

УДК 678

*Л.В. Чурсова<sup>1</sup>, А.Н. Бабин<sup>1</sup>, Н.Н. Панина<sup>1</sup>, А.И. Ткачук<sup>1</sup>, И.В. Терехов<sup>1</sup>***ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ  
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ  
ДЛЯ ПКМ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-4-4

*Исследованы технологические и физико-механические свойства эпоксидных связующих для конструкционных ПКМ с использованием ароматических отвердителей 4,4'-метилена-бис-(2,6-диизопропиланилина), 4,4'-метилена-бис-(2-изопропил-6-метиланилина), бис-(4-амино-2-хлор-3,5-диэтилфенил)метана, а также 4,4'-диаминодифенилсульфона. Исследован гранулометрический состав образцов отвердителя 4,4'-диаминодифенилсульфона и его влияние на процесс совмещения с эпоксидными смолами.*

*Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения», 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].*

**Ключевые слова:** ароматические амины, эпоксидные смолы, композиционные материалы, теплостойкость, связующие.

*Technological and mechanical properties of epoxy binders suitable for producing structural composite materials based on such aromatic curing agents as 4,4'-methylene-bis-(2,6-diisopropylaniline), 4,4'-methylene-bis-(2-isopropyl-6-methylaniline), bis-(4-amino-2-chloro-3,5-diethylphenyl) methane and 4,4'-diaminodiphenylsulfone are studied. Particle size distribution of the samples of 4,4'-diaminodiphenylsulfone curing agent and its impact on the process of dissolution in epoxy resins are studied as well.*

*Work is executed within implementation of the complex scientific directions 13.1. «Binding for polymeric and composite materials of structural and special purposes », 13.2. «Structural PCM» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].*

**Keywords:** aromatic amines, epoxy resins, composite materials, heat resistance, binders.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Более чем восьмидесятилетний опыт производства и потребления эпоксидных олигомеров сделал их незаменимыми материалами для использования в качестве основы лакокрасочных покрытий, пластических масс, клеев, связующих и полимерных композиционных материалов (ПКМ) на их основе. Благодаря высоким эксплуатационным свойствам образующихся материалов, ввиду уникального диапазона физических, механических, химических, электрических и адгезионных свойств, а также возможности широкого варьирования этих свойств путем использования различных видов модификаторов, эпоксидные связующие нашли широкое применение при создании продукции аэрокосмической отрасли [1–7].

Одним из самых ценных свойств эпоксидных олигомеров является их способность быстро переходить из жидкого (или термопластичного) состояния в твердое при

различных температурах с формированием трехмерной сшитой структуры. Это превращение происходит без образования побочных продуктов и осуществляется путем добавления химически активного соединения-отвердителя. Ранее в СССР промышленностью и опытными заводами институтов выпускалось около 300 соединений, которые использовали в качестве отвердителей для получения материалов на основе эпоксидов – от высокопрочных до резиноподобных – для самых разных областей применения. В настоящее время в России ассортимент выпускаемых отвердителей уменьшился в десятки раз и современный отечественный сырьевой рынок достаточно ограничен, но на нем, тем не менее, представлены основные классы отвердителей, традиционно используемых для отверждения эпоксидных систем [8, 9].

### Материалы для исследования

Среди потенциальных отвердителей перспективными и наиболее востребованными, как показывает анализ патентных данных и научных публикаций, являются отвердители аминного типа. Применение большого разнообразия существующих аминных отвердителей и их производных дает возможность регулировать скорость отверждения эпоксидных олигомеров, их вязкость, а также прочность и теплостойкость получаемых материалов. Оптимальное соотношение «отвердитель/смола» варьируется от очень маленького количества используемого отвердителя (например, 4–10 частей отвердителя на 100 частей эпоксидного олигомера) до очень большого – например, 75–100 частей отвердителя на 100 частей эпоксидного олигомера [10, 11].

Наиболее распространенными являются отвердители на основе алифатических ди- и полиаминов. Огромный ассортимент отвердителей указанной группы представлен на сырьевом рынке – эти материалы обладают высокой активностью и способностью отверждать эпоксидные смолы при низкой температуре. В свою очередь ароматические диамины обладают меньшей основностью, чем алифатические амины, и за счет этого, а также за счет стерических затруднений, вызванных присутствием ароматического кольца, они медленнее отверждают эпоксидные смолы. Причиной такой низкой основности ароматических аминов является стабилизация аминогруппы путем делокализации неподеленной электронной пары у атома азота в сопряженной системе ароматического кольца. Вследствие уменьшения нуклеофильности такие аминогруппы медленно отверждают эпоксидные смолы при комнатной температуре и относятся к отвердителям «горячего отверждения». Так, при комнатной температуре отверждение практически останавливается на реакции с первичными аминами, поэтому, как правило, отверждение ароматическими аминами требует двухступенчатого отверждения: на первом этапе нагрев осуществляют при довольно низкой температуре (~80°C) для уменьшения количества выделяемого тепла при экзотермической реакции, а на втором этапе нагревание проводят при более высоких температурах – от 150 до 170°C – для полного отверждения.

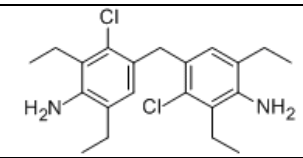
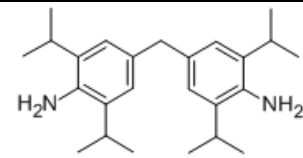
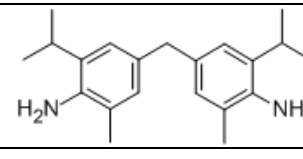
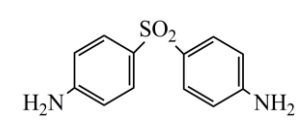
Отвердители этого химического класса позволяют получать композиции с большей технологической жизнеспособностью, а также конструкционные материалы на их основе с повышенными теплостойкостью, физико-механическими свойствами и химической стойкостью. Особенно перспективно использование ароматических аминов при получении эпоксидных связующих для конструкционных ПКМ на основе волокнистых наполнителей – стекло-, угле- и органопластиков.

