

УДК 678.8

А.Г. Загора<sup>1</sup>, А.И. Ткачук<sup>1</sup>, И.В. Терехов<sup>1</sup>, Р.Р. Мухаметов<sup>1</sup>**МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ  
ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-73-85

*Данная работа посвящена одной из актуальных проблем современного материаловедения неметаллов – химической модификации активными разбавителями и бисмалеимидами термореактивных систем на основе эпоксидных олигомеров: полимерных связующих для армированных пластиков, клеев, компаундов, герметиков, защитных лакокрасочных покрытий. На основе анализа отечественной и зарубежной научной литературы, а также патентов на изобретения сделан вывод о перспективности дальнейших исследований в данном направлении. Применение описанных видов модификаторов позволяет повышать химическую стойкость, трещиностойкость, прочность, ударную вязкость, теплостойкость и другие характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидной полимерной матрицы.*

**Ключевые слова:** ПКМ, эпоксидный олигомер, модификация, активные разбавители, бисмалеимиды.

A.G. Zagora<sup>1</sup>, A.I. Tkachuk<sup>1</sup>, I.V. Terekhov<sup>1</sup>, R.R. Mukhametov<sup>1</sup>**METHODS OF CHEMICAL MODIFICATION  
OF EPOXY OLIGOMERS (review)**

*This paper is devoted to one of the most pressing problems of modern non – metallic materials science-chemical modification of thermosetting systems based on epoxy oligomers with active diluents and bismaleimides: polymer binders for reinforced plastics, adhesives, compounds, sealants, and protective paint coatings. Based on the analysis of domestic and foreign scientific literature, as well as patents for inventions, a conclusion was made about the prospects for further research in this direction. The use of these types of modifiers can increase the chemical resistance, crack resistance, strength, impact strength, heat resistance and other valuable properties of polymer composite materials (PCM) based on an epoxy polymer matrix.*

**Keywords:** PCM, epoxy oligomer, modification, reactive diluents, bismaleimides.

<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**

Важнейшим результатом развития материаловедения в XXI в. являются полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1–4]. Без них невозможно создание высокопрочных композитных конструкций, используемых в строительстве, промышленности, сельском хозяйстве. Одним из наиболее применяемых типов ПКМ для получения конструкционных полимерных материалов являются эпоксидные смолы [5–8]. Термореактивные системы на основе эпоксидных олигомеров обладают рядом ценных свойств: высокой адгезией к различным наполнителям, низкой усадкой при отверждении, химической стойкостью после отверждения и другими. Однако при всех своих преимуществах большинство отвержденных эпоксидных смол представляют собой достаточно хрупкие материалы, имеющие низкие деформационные показатели и ударостойкость. Причем чем больше частота узлов полимерной сетки и жесткость цепей между узлами,

тем ниже, как правило, их устойчивость к образованию и росту трещин. Поэтому актуальной проблемой является модификация композиций на основе эпоксидных олигомеров [9–11].

Для улучшения технологических и эксплуатационных характеристик полимерных материалов: увеличения времени гелеобразования, регулирования реологических характеристик, улучшения упруго-прочностных свойств и стойкости к агрессивным факторам окружающей среды (в частности, тепло-, био- и химической стойкости), повышения диэлектрических свойств, снижения горючести, а также совершенствования экономических и экологических показателей (сокращения расхода химических компонентов; снижения их стоимости; разработки полимерных связующих, не содержащих легколетучих растворителей и токсичных веществ; утилизации отходов производств) проводится модификация связующих на основе реактопластов. Модификация заключается в целенаправленном регулировании структуры и связанных с нею свойств полимера на различных уровнях технологического процесса и должна основываться на знаниях о предполагаемых дефектах в образующейся полимерной матрице и/или на границе раздела фаз «полимер/наполнитель» для компенсации влияния структурных неоднородностей на характеристики ПКМ.

Существуют три основных пути модификации: химическая, физико-химическая и физическая. На практике используются комбинированные методы.

*Физическая модификация* эпоксидных олигомеров и связующих происходит при их предварительной виброакустической обработке.

*Физико-химическая модификация* достигается путем введения в состав эпоксидной системы инертных разбавителей или пластификаторов, термопластичных полимеров, жидких каучуков [12], углеродных или неорганических наполнителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) [13], стабилизаторов и легирующих добавок.

*Химическая модификация* заключается в варьировании химического строения образующейся эпоксидной сетки за счет использования различных классов эпоксидных смол и отвердителей, а также введения в систему реакционноспособных олигомеров (например, изоцианатов, активных разбавителей и т. д.), способных к образованию химических связей с полимерной матрицей. Химическая модификация чаще всего реализуется при непосредственном участии модифицирующих агентов в реакции отверждения либо при использовании веществ, которые взаимодействуют с эпоксидной матрицей на стадии совмещения компонентов.

Наиболее значимой разновидностью улучшения свойств эпоксиполимеров является химическая модификация [14–17]. Цель данного обзора – рассмотрение современных тенденций по вопросу модификации эпоксидных олигомеров активными разбавителями (для улучшения упругопрочностных свойств) и бисмалеимидами (для повышения тепло- и термостойкости).

