

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный университет»

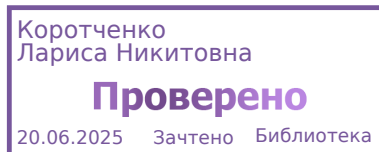
На правах рукописи

Будникова Яна Николаевна

**Исследование и разработка новых каталитических систем
отверждения эпоксивинилэфирных связующих для создания
полимерных композиционных материалов конструкционного
назначения**

Направление подготовки
22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**АВТОРЕФЕРАТ
МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ**



2025

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный университет»

Научный руководитель

кандидат технических наук,
доцент кафедры ХиХТ
Проценко Александр Евгеньевич

Рецензент

кандидат технических наук,
Жилин Сергей Геннадьевич

Защита состоится « 18 » июня 2025 г. в 09-00 часов на заседании государственной экзаменационной комиссии по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» в Комсомольском-на-Амуре государственном техническом университете по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 202/2.

Автореферат разослан __ июня 2025 г.

Секретарь ГЭК

Бурдасова Александра Александровна

Введение

Актуальность. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) занимают важное место в современной промышленности благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических характеристик. Эти материалы нашли широкое применение во многих особо ответственных областях техники. Особенно востребованы ПКМ в судостроительной отрасли, где они используются для создания корпусов и конструкций, способных длительное время выдерживать воздействие агрессивной среды, значительные динамические нагрузки и экстремальные климатические условия.

Ключевым методом производства крупногабаритных изделий из ПКМ является вакуумная инфузия, которая включает стадии пропитки сухого армирующего наполнителя жидким полимерным связующим под вакуумом с последующим отверждением. Однако при изготовлении крупногабаритных изделий, таких как корпуса судов, возникает серьёзная технологическая проблема - недостаточное время жизни связующего.

Традиционным решением данной проблемы является введение в систему ингибиторов, замедляющих процесс полимеризации. Однако этот подход имеет существенные недостатки: ингибиторы добавляются в крайне малых количествах, что требует высокой точности дозирования. Ошибка при внесении может привести либо к чрезмерному увеличению времени отверждения, либо к преждевременному отверждению связующего до завершения пропитки. Оба варианта приводят к формированию значительных финансовых потерь из-за образования бракованных изделий

В связи с этим разработка новых каталитических систем отверждения с увеличенным временем жизни для полной пропитки армирующих материалов представляет собой перспективное направление исследований. Решение этой задачи позволит существенно расширить технологические возможности производства крупногабаритных конструкционных ПКМ с заданными эксплуатационными характеристиками.

Цель и задачи. Цель работы заключается в исследовании и разработке ПКМ конструкционного назначения на основе эпоксивинилэфирных связующих с увеличенным временем жизни.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изготовить образцы связующих с новыми каталитическими системами на основе комплексов солей кобальта и меди с азотосодержащими гетероциклическими соединениями;
2. Определить влияние каталитических систем на физико-химические свойства и технологические параметры отверждения образцов связующих;
3. Исследовать влияние каталитических систем на физико-механические свойства отверждённых образцов связующего и стеклопластиков на их основе.

Новизна исследования. Впервые проведен комплексный анализ 24 каталитических комплексов на основе солей кобальта и меди. Для всех каталитических систем определено время отверждения и твердость, а также проведен термический анализ.

Впервые получены и всесторонне исследованы стеклопластиковые композиты на основе каталитических систем 1 и 13. Время отверждения данных образцов со смолой Derol - 3 часа 48 минут для системы 1 и 3 часа 58 минут для системы 13, с Derakane - 2 часа 11 минут и 1 час 18 минут соответственно. Проведенные механические испытания стеклопластиков на их основе выявили их повышенные эксплуатационные характеристики по сравнению с аналогами. Предел прочности при трехточечном изгибе исследуемых образцов стеклопластика со смолой Derakane находится в пределах референсного диапазона 400 - 550 МПа: образец 1 показал 439,14 МПа, а образец 13 - 515,93 МПа, что на 17,48 % превышает результат образца 1. Результаты испытаний на сжатие показали, что образец 13 с результатом 144,76 МПа существенно (на 28,7 %) превосходит образец 1 (112,44 МПа) и на 23,5 % превышает верхнюю границу эталонных значений (110,3-117,2 МПа). При испытаниях на изгиб образец 13 со смолой Derol

продемонстрировал прочность (402,74 МПа), всего на 8,4 % уступающую эталонному значению (439,62 МПа), что находится в пределах допустимой ошибки.

