



На правах рукописи

Онучин Денис Вячеславович

**Реологические и физико-механические
свойства фосфазенсодержащих
эпоксидных олигомеров**

05.17.06 -Технология и переработка полимеров и композитов

02.00.06 - Высокмолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс и на кафедре химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Горбунова Ирина Юрьевна
профессор кафедры технологии переработки
пластмасс Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

кандидат химических наук
Сиротин Игорь Сергеевич
доцент кафедры химической технологии
пластических масс Российского химико-
технологического университета
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Марков Анатолий Викторович
профессор кафедры химии и технологии
переработки пластмасс и полимерных композитов
«Московского технологического университета»

кандидат химических наук,
Антонов Сергей Вячеславович
заместитель директора, руководитель лаборатории
«Полимерных композитов и адгезивов»
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
имени А.В. Топчиева Российской академии наук
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химической физики
имени Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита состоится «31» мая 2018 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Биличенко Ю. В.

Актуальность работы. Эпоксидные олигомеры нашли широкое применение в различных отраслях техники, в частности, в качестве компонента связующих для различных композиционных материалов с высокими физико-химическими характеристиками, адгезией к различным субстратам, хорошими диэлектрическими и другими ценными свойствами.

В последние годы в РХТУ им. Д.И. Менделеева разработаны методы синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), которые при сохранении всех основных свойств их органических аналогов являются тепло-, термо- и огнестойкими и имеют несомненный практический интерес.

ФЭО представляют собой смеси обычных диановых эпоксидных и эпоксифосфазеновых олигомеров; последние содержат в молекулах фосфазеновые циклы с 3-8 атомами фосфора и не менее 4 эпоксидных групп.

В связи с более высокой молекулярной массой (более 1000) ФЭО имеют повышенную вязкость, поэтому для переработки их в изделия стандартными методами необходимо установление взаимосвязей между их реологическими характеристиками и основными температурно-временными параметрами процессов отверждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.583.21.0056. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58316X0056.

Целью диссертации явилось изучение влияния фосфазенов на физико-механические характеристики эпоксидного клея холодного отверждения, а также, реологических свойств смесей эпоксидной смолы ЭД-20 с ФЭО, установление основных закономерностей отверждения указанных композиций, оценка влияния фосфазеновых структур в отверждаемых системах на закономерности формирования сетчатой структуры в конечных композиционных материалах.

Для достижения этой общей цели решали следующие **задачи**:

изучение влияния эпоксифосфазенов на физико-механические свойства эпоксидного клея холодного отверждения;

установление зависимости вязкости реакционных систем от их состава, температуры и продолжительности отверждения;

оценка констант скоростей процесса и значений энергий активации и их сопоставление для двух типов, использованных ФЭО;

описание в рамках существующих подходов процессов отверждения и установление их основных параметров;

выявление граничных температурно-временных значений основных последовательно протекающих элементарных стадий отверждения.

Научная новизна. Установлено повышение вязкости модифицированных фосфазенами эпоксидных композиций и одновременный рост констант скоростей процесса отверждения с увеличением содержания модификатора до 20 мас. %.

Подтверждено протекание отверждения через стадии увеличения молекулярной массы линейных молекул олигомеров, появления и развития физической сетки зацеплений, микрогелеобразования и собственно гелеобразования с формированием трехмерной сетки химических связей.

Определены характеристические времена указанных стадий, длительность которых уменьшается с повышением температуры и содержания фосфазенового модификатора.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации.

Показана применимость к анализу процессов отверждения, модифицированных фосфазенами композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 существующих подходов, базирующихся на использовании перколяционного («скейлингового») уравнения и модифицированного уравнения Малкина-Куличихина.

Выявленные закономерности отверждения фосфазенсодержащих эпоксидных композиций могут быть рекомендованы для создания оптимальных режимов их переработки существующими методами.

Модифицированные композиции, содержащие 2-7 мас. % эпоксифосфазенов, показали в 2-3 раза более высокие адгезионные характеристики по отношению к стали.

Методология и методы исследования основаны на использовании классических подходов к анализу реологии и реокинетики отверждения олигомерных системы и современных методов исследования – реовискозиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа.

На защиту выносятся следующие положения:

- Комплексное описание реокинетических закономерностей процесса отверждения и сопоставление результатов, полученных различными методами, а также исследование влияния различных факторов на процесс отверждения и свойства клеевых материалов на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных эпоксициклофосфазенами 1 и 2 (ЭЦФ-1, ЭЦФ-2).

- Взаимосвязь реокинетических особенностей процесса отверждения с физико-механическими и эксплуатационными свойствами полимеров на основе реакционноспособных олигомеров.

- Сопоставление различных методов оценки кинетики и степени превращения при отверждении реакционноспособных олигомеров.

- Анализ формирования адгезионной прочности клеевых соединений в процессе отверждения, определена ее связь с рядом факторов для исходных и

модифицированных эпоксидных композиций.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на IV Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017»; V международной конференции-школы по химической технологии, Волгоград, 2016; XII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017»; IV конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем». Москва, 2015.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 28 рисунков, 17 таблиц и состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературных источников, содержащего 122 наименования.

Достоверность результатов обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, применением современных методов исследования полимеров, воспроизводимостью и сопоставимостью полученных результатов с данными других авторов.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, патент и тезисы 5 докладов.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость работы.

В четвертой главе приведён обзор работ, посвящённых модификации эпоксидных олигомеров, кинетике отверждения, влиянию модификации на прочностные свойства связующих и клеевых материалов.

В пятой главе приведены сведения об исследуемых материалах, методах изготовления образцов и о методиках проведения экспериментов. Для получения исходных композиций использовали промышленную эпоксидную смолу марки ЭД-20 и в качестве модификаторов эпоксифосфазены. Эпоксифосфазен I представлял собой смесь циклических гомологов олиго-(4-глицидил-2-метоксифеноксид)циклофосфазена с молекулярной массой 1000 – 3000 и содержанием эпоксидных групп 16,5 масс. %. Эпоксифосфазен II представлял собой эквивалентную смесь органического и фосфазенового диановых эпоксидов, M_w смеси 850, молекулярная масса фосфазенового компонента 1000-1800, содержание эпоксидных групп в смеси 18,5%, хлора – 1,5-2,0%. Отвердителем служил низкомолекулярный полиамид Л-20 в количестве 1 мас. ч. на 2 мас. ч. смеси эпоксидных олигомеров.

