

## ТЕПЛОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ \*

М.С. Федосеев, *Институт технической химии УрО РАН*

Л.Ф. Державинская, *Институт технической химии УрО РАН*

### Для цитирования:

Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. Теплостойкие полимеры и композиты на основе эпоксидных связующих различной химической природы // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2022. – № 2. – С. 17–26. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.2.2>

Кратко изложены результаты исследований в области полимерной химии по созданию новых теплостойких эпоксидных полимеров и композитов на основе смол различной функциональности, отвердителей и катализаторов различного химического строения. На предприятиях ПАО НПО «Искра», АО «ОКБ Новатор», АО «УНИИКМ» изготовлены и испытаны по существующим технологиям образцы органо-, стекло- и углепластиков с положительным результатом и показана перспективность их использования.

**Ключевые слова:** эпоксидные связующие, теплостойкость, полимерная матрица, композиционные материалы.

Значение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в современной промышленности трудно переоценить. Они эффективно конкурируют с такими конструкционными материалами, как бетон, алюминий, титан, сталь. Их активно применяют в авиации, космонавтике, наземном транспорте, химическом машиностроении, медицине, спорте, туризме. ПКМ используются для производства автомобилей, объектов железнодорожного транспорта, самолетов, ракет, судов, яхт, подводных лодок, емкостей для хранения различного рода жидкостей, трубопроводов, стволов артиллерийских орудий. Материалы, разработка которых первоначально осуществлялась по заказам военных ведомств, в первую оче-

редь для применения в летательных аппаратах, внедрены во многих отраслях гражданской промышленности.

ПКМ, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов. Их применение в различных областях дает значительный экономический эффект. Например, использование ПКМ в производстве космической и авиационной техники позволяет сэкономить от 5 до 30% веса летательного аппарата [1]. А снижение веса, например, искусственного спутника на околоземной орбите на 1 кг приводит к экономии до 20 000 долларов. Для повышения упругопрочностных свойств, деформационной

\* Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ гос. рег. 122011900165-2) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

теплостойкости, огнестойкости, электропроводности в связующие вводят дисперсные и волокнистые природные и искусственные наполнители (силикаты, оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты, минеральные стекла, волокна стеклянные, кремнеземные, кварцевые, углеродные, базальтовые асбестовые, полимерные).

Развитие современной техники и промышленности требует появления новых материалов, которые должны выдерживать нагрузки в экстремальных условиях с высокими значениями температур. Полимерные композиционные волокнистые материалы, способные длительно и стабильно работать не только в обычных условиях, но и при температурах более 200°C, представляют особый интерес при разработке отдельных узлов и частей так называемого высокоскоростного транспорта [2].

Теплостойкость и термостойкость армирующего волокна (стекло-, органо- и, в особенности, углеволокна), входящего в состав полимерных композиционных материалов, значительно превышает соответствующие характеристики полимерной матрицы, однако именно её свойства оказывают решающее влияние на свойства композита. Полимерное связующее связывает волокна, фиксируя их в одном направлении, создавая монолитный конструкционный материал. Такие характеристики, как ударная прочность, химическая и водостойкость, прочность при разрыве, сжатии, сдвиге, температурное поведение определяются свойствами полимерной матрицы [3]. Способность композита при нагрузках сохранять эксплуатационные характеристики в широком температурном диапазоне определяется теплостойкостью полимерной матрицы. Таким образом, создание новых теплостойких связующих, как альтернатива традиционным, является актуальной задачей в области материаловедения ПКМ.

Особое место в создании ПКМ занимают эпоксидные полимеры. Их можно назвать уникальными, если иметь в виду их технические характеристики, такие как высокая непревзойденная адгезия к

различным материалам, высокий уровень физико-механических характеристик, низкая усадка при отверждении, химическая стойкость, великолепные диэлектрические характеристики. Благодаря этому эпоксидные полимеры нередко позволяют решать сложнейшие научно-технические задачи, непосильные для других полимеров. В промышленности используют более 50 типов эпоксидных смол и более 100 видов отвердителей. Следует отметить, что различные связующие имеют те или иные недостатки и преимущества и их выбор определяется конкретной задачей по выбору связующего с заданными техническими характеристиками. Часто задача представляет собой достижение компромисса между тремя группами взаимно противоречивых характеристик полимерной матрицы: прочностью, жесткостью и теплостойкостью [4].

