

СВОЙСТВА ЭПОКСИДИАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕТИЛЕН-*p*-ТРИФЕНИЛБОРАТОМ И НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Е.С. Ананьева, М.А. Ленский, И.С. Ларионова,
В.Н. Беляев, А.В. Ишков

*Исследованы физико-химические характеристики и механические свойства промышленных эпоксидных связующих ЭД-20, ЭД-22, модифицированных полиметилена-*p*-трифенилборатом (ПМТФБ), углеродными наночастицами УДА, УДАГ, а также нанодисперсным оксидом алюминия (Al_2O_3), после их отверждения аминной и ангидридной системами. Установлено, что при модификации смолы ЭД-22 ПМТФБ в полимерной матрице происходит образование гетероблочной структуры а при модификации смолы ЭД-20, ЭД-22 наночастицами наблюдается уменьшение ударной вязкости и тангенса угла механических потерь и увеличение динамического модуля упругости с ростом доли наноразмерных частиц и увеличением фрактальной размерности получающихся нанокомполитов.*

Ключевые слова: эпоксидная диановая смола, полиметилена-*p*-трифенилборат, терморектопласт, нанокомполит, структура материала, наполнитель, фрактал, фрактальная размерность, кластер.

Из применяемых в настоящее время терморективных полимерных матриц наиболее высокими прочностными и адгезионными показателями обладают эпоксидные диановые смолы (ЭД), но и их свойства далеки от требуемых для полной реализации потенциальных возможностей соответствующих композитов. Традиционные подходы к оптимизации их структуры и свойств уже практически исчерпаны [1]. Одним из путей, который позволяет расширить диапазон эксплуатационных характеристик эпоксидной полимерной матрицы, является применение в качестве ее модификаторов различных полимеров, иногда даже эластомеров или термопластов [2]. Другими перспективными модификаторами эпоксидных диановых связующих являются наноразмерные частицы, наиболее доступными из которых и производимыми в промышленных масштабах являются детонационные нанополлероды и наноалмазы [3].

Ранее [4], нами был синтезирован и исследован термостойкий боросодержащий полимер, обладающий повышенной адгезией и способный совместно отверждаться с эпоксидными диановыми смолами в присутствии аминной системы – полиметилена-*p*-трифенилборат (ПМТФБ), а также были исследованы и некоторые свойства стеклопластиков, полученных на основе смесей ЭД+ПМТФБ [5].

Особенностью детонационных нанополлеродов и наноалмазов является то, что вследствие малых размеров они имеют высокую величину удельной поверхности (270–500

m^2/g) и поэтому с одной стороны проявляют повышенную активность по отношению к отверждаемым полимерными матрицам, а с другой – склонны к агломерации, агрегированию, самосборке, что неизбежно приводит к функционализации полимерного материала [6].

Известно, что создание функциональных и «интеллектуальных» материалов (*Smart materials*) требует обеспечения такой структуры, которая обладала бы способностью выполнять взаимосвязанные функции ее самоуправления [7]. Фрактальная структура материала, если ее рассматривать в рамках системного подхода, обладает одновременно динамичностью и информационными свойствами, и способна естественным образом обеспечивать синергетическое взаимодействие структуры и свойств материала [8].

На современном этапе технологического развития России особую роль приобрели технологии нанопуровня [9]. Не стали здесь исключением и полимерные композиты. Благодаря высокой удельной поверхности (до 500 m^2/g и более), наночастицы, используемые для дисперсного наполнения полимерных матриц, при их объемном содержании 0,01-1 %, процента способны активно модифицировать полимер, что, к тому же, оправдано экономически. Полимерные композиционные материалы, в которых размер частиц наполнителя составляет 0,1-100 нм, и в которых заметные эффекты изменения структуры

и свойств при введении наночастиц проявляются при их низком (до 1 %) содержании в полимерной матрице, стали называть полимерными нанокомпозитами [10].

Компонентам нанокомпозитов (матрице, отдельным частицам наполнителя и их агрегатам) присущи фрактальные свойства, то есть они являются фрактальными объектами. Следовательно, одним из возможных подходов при изучении наполненных полимерных нанокомпозитов и модифицированных полимерных матриц может быть одновременное использование методов фрактальной физики и принципа мультифрактального формализма, получивших в последнее время широкое распространение [11, 16, 17].