Данное исследование выполнено в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

### **Модификация эпоксидных композиций активными разбавителями**

Следует отметить, что в отечественной промышленности для получения химически модифицированных эпоксидных композиций в качестве основы полимерной матрицы используют преимущественно четыре марки смол:

– ЭД-20 – бифункциональная (диановая) или ее близкие, взаимозаменяемые аналоги (ЭД-24, ЭД-22, ЭД-16, КДА); создаваемые на их основе композиции занимают лидирующее место среди других смол;

– ЭТФ – трифункциональная;

- ЭХД – тетрафункциональная;
- УП-643 – эпоксиноволачная.

Применение перечисленных олигомеров в качестве основных позволяет формировать теплостойкие и прочные полимерные матрицы.

Одним из направлений химической модификации эпоксидных смол является введение активных разбавителей [18–25], к которым предъявляются следующие требования:

- не должны выделяться в виде отдельной фазы (в результате кристаллизации, выпотевания, расслоения) в конечной композиции при хранении;
- не должны взаимодействовать с основной эпоксидной смолой при нормальных условиях хранения;
- должны отверждаться при скорости реакции, близкой к скорости отверждения базовых эпоксидных смол;
- не должны значительно снижать температуру стеклования отвержденной полимерной матрицы;
- их использование не должно приводить к удорожанию эпоксидной композиции.

Добавление активных разбавителей в связующие, клеи, краски, покрытия, компаунды, герметики снижает их вязкость, повышает эластичность, технологичность при пропитке волокнистых и дисперсных наполнителей для ПКМ, огнестойкость, гидрофобные и другие значимые свойства основного эпоксидного олигомера. Количество добавляемого активного разбавителя составляет от 5 до 25 % (по массе) от количества базовых эпоксидных смол.

Эпоксидные активные разбавители можно разделить на следующие основные типы: монофункциональные, бифункциональные, трифункциональные и полифункциональные. Это общие типы алифатических, ароматических и циклоалифатических эфиров. Монофункциональные разбавители являются основным типом с долей основного производства >50 % от общемирового рынка активных разбавителей, их главными потребителями являются предприятия лакокрасочной отрасли. Предлагаемые монофункциональные разбавители обладают следующими свойствами: хорошей адгезией, водостойкостью, хорошей смачиваемостью, высокими гибкостью и ударной вязкостью, низкими усадкой и поверхностным натяжением.

Ранее основным сдерживающим фактором для роста применения эпоксидных активных разбавителей было традиционное использование растворителей в промышленности – как при изготовлении лакокрасочной продукции, так и растворных связующих, однако увеличение государственного регулирования во всем мире в сфере охраны окружающей среды и здоровья, связанной с защитой от выделяющихся паров растворителей, что в итоге способствует неуклонному росту производства эпоксидных активных разбавителей.

В 2018 г. объем мирового рынка активных разбавителей из эпоксидных олигомеров составил, по различным данным, от 800 до 900 млн долл. США\*. Регион-лидеры по промышленному производству данных продуктов расположились в следующем порядке: азиатско-тихоокеанский регион, Северная Америка, Европа. В ближайшее время среднегодовой темп роста глобального рынка активных разбавителей прогнозируется на уровне 6 %. Среди различных областей применения данных реагентов лидирует производство лакокрасочных покрытий, далее следует изготовление ПКМ; третья по значимости сфера применения – производство клеев и герметиков.

\* По данным [www.orianresearch.com](http://www.orianresearch.com), [www.marketsandmarkets.com](http://www.marketsandmarkets.com).

Наиболее важными отраслями для конечного потребления активных разбавителей являются строительство, автомобилестроение, электротехника и электроника, ветроэнергетика.

В настоящее время зарубежными компаниями, работающими в сфере применения эпоксидных активных разбавителей, являются: Arkema, Huntsman Corporation, Hexion, Aditya Birla Chemicals, Dow Chemical Company, King Industries Inc., SACHEM Inc., EMS-CHEMIE HOLDING AG, Air Products and Chemicals Inc., Arnette Polymers, LLC, Cardolite, GABRIEL Chem, Evonik, Brentagg и Sakamoto Yakuhin Kogyo.

В качестве активных разбавителей применяют различные вещества, например:

- моно- и диглицидиловые эфиры алкилфенолов и алифатических спиртов;
- глицериновые эфиры фенола, фурфуролилового, бутилового и бензилового спиртов.

Молекулы активных разбавителей, содержащие одну эпоксидную группу, уменьшают частоту сшивки за счет прекращения роста пространственной полимерной сетки.

Одним из типов активных разбавителей эпоксидных олигомеров являются алифатические эпоксидные смолы (АЭС). Отечественные марки данных продуктов следующие: ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2, ЭЭТ-1, ТЭГ-17, ДЭГ-19. Однако в настоящее время промышленно производится только продукт ДЭГ-1. Молекулы перечисленных АЭС содержат от 3 до 9 % гидроксильных групп и легко совмещаются с используемыми в качестве основного олигомера эпоксидиановыми смолами, которые также содержат гидроксильные группы. Наличие данных заместителей обуславливает повышенную реакционную способность АЭС, поскольку гидроксильные группы катализируют реакцию сшивания аминными отвердителями. Такие группы также являются причиной увеличения влагопоглощения отвержденного эпоксиполимера при начальной концентрации амина >25 % (по массе). В случае использования ангидридных отвердителей сорбция воды оказывается меньше, поскольку при этом образуются эфирные группы.

