

Національна академія наук України
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАН УКРАЇНИ

Наукова робота
на здобуття премії Президента України
для молодих вчених

**СТВОРЕННЯ ВИСОКОТЕХНОЛОГІЧНИХ
КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ
РОБОТИ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ ТА ПОТРЕБ
АЕРОКОСМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

1. **ГУСАКОВА Крістіна Геннадіївна** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

2. **ПУРІКОВА Ольга Геннадіївна** – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

ВСТУП

Сучасний інтенсивний розвиток науки і техніки обумовлює нагальну необхідність створення нових термостійких багатофункціональних полімерних композиційних матеріалів (ПКМ), наноккомпозитів та в'язучих з цінним комплексом фізико-хімічних та механічних характеристик, стійкістю до дії агресивного середовища, властивості яких можна контролювано регулювати в залежності від потреб таких високотехнологічних галузей промисловості, як аерокосмічна індустрія, мікроелектроніка, суднобудівництво тощо.

Поліціануратні сітки (ПЦС), які отримують поліциклотримеризацією диціанових естерів бісфенолів, привертають значний науковий і практичний інтерес оскільки вони характеризуються унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей: високі термостійкість (температура початку деструкції $T_d > 400^\circ\text{C}$) і температуру склування ($T_{ск} > 250^\circ\text{C}$), вогнестійкість, високу адгезію до багатьох металів (алюмінію, титану, тощо), вугле- і скловолокна, композиційних матеріалів, низькі значення діелектричної проникності ($\epsilon' \sim 2,5 \div 3,2$), стійкість до дії агресивних середовищ (кислот, лугів, нафтопродуктів) тощо, завдяки чому ПЦС широко використовуються в розвинутих країнах (США, країнах ЄС, Японії, Китаю тощо) в мікроелектроніці, аерокосмічній та інших високотехнологічних галузях промисловості як високоефективні адгезиви, герметики, матриці багатошарових печатних плат, сорбенти, в'язучі тощо.

Огляд літератури та наші попередні роботи показали, що ПЦС є перспективними для створення термостійких багатофункціональних ПКМ з контрольованою структурованістю та гетерогенністю, яка створюється за рахунок введення нанонаповнювачів в полімерну матрицю, при формуванні пористої структури, або в результаті одержання сумішевих ПЦС-вмісних ПКМ, тому числі наповнених, при цьому зберігається цінний комплекс властивостей, притаманний індивідуальним ПЦС. Однак, в Україні дослідження в області синтезу і вивчення властивостей таких матеріалів (як пористих, так і монолітних) на основі ПЦС знаходяться на початковій стадії розвитку. Практично не досліджено вплив різних типів структурованості, сформованої різними методами, на термічні, теплофізичні, діелектричні, хімічні та інші властивості ПКМ на основі з сітчастих поліціануратів для використання як термостійкі мембрани, фільтри, здатні працювати в екстремальних умовах, або монолітні ПКМ – як перспективні термостійкі в'язучі аерокосмічного призначення.

З огляду на вищезазначене, **мета даної роботи** полягала в розробці методів синтезу та створенні нових термостійких багатофункціональних полімерних композиційних матеріалів, ПКМ, на основі сітчастих ПЦС із застосуванням порогенів різної хімічної будови та монолітних нанонаповнених ПКМ для створення в'язучих, адгезивів та покриттів отриманих з використанням органомодифікованих нанонаповнювачів, та встановлення взаємозв'язків між умовами синтезу, хімічним складом композицій, структурою і властивостями одержаних матеріалів як перспективних мультифункціональних мембран, фільтрів та сорбентів, здатних працювати в екстремальних умовах (агресивних середовищах, за підвищених температур і вологості тощо), а також монолітних композитів як в'язучих, герметиків для потреб аерокосмічної промисловості.

Актуальність роботи обумовлена нагальною необхідністю оновлення та модернізації існуючих в Україні матеріалів та застарілих технологій, що

використовуються в тому числі в авіації, ракето- та суднобудуванні, космічній галузях промисловості України, вирішення проблеми імпортозаміщення та розробки нових високотехнологічних ПКМ, елементів та виробів з них для забезпечення потреб сучасного ринку.

Наукова значимість роботи полягає в тому, що започатковані в даній роботі розробки, одержані результати та виявлені закономірності можуть бути використані як наукове підґрунтя для подальшого розвитку системи знань про термостійкі композиційні полімерні матеріали на основі густозшитих полімерів з контрольованою структурованістю різних типів, а також для виконання фундаментальних досліджень за даним напрямком в Україні та світі.

