

**СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АГМ-9  
И ОКИСЛЕННОГО ПАН-ЖГУТИКА**

**PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITE MATERIAL  
BASED ON MODIFIED AGM-9 AND OXIDIZED PAN-FLAGELLUM**

*Н.Г. ЗУБОВА, В.М. ГЕРАСИМОВА, Т.П. УСТИНОВА*

*N.G. ZUBOVA, V.M. GERASIMOVA, T.P. USTINOVA*

(Балаковский инженерно-технологический институт – филиал  
Национального исследовательского ядерного университета "МИФИ",  
Энгельсский технологический институт – филиал Саратовского государственного  
технического университета имени Ю.А. Гагарина)

(Balakovo Institute of Engineering and Technology of the National Research Nuclear University MEPhI,  
Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov)

E-mail: Zubova\_APTECH@mail; gerasimova.victoria@yandex.ru; ustinovatp@mail.ru

*В работе исследовано влияние модифицированного органосилановым аппретом АГМ-9 технического полиакрилонитрильного жгутика, прошедшего окисление, на кинетику процесса отверждения эпоксидного связующего и свойства полученного композиционного материала. Применение модифицированного АГМ-9 и окисленного ПАН-жгутика активно влияет на изменение кинетических параметров процесса отверждения эпоксидного связующего и обеспечивает формирование реактопластичной матрицы в более мягких условиях, что подтверждается данными дифференциально-сканирующей калориметрии. Доказано улучшение деформационно-прочностных свойств и хемостойкости эпоксидных композитов, армированных модифицированным АГМ-9 и окисленным полиакрилонитрильным жгутиком.*

*The effect of a modified organosilane AGM-9 technical polyacrylonitrile flagellum that has undergone oxidation on the kinetics of the curing process of the epoxy binder and the properties of the resulting composite material is investigated. The use of modified AGM-9 and oxidized PAN-flagellum actively influences the change in the kinetic parameters of the curing process of the epoxy binder and ensures the formation of a reactoplastic matrix under milder conditions, which is confirmed by the data of differential scanning calorimetry. The improvement of deformation and strength properties and chemical resistance of epoxy composites reinforced with modified AGM-9 and oxidized polyacrylonitrile flagella has been proved.*

**Ключевые слова:** окисленный полиакрилонитрильный жгутик, органосилановый аппрет АГМ-9, эпоксидное связующее, процесс отверждения, композиционный материал, деформационно-прочностные свойства, хемостойкость.

**Keywords:** oxidized polyacrylonitrile flagellum, organosilane appret AGM-9, epoxy binder, curing process, composite material, deformation and strength properties, chemical resistance.

Одним из перспективных волокнистых материалов, обладающих поверхностной активностью, термической устойчивостью и хемостойкостью, является окисленное полиакрилонитрильное волокно (окси-ПАН), получаемое на стадии окисления исходного прекурсора в интервале температур 200...220°C в результате протекающих реакций циклизации и межмолекулярного сшивания, и применяемое для армирования композитов на основе реактопластов [1], [2].

Проведенные ранее исследования по оценке эффективности влияния органосилановых модификаторов на армирующие характеристики аппретированного полиакрилонитрильного технического жгутика (ПАН-ТЖ), а также на улучшение адгезионного взаимодействия в системе эпоксидное связующее/ПАН-ТЖ показали повышение технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов на их основе [3...5]. В связи с этим в настоящей работе исследована возможность применения модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) и прошедшего окисление, полиакрилонитрильного технического жгутика в качестве армирующей системы при получении эпоксидных композиционных материалов.

В качестве объектов исследования использовали:

- окисленный технический полиакрилонитрильный жгут (относительная разрывная нагрузка элементарной нити 35 сН/текс и относительное разрывное удлинение элементарной нити 29 %);

- модифицированный 5%-ным раствором АГМ-9 в течение 60 с и затем окисленный технический полиакрилонитрильный жгут (относительная разрывная нагрузка элементарной нити 32 сН/текс, относительное разрывное удлинение элементарной нити 27 %).