Методы исследования. В работе применялся комплекс общенаучных методов, включающий теоретические и экспериментальные подходы. Исследование структуры и морфологии образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии, позволяющей визуализировать особенности надмолекулярной организации материалов. Для анализа термических характеристик и процессов отверждения использовались методы термического анализа (ДСК, ТГА). Физико-механические свойства отвержденных образцов связующего и композитов на его основе оценивались стандартными методами механических испытаний, включая измерение твердости и показателя напряжения прочности на изгиб и сжатие.

Практическая ценность. Полученные данные имеют важное прикладное значение и открывают перспективы для создания новых каталитических систем с увеличенным временем жизни и улучшенными механическими свойствами отвержденных полимеров.

Личный вклад автора. Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Анализ литературных источников, проведение экспериментальных исследований, а также обработка и анализ результатов экспериментов выполнены лично автором. Постановка задач исследований и обсуждение результатов проведено при непосредственном участии автора совместно с научным руководителем.

На защиту выносятся:

1. Результаты измерения времени желатинизации и полного отверждения для 24 исследуемых каталитических систем на основе комплексов кобальта (II) и меди (II).

2. Результаты исследования физико-механических свойств и их связь со структурой связующих, отвержденных с использованием новых

каталитических систем на основе кобальта (II) и меди (II). Результаты синхронного термического анализа (ДСК, ТГА), позволившего определить температурные характеристики экзотермических пиков отверждения и термодеструкции,

а также изменения массы образцов при нагревании.

3. Результаты исследования физико-механических характеристик стеклопластиков на основе катализаторов $(L^I)_2[CoCl_4]$ и $(HL^6)_2[CoCl_4]$.

Апробация работы. Апробация результатов работы представлена:

1. Конференция «Молодежь и наука: Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований», Комсомольск-на-Амуре, 2023г;

2. Конференция «Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению» 2022 - 2023 г;

3. Конференция «Молодежный научный и культурный обмен между Китаем и Россией» 2024 г.

Публикации. Результаты работы были опубликованы:

1. Будникова, Я. Н. Исследование каталитической активности $H_2L[CoCl_4]$ на примере реакции отверждения эпоксивинилэфирного связующего / Я. Н. Будникова, Д. Д. Желевская, А. Е. Проценко // Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению : Материалы Международной научно-практической конференции, Комсомольск-на-Амуре, 07 - 11 февраля 2022 года. - Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2022. - С. 295 - 297. - EDN ZKSYBZ.

2. Будникова, Я. Н. Новые каталитические системы отверждения эпоксивинилэфирных связующих ПКМ / Я. Н. Будникова, А. Н. Проценко // Наука, инновации и технологии: от идей к внедрению : Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, Комсомольск-на-Амуре, 16 - 17 ноября 2023 года. - Комсомольск-на-Амуре: Комсомольский-на-Амуре государственный университет, 2023. - С. 12 - 15. - EDN HGJEIQ.

3. Будникова, Я. Н. Исследование новых каталитических систем отверждения эпоксивинилэфирных связующих / Я. Н. Будникова, А. Е. Проценко, А. Н. Проценко // Ползуновский вестник. - 2024. - № 2. - С. 186 - 192. - DOI 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.024. - EDN HEQMPW.

Структура и объем работы. Магистерская диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы из 35 наименований. Количество страниц 100, в том числе 36 рисунков, 38 таблиц.

Основная часть работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. Сформулирована цель и задачи работы, определены новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор полимерных композиционных материалов, включающий рассмотрение их состава, преимуществ, основных типов связующих (эпоксидных, фенолформальдегидных, полиэфирных и эпоксивинилэфирных смол), армирующих наполнителей и современных технологий изготовления изделий из ПКМ.

