

Российский химико-технологический университет

имени Д. И. Менделеева

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 Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Горбунова И.Ю.

кандидат химических наук

Сиротин И.С.

Москва 2018

# 1 ОГЛАВЛЕНИЕ

1	ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
2	Список сокращений и условных обозначений.....	4
3	Введение.....	5
4	Обзор литературы .....	8
4.1	Эпоксидные клеевые композиции.....	8
4.1.1	Виды олигомеров, отвердителей и модификаторов.....	8
4.1.2	Адгезионные связи .....	14
4.2	Термореактивные материалы.....	17
4.3	Эпоксидные олигомеры.....	21
4.4	Структура и свойства эпоксидных олигомеров.....	21
4.5	Модификация эпоксидных клеев специального назначения .....	28
4.6	Применение эпоксифосфазенов для модификации эпоксидных полимеров .....	36
4.7	Постановка задачи исследований.....	38
5	Объекты и методы исследований .....	39
5.1	Объекты исследования .....	39
5.2	Методы исследования.....	44
5.2.1	Определение температуры стеклования.....	44
5.2.2	Кинетические и реологические исследования.....	44
5.2.3	Определение величины остаточных напряжений .....	46
5.2.4	Определение прочностных характеристик .....	47
5.2.5	Метод определения когезионной прочности. ....	48
5.3	Методики синтеза .....	49
5.3.1	Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (способ 1) .....	49
5.3.2	Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (способ 2) .....	50

5.3.3	Физико-химические методы анализа.....	51
5.3.4	Определение эпоксидного числа обратным методом кислотно-основного титрования (ГОСТ 12497-78).....	51
6	Обсуждение результатов.....	54
6.1	Влияние арилоксициклофосфазена на физико-механические свойства клеевой композиции.....	54
6.2	Влияние арилоксициклофосфазена на изменение вязкости в процессе отверждения эпоксидной композиции.....	59
6.3	Изучение влияния арилоксициклофосфазена на процесс отверждения эпоксидной композиции после гелеобразования.....	74
6.4	Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (фосфазен-2).....	89
6.5	Физико-механические свойства эпоксидной композиции, модифицированной эпоксифосфазеном 2.....	99
6.6	Практическая значимость работы.....	106
7	ВЫВОДЫ.....	108
8	Список использованной литературы.....	110

## 2 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГХФ	–	гексахлорциклотрифосфазен
ФФО		Фенолформальдегидный олигомер
КМ		Композиционный материал
ФЭО	–	фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры
ХЦФ	–	хлорциклофосфазены
Эвгенол	–	4-аллил-2-метоксифенол
ЭО	–	эпоксидные олигомеры
ЭФ	–	эпоксифосфазены
ЭХГ	–	эпихлоргидрин
ЯМР	–	ядерно-магнитный резонанс
MALDI- TOF	–	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight

### 3 ВВЕДЕНИЕ

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 даже полностью не горючими 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, например, мокрой намоткой, необходимо установление взаимосвязей между их реологическими характеристиками и основными температурно-временными параметрами процессов отверждения.

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:

- 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, дифференциально-сканирующей калориметрии и динамического механического анализа.

Степень достоверности и апробация результатов. В работе используются надежные методы исследований, область исследований имеет большое количество публикаций по синтезу, строению и применению фосфазеновых соединений в качестве антипиреновой добавки, но процесс отверждения, реокинетика и физико-механические свойства данных веществ, особенно при рассмотрении в качестве связующего, практически не находят отражения в научных работах. Основные результаты и положения диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах 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..

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

## 4 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 4.1 Эпоксидные клеевые композиции

#### *4.1.1 Виды олигомеров, отвердителей и модификаторов*

Эпоксидные материалы холодного отверждения традиционно считаются одними из самых лучших для создания клеевых композиций, особенно промышленного применения, для ремонта трубопроводов, промышленных агрегатов и иных систем. В настоящее время также требуются клеевые композиции способные отверждаться и работать в условиях Крайнего Севера, под толщей воды и в других экстремальных условиях. Рассмотрим основные ведущие разработки клеевых композиций для более подробной постановки задачи и направления исследований настоящей работы.

Несмотря на широкое применение клеев холодного отверждения, в литературе сведения по этому вопросу недостаточно систематизированы и не всегда полностью достоверны. Наиболее широко в качестве конструкционных клеев холодного отверждения применяются материалы на основе эпоксидных, эпоксифенольных, эпоксиполиамидных и эпоксиеlementоорганических олигомеров, полиуретанов, полиэфиров и цианокрилатов, а также клеи на основе ароматических полимеров, содержащих гетероциклы [1]

Клей на основе полиуретанов имеют высокую прочность при низких температурах, но их основным недостатком является то, что при повышении температуры их прочностные показатели резко падают [2]. Кроме того, компоненты ПУ клеев обычно очень токсичны. Свойства отечественных криогенностойких полиуретановых клеев приводится в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Прочность соединений алюминий-алюминий, склеенных  
полиуретановыми клеями

Клей	Предел прочности при сдвиге Алюминий-алюминий, МПа	
	293 К	213К
ПУ-2	20,0	14,0
ВК-5	10,0	13,0
ВК-20	19,7	19,8
ВИЛАД- 11К	22,0	-

Прочность при сдвиге полиуретанового клея фирмы "Monsanto" (США) на основе 2,6 – диэтил – п – фенилендиизоционата при 20 К, 77 К и 423 К составляет соответственно 30,8-43,7; 42,0 и 10,9-12,4 МПа [3].