Окисление жгутиков проводили в лабораторной термопечи, в среде воздуха, при скорости нагрева ~10°/мин от комнатной температуры до температуры 210°C с выдерживанием образцов волокнистых материалов при этой температуре в течение 1 ч. Композиционные материалы на основе

эпоксидной смолы ЭД-20, отверждаемой полиэтиленполиамином, при массовом соотношении смолы и отвердителя 10:1 и исследуемых полиакрилонитрильных волокнистых материалов при массовом соотношении связующего и наполнителя 1:1 получали методом компрессионного прессования при температуре 110±5°C и давлении 5±0,5 МПа.

Оценку влияния окисленных волокнистых материалов на процесс отверждения эпоксидного связующего проводили по изменению времени гелеобразования и отверждения, максимальной температуры отверждения и энергии активации (рис. 1 – кинетические кривые отверждения ЭД-20 в присутствии окисленного ПАН-жгутика: 1 – ЭД-20; 2 – ЭД-20+окси-ПАН; 3 – ЭД-20+модифицированный АГМ-9 и окисленный ПАН-ТЖ и табл. 1 – параметры отверждения эпоксидных композитов в присутствии окисленного ПАН-жгутика).

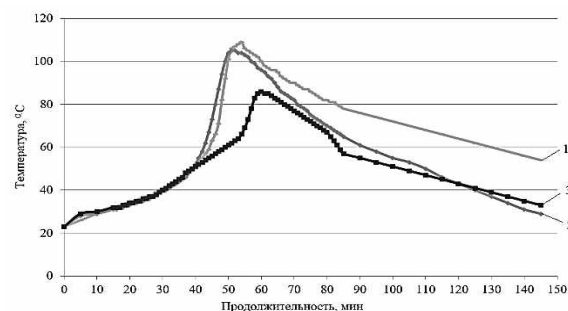


Рис. 1

Результаты исследования свидетельствуют, что введение модифицированного органосилановым аппретом и окисленного жгутика в эпоксидное связующее (рис. 1, кривая 3) сопровождается изменением кинетических параметров, а именно приводит к снижению максимальной температуры отверждения (до 86°C) и увеличению времени отверждения (до 60 мин) по сравнению с немодифицированным окси-ПАН (кривая 2), что свидетельствует о более "мягких" условиях формирования полимерной матрицы. Армирование модифицированного органосиланом и окисленного ПАН-жгутика обеспечивает снижение энергии активации процесса отверждения связующего (табл. 1).

Таблица 1

Состав материала	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С	Энергия активации, кДж/моль	Степень отверждения, %
ЭД-20	27	54	109	58	96
ЭД-20+окси-ПАН	27	51	105	60	99
ЭД-20+модифицированный АГМ-9 и окисленный ПАН-ТЖ	28	60	86	54	99

Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии, полученные при исследовании эпоксидного связующего в присутствии модифицированного АГМ-9 и окисленного ПАН-ТЖ (рис. 2 – данные ДСК материалов: 1 - ЭД-20; 2 - ЭД-20+окси-ПАН; 3 - ЭД-20+модифицированный АГМ-9 и окисленный ПАН-ТЖ и табл. 2 – данные по влиянию окисленного ПАН-жгутика на величину теплового эффекта процесса отверждения композиций), также свидетельствуют о снижении макси-

мальной температуры процесса отверждения эпоксидной матрицы (на 15%), что коррелирует с данными по оценке кинетики процесса (рис. 1).