Во второй главе проведен патентный поиск в области инновационных полимерных связующих систем и методов их применения в производстве ПКМ.

В третьей главе представлены материалы и методы исследования, в том числе состав полимерного связующего на основе эпоксивинилэфирной смолы, инициатора полимеризации и катализаторов. Описаны методы синхронного термического анализа (ДСК и ТГ), включая расчет энергии активации по методу Киссенджера, а также приведены методики механических испытаний для оценки твердости (по Шору и Бринеллю), прочности на изгиб и сжатие. Рассмотрены методы микроструктурного анализа (микроскопия, ИК-спектроскопия), технология вакуумной инфузии полимерных компози-

ционных материалов и способы исследования их сорбционных свойств (растворимость, влагопоглощение).

В четвертой главе систематизированы и проанализированы экспериментальные данные, отражающие комплексное исследование полимерных связующих на основе эпоксивинилэфирных смол. На первом этапе рассмотрен процесс разработки каталитических систем и их воздействие на кинетические параметры отверждения связующего, включая время желатинизации и время отверждения.

Результаты измерения времени желатинизации и отверждения образцов с различными катализаторами представлены в таблице 1.

Исследованные образцы проявляют ингибирующий эффект на процесс отверждения, что подтверждается увеличением времени полимеризации относительно контрольного образца.

Таблица 1 - Время желатинизации и отверждения исследуемых образцов

Образец	Время желатинизации образца, ч:мин	Время отверждения образца, ч:мин
Эталон	0:47	0:55
1	1:53	2:11
2	4:34	8:35
3	0:43	0:53
4	4:17	4:44
5	2:12	2:43
6	3:13	5:06
7	1:58	2:11
8	3:00	4:28
9	3:17	5:32
10	1:42	1:54
11	4:26	6:05
12	4:30	7:50
13	1:04	1:18
14	1:58	2:51
15	2:35	4:28
16	1:56	2:16

Продолжение таблицы 1

Образец	Время желатинизации образца, ч:мин	Время отверждения образца, ч:мин
17	5:53	9:46
18	2:34	4:08
19	2:08	2:15
20	3:08	4:06
21	4:53	7:47
22	1:24	1:29
23	3:58	5:19
24	5:15	7:33

Термический анализ позволил установить температурные характеристики пиков отверждения и деструкции, а также количественно оценить потерю массы на стадии процесса отверждения.

В таблице 2 представлены данные термического анализа.

Таблица 2 - Результаты термического анализа

Образец	Температура пика, К		Энтальпия пика отверждения Дж/г	Потеря веса, %
	отверждения	деструкции		
Эталон	364,8	660,35	129,1	2,26
Без катализатора	394,5	675,6	153	3,72
2	385,7	659,95	151,1	5,38
3	367,6	664,45	148,3	1,62
4	384,2	668,6	159,3	2,71
5	385,4	673,3	162,1	3,71
6	386,6	666,25	170	5,02
7	372,6	663,75	148,8	3,78
8	387	658,1	165,6	3,47
9	388,4	665,35	167,9	4,18
10	374,4	668,5	157	3,42
11	385,3	666,1	166	3,54
12	389,7	664,15	167,4	3,75
13	369,8	661,6	134,3	3,22
14	384,8	670,6	163,3	2,97

Продолжение таблицы 2

Образец	Температура пика, К		Энтальпия пика отверждения Дж/г	Потеря веса, %
	отверждения	деструкции		
15	387,5	667,55	162,1	2,39
16	374,8	663	154,2	3,63
17	385,3	660,95	162,7	3,31
18	386,4	658	127,6	3,86
19	374,4	670	156,7	2,98
20	385,7	670,85	167,5	3,08
21	386,6	661,35	164,6	3,61
22	372,8	661,85	145,1	3,13
23	386,4	664,05	173,3	3,26
24	387,1	662,1	159,1	3,46

Результаты термического анализа показали следующие закономерности:

- температурные диапазоны пиков отверждения различаются для кобальтовых (367,6 - 375,1 К) и медных (384,2 - 389,7 К) катализаторов, что свидетельствует о зависимости температуры пика отверждения от типа катализатора;

- наблюдаемая потеря массы исследуемых образцов на стадии отверждения предположительно может быть связана с большим содержанием растворителя в их составе;

- большинство исследуемых каталитических систем демонстрируют повышенные значения энтальпии отверждения по сравнению с эталонным образцом, что указывает на изменение энергетики процесса в присутствии исследуемых катализаторов;

- промежуточные значения термостабильности (превышающие соответствующий показатель эталонного образца, но уступающие системе без катализатора) подтверждают влияние исследуемых каталитических систем на термостабильность связующего.

