

Полимерные материалы на основе эпоксицированного гексафтордифенилолпропан-формальдегидного олигомера

М. С. Федосеев, С. И. Казаков, Л. Ф. Державинская, С. В. Ершов

Предложены новые типы полимерных связующих, обладающие низким влагопоглощением и более высокими термомеханическими характеристиками. Методом ДСК в динамическом режиме исследована кинетика полимеризации эпоксицированного гексафтордифенилолпропан-формальдегидного олигомера с помощью отвердителей и катализаторов различной химической природы. Определены тепловой эффект и энергия активации полимеризации олигомера. По установленным температурным режимам изготовлены полимерные материалы, определены их термические, физико-механические и адгезионные характеристики, изучена водостойкость. Методом динамического механического анализа определены при трехточечном изгибе в широком диапазоне температур модуль упругости, тангенс угла механических потерь и температура стеклования до 190 °С.

Ключевые слова: эпоксидные новолачные олигомеры, полимерные материалы, теплостойкость, водостойкость, адгезионная прочность.

Введение

Многие отрасли техники обязаны своим существованием эпоксидным полимерам. Их можно назвать уникальными, если иметь в виду их технические характеристики, такие как непревзойденная адгезия, прочность, низкая усадка при отверждении, химическая стойкость, великолепные диэлектрические характеристики. Благодаря этому эпоксидные полимерные материалы позволяют решать сложные научно-технические задачи, которые не выполнимы с помощью других материалов и находят широкое применение в авиастроении, ракетной и космической технике, электротехнике [1 – 5].

Для современной техники необходимы теплостойкие прочные полимерные материалы с высокой теплостойкостью, небольшой плотностью и высокими удельными характеристиками. Применение теплостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях, работающих в условиях высоких тепловых и механических нагрузок, позволяет снизить массу изделия.

Теплостойкость эпоксидных полимеров на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной

аминными и ангидридными отвердителями составляет 110 – 140 °С, что ограничивает их применение [6]. Варьирование структурой полимерной матрицы связующего путем выбора олигомера, отвердителя, модификатора — один из основных способов регулирования эксплуатационных свойств материалов, в том числе теплостойкости и модуля упругости.

Сравнительно высокие значения температуры стеклования и модуля упругости достигнуты при исследовании полимеров, полученных аминным отверждением эпоксидной новолачной смолы УП-643 и гомополимеризацией латентного эпоксидного олигомера 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана [7, 8]. Эпоксидные новолачные смолы сочетают в себе реакционную способность и универсальность с термостойкостью, которая определяется фенолформальдегидной основной цепью. При отверждении полифункциональных эпоксидных новолачных смол образуются полимеры с плотно сшитыми сетками, имеющие более высокую температуру стеклования и модуль упругости по сравнению с полимерами на основе эпоксидных диановых смол типа ЭД-20.

Для получения полимерных связующих с пониженной горючестью и водопоглощением в ОАО “Институт пластмасс” синтезирован эпоксиноволачный олигомер на основе гексафтордифенилпропана (ТФО) [5]. При его отверждении фенолформальдегидным олигомером СФ 0112 получены полимеры с температурой стеклования 160 °С, разрушающим напряжением при сжатии 130 МПа и хорошими электрическими характеристиками.

Цель настоящей работы — исследование полимерных материалов на основе олигомера ТФО, отвердителей и катализаторов различной химической природы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры, на основе олигомера ТФО и разных отвердителей. Формулы исходных компонентов приведены в табл. 1. Отверждение олигомера ТФО проводили при температурах, определенных при изучении кинетики реакции полимеризации методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822° фирмы METTLER-TOLEDO (Швейцария) в динамическом режиме при скорости нагрева 5, 10 и 15 град./мин в диапазоне температур 25 – 300 °С. На термограммах фикси-