Цель настоящей работы состояла в исследовании свойств эпоксидных диановых связующих (ЭД-20, ЭД-22), модифицированных ПМТФБ и наночастицами различной природы (УДА, УДАГ, Al_2O_3), а также применение положений фрактально-кластерного подхода для анализа возможных структур, объяснения и прогнозирования физико-механических свойств образующихся при этом полимерных нанокомпозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных матриц были исследованы составы холодного отверждения на основе промышленных эпоксидиановых смол ЭД-20 и ЭД-22 (ГОСТ 10587-84), их смесей с полиметилена-*п*-трифенилборатом, и смесей с наночастицами различной химической природы.

Полиметилена-*п*-трифениловый эфир борной кислоты получали двухстадийным синтезом из борной кислоты, фенола и триоксиметилена по методике, описанной в [4].

В качестве наномодификаторов эпоксидных связующих использовали детонационные продукты УДАГ и УДА, производимые ОАО ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск) [12], а также ультрадисперсный порошок Al_2O_3 с \varnothing 80-100 нм, производства ПЛ УДМ СФУ (г. Красноярск).

Расчетное количество ПМТФБ или наномодификатора вводили в смолу в растворе растворителя или ускорителя, после чего проводили его ультразвуковое диспергирование на установке МУЗА-0,4/22 при акустической мощности 0,04 - 0,08 кВт на частоте 22 кГц.

УДАГ - это порошкообразный алмазоуглеродный композит с долей алмазной фазы 40%. Алмазные ядра окружены переходной углеродной оболочкой. Удельная поверхность образца 440 м²/г. Продукт УДА на 99%

состоит из алмазной фазы и получен в результате жидкофазного термоокисления УДАГ серно-азотными составами. Выделен в виде порошка из реакционных сред технологиями ультрафильтрации и глубокой очистки [8]. Удельная поверхность УДА составляет 230 м²/г.

Все порошки наномодификаторов являются полидисперсными, в них присутствует три уровня агрегации – 4-6 нм, 10-60 нм, 300 нм; доля алмазной фазы по отношению к общему углероду 45-55 %, плотность пикнометрическая УДА и УДАГ составляет 3,3 г/см³, порошки седиментационно устойчивы, скорость осаждения 0,6-0,9 мкм/мин;

В качестве отвердителя ЭД-22 использован отвердитель «Арамин» (производство ОАО НПО «Стеклопластик», п. Андреевка, Московская обл.). «Арамин» помимо -NH₂ функциональных групп содержит большое количество полярных сложноэфирных, карбоксильных и гидроксильных групп, что предопределяет эффективное межмолекулярное взаимодействие не только за счет химических, но и физических связей [13].

В качестве отвердителя ЭД-20 использовали изометилтетрагидро-фталевоый ангидрид (ИМТГФА) (ТУ 38.103149-85), совместно с ускорителем УП 606/2 (ТУ 6-020981735-96), взятых в соотношении к смоле 100:81:0,3 весовых частей.

Готовую смесь ЭД, ПМТФБ, наночастиц, ускорителя и отвердителя заливали во фторопластовые формы, позволяющие изготавливать образцы нанокомпозитов для испытаний физико-механических свойств по ГОСТ 1497-61, 2055-43 и ГОСТ 9454-78, которые отверждали в печи по известным режимам [14].

Для измерений ЛКР и температур стеклования были приготовлены цилиндрические образцы холодного отверждения диаметром 8 мм и высотой 15 мм. Условия холодного отверждения: температура 22 ± 2 °С, время полимеризации 7 сут. Теплота полимеризации рассчитывалась по кривым ДТА образца в процессе его динамического нагрева с линейной скоростью изменения температуры 10 °С/мин. (дериватограф Shimadzu).

Механические характеристики полученных нанокомпозитов исследовали на разрывной машине INSTRON 33600. Микрофотографии структуры материала и поверхности его разрушения получали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6700F при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ.

Фрактальные характеристики структуры материала, полимерной матрицы и поверхности разрушения определяли по электронным микрофотографиям с помощью оригинальной программы для ЭВМ FracDim по методике, изложенной в [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сначала для исследований нами были приготовлены образцы отвержденных композиций с гомополимерной матрицей в состав которых, помимо эпоксидной смолы и ПМТФБ, входил пластификатор «Лапрат» (1-2 %) и до 5 % отвердителя «Арамин» [3, 13].