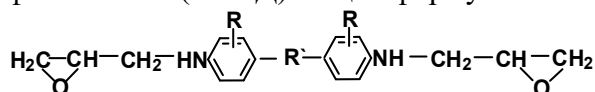
Теплостойкость эпоксидных полимеров можно характеризовать их температурой стеклования, и определяется она, по существу, структурой пространственной сетки, которая формируется в результате химических реакций, происходящих при отверждении. В свою очередь на протекание химических превращений оказывают влияние как условия реакции (температура, время, давление), так и взаимодействующие между собой вещества (их химическая природа, соотношение, наличие катализаторов, наполнителей и пр.). Поскольку усилия, предпринятые до сих пор для повышения стойкости композитов к высоким температурам, приводили к тому, что материалы становились все более хрупкими, легко понять необходимость разработки композитов, одновременно термостойких и устойчивых к повреждениям [5].

В «ИТХ УрО РАН» одним из основных научных направлений является полимерное материаловедение. Был выполнен большой объем работ по созданию новых связующих, полимеров и ПКМ на их основе, отвечающих современным требованиям (высокие значения тепло-, термо-, водостойкости). Ниже приведены результаты фундаментальных и прикладных исследований.

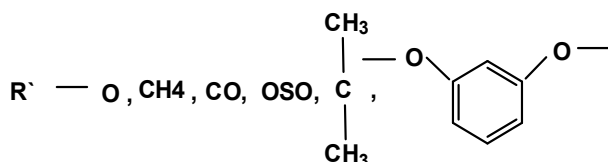
**Связующее на основе  
самоотверждающегося олигомера**

Полимерные композиты, образующиеся в ходе реакций полиприсоединения или полимеризации, являются неравновесными системами, так как химические процессы формирования макромолекул сопровождаются физическими процессами фазового разделения. В реальных связующих фазовое разделение наблюдается уже на стадии их приготовления и хранения. Введение отвердителей в состав связующего на порядок повышает мутность системы [6].

В «ИТХ УрО РАН» совместно с «НИИХИМПОЛИМЕР» (г. Тамбов), синтезирован новый латентный самоотверждающийся эпоксидный олигомер 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан (ЭСОД) общей формулы



R — H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl



Концепция его создания заключается в том, что в его молекуле присутствуют реакционные центры, способные вовлечь эпоксидную группу в химические превращения, в результате которых образуется сетчатый полимер. Он содержит в составе вторичные аминные группы, которые являются менее реакционноспособными, чем первичные, по отношению к эпоксидным группам и проявляют активность только при повышенных температурах. Наличие в структуре молекулы эпоксидного олигомера фрагментов различной полярности открывает возможность создавать эпоксидные композиты с регулируемой теплостойкостью. Мостиковые связи между бензольными ядрами (R') оказывают влияние не столько на величину межмолекулярного взаимодействия, сколько

на подвижность этой связи и гибкость цепи, что напрямую связано с теплостойкостью. При умеренных температурах 20–25°C олигомер ЭСОД сохраняет свои свойства в течение 6 месяцев без изменения вязкости. Таким образом, его можно характеризовать как латентный олигомер.

Методами ДСК и ИК-спектроскопии исследована кинетика и механизм самоотверждения олигомера ЭСОД, определены кинетические параметры гомополимеризации и установлены температурно-временные режимы его превращения в сетчатый полимер. Температура стеклования полимера ЭСОД, установленная методом динамического механического анализа (ДМА), составляет 199–200°C. Полимеры с таким уровнем температуры стеклования относятся к теплостойким. Температуры стеклования известных полимерных композиций, полученных при отверждении промышленных эпоксидных смол различными отвердителями (ЭДТ-69М, УП-2217, ЭХД-МК, ЭХД-МД, УП-352, ЭНФБ, ЭНФБ-2М), находятся в пределах 80–170°C [1, 7].

На основе олигомера ЭСОД были разработаны новые теплостойкие эпоксидные связующие ЭСК-1, ЭСК-2, не содержащие в своем составе отвердителей. Проведены сравнительные со штатными составами испытания новых самоотверждающихся связующих в составе органических и углепластиков (табл. 1 и 2). По физико-механическим свойствам они не уступают штатным связующим, а по теплостойкости и технологичности существенно их превосходят. Коэффициент термоустойчивости полимерных композитов на основе одноупаковочной эпоксидной композиции с латентной системой отверждения, рассчитанный из соотношения  $H_{250^\circ\text{C}}/H_{25^\circ\text{C}}$ , составляет 0,92 [8, 9].