Существуют также активные разбавители эпоксидных олигомеров олигоэфирного типа. Молекулы данных веществ, как и молекулы АЭС, содержат простые эфирные функциональные группы. Однако молекулы олигоэфирэпоксидных разбавителей не содержат гидроксильных групп. Данные модификаторы получают из олигооксипропиленполиолов. Их молекулы содержат по две или три глицидиловые группы, а степень поликонденсации не превышает 11.

В Советском Союзе промышленное производство эпоксидных реакционноспособных разбавителей было массовым. Ассортимент выпускаемой продукции непрерывно расширялся. Производство активных разбавителей было развернуто в различных городах СССР – например, в г. Донецке Украинской ССР, в Научно-исследовательском институте пластических масс, в котором выпускали продукты следующих марок: ЭФГ, УП-616, УП-624, УП-649, Э-181, УП-655, УП-657, УП-658, УП-659 и УП-660 (аббревиатура УП означает «Украинские полимеры»).

В настоящее время масштабы изготовления реакционноспособных разбавителей заметно снизились. Однако промышленным производством активных разбавителей эпоксидных олигомеров занимается ряд российских предприятий, таких как ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» (г. Санкт-Петербург), ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова» (г. Дзержинск Нижегородской области), ООО Предприятие «ДОРЭС» (г. Ярославль), ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР» (г. Тамбов), ООО «Суперпласт» (г. Москва) и некоторые другие. Наибольшими производственными мощностями и наиболее широким ассортиментом химических модификаторов данного класса обладает ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева», зарегистрировавшее в 2001 г. товарный знак для обозначения активных разбавителей собственного производства – «Лапроксид» [26, 27]. В табл. 1 приведены свойства ряда лапроксидов.

Таблица 1

**Характеристики наиболее применяемых отечественных  
активных разбавителей марки «Лапроксид»**

Марка лапроксида	Функциональность	Динамическая вязкость при температуре 25 °С, Па·с	Массовая доля эпоксидных групп, %
603	3	0,08–0,15	16,5–19,5
702	2	0,07–0,12	7,5–10,5
703	3	0,09–0,16	13,5–16,5
БД	2	0,01–0,03	28,0–33,0
ДЭГ-1	2	До 0,07	От 24,0
ТМП	3	0,15–0,25	27,0–31,0
Э-181	2	До 0,08	От 25,0
НЕО	2	0,015–0,035	26,0–30,0

В процессе смешения компонентов терморезактивных эпоксидных систем молекулы олигомерных активных разбавителей встраиваются между цепными молекулами основной эпоксидной смолы, создавая тем самым пластифицирующий эффект. При этом происходит как увеличение расстояния между макромолекулами, так и снижение взаимодействия полярных групп, что приводит к повышению сегментальной подвижности цепных молекул. В процессе отверждения эпоксидные и гидроксильные группы главной смолы и активного разбавителя реагируют с различными функциональными группами отвердителей. В результате образуется единая пространственно-сшитая сетка ковалентных химических связей. В случае применения АЭС в качестве активного разбавителя данная структура подобна структуре привитых сополимеров.

Для таких модифицированных отвержденных систем характерен тип пластической деформации перед фронтом наступающей ударной или усталостной трещины, в отличие от хрупкого – для немодифицированной композиции [28]. Это также можно объяснить присутствием в разбавителях гибких фрагментов, которые на стадии отверждения, встраиваясь в эпоксидную сетку, обеспечивают формирование на молекулярном уровне менее дефектной структуры и способствуют снижению остаточных напряжений. Поэтому при механическом воздействии в связи с наличием таких эластичных фрагментов происходит поглощение энергии разрушения, что приводит к более быстрому и полному протеканию релаксационных процессов. Благодаря повышению эластичности эпоксиполимеров, активные разбавители называют «флексбилизаторами».

Кроме того, данные модификаторы не просто снижают вязкость, но и увеличивают площадь границы раздела фаз «связующее/наполнитель»; ускоряют и интенсифицируют процесс проникновения композиции в дефекты твердой поверхности, поры и межволоконное пространство за счет действия капиллярных сил, силы тяжести, атмосферного давления и сил поверхностного натяжения. Благодаря таким воздействиям становится возможным введение в связующее большего количества наполнителя, что способствует возникновению более прочного адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз «полимерная матрица/наполнитель».

Однако следует отметить, что введение активных разбавителей, содержащих в своей структуре гибкие фрагменты, приводит к некоторому ухудшению эксплуатационных характеристик конечного изделия – в первую очередь теплостойкости, механической прочности, электрических свойств и химической стойкости. Понижение температуры стеклования при введении модификатора связано с увеличением подвижности сетки, так как даже при одной и той же плотности ее упаковки фактический свободный объем, необходимый для проявления подвижности, определяется характером движений сегментов и их размером, который снижается с увеличением гибкости макроцепей.

Одним из широко применяемых активных разбавителей является бутилглицидиловый эфир. В табл. 2 приведены характеристики данного модификатора, изготовленного разными компаниями.