Определение энергии активации методом Киссенджера позволило экспериментально подтвердить каталитическую активность исследуемых комплексов. Расчётные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Сводная таблица полученных данных по энергии активации

Образец	Энергия активации E_a , кДж/моль
Эталон	36,32
Без катализатора	85,80
1	36,24
2	44,24
3	38,82
4	41,35
5	38,40
13	42,65

Исследованные каталитические системы характеризуются более низкими значениями энергии активации по сравнению с образцом без катализатора, что свидетельствует о снижении энергетического барьера процесса полимеризации.

Результаты измерения твердости по Шору выявили наиболее перспективные образцы, сочетающие высокие показатели твердости с оптимальным временем отверждения.

Результаты измерений твердости различных образцов приведены на рисунке 1.

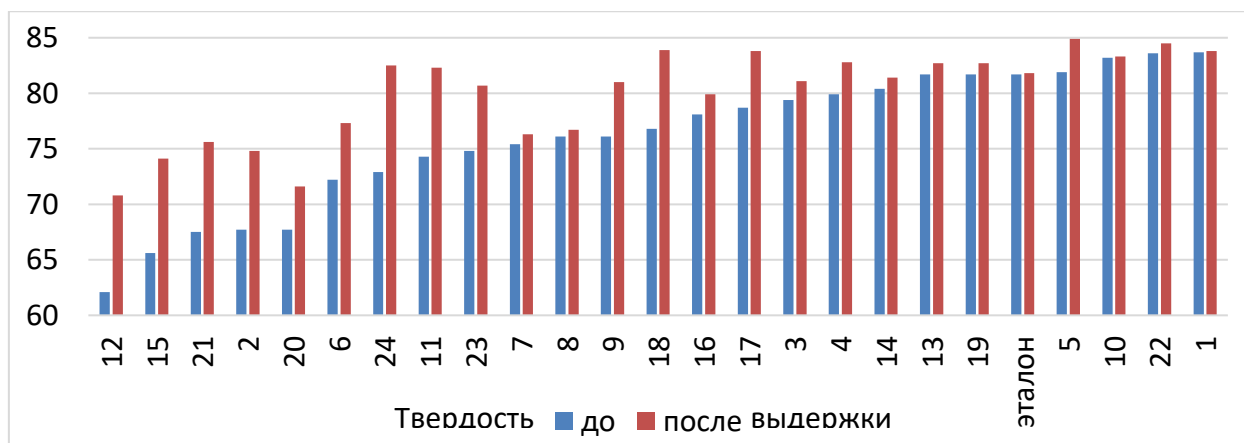


Рисунок 1 - Твердость до и после термообработки

Исследование твердости показало, что кобальтовые образцы демонстрируют меньший прирост после термообработки по сравнению с медными, что может быть связано с их более высокой степенью сшивки из-за самопроизвольного нагрева в процессе отверждения. Наиболее высокие показатели твердости имеют образцы 13, 19, 10, 1, 22, время отверждения которых не превышает 3 часа.

Проведен сравнительный анализ эффективности каталитических систем 1 и 13 при изготовлении стеклопластиков на основе смол Derakane и Depol с комплексной оценкой их механических свойств (таблицы 4 -6).