Таблица 1

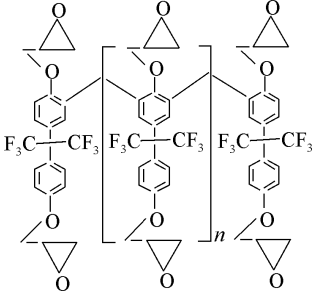
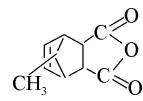
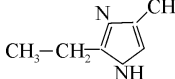

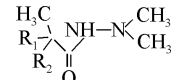
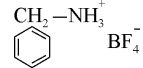
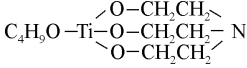
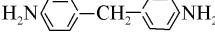
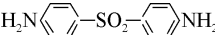
Полимеры, на основе олигомера ТФО и отвердители, используемые в работе		
Вещество	Сокращенное наименование	Формула
Эпоксиноволачный олигомер	ТФО	
	Отвердители	
Метилэндиковый ангидрид	МЭА	
2-этил-4-метилимидазол	ЭМИ	
3,5-диметилтио-2,4-толуилендиамин и 3,5-диметилтио-2,6-толуилендиамин	Е300	
N,N'-диметилгидразид неодакановой кислоты	ДМГД	 R ₁ и R ₂ — алифатические радикалы
Комплекс тетрафтористого бора с бензиламином	УП 605/3	
Триэтаноламинтитанат	ТЭАТ	
4,4'-диаминодифенилметан	ДАДФМ	
4,4'-диаминодифенилсульфон	ДАДФС	

Таблица 2

Кинетические параметры реакций полимеризации олигомеров ТФО и УП-643 с разными отвердителями

Система отверждения	Температура начала процесса, $T_{нач}$, °С	Температура максимума тепловыделения $T_{пик}$, °С	Мощность тепловыделения, Q , Дж/г	Эффективная энергия, E , кДж/моль
ТФО – Е300	110	182	104	100
ТФО – МЭА – Кат	55	128	146	60
ТФО – ЭМИ	55	104	39	60
ТФО – ЭМИ	150	129	115	102
ТФО – ТЭАТ	100	180	149	106
ТФО – ДМГД	110	172	129	112
ТФО – ДАДФМ	50	123	195	65
ТФО – ДАДФС	145	195	107	79
УП-643 – Е300	130	207	103	115
УП-643 – МЭА – Кат	75	138	236	74

ровали температуры начала процесса ($T_{нач}$), максимума тепловыделения ($T_{пик}$), зависимость мощности тепловыделения от времени Q . Эффективную энергию активации E определяли по методу Киссинджера, который позволяет её вычислять независимо от порядка реакции при ряде скоростей нагрева.

Исследование термомеханических свойств полимеров проводили на установке NETZSCH DMA 242C, которая позволяет определять такие характеристики материала как динамический модуль упругости, тангенс угла механических потерь. Эксперимент проводили при частоте 0,50 Гц в диапазоне температур 100–250 °С со скоростью нагрева 2 град./мин. В качестве образцов были использованы бруски размерами ~40×6×4 мм. Размеры каждого образца определялись с точностью до 0,05 мм. Режим нагружения — трёхточечный изгиб. Нагрузку заданной величины прикладывали к среднему сечению образца. Амплитуда изгиба образцов составляла 50–60 мкм. Такой режим внешнего воздействия реализовывал в поверхностных слоях образца скорость деформации ~5·10⁻³ 1/с.

Физико-механические характеристики полученных полимеров в виде лопаток — условную прочность при растяжении σ (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ϵ определяли при температурах 25 ± 2 и 150 ± 2 °С и скорости растяжения образцов 100 мм/мин на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания) по ГОСТ 270-75.

Термическую стойкость полимеров определяли методом термогравиметрии на дериватографе модели Q-1500D фирмы MOM системы Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфере азота. В качестве эталона использовали оксид алюминия.

Водопоглощение полимеров оценивали по увеличению массы образца в горячей (95 °С) воде в течение 10 суток.