В связи с этим для исследования технологических, теплостойких и физико-механических свойств эпоксиаминных связующих с использованием ароматических отвердителей для создания конструкционных ПКМ были выбраны ароматические амины, производимые швейцарской фирмой Lonzacure™: M-DIPA (4,4'-метилден-бис-

(2,6-диизопропиланилин), М-МРА (4,4'-метилден-бис-(2-изопропил-6-метиланилин), М-СДЕА (бис-(4-амино-2-хлор-3,5-диэтилфенил)метан) [12], а также ДАДФС (4,4'-диаминодифенилсульфон) от различных производителей: американской фирмы Huntsman (Aradur 9664-1), китайской компании Richest Group Limited и РФ (опытный образец) [13–15]. Использование этих ароматических аминов (табл. 1) в качестве отвердителей (согласно литературным и патентным данным) обеспечивает улучшенные термомеханические характеристики отвержденных эпоксидных композиций, устойчивость к поглощению влаги, ударопрочность и превосходную механическую и химическую стойкость [16–29].

Таблица 1

**Характеристики образцов ароматических аминов, используемых в качестве отвердителей**

Фирма-производитель	Отвердитель	Внешний вид	Температура плавления, °С	Структурная формула
Lonzacure™ (Швейцария)	М-СДЕА (бис-(4-амино-2-хлор-3,5-диэтилфенил)метан)	Твердый порошок белого цвета	88	
	М-DIPA (4,4'-метилден-бис-(2,6-диизопропиланилин))	Твердый расплав коричневого цвета	61	
	М-МРА (4,4'-метилден-бис-(2-изопропил-6-метиланилин))	Твердый расплав темно-коричневого цвета	72	
Huntsman (США)	Aradur 9664-1	Кристаллический порошок белого цвета	181	
Richest Group Limited (Китай)	ДАДФС		180	
Производство РФ	ДАДФС (опытный образец)		175	

**Методы исследования**

Термические исследования проводили на приборе фирмы Netzsch марки 201-F1. Определение вязкости осуществляли на вискозиметре «Брукфильда» LV DV-II+ (по ГОСТ 25271–93). Температуру стеклования определяли на приборе динамического механического анализа Netzsch DMA 242 (по ASTM E 1640-94). Определение времени гелеобразования осуществляли на гель-таймере фирмы GELNORM® в соответствии со стандартами DIN 16 945 и DIN 16 916. Физико-механические исследования при статическом изгибе осуществляли в соответствии с ГОСТ 4648–71 на испытательной машине TIRAtest 2200. Микроструктурный анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3XMU в режиме вторичных электронов по методике, представленной в работе [30]. Количественная обработка полученных микроструктур проведена с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScore Color (разработчик – ООО «Системы для микроскопии и анализа»).

**Методы синтеза экспериментальных композиций связующих на основе ароматических аминов**

Для оценки возможности использования выбранных образцов ароматических аминов в качестве отвердителей, авторами изготовлены экспериментальные образцы

эпоксидных связующих на основе эпоксидной диановой смолы марки DER330 (образцы экспериментальных связующих 1–4, табл. 2).

*Приготовление экспериментальной композиции связующего 1*

В стеклянную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали 100 г смолы DER330 и постепенно повышали температуру до 90°C, после чего небольшими порциями при интенсивном перемешивании (500 об/мин) в колбу добавляли 50,7 г отвердителя M-CDEA и выдерживали при температуре 90–100°C в течение 40–50 мин с целью полного совмещения компонентов.

*Приготовление экспериментальной композиции связующего 2*

В стеклянную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали 100 г смолы DER330 и постепенно повышали температуру до 80°C, после чего небольшими порциями при интенсивном перемешивании (500 об/мин) в колбу добавляли 41,4 г отвердителя M-DIPA и выдерживали при температуре 80–90°C в течение 40–50 мин с целью полного совмещения компонентов.

*Приготовление экспериментальной композиции связующего 3*

В стеклянную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали 100 г смолы DER330 и постепенно повышали температуру до 90°C, после чего небольшими порциями при интенсивном перемешивании (500 об/мин) в колбу добавляли 49,0 г отвердителя M-MIPA и выдерживали при температуре 90–100°C в течение 40–50 мин с целью полного совмещения компонентов.

*Приготовление экспериментальной композиции связующего 4*

В стеклянную колбу, снабженную магнитной мешалкой, загружали 100 г смолы DER330 и постепенно повышали температуру до 110°C, после чего небольшими порциями при интенсивном перемешивании (500 об/мин) в колбу добавляли 32,0 г отвердителя ДАДФС (опытный образец производства РФ) и выдерживали при температуре 105–110°C в течение 35 мин с целью полного совмещения компонентов.

Таблица 2

**Состав и свойства экспериментальных образцов эпоксидных связующих на основе ароматических аминов**

Условный номер образца	Состав композиции, %	Вязкость, Па·с, (при температуре)	Время гелеобразования при 145°C, мин	Технологическая жизнеспособность при 25°C, сут	Температура стеклования, °C	Предел прочности при статическом изгибе, МПа, при температуре (средние значения)		
						20°C	120°C	Сохранение свойств, %
1	66,4 – DER330+ 33,6 – M-CDEA	71,0 (25°C) 1,4 (50°C) 0,2 (70°C)	162	50	158	82	74	90
2	67,1 – DER330+ 32,9 – M-DIPA	27,0 (25°C) 0,7 (50°C) 0,2 (70°C)	98	22	168	84	80	95
3	67,1 – DER330+ 32,9 – M-MIPA	52,0 (25°C) 0,9 (55°C) 0,2 (70°C)	73	15	180	92	86	93
4	68,0 – DER330+ 32,0 – ДАДФС	30,0 (50°C) 1,8 (70°C)	80	15	170	122	94	77

### Результаты и обсуждение

Ароматические амины, как правило, – твердые вещества. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК: интервал температур 0–300°C, скорость нагрева 10°C/мин, атмосфера – воздух) изучаемых образцов отвердителей показали, что полученные температуры плавления соответствуют данным, заявленным производителями, что свидетельствует о соответствии свойств поставляемых материалов их паспортным данным (табл. 1).