Содержание микромодификаторов УДАГ и УДА составляло 0,2; 0,45; 0,75; и 1,5 % масс. Так как углеродные наноматериалы в вышеуказанных компонентах не растворяются, но при обработке ультразвуком образуют устойчивые коллоидные системы, то предварительно осуществляли ультразвуковое диспергирование нанопорошков УДАГ и УДА в порции отвердителя, которую затем вводили в материал [14].

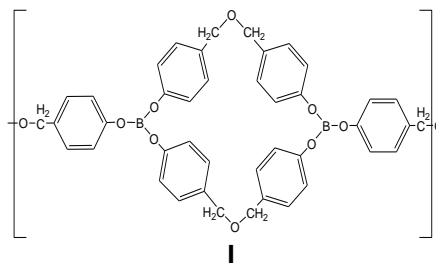
Часть I. Модификация ЭД-связующих ПМТФБ. Известно, что при отверждении эпоксидных смол аминными отвердителями в образующемся полимерном материале, помимо основной линейной или слаборазветвленной структуры, образуются блоки сетчатого строения [13]. Это объясняет более высокую термостойкость таких материалов. Формирование сетчатого полимера в этом случае идет только за счет реакционных центров эпоксидианового олигомера. Особенностью отверждения эпоксидных композиций является и одновременное протекание процессов химического и физического пространственного структурирования.

При введении же ПМТФБ в эпоксидную матрицу и их совместном отверждении формирование развитой трехмерной структуры блок сополимера осуществляется за счет нелинейного строения как мономерных звеньев, так и разветвленной олигомерной цепи борполимера (I).

Поэтому кинетическая жесткость и степень сшивки таких блоков на единицу цепи будет гораздо более высокой, чем гомоэпоксидного полимера, отвержденного аминами.

В тоже время присутствие ароматических циклов, увеличивает как внутрицепную, так и межцепную жесткость сетчатого полимера, что увеличивает масштаб кинетических еди-

ниц сегментального движения и приводит к росту диссипативных свойств матрицы. Это способствует повышению когезионной и адгезионной прочности получаемых из таких полимеров композиций [3, 5].



На окончательный механизм структурирования эпоксидных смол в присутствии ПМТФБ может оказывать влияние и наличие в полимерной матрице наноразмерных частиц, которые содержат на поверхности функциональные полярные группы аналогичные группам отвердителя «Арамин».

Такие данные можно получить, исследуя результаты термического анализа отверждаемых составов. Однако полученные нами результаты показывают, что при введении в гомоэпоксидную композицию продукта УДАГ существенных изменений теплоты полимеризации не наблюдается.

Часть II. Модификация ЭД-связующих наночастицами. Совсем иначе проявляет себя при отверждении материал, содержащий наноалмаз - УДА. Для образцов, полученных отверждением чистого ЭД-22 с наполнителем УДА с увеличением доли наполнителя до 1% масс., теплота полимеризации уменьшается на 25 % относительно исходной композиции.

Теплота полимеризации исходной композиции составляет 1,350 кДж/г, для композиции с концентрацией УДА 0,75 % $G = 1,110$ кДж/г, а при содержании УДА 1,5% $G = 0,998$ кДж/г.

Влияние нанодисперсной фазы углеродов на температуру стеклования гомоэпоксидной матрицы представлено на рисунке 1.

Однако при проведении термомеханического анализа образцов холодного отверждения было установлено, что введение нанодисперсной фазы не изменяет значений коэффициента линейного расширения полимера в диапазоне температур 70-200 °С.

Наличие двух этапов структурирования материала свидетельствует о влиянии нанодисперсных фаз на механизм полимеризации, причем при увеличении концентрации частиц наблюдается смещение температуры стеклования в сторону ее увеличения.