**Эпоксидные связующие анионной полимеризации**

Как известно, эпоксидные олигомеры отверждаются как по поликонденсационному, так и по полимеризационному (ионному) механизмам. Отвержденные по ионному механизму смолы превращаются в полимерные материалы с большей теп-

Таблица 1

**Сравнительные результаты испытаний органопластиков**

Связующее	Наполнитель	Разрывная нагрузка <i>H</i> , МПа
<b>Штатное связующее УП-2217</b>	Армос	152
	Русар	165
<b>Связующее ЭСК-1</b> Олигомер ЭСОД – 70 Этилацетат – 30	Армос	154
	Русар	176
<b>Связующее ЭСК-2</b> Олигомер ЭСОД – 70 Этилацетат – 30 2-этил-4-метилимидазол-1%	Армос	153
	Русар	177

Таблица 2

**Сравнительные результаты испытаний углепластиков**

<b>Штатное связующее ЭНФБ</b>			<b>Связующее ЭСК-1</b>		
Температура испытаний	$\sigma$ , МПа	Потеря прочности, %	Температура испытаний	$\sigma$ , МПа	Потеря прочности, %
<b>Испытания на изгиб</b>					
20°C	864	–	20°C	631	–
Выдержка 1ч 45 мин 150°C	290	66	Выдержка 1ч 45 мин 150°C	458	27
<b>Испытания на разрыв</b>					
25°C	160	–	25°C	160	–
100°C	105	34	100°C	160	0
150°C	95	41	150°C	140	12
200°C	90	44	200°C	120	25

лостойкостью, чем отверждённые аминными и ангидридными отвердителями. В результате анионной полимеризации образуется простой полиэфир, в котором связь (С-О-С) чрезвычайно стабильна к действию большинства кислот и щелочей. Полимеры, полученные полимеризацией эпоксидных смол имидазолами, обладают повышенной термической стабильностью и хорошими диэлектрическими свойствами [10]. Эффект повышения теплостойкости эпоксидных полимеров, полученных анионной полимеризацией с помощью имидазолов был установлен в работе [11]. Преимущество имидазолов перед аминными и ангидридными отвердителями заключается еще и в том, что для проведения реакции требуется небольшое их количество (2–3 мас.%).

Методами ДСК, ИК-спектроскопии изучена кинетика и механизм анионной полимеризации эпоксидных смол с различной функциональностью под действием имидазолов различного строения. Определены кинетические параметры и

установлена связь между ними и условиями реакции. По установленным температурным режимам получены полимеры, определены их физико-механические и термомеханические свойства в широком диапазоне температур. Температура стеклования полимеров на основе двухфункциональной смолы ЭД-20 составляет 159–162°C, на основе трехфункциональной смолы УП-643–181°C, на основе четырехфункциональной смолы ЭХД–190°C.

По нашей рекомендации на предприятии АО «ОКБ Новатор» г. Екатеринбург был изготовлен методом прессования и испытан стеклопластик (стеклоткань МКТ-4,2) на основе смолы ЭД-20 и 1-метилимидазола. После отверждения из плиточного композита были вырезаны образцы в виде прямоугольных брусков. Результаты испытаний на сжатие сопоставимы с результатами испытаний образцов композита на основе известного эпоксидного состава ЭДТ-10 (табл. 3).

Свойства стеклопластика при сжатии

Температура испытаний, °С	Разрушающее напряжение, МПа	
	Эпоксид-имидазольный композит	Композит на основе ЭДТ-10
25	125	141
100	108	83
150	65	–
200	36	27

Результаты изучения анионной полимеризации эпоксидных смол, проведенные в «ИТХ УрО РАН» представлены в работах [12, 13].

#### Эпоксизоцианатные связующие

При взаимодействии эпоксидных олигомеров с ди- и полиизоцианатами и карбодиимидами в присутствии различных катализаторов имеет место протекание ряда параллельных и последовательных реакций с образованием полимеров, содержащих оксазолидоновые и изоциануратные циклы [14, 15]. При этом формируются гетероциклические полимеры с совершенно другой молекулярной и топологической структурой с более прочными химическими и физическими связями, что в конечном итоге приводит к повышению их термо- и теплостойкости. Если сравнивать эпоксидные полимеры ангидридного, аминного и изоцианатного отверждения, то последние имеют существенные преимущества по теплостойкости.