Для оценки характеристик отвердителей ароматических аминов марок M-DIPA, M-MIPA, M-CDEA и ДАДФС проведено исследование кинетических параметров процесса отверждения экспериментальных образцов связующих на основе эпоксидной смолы марки DER330 (табл. 3; образцы 1–4) методом ДСК.

Таблица 3

#### Реакционная активность экспериментальных образцов связующих на основе ароматических отвердителей, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Условный номер образца (см. табл. 2)	Нормированный тепловой эффект реакции отверждения $\Delta H$ , Дж/г	Температурный интервал пика ДСК, °C		
		$T_n$	$T_m$	$T_k$
1	~290,9	105	265,4	~350
2	312,7	110	238,6	330
3	327,6	135	228,4	320
4	412,5	80	215,6	290

Процесс структурирования эпоксидных полимеров в ходе отверждения сопровождается образованием трехмерной сетки и, вследствие этого, наблюдается их переход в нетекучее и неплавкое состояние – твердый, стеклообразный материал. Формирование трехмерной структуры при отверждении эпоксидов достаточно сложный многостадийный процесс, который, как правило, сопровождается экзотермическими эффектами. Регистрацию тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов, химических реакций, а также определение кинетических параметров процесса отверждения осуществляют с использованием метода ДСК. При проведении ДСК исследований применяли методику, основанную на измерении скорости теплового потока (производной теплоты по времени), поступающего к образцу, находящемуся в атмосфере азота в динамическом режиме изменения температуры.

Сравнение кинетических параметров отверждения (рис. 1, табл. 3) экспериментальных образцов связующего с различными отвердителями, определенных методом ДСК, демонстрирует значительную разницу в значениях температур начала химической реакции (от 80°C – для отвердителя ДАДФС, до 135°C – для отвердителя M-CDEA) и температур максимальной скорости отверждения (от 215°C – для отвердителя ДАДФС, до 265°C – для отвердителя M-CDEA), что позволяет сделать заключение о достаточно низкой реакционной активности отвердителя M-CDEA и более высокой ДАДФС.

Сопоставление и обобщение значений характеристик вязкости полимерных систем в широком диапазоне температур имеет важнейшее значение для понимания кинетических закономерностей процесса отверждения и топологических особенностей образующихся сетчатых структур [31–33].

С целью изучения реологических характеристик экспериментальных образцов связующего с различными ариламинами и оценки их технологических свойств получена зависимость вязкости расплавов образцов от температуры при динамическом нагревании со скоростью 2°C/мин (рис. 2).

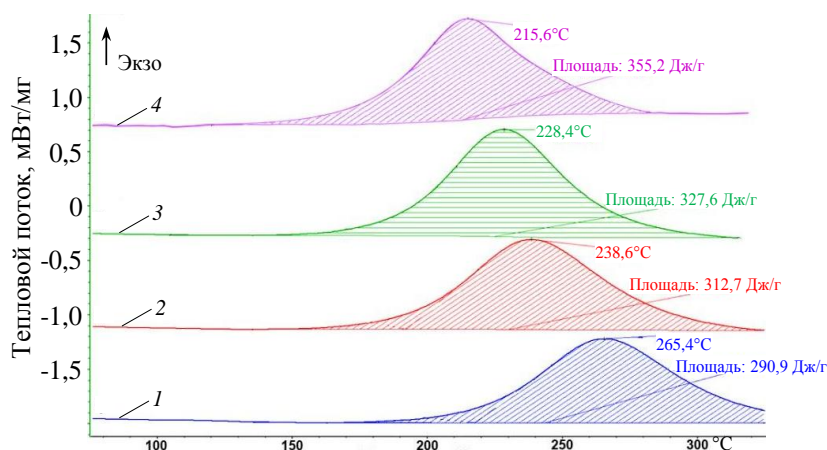


Рис. 1. Диаграмма ДСК отверждения при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере азота экспериментальных образцов связующих на основе эпоксидной диановой смолы марки DER330 и отвердителей марок М-СДЕА (1), М-DIPA (2), М-MIPA (3) и ДАДФС (4)

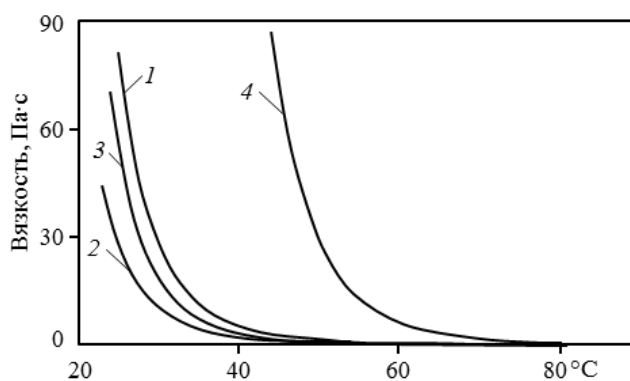


Рис. 2. Зависимость кажущейся вязкости связующих при динамическом нагревании со скоростью  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  экспериментальных образцов на основе эпоксидной диановой смолы марки DER330 и отвердителей марок М-СДЕА (1), М-DIPA (2), М-MIPA (3) и ДАДФС (4)

Вязкость экспериментальных образцов связующих на основе метилен-бис-анилинов (образцы 1–3 – см. табл. 2) при комнатной температуре составляет 27–71 Па·с, но при нагревании до температуры  $>50^{\circ}\text{C}$  она снижается и ее значение соответствует показателю  $\sim 1$  Па·с. При дальнейшем нагревании вязкость продолжает снижаться и при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  составляет 0,1–0,2 Па·с (рис. 2), что делает эти экспериментальные образцы перспективными связующими для вакуумной инфузионной технологии переработки при изготовлении ПКМ [5].