Практичне значення результатів роботи полягає в розробці на основі високотехнологічних поліціануратів нових ефективних термостійких ПКМ, в тому числі нано- і макропористих, нанонаповнених, та в'язучих мультифункціонального призначення, для застосування як термічно та хімічно стійкі мембрани, фільтри, абсорбенти тощо, здатні працювати в агресивних середовищах, при підвищених температурах і вологості, а також як в'язучі для вуглепластиків та адгезиви і герметики аерокосмічного призначення, **які за комплексом властивостей відповідають кращим світовим аналогам і не мають аналогів в Україні**. Одержані в'язучі для вуглепластиків пройшли **випробування в промислових умовах та були використані** на ДП «Антонов» та КБ «Південне». Отримані відповідні акти випробувань та використання результатів науково-дослідної роботи в народному господарстві.

Наукові результати роботи відображено в **92** наукових працях, серед яких **2** розділи у книгах (в т.ч. 1 – іноземною мовою), **31** стаття у вітчизняних та зарубіжних журналах (в т.ч. **13** – у міжнародних виданнях), **8** патентів та **51** тези доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях, симпозиумах і т.д. Згідно бази даних *Google Scholar* роботи авторів процитовано в **62** наукових і науково-прикладних журналах, сумарний h-індекс авторів дорівнює **6**. Згідно бази даних *Scopus* роботи авторів процитовано в **44** наукових і науково-прикладних журналах, сумарний h-індекс авторів дорівнює **5**.

Нанопористі композиційні матеріали на основі високотехнологічних поліціануратів для роботи в екстремальних умовах

В даній частині роботи проаналізовано сучасні уявлення про способи одержання, структуру і властивості пористих плівкових матеріалів на основі термостійких полімерів, висвітлено питання розробки методів синтезу та створення пористих плівкових ПКМ на основі сітчастих поліціануратів із застосуванням порогенів різної будови або радіаційних технологій. Описано результати проведених комплексних досліджень впливу пористої структури, сформованої різними методами, на термічні, теплофізичні та інші властивості пористих ПКМ на основі сітчастих поліціануратів (ПЦ), зокрема плівкових матеріалів на їх основі як перспективні термостійкі мембрани, фільтри тощо.

Нанопористі плівкові ПКМ на основі модифікованих ПЦС, отримані методом часткової екстракції або селективного гідролізу порогену

Для одержання нанопористих плівкових матеріалів на основі гібридних ПЦС, шляхом *in situ* поліциклотримеризації диціанового естера бісфенола Е (ДЦБЕ) за присутності реакційноздатного і гідролітично-лабільного порогена-модифікатора полі-ε-капролактону (ПКЛ) було синтезовано вихідні (непористі) зразки з різним співвідношенням компонентів. Формування нанопористої структури в синтезованих зразках ПЦ/ПКЛ сіток здійснювалося шляхом екстракції ПКЛ, що не вбудувався в структуру гібридної ПЦ/ПКЛ сітки, або селективним гідролізом ПКЛ-складової. Методом ІЧ спектроскопії доведено, що реакція поліциклотримеризації ДЦБЕ проходить повністю і встановлено, що 52–71% ПКЛ хімічно вбудовується в структуру ПЦС, що формується.

Методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та термопорометрії на основі диференційної сканувальної калориметрії (ДСК-термопорометрії) вперше визначено, що після часткової екстракції ПКЛ-складової в плівкових зразках утворюються пори (рис. 1а, темні ділянки округлої форми) діаметром від ~ 5 до 90 нм, середній діаметр пор $d_{nop(cep)}$ складав 22–25 нм; що після гідролізу ПКЛ (рис. 1 б) в зразках гібридних ПЦ/ПКЛ сіток формуються пори діаметром від 15 до 120 нм, при цьому величина $d_{nop(cep)}$ зростає до ~(35–45) нм.

Комплексні порівняльні дослідження мікрофазової структури та основних властивостей отриманих нанопористих зразків показали, що екстрагування або

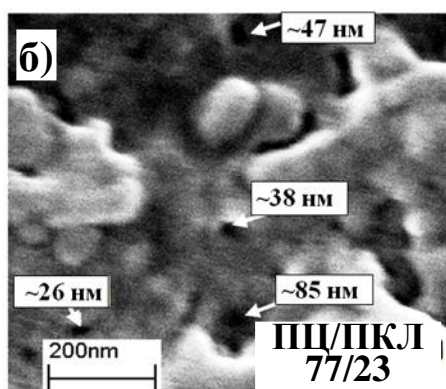
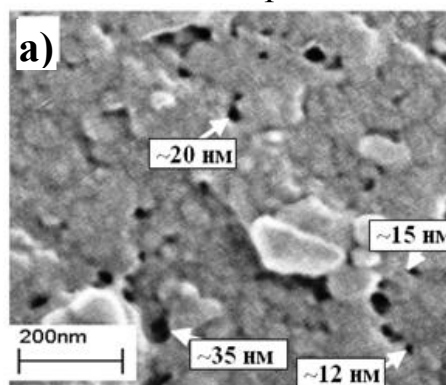


Рис. 1. Мікрофотографії СЕМ пористих зразків гібридних сіток ПЦ/ПКЛ: а – після екстракції; б – після гідролізу.