Таблица 2

**Основные свойства одного из активных разбавителей –  
бутилглицидилового эфира, представленного различными производителями**

Свойства	Значения свойств разбавителя, произведенного компаниями		
	Henan Tianfu Chemical Co., Ltd (Китай)	Tokyo Chemical Industry, TCI (Япония)	Millipore Sigma, Merck kGaA (Германия)
Степень чистоты, %	96	98	95
Температура кипения, °С	168	167	167
Температура вспышки, °С	57	59	58
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,92	0,92	0,91
Показатель преломления	1,42	1,42	1,418

Анализ современной научно-технической литературы показал, что многие зарубежные компании и научные коллективы занимаются изучением влияния активных разбавителей на свойства эпоксидных систем [29–35]. Например, в работе [36], приведен процесс изготовления стеклопластиковых труб на эпоксидной матрице. В качестве отверждающего агента в данном исследовании использовали метилтетрагидрофталевого ангидрид. В состав полимерной композиции также были включены инициатор (бензилтриэтиламмоний хлорид) и активный разбавитель (диглицидиловый эфир бутандиола). Добавление последнего позволило гомогенизировать смесь при температуре 30 °С и эффективно снизить вязкость связующего, что улучшило пропитку волокнистого наполнителя. Благодаря введению активного разбавителя удалось также повысить содержание инициатора в системе до 5,5 % (по массе), что позволило сократить продолжительность отверждения. Добавление 10 % (по массе) диглицидилового эфира бутандиола привело к незначительному снижению температуры стеклования – со 126 до 119 °С. В результате получены трубы высокого качества.

В исследовании [37] приведены результаты разработки эпоксидных связующих для переработки волокнистых ПКМ в изделия по технологиям RTM (resin transfer molding) и VaRTM (vacuum assisted resin transfer molding). Благодаря использованию активного разбавителя удалось значительно (до 1 Па·с) снизить вязкость связующего и поддерживать ее на этом уровне в широком диапазоне температур. Даже при введении 10 % (по массе) модификатора вязкость уменьшилась на несколько порядков. Повышение текучести композиции позволило даже при невысоком давлении осуществить ее инъекцию в формовочное устройство. В результате проведенной работы определены оптимальные рецептуры связующих с достаточно высокими температурами стеклования в отвержденном состоянии и в то же время пригодных для переработки методами RTM и VaRTM.

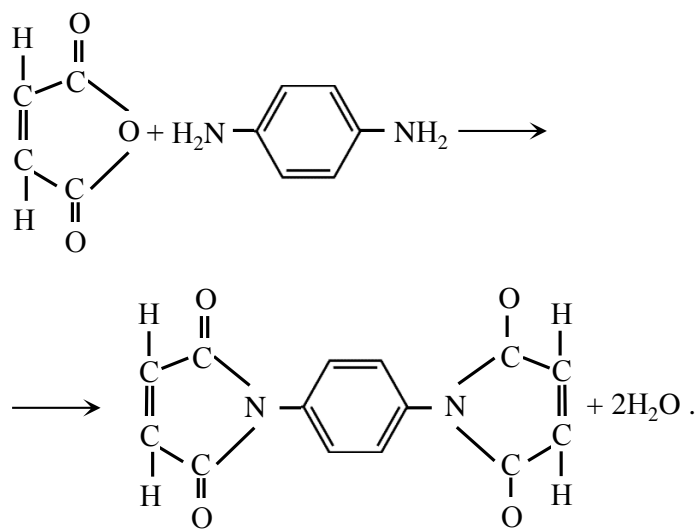
Обзор патентной литературы выявил ряд российских государственных научных учреждений и вузов, которые в последние годы проводят исследования эпоксидных композиций, содержащих в качестве модифицирующих добавок активные разбавители: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (г. Москва) [38–40], ФГУП «НИИ полимеров» (г. Дзержинск) [41], ФГБОУ ВО МГТУ «СТАНКИН» (г. Москва) [42], ФГБОУ ВПО ЧГУ (г. Чебоксары) [43], ФГУП «ВНИИА» (г. Москва) [44, 45], ФГАОУ ВПО КФУ (г. Казань) [46], ФГБОУ ВПО РГУПС (г. Ростов-на-Дону) [47]. Кроме того, активные разбавители эпоксидных олигомеров применяют в современных разработках специалисты отечественных промышленных предприятий и компаний [48–54].

### Модификация эпоксидных композиций бисмалеимидами

В настоящее время, помимо активных разбавителей, в качестве модификаторов эпоксидной матрицы для ПКМ широко применяются ароматические бисмалеимиды (БМИ). Данные вещества позволяют формировать слоистые пластики с повышенными физико-механическими, теплофизическими и электрическими характеристиками. Полимерные связующие, модифицированные БМИ [55–57], перерабатываются литьевым прессованием, намоткой, автоклавным формованием и пропиткой пленочным связующим. Все характеристики связующих на основе БМИ – особенно трещиностойкость и термомеханические показатели – значительно зависят от выбора химических компонентов и режима отверждения. При изготовлении изделий электротехнического (электроизоляция мощных двигателей) и электронного назначения (теплостойкие печатные платы), а также крупногабаритных конструкций авиакосмического назначения наиболее критическими параметрами для данных связующих становятся водостойкость и вязкость разрушения.