Вязкость экспериментального образца связующего на основе 4,4'-диаминодифенилсульфона (образец 4 – см. табл. 2) при комнатной температуре достаточно высокая, но при нагревании до температуры  $63^{\circ}\text{C}$  она снижается до значения 5 Па·с. Связующее с таким реологическим поведением является весьма перспективным для получения ПКМ по безавтоклавной препрегово-вакуумной технологии, так как должно обеспечивать необходимую высокую вязкость связующего в препреге на стадии сборки технологического пакета и обладает способностью снижать ее на технологической стадии монолитизации сборки в процессе формования до показателя не ниже 5 Па·с [5].

Проведена также оценка еще одного важного технологического параметра, используемого для характеристики полимерного связующего во время его переработки в ПКМ, – время гелеобразования. Время гелеобразования (желатинизации) – это параметр, который определяет стадию перехода термореактивного связующего из жидкого состояния в студнеобразное (желеобразное) в результате возникновения в объеме жидкости пространственной структурной сетки. Он характеризуется временным показателем при определенной температуре. Процесс гелеобразования эпоксидной системы определяется скоростью формирования пространственной сетки.

Непрерывная трехмерная в объеме структура эпоксидного полимера начинает формироваться согласно «теории упаковок» при содержании 25–34% (объемн.) данной фазы для кубической упаковки и заканчивается при 65% (объемн.). При этом система перестает течь, т. е. достигается точка гелеобразования, однако процесс отверждения на этом не заканчивается и формирование полностью отвержденной системы продолжается еще достаточно длительное время – практически до содержания трехмерной сшитой структуры (фазы), равной 90–98% (объемн.) [31, 32].

Время гелеобразования экспериментального образца связующего на основе отвердителя M-CDEA при температуре 145°C составляет 162 мин (образец 1 – см. табл. 2), что на 64 мин превосходит этот показатель для композиции на основе отвердителя M-DIPA (образец 2 – см. табл. 2), на 82 мин – для композиции на основе отвердителя ДАДФС (образец 4 – см. табл. 2) и на 89 мин – для композиции на основе отвердителя M-MIPA (образец 3 – см. табл. 2). Полученные результаты также показывают, что наименьшей реакционной способностью обладает отвердитель марки M-CDEA, что подтверждается полученными результатами значений жизнеспособности исследуемых композиций связующих при комнатной температуре: 50 сут – для отвердителя M-CDEA; 22 сут – для M-DIPA; 15 сут – для M-MIPA и ДАДФС.

Эпоксидные связующие на основе ароматических аминов могут обеспечить создание конструкционных ПКМ с работоспособностью при температурах 100–120°C. Создаваемые материалы на основе эпоксидной матрицы при повышенной рабочей температуре не должны деструктурировать и должны поддерживать требуемый уровень механических свойств в течение всего времени эксплуатации изделия. Для оценки поведения изделия из ПКМ при повышенных температурах нужно располагать сведениями о его температуре стеклования, которая зависит от температуры стеклования используемой полимерной матрицы и является верхней границей теплостойкости ПКМ, вблизи которой происходит размягчение материала и наблюдается резкое снижение его механических свойств и которая также определяет наивысшую температуру эксплуатации ПКМ. Используемый для определения температуры стеклования динамический механический анализ (ДМА) предусматривает регистрацию отклика полимера на внешнее периодическое воздействие при одновременном изменении температуры. Температура стеклования в зависимости от используемого нормативного документа (ASTM, ISO и др.) определяется как экстраполированное начало падения динамического модуля упругости [34], соответствует точке перегиба модуля потерь, максимума тангенса потерь и т. д.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наибольшую температуру стеклования имеет образец на основе отвердителя фирмы Lonzacure марки M-MIPA (образец 3 – см. табл. 2), которая составляет 180°C, а наименьшую 158°C – образец этой же фирмы с отвердителем марки M-CDEA (образец 1 – см. табл. 2). По результатам проведенных исследований по определению теплостойкости отвержденной полимерной матрицы на основе ароматических аминов можно полагать, что исследуемые об-

разцы отвердителей (марки M-DIPA, M-MIPA, M-CDEA и ДАДФС) являются перспективными материалами для создания термостойких ПКМ с рабочей температурой до 120°C.

Оценка физико-механических свойств отвержденных экспериментальных образцов связующих показала, что композиции на основе ДАДФС (образец 4 – см. табл. 2) обладают значительно большими значениями физико-механических характеристик (прочность при статическом изгибе 122 МПа), чем композиции связующих (образцы 1–3, см. табл. 2) на основе метилен-бис-анилинов (прочность при статическом изгибе 82–92 МПа). Исследуемые образцы демонстрируют сохранение прочностных характеристик при повышенной температуре 120°C на уровне 77–95%, что делает их теоретически пригодными для создания конструкционных ПКМ с рабочей температурой до 120°C. Окончательно подтвердить эту возможность можно только после полного комплекса испытаний изготовленных ПКМ на основе исследуемых экспериментальных композиций эпоксиаминных связующих.