Адгезионная прочность при сдвиге полиуретанового клея, разработанного Тихоновым Н.П. и др., составляет 18 МПа при 293 К и 14,3 МПа при 77 К [4]. Однако для получения этой композиции необходимо термообработка при 373 К, что не всегда удобно.

Клеи на основе ароматических полимеров работоспособны в диапазоне температур от 4 до 573 К, причём по прочности эти клеи не уступают эпоксидным и фенольным клеям [5].

В таблице 4.2 приведены свойства полиимидных клеев марок P4/5AF и P4/A5FA, разработанных фирмой «TRW Systems» (США).

Таблица 4.2

Прочность соединений на полиимидных клеях

Клей	Склеиваемый материал	Предел прочности при сдвиге, МПа		
		20К	52К	295К

M-34B	Титановый сплав	35-35,2	30,4-34,5	23,5-24,7
P4/A5	То же	22,1-30,1	25,3-33,5	27,6-28,7
M-34B	Нержавеющая сталь 17-17	33,7-33,9	30,9-35,0 23,2-23,7	19,8-24,0
P4/A5F	То же	-	-	-
P4/A5FA	---	23,2-23,7	-	18,6-19,1

Клеи на основе ароматических полимеров отличаются высокими прочностными показателями, но они отверждаются под давлением и при высоких температурах, а иногда требуют применения грунтов, что может быть технологически невыполнимо.

Наиболее распространёнными в нашей стране и за рубежом являются клеи на основе эпоксидных олигомеров. Они отверждаются без выделения низкомолекулярных продуктов, имеют высокие физико-механические показатели, кроме того, применение различных отвердителей [6], наполнителей, модификаторов позволяет направленно регулировать их структуру и свойства [7, 8].

В таблицы 4.3 и 4.4 приведены физико-механические свойства клеев на основе элементоорганических и эпоксидных смол.

Таблица 4.3

Физико-механические свойства клеевых соединений

Марка клея	Прочность, Мпа (равномерный отрыв)			КТР·10 <sup>-5</sup> 1/град
	293 К	77 К	после 30 циклов воздействия перепадов температуры от 300 до 77 К	

BT-300	24,4	47,2	21,9	44
Криосил	30,0	53,0	29,0	51

Таблица 4.4

Прочностные характеристики клеев на основе эпоксидных смол

Марка клея	Предел прочности при сдвиге, МПа		
	293 К	213 К	77 К
ВК1	16,5	15,2	11,9
ВК-1МС	23,8	21,9	13,5
ВК-9	14,9	15,1	10,8
КЛН-1	14,9	14,6	12,5
К-4С	26,7	23,5	16,8
ВК-36	33,0	30,5	25,5
ВК-37	25,5	22,1	19,5
ВК-39	19,9	18,5	13,8

В таблице 4.5 представлены данные о прочности эпоксиполиамидных клеев Резивелд 4 и "Нармко 3135", отверждаемых без нагревания.

Таблица 4.5

Прочность клеевых соединений алюминиевого сплава 20124-Т3

Марка клея	Предел прочности при сдвиге, МПа	
	295 К	77 К
Резивелд 4	22,6	13,3

Нармко 3135	15,5	12,3
-------------	------	------

В таблице 4.6 приведены свойства отечественных клеев холодного отверждения на основе эпоксидной смолы. Работоспособность клеевых соединений при низких температурах зависит также от природы используемого в составе клея отвердителя. По литературным данным наилучшими свойствами характеризуется клеевые соединения, полученные с использованием ПЭПА /9/.

Таблица 4.6

Влияние различных отвердителей на разрушающее напряжение при равномерном отрыве клеев холодного отверждения на основе эпоксидной смолы

Используемый отвердитель	Разрушающее напряжение при равномерном отрыве, МПа	
	293 К	77 К
Полиэтиленполиа	55	101
мин	65	82
Малеиновый ангидрид	32	57
Низкомолекулярн ый полиамид Л-20	34,7	35,3
Цианэтилированн ый полиамин УП-0633М		

Клеи на основе ЭД–20 и полиэтиленполиамины отверждаются без нагревания и имеют высокие прочностные показатели при отрыве. Однако прочность при сдвиге таких материалов невелика (таблица 4.7). Это объясняется хрупкостью

получаемых композиций.