Такой повышенный интерес к этим модификаторам вызван уникальностью бисмалеимидного цикла, заключающейся в возможности вступать в реакции радикальной, анионной и аддитивной (со)полимеризации и циклоприсоединения при нагревании выше температуры плавления данных веществ. В результате образуются полимеры пространственного строения с высокими физико-механическими показателями, сохраняющимися при высоких температурах.

Бисмалеимиды получают взаимодействием диаминов различного строения с ангидридом малеиновой кислоты:



Следует отметить, что двойная связь в бисмалеимидном цикле благодаря наличию карбонильных групп имидного цикла является электронодефицитной и может также вступать во взаимодействие с аллильными соединениями различной химической природы. Данный факт позволяет использовать их как для построения макро- и олигомерных молекул (изготовление преполимера с лучшей термодинамической совместимостью, более низкой температурой размягчения и вязкостью расплава), так и для получения трехмерно-сшитых полимеров и изделий на их основе. Данное свойство БМИ позволяет исследователям варьировать технологические и эксплуатационные характеристики для получения конечного изделия с оптимальными свойствами, в первую очередь отличающегося повышенными показателями термо- и теплостойкости.

Однако чистые отвержденные гомополимеры БМИ являются жесткими густо-сетчатыми продуктами с невысокой механической прочностью [58], поэтому для улучшения свойств полимеров на основе БМИ необходимо провести их взаимодействие с би- или полифункциональными нуклеофильными агентами, получая при этом полимеры с гибкими мостиковыми связями между БМИ-фрагментами. Водопоглощение БМИ определяется осмотическими процессами при адсорбции воды вторичными и третичными азотсодержащими группами с последующим проникновением воды между редко сшитыми участками макромолекул отвержденного связующего.

Для решения этой проблемы необходим комплексный подход к формированию надмолекулярной структуры отвержденной матрицы БМИ. Так, в середине 1980-х гг. в США было разработано эпоксибисмалеимидное связующее на основе полифункциональных эпоксидных смол (например, тетраглицидилдиаминодифенилметана или триглицидиламинофенола), диаминодифенилсульфона и дифениленметанбисмалеимида в полярном органическом растворителе (диметилформамиде) [59].

По аналогичному алгоритму (форполимер готовят смешиванием ароматических диаминов и ненасыщенных бис-имидов в различных стехиометрических соотношениях с последующей форконденсацией при температурах 100–250 °С) разработан ряд эпоксибисмалеимидных связующих, используемых при изготовлении слоистых изделий (отверждение проводится под давлением при температурах 200–250 °С). Для совмещения форполимера с эпоксидными смолами и/или реакционноспособными разбавителями (винильные мономеры с перекисными инициаторами) его растворяют в органических растворителях (например, диметилформамид).

Недостатком разработанных эпоксибисмалеимидных связующих является необходимость удаления из них после пропитки армирующего наполнителя высококипящего токсичного растворителя, что удорожает производство и загрязняет окружающую среду [60–62].

Поскольку удалить весь растворитель практически никогда не удается, в процессе дальнейшего термического формования изделий (за счет испарения остаточных количеств растворителя) происходит образование пор, что снижает влагостойкость и механические характеристики (прочность и ударную вязкость) композиционных материалов, вследствие чего ограничивается ассортимент изготавливаемых изделий.

В процессе изучения зарубежных статей [63–69] выявлена тенденция к применению бисмалеимидов в качестве модификаторов эпоксидных композиций. В данных работах показано закономерное повышение (с увеличением содержания БМИ) деформационной теплостойкости, термостабильности и различных механических характеристик: модуля упругости, пределов прочности при растяжении и изгибе, ударной вязкости.

В работе [70] получены новые ПКМ, содержащие волокнистый наполнитель и эпоксибисмалеимидное связующее. Эпоксидная составляющая на основе бисфенола А помещалась в полимочевинформальдегидные микрокапсулы. В результате проведенного исследования показано, что введение от 2 до 10 % (по массе) микрокапсул приводит к повышению следующих свойств ПКМ: предела прочности при изгибе – на 13–14 %, предела прочности при межслойном сдвиге – на 9–15 %, ударной вязкости – на 19–25 %.

Работа [71] посвящена получению композиции на основе эпоксиноволачного крезолформальдегидного олигомера, модифицированного БМИ, и изучению ее свойств. В качестве отверждающего агента использован 4,4'-диаминодифенилсульфон. Результаты проведенного исследования показали два различных значения температуры стеклования, что свидетельствует о повышении теплостойкости композиции за счет

модифицирующего действия БМИ, а также о возможном формировании при отверждении структуры взаимопроникающих полимерных сеток. Кроме того, у отвержденной матрицы отмечено снижение влагопоглощения и повышение температуры начала термического разложения.