Процесс отверждения изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix, динамического

механического анализа (ДМА) на крутильном маятнике МК-3, а также вискозиметрическим методом на ротационном вискозиметре с рабочим узлом конус – плоскость. Методом ДМА и термомеханическим методом (на консистометре Хепплера) определялась температура стеклования. Степень превращения β по ДСК определяли по формуле $\beta = Q_t/Q_{\max}$, в которой за полную теплоту реакции Q_{\max} принимали величину, полученную при динамическом режиме отверждения со скоростью нагрева 3 град/мин.

Для проведения исследований были использованы приведенные ниже системы:

Табл. 1 Состав композиций

Система	I	II	III	IV	V
Содержание, мас.ч.					
ЭД-20	100	95	90	80	90
Эпоксифосфазена ЭЭФ	0	5	10	20	10*

* Вместо эпоксифосфазена для сравнения был использован мелкодисперсный нитрид бора.

Адгезионная прочность исследуемых смесей определялась методом равномерного отрыва и сдвига. Консольным методом оценивались внутренние напряжения, возникающие в системе в процессе отверждения. Физико-механические свойства (прочность при изгибе, ударная вязкость, прочность при сжатии) определяли по стандартным методикам.

Шестая глава посвящена изучению процесса отверждения композиций на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, свойств связующих и композиционных материалов на основе модифицированного эпоксидного олигомера.

Влияние арилоксиэпоксициклофосфазена на физико-механические свойства клеевой композиции

В качестве модификатора применяли функционализированный эпоксидными группами арилоксициклофосфазен (Эпоксифосфазен I, ЭЦФ-1).

Важнейшей характеристикой клеевых композиций является их адгезионная прочность. Поэтому в качестве критерия при оценке влияния эпоксифосфазена на свойства клеевых композиций в настоящей работе использовали адгезионную прочность при сдвиге. Зависимость величины адгезионной прочности при сдвиге от содержания эпоксициклофосфазена представлена на рисунке 1.

Как видно из графика (рис. 1), максимальное значение адгезионной прочности при сдвиге наблюдается при введении 10 мас. % эпоксифосфазена I. Другой важной характеристикой клеев является стойкость к ударным нагрузкам. Добавление

эпоксидциклофосфазена приводит к повышению ударной вязкости при оптимальной концентрации 10 мас. %.

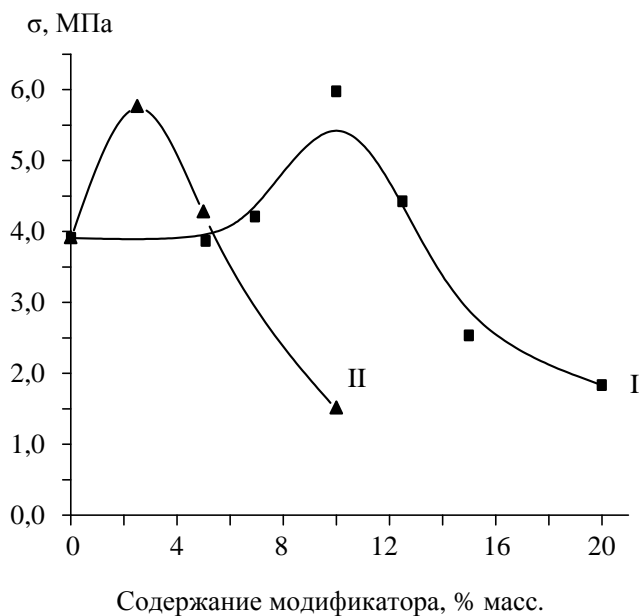


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от содержания эпоксидциклофосфазена I и II

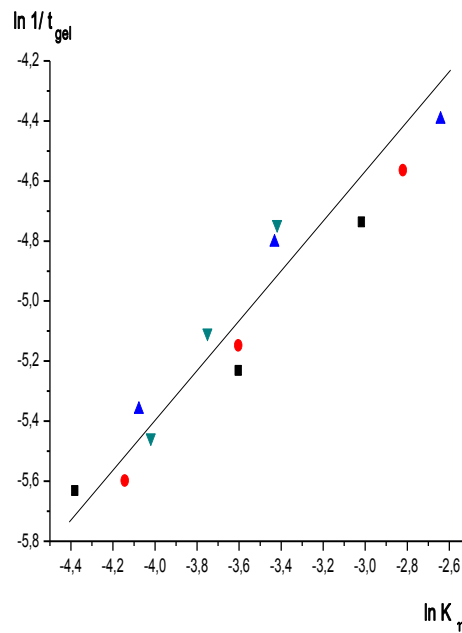


Рис. 2. Зависимость обратного t_{gel} гелеобр. от константы роста вязкости при разных температурах для композиций: ■ - ЭД-20; ▲ – ЭД-20 + 10ЦФ; ● – ЭД-20 + 20ЦФ; ▼ – ЭД-20 + 10ВН

Известно, что для снижения термических напряжений и их более равномерного распределения в клеевом слое используются различные наполнители. Одним из самых эффективных наполнителей для снижения КЛТР, внутренних напряжений, повышения теплопроводности и физико-механических характеристик считается нитрид бора. Представляло интерес выяснить характер влияния нитрида бора (BN) на прочностные характеристики клея.

Было изучено влияние совместного введения нитрида бора и эпоксидциклофосфазена 1 на сдвиговую прочность клея. Достигнутые величины напряжения сдвига мало отличаются друг от друга – 10,9 и 10,3 МПа для композиций с 5% и 10 % эпоксидциклофосфазена соответственно.

Ударная вязкость клеевой композиции, содержащей нитрид бора, незначительно повышается по сравнению с ненаполненной системой – на 15 % - от 4,5 до 5,2 Дж/м², соответственно.

Таким образом, исследовано влияние эпокси фосфазена 1 и нитрида бора на свойства эпоксидной клеевой композиции на основе ЭД-20 и отвердителя Л-20. Установлено, что введение эпокси фосфазена 1 приводит к повышению прочностных характеристик материала.