Проведена работа по созданию эпоксизоцианатных связующих на основе двух-, трехфункциональных смол ЭД-20, УП-643, ЭА-БК и ароматических и циклоа-

лифатических диизоцианатов – 4,4'- дифенилметандиизоцианата (МДИ), его производного (МДИ-Т), полиизоцианата и изофорондиизоцианата. Методами ИК-спектроскопии и ДСК был установлен механизм формирования полимеров, определены их физико-механические и термомеханические свойства. Температура стеклования полимеров на основе трехфункциональных эпоксидных смол УП-610, ЭА-БК и УП-643, отвержденных диизоцианатами МДИ и МДИ-Т, имеет значения 187–202°С, что позволяет отнести эти материалы к теплоустойчивым и использовать эпоксизоцианатные связующие для изготовления полимерных композиционных материалов. Методом мокрой намотки были получены образцы органопластика (в виде колец диаметром 150 мм) на основе высокомодульного волокна Русар.

Результаты испытаний кольцевых образцов на разрыв, представленные в табл. 4, показывают высокие значения разрушающего напряжения  $H$  и модуля упругости  $E$  органопластиков в широком диапазоне температур. Коэффициент теплостойкости полимерных компо-

Таблица 4

Физико-механические свойства композита органопластика на основе эпоксизоцианатных связующих при разрыве

Состав связующего	Температура испытаний						K <sub>250</sub>
	25°С		150°С		250°С		
	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	
УП-643 – МДИ-Т – Э181(5%)	115,2	2,45	–	2,39	–	2,18	0,89
УП-643 – МДИ-Т – ДЭГ-1(5%)	110,0	2,60	–	2,38	–	2,11	0,81
УП-643 – ПИЦ	120,8	2,65	–	2,65	–	2,16	0,81
УП-643 – ПИЦ – кат. 0,4%	109,2	2,63	–	2,42	–	2,36	0,90
Штатный состав УП2217	107,5	2,62	–	1,80	Разрушение образца		K <sub>150</sub> 0,69

зитов на основе эпоксиизоцианатных связующих составляет 0,81–0,9. По этому показателю исследованные композиты превосходят многие известные композиты, в том числе штатный органо-пластик УП 2217 [16, 17].

**Связующие ангидридного отверждения**

Полимерные материалы ангидридного отверждения обладают высокой вибро-, ударостойкостью, хорошими диэлектрическими, физико-механическими характеристиками и находят применение в электротехнической промышленности, а также в производстве стеклопластиковых изделий. Взаимодействие ангидридов кислот с эпоксидной смолой без катализатора идет с очень низкой скоростью. Выбор типа катализатора был предметом наших исследований. В качестве катализаторов отверждения эпоксидных смол метилэндиковым и изометилтетрагидрофталевым ангидридами нами изучены имидазолы, азосоединения, N,N'-диметилгидразид неodeкановой кислоты, соли 1-бутил-3-имидазолия [19–21]. Имидазолы и азосоединения, кроме того, что действуют как катализаторы, одновременно являются структурными модификаторами и встраиваются в матрицу полимера при отверждении. Это позволило повысить температуру стеклования полимеров, полученных с их помощью, на 15–20°C.

Соли 1-бутил-3-имидазолия являются ионными жидкостями и позволяют решить ряд некоторых экологических проблем в производстве стеклопластиков. Впервые установлено, что N,N'-диметилгидразид неodeкановой кислоты является латентным катализатором анионной полимеризации и улучшает адгезию эпоксидных составов к алюминию.

В результате исследований удалось разработать ряд теплостойких полимеров и композитов по реакции полиприсоединения эпоксидных олигомеров различной функциональности с метилэндиковым ангидридом (МЭА). На основе эпоксидных смол различной функциональности получены теплостойкие полимеры и композиты с высокими значениями температуры стеклования, модуля упругости и прочностными характеристиками при разрыве, сжатии и изгибе. По существующей технологии мокрой намотки высокомодульное волокно Русар в виде жгута было пропитано одним из исследуемых составов (УП-643 – метилэндиковый ангидрид – 1-н-бутилимидазол) и намотано на специальную оправку Ø 150мм и длиной 0,5 м. После отверждения по заданному режиму (120°C–2 ч+160°C–4 ч) и охлаждения с оправки был снят органо-пластик и разрезан на кольца с толщиной стенок ~3 мм.