гідроліз частини ПКЛ обумовлює зниження діелектричної проникності, суттєве звуження інтервалу склування ($\Delta T_{ск}$) та підвищення значень температур склування $T_{ск}$ у порівнянні з вихідними (непористими) зразками, при цьому методом термічного гравіметричного аналізу (ТГА) встановлено, що в цілому, пористі зразки гібридних ПЦ/ПКЛ сіток зберігають термостійкість, притаманну сітчастим ПЦ, оскільки їх термодеструкція починається при $T > 330^\circ\text{C}$.

Нанопористі плівкові ПКМ з модифікованих ПЦС, отримані з використанням радіаційних технологій

В даній частині роботи *вперше* розроблено методику одержання трекових пористих плівок на основі сітчастих ПЦ, модифікованих реакційноздатними ПКЛ та поліокситетраметиленгліколем (ПТМГ) шляхом бомбардування плівкових матеріалів потоком α -частинок з наступним травленням одержаних треків та досліджено їх структуру і морфологічні особливості. В обох серіях зразків доведено формування гібридних ПЦС з хімічно вбудованими фрагментами ПКЛ або ПТМГ.

Методом СЕМ встановлено формування високорозвиненої пористої структури в зразках після їхнього опромінення потоком α -частинок і травлення треків (рис.2).

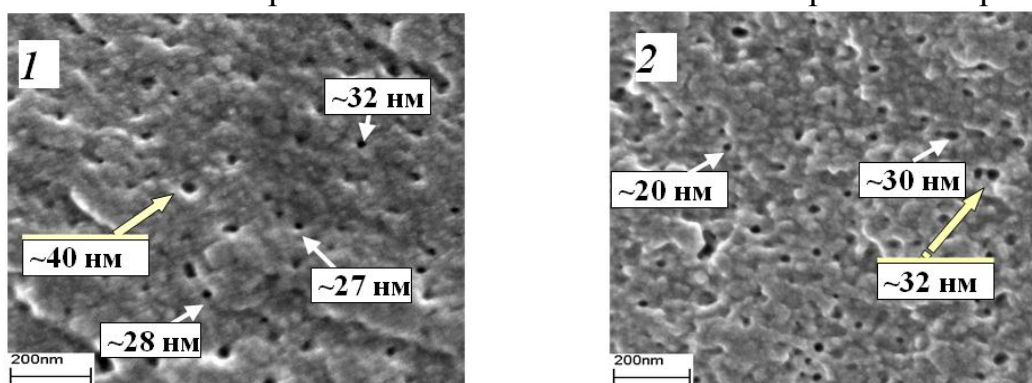


Рис. 2. Мікрофотографії СЕМ треккових нанопористих зразків: 1 – ПЦ/ПКЛ; 2 – ПЦ/ПТМГ

Згідно проведених розрахунків (за даними методів СЕМ та ДСК-термопорометрії (табл. 1)) встановлено, що отримані зразки мають нанорозмірну пористу структуру і характеризуються вузьким розподілом пор за розмірами, $d_{пор(сер)} \sim 28\text{--}36$ нм, пори з діаметром до 50 нм складають $\sim 80\text{--}93\%$ від їхньої загальної кількості, а загальна пористість $P = 9\text{--}11\%$. Проведені дослідження показали, що хімічна стійкість даних треккових ПЦ-вмісних плівкових зразків до дії агресивних середовищ (за ГОСТ 12020-72, в т.ч. при нагріванні) високою і, практично, не залежить від характеристик сформованої пористої структури, дані матеріали перспективні для використання як високотехнологічні термічно та хімічно стійкі мембрани для ультрафільтрації.

Таблиця 1. Характеристики пористої структури треккових зразків

Вихідний склад зразків, мас %	$d_{пор(сер)}$, нм		dV/dR , нм		$V_{пор}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Пори з $d_{пор} \leq 50$ нм, %	Загальна пористість P , %
	ДСК	СЕМ	ДСК	СЕМ	ДСК		
ПЦ/ПКЛ=70/30	~36	~32	6–78	10–87	0,095	~80	9,0
ПЦ/ПТМГ=70/30	~32	~28	5–72	7–80	0,130	~93	11,0

Нанопористі плівкові ПКМ з сітчастих ПЦ, отримані з використанням інертних висококиплячих порогенів