*Определение гранулометрического состава образцов отвердителя  
4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДСФ)*

Исследуемые образцы ароматического аминного отвердителя марки Aradur 9664-1 (производитель – американская фирма Huntsman), ДАДФС (производитель – китайская компания Richest Group Limited) и опытный образец ДАДФС (производства РФ) представляют собой кристаллические вещества, имеют достаточно высокую температуру плавления (175–181°C) и неудовлетворительную совместимость с эпоксидными олигомерами [35], которая в значительной степени зависит от гранулометрического состава порошка используемого отвердителя [36]. Гранулометрический состав показывает распределение частиц по размерам, частоту их встречи и зависит от метода получения и режимов изготовления порошка. Методом электронно-микроскопического анализа установлено, что образец порошка отвердителя марки 9664-1 компании Huntsman содержит частицы размером от 10 до 180 мкм (рис. 3 и 4; табл. 4). По классификации дисперсности порошки с частицами такого размера (10–180 мкм) относятся к категории «ультрадисперсные». Количественная обработка полученных структур показала, что из 319 частиц порошка отвердителя марки 9664-1: 44% частиц соответствуют размерам до 10 мкм, а 6% – размерам от 10 до 50 мкм, остальные 50% соответствуют размерам от 50 до 180 мкм.

Образец порошка отвердителя ДАДФС китайской компании Richest Group Limited содержит частицы размером от <10 мкм до 1 мм (рис. 5 и 6; табл. 4). По классификации дисперсности порошки с частицами такого размера (диаметр >0,04 мм) относятся к категории «крупнодисперсные». Количественная обработка полученных структур показала, что из 247 частиц порошка отвердителя ДАДФС: 48% частиц соответствуют размерам до 10 мкм, 10% – размерам от 10 до 50 мкм, остальные 52% соответствуют размерам от 0,3 до 1 мм.

Опытный образец порошка отвердителя ДАДФС (производства РФ) содержит частицы размером от <10 мкм до 0,5 мм (рис. 7 и 8; табл. 4). По классификации дисперсности он также относится к категории «крупнодисперсные». Количественная обработка полученных структур показала, что из 443 частиц порошка отвердителя ДАДФС: 45% частиц соответствуют размерам до 10 мкм, 52% – размерам от 0,1 до 0,3 мкм, остальные 3% соответствуют размерам от 0,3 до 0,5 мм.

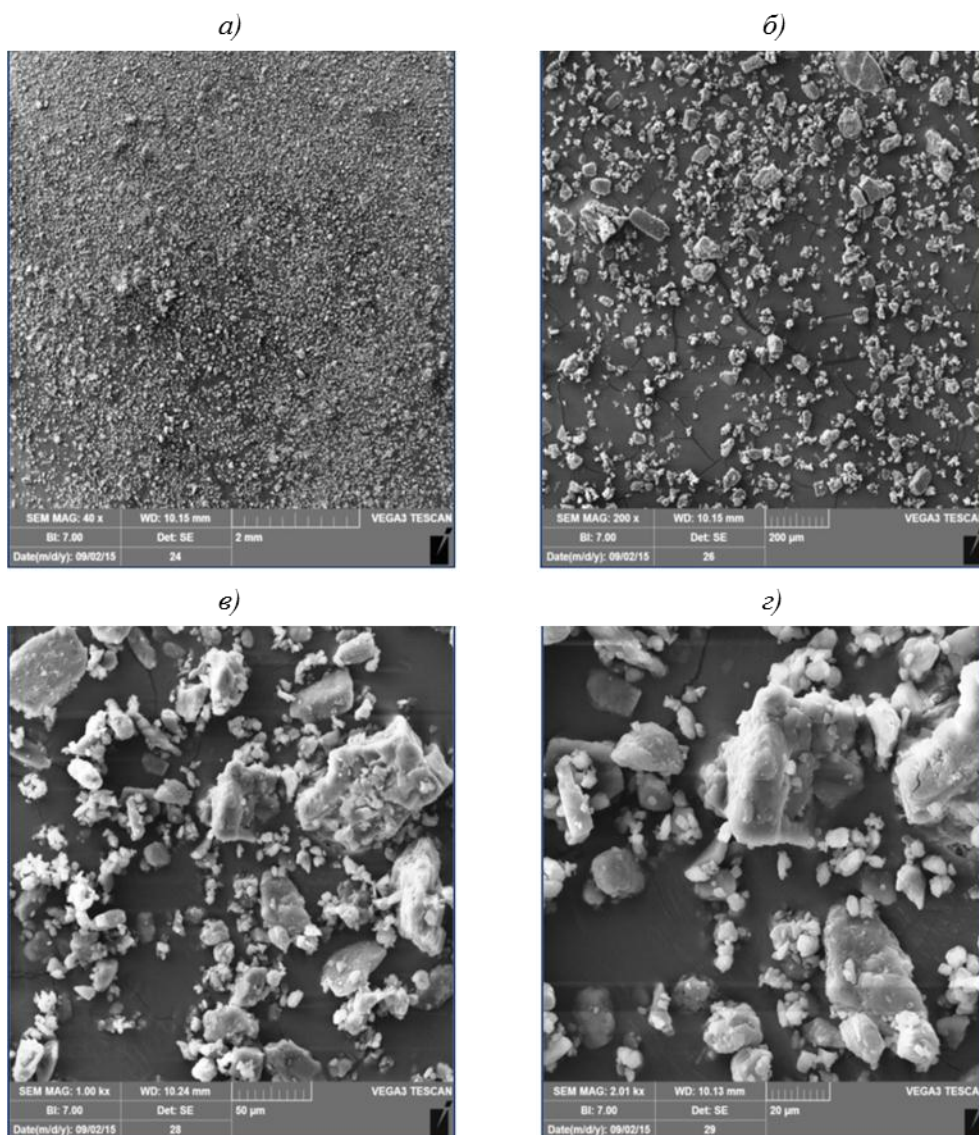


Рис. 3. Микроструктура поверхностей частиц образца марки Aradur 9664-1 фирмы Huntsman (США):

*а* – общий вид частиц порошка ( $\times 40$ ); *б* – крупные частицы и их агрегаты ( $\times 200$ ); *в*, *г* – мелкие частицы и их агрегаты (*в* –  $\times 1000$ ; *г* –  $\times 2000$ )