При исследовании адгезионных свойств композиций на основе ТФО, последний предварительно растворяли в этилацетате для снижения вязкости, а затем вводили отвердитель. После смешения клеевой состав наносили на подложки. В качестве склеиваемых подложек использовали пластины алюминия марки Д16АТ размером 80 × 10 × 2 мм. Адгезионные свойства клеевых соединений определяли на сдвиг по ГОСТ 14760-69 через 24 ч после полимеризации при скорости 10 мм/мин на разрывной машине Instron 3565 (Великобритания). Испытания при температуре 150 °С проводили в термокамере после выдерживания образцов в течение 10 мин.

Обсуждение результатов

Как известно, свойства полимеров на основе эпоксидных смол в значительной степени зависят от вида отвердителя, чем от молекулярной массы смолы, поскольку в стеклообразном состоянии определяющим фактором является межмолекулярное взаимодействие [9, 10]. Наибольшее распространение среди

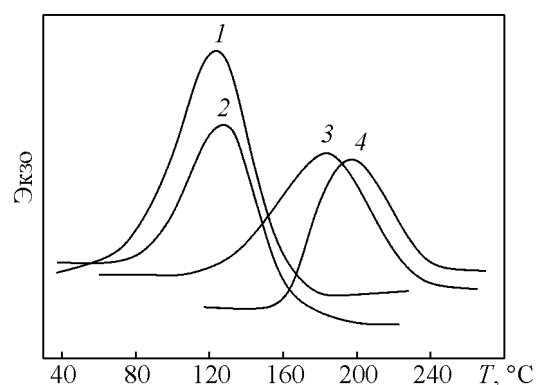


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения олигомера ТФО с помощью отвердителей: 1 — ДАДФМ; 2 — МЭА – Кат; 3 – Е300; 4 – ДАДФС.

многочисленных отвердителей эпоксидных смол получили диамины и ангидриды кислот. На рис. 1 и в табл. 2 представлены результаты исследования кинетики отверждения олигомера ТФО отвердителями разной природы. Отверждение ТФО аминными и ангидридным отвердителями происходит по реакции полиприсоединения, скорость которой зависит от строения отвердителя. Наиболее активным из числа аминных отвердителей является ДАДФМ. Метилэндиковый ангидрид отверждает олигомер ТФО с достаточно большой скоростью только в присутствии катализатора 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола. ЭМИ, ТЭАТ, ДМГД являются катализаторами анионной полимеризации олигомеров. В данном случае при полимеризации ТФО в их присутствии энергия активации процесса существенно выше, чем при отверждении аминами и ангидридом. Отверждение ТФО, например ЭМИ, по анионному механизму идет в две стадии (рис. 2). На первой стадии образуется аддукт ЭМИ-ТФО, который на второй стадии осуществляет собственно процесс отверждения. Наблюдаемый двухступенчатый механизм отверждения олигомера ТФО отвердителем ЭМИ практически совпадает с данными по анионному отверждению эпоксидных смол имидазолами [11, 12].

Следует отметить более высокую реакционную способность олигомера ТФО по сравнению с эпоксидным новолачным фенолформальдегидным олигомером УП-643. Данные по кинетике отверждения олигомера УП-643 МЭА и Е300 приведены в табл. 1 для сравнения. Энергия активации процессов отверждения УП-643 этими отвердителями выше примерно на 15 кДж/моль, чем при отверждении ТФО. Возможно, это связано с разной кинетической активностью глицидиловых групп, зависящей от молекулярной массы и строения олигомерной цепи.

Вязкоупругие свойства полученных полимеров оценивали по результатам исследования термомеханических свойств. На рис. 3 и 4 приведены зависимости модуля упругости при изгибе и тангенсы угла механических потерь от температуры. В табл. 3 приведены полученные из этих зависимостей температуры стеклования и модули упругости полимеров. Из этих данных следует, что эпоксидные полимеры на основе олигомера ТФО с температурой стеклования 180 – 190 °С и высоким модулем упругости можно отнести к теплостойким.