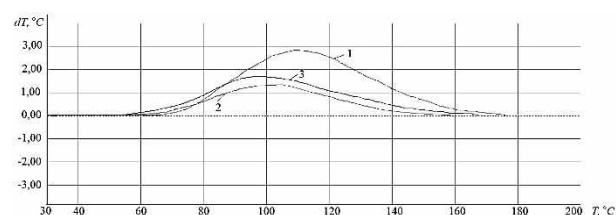


Рис. 2

Таблица 2

Состав отверждаемой композиции	Экзотермический процесс	
	$(T_n - T_k)/T_{max}, °C$	$\Delta H, Дж/г$
ЭД-20	(66-176)/110	559
ЭД-20+окси-ПАН-ТЖ	(55-160)/106	278
ЭД-20+модифицированный АГМ-9 и окисленный ПАН-ТЖ	(54-167)/93	304

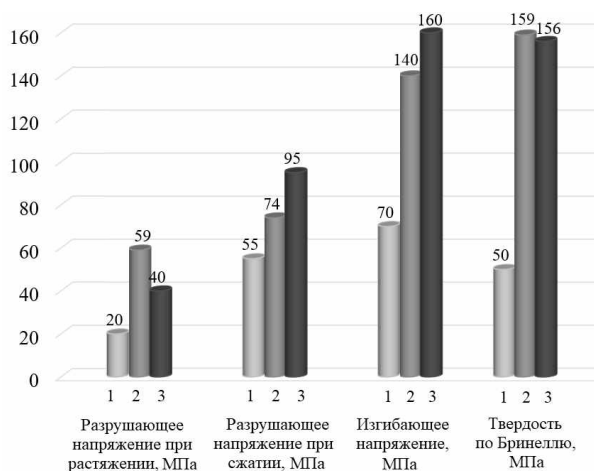


Рис. 3

В результате протекания процесса отверждения эпоксидных композиций в более мягких условиях и формирования менее напряженной структуры матрицы обеспечивается увеличение деформационно-прочностных свойств эпоксидных композиционных материалов (рис. 3 – данные деформационно-прочностных свойств разработанных

композиций: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+окси-ПАН; 3-ЭД-20+модифицированный АГМ-9 и окисленный ПАН-ТЖ).

Следует отметить, что эпоксидные композиты на основе окси-ПАН и модифицированного АГМ-9 и окисленного ПАН-ТЖ отличаются от ненаполненной матрицы увеличением значений разрушающего напряжения при растяжении в 2...3 раза и при сжатии - в 1,2...1,7 раз, изгибающего напряжения - в 2...2,3 раза, твердости по Бринеллю - в 2,4...3,2 раза.

Для обоснованного выбора областей применения эпоксидного композита на основе окси-ПАН и модифицированного АГМ-9 и окисленного ПАН-ТЖ и с учетом возможности их применения в качестве облицовочных покрытий при футеровке оборудования для кислотных ванн, используемых на производстве волоконных материалов, исследовалась химическая стойкость разработанных композитов.

В качестве агрессивной среды была

выбрана ванна следующего состава: серная кислота (концентрация 130...150 г/л), сульфат натрия (концентрация 260...320 г/л), сульфат цинка (концентрация 12...20 г/л). Оценку химической стойкости исследуемых образцов проводили по изменению их массы в условиях экспонирования в агрессивной среде (рис. 4 – изменение массы образцов композиционных материалов в среде кислотной ванны: 1-ЭД-20; 2-ЭД-20+окси-ПАН; 3-ЭД-20+модифицированный АГМ-9 и окисленный ПАН-ТЖ и табл. 3 – параметры, характеризующие химическую стойкость композиционных материалов в среде кислотной ванны).

Результаты исследования хемостойкости армированных пластиков свидетельствуют о снижении (на порядок) коэффициента проницаемости компонентов кислотной ванны у эпоксидных композитов на основе модифицированного АГМ-9 и окисленного ПАН-ТЖ.

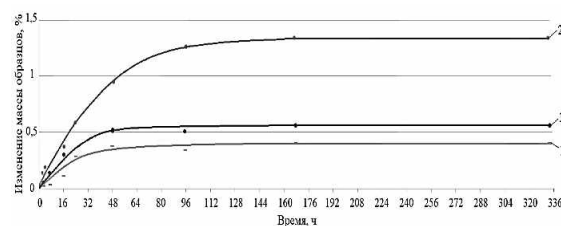


Рис. 4

Т а б л и ц а 3

Наименование наполнителя	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с	Коэффициент сорбции, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент проницаемости, г·см/см <sup>2</sup> ·с
ЭД-20 ненаполненная	0,7·10 <sup>-7</sup>	0,6·10 <sup>-2</sup>	0,4·10 <sup>-9</sup>
ЭД-20+окси-ПАН	0,4·10 <sup>-7</sup>	0,1·10 <sup>-1</sup>	0,4·10 <sup>-9</sup>
ЭД-20+модифицированный АГМ-9 и окисленный ПАН-ТЖ	0,6·10 <sup>-7</sup>	0,2·10 <sup>-3</sup>	0,1·10 <sup>-10</sup>