Таблица 4.7

Прочностные характеристики клеевых соединений при 77 К

Композиция	Адгезионная прочность при сдвиге, МПа
ЭД-20, ПЭПА	4,50
ЭД-20 + 2% СКТС-ФН-50	5,89
ЭД-20 + 4% СКТН Б	5,68

В работе Кольцовой [9] сделана попытка модифицировать клей на основе ЭД-20 и ПЭПА кремнийорганическими каучуками, термодинамически несовместимыми с матрицей. Однако высоких значений адгезионной прочности при сдвиге в этой работе достигнуть не удалось.

В обзоре по клеям, разработанным в ВИАМ, приводятся свойства ряда ремонтных клеевых композиций, однако, свойства некоторых из них представляются завышенными (например, прочность при сдвиге клея Redux 870 А/В 43 МПа при комнатной температуре) [10].

В литературе [11] встречаются работы по модификации аминных отвердителей эпоксидных смол. Одним из распространённых методов модификации является введение серосодержащих фрагментов в цепь олигомера или других групп, приводящих к появлению специфических свойств [12]. В качестве активных аминных отвердителей можно применять продукты взаимодействия эпоксидных смол и различных аминных отвердителей [13,14,15], смеси отвердителей [16].

Несмотря на большое количество работ, посвященных созданию клеевых композиций холодного отверждения, нет единого подхода к созданию

материалов с заданным комплексом свойств, решение этой задачи носит в основном эмпирический характер.

#### *4.1.2 Адгезионные связи*

В полимерных заливочных и пропиточных композиционных материалов, и клеевых систем важнейшую роль играет адгезия в первую очередь в формировании комплекса свойств гетерогенных систем. Для регулирования свойств адгезионных систем под определенные цели учитывается адгезионное взаимодействие и его закономерности. Основной проблемой различия между адгезией и адгезионной прочностью, является то, что первое физическое явление, а второе - разрушение границы адгезив-субстрат [17].

Механические свойства компонентов существенно влияют на адгезионную прочность, также как условия формирования соединений, форму и размер образцов, характеристики приложения механических нагрузок. Часть литературных источников позволяет судить, что эмпирически полученная адгезионная прочность достаточно косвенно влияет на явление самой адгезии непосредственно [18]. В работе Кинлока предполагается, что сдвиговая прочность клеевого соединения проходит через максимум при увеличении толщины клеевого шва, зависит от локализации разрушения и особенностей трех областей диссипации энергии [19].

В настоящее время отсутствуют чёткие теоретические представления о связи между структурой и свойствами полимеров и адгезионной прочностью клеевых соединений. Поэтому проблема создания клеев с заранее заданными свойствами остается трудноразрешимой. Однако известно, что для получения прочного адгезионного соединения необходимо обеспечить хорошее смачивание адгезива поверхности субстрата и межфазный контакт между адгезивом и субстратом. Кроме того, на адгезионную прочность влияет энергия

когезии, количество и взаимное расположение функциональных групп, молекулярная масса полимеров и т.д.

Существует два подхода к рассмотрению явлений адгезии: термодинамический, позволяющий дать трактовку в энергетическом аспекте, и статический (молекулярно-кинетический), который дает возможность выявить конкретные механизмы формирования адгезионных соединений с учётом строения макромолекул.

Из большого количества теорий адгезии наибольшее распространение получили [20]:

адсорбционная теория, развитием которой является молекулярно-кинетическая теория. Согласно этой теории, адгезия обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием между поверхностными молекулами адгезива и субстрата; электрическая теория, авторами которой являются Дерягин и Кротова [21]; она основана на известной корреляции между адгезионной прочностью при нормальном отрыве и диэлектрическими свойствами; диффузионная теория, предложенная С.С. Воюцким [22] для объяснения адгезии полимеров друг другу.

Кроме того, в ряде случаев, хотя далеко не всегда, адгезия может быть обусловлена не физическим, а химическим взаимодействием. По мнению Ли [23], основным процессом образования адгезионных связей остается химическое взаимодействие мономолекулярных поверхностных слоёв.

Следует отметить, что эти теории не противоречат друг другу, они объясняют явление с разных точек зрения и в конкретных случаях, когда наибольшее влияние оказывает какой-то фактор. Наметилась тенденция к сближению теоретических представлений об адгезии [24].

Строение надмолекулярной структуры, также, как и свойства полимеров на границе с субстратом подвержены значительным изменениям. В последнее время все чаще в литературе встречается информация о влиянии в граничном слое различных поверхностей на структуру и свойства полимеров. в зависимости от энергетики на поверхностном слое субстрата происходит

разрыхление и уплотнение полимерного приграничного слоя одновременно [25].

Предпосылками разрыхления или уплотнения, по мнению авторов является то, что на границе с твердой фазой происходят изменения взаимодействия полимера по сравнению с объемом полимера, также в граничных слоях из-за более высокой адсорбции одного из компонентов системы. Также изменения могут быть обусловлены стерическим влиянием поверхности, что приводит к конформационным изменениям и адсорбции на твердой поверхности. В литературе есть мнение, что причиной возникновения межфазного слоя является напряжения на межфазной границе.[26].