Были определены прочностные характеристики полимеров аминного и ангидридного отверждения на основе олигомера ТФО (результаты представлены в табл. 3). Установлено: полимеры как аминного, так и ангидридного отверждения имеют примерно одинаковый уровень прочностных и деформационных

свойств. Неизменность этих показателей при 150 °С доказывает вывод о теплостойкости полимеров на основе олигомера ТФО. Физико-механические характеристики полимеров на основе ТФО соответствуют

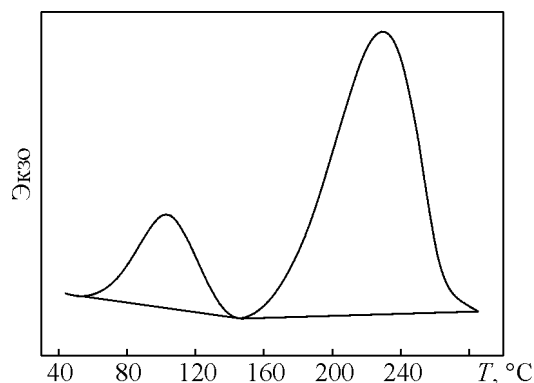


Рис. 2. Кинетическая кривая отверждения олигомера ТФО с помощью ЭМИ.

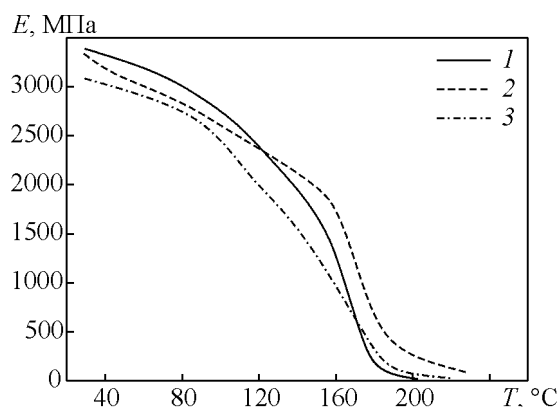


Рис. 3. Зависимости динамического модуля упругости для полимеров на основе ТФО отвержденных: 1 – Е300; 2 – ДАДФМ; 3 – ДАДФС.

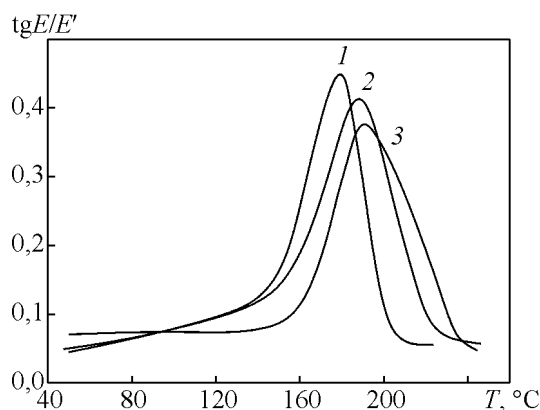


Рис. 4. Зависимости тангенса углов механических потерь от температуры для полимеров на основе ТФО отвержденных: 1 – Е300; 2 – ДАДФС; 3 – ДАДФМ.

Таблица 3

Термомеханические и физико-механические характеристики эпоксидных полимеров на основе ТФО

Отвердитель	Модуль упругости, E , МПа при 30 °С	Температура стеклования T_g , °С	$E = 1000$ МПа при T , °С	Тангенс угла потерь при $E = 1000$ МПа	Условная прочность при растяжении, σ , МПа		Относительная критическая деформация ϵ , %	
					при 25 °С	при 150 °С	при 25 °С	при 150 °С
Е300	3350	176	153	0,175	28,5	29,0	10	12
ДАДФМ	3300	190	175	0,115	26,2	27,0	9	8
ДАДФС	3100	188	160	0,155	27,4	28,0	9,5	10

уровню характеристик полимеров на основе эпоксидного новолачного олигомера УП-643.

Результаты исследований термической стойкости полимеров на основе ТФО приведены на рис. 5. Потеря 5 % массы полимера с двуядерными диаминами ДАДФМ и ДФДФС происходит при 315 и 330 °С, соответственно, с одноядерным Е300 — при 285 °С. Таким образом, для получения наиболее термостойких полимеров наиболее предпочтительными отвердителями являются двуядерные диамины. Они, как было показано ранее, позволяют получать термостойкие материалы с высоким модулем упругости.