## ВЫВОДЫ

Таким образом, армирование эпоксидного связующего модифицированным АГМ-9 и окисленным техническим полиакрилонитрильным жгутиком обеспечивает повышение адгезионной совместимости в системе матрица/наполнитель, что подтверждается повышением таких деформационно-прочностных свойств композита, как разрушающее напряжение при сжатии и изгибающее напряжение, а также увеличением стойкости композиционных материалов на его основе к действию агрессивной среды, свидетельствующей о монолитности разработанного эпоксикомпозита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Perepelkin K.E. Oxidized (Cyclized) Polyacrylonitrile Fibres - Oxyupan. A Review / K.E. Perepelkin // Fibre Chemistry. – 2003. Vol. 35, № 6. P. 409...416. <https://doi.org/10.1023/B:FICH.0000020769.42823.31>
2. Serkov A.A., Radishevskii M.B., Panichkina O.N., Serkov A.T. Tempering of acrylic twists in oxidative thermal stabilization // Fibre Chemistry. – 2000. Vol. 32. P. 12...20. <https://doi.org/10.1007/BF02359195>

3. Корчина Л.В., Зубова Н.Г., Устинова Т.П. Структурные особенности и свойства эпоксипластов на основе модифицированного ПАН-ТЖ // Пластические массы. – 2014, № 3-4. С.8...10.

4. Корчина Л.В., Зубова Н.Г., Попова Н.Е., Устинова Т.П. Оценка влияния полиакрилонитрильных волокон, модифицированных аппретами различной химической природы, на кинетику отверждения и свойства эпоксидного композита на их основе // Химические волокна. – 2014, № 6. С.28...30.

5. Zubova N.G., Gerasimova V.M., Levkina N.L., Ustinova T.P. Evaluation of the Properties and Structural Characteristics of Organosilane-Modified Chemical Fibres and Polymer Composites Based on Them // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. Vol.94, №5.P.656...665. <https://doi.org/10.1134/S1070427221050141>.

## REFERENCES

1. Perepelkin K.E. Oxidized (Cyclized) Polyacrylonitrile Fibres - Oxyupan. A Review / K.E. Perepelkin // Fiber Chemistry. - 2003. Vol. 35, № 6. P. 409 ... 416. <https://doi.org/10.1023/B:FICH.0000020769.42823.31>
2. Serkov A.A., Radishevskii M.B., Panichkina O.N., Serkov A.T. Tempering of acrylic twists in oxidative thermal stabilization // Fiber Chemistry. – 2000. Vol.32. P.12...20. <https://doi.org/10.1007/BF02359195>
3. Korchina L.V., Zubova N.G., Ustinova T.P. Structural features and properties of epoxy plastics based on modified PAN-TG // Plastic masses. – 2014, № 3-4. P.8...10.

4. Korchina L.V., Zubova N.G., Popova N.E., Ustinova T.P. Evaluation of the effect of polyacrylonitrile fibers modified with coupling agents of various chemical nature on the curing kinetics and properties of an epoxy composite based on them // Chemical fibers. – 2014, № 6. P.28...30.

5. Zubova N.G., Gerasimova V.M., Levkina N.L., Ustinova T.P. Evaluation of the Properties and Structural Characteristics of Organosilane-Modified Chemical Fibers and Polymer Composites Based on Them // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. Vol.94, №5. P.656...665. <https://doi.org/10.1134/S1070427221050141>.

Рекомендована кафедрой . Поступила 01.08.22.

---