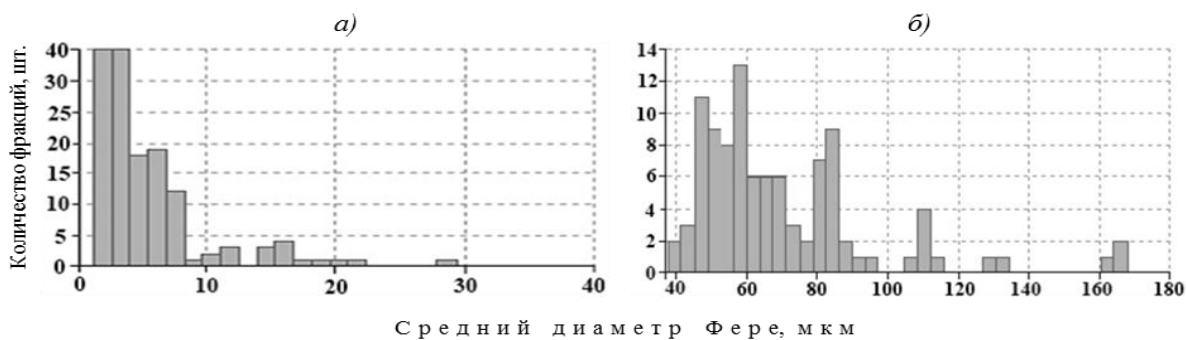


Рис. 4. Распределение по диаметру Фере мелких (*а*) и крупных фракций (*б*) образца марки Aradur 9664-1 фирмы Huntsman (США)

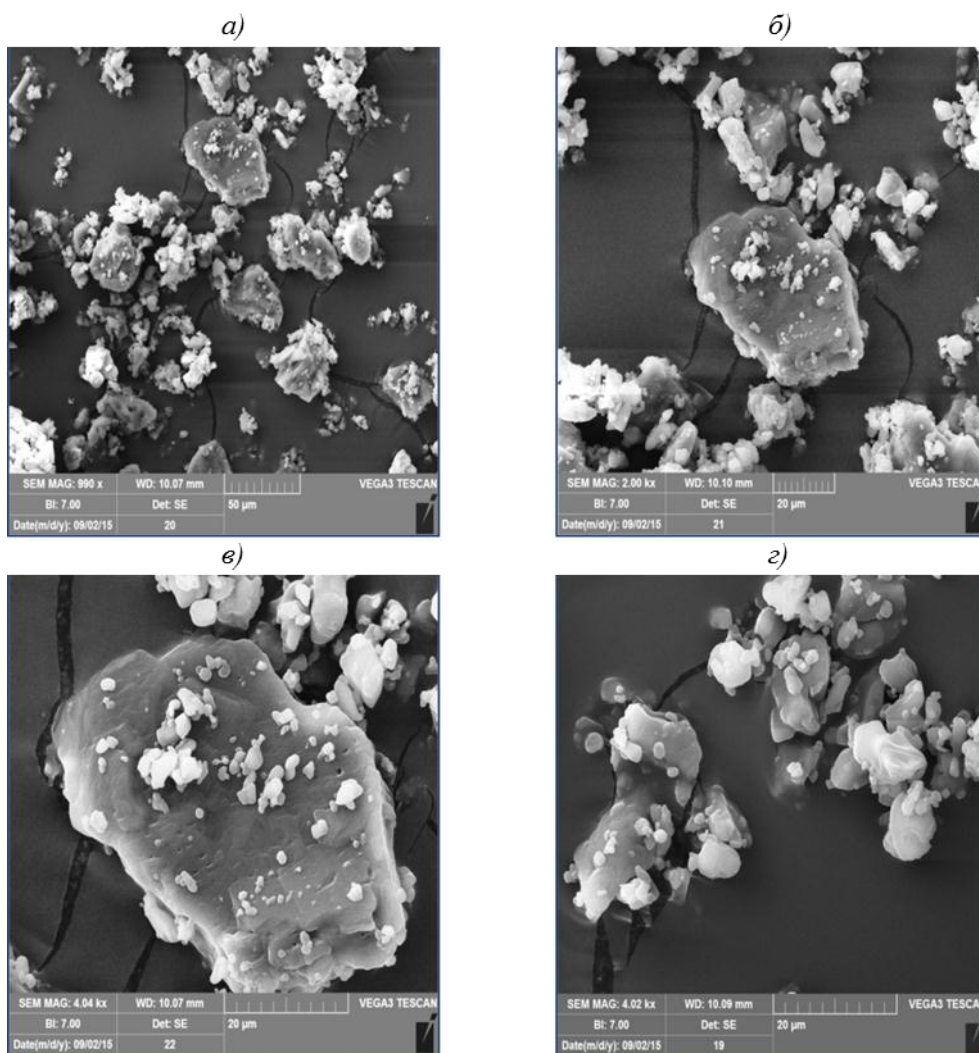


Рис. 5. Микроструктура поверхностей частиц образца ДАДФС компании Richest Group Limited (Китай):

*а, б* – агрегаты мелкой фракции (*а* –  $\times 1000$ ; *б* –  $\times 2000$ ); *в, г* – мелкие частицы на поверхности крупной частицы ( $\times 4000$ )