Проведена оценка адгезионных свойств эпоксидных композиций на основе ТФО по отношению к алюминию. В табл. 4 приведены результаты определения адгезионной прочности на сдвиг. Адгезия клеевых соединений на основе ТФО зависит от природы отвердителя и его поверхностных свойств. Её значения для этих материалов несколько ниже чем для клеевых составов на основе промышленных эпоксидных смол [13, 14]. Наилучшей адгезией обладают составы с отвердителями ДАДФС, МЭА, Е300, которые отверждают олигомер ТФО по поликонденсационному механизму. При полимеризации ТФО с помощью ТЭАТ, ЭМИ, которые являются катализаторами анионной полимеризации, адге-

зионная прочность клеевых соединений несколько ниже (6 – 9 МПа при 25 °С). Клеевой состав с катализатором ДМГД по адгезионным свойствам сравним с составами клеев ангидридного и аминного отверждения.

Таблица 4

Адгезионные свойства эпоксидных композиций на основе олигомера ТФО

Отвердитель	Прочность на сдвиг, МПа при температуре, °С	
	25	150
Е300	8	7
МЭА – Кат	11	8
ДАДФМ	10	10
ДАДФС	12	10
ЭМИ	9	7
ДМГД	10	7
ТЭАТ	6	6

Актуальной задачей при создании композиционных материалов является снижение водопоглощения. Известно, что высокое водопоглощение ухудшает термомеханические свойства полимерных материалов [15]. Кроме того, считается что на материалы самолета на разных высотах действуют высокие гидротермальные нагрузки. Именно поэтому, значения поглощения воды стали важным параметром для выбора материалов, используемых для аэрокосмических композитов. В рамках данной работы представляло интерес определить водопоглощение в горячей воде ряда полимеров на основе олигомера ТФО и перспективных для практики отвердителей аминного и ангидридного типа. В табл. 5 приведены сравнительные результаты тестирования водопоглощения полимеров в горячей воде (95 °С). Как и следовало ожидать, полимеры на основе фторсодержащего эпоксидного новолачного олигомера ТФО обладают меньшим водопоглощением по сравнению с аналогом и полимерами на основе аминосодержащих эпоксидных смол ЭХД и УП-610. Это связано с меньшей полярностью молекул олигомера ТФО по сравнению с эпоксидными смолами ЭХД и УП-610. Результаты согласуются с данными [7, 15, 16].

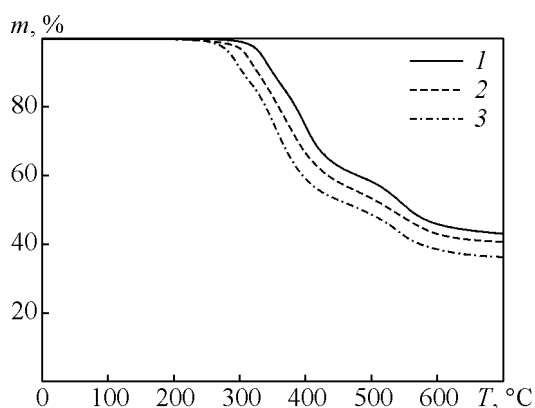


Рис. 5. Термограммы разложения полимеров на основе олигомера ТФО полученных с помощью отвердителей: 1 – ДАДФС; 2 – ДАДФМ; 3 – Е300.