В результате испытаний колец по ОСТ 92-1473-78 установлена высокая прочность органо-пластика при разрыве в широком диапазоне температур (табл. 5). Там же приведены значения адгезионной прочности на границе «связующее–органоволокно». Полученный органо-пластик на основе предложенного связующего по физико-механическим и адгезионным характеристикам сравним со штатным, а по теплостойкости превосходит его [22].

**Связующие аминного отверждения**

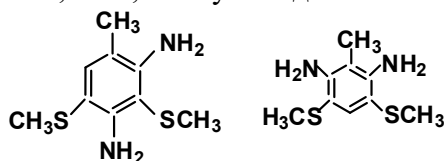
Эпоксидные связующие аминного отверждения часто используют для получения высокопрочных и теплостойких композитов [23, 24]. Теплостойкость эпоксидных связующих повышается при ис-

Таблица 5

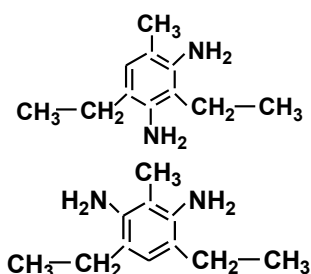
**Физико-механические свойства композита органо-пластика на основе эпоксиангидридного связующего при разрыве**

Связующее	Температура испытаний			Температура стеклования, °С	Величина адгезии, МПа	K <sub>150</sub>
	25°C		150°C			
	E, ГПа	H, ГПа	H, ГПа			
Новое связующее	126,6	2,90	2,53	174	50,0	0,87
Штатный состав УП2217	125,4	2,72	1,81	157	48,4	0,66

пользовании тетрафункциональных олигомеров и ароматических отвердителей [25]. Их недостатки – они часто являются твердыми веществами, имеют высокую реакционную способность и в составе связующих приводят к недостаточной жизнеспособности последних. Авторами предложены для отверждения эпоксидных смол различной функциональности жидкие аминные отвердители 3,5-диметилтио-2,4 и 2,6-толуилендиамин:



и 3,5-диэтил-2,4 и 2,6- толуилендиамин:



Они позволяют формировать сетчатые полимеры с температурой стеклования 180–206°С [25]. Жизнеспособность таких связующих составляет несколько суток. Проведена оптимизация молекулярной структуры замещенных 3,5-толуилендиаминов методом *ab initio*, что позволило на основании полученных данных о длине связей и валентных углах провести расчет объема валентных колебаний и стерического фактора этильного и метилтиольного заместителей.

Установлена линейная зависимость суммарного стерического фактора заместителей в молекулах замещенных 3,5-то-

луилендиаминов от энергии активации реакции их полиприсоединения с новолачной эпоксидной смолой [26, 27]. Теплостойкость полученных полимеров определяет стабильность прочностных характеристик при повышенной температуре. Полимеры на их основе имеют высокие значения прочности, которые при температуре испытаний 150°С меняются незначительно – коэффициент теплостойкости *K* независимо от функциональности составляет 0,91–0,97.

По существующей технологии по договору с АО НПО «Искра» изготовлены и испытаны композиционные материалы – органопластики (табл. 6). По термомеханическим, адгезионным, физико-механическим свойствам они являются альтернативными существующим материалам этого класса, а по некоторым технологическим характеристикам – превосходят их [28].

### Заключение

При разработке новых эпоксидных связующих решалась задача импортозамещения в существующих связующих. Например, в составе связующего УП-2217 в качестве отвердителя применяется 4,4'-дихлордифениламин (Диамет Х), промышленное производство которого в настоящее время в России отсутствует. Взамен Диамета Х в данном составе начали применять импортные аналоги «Журалон», «Куамин» и др. В «ИТХ УрО РАН» по х/д с ПАО НПО «Искра» разработано новое теплостойкое эпоксидное связующее ЭС-3 на основе отечественного сырья. Создана техническая и технологическая документация – ТУ 2257-076-04740-886-2016 «Эпоксидное связующее для

Таблица 6

Свойства органопластиков

Состав связующего	Адгезия к волокну, МПа	Прочность на разрыв (ГПа) при температуре испытаний, °С		
		25	150	200
ЭД-22+3,5-диэтилтолуилендиамин	59,0	2,850	1,640	1,620
УП-643 +3,5-диэтилтолуилендиамин	53,8	2,560	2,350	1,860
УП-2217 штатное	48,4	2,660	1,770	1,690

композиционных материалов марки ЭС-3», которая передана заказчику. В связующем ЭС-3, в отличие от существующих связующих, используется латентная система отверждения, что позволяет сохранять большую живучесть при низких температурах (пропитка волокна). При повышенных температурах связующее отверждается до сетчатого полимера

с высокой температурой стеклования и хорошими физико-механическими и термомеханическими характеристиками.