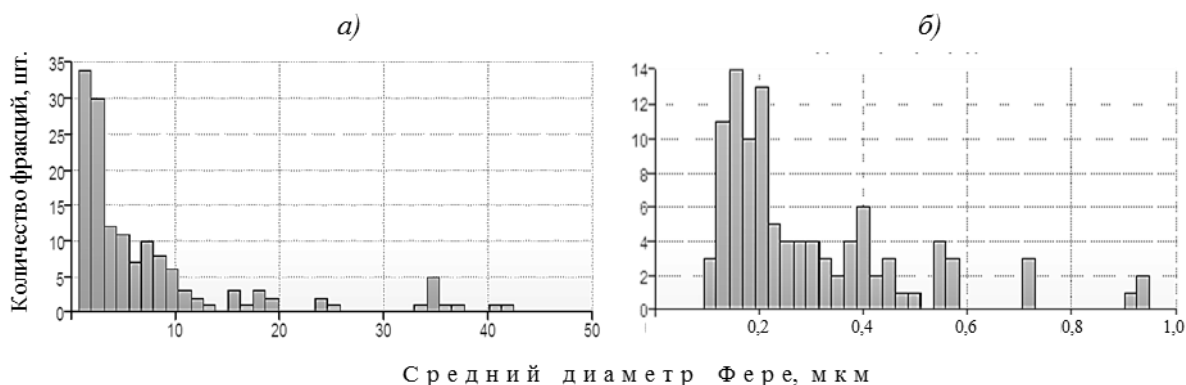


Рис. 6. Распределение по диаметру Фере мелких (среднее значение 7,7 мкм) (*а*) и крупных (среднее значение 0,3 мкм) фракций (*б*) образца ДАДФС компании Richest Group Limited (Китай)

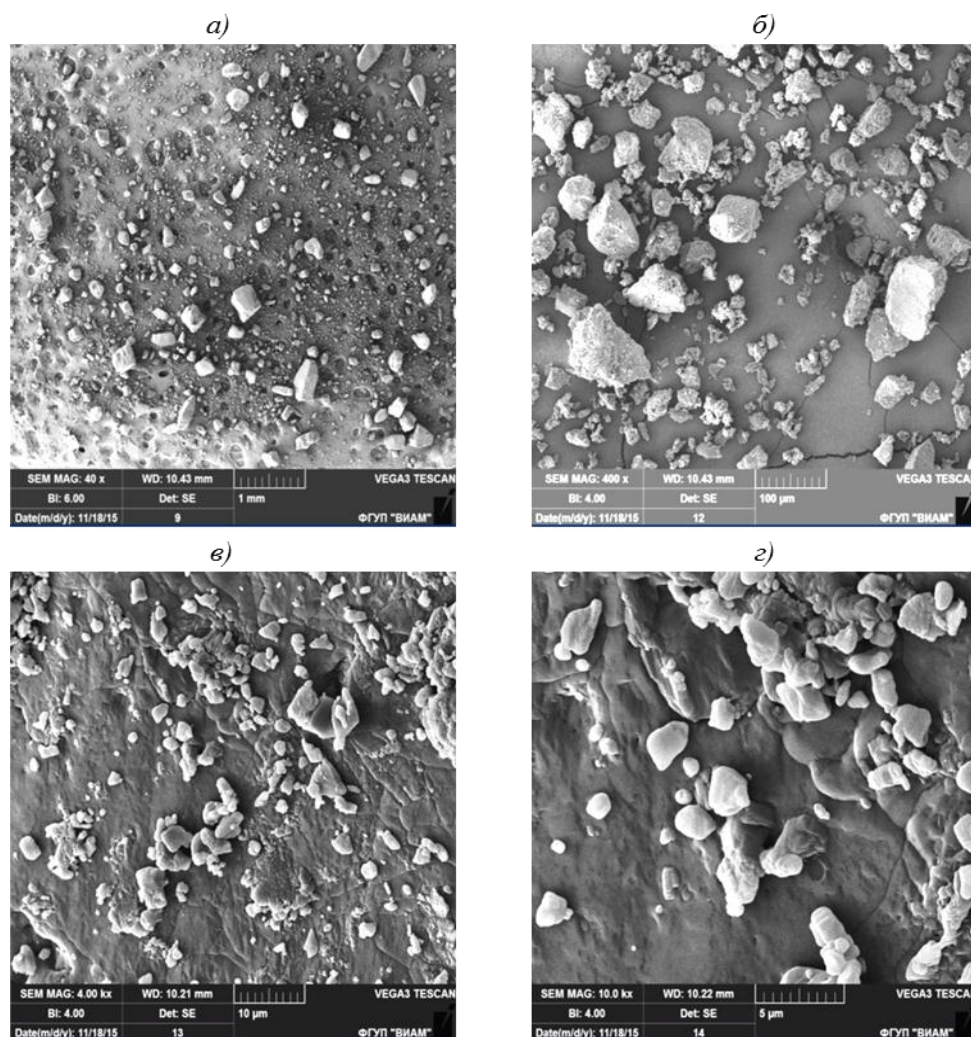


Рис. 7. Микроструктура поверхностей частиц образца ДАДФС (производства РФ):  
*а* – общий вид частиц порошка ( $\times 40$ ); *б* – мелкие и крупные частицы и их агрегаты ( $\times 400$ );  
*в, г* – мелкая фракция на поверхности крупных частиц (*в* –  $\times 4000$ ; *г* –  $\times 10000$ )

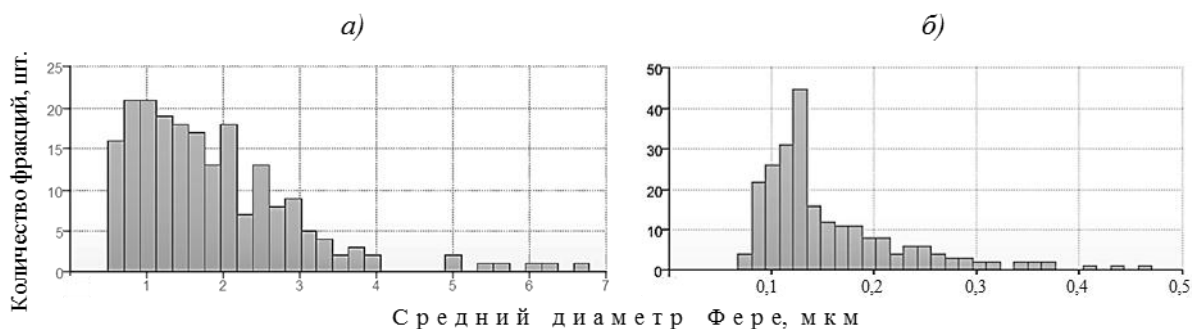


Рис. 8. Распределение по диаметру Фере мелких (минимальные 0,51 мкм, средние 1,87 мкм, крупные 6,8 мм) (*а*) и крупных (минимальные 60 мкм, средние 157 мкм, крупные 0,47 мм) фракций (*б*) образца ДАДФС