Влияние эпоксициклофосфазена на изменение вязкости в процессе отверждения эпоксидной композиции

Методом ротационной вискозиметрии исследовали влияние эпокси фосфазена на процесс гелеобразования ЭД-20.

Для всех систем изменение вязкости η от времени отверждения может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением

$$\eta = \eta_0 \exp(k_\eta t), \quad (1)$$

где η_0 – начальная вязкость, Па•с, k_η – константа нарастания вязкости, мин⁻¹.

Из уравнения (1), представленного в полулогарифмических координатах графическим способом были определены значения констант нарастания вязкости (табл. 1), свидетельствующие о повышении скорости гелеобразования с ростом количества эпокси фосфазена.

Из экстраполяции зависимости величины обратной вязкости к нулю от времени были найдены истинные значения времени гелеобразования t_g в изучаемых системах эти значения также представлены в табл. 1.

Как известно, время гелеобразования и кинетическая константа нарастания вязкости k_η связаны простой зависимостью

$$\frac{1}{t_g} \sim k_\eta \quad (2)$$

При ее выполнении все точки для систем I-V в логарифмических системах координат должны оказаться на одной прямой (рис. 2).

Из температурной зависимости «вискозиметрической» константы скорости отверждения были вычислены значения энергии активации этого процесса (таблица 2). Так как k_η и t_g зависят от температуры, соотношение (2) может выполняться только при близости значений энергии активации, вычисленных по этим параметрам. Как видно из табл. 1 абсолютное расхождение этих значений не превышает 10-20 кДж/моль, что следует признать удовлетворительным.

Как известно, процесс отверждения в близи гель-точки ($1/\eta \rightarrow 0$) может быть описан перколяционным («скейлинговым») уравнением

$$\eta/\eta_0 = (1 - t/t_g)^{-b}, \quad (3)$$

в котором теоретическое значение коэффициента b равно 0,7. Оказалось, что

зависимости $\ln(\eta/\eta_0) - \ln[(1 - t/t_2)^{-b}]$ вблизи области гелеобразования достаточно хорошо линеаризуются (рис. 3) при температурах отверждения 40-60°C; найденные из этих зависимостей значения «скейлинговых» коэффициентов, представлены в табл. 2. Как видно, значения b отклоняются от теоретического значения 0,7 и изменяются в довольно широких пределах в зависимости от количества ЭФ и температуры

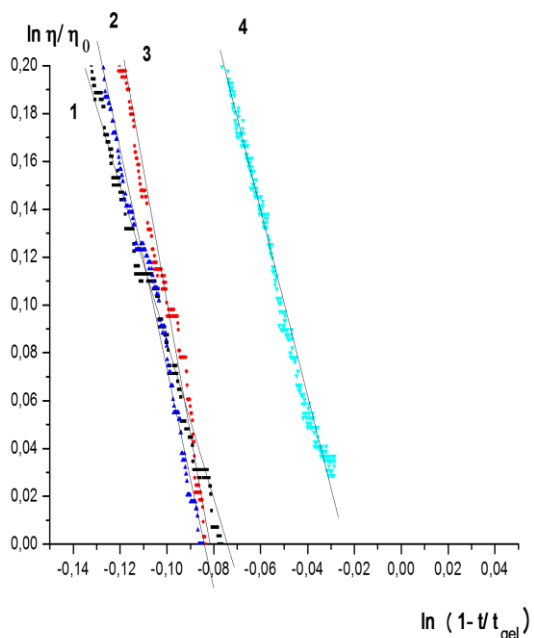


Рис. 3 Графическая иллюстрация процесса микрогелеобразования на конечных этапах в координатах перколяционного уравнения при температуре +60°C для систем: 1 – ЭД-20; 2 – ЭД-20 + 10ЦФ; 3 – ЭД-20 + 20ЦФ; 4 – ЭД-20 + 10BN

Табл. 2 Параметры процесса отверждения систем I-V по данным реовискозиметрии

Система	Значения параметров									Ea, (кДж/моль) рассчитанные	
	$k_\eta \cdot 10^3$ (мин ⁻¹) при температурах			t_2 (мин) при температурах			Коэффициент b при температурах			по k_η	по $1/t_2$
	40 °C	50 °C	60 °C	40 °C	50 °C	60 °C	40 °C	50 °C	60 °C		
I	12,5	27,2	48,9	279	187	114	1,0	0,6	0,82	59,1	38,7
III	15,8	28,3	59,3	272	172	96	1,1	1,3	1,1	57,2	44,7
IV	17,0	23,5	71,2	200	122	81	0,98	1,2	1,2	62,0	39,2
V*	17,9	19,8	32,7	234	165	115	1,1	1,2	1,0	26,1	30,7

* Система сравнения

Непостоянство значений коэффициента b свидетельствует о специфическом характере нарастания вязкости в процессе отверждения и для его анализа было использовано степенное выражение А.Я. Малкина и С.Г. Куличихина

$$\eta = (f \cdot k \cdot t)^n, \quad (4)$$

в котором f – функциональность олигомера, k – константа скорости реакции, t – время. В двойных логарифмических координатах эта зависимость не является

прямолинейной, и ее условно можно разделить на два или три линейных участка с разными значениями n . Как полагают при $n = 1$ происходит рост молекулярной массы линейных цепей олигомера, при $1 < n < 3,5$ возникает флуктуационная сетка зацеплений макромолекул, достигших необходимой для ее образования длины, при $3,5 < n < 4,5$ начинает преобладать процесс трехмерного сшивания до момента потери системой текучести, т.е. до гелеобразования.

С целью линейной аппроксимации временной зависимости вязкости вместо уравнения (4) была использована его модифицированная форма

$$[\eta]^{1/n} = f \cdot k \cdot t \quad (5)$$

Как следует из рис. 4 указанная аппроксимация является близкой к линейной на определенных временных промежутках отверждения; каждой точке в которой начинается отклонение от линейности соответствует то или иное характерное время структурного превращения в системе до геле-точки, соответствующее указанным на рис. 4 значениям коэффициента n . Из рис. 4 также следует, что с повышением содержания в системе фосфазенового модификатора, т.е. с увеличением функциональности системы, первая стадия роста линейных цепей ($n = 1$) практически исчезает после чего система приходит в стадию образования сетки зацеплений ввиду достижения молекулами олигомера критической длины.