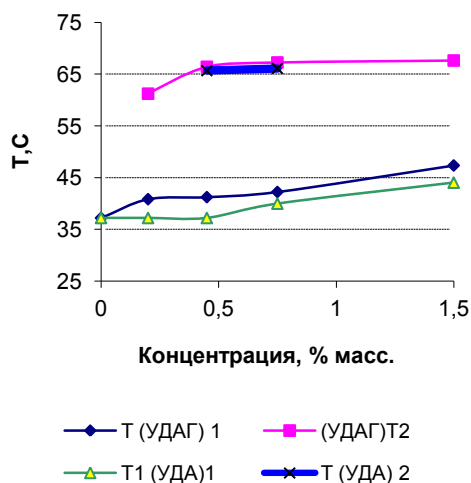


Рисунок 1 - Зависимость температуры стеклования гомозпоксидной матрицы от концентрации и вида наполнителя

Для оценки эффективности микромодификации смеси олигомеров ЭД-22 и ПМТФБ детонационными нанокремнеземом и нанокремнеземом проводили механические испытания композитов.

В таблице 1 представлены результаты испытаний образцов на растяжение, сжатие и ударную вязкость.

Таблица 1 - Физико-механические характеристики материалов

Образец	σ_p^+ , МПа	σ_p^- , МПа	A_p , кДж/м ²
ЭД+ПМТФБ	34±2	212±10	4,0±0,2
0,25 % УДА	46±3	281±15	5,0±0,1
1,25 % УДА	34±2	200±12	3,1±0,1
0,25 % УДАГ	40±3	260±12	2,7±0,1
1,25 % УДАГ	35±2	272±15	1,9±0,1

Известно, что при отверждении эпоксидной смолы формируется микрогетерогенная структура глобулярного типа, образование которой начинается уже в жидкой фазе на начальных стадиях отверждения и зависит от состава композиции и условий отверждения. Присутствие наноразмерной углеродной фазы модифицирует процесс формирования глобул, что приводит к дополнительному микроструктурированию, протекающему в две стадии.

Полимеризация гомозпоксидного олигомера протекает без фазового расслоения композиции. Вероятно, что микрогетероген-

ный характер холодного отверждения в данном случае обусловлен локализацией гелеобразования в области наночастиц, а функциональные группы поверхности наночастиц инициируют реакцию полимеризации.

Анализ результатов физико-механических испытаний материалов, полученных отверждением смеси ЭД-22 и ПМТФБ показывает, что введение ультрадисперсных частиц в малых концентрациях позволяет повысить ударную вязкость смешанной матрицы на 25–50 %, т.е. происходит увеличение демпфирующих характеристик материала. Подтверждается тот факт, что ультрадисперсные частицы способны эффективно сдерживать рост трещин, положительно влиять на процессы структурообразования в матрице, и, в то же время, не приводят к возникновению новых концентраторов напряжений [2, 6].

Однако положительный эффект упрочнения нам удалось получить не для всех микромодифицированных систем [3]. Так, наполнение гомозпоксидного связующего частицами оксида алюминия не привело к положительным эффектам, а в системе с УДАГ наблюдалось ухудшение характеристик при любых степенях наполнения. Подобное отклонение может быть объяснено влиянием повышенной агрегации частиц наполнителя, плохой совместимостью наполнителя с композицией определенного компонентного состава.

Если рассматривать поведение материалов при испытаниях на сжатие, то можно отметить, что для систем на основе композиции №1 с практически любым ультрадисперсным наполнителем наблюдается наличие усиливающего эффекта. Из систем на основе композиции №2 хорошо себя проявили только материалы с содержанием УДАГ. Главным механизмом усиления при сжатии здесь вероятно является образование непрерывного усиливающего пространственного каркаса из частиц наполнителя, связанных структурированными прослойками полимера, на разрушение которого требуются дополнительные затраты энергии.

При испытаниях на растяжение наибольший усиливающий эффект (>35%) наблюдался для систем №1 с микрочастицами Al₂O₃ и №1 с УДА. Для системы №2 с Al₂O₃ характерно существенное падение прочности при растяжении по сравнению с немодифицированной композицией и материалом, содержащим УДА и УДАГ.

Таким образом, экспериментальные исследования дали широкий разброс результатов, неоднозначность которых говорит о многообразии и сложности механизмов упрочнения КМ ультрадисперсными частицами.

В ходе проведения исследований было отмечено, что на уровень прочностных свойств влияет степень агрегатности частиц.

Крупные агрегаты частиц, образующиеся на стадии изготовления композиционного материала, являясь концентраторами напряжений, способны свести эффект модификации на ноль. Поэтому дальнейшая работа должна быть направлена на разработку методов снижения степени агрегации наполнителя в композиционном материале, повышение совместимости частиц с полимерными матрицами.