Таблица 4 - Время отверждения и твердость образцов связующего

Образцы	Катализатор	Содержание катализатора, масс.ч.	Марка смолы	Время желатинизации образца, ч:мин	Время отверждения образца, ч:мин	Показатель твердости	
						До выдержки	После выдержки
Эталон	Co(Okt) ₂	0,2	Derakane Momentum 411-350	0:47	0:55	81,7	81,8
		2	Depol 950 T	0:48	0:58	84,4	85,3
1	(L ¹) ₂ [CoCl ₄]	0,2	Derakane Momentum 411-350	1:53	2:11	83,7	83,8
		2	Depol 950 T	3:01	3:48	81,3	83,3
13	(HL ⁶) ₂ [CoCl ₄]	0,2	Derakane Momentum 411-350	1:04	1:18	81,7	82,7
		2	Depol 950 T	3:40	3:58	85,5	87,1

Проведенные исследования выявили важные закономерности в поведении каталитических систем 1 и 13 при отверждении смол Derakane и Depol. Несмотря на более длительное время отверждения образцов со смолой Depol по сравнению с Derakane, оба типа связующих обеспечивают высокие показатели твердости.

Прочностные испытания стеклопластиков на основе каталитических систем 1 и 13 показали результаты, сопоставимые с эталонными образцами,

что подтверждает эффективность данных каталитических систем для получения конструкционных материалов с требуемыми механическими характеристиками.

Таблица 5 - Прочностные характеристики образцов стеклопластика на основе Derakane

Номер образца	Катализатор	Вид испытания					
		Изгиб		Сжатие		Твердость	
		Нагрузка (max), Н	Напряжение (max), МПа	Нагрузка (max), Н	Напряжение (max), МПа	Диаметр отпечатка, мм	Твердость по Бринеллю HRB
1	$(L^1)_2[CoCl_4]$	613,90	439,14	1,19	112,44	4,28	21,55
13	$(HL^6)_2[CoCl_4]$	691,87	515,93	1,72	144,76	3,69	28,39

Таблица 6 - Прочностные характеристики образцов стеклопластика на основе Derol

Номер образца	Катализатор	Нагрузка (max), Н	Напряжение на изгиб (max), МПа
Эталон	$Co(Okt)_2$	133,31	439,62
13	$(HL^6)_2[CoCl_4]$	231,98	402,74

Заключительная часть главы посвящена исследованию эксплуатационных свойств материалов, включая влагопоглощение и растворимость, а также структурный анализ методами инфракрасной спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии, что позволило установить взаимосвязь между составом, структурой и свойствами полученных материалов.

Основные результаты и выводы

Проведенные исследования продемонстрировали существенное влияние каталитических систем на основе азотсодержащих гетероциклических комплексов кобальта (II) и меди (II) на кинетику отверждения эпоксивинилэфирных связующих, при этом кобальтовые катализаторы показали

наибольшую активность, обеспечивая среднее время отверждения 1 час 48 минут, что существенно меньше, чем у медных аналогов (5 часов 41 минута). Особый интерес представляет выявленная каталитическая активность растворителей - диметилсульфоксида и тетрагидрофурана (0,2 мас.ч.), которые в системе с эпоксивинилэфирной смолой (100 мас.ч.) и метилэтилкетонпероксидом (2 мас.ч.) обеспечивают полное отверждение в течение 2 суток.

По результатам термического анализа установлено выраженное разделение образцов на две группы: кобальтовые и медные катализаторы. Для первых точка экстремума температуры лежит в интервале температур 367,6 - 375,1 К, для вторых - 384,2 - 389,7 К, что свидетельствует о различной каталитической активности данных систем.

По термограммам на стадии отверждения была зафиксирована потеря массы, которая предположительно связана с удалением летучих компонентов. У большинства образцов потеря массы на стадии отверждения больше, чем у образца сравнения, что предположительно связано с большим содержанием растворителя в образцах исследуемых связующих.

На основе данных полученных при определении энергии активации можно сделать вывод о том, что исследуемые каталитические системы более активны, так как имеют энергию активации меньше, чем у образца без катализатора.

Анализ твердости отвержденных образцов выявил две характерные закономерности: наибольший прирост твердости после термообработки характерен для медных катализаторов, что проявляется в значительной разнице показателей до и после термического воздействия, тогда как кобальтовые образцы демонстрируют меньший прирост, что может быть объяснено достижением более высокой степени сшивки молекулярной структуры в результате самопроизвольного нагревания в процессе отверждения. Наиболее высокие показатели твердости имеют образцы 13, 19, 10, 1, 22, время отверждения которых не превышает 3 часа.