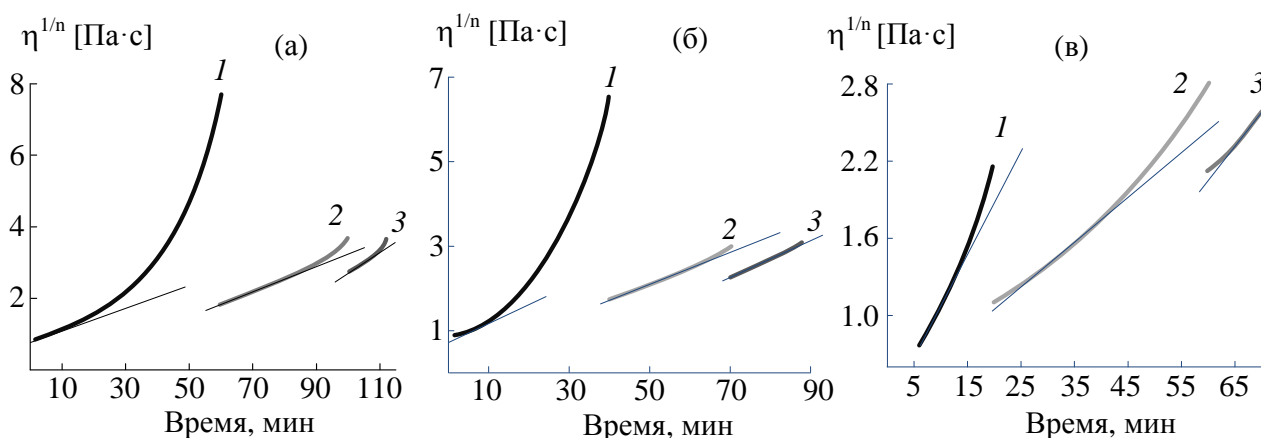


Рис. 4. Зависимость вязкости от времени отверждения вблизи геле-точки в координатах модифицированного уравнения (5) при 60 °С для систем I (а), III (б) и IV (в), значения $n = 1,0$ (1), 3,4 (2) и 4,5 (3).

Из сравнения длины линейных отрезков с $n = 1$ на рис. 4 видно, что с увеличением доли эпоксифосфазена продолжительность этой стадии сокращается.

Это позволяет предположить, что модификатор меняет механизм образования сетки на микрогелевый и, тем самым, изменяет динамику нарастания вязкости. Строение эпоксифосфазена представляющего собой смесь циклических гомологов олиго-(4-глицидилокси-2-метоксифенокси)циклотрифосфазенов, несомненно способствует необходимому условию микрогелеобразования – циклизации.

Изучение влияния арилоксиэпоксициклофосфазена на процесс отверждения эпоксидной композиции после гелеобразования

После потери текучести в геле продолжают протекать реакции функциональных групп и формирование сетки трехмерного полимера, определяющей его конечные свойства. В отличие от реокинетических измерений метод ДСК позволяет исследовать все стадии отверждения.

Как видно из рис. 5 введение уже 5 мас. ч. эпоксифосфазена ЭЭФ приводит к существенному увеличению конверсии (система II), однако при увеличении содержания модификатора (10 и 20 мас. %) конверсия неожиданно понижается, ее значения для систем III и IV близки, но остаются выше, чем у немодифицированной композиции. Уменьшение конверсии при 60° С в ряду составов II > III > IV > I обусловлены, видимо, возрастанием вязкости систем III и IV с большим содержанием модификатора

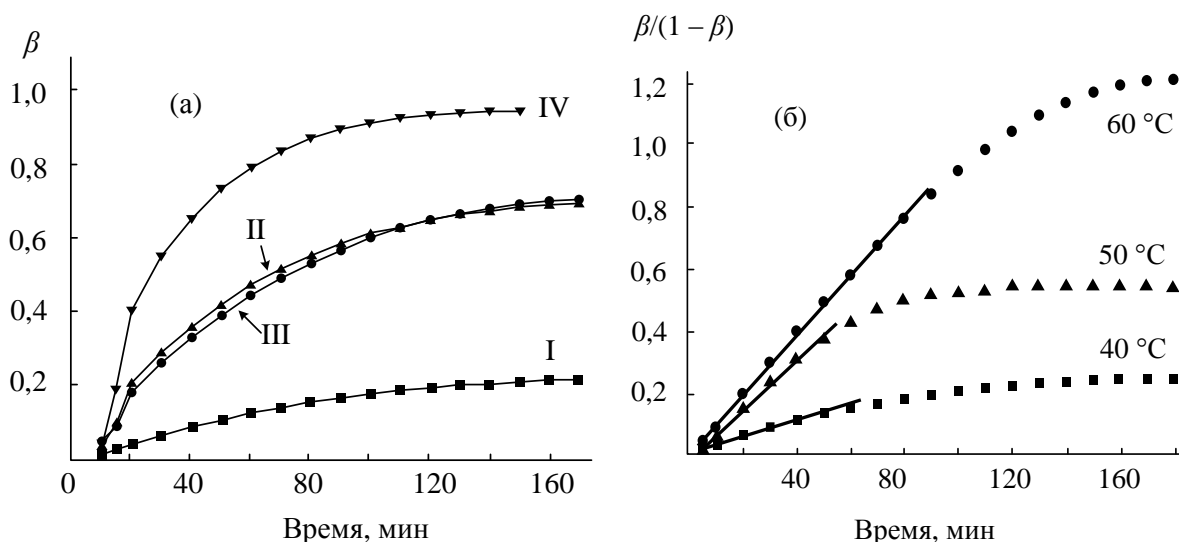


Рис. 5. Изменение конверсии β в процессе отверждения систем I-IV при температуре 60° С (а) и системы III при температурах 60, 50 и 40° С (б) в координатах кинетического уравнения второго порядка (данные ДСК).