Часть III. Фрактально-кластерный подход при описании структуры и свойств нанокompозитов. В настоящее время структуру многих блок-полимеров, к которым относятся и отвержденные эпоксидные смолы, можно эффективно описывать с помощью кластерной модели аморфного тела (рис. 2) и методов фрактального анализа, которые хорошо дополняют друг друга [7, 11].



Рисунок 2 - Кластерная модель структуры блок-полимера: 1 - параллельные плотноупакованные сегменты, 2 - проходная цепь; 3 - свободные концы

Но если фрактальный анализ сам по себе дает только общие представления о структуре аморфных тел, то кластерная модель конкретизирует ее особенности в рамках принятых в физике полимеров понятий. Тогда «возмущение» полимерной матрицы при введении наночастиц наполнителя будет выражаться в увеличение фрактальной размерности композита D [10].

Следовательно, изменение величины D свидетельствует об изменении, как структурной организации полимера и его свойств, так и состояния наполнителя. В то же время, исходя из положений фрактальной геометрии, известно, что частицы дисперсного наполнителя формируют в полимерной матрице каркас, обладающий фрактальными (в об-

щем случае мультифрактальными) свойствами и характеризуемый собственной фрактальной размерностью D_f , структура полимерной матрицы может быть охарактеризована размерностью d_f для определенной экспериментально фрактальной размерности композита справедливо соотношение:

$$D_f + d_f = D \leq 3, \quad (1)$$

В кластерной модели аморфного тела структура рассматривается как набор областей локального порядка (кластеров), погруженных в слабо упакованную матрицу. Кластеры представляют собой наборы нескольких коллинеарных плотноупакованных сегментов разных макромолекул (аморфный аналог кристаллита с вытянутыми цепями), а их относительная доля во всей структуре $\varphi_{кл}$ является параметром ее порядка. Величины d_f и $\varphi_{кл}$ связаны следующим соотношением:

$$d_f = 3 - 5,98 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{\frac{\varphi_{кл}}{C_\infty S}}, \quad (2)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, являющееся показателем статистической гибкости полимерной цепи; S - площадь поперечного сечения макромолекулы, m^2 .

В силу того, что $D_f \sim C_\infty$, его увеличение означает изменение и статистической гибкости цепи. Кроме того, величина D_f характеризует распределение размеров микрополостей флуктуационного свободного объема, которое также изменяется при введении наполнителя.

Таким образом, исследуя изменение D нанокompозита, с помощью уравнений (1, 2) можно определить не только такой важный параметр его структуры как $\varphi_{кл}$, но и оценить изменение прочностных макросвойств полимерной матрицы, так как C_∞ пропорциональна фрактальной размерности наполнителя, а S может быть определена из независимого эксперимента или рассчитана для конкретного полимера методами компьютерной химии.

Часть IV. Структура и свойства нанокompозитов. На рис. 3 приведены микрофотографии полированной поверхности полученных нанокompозитов, содержащих 1 % об. различных наполнителей, где приведены и соответствующие величины фрактальной размерности.

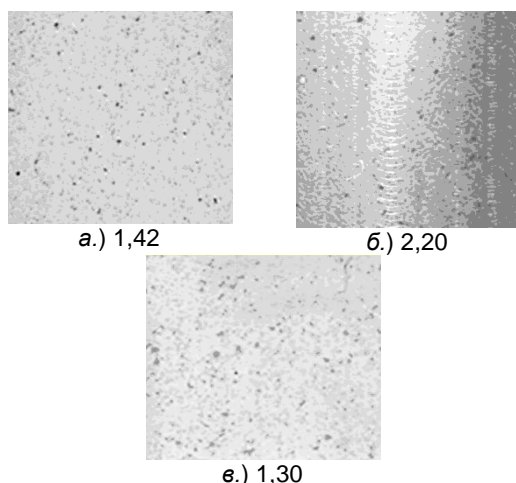


Рисунок 3 - Макроструктура ($1000\times$) полимерного нанокompозита на основе смолы ЭД-20, наполненного частицами УДА (а), УДАГ (б) и Al_2O_3 (в) при $\varphi_n=1\%$

Как следует из рис. 3, у всех исследованных образцов наблюдается образование фрактальной макроструктуры с наличием в ней определенной доли кластеров наполнителя, причем максимальному значению D отвечает нанокompозит на основе ЭД-20 и порошка УДАГ.