В России сотрудниками ФГУП «ОНПП «Технология» в 2006 г. для применения в авиакосмической технике разработано два варианта эпоксибисмалеимидного связующего и препрега на его основе [72, 73]. В первом варианте состав содержит следующие компоненты: в качестве полифункциональных эпоксидных смол – N,N,N',N'-тетраглицидил-4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (смола ЭХД) и триглицидиламинофенол (смола УП-610), в качестве БМИ – поликристаллический порошок N,N'-гексаметиленбисмалеимида и порошок 4,4'-диаминодифенилсульфона в качестве отвердителя. В другой модификации эпоксибисмалеимидного связующего трифункциональная азотсодержащая смола марки УП-610 заменена на более жидкую эпоксидиановую смолу марки ЭД-22. Для изготовления связующего к гомогенному расплаву полифункциональных эпоксидных смол при перемешивании и температуре 120–130 °С добавляют поликристаллический порошок 4,4'-диаминодифенилсульфона за минимальное время, достаточное для полного его растворения, затем температуру полученного гомогенного расплава понижают до 90–100 °С и при интенсивном перемешивании добавляют к расплаву поликристаллический порошок N,N'-гексаметиленбисмалеимида за минимальное время, достаточное для полного его растворения. На основе разработанного связующего изготавливают препрег, содержащий 20–48 % (по массе) вышеуказанного эпоксибисмалеимидного связующего и 52–80 % (по массе) волокнистого наполнителя. Полимерные композиционные материалы получают путем формования пакетов из данного препрега. Описанные марки связующего отличаются высокими показателями жизнеспособности. В 2016 г. специалисты ФГУП «ОНПП «Технология» также опубликовали патент на эпоксибисмалеимидную смолу и способы ее получения [74].

В результате такой модификации можно увеличить теплостойкость отвержденной эпоксидной матрицы >150 °С, а также повысить трещиностойкость, упругопрочностные и влагостойкие характеристики.

### Заключения

На основе анализа периодических научных изданий и патентной литературы можно сделать следующие выводы:

- химическая модификация эпоксидных смол активными разбавителями и бисмалеимидами является современным и перспективным направлением развития материаловедения неметаллов;
- молекулы данных модификаторов особым образом совершенствуют надмолекулярную структуру образующейся пространственно-сшитой полимерной матрицы;
- введение бисмалеимидов и активных разбавителей в эпоксидные композиции позволяет улучшить реологические, теплофизические и иные технологические свойства производимых на их основе различных полуфабрикатов – препрегов, премиксов, пресс-порошков, волокнитов;
- описанные ранее виды модификации способствуют повышению химической стойкости, температуры стеклования, физико-механических характеристик изготавливаемых ПКМ. Формуемые из таких материалов изделия обладают высокими эксплуатационными характеристиками – теплостойкостью, длительной механической прочностью, износостойкостью и низкой скоростью роста трещин.

**Библиографический список**

1. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Соловьянич Л.В., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. и др. Электропроводящие гидрофобные полимерные композиционные материалы на основе окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных теломерами тетрафторэтилена // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 91–97.
4. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы // Новости материаловедения. Наука и техника. 2018. № 3–4 (30). Ст. 06. URL: <http://www.mterialsnews.ru> (дата обращения: 01.06.2021).
6. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Долгова Е.В., Павлюк Б.Ф. Свойства связующего ЭДТ-69Н и ПКМ на его основе // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-28-37.
7. Ткачук А.И., Гуревич Я.М., Гусева М.А., Мишуоров К.С. Технологические и эксплуатационные характеристики и области применения эпоксидного связующего ВСЭ-1212, перерабатываемого по препреговой технологии // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 4. С. 29–34.
8. Терехов И.В., Шленский В.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Дятлов В.А. Исследование факторов, влияющих на образование эпоксисодержащих микрокапсул для самовосстанавливающихся композиций // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-27-34.
9. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 10–17.
10. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с.
11. Чеботарева Е.Г., Огрель Л.Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров // Фундаментальные исследования. 2008. № 4. С. 102–104.
12. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И. Влияние жидких реакционноспособных каучуков на износостойкость эпоксидных клеевых композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 11. С. 22–28.
13. Насонов Ф.А., Алексахин В.М., Мельников Д.А., Бухаров С.Б. Исследование модифицирования эпоксидного связующего и углепластика на его основе стеаратом цинка // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 9. С. 24–31.
14. Аниховская Л.И., Батизат Д.В., Батурина Е.И., Лещун Е.В., Сахаров А.М. Негорючий пленочный клей и клеевой препрег на его основе // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 6. С. 2–5.
15. Татаринцева О.С., Зимин Д.Е., Самойленко В.В. Влияние модификации на технологические и механические свойства эпоксиангидридного связующего // Механика композиционных материалов и конструкций. 2015. Т. 21. № 4. С. 489–500.
16. Аكوпова Т.А., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Изучение процесса отверждения модифицированных эпоксисодержащим силсесквиоксаном эпоксиаминных связующих термоаналитическими методами // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 22–26.