Таблица 4

**Гранулометрический состав порошков отвердителя 4,4'-диаминодифенилсульфона**

Отвердитель (производитель)	Количество частиц в образце, шт.	Распределение по диаметру Фере, %, размером частиц порошка						
		<10	<50	<100	<180	<0,3	<0,5	<1
		мкм				мм		
Aradur 9664-1 (фирма Huntsman)	316	44	6	21	29	–	–	–
ДАДФС (компания Richest Group Limited)	247	48	10	–	–	26	11	5
ДАДФС (опытный образец производства РФ)	443	45	–	–	–	52	3	–

Размеры частиц у образцов порошков, представленных в табл. 4, сильно варьируются. Отвердитель марки Aradur 9664-1 (фирмы Huntsman) состоит из частиц с наименьшими линейными размерами, что объясняет наиболее легкое его совмещение с эпоксидной смолой. Порошок отвердителя ДАДФС китайского производства (компания Richest Group Limited) содержит частицы с относительно грубым зерном (>0,5 мм), наличие которых усложняет процесс совмещения отвердителя со смолой. Опытный образец ДАДФС (производства РФ) содержит в своем составе наряду с крупными частицами с дисперсностью до 0,5 мм (55%) большое количество (45%) достаточно мелких частиц (<10 мкм), что делает этот порошок более технологичным (по сравнению с китайским материалом) для совмещения с эпоксидными смолами.

**Заключение**

Исследование выбранных ароматических аминов марок M-DIPA, M-MIPA, M-CDEA и ДАДФС показало, что рассматриваемый класс отвердителей дает возможность обеспечить необходимые технологические и эксплуатационные характеристики у создаваемых материалов и имеет большие перспективы для широкого применения в составе эпоксидных связующих для теплостойких ПКМ конструкционного назначения.

**Благодарности**

Авторы статьи выражают благодарность за помощь, оказанную в работе, сотрудникам группы микроструктурных исследований лаборатории №12 ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ: к.т.н. И.С. Дееву, Е.В. Куршеву, С.Л. Лонскому.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 231–242.
4. Чурсова Л.В., Душин М.И., Коган Д.И., Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Платонов А.А. Пленочные связующие для RFI-технологии // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 63–66.
5. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. №10. С. 18–27.
6. Григорьев М.М., Хрульков А.В., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием эпоксиангидридного связующего и полупроницаемой мембраны // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014.

- №2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.11.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4.
7. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.11.2015).
  8. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А. Эпоксидные материалы // Композитный мир. 2006. №7. С. 16–17.
  9. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. С. 446.
  10. Кузнецова В.А., Деев И.С., Кондрашов Э.К., Кузнецов Г.В. Влияние отвердителей на микроструктуру и свойства модифицированного эпоксидного связующего для топливостойкого покрытия // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №11. С. 38–41.
  11. Козлова А.А., Кондрашов Э.К., Деев И.С., Щеголева Н.Е. Исследование влияния фракционного состава и удельной поверхности антикоррозионных пигментов на защитные свойства эпоксидных покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2013. №3. С. 42–48.
  12. Lonza: A Global Leader in Life Sciences: офиц. сайт. URL: <http://www.lonza.com> (дата обращения: 30.11.2015).
  13. Huntsman Corporation: офиц. сайт. URL: <http://www.huntsman.com> (дата обращения: 30.11.2015).
  14. Группа компаний «Химические системы»: офиц. сайт. URL: <http://www.chemsystem.ru> (дата обращения: 30.11.2015).
  15. Ткачук А.И., Чурсова Л.В., Ким М.А., Гуревич Я.М., Панина Н.Н., Бабин А.Н. Диаминодифенилсульфон: получение, применение, перспективы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №10. С. 30–42.
  16. High Performance Materials: офиц. сайт. URL: <http://www.high-performance-materials.com> (дата обращения: 30.11.2015).
  17. Low moisture absorption epoxy resin systems with alkylated diamine hardeners: pat. 6379799 US; publ. 30.04.02.
  18. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из препрега: пат. 2184128 Рос. Федерация; опубл. 27.06.02.
  19. Высокопрочная эпоксидная композиция и способ ее получения: пат. 2363712 Рос. Федерация; опубл. 10.08.09.
  20. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из препрега: пат. 2424259 Рос. Федерация; опубл. 20.07.11.
  21. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из препрега: пат. 2513916 Рос. Федерация; опубл. 20.04.14.
  22. Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из препрега: пат. 2520543 Рос. Федерация; опубл. 27.06.14.
  23. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 292–301.
  24. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
  25. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
  26. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 28–46.
  27. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование углеродных стеклопластиков углеродными наночастицами // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
  28. Кобец Л.П., Деев И.С. Структурообразование в термореактивных связующих и матрицах композиционных материалов на их основе // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 67–78.

- 
29. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 260–265.
  30. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.11.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
  31. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
  32. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. 240 с.
  33. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Суриков П.В., Щеулова Л.К. Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // *Вестник МИТХТ*. 2010. Т. 5. №3. С. 102–107.
  34. Strong A.B. *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications*. Dearborn: SME, 2008. 620 p.
  35. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. С. 370.
  36. Deev I.S., Sokolov I.I., Panina N.N. et al. Properties and Structural Features of Nanodisperse Powder Fillers // *Polymer Science. Series D. Glues and Sealing Materials*. 2013. V. 6. №3. P. 217–222.