Изменение степени превращения, фиксируемое с помощью метода ДСК на начальных участках описывается кинетическим уравнением второго порядка. Во всех случаях при достижении определенной степени конверсии реакция отверждения меняет свой характер в связи с переходом из кинетической области в диффузионную и проявлением автоторможения.

Математическое описание макрокинетики процессов с автоторможением дано А.Я. Малкиным и С.Г. Куличихиным

$$d\beta/dr = k (1 - \beta) (1 - \xi\beta), \quad (6)$$

где ξ – безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения на конечных стадиях. Очевидно, что при $\xi = 1$ уравнение (6) превращается в

кинетическое уравнение второго порядка.

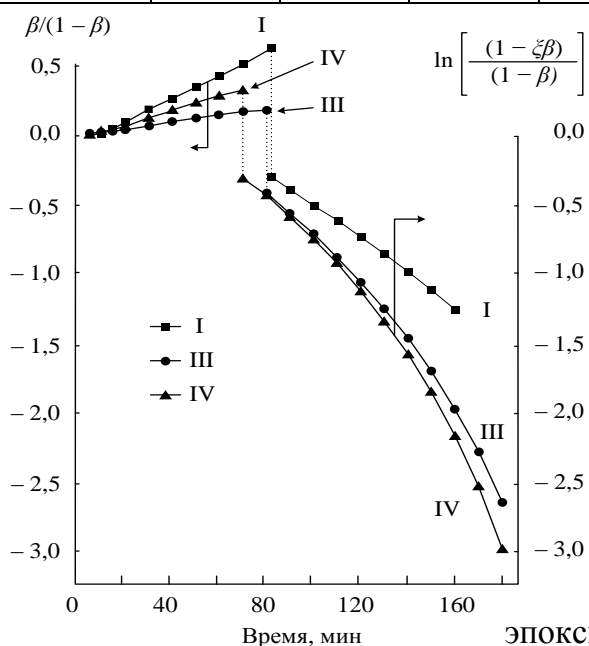
Зависимость (7) предполагает, что отверждение заканчивается при неполной конверсии, т.е. при $\beta < 1$. Поскольку скорость реакции при этом становится равной нулю, то

$$k(1 - \beta)(1 - \xi\beta) = 0 \quad (7)$$

Так как $\beta < 1$ и значение $(1 - \beta) > 0$, то очевидно, что $(1 - \xi\beta) = 0$. Отсюда предельная конверсия β_∞ будет равна $\beta_\infty = 1/\xi$ и значение ξ можно рассчитать из определенной методом ДСК предельной конверсии (табл. 3).

Табл. 3. Значения констант скорости реакции k_k и параметра ξ систем I, III, IV

Система	Значения параметров							
	$k_k \cdot 10^3$ (мин ⁻¹) при температурах			ξ при температурах			Ea, (кДж/моль) вычисленная по	
	40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C	k_k	ξ
I	12,8	17,9	62,8	5,1	4,6	2,1	65,0	4,4
III	19,7	46,5	65,7	4,5	2,4	1,4	44,5	3,3
IV	36,2	73,0	112,2	2,7	1,4	1,3	54,0	3,7



Некоторые расхождения значений констант скорости отверждения в табл. 2 и 3

Рис. 6. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка (левая ось) и уравнения с автоторможением (правая ось) при температуре +40°C для систем I, III и IV

обусловлены, вероятно, увеличением разветвленности молекул при отверждении в присутствии полифункционального эпоксиэфосфазена. Это явление практически не

оказывает влияния на calorimetricheskie данные, но вносит большой вклад в результаты вискозиметрических измерений, увеличивая скорость нарастания вязкости.

Уравнение (7) в интегральной форме имеет вид:

$$\ln [(1 - \xi\beta) / (1 - \beta)] = (1 - \xi) k t \quad (8)$$

На рис. 6 представлены графические зависимости $\beta / (1 - \beta)$ – время t и

$\ln [(1 - \xi \beta) / (1 - \beta)]$ – время t для случая отверждения систем I – III при 40 °С. Как видно введение эпоксифосфазена смещает момент начала автоторможения в область меньших конверсий.

$$1/\xi = 1/\xi_0 \exp(-E_{\xi}/RT) \quad (9)$$

Обращают на себя внимание близкие значения энергии активации отверждения найденные по данным вискозиметрии (табл. 2) и ДСК (табл. 3), хотя при использовании второго метода возможна также оценка энергии активации процесса автоторможения по уравнению 9.

Приведенные в табл. 3 величины E_{ξ} характерны для диффузионных процессов: действительно, после точки гелеобразования вероятность взаимодействия функциональных групп в системе будет определяться подвижностью последних.

Из литературных данных следует ожидать, что зависимость $\eta - \beta$ для одной и той же системы при различных температурах должны совпадать, однако этого не наблюдается (рис. 7).

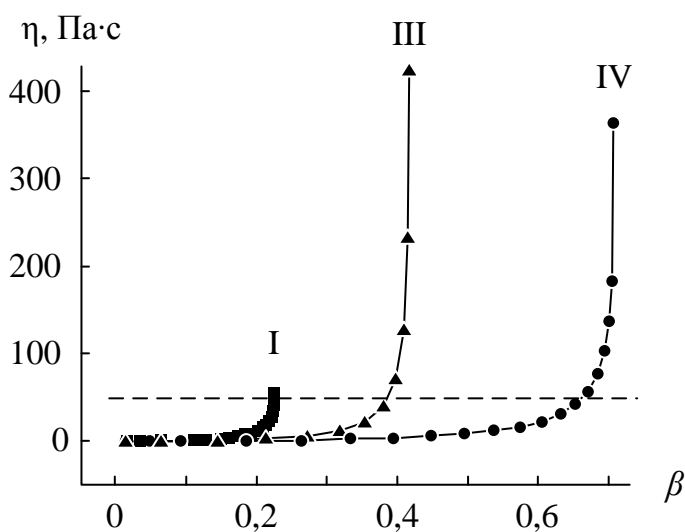


Рис. 7. Зависимость вязкости от степени превращения для системы III при различных температурах.

Как видно из этого рисунка значения степеней превращения β , при которых резко возрастает вязкость, увеличиваются с повышением температуры отверждения. В литературе аналогичные явления объясняют образованием в процессе отверждения сетки с лабильными физическими связями. При этом

критическая конверсия, соответствующая резкому повышению вязкости, оказывается меньше таковой в точке геля, в образовании которого участвуют только ковалентные химические связи.