В даній частині роботи представлено результати досліджень структури та властивості вихідних і нанопористих зразків на основі поліціануратів, отриманих *вперше* шляхом *in situ* поліциклотримеризації ДЦБЕ з інертним висококиплячим диметил- або дибутилфталатом (ДМФ або ДБФ) за присутності каталізатора. Методом ФТІЧ спектроскопії встановлено, що хімічна взаємодія між компонентами відсутня, а шляхом екстракції дані порогени повністю видалялись із структури створених пористих ПЦС плівкових матеріалів. За результатами досліджень методами СЕМ та ДСК-термопорометрії детально охарактеризовано нанопористу структуру зразків ПЦС і знайдено, що пористість зростає при збільшенні вихідного вмісту порогену в системі та залежить від типу порогену. Проведені розрахунки показали, що більшість пор для всіх зразків має діаметр від 30 до 50 нм (рис. 3), а

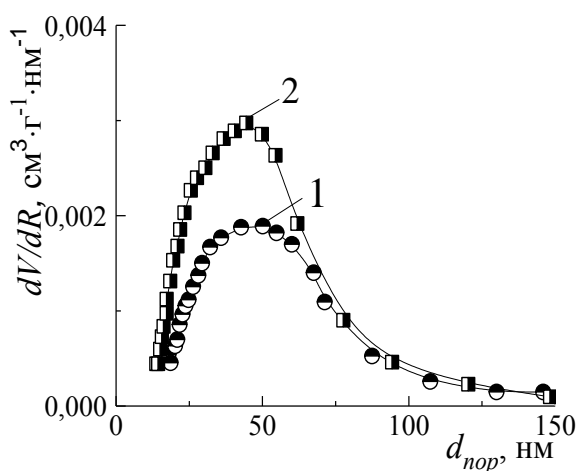


Рис. 3. Криві розподілу пор за розмірами (за даними ДСК-термопорометрії) для зразків ПЦС після екстракції 30 мас. % 1 – ДМФ та 2 – ДБФ.

об'єм пор ($V_{пор}$) варіюється в діапазоні 0,03–0,09 см³/г. Зроблено висновок, що ДБФ є кращим порогеном порівняно з ДМФ, оскільки з підвищенням вмісту ДБФ від 5 до 30 мас. %, сумарний об'єм пор збільшується у ~2,8 рази, в той час, як при збільшенні долі ДМФ ці значення зростають всього в ~1,5 рази, що пов'язано із різницею їх параметрів розчинності. Знайдено, що за теплофізичними властивостями та термостійкістю одержані нанопористі зразки не поступаються непористим ПЦС і повністю зберігають весь цінний комплекс фізико-хімічних властивостей індивідуальних термостійких ПЦ. Експериментально

доведено, що нанопористі ПЦС, отримані шляхом екстракції ДМФ або ДБФ, придатні для використання як ефективні мембрани для ультрафільтрації і мають високу стійкість до дії агресивних середовищ (бензин, розчини оцтової кислоти, їдкою натра тощо) згідно ГОСТ 12020-72 (в т.ч. при нагріванні).

Вперше проведений порівняльний аналіз впливу складу зразків, типу порогена або модифікатора, що використовувався, а також методу пороутворення на морфологічні особливості та фізико-хімічні властивості всіх синтезованих зразків нанопористих ПЦС зразків показав, що: 1) найбільший об'єм пор є в нанопористих зразках гібридних ПЦ/ПКЛ сіток, одержаних шляхом селективного гідролізу ПКЛ-складової; 2) найбільш однорідна пориста структура зафіксована для трекових зразків ПЦС/ПКЛ та ПЦС/ПТМГ; 3) найбільший середній діаметр пор, найвищі теплофізичні, термічні, а також найнижчі значення діелектричної проникності були одержані для зразків нанопористих ПЦС, отриманих екстракцією інертних порогенів ДМФ та ДБФ.

Високопористі ПЦ-вмісні піни як перспективні високотехнологічні ПКМ

В даній частині роботи було проаналізовано сучасні досягнення в області синтезу та дослідження високопористих пін типу polyHIPEs (polymerized high internal phase emulsions – полімеризовані висококонцентровані емульсії), як новітнього класу високопористих матеріалів, який відрізняється від традиційних пін складнішою за організацією та впорядкованістю пористою структурою з високим ступенем сполученості пор, їх пористість може сягати 99%, а густина не перевищує $\rho \approx 0,3$ г/см³. **Вперше** з використанням методу емульсійного темплатного синтезу розроблені способи створення пін типу polyHIPEs з полімерним каркасом з *in situ* послідовних чи послідовних полістирол/поліціануратних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), представлено результати комплексних досліджень впливу співвідношення основних компонентів ВПС та умов синтезу пін polyHIPEs на їхні морфологічні та фізико-хімічні властивості. Були синтезовані серії зразків polyHIPEs на основі полістиролу, зшитого триетиленгліколь-диметакрилатом

(сітка П(Ст-ТГМ)), з вмістом ПЦ-складової від 3 до 25 мас.%, в динамічному та ступеневому режимі тверднення ПЦ- компонента. Дослідження СЕМ показали, що всі синтезовані зразки polyHIPEs мають відкрито-пористу сполучену структуру (рис. 4, 5) й високу пористість (71–82 %), що типовим для даного класу пін.