Термодинамические параметры эпоксидных смол и отверждения эпоксидного клея на различных поверхностях. При формировании эпоксидного полимера на высокоэнергетических поверхностях (металл, стекло) граничный слой эпоксидной композиции не переходит в полимерное состояние, но это характерно для холодного отверждения. Термодинамические параметры граничного слоя характеризуются близкими по значению величинами, к показателям смолы, до смешения с отвердителем. Слой адгезива обедняется из-за того, что фактором влияющим на этот процесс является избирательная сорбция эпоксидной смолы более высокой энергетической поверхностью, присутствующей в системе, приводящим к образованию промежуточного слоя, что в конечном итоге приводит к нарушению стехиометрии реакции. Из литературы известно [27], что недоотвержденный слой полимера может иметь значительную протяженность.

Большое внимание при изучении формирования адгезионных соединений клеев и композиционных материалов уделяется смачиванию [28]. Смачивание зависит не только от энергии склеиваемой поверхности, но и от температуры, степени превращения и других факторов. Изучение влияние наночастиц на адгезионные свойства полимеров представлено в обзоре [29], авторами также указывается на существенное влияние вязкости на адгезионные свойства эпоксидных адгезивов.

## 4.2 Терморезактивные материалы

Материалы на основе фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров можно использовать не только в качестве клеев, но и связующих и заливочных компаундов, поэтому необходимо сравнить свойства эпоксидных материалов и других терморезактивных олигомеров.

Широкое распространение получили материалы на основе олигоэфиров, отверждение даже при повышенной температурах проходит без выделения летучих продуктов, что сказывается на способах переработки и существенно увеличивает возможности применения всего доступного инструментария. Недостатками при использовании связующих и клеев на основе ненасыщенных олигоэфирных смол при отверждении являются: значительный саморазогрев (до 200°C) и высокие показатели усадки (до 15%). Недостатки можно охарактеризовать следующим образом: низкая стойкость к агрессивным средам и механические характеристики [30].

Олигоэфирные связующие в отвержденном виде характеризуются высокой стойкостью к действию минеральных масел, кислот, органических растворителей, водостойкостью, но низкой стойкостью к действию щелочей и хлорсодержащих сред. Длительная эксплуатация олигоэфирных композитов может осуществляться при температуре не выше 120°C, так как интенсивная деструкция олигоэфирных материалов начинается после 200°C.

Также стоит отметить, что олигоэфирные связующие сравнительно более низкую адгезионную прочность связи при создании композиционных материалов и клеев, низкое относительное удлинение, которое составляет менее 1%, что приводит к необходимости модификации, которая в свою очередь, существенно влияет на теплостойкость и химическую стойкость материала в негативную сторону.

Исключительными электрическими свойствами обладают полибутадиеновые смолы. Также стоит отметить их высокую химическую

стойкость, высокую термическую устойчивость, низкое водопоглощение и отверждение в присутствии простых перекисных инициаторов.

Высокую дугостойкость объясняет низкое содержание ароматических фрагментов и стойкость к образованию токопроводящих следов.

Композиционные материалы и клея на основе полибутадиеновых смол обладают следующими свойствами: высокими показателями электрических свойства, химической стойкостью. Если сравнить с эпоксидными смолами и полиимидными материалами различного строения и методов синтеза, то значительно ниже по механическим показателям.

Следующим классом соединений являются полиимиды. Обладание гетероциклическим строением придаёт этим материалам высокую термостойкость стабильность при термоокислении. В результате отверждения получается линейная структура, что позволяет достичь хороших механических показателей.

Сохраняют свойства в таких экстремальных условиях, как двухнедельная выдержка в кипящей воде, обладает низкой диэлектрической проницаемостью и малым тангенсом угла диэлектрических потерь в области температур 22-218<sup>0</sup>С.

К существенным недостаткам полиимидов можно отнести высокую температуру отверждения для получения готовых изделий, что значительно затрудняет переработку, а также достаточно высокая цена.

Фенолоформальдегидные олигомеры – один из популярных видов материалов, из-за относительно низкой цены. ФФО по сравнению с другими смолами характеризуется хорошими показателями по: тепло- и термостойкости, высоким диэлектрическим свойствам, также атмосферостойкостью. Для получения высокопрочных конструкционных пластиков ФФО модифицируют поливинилбутиралем, анилином или другими модификаторами. Для отверждения фенолоформальдегидных смол требуется повышенная температура, повышенное давление.

Адгезия модифицированных фенолоформальдегидных материалов выше, чем у олигоэфирных, но ниже, чем у эпоксидных.

Главным недостатком фенолоформальдегидных олигомеров, является их токсичность из-за наличия в них не вступивших в реакцию фенола и формальдегида.

Кремнийорганические материалы обладают хорошими характеристиками, такими как термостойкость, высокая водо- и атмосферостойкость, высокие диэлектрические показатели, высокая стабильность в широком интервале температур, хорошая UV-стойкость. Материалы на основе этих связующих имеют высокие электрические показатели и способны длительно работать при очень высоких температурах. Механические свойства кремнийорганических пластиков ниже чем у эпоксидных связующих и клеев. Основная область применения - для изготовления изделий специального назначения в электротехнической промышленности, из-за высокой стоимости материалов. Для более широкого применения кремнийорганические материалы модифицируют эпоксидными смолами, при этом несколько снижается теплостойкость.