Проведенные исследования выявили важные закономерности в поведении каталитических систем 1 и 13 при отверждении смол Derakane и Derol. Несмотря на более длительное время отверждения образцов со смолой Derol (3 часа 48 минут для системы 1 и 3 часа 58 минут для системы 13) по сравнению с Derakane (2 часа 11 минут и 1 час 18 минут соответственно), оба типа связующих обеспечивают высокие показатели твердости: 83,3 для системы 1 и 87,1 для системы 13. При этом система 13 демонстрирует превосходство над эталонными значениями как для Derol (87,1 против 85,3), так и для Derakane (82,7 против 81,8).

Прочностные испытания стеклопластиков на основе каталитической системы 13 подтвердили ее эффективность: напряжение изгиба для композита с Derakane составило 515,93 МПа (при референсных значениях 400 - 550 МПа), а на сжатие - 144,76 МПа (при эталонных 110,3 - 117,2 МПа). Для системы с Derol напряжение изгиба достигло 402,74 МПа (эталон - 439,62 МПа), демонстрируя сопоставимые с контрольными образцами результаты.

Проведенное исследование водопоглощения образцов, содержащих разные катализаторы на основе $(L^1)_2[CoCl_4]$, $(HL^6)_2[CoCl_4]$ и $Co(Okt)_2$, показало существенные различия в их гидрофобных свойствах. Наилучшие результаты продемонстрировали образцы с $(HL^6)_2[CoCl_4]$, что выразилось в минимальном поглощении влаги по сравнению с другими исследуемыми системами.

Общей тенденцией исследования стало то, что все термообработанные образцы на основе смолы Derol продемонстрировали наилучшие показатели химической стойкости к исследуемой системе растворителей. В течение всего экспериментального периода (192 часа) не было зафиксировано изменений их массы при контакте с растворителем.

При анализе данных инфракрасной спектроскопии образцов с $Co(Okt)_2$, $(L^1)_2[CoCl_4]$, $(HL^6)_2[CoCl_4]$ было выявлено, что введение $(L^1)_2[CoCl_4]$, $(HL^6)_2[CoCl_4]$ не приводит к изменению химического состава образцов

и не сопровождается образованием новых химических связей. Это подтверждает, что исследуемый катализатор эффективно выполняет свою функцию - способствует ускорению реакции, не вступая в нее напрямую.

Наблюдаемые структурные различия на фрактограммах образцов с $\text{Co}(\text{Okt})_2$, $(\text{L}^1)_2[\text{CoCl}_4]$ и $(\text{HL}^6)_2[\text{CoCl}_4]$ позволяют предположить, что повышенная прочность образцов с $(\text{L}^1)_2[\text{CoCl}_4]$ и $(\text{HL}^6)_2[\text{CoCl}_4]$ (соответствующая уровню эталона) обусловлена более плотной упаковкой полимерных цепей и увеличением количества центров полимеризации. Это способствует образованию прочной сетчатой структуры, устойчивой к механическим нагрузкам.

Проведенные исследования показали, что кобальтовые катализаторы в среднем демонстрируют лучшие результаты по сравнению с медными аналогами. Наибольшую перспективность проявил образец 13 на основе $(\text{HL}^6)_2[\text{CoCl}_4]$, который сочетает: оптимальное время жизни: 1:18 (Derakane), 3:58 (Depol), достаточное для полной пропитки армирующего материала; высокую твердость с разными марками смол (82,7 - Derakane, 87,1 - Depol); сопоставимую с эталоном прочность стеклопластиков (Derakane: $\sigma_{\text{изг}} = 515,93$ МПа, $\sigma_{\text{сж}} = 144,76$ МПа; Depol: $\sigma_{\text{изг}} = 402,74$ МПа); устойчивость к влаге и растворителю (смесь ацетона, толуола, циклогексанона) после термообработки.

Таким образом, каталитическая система 13 с $(\text{HL}^6)_2[\text{CoCl}_4]$ представляет собой оптимальное решение для производства ПКМ конструкционного назначения на основе эпоксивинилэфирных смол, сочетающее продолжительное время жизни и высокие физико-механические свойства.