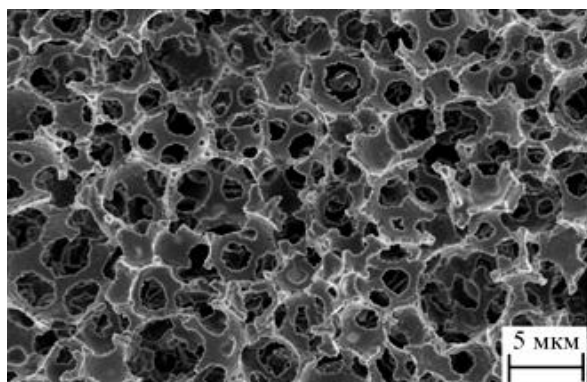


Рис. 4. СЕМ мікрофотографії зразка polyHIPE з каркасом *in situ* послідовної П(Ст-ТГМ)/ПЦ ВПС, вміст ПЦ=20мас.%.

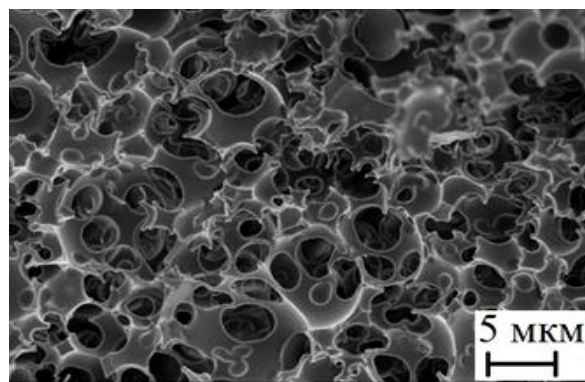


Рис. 5. Дані СЕМ для зразка polyHIPE з каркасом з *послідовної* П(Ст-ТГМ)/ПЦ ВПС, вміст ПЦ=29 мас.%.

Вперше встановлено, що при формуванні polyHIPEs складу *in situ* послідовних ВПС введення навіть малих добавок ПЦ (5 мас. %) дозволило значно покращити їх механічну міцність: так, напруження стиснення при 10%-вій деформації збільшилося на 47%, а межа міцності при руйнуванні – на 24% у порівнянні з індивідуальною П(Ст-ТГМ) polyHIPE. **Вперше** виявлено, що введення 20 мас.% ПЦ при *in situ* послідовному формуванні ВПС приводить до підвищення $T_{ск}$ синтезованих зразків на 10–15°C, а також до росту їх термостійкості порівняно з індивідуальним зразком П(Ст-ТГМ) polyHIPE внаслідок вимушеної сумісності компонентів, яка викликана взаємопроникненням полімерних ланцюгів і хімічним прищепленням сіток. Методом ТГА визначено, що термодеструкція зразків П(Ст-ТГМ)/ПЦ відбувається в одну стадію в області температур 260–430°C, за відсутності стадії розкладу при $T \sim 415\text{--}470^\circ\text{C}$, характерної для термодеструкції ПЦ, що свідчить про утворення прищеплених ВПС складу П(Ст-ТГМ)/ПЦ. **Вперше** доведено, що використання *послідовного* методу формування ВПС дозволяє збільшити вміст ПЦ в ВПС до ~40 мас.% що, значно підвищує їх термостійкість, при цьому повністю зберігається сполученість пор та висока пористість створених polyHIPEs.

Монолітні високотехнологічні ПКМ на основі ПЦ та монтморилоніту: вплив надмалого вмісту нанонаповнювача на структуру та фізико-хімічні властивості

Дана частина роботи присвячена створенню та дослідженню термостійких монолітних нанокомпозитів з амінофункціоналізованим монтморилонітом (аміно-ММТ). ПКМ були отримані шляхом *in situ* поліциклотримеризації ДЦБЕ з аміно-ММТ (0,01 до 5 мас.%). Зразки ПЦС з надмалим вмістом аміно-ММТ (<<1мас.%) синтезовано та досліджено **вперше**. Встановлено наявність хімічної взаємодії між ціанатними групами ДЦБЕ й аміно-групами органоглини.

Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) визначено, що зі зменшенням вихідного вмісту аміно-ММТ в нанокompозитах, наночастиці органоглини були розподілені з різним ступенем агрегації від відносно великих агломератів (при 2–5 мас.% аміно-ММТ) та стеків різної товщини до окремих нанорозмірних шарів аміно-ММТ (при вмісті аміно-ММТ $\ll 1$ мас.%), тобто процес розшарування нанонаповнювача в зразках з меншим вмістом нанонаповнювача мав набагато більш виражений характер. **Вперше** встановлено, що наявність надмалого вмісту нанонаповнювача (0,01–0,1 мас. %), який хімічно вбудований в ПЦ-матрицю, обумовлює пригнічення рухливості її сегментів, неочікувано значне підвищення (на 30–40°C) $T_{ск}$ нанокompозитів (рис. 6), та двократне зростання модуля пружності діапазоні температур від 20 до 200°C.

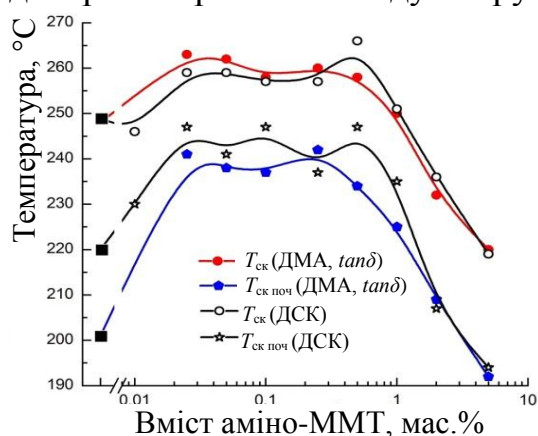


Рис. 6 Залежність значень $T_{ск\text{ поч}}$ та $T_{ск}$ (за даними ДМА та ДСК) від вихідного вмісту нанонаповнювача в зразках ПЦ/аміно-ММТ.

Методом ТГА **вперше** визначено, що при введенні надмалої кількості аміно-ММТ (0,01–0,5 мас. %) в ПЦ-матрицю, температурні показники початкової та основної стадій деструкції для зразків нанокompозитів на 6–13°C вищі в порівнянні з аналогічними даними для індивідуальної ПЦС.

Отримані ПКМ можуть використовуватися як адгезиви, герметики, конструкційні елементи у високотехнологічних галузях промисловості, зокрема в аерокосмічній промисловості та мікроелектроніці, а виявлені закономірності впливу надмалих добавок аміно-ММТ свідчать про надзвичайне

розширення діапазону дії ефекту обмеження рухливості (constrained dynamics) при використанні густозшитих полімерних матриць.

Органо-неорганічні ПКМ на основі ПЦ та поліедральних олігомерних сілсесквіоксанів: закономірності формування та в'язкопружні властивості

В даній частині роботи було **вперше** створено та досліджено органо-неорганічні нанокompозити на основі термостійких сітчастих ПЦ з ДЦБЕ і нанорозмірних епоксифункціоналізованих поліедральних олігомерних сілсесквіоксанів (епокси-ПОСС). Встановлено вплив кількості аліфатичних епоксидних груп в епокси-ПОСС, а також вмісту нанонаповнювача на хімічну структуру і в'язкопружні характеристики синтезованих ПКМ на основі ПЦ. **Вперше** визначено каталітичний ефект всіх досліджуваних епокси-ПОСС на формування ПЦС, і встановлено, що в залежності від хімічної будови та кількості функціональних груп замісників в структурі епокси-ПОСС, в результаті реакції ціанатних і епоксидних груп утворюються оксазолідинонові та/або оксазолінові цикли, що, в свою чергу, впливає на швидкість конверсії ціанатних груп ДЦБЕ та кінцеву структуру синтезованих ПКМ. Дослідження в'язкопружних властивостей показали, що при синтезі одержаних нанокompозитів в ПЦ-матриці утворюються мікрофази гібридного складу з різним вмістом щепленого або хімічно вбудованого

нанопоповнювача. Встановлено, що підвищення в зразках нанокомпозитів вмісту епокси-ПОСС від 2 до 10 мас.% призводить, як правило, до зниження інтенсивності максимуму $\tan\delta$ і зменшення величини $T_{ск}$, що обумовлено підвищенням дефектності ПЦ-матриці за рахунок, очевидно, збільшення частки гібридної ПЦ/епокси-ПОСС сітки. При цьому, теплостійкість синтезованих композитів залишається на рівні традиційних термостійких полімерів. Отримані в даній роботі результати досліджень та проведений аналіз було використано при розробці ефективних препрегів авіакосмічного призначення.