При 40 °С значения вязкости перед началом гелеобразования оказываются достаточно низкими (горизонтальная пунктирная линия на рис. 7). Это можно объяснить тем, что из-за высокой скорости отверждения при данной температуре вязкость возрастает настолько быстро, что ее следующее значение стремится к бесконечности и не регистрируется вискозиметром.

Процесс отверждения систем I – IV после гель-точки изучали также методом

динамического механического анализа (ДМА).

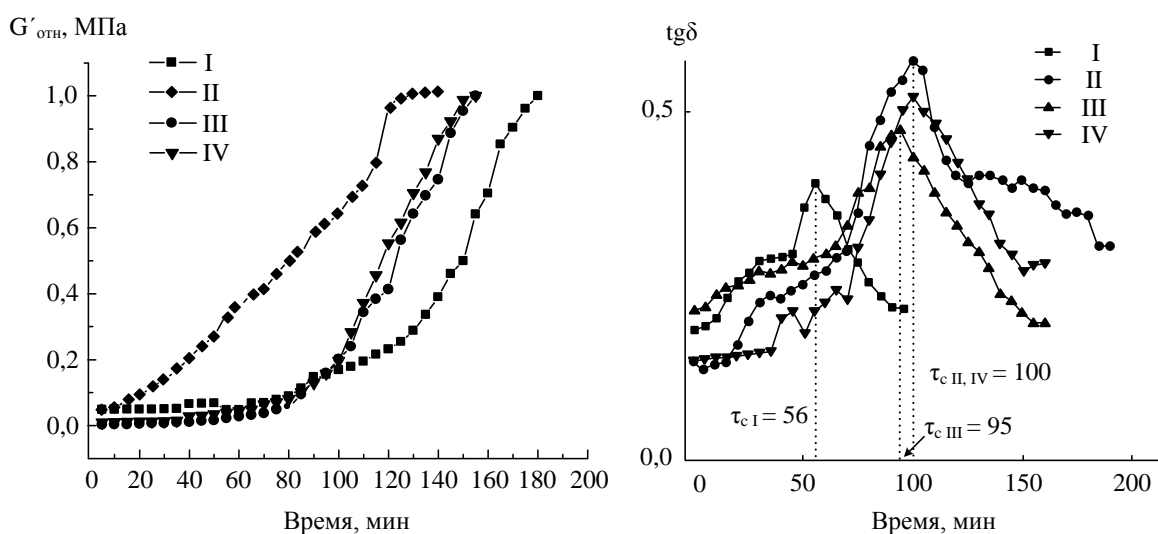


Рис. 8. Изменение динамического модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) в процессе отверждения систем I-IV при 60°C.

Как видно из рис. 8 и таблицы 1 введение в смолу ЭД-20 эпокси фосфазена повышает значения температур стеклования, но увеличивает время их достижения.

Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (эпоксициклофосфазен-2)

Установлено, что использование арилоксиэпоксициклофосфазена приводит к улучшению механических свойств эпоксидной клеевой композиции. Недостатком используемого модификатора, однако, является сложная схема синтеза и низкий выход продукта при синтезе. Поэтому представляло интерес исследовать влияние эвгенольных олигофосфазенов на свойства эпоксидного полимера. В настоящей работе разработан метод получения фосфазенсодержащей эпоксидной смолы, представляющей собой смесь диглицидилового эфира органического дифенола и эпокси фосфазена в количестве 1-65% масс., с содержанием хлора не более 0,5% масс. Предложен также способ получения указанной смолы взаимодействием смеси органического дифенола, фосфазенового полифенола и эпихлоргидрина в присутствии основания.

Физико-механические свойства эпоксидной композиции, модифицированной эпокси фосфазеном 2.

Как видно из графика (рис. 1), максимальное значение адгезионной прочности при сдвиге при использовании эпокси фосфазена I составляет 10 мас. %, II – 2,5 мас. %. Введение эпокси фосфазена II позволяет достигать тех же результатов, что и I, но при этом требуется меньшее количество модификатора.

Ударная вязкость,
кДж/м²

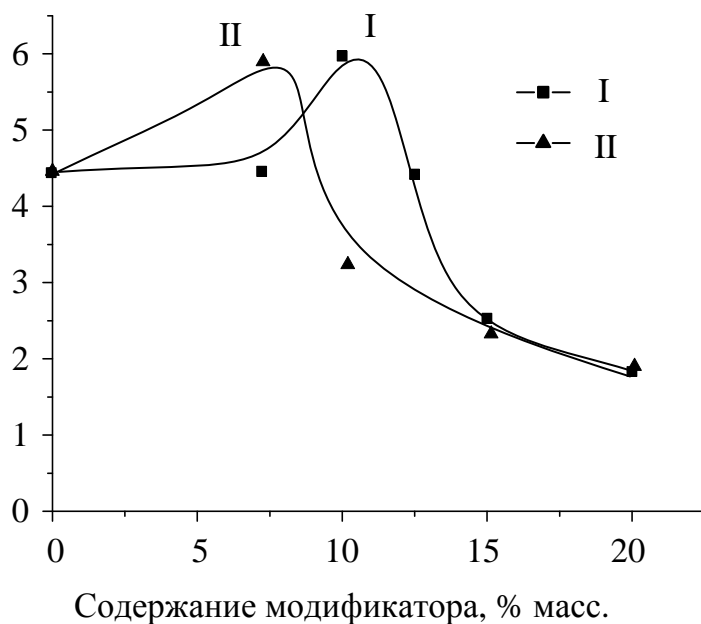


Рис. 9. Зависимость ударной вязкости от содержания эпокси фосфазена I и II.