Таблица 5

Состав полимера	Водопоглощение в горячей воде, %		
	1 сутки	5 суток	10 суток
ТФО – Е300	1,55	1,81	1,96
ТФО – МЭА – Кат	1,46	2,30	2,64
ТФО – ДАДФМ	1,49	2,25	2,47
ТФО – ДАДФС	2,07	3,18	3,46
УП-643 – Е300	1,35	1,97	2,27
ЭХД – МЭА – Кат	2,5	3,6	5,50
УП-610 – ДАДФМ	2,3	3,45	5,42

Таким образом, при полимеризации фторсо-державшего новолачного олигомера ТФО отвердителями разной химической природы получены теплостойкие водостойкие полимерные материалы с высокими значениями температуры стеклования и модуля упругости. При соответствующей технологической доработке они могут быть востребованы при изготовлении теплостойких композиционных материалов для электроники и других областей техники.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации эпокси-дированного гексафтордифенилпропан-формальдегидного олигомера (ТФО) отвердителями и катализаторами разной химической природы и установлена его более высокая реакционная способность по сравнению с аналогом — эпоксидным новолачным формальдегидным олигомером УП-643.

2. Методом динамического механического анализа определены модули упругости и тангенсы угла механических потерь полимеров при изгибе в широком диапазоне температур. Поскольку исследованные материалы имели высокие значения модуля упругости (3100–3350 МПа) и температуры стеклования (176–190 °С), их можно отнести теплостойким и водостойким полимерам.

3. Определены физико-механические характеристики полимеров на основе ТФО при деформации растяжения и установлен примерно одинаковый уровень прочностных и деформационных свойств полимеров аминного и ангидридного отверждения при температуре 25 °С, который сохраняется при температуре 150 °С.

4. Изучены адгезионные свойства эпоксидных композиций на основе олигомера ТФО по отношению к алюминию и показано, что адгезионная прочность клеевых соединений зависит в основном от природы отвердителя и его поверхностных свойств.

Литература

1. Федосеев В.И. Основы техники ракетного полета. М.: Наука, 1981, 494 с.
2. Сидоров О.И., Милехин Ю.М. Создание теплостойких связующих для полимерных композиционных материалов. Пластические массы, 2008, № 9, с. 4–13.
3. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Савельев Д.М. Регулирование свойств наполненных эпоксидных полимеров. Пластические массы, 2011, № 4, с. 3–5.
4. Гусев К.И., Мурашов Б.А., Антипов Ю.В., Кульков А.А. Новые эпоксидные связующие, перерабатываемые методами “мокрой” и “сухой” намотки, для изделий ракетно-космического назначения. Сборник “Вопросы оборонной техники” серия 15, 2013, № 1 (168), с. 41–46.
5. Казаков С.И. Полимерные материалы для микроэлектроники. Пластические массы, 2013, № 11, с. 25–28.
6. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. Санкт-Петербург: НОТ, 2011, 266 с.
7. Федосеев М.С., Шардаков И.Н., Державинская Л.Ф., Деяттериков Д.М., Цветков Р.В. Влияние природы эпоксидной матрицы, условий её формирования на термомеханические, термические и адгезионные характеристики полимерного материала. Перспективные материалы, 2013, № 8, с. 11–17.
8. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Леус З.Г., Аверкин В.Н. Термоустойчивые влагостойкие полимерные материалы на основе латентного самоотверждающегося олигомера 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметана. Клеи. Герметики. Технологии, 2011, № 1, с. 2–6.
9. Lee H., Nevill K. Handbook of Epoxy Resins. New York: Mc Graw-Hill, 1967, 922 p.
10. Ентелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционно-способные олигомеры. М.: Химия, 1985, 195 с.
11. Ghaemy M., Sadjady S. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol A with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques. Journal of Applied Polymer Science, 2006, v. 100, issue 4, p. 2634–2641.
12. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф. Синтез и свойства полимерных материалов, полученных анионной полимеризацией эпоксидных олигомеров. Журнал прикладной химии, 2012, т. 85, № 11, с. 1847–1852.
13. Адгезивы и адгезионные соединения. Под ред. Ли Л.Х. М.: Мир, 1988, 224 с.
14. Федосеев М.С., Батуева Т.Д., Державинская Л.Ф., Радусев А.В. Новые полимерные материалы на основе эпоксидных смол и N,N'-диметилгидразида неокановой кислоты. Перспективные материалы, 2015, № 2, с. 24–33.
15. Blanco I., Cicala G., Costa M., Recca A. Development of an epoxy system characterized by low water absorption and high thermomechanical performances. Journal of Applied Polymer Science, 2006, Volume 100, Issue 6, p. 4880–4887.
16. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н., Ильясов С.Г. Разработка тепло- и водостойких связующих для

базальтопластика. Ползуновский вестник, 2008, № 3, с. 223 – 227.