Кремнийорганические смолы нестойки к действию ароматических и хлорированных растворителей, ограниченно стойки к органическим растворителям, стойки к минеральным маслам.

Особо стоит отметить увеличение использования в отдельных отраслях, таких как аэрокосмическая, авиационная, судостроительство специальных реактопластов, тацит как фталонитрилы [31], полиимиды и бисмалеимиды. Фталонитрилы это соединения полученные реакциями нуклеофильного замещения нуклеофилами (спирты, фенолы) в присутствии диметилформаида или диметилсульфоксида. Температура эксплуатации материалов, получаемых на основе фталонитрилов достигает 450<sup>0</sup>С. Полиимиды и бисмалеимиды [32] это полимеры, содержащие в боковой цепи имидные циклы, координирующиеся друг с другом в полимерной матрице, что обеспечивает повышенную механическую прочность и высокую термостойкость. Но

фталонитрилы, полиимиды и бисмалеимиды хотя и являются достаточно перспективными материалами по свойствам, но требуют применения специальных методов переработки и оснастки, что отражается на конечной цене получаемых материалов. Поэтому применение эти перспективные материалы находят в специальных и ответственных сферах промышленности.

Также стоит отметить, что в последнее время применение в качестве матриц и клеев находят также термопластичные полимеры, не только такие как классические полиамиды, но и полиметиленоксид, полифениленоксид, полифениленсульфид, полиимиды. Переработка данных материалов осуществляется стандартными литьем под давлением, экструзией и другими менее распространёнными методами [33].

Самым перспективным в использовании материалом являются эпоксидные связующие и клея, которые отличаются высокой смачивающей способностью и хорошей адгезией, высоким относительным удлинением и малой усадкой. Применяются для получения связующих и клеев различного назначения и наиболее прочных стеклопластиков [34].

Эпоксидные смолы являются распространённым видом связующих и клеев, что можно объяснить следующими причинами:

- обладают хорошей адгезией к большому числу субстратов и наполнителей, в том числе армирующих;
- обладают хорошими электроизоляционными свойствами;
- обладают химической стойкостью.

Разнообразный ассортимент различных по вязкости и свойствам эпоксидных связующих и отвердителей позволяет получить материалы с любым набором заданных свойств;

в ходе химической реакции отверждения эпоксидной смолы отвердителем не выделяется вода или какие-нибудь летучие вещества, а усадочные явления при отверждении в этом случае ниже, чем для фенольных или олигоэфирных смол.

### 4.3 Эпоксидные олигомеры

Свойства эпоксидных смол, такие как малая усадка, высокая химическая стойкость зависят от химического строения смолы, отвердителя. Наполнителей и модификаторов, гетерофазности получаемой композиции и плотности сшивки и упаковки макромолекул. В связи с тем, что разнообразие перечисленных компонентов неограниченно, то можно подбирать и создавать целевые композиции с любыми заданными свойствами.

Распространенным типом эпоксидных смол являются диановые, однако повышенными физико-механическими показателями и термостойкостью обладают циклоалифатические смолы.

Основными отвердителями эпоксидных связующих являются аминные, а также ангидридные отвердители [35]. Среди алифатических аминов широко используют 1,6-гексаметилендиамин и полиэтиленполиамины, обладающие высокой активностью до 200°C. Из ароматических аминов стоит отметить применение 4,4'-диаминодифенилсульфон, м-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан. Ароматические амины стоит рассматривать как отвердители горячего отверждения, в отличие от алифатических, которые можно рассматривать как универсальные, хотя чаще применяются холодными. Материалы получаемые с помощью аминных отвердителей обладают худшими электроизоляционными свойствами.

В качестве кислотных отвердителей наибольшее применение нашли пиромеллитовый, тримеллитовый, малеиновый, фталевый ангидриды. Отверждение с помощью ангидридов карбоновых кислот проводят при повышенных температурах (более 100 °C).

Одним из самых распространённых применений эпоксидных соединений это композиционные материалы, клеевые композиции, холодного и горячего отверждения.

### 4.4 Структура и свойства эпоксидных олигомеров

Эпоксидные полимеры образуются в результате химической реакции, в процессе которой система переходит из жидкого в высокоэластическое и стеклообразное состояние.

Технология применения и конечные свойства и эпоксидных клеевых композиций также во многом зависят от их химического состава и особенности структуры. Особенности процесса отверждения во многом определяют структуру, свойства и технологии получения полимеров, поэтому в последнее время появилось большое количество работ на эту тему. Наиболее распространёнными отвердителями эпоксидных смол являются амины. Химизм отверждения эпоксидных смол аминами подробно обсуждается в ряде работ.