Монолітні ПЦ-вмісні ПКМ як в'язучі аерокосмічного призначення

В даній частині роботи були *вперше* проведені дослідження, присвячені розробці ефективних рецептур для оптимізації препрегів на основі комерційно доступних епоксидного в'язучого і неорганічних волокнистих наповнювачів, придатних за комплексом властивостей для виготовлення композиційних конструкційних матеріалів і виробів для авіації, космічної промисловості, суднобудування та інших галузей техніки. Було встановлено, що недоліком використання епоксидних в'язуючих в препрегах є висока пористість одержуваних на їх основі конструкційних вуглепластиків, що знижує міцність і термічні властивості, а також герметичність і надійність в експлуатації виробів з них при виготовленні на їх основі фюзеляжу, крил, хвостовій частині літаків тощо. Тому, в завдання досліджень входило: 1) зниження пористості вуглепластиків шляхом відмови від легколетких органічних розчинників і їх заміна на реакційно здатні розріджувачі типу диціанових естерів бісфенолів; 2) розширення температурного інтервалу роботи зв'язуючих, тобто підвищення температури початку деструкції ($T_{дноч}$), температури склування ($T_{ск}$) і модуля пружності (E') кінцевого матеріалу.

Для створення високоефективного в'язучого як вихідну матрицю було обрано суміш комерційно доступного в'язучого марки ЕДТ-69Н, яке використовується в Україні в літакобудуванні при виробництві конструкційних вуглепластиків. *Вперше* була розроблена оптимальна рецептура модифікованого термостійкого в'язучого, при цьому етиловий спирт і ацетон, а також твердник, що входять до складу комерційного ЕДТ-69Н, були замінені на один компонент - диціановий естер бісфенолу Е (ДЦБЕ), який знижує в'язкість епоксидних смол, що входять до складу ЕДТ-69Н, і одночасно, є твердником епоксидних смол за рахунок, як нами було встановлено, хімічної взаємодії епоксидних груп ЕДТ-69Н з ціанатними групами ДЦБЕ. Для оптимізації властивостей в'язучого, використовували надмалі добавки нанопоповнювача епокси-ПОСС. Пріоритет по даній роботі захищений патентом.

Встановлено (табл. 2), що навіть при зниженому на 10% вмісті модифікованого в'язучого (ЕДТ-69Н/ПЦ), у створених на їх основі вуглепластиків модуль пружності при розтягуванні підвищується на 15 220 МПа, а межа міцності при стисканні зростає на 116 МПа, при цьому зразок вуглепластика абсолютно непористий, тобто бездефектний, що значно підвищує безпеку авіаційних деталей та конструкцій, виготовлених з використанням таких нових вуглепластиків.

Методами ДМА і ТГА виявлено також, що при температурі експлуатації $T \sim 150^\circ\text{C}$ для отвердненого модифікованого в'язучого ЕДТ-69Н/ПЦ величина

модулю E' на 89% вища, ніж у вихідного ЕДТ-69Н (рис. 7 а), зафіксовано також значне зростання величини $T_{ск}$ (на 84°C, рис. 7 б) та термостійкості (на 58°C, рис. 7 в) порівняно з комерційним ЕДТ-69Н.

Таблиця 2 Фізико-механічні характеристики розроблених вуглепластиків

Характеристики	Вуглепластик з ЕДТ-69Н	Вуглепластик з ЕДТ-69Н/ПЦ	Переваги вуглепластика з ЕДТ-69Н/ПЦ
Вміст в'язучого, %	38	28	зменшення ваги вуглепластика на 10%
Вміст органічних розчинників у в'язучому, %	40	0	без шкідливих розчинників
Модуль пружності при розтягуванні, МПа	142891	158111	на 15220 МПа (11%) більше
Межа міцності при стисканні, МПа	969	1085	на 116 МПа (12%) більше
Пористість, %	> 20	0	бездефектність вуглепластика

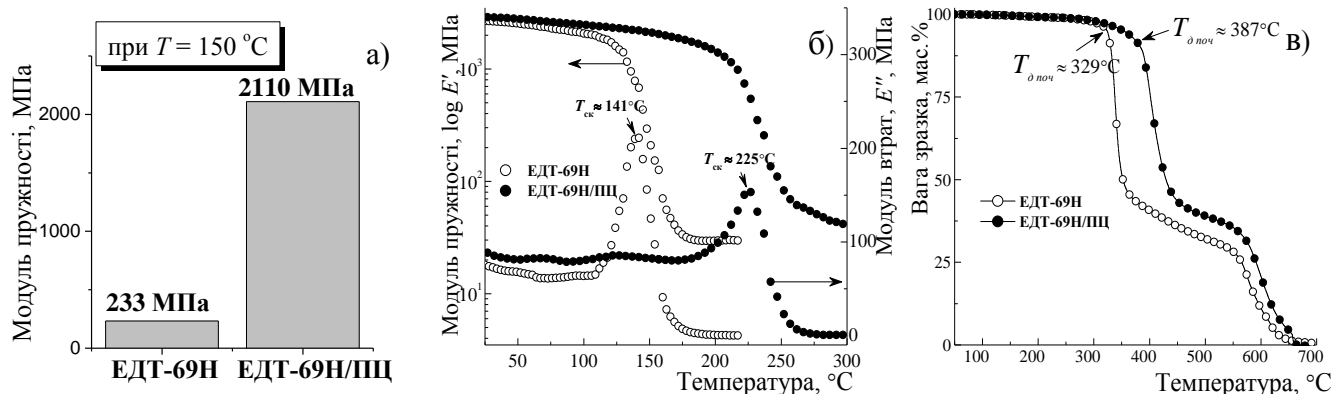


Рис 7. Характеристики затверджених в'язучих ЕДТ-69Н та ЕДТ-69Н/ПЦ: а) модуль пружності E' ; б) в'язко-пружні властивості (дані ДМА); в) термостійкість (дані ТГА).