References

1. Fedoseev V.I. *Osnovy tekhniki raketnogo polyeta* [Basics of spacecraft design and materials]. Moscow, Nauka Publ., 1981, 494 p.
2. Sidorov O.I., Milyekhin Yu.M. Sozdanie teplostoykikh svyazuyuschikh dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov [Development of heat-resistant binders for polymeric composite materials]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology (RAPRA Technology LTD./translations for the rubber and plastics industries) ISSN: 0307-174X.*, 2011, no. 4, pp. 4 – 13.
3. Osipov P.V., Osipchik V.S., Smotrova S.A., Saveliev D.M. Regulirovanie svoystv napolnennykh epoksidnykh polimerov [Control of properties of filled epoxy polymers]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology (RAPRA Technology LTD./translations for the rubber and plastics industries) ISSN: 0307-174X.*, 2011, no. 4, pp. 3 – 5.
4. Gusev K.I., Murashov B. A., Antipov YU. V., Kulkov A.A. Novye epoksidnye svyazuushchie, pererabatyvaemye metodami “mokroy” i “sukhoj” namotki, dlya izdeliy raketno-kosmicheskoy tekhniki [New epoxy binders recycled by “wet” and “dry” spinning techniques and intended for spacecraft applications]. *Sbornik voprosy oboronnoy tekhniki*, seriya 15 — *Defense technical equipment (Collected articles in Rus)*, 2013, vol. 15, no. 1 (168), pp. 41 – 46.
5. Kazakov S.I. Polimernye material dlya mikroelektroniki [Polymeric materials for microelectronics]. *Plasticheskie massy — International polymer science and technology (RAPRA Technology LTD./translations for the rubber and plastics industries) ISSN: 0307-174X.*, 2013, no. 11, pp. 25 – 28.
6. Mikhailin YU.A. *Teplo-, termo- i ognestoikost polimernykh materialov* [Heat-, thermo-, and fire-resistance of polymeric materials]. St.-Petersburg, Fundamentals & Technologies Publishing House Ltd., 2011, 226 p.
7. Fedoseev M.S., Shardakov I.N., Derzhavinskaya L.F., Devyaterikov D.M., Tsvetkov R.V. Vliyanie prirody epoksidnoy matritsy, usloviy eye formirovaniya na termomekhanicheskie, termicheskie i adgezionnyye kharakteristiki polimernogo materiala [Thermomechanical, thermal, and adhesion characteristics of a polymeric material as influenced upon by the nature of epoxy matrix and by conditions of its formation]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials (in Rus)*, 2013, No. 8, pp. 11 – 17.
8. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F., Leus Z.G., Averkin V.N. Thermostable Waterproof Polymer Materials Based on Latent Self-Curing Oligomer 4,4'-bis(glicidylamino)-3,3'-dichlorodiphenylmethane. *Polymer Science Series D.* 2011, vol. 4, no. 3, pp. 158 – 163.
9. Lee H., Nevill K. *Handbook of Epoxy Resins*. New York: Mc Graw-Hill, 1967, 922 p.
10. Entelis S.G., Evreinov V.V., Kuzaev A.I. *Reaktivno-sposobnye oligomery* [Reactive oligomers]. Moscow, Chemistry Publ., 1985, 195 p.
11. Ghaemy M., Sadjady S. Kinetic analysis of curing behavior of diglycidyl ether of bisphenol A with imidazoles using differential scanning calorimetry techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 100, no. 4, pp. 2634 – 2641.
12. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F. Synthesis and Properties of Polymeric Materials Prepared by Anionic Polymerization of Epoxy Oligomers. *Polymer Science Series D*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1753 – 1757.
13. Lee L.H., Adgezivny i adgezionnyye soedineniya [Fundamentals of adhesion], Moscow, MIR Publ., 1988, 224 p.
14. Fedoseev M.S., Batueva T.D., Derzhavinskaya L.F. and Radushev A.V. Novye polimernye materialy na osnove epoksidnykh smol i N,N'-dimetilgidrazida neodekanovoy kisloty [New Polymer Materials Based on Epoxy Resins and on Neodecanoic Acid N,N'-dimethylhydrazide]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials (in Rus)*, 2015, no. 2, pp. 24 – 33.
15. Blanco I., Cicala G., Costa M., Recca A. Development of an epoxy system characterized by low water absorption and high thermomechanical performances. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 100, no. 6, pp. 4880 – 4887.
16. Tatarintseva O.S., Khodakova N.N., Ilesov S.G. Razrabotka teplo- i vodostoikogo svyazuyushchego dla bazaltoplastika [Development of heat- and water-resistant binders for basaltic plastics]. *Polzunovskiy vestnik — Polzunov bulletin (in Rus)*, 2008, no. 3, pp. 223 – 227.