17. Рахматуллина А.П., Сатбаева Н.С., Черезова Е.Н. Модификация эпоксидных композиций олигомером на основе деструктата полиэтилентерефталата // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 3. С. 18–21.
18. Головков П.В., Короткова Н.П., Потапочкина И.И. Влияние типа активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. № 6. С. 18–21.
19. Акулиничева А.А., Короткова Н.П., Стюнина А.О. Выбор монофункционального активного разбавителя для модификации свойств эпоксидной системы // Лакокрасочные материалы и их применение. 2020. № 4. С. 38–40.
20. Махин М.Н., Терехов А.В., Дмитриев Г.С. и др. Композиционные материалы: свойства полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы и моноэпоксидного разбавителя – глицидилового эфира п-трет-бутилфенола // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 749–754.
21. Зарубина А.Ю., Кожевников В.С., Трофимов А.Н. и др. Влияние активного разбавителя на реокинетику теплостойкого связующего на основе полифункционального эпоксидного олигомера // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 4. С. 99–102.
22. Трофимов А.Н., Алексимов Н.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прохорова Ю.С. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 6. С. 103–107.
23. Пахомов К.С., Зарубина А.Ю., Антипов Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Влияние модификаторов на реокинетику отверждения хлорсодержащих эпоксидных связующих // Пластические массы. 2012. № 5. С. 19–22.
24. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 5. С. 439–447.
25. Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р. Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры  $\alpha'$ -перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих // Полимеры в строительстве. 2015. № 1 (3). С. 55–68.
26. Потапочкина И.И., Короткова Н.П., Тарасов В.Н., Лебедев В.С. Модификаторы эпоксидных смол производства НПП «Макромер» // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 14–17.
27. Туисов А.Г., Белоусов А.М., Быстрова О.В. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем лапроксид 301Г и лапроксид 603 // Пластические массы. 2008. № 6. С. 29–31.
28. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.
29. Epoxy resin composition: pat. 10655005 USA. № 15/560773; filed 22.03.16; publ. 19.05.20.
30. Li Y., Li B., Chen W. A study on the reactive diluent for the solvent-free epoxy anticorrosive coating // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2014. Vol. 6. No. 7. P. 2466–2469.
31. Shen L., Wang Y., Zhao Q. et al. Influence of a long-side-chain-containing reactive diluent on the structure and mechanical properties of UV-cured films // Polymer International. 2016. Vol. 65. P. 1150–1156. DOI: 10.1002/pi.5163.
32. Multilayer structural adhesive film: pat. 10632707 USA. № 15/774621; filed 14.11.16; publ. 28.04.20.
33. Two-component mortar compound and use thereof: pat. 10633286 USA. № 16/326386; filed 20.07.17; publ. 28.04.20.
34. Marcos da Silva W., Ribeiro H., Cardoso Neves J. et al. Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent // Journal of Applied Polymer Science. 2015. DOI: 10.1002/APP.42587.
35. Ali M., Hammami A. Experimental Modeling of the Cure Behavior of a Formulated Blend of DGEBA Epoxy and C12-C14 Glycidyl Ether as a Reactive Diluent // Polymer Composites. 2005. DOI: 10.1002/pc.20131.
36. Flores H.A., Ayude M.A., Riccardi C.C., Fasce L.A. Influence of a Reactive Diluent on Curing Kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composite Pipes // Polymer Engineering and Science. 2018. DOI: 10.1002/pen.24911.

37. Cicala G., Recca G., Carciotto S., Restuccia C.L. Development of Epoxy/Hyperbranched Blends for Resin Transfer Molding and Vacuum Assisted Resin Transfer Molding Applications: Effect of a Reactive Diluent // *Polymer Engineering and Science*. 2009. Vol. 49. No. 3. P. 577–584. DOI: 10.1002/pen.21282.
38. Эпоксидная композиция для изготовления изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии: пат. 2488612 Рос. Федерация. № 2012115497/04; заявл. 18.04.12; опубл. 27.07.13.
39. Эпоксидная композиция для изготовления изделий из полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии: пат. 2606443 Рос. Федерация. № 2015143321; заявл. 13.10.15; опубл. 10.01.17.
40. Теплостойкое эпоксидное связующее для изготовления изделий методом пропитки под давлением: пат. 2590563 Рос. Федерация. № 2015115289/05; заявл. 23.04.15; опубл. 10.07.16.
41. Эпоксидная клеевая композиция: пат. 2184131 Рос. Федерация. № 2000107500/04; заявл. 27.03.00; опубл. 27.06.02.
42. Компаунд для антифрикционных покрытий: пат. 2621115 Рос. Федерация. № 2016133878; заявл. 18.08.16; опубл. 31.05.17.
43. Эпоксидный клей: пат. 2520479 Рос. Федерация. № 2012153357/05; заявл. 10.12.12; опубл. 27.06.14.
44. Электроизоляционный заливочно-пропиточный компаунд: пат. 2672094 Рос. Федерация. № 2017144361; заявл. 18.12.17; опубл. 12.11.18.
45. Высоконаполненный компаунд для изготовления ферромагнитных сердечников: пат. 2680999 Рос. Федерация. № 2017144397; заявл. 18.12.17; опубл. 01.03.19.
46. Способ получения антиадгезионных покрытий: пат. 2490292 Рос. Федерация. № 2011151675/05; заявл. 16.12.11; опубл. 20.08.13.
47. Способ получения антифрикционных материалов для бинарных поверхностей: пат. 2487904 Рос. Федерация. № 2012104096/05; заявл. 06.02.12; опубл. 20.07.13.
48. Клеевая композиция (ее варианты): пат. 2174139 Рос. Федерация. № 2000132253/04; заявл. 22.12.00; опубл. 27.09.01.
49. Вибропоглощающая эпоксидная композиция: пат. 2507228 Рос. Федерация. № 2012130493/05; заявл. 17.07.12; опубл. 20.02.14.
50. Клеевая композиция: пат. 2285027 Рос. Федерация. № 2005118802/04; заявл. 17.06.05; опубл. 10.10.06.
51. Полимерная композиция: пат. 2507227 Рос. Федерация. № 2011132574/05; заявл. 03.08.11; опубл. 20.02.14.
52. Способ упрочнения силовых конструкций: пат. 2516185 Рос. Федерация. № 2011153594/02; заявл. 28.12.11; опубл. 20.05.14.
53. Высоконаполненный композиционный конструктивный материал: пат. 2657060 Рос. Федерация. № 2016125606; заявл. 27.06.16; опубл. 08.06.18.
54. Полимерная композиция: пат. 2506291 Рос. Федерация. № 2011153590/04; заявл. 28.12.11; опубл. 10.02.14.
55. 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 (19). С. 38–42.
56. Вавилова М.И., Соколов И.И., Ахмадиева К.Р., Ямщикова Г.А. Полимерные композиционные материалы с низкой пористостью, получаемые по технологии пропитки пленочным связующим // *Вопросы материаловедения*. 2017. № 1 (89). С. 140–146.
57. Мосиюк В.Н., Томчани О.В. Оценка свойств стеклопластиков на основе эпоксидбисмалеимидного связующего, полученных по различным неавтоклавным технологиям формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 47–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-47-52.
58. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. М.: Профессия, 2006. 624 с.