Первая стадия процесса отверждения эпоксидных смол (до гелеобразования) часто изучается вискозиметрическими методами. В литературе нет единого мнения о том, что какая зависимость вязкости композиции от времени наиболее адекватно описывает поведение эпоксиаминных систем.

По мнению С.Г. Куличихина [36], вязкость системы в процессе отверждения изменяется по степенному закону  $\eta = k \cdot t^\alpha$ , причем показатель степени  $\alpha$  в процессе отверждения может меняться.

Авторами работы исследовалась зависимость вязкости эпоксидных смол от времени отверждения. Вязкость возрастает экспоненциально ниже критического  $t_g$ , соответствующего гелеобразованию. В приведённых координатах процесс отверждения описывается одной, не зависящей от температуры кривой. Зависимость начальной вязкости от температуры в диапазоне 40 – 120°C удовлетворительно описывается уравнением ВЛФ. Полученная, исходя из кинетических данных, энергия активации реакции отверждения 19,7 ккал/моль согласуется с величиной 19,0 ккал/моль, полученной колориметрическим методом.

Реологические методы пригодны для изучения первой стадии реакции отверждения (до гелеобразования). В последнее время широкое

распространение получили методы ИК-спектроскопии, калориметрические и динамические исследования структурирования эпоксидных смол, которые позволяют контролировать свойства композиций в процессе отверждения от начала до завершения реакции. Величина модуля упругости  $G'$  характеризуется степенью превращения сетчатых полимеров [37, 38], а также теплотой химической реакции [39].

Реологическое поведение реагирующей системы определяется в основном двумя факторами: структурными изменениями, вызванными реакцией отверждения (химический аспект) и изменением молекулярной подвижности (физический аспект).

В литературе описывается, что в процессе изотермического отверждения эпоксиаминных композиций существует три типа динамического механического поведения. Застекловывание системы до гелеобразования, происходит из-за увеличения молекулярного веса в процессе отверждения, однако это характерно только при низких температурах. Второй тип характеризуется тем что система проходит через точку гелеобразования, а затем уже происходит стеклование системы. Третий тип характеризуется тем, что при температуре отверждения системы выше температуры стеклования, кривая, характеризующая динамические механические свойства, имеет только пик, связанный с гелеобразованием (третий тип поведения) [40]. Общая диаграмма время - превращение - температура представлена в работах Гиллхема [41]

Механизм отверждения является одним из факторов, влияющих на структуру, физико-механические и динамические свойства эпоксидных полимеров. Изучение механизма отверждения позволяет выбрать оптимальный режим процесса. Большое влияние на физико-механические характеристики полимера в широком диапазоне температур оказывают прочность ван-дер-ваальсовых и водородных связей, плотность сшивки, физические зацепления и переплетения. Сетка может иметь различную степень сшивки, регулярной и нерегулярной, дефектной, содержащей различные примеси. Узлы сетки могут

быть три- или тетрафункциональными. Так как сшитые системы отличаются большим разнообразием структур, необходимо экспериментально определять структурные параметры - такие как плотность сшивки, или молекулярный вес участков цепи между сшивками, распределение по длинам цепей, регулярность сетки, релаксационные свойства композиции. Кроме того, очень существенна, особенно с точки зрения стабильности свойств в процессе эксплуатации, степень отверждения, то есть содержание золь-фракции в сшитой системе [42].

Сшивание приводит к увеличению температуры стеклования полимера [43]. При низких степенях сшивания изменение невелико, но при высоких степенях сшивания возрастание  $T_g$  очень велико и чувствительно к относительно небольшим изменениям  $M_c$ . В большинстве случаев сдвиг  $T_g$  зависит от химической природы полимера, и это является усложняющим фактором. Химическая природа образующегося полимера значительно меняется, чем больше молекул отвердителя вступает в реакции и сшивается. Начиная с определённых размеров молекулярной массы, отвердитель может рассматриваться как вещество, которое сополимеризуется. Отсюда следует, что изменение температуры стеклования определяется двумя независимыми факторами: 1) степень сшивания или  $M_c$  и 2) эффектом сополимеризации. Сшивание всегда приводит к увеличению  $T_g$  и, как кажется, мало зависит от химической природы, в то время как эффект сополимеризации может приводить как к повышению, так и к понижению  $T_g$  в зависимости от природы отвердителя.

Ряд исследований, результаты которых не всегда согласуются между собой, были направлены на определение зависимости между  $M_c$  и  $T_g$ . Грубо оценить  $M_c$  по изменению  $T_g$  можно по уравнению:

$$T_g - T_{g0} = \frac{3,9 \cdot 10^4}{M_c} \quad (4.1)$$

Где  $T_{g0}$  - температура стеклования несшитого полимера.

Ди Марцио и позднее Ди Бенедетто выявили теоретическое уравнение, связывающее изменение  $T_g$  со степенью сшивания. Уравнение Ди Бенедетто:

$$\frac{T_g - T_{go}}{T_{go}} = \frac{\left[ \frac{\epsilon x}{\epsilon m} - \frac{Fx}{Fm} \right] x_c}{1 - \left( 1 - \frac{Fx}{Fm} \right) x_c} \quad (4.2)$$

где  $T_{go}$  температура стеклования полимера той же химической природы, но без сшивок.