Статья поступила в редакцию 24.03.2015 г.

Федосеев Михаил Степанович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (614013 Пермь, ул. Академика Королева, 3), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области синтеза эпоксидных связующих и теплостойких полимерных материалов. E-mail: msfedoseev@mail.ru.

Казаков Святослав Игоревич — ОАО “Институт пластмасс” (111021, г. Москва, Перовский пр., 35), кандидат химических наук, руководитель отдела, специалист в области синтеза полимерных материалов на основе эпоксидных матриц. E-mail: lab31-niipm@yandex.ru.

Державинская Любовь Федоровна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук (614013 Пермь, ул. Академика Королева, 3), инженер, специалист в области кинетики отверждения эпоксидных связующих. E-mail: lfderzhavinskaya@mail.ru.

Ершов Сергей Викторович — Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614013, г. Пермь, ул. Дедюкина, 7), инженер-исследователь, специалист в области реологии и термостойкости полимеров.

Polymer materials based on epoxidized hexafluorodiphenylolpropane-formaldehyde oligomer

M. S. Fedoseev, S. I. Kazakov, L. F. Derzhavinskaya, S. V. Ershov

New types of binders featured by low water absorption and by more high thermal characteristics were proposed. Polymerization kinetics of epoxidized hexafluorodiphenylolpropane-formaldehyde oligomer, assisted with hardeners and catalysts of different chemical nature, was investigated with use of the DSC method in dynamic mode. Thermal effect and activation energy value were determined. In accord with the ascertained temperature regimes, polymer materials were produced, their thermal and adhesion characteristics, as well as water resistance, were determined. Dynamic mechanical analysis, including the three-point bend test in a wide diapason of temperatures, resulted in determination of the following parameters: elasticity modulus, mechanical loss tangent, and glass transition temperature (up to 190 °C).

Key words: epoxy novolac oligomers, polymer materials, heat-resistance, water resistance, adhesion strength.

Fedoseev Mikhail — Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3 Academishn Korolev, 614013 Perm, Russia). Dr Sci (Eng), leading research fellow. Specialist in synthesis of epoxy binders and of heat-resistant polymer materials. E-mail: msfedoseev@mail.ru.

Kazakov Svyatoslav — Institute of Plastics (35 Perovskiy pr., 111024 Moscow, Russia). PhD (Chem), department manager. Specialist in synthesis of polymer materials based on epoxy matrices. E-mail: lab31-niipm@yandex.ru.

Derzhavinskaya Lubov' — Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3 Academishn Korolev, 614013 Perm, Russia). Engineer, specialist in curing kinetics of epoxy binders. E-mail: lfderzhavinskaya@mail.ru.

Ershov Sergey — Perm National Polytechnic Research University (7 Dedyukina st, 614013 Perm, Russia), research engineer, specialist in rheology and heat-resistance of polymers. E-mail: ershov_sv@bk.ru.