Зроблено висновок, що в порівнянні з традиційним в'язучим ЕДТ-69Н, використання нового модифікованого в'язучого ЕДТ-69Н/ПЦ при створенні конструкційних вуглепластиків дозволить на 10% полегшити конструкції кінцевих виробів, забезпечити їх повну безпористість та бездефектність, при цьому їх виробництво не супроводжується шкідливими викидами в атмосферу (не містить органічних розчинників); розроблене в'язуче має значно посилений комплекс фізико-механічних характеристик і здатне зберігати свої експлуатаційні характеристики в значно більш широкому діапазоні температур до $T \approx 385^\circ\text{C}$.

Розроблене модифіковане в'язуче ЕДТ-69Н/ПЦ успішно пройшло апробацію на ДП «Антонов» та в ДП «КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля, результати підтверджено актами випробувань та актами використання результатів науково-дослідної роботи в народному господарстві від вказаних підприємств.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1 Синтезовані гібридні поліціануратні сітки (ПЦС) *in situ* з реакційноздатним порогеном полі-ε-капролактоном (ПКЛ) та вперше розроблені методи одержання нанопористих плівок на основі модифікованих ПЦС екстракцією чи гідролізом ПКЛ-

складової або шляхом їх бомбардування потоком α -частинок з наступним хімічним травленням треків. Вперше синтезовані плівкові ПКМ з сітчастих поліціануратів (ПЦ) з інертними висококиплячими порогами та отримані пористі зразки після екстракції. Встановлено, що основні характеристики пористості зразків змінюються в залежності від способу пороутворення, при цьому середній діаметр пор в зразках складає ~ 20 - 50 нм. За термостійкістю, теплофізичними, та іншими фізико-хімічними властивостями одержані нанопористі зразки здатні працювати в екстремальних умовах.

2. Методом емульсійного темплатного синтезу з висококонцентрованих зворотних емульсій вперше одержано та досліджено високопористі поліціанурат-вмісні піни polyNIPEs (пористість 71-82%). Встановлено формування в процесі синтезу високорозвиненої сполученої макропористої структури піни, які характеризуються покращеними фізико-механічними властивостями, підвищеними тепло- та термостійкістю, що обумовлено наявністю ПЦ-складової в зразках.

3. Методом *in situ* реакційного формування синтезовано органо-неорганічні монолітні ПКМ на основі ПЦ та 0,01-5 мас.% амінофункціоналізованого монтморилоніту або епоксифункціоналізованих Si-вмісними наночастинок, встановлено механізм взаємодії між функціональними групами ПЦ мономера та нанонаповнювачів. Встановлено, що за присутності надмалого вихідного вмісту (до 0,1 мас.%) нанонаповнювача відбувається певне пригнічення рухливості ПЦ-матриці, підвищення $T_{ск}$ нанокompозитів на 30-40°C та вдвічі зростає модуль пружності. При введенні ≥ 2 мас.% аміно-ММТ зафіксовано негативний ефект на комплекс властивостей ПЦ нанокompозитів, що агрегатів наповнювача в зразках.

4. Для ДП «Антонов» та КБ «Південне» розроблено та випробувано ефективно безрозчинне модифіковане в'язуче ЕДТ-69Н/ПЦ, застосування якого при створенні конструкційних вуглепластиків авіаційного призначення дозволяє на 10% полегшити конструкцію виробів, забезпечити повну безпористість та бездефектність конструкцій та виробів на їхній основі, суттєво підвищити базові фізико-механічні показники. Розроблене в'язуче ЕДТ-69Н/ПЦ характеризується також підвищеною термостійкістю (на 18%), модулем пружності (на 89%) і придатне до експлуатації до $T \sim 385^\circ\text{C}$, що дозволяє підвищити надійність і ресурс виробів на їхній основі в авіаційній і космічній техніці, суднобудуванні та інших галузях промисловості. Розроблене модифіковане в'язуче ЕДТ-69Н/ПЦ успішно пройшло апробацію на ДП «Антонов» та ДП «КБ «Південне» ім.М.К.Янгеля, результати підтверджено актами випробувань та актами використання результатів науково-дослідної роботи в народному господарстві від вказаних підприємств.