Эффект сополимеризации учитывается введением  $T_{go}$ ;  $\frac{\epsilon x}{\epsilon m}$  - соотношение энергий решетки сшитого и несшитого полимера; а  $\frac{Fx}{Fm}$  - аналогичное соотношение сегментальных подвижностей.

Зависимости физико-механических свойств эпоксидных полимеров от  $M_c$  подробно рассмотрены в литературе [44]. Показано, что такие свойства эпоксидных полимеров, как поверхностная твердость, разрушающее напряжение при сжатии, деформационная теплостойкость будут максимальными при наибольшей плотности сшивки для данной системы. Для прочностных и деформационных характеристик при растяжении, изгибе, ударной вязкости, адгезионной прочности при сдвиге и отрыве существует оптимум  $M_c$  для каждого эпоксиполимера.

Известно, что физико-механические характеристики полимеров в стеклообразном состоянии во многом определяются релаксационными свойствами, которые зависят от величины свободного объема и его распределения.

Изучению вязкоупругих характеристик сетчатых полимеров в широком диапазоне температур большое внимание уделяется в работах И.И. Перепечко [45].

Для большинства аморфных полимеров наблюдается два релаксационных перехода. В работе [46] сделана попытка выяснить механизм молекулярного движения  $\alpha$ - и  $\beta$ - релаксации. Были изучены релаксационные свойства смолы СЭДМ-1 (смола эпоксидная диановая модифицированная на основе ЭД-16). Показано, что в области  $\alpha$ -релаксации наблюдаются три перехода, причём при

повышении температуры повышается кооперативность сегментальной подвижности. Авторы считают, что природа  $\alpha$ -перехода типична для аморфных полимеров.

$\beta$ -релаксация не является кооперативным процессом, она связана с поворотом на разные углы участков цепи, соизмеримых с сегментами Куна [46]. При частотах  $\nu \geq 10^7 + 10^8$  Гц  $\alpha$ -переход вырождается в  $\beta$ -переход.

Авторы книги связывают положение  $\alpha$ -перехода с плотностью сшивки эпоксидного полимера: с увеличением концентрации узлов сетки уменьшается интенсивность  $\alpha$ -перехода и увеличивается его ширина. В ряде работ изучено взаимосвязь между температурой стеклования и  $M_c$  сетчатых полимеров, во многих случаях существует прямая зависимость между  $T_g$  и  $n_c$  [47].

$\beta$ -переход обычно относят к движению оксифирного фрагмента [47], механизм этого процесса ещё не изучен, как и влияние на него плотности сшивки.

По мнению авторов работы, [47],  $\alpha$ - и  $\beta$ - переходы отличаются не химическим строением кинетических единиц, а плотностью упаковки системы, то есть кооперативностью движения. В менее плотно упакованных системах происходит кооперативный  $\alpha$ -переход, в более плотно упакованных некооперативный  $\beta$ -переход. Однако в работе не объяснено существование только двух релаксационных переходов при непрерывном изменении плотности.

Релаксационные свойства полимеров были рассмотрены с точки зрения теории динамики флуктуаций плотности. Показано, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходы могут быть связаны не с химическим строением вещества, а с "нелинейностью флуктуаций в блочном аморфном состоянии, причём  $\alpha$ -процессу соответствует области с большей локальной плотностью, где процессы протекают кооперативно, а  $\beta$ -процессу области с меньшей локальной плотностью, где процессы протекают некооперативно".

Из литературных данных известно, что при понижении температуры прочностные показатели эпоксидных полимеров, как правило, возрастают. Адгезионная прочность при равномерном отрыве многих эпоксидных клеевых композиций при 77 К значительно выше, чем при нормальной температуре [1].

Механизм изменения свойств эпоксидных композиции при понижении температуры до криогенных практически не изучены, хотя именно материалы на основе эпоксидных олигомеров наиболее широко применяются в этой области температур благодаря высоким физико-механическим показателям, низкой усадке, хорошим адгезионным свойствам.

В работе [32] изучено поведение при сжатии при 70 К коротких цилиндрических образцов различных систем на основе эпоксидных олигомеров и термопластов (для сравнения). Применение ТЭТА в качестве отвердителя дает более высокий модуль и относительное удлинение, чем остальные алифатические амины, в том числе ДЭТА. Низкомолекулярные полиамиды ведут себя аналогично лучшим алифатическим полиаминам, увеличение молекулярного веса приводит к ухудшению свойств.

Методом ИК-спектроскопии показано, что при понижении температуры до криогенных происходит упрочнение водородных связей в эпоксидных стеклопластиках. По мнению авторов, это является одной из причин повышения адгезионной и когезионной прочности при низких температурах.