Особенность применения основных положений фрактально-кластерной теории для исследуемых объектов, заключается в том, что до настоящего времени они применялись для композитов, содержащих 3-25 % наполнителя. Применительно же к исследованным нами степеням наполнения 1-1,5 % говорить об образовании каркаса частиц наполнителя нельзя: во-первых, потому, что сами частицы наноразмерны; и, во-вторых, распределение частиц по элементу объема композита минимально, так, что расстояние между ними в сотни раз превышает их эквивалентный диаметр. К таким материалам должен применяться принцип мультипликативности, когда наполненная матрица рассматривается как однородная гомогенная среда.

Для проверки этого предположения нами были исследованы зависимости фрактальной размерности всех нанокompозитов от степени их наполнения (рис. 4).

Анализ влияния степени наполнения смолы ЭД-20 частицами УДА, УДАГ и Al_2O_3 на фрактальную размерность D нанокompозитов показывает, что с увеличением φ_n для всех систем наблюдается рост D , причем закон изменения D для всех материалов различен. Особенно динамично возрастает фрактальная размерность при изменении состава

материала ЭД-20+УДАГ. Прежде всего это объясняется высоким значением удельной поверхности частиц ($380\text{ м}^2/\text{г}$), что приводит к повышенной склонности к агрегированию, а значит к большему «возмущению» структуры, по сравнению с введением в ЭД-20 частиц УДА и Al_2O_3 .

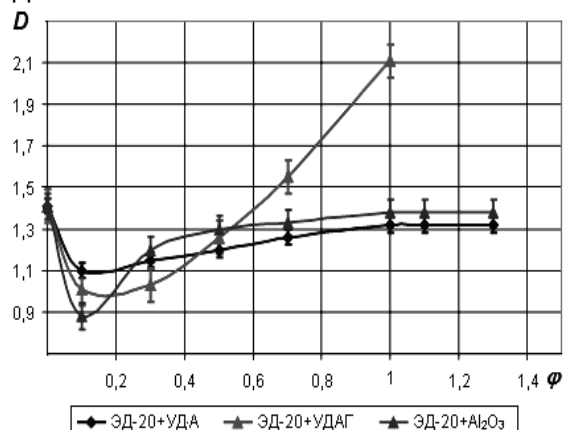


Рисунок 4 - Зависимость фрактальной размерности нанокompозита D от степени наполнения φ_n полимера

Важно отметить, что для всех систем при φ_n меньше 0,5 % фрактальная размерность наполненных полимеров меньше фрактальной размерности чистого полимера, что может свидетельствовать об улучшении морфологии полимерной матрицы (например, «залечивание» дефектных зон) при ее наполнении наночастицами.

Из литературы известно, что, по крайней мере углеродные наночастицы, улучшая морфологию полимерной матрицы, изменяют структуру и границы раздела фаз, образующихся композитов [6]. На границе раздела образуется высокоориентированный слой полимера (сферолиты), что повышает остаточную прочность материала, связанную с его трещиностойкостью, прочностью при межслоевом сдвиге и сжатии в трансверсальном направлении.

Действительно, как показало исследование поверхности вязкого разрушения нанокompозитов на основе ЭД-20 и порошков УДА, УДАГ (рис. 5), образующаяся структура характеризуется как наличием областей (кластеров) более структурированного полимера вблизи наночастицы, так и образованием специфической структуры разрушения, морфология и характеристики которой сложным образом связаны с матрицей и наполнителем.

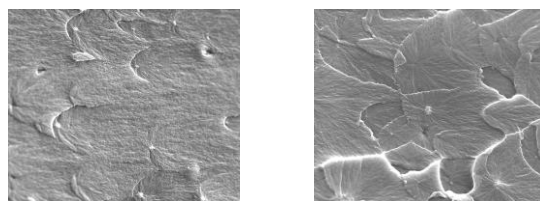


Рисунок 5 - Микроструктура поверхности разрушения нанокompозита на основе смолы ЭД-20, наполненного частицами УДА (а) и УДАГ (б) при $\varphi_n=1\%$

С одной стороны (рис. 5), растущие трещины как бы огибают области, в которых находятся углеродные наночастицы, с другой - наполнитель, являясь концентратором напряжений, провоцирует развитие новых очагов разрушения вблизи границ кластеров-сферолитов и основного, аморфного материала.