Другой важной характеристикой клеев является стойкость к ударным нагрузкам. Зависимость ударной вязкости клеевой композиции от количества эпоксициклофосфазенов представлена на рисунке 9. Добавление циклофосфазенов приводит к повышению ударной вязкости при оптимальных концентрациях. Увеличение

содержания ЭЦФ сверх оптимальной приводит к снижению ударной вязкости – оптимальное содержание эпокси фосфазена I выше, чем II. Введение в систему эпоксидных олигомеров I и II способствует примерно одинаковому повышению прочностных характеристик, однако, при использовании эпокси фосфазена II оптимум наблюдается при более низких концентрациях модификатора. Так как стоимость фосфазенового компонента существенно превышает стоимость эпоксидного олигомера, то для дальнейших исследований был выбран эпокси фосфазен II. Адгезионная прочность при равномерном отрыве при использовании эпоксициклофосфазена II максимальна при содержании 2,5 мас. % модификатора, дальнейшее увеличение содержания ЦФ2 приводит к монотонному снижению прочности (рис. 11). Адгезионная прочность возросла в 3,4 раза - с 2,5 (ЭД-20 без модификатора) до 8,5 МПа. По литературным данным определяющим фактором при равномерном отрыве является когезионная прочность материала. С целью оценки когезионной прочности материала была определена прочность при растяжении отверждённых образцов.

Сравнение адгезионной прочности при растяжении, сдвиге и равномерном отрыве для композиций с различными концентрациями модификатора представлено на рис. 10. Как видно из рисунка 10 при введении эпокси фосфазена II зависимость прочности при растяжении от количества модификатора носит экстремальный характер с максимумом при 5 мас. % концентрации. Однако максимумы прочности при равномерном отрыве и растяжении смещены по оси концентраций. Это смещение, вероятно, обусловлено краевыми напряжениями, возникающими при адгезионных испытаниях

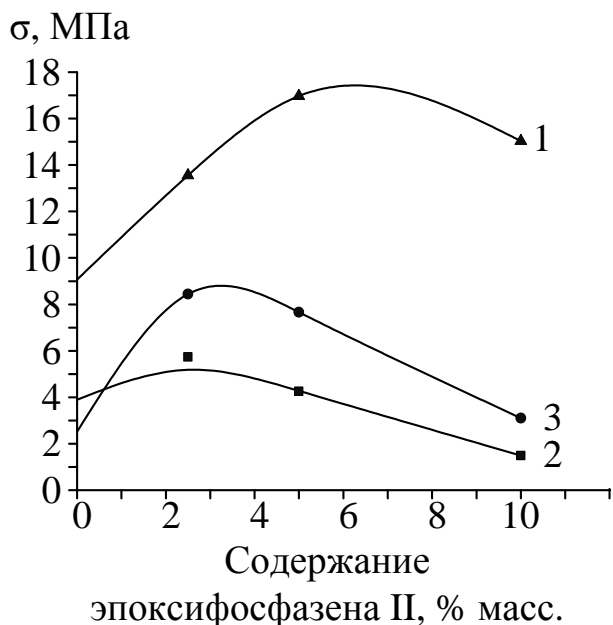
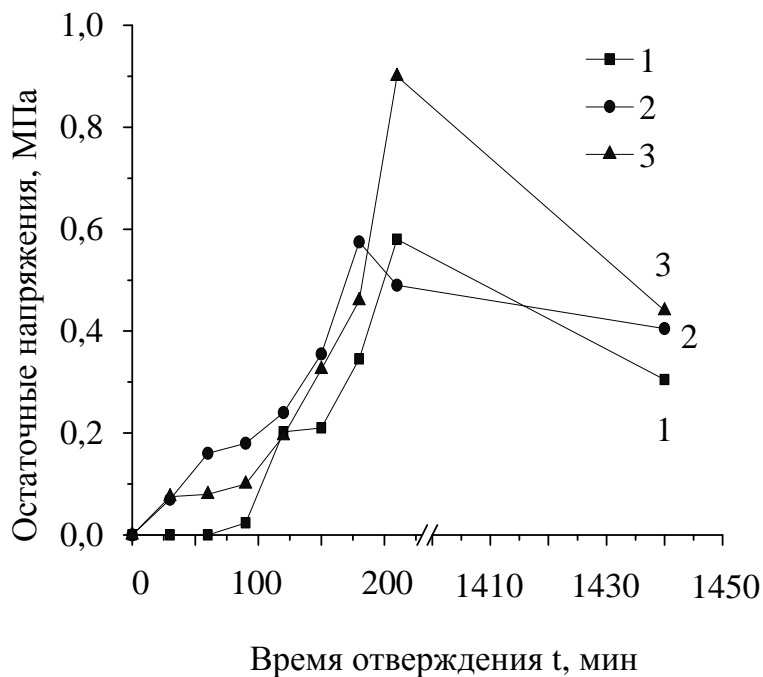


Рис. 10. Зависимости прочности на растяжение (1), сдвиг (2), отрыв (3) от содержания эпоксифосфазена II.

Адгезионная прочность при сдвиге клеевых соединений обусловлена как прочностью, так и эластичностью клеевого слоя. Хрупкие композиции, как правило, не дают высоких значений прочности при сдвиге, хотя прочность при равномерном отрыве у них может быть достаточно велика. Вероятно, введение больших

количеств эпоксифосфазена приводит к существенному снижению эластичности клеевого шва, и за счет этого падает адгезионная прочность при сдвиге. Т.е. большая разница между максимальной и конечной прочностью в данном случае обусловлена не столько возникновением внутренних напряжений, сколько снижением эластичности системы.

Рис. 11. Зависимость остаточных напряжений от времени отверждения для немодифицированной композиции (1) и модифицированной 2,5 мас. % (2) и 5 мас. %(3) эпоксициклофосфазена II



Увеличение адгезионной прочности может быть обусловлено также уменьшением остаточных напряжений. Это иллюстрирует рис. 11.

Как видно из рис. 11, при добавлении 2,5 мас. % эпоксифосфазена II остаточные напряжения практически не меняются, увеличение содержания эпоксициклофосфазена до 5 мас. % приводит к существенному росту внутренних напряжений, что согласуется с результатами изучения адгезионной прочности.

Как известно, температура стеклования характеризует теплостойкость системы и тесно связана со степенью отверждения (или плотностью поперечных сшивок) конечного продукта.

