+	+
3	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	AST-5	-	-	0.05/1.0/-/-	10	Р	20			+	+
4	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	AST-7	-	-	0.05/1.0/-/-	10	Р	20			+	-
5	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	ЭД-8	+	-	0.1/0.9/0.1/-	10	Р	20	220°C 5 мин	бесцветное, однородное, прозрачное, глянцевое (шагрень)	+	+
6	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	AST-7	+	-	0.05/0.9/0.1/-	10	Р	60			+	+
7	Al-Ph ⁽³⁻⁰⁾	ЭД-8	+	-	0.05/0.8/0.2/-	10	Р	60			+	+
8	Fe-Ph ⁽¹⁻²⁾	ЭД-8	+	-	0.1/0.9/0.1/-	10	Р	60			+	+
9	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾ + Fe-Ph ⁽¹⁻²⁾	ЭД-8	+	-	0.05+0.05/0.9/0.1/-	10	Р	60			+	+
10	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	ЭД-8	+	СК	0.1/0.9/0.1/0.01	30	Н1	60	220°C 5 мин	бесцветное, однородное, прозрачное, глянцевое (шагрень)	+	-
11	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	ЭД-8	+	+	0.1/0.9/0.1/0.01	30	Н1	60			+	+
12	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	ЭД-8	+	+	0.1/0.9/0.1/0.01	10	Р	60			+	+
13	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	ЭД-8	+	+	0.1/0.8/0.2/0.01	10	Р	60			+	+
14	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾	KER-828	+	+	0.25/0.8/0.2/0.01	10	Р	60			+	+
15	Al-Ph ⁽³⁻⁰⁾	ЭД-8	-	+	0.05/1.0/-/0.01	10	Р	60			+	+
16	Al-Ph ⁽³⁻⁰⁾	KER-828	+	+	0.05/0.8/0.2/0.01	50*	Н1	60	100°C 1 ч 150°C 2 ч	бесцветное, однородное, прозрачное, глянцевое	+	+
17	Fe-Ph ⁽¹⁻²⁾	ЭД-8	+	+	0.1/0.9/0.1/0.01	10	Р	60	220°C 5 мин	коричневое, однородное, прозрачное, глянцевое (шагрень)	+	+
18	Zr-Ph ⁽²⁻²⁾ + Fe-Ph ⁽¹⁻²⁾	ЭД-8	+	+	0.05+0.05/0.9/0.1/0.01	10	Р	60			св-коричневое, прозрачное, глянцевое (шагрень, неоднородное покрытие)	+
19	Zr-MePh ⁽²⁻²⁾	KER-828	+	+	0.25/0.9/0.1/0.01	-	Н2	60	200°C 30 мин	бесцветное, однородное, прозрачное, глянцевое	+	+

с – суммарная концентрация сухих компонентов в растворе; τ - время выдерживания до прогрева; Р – нанесение распылением; Н1 – нанесение наливом; Н2 – нанесение намазыванием; * основной растворитель бутилацетат; СК – модифицированный γ-аминопропилтриэтоксисилоном силоксановый низкомолекулярный каучук марки СКТН-А.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд новых Fe-, Al-, Zr-силоксановых олигомеров (в количестве 10), различающихся степенью экранирования атома металла органо(алкокси)силокси-заместителями и функциональностью. Все полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ЯМР спектроскопии как усредненные смеси гомологов, отвечающих заданной структуре.

2. Частично органо(алкокси)силоксанозамещенные производные металлосилоксанов являются наиболее перспективными сшивающими агентами и модификаторами эпокси-диановых смол при исходных концентрациях 10-25% масс. относительно смолы. При этом достигается максимальное содержание гель-фракции 99% масс. Во всем диапазоне концентраций отвердителя получаемые образцы демонстрируют высокую однородность по объему материала. При более высоком исходном содержании органо(алкокси)(металло)силоксана (50% масс.) получаемый материал представляет собой нанокомпозит, в виде взаимопроникающих органической и металлосилоксановой сеток.

3. Установлены ключевые особенности и предложена общая схема процесса формирования гибридного металлосилоксан-эпоксидного материала в виде взаимопроникающих и частично связанных между собой органической (полиэпоксидной) и органо(металло)силоксановой сеток, что в разной степени было подтверждено данными ЯМР и ИК спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, дифференциально-сканирующей калориметрией.

4. Введение органо(алкокси)(металло)силоксановых олигомеров, в т.ч. совместно с органическими, в частности, новолачными, и кремнийорганическими, в частности, фенилсилоксановыми, модификаторами, позволяет регулировать термостойкость полученных композиций в пределах 80-150°C. При этом термостойкость материалов сохраняется на уровне выше 300°C, т.е. не оказывает влияния на рабочий интервал эксплуатации.

5. С точки зрения физико-механических свойств металлосилоксан-эпоксидных материалов, наиболее перспективными в исследованном ряду разветвленных металлосилоксанов в качестве отвердителей-модификаторов эпоксидных композиций являются фенил(алкокси)(циркониум)силоксановые олигомеры. На их основе предложен ряд лакокрасочных композиций горячего отверждения (220°C, 5 мин), пригодных для защиты мягких алюминиевых поверхностей биомедицинского назначения в виде тонких покрытий.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Tarasenkov, A. N., Tebeneva, N. A., **Parshina, M. S.**, Meshkov, I. B., Vasilenko, N. G., Cherkaev, G. V., Goncharuk G.P., Katsoulis D.E. Muzafarov, A. M. New functional metallosiloxanes with partially siloxy substituted metall atom and their use in silicone compositions //Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Т. 906. – С. 121034.

2. **Parshina, M. S.**, Tarasenkov, A. N., Aysin, R. R., Tebeneva, N. A., Buzin, M. I., Afanasyev, E. S., Serenko O. A. Muzafarov, A. M. Monitoring the curing processes of epoxy oligomers with partially substituted polyethoxymetallosiloxanes by IR spectroscopy and thermomechanical analysis //Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – Т. 138. – №. 36. – С. 50918.

3. Misyurina K.V., Buzin M.I., **Parshina M.S.**, Aysin R.R., Serenko O.A. Investigation of Non-Isothermal Curing of an Epoxy Resin with Partially Substituted Polyethoxymetallosiloxanes. //ИНЭОС OPEN. – 2022. – №. 5

4. Музафаров А.М. Металлосилоксановые олигомеры в качестве отвердителей эпоксидных смол и способ их получения / А.М. Музафаров, Н.А. Тебенева, И.Б. Мешков, М.С. Паршина, А.Н. Тарасенков, А.А. Калинина, О.Б. Горбачевич // Патент РФ 2 641 909 С1 Опубликовано: 23.01.2018 Бюл. № 3

5. Паршина М.С. Новые металлосилоксановые отвердители для эпоксидных смол / М.С. Паршина, А.Н. Тарасенков, А.А. Калинина, Н.А. Тебенева, О.А. Серенко, А.М. Музафаров // Патент РФ 2 798 831 С2 Дата публикации заявки: 18.04.2023 Бюл. № 11