Авторы выражают благодарность сотрудникам «ИТХ УрО РАН» Ощепковой Т.Е., Борисовой И.А., Куличихиной С.С., Батуевой Т.Д., сотруднику «ИМСС УрО РАН» Цветкову Р.В. за активное участие в проведении экспериментов.

#### Библиографический список

1. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. Научные основы и технологии. – СПб; 2008. – 660 с.
2. Hergenrother P.M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview // High Performance Polymers. – 2003. – Vol. 15. – № 1. – P. 3–45.
3. Сабадаха Е.Н. [и др.] Термостабильные композиционные материалы // Труды БГТУ. Сер. 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – № 2 (199).
4. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор) // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1990. – Т. 32. – № 7. – С. 1347–1382.
5. Кербер М.Л., Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. – 2008. – 592 с.
6. Кобец Л.П., Деев И.Г. Структурообразование в терморезактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54. – № 1. – С. 67–78.
7. Кириллов В.Н., Кавун Н.С., Ракутина В.П., Деев И.С., Топунова Т.Э., Ефимов В.А., Машек П.Ю. Исследование влияния тепло-влажностного воздействия на свойства эпоксидных стеклотекстолитов // Пластические массы. – 2008. – № 9. – С. 14–17.
8. Федосеев М.С. [и др.] Термоустойчивые влагостойкие полимерные материалы на основе латентного самоотверждающегося олигомера 4, 4-бис (глицидиламино)-3, 3-дихлордифенилметана // Клеи. Герметики, Технологии. – 2011. – № 1. – С. 2–6. DOI: 10.1134/S199542121103004X.
9. Федосеев М.С. Создание термоустойчивых влагостойких связующих и полимерных материалов на основе новых латентных самоотверждающихся эпоксидных олигомеров, эпоксидиановых и эпоксиноволачных смол // Вестник Пермского научного центра УрО РАН. – 2012. – № 2. – С. 4–10.
10. Лазарев Ю.В. Основные направления исследований в области использования эпоксид-имидазольных систем // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1996. – № 2–3. – С. 40–43.
11. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. Синтез и свойства полимерных материалов, полученных анионной полимеризацией эпоксидных олигомеров // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 11. – С. 1847–1852.
12. Федосеев М.С. [и др.] Синтез и свойства полимерных материалов, полученных при полимеризации эпоксидных олигомеров с продуктами превращений N,N'-карбонилдиимидазола // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 3. – С. 485–489. DOI: 10.1134/S1070427212030238.
13. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. Синтез и свойства полимерных материалов, полученных анионной полимеризацией эпоксидных олигомеров // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 11. – С. 1847–1852. DOI: 10.1134/S1070427212110201/.
14. Pilawka R., Goracy K., Wilpizewska K. High-performance isocyanate-epoxy materials // Pigment and Resin Technology. – 2014. – Vol. 43. – № 6. – P. 332–340. <https://doi.org/10.1108/PRT-11-2013-0110>.
15. Toda Y. [et al.] Tetraarylphosphonium salt-catalyzed synthesis of oxazolidinones from Isocyanates and Epoxides // Organic letters. – 2017. – Т. 19. – № 21. – С. 5786–5789. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b02722.
16. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Щербань М.Г. Влияние природы эпоксиизоцианатных связующих на термомеханические и адгезионные свойства полимеров и композитов // Материаловедение. – 2021. – № 2. – С. 29–35. DOI: 10.31044/1684-579X-2021-0-2-29-35.
17. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Ощепкова Т.Е., Борисова И.А., Антипин В.Е., Цветков Р.В. Влияние природы эпоксиизоцианатных связующих при полимеризации на физико-механические и термические свойства полимеров и композитов // Перспективные материалы. – 2019. – № 7. – С. 59–72. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-7-59-72.



18. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Борисова И.А., Ощепкова Т.Е., Антипин В.Е., Цветков Р.В. Теплостойкие полимеры и композиты на основе эпоксиизоцианатных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 7. – С. 7–14.
19. Федосеев М.С., Батуева Т.Д., Державинская Л.Ф., Радушев А.В. Новые полимерные материалы на основе эпоксидных смол и N,N'-диметилгидразида неодакановой кислоты // Перспективные материалы. – 2015. – № 2. – С. 24–33.
20. Федосеев М.С., Антипин В.Е., Державинская Л.Ф., Ощепкова Т.Е., Гусев В.Ю. Каталитическое отверждение эпоксиангидридных связующих под действием азосоединений // Журнал Прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – Вып. 9. – С. 1243–1251. DOI: 10.1134/S1070427217090245).
21. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Гусев В.Ю., Антипин В.Е., Цветков Р.В. Теплостойкие эпоксидные полимеры ангидридного отверждения / Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – № 5. – С. 7–13. DOI: 10.1134/S1995421218010070.
22. Федосеев М.С., Шатров В.Б., Шайдурова Г.И., Державинская Л.Ф., Антипин В.Е. Синтез и свойства эпоксиангидридных связующих и полимеров, полученных под действием катализаторов отверждения различной химической природы // Перспективные материалы. – 2017. – № 1. – С. 39–48.
23. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Цветков Р.В., Лысенко С.Н., Ощепкова Т.Е., Борисова И.А. Повышение теплостойкости полимеров и композитов при отверждении эпоксидных смол метилэндиковым ангидридом под действием имидазолов // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – Вып. 9. – С. 1104–1114. DOI: 10.1134/S0044461819090020.
24. Асланов Т.А., Мамедалиева Ф.М. Диамидодисульфимид – отвердитель эпоксидной смолы ЭД-20 // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 35–36.
25. Латицкий А.В. Эпоксидные полимерные матрицы для высокопрочных и теплостойких композитов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – № 2. – С. 12–15.
26. Бабаханова М.Г. Разработка термостойких полимерных и эластомерных материалов // Композиционные материалы. – 2009. – № 1. – С. 69–70.
27. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Антипин В.Е., Цветков Р.В. Синтез и свойства полимеров и композитов, полученных при отверждении эпоксидных смол 3,5-диэтилтолуилендиамином // Материаловедение. – 2018. – № 1. – С. 36–42.
28. Федосеев М.С., Цветков Р.В., Державинская Л.Ф., Ощепкова Т.Е. Термомеханические, физико-механические и адгезионные свойства полимеров на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителей различной химической природы // Материаловедение. – 2016. – № 4. – С. 3–7.
29. Федосеев М.С., Антипин В.Е., Ситников П.А. Расчетно-экспериментальный метод оценки реакционной способности замещенных толуилендиаминов и азосоединений в реакциях аминного и ангидридного отверждения эпоксидных смол // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. – 94. – № 1. – С. 88–97. DOI: 10.31857/S0044461821010126.

HEAT-RESISTANT POLYMERS AND COMPOSITES BASED ON EPOXY  
BINDERS OF VARIOUS CHEMICAL NATURE

M.S. Fedoseev, L.F. Derzhavinskaya

*Institute of Technical Chemistry UB RAS*

---

**For citation:**

*Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F.* Heat-resistant polymers and composites based on epoxy binders of various chemical nature // Perm Federal Research Center Journal. – 2022. – № 2. – P. 17–26. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2022.2.2>

---

This paper summarizes the results of research in the field of polymer chemistry on the creation of new heat-resistant epoxy polymers and composites based on resins of various functionality, hardeners and catalysts of various chemical structures. Samples of organo-, glass- and carbon-fiber plastics were manufactured and tested using existing technologies with a positive result at the enterprises of PJSC NPO Iskra, JSC OKB Novator, JSC UNIИKM (corp.). The prospects for their use were shown.

*Keywords: epoxy binders, heat resistance, polymer matrix, composite materials.*

**Сведения об авторах**

*Федосеев Михаил Степанович*, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных материалов, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 614013, г. Пермь, ул. Королева 3; e-mail: msfedoseev@mail.ru

*Державинская Любовь Федоровна*, ведущий инженер лаборатории полимерных материалов, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: lfderzhavinskaya@mail.ru

*Материал поступил в редакцию 18.02.2022 г.*