59. Bismaleimide-epoxy compositions and prepregs: pat. 4510272 USA. № 475836; filed 16.03.83; publ. 09.04.85.
60. Rao B.S. Novel bismaleimides via epoxy-carboxy addition reaction: synthesis characterization and thermal stability // *Journal Polymer Science*. 1988. No. 1. P. 3–10.
61. Yerlikaya Z., Erinc N.K., Oktem Z. et al. Chain-extended bismaleimides. II. A study of chain-extended bismaleimides as matrix elements in carbon fiber composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 59. No. 3. P. 537–542.
62. Михайлин Ю.А., Минченко И.П. Малеинимидные связующие (обзор) // *Пластические массы*. 1992. № 5. С. 56–64.
63. Jena R.K., Yue C.Y., Sk M.M., Ghosh K.A. Novel high performance bismaleimide/diallyl bisphenol A (BMI/DBA) – epoxy interpenetrating network resin for rigid riser application // *RSC Advances*. 2015. No. 5 (97). P. 79888–79897.
64. Xiong X., Chen P., Zhang J. et al. Preparation and Properties of High Performance Phthalide-Containing Bismaleimide Modified Epoxy Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. Vol. 121. P. 3122–3130. DOI: 10.1002/app.33588.
65. Xiong X., Chen P., Zhu N. et al. Synthesis and Properties of a Novel Bismaleimide Resin Containing 1,3,4-Oxadiazole Moiety and the Blend Systems Thereof With Epoxy Resin // *Polymer Engineering and Science*. 2011. Vol. 51. No. 8. P. 1599–1606. DOI: 10.1002/pen.21942.
66. Suresh Kumar R., Alagar M. Studies on Mechanical, Thermal, and Morphology of Diglycidylether-Terminated Polydimethylsiloxane-Modified Epoxy-Bismaleimide Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 101. P. 668–674. DOI: 10.1002/app.23799.
67. Mahesh K.P.O., Alagar M., Jothibas S. A Comparative Study on the Preparation and Characterization of Aromatic and Aliphatic Bismaleimides-Modified Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Network Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 99. P. 3592–3602. DOI: 10.1002/app.22982.
68. Ambika Devi K., Bibin J., Reghunadhan Nair C.P., Ninan K.N. Syntactic Foam Composites of Epoxy-Allyl Phenol-Bismaleimide Ternary Blend Processing and Properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 105. P. 3715–3722. DOI: 10.1002/app.26316.
69. Shenoy M.A., Patil M., Shetty A. Modification of Epoxy Resin by Addition of Bismaleimide and Diallyl Phthalate // *Polymer Engineering and Science*. 2007. Vol. 47. No. 11. P. 1881–1888. DOI: 10.1002/pen.20901.
70. Yuan L., Liang G., Gu A. Novel fiber reinforced bismaleimide/diallyl bisphenol A/microcapsules composites // *Polymers for Advanced Technologies*. 2011. Vol. 22. P. 2264–2272. DOI: 10.1002/pat.1755.
71. Zhou B.X., Huang Y.J., Zhang X.H. et al. Thermal Properties of an Epoxy Cresol-Formaldehyde Novolac/Diaminodiphenyl Sulfone System Modified by Bismaleimide Containing Tetramethylbiphenyl and Aromatic Ether Structures // *Polymer Engineering and Science*. 2009. Vol. 49. No. 8. P. 1525–1532. DOI: 10.1002/pen.21381.
72. Состав эпоксибисмалеимидного связующего для препрегов (варианты), способ получения эпоксибисмалеимидного связующего (варианты), препрег и изделие: пат. 2335514 Рос. Федерация. № 2006147031/04; заявл. 27.12.06; опубл. 10.10.08.
73. Состав эпоксибисмалеимидного связующего для препрегов, препрег и изделие: пат. 2427598 Рос. Федерация. № 2009139831/05; заявл. 15.12.14; опубл. 20.06.16.
74. Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения: пат. 2587169 Рос. Федерация. № 2014150885/05; заявл. 15.12.14; опубл. 20.06.16.