Таким образом, полимерный нанокompозит, по крайней мере, образующийся в системе ЭД-20+УДА, УДАГ или Al_2O_3 действительно можно рассматривать как некий однородный материал с особыми свойствами, не проецируя их отдельно на полимерную матрицу, наполнитель или их структуры. Тогда основные физико-механические свойства материала должны хорошо коррелировать с величиной его фрактальной размерности.

Нами были получены такие зависимости ударной вязкости, тангенса угла механических потерь, динамического модуля упругости нанокompозитов от их фрактальной размерности D , которые приведены на рис. 6-8.

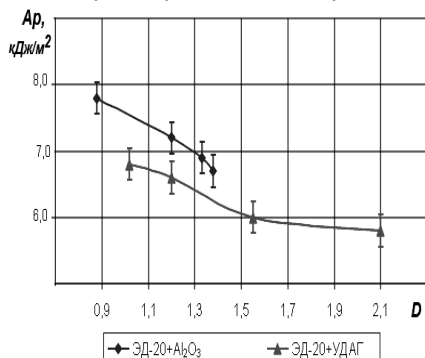


Рис. 6 Зависимость ударной вязкости A_p от фрактальной размерности D нанокompозита

Рис. 6 показывает, что не зависимо от природы наполнителя с ростом фрактальной размерности композита наблюдается закономерное падение ударной вязкости. Для системы ЭД-20+УДАГ, падение A_p можно объяснить увеличением доли «возмущенной» структуры полимера и числа его кластеров,

которые с ростом D при ударных нагрузках будут являться концентраторами напряжений. Для системы ЭД-20+ Al_2O_3 большую роль будет играть анизотропная форма самих частиц наполнителя и их расположение относительно роста трещин.

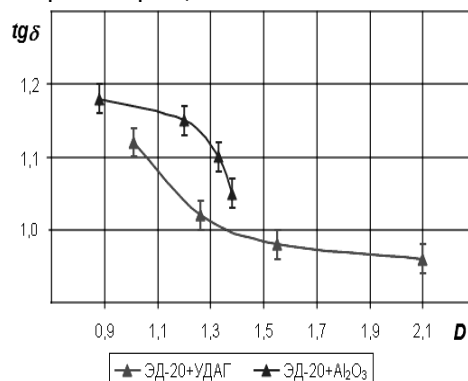


Рисунок 7 - Зависимость тангенса угла механических потерь $tg\delta$ от фрактальной размерности D нанокompозита

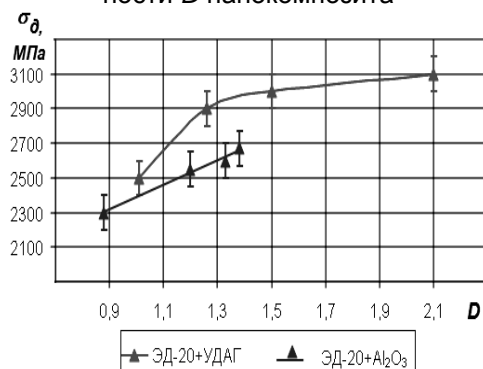


Рисунок 8 - Зависимость динамического модуля упругости σ_d от фрактальной размерности D нанокompозита

Тангенс угла механических потерь нанокompозита также закономерно уменьшается с ростом его фрактальной размерности. Величина $tg\delta$ характеризует диссипативные свойства материала, чем меньше ее значение, тем меньшей склонностью к деформации обладает наполненный полимер. Из рис. 7 видно, что с повышением степени наполнения и ростом D происходит, увеличение густоты сетки, что приводит к затруднению молекулярной подвижности и вызывает падение $tg\delta$.

Рост динамического модуля упругости нанокompозитов систем ЭД-20+УДАГ и ЭД-20+ Al_2O_3 объясняется тем (рис. 8), что с ростом доли наполнителя и увеличением фрактальной размерности растет доля «возмущенной» структуры полимера уменьшающей гибкость его статистической цепи, и снижающей его молекулярную подвижность.