Таблица 4. Зависимость температуры стеклования от содержания ЭЦФ

Система		T _{ст} , °С
ЭЦФ2/ЭД-20, масс. ч.	0/100	78
	20/80	88
	10/90	90
	5/95	92

Полученные данные представлены в таблице 4. Очевидно, что добавление ЭЦФ способствует небольшому увеличению теплостойкости. Вероятно, модификатор способствует образованию более жесткой сетки, в связи, с чем наблюдается некоторое повышение температуры стеклования.

Таким образом, исследовано влияние двух эпокси фосфазенов на свойства эпоксидной клеевой композиции на основе ЭД-20 и отвердителя Л-20. Установлено, что введение эпокси фосфазенов приводит к повышению прочностных характеристик и теплостойкости материала.

Практическая значимость работы

Одним из возможных направлений использования изучаемых олигомеров может быть создание клеевых композиций с улучшенными свойствами. Значительное повышение прочности при сдвиге наблюдается при 5-7 мас. %-ном содержании эпокси фосфазена (в 1,8 раза), а прочности на отрыв – при 2-5 мас. %-ном (более чем в 3 раза).

Модифицированные композиции, содержащие 2-7 мас. % эпокси фосфазенов, показали в 2-3 раза более высокие адгезионные характеристики по отношению к стали.

Для испытаний был подготовлен Технический паспорт и инструкция на эпокси фосфазеновую смолу производства компании ООО «Полиофит». Испытания физико-механических свойств проведены в Центральной заводской лаборатории АО «Авангард» (Корпорация ТРВ). Испытания показали превышение свойств по сравнению с существующим аналогом и превышение показателей механических свойств, и повышенную теплостойкость, а также перспективность использования данного материала для производства крупногабаритных изделий различного назначения из стеклопластика.

Выводы

1. В работе исследовано влияние двух эпоксиэфосфазенов на свойства эпоксидной клеевой композиции на основе ЭД-20 и отвердителя Л-20. Установлено, что введение эпоксиэфосфазенов приводит к повышению прочностных характеристик - прочности на растяжение и на отрыв в 2-3 раза при содержании модификатора 2-7 мас.%. и теплостойкости материала.

2. Реокнетическим, калориметрическим и динамически механическим методами исследованы процессы низкотемпературного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной 5-30 мас. % олигомеров эпоксиэфосфазенов на основе эвгенольных арилоксиэфосфазенов (ДЭФ). На основании анализа отверждения в рамках перколяционного уравнения $\eta/\eta_0 = (1 - t/t_2)^b$ и уравнения $[\eta]^{1/n} = f(k \cdot t)$ вычислены основные стадии этих процессов включающие стадию роста линейных молекул олигомера, образование физической сетки зацепления микрогелеобразования и стадию образования трехмерного полимера.

3. Установлено, что значения констант скорости нарастания вязкости в процессе отверждения увеличиваются с ростом содержания обоих модификаторов до 20 мас. % и далее не изменяются, в то время как время гелеобразования при этом уменьшается. Показана близость констант скорости отверждения для систем с ЭЭФ, вычисленных по данным вискозиметрии и калориметрии.

4. Калориметрическим методом выявлено наличие в процессе отверждения модифицированных систем стадии автоторможения, момент начала которого смещается в область меньших конверсий с увеличением содержания модификатора.

5. Из сопоставления найденных величин «скейлингового» коэффициента b , больших теоретического значения 0,7 ($> 1,0$) или близких к нему значений, высказано предположение о протекании отверждения через стадию микрогелеобразования.

6. На основании анализа характеристических времен основных стадий процесса отверждения установлено соответствие продолжительности стадии микрогелеобразования значениям $n = 4,5$ в уравнении $\eta^{1/n} = f(k \cdot t)$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Онучин Д.В., Бригаднов К.А., Горбунова И.Ю., Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Филатов С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Киреев В.В. Реокнетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного эпоксиэфосфазенами// Высокомолек. соед. Серия Б. 2015. Т. 5. №5. С. 322-327.

2. Онучин Д.В., Сиротин И.С., Павлова Г.А., Филатов С.Н., Киреев В.В., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Особенности отверждения дианового эпоксидного

олигомера, модифицированного эпокси фосфазеном // Высокомолек. соед. Серия Б. 2018. Т. 60. №2. С. 122-128.

3. Онучин Д.В., Сопотов Р.И., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Сиротин И.С., Горбунова И.Ю. Изучение процесса отверждения эпоксидной клеевой композиции холодного отверждения, модифицированной сложными эфирами // Пластические массы. 2012. Т. № 8. С. 6-9.

4. Онучин Д.В., Сиротин И.С., Бригаднов К.А., Биличенко Ю.В., Сарычев И.А., Орлов А.В., Филатов С.Н., Киреев В.В., Му Цзяньсинь Патент РФ 2639708, Фосфазенсодержащая эпоксидная смола и способ ее получения /, заявл. 26.12.2016; опубл. 22.12.2017

5. Сиротин И.С., Сарычев И.А., Онучин Д.В. и др. Эпокси фосфазены и композиции на их основе // Сборник тезисов IV Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2017". МГУ имени М.В. Ломоносова Москва, 2017. С. 188–188.

6. Сиротин И.С., Онучин И.С., Горбунова И.Ю. и др. Кинетика, особенности отверждения и физико- механические свойства композиций на основе эпокси фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров / Сборник трудов XII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017». Т. 2. Москва. Черноголовка, 2017. С. 72–72.

7. Сиротин И.С., Онучин Д.В., Сарычев И.А., Орлов А.В., Филатов С.Н., Терехов И.В. Синтез арилоксициклотрифосфазенов с эпоксидными группами // Сборник трудов V международной конференции-школы по химической технологии. Т. 1. Волгоград, 2016. С. 618–619.

8. Павлова Г.А., Жиронкина Н.В., Зарганаев А.З., Онучин Д.В., Сиротин И.С., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Влияние эпоксициклофосфазена на свойства эпоксидного клея холодного отверждения // Сборник трудов IV конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем». Т. 1. Москва, 2015. С. 19-20.

9. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Павлова Г.А., Жиронкина Н.В., Онучин Д.В., Сиротин И.С., Киреев В.В. Реокинетика отверждения эпоксидных смол, модифицированных реакционноспособными олигомерами// 28 Симпозиум по реологии.- 28 сентября-2 октября 2016 г., Москва. С. 70.