Вместе с тем, проведенный нами сравнительный анализ прочности при сжатии ненаполненной ЭД-20 и нанокомпозитов с УДА, УДАГ и Al_2O_3 показывает, что для наполненного полимера с ростом D прочность при сжатии возрастает. С другой стороны, фрактальная размерность ненаполненной смолы ЭД-20 больше чем D системы ЭД-20+УДА и ЭД-20+ Al_2O_3 , но при этом ее прочность при сжатии меньше.

То есть, опять подтверждается, что при наполнении исследованными наночастицами терморезактивной матрицы ЭД-20 в количестве до 1 % об. происходит улучшение ее морфологии и комплекса физико-механических свойств.

ВЫВОДЫ

1. Свойства эпоксидиановых связующих ЭД-20, ЭД-22 могут быть улучшены путем их модификации (смешения) с полиметилена-трифенилборатом и модификации наночастицами различной природы (УДА, УДАГ, Al_2O_3).
2. Для описания структуры и свойств полимерных нанокомпозитов предложено использовать принципы фрактальной геометрии и кластерную модель аморфного тела.
3. Для систем ЭД-20+УДА, ЭД-20+УДАГ, ЭД-20+ Al_2O_3 определены фрактальные размерности нанокомпозитов для степени объемного наполнения φ_n до 1,3 %.
4. Установлена корреляция фрактальной размерности нанокомпозита с его физико-механическими свойствами: ударной вязкостью, тангенсом угла механических потерь и динамическим модулем упругости полученных нанокомпозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Concise Encyclopedia of Composite Materials. / Ed. by A. Kelly. -Elsevier Science, 1994.
2. Юдин В.Е., Лексовский А.М. и др. Влияние диссипативных свойств связующего на процесс разрушения углепластиков // Механика композитных материалов. – 1986. № 6. С. 1021.
3. Полукеева Л.Г., Ананьева Е.С., Хвостов С.А., Ларионова И.С., Шацкая Т.Е., Ишков А.В. Модификация смеси эпоксидианового свя-

- зующего и полиметилена-трифенилбората детонационными нанополлимерами и наноалмазами. // Ползуновский вестник. -2008. -№3. - С. 147-154.
4. Ленский М.А., Белоусов А.М., Ананьева Е.С., Ишков А.В. Синтез и исследование термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы. // Вестник ТГУ. Бюлл. опер. науч. инф. № 65. Март, 2006. С.62.
 5. Ананьева Е.С., Михальцова О.М., Ленский М.А., Белоусов А.М. Исследование физико-механических свойств связующего на основе термостойких борсодержащих олигомеров // Тез. VII Всеросс.н.-п. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке».- Томск: Изд-во ТПУ, 2006. С.88.
 6. Гуняев, Г.М. Технология и эффективность модифицирования углепластиков углеродными наночастицами. // Конструкции из композиционных материалов. -2004. -№4. -С. 77 - 79.
 7. Ролдугин, В. И. Фрактальные структуры в материаловедении. // Материаловедение. -2005. -№4. -С. 22 - 29.
 8. Федер Е. Фракталы. -М: Мир, 1991.
 9. Путилов А.В. Наноматериалы и нанотехнологии – прорыв в будущее. Сб. «Инженерно – химическая наука для передовых технологий». М.: Наука, 2002.
 10. Жоаким К., Плеввер Л. Нанонауки. Невидимая революция. -М.: КоЛибри, 2009.
 11. Новиков, В.У., Козлов Г.В. Полифрактальность структуры наполненных полимеров. // Пластические массы. -2004. -№4. -С. 27 - 38.
 12. Патент РФ № 2041165 от 12.02.93.
 13. Натрусов В.И., Смирнов Ю.Н., Шацкая Т.Е. и др. Аспекты формирования прочностных свойств клеевых соединений на основе эпоксидных связующих полимеризационного типа. ЖПХ, 2003 т. 76 вып. 12.
 14. Тагер А.Г. Физико-химия полимеров. М.:Химия, 1968.
 15. Ишков А.В., Барсуков А.А. Система исследования композиционных материалов по их растровым изображениям. // Вестник ТГУ. Бюлл. опер. научн. инф. -2006. -№ 65. -С. 19-25.
 16. Козлов, Г. В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов. // Механика композитных материалов и конструкций. -1996. -Т.2. -№ 3-4. -С.144 - 157.
 17. Новиков В. У., Козлов Г.В. Фрактальная механика наполненных полимеров. // Пластические массы. -2005. -№2. -С. 21 - 28.