По данным работы, в жесткоцепных полимеров при охлаждении свободный объем уменьшается меньше, чем гибкоцепных, поэтому групповая подвижность при низких температурах жесткоцепных полимеров может быть выше, чем гибкоцепных, а вязкоупругие свойства могут меняться менее резко. Л.А. Буров считает, что пространственная сетка уменьшает изменения в расположении цепей при охлаждении, что обеспечивает работоспособность сшитых полимеров при низких температурах [2].

Из работ Перепечко [46] известно, что системы с меньшей плотностью пространственной сшивки могут иметь более высокий модуль при

температурах ниже температуры стеклования. Это объясняется тем, что узлы сетки могут мешать более плотной, равновесной упаковке молекул и сегментов.

В статье автор высказывает предположение, что в редкосшитом полимере в результате большей подвижности цепей образуется более компактная структура, следовательно, с более высоким межмолекулярным взаимодействием, что приводит к увеличению прочности в стеклообразном состоянии. Количество структурных единиц, участвующих в кооперативном движении как один механический сегмент, для системы с большей плотностью сшивки больше.

По этому вопросу имеется и другое мнение, по которому химические сшивки не препятствуют, а скорее способствуют более плотной упаковке цепей в сетчатых полимерах.

Основные изменения модуля упругости полимеров происходят в интервале температур 283-77 К, дальнейшее понижение температуры мало влияет на модуль упругости, прочность системы может несколько уменьшаться [2].

#### 4.5 Модификация эпоксидных клеев специального назначения

Материалы на основе эпоксидных смол являются важными техническими материалами (клеи, связующие, заливочные компаунды). Так, эпоксидные клеи обладают хорошей адгезией к большому числу самых разнообразных материалов благодаря наличию эфирных и гидроксильных групп, а также отличной химической стойкостью и стойкостью к растворителям, легко и быстро отверждаются практически без выделения летучих [48]. Малая усадка при отверждении способствует образованию клеевых пленок с невысоким уровнем напряжений [49].

Однако не всегда эпоксидные материалы обладают достаточной пластичностью, т.е. устойчивостью к хрупкому разрушению, что особенно

важно для клеев. Известные способы повышения пластичности эпоксидных материалов сводятся в основном к четырем направлениям: уменьшение плотности сшивки, внутренняя пластификация, создание многофазной структуры, использование гибкой молекулярной структуры [50]. Плотность сшивки уменьшают применением диановых олигомеров высокой молекулярной массы, бифункциональных компонентов, например, диаминов. Внутренняя пластификация достигается образованием разветвленной структуры. Повышение пластичности за счет двухфазной структуры осуществляют введением пластификаторов (внешняя пластификация), диспергированием частиц эластомера, созданием взаимопроникающих систем из двух полимеров (эпоксидно–полиакриловые, эпоксидно–полиуретановые, эпоксидно–полиэфирные). Более гибкая молекулярная структура создается применением исходных реагентов с длинными гибкими молекулами.

Существенный практический интерес представляют материалы «холодного» отверждения, которые можно использовать на месте изготовления узлов и конструкций. Они отверждаются при комнатной температуре без выделения низкомолекулярных продуктов, что очень важно при проведении работ в замкнутых помещениях.

В качестве отвердителей «холодного» отверждения широкое распространение получили алифатические и цианэтилированные полиамины, комплексы BF<sub>3</sub>–амин, смеси диаминов, растворы ароматических диаминов в алифатических и т.д. Другие отверждающие агенты с большим числом подвижных атомов водорода – ангидриды дикарбоновых кислот, феноло–формальдегидные олигомеры, ароматические диамины – имеют меньшее значение для изготовления композиционных материалов, отверждаемых при комнатной температуре, поскольку реакции идут очень медленно [51].

Все классы отвердителей «холодного» отверждения имеют те или иные недостатки. Так, полимеры, полученные на основе эпоксидных олигомеров и алифатических полиаминов, характеризуются достаточно высокими прочностными показателями и умеренной деформационной теплостойкостью,

однако они достаточно токсичны, летучи и окрашены. Для устранения недостатков такие отвердители модифицируют путем цианэтилирования, акрилирования, оксиакрилирования, получения аминокрепосов и т.д. При этом резко снижается их летучесть, становятся менее выраженными токсические свойства, однако заметно возрастает их вязкость [52,53].

Алифатические диамины высшего ряда неудобны в применении, поскольку представляют собой твердые вещества и могут использоваться лишь в растворах, что сразу негативно сказывается на физико–механических свойствах материалов, получаемых на их основе. Низкомолекулярные диамины лишены этих недостатков, так как являются низковязкими жидкостями, однако они достаточно летучи и токсичны [54].

Основные технологические трудности применения комплексов  $\text{BF}_3$ –амин для отверждения эпоксиолигомеров связаны с распределением относительно небольшого количества катализатора по объему отверждаемого эпоксиолигомера (2–6:100 масс.ч.) [51].

Ароматические диамины, несмотря на ценный комплекс свойств полимеров на их основе, не находят использования в композициях «холодного» отверждения из–за высокие температуры плавления и необходимости применения высокотемпературного и длительного режима отверждения. Для устранения этих недостатков ароматические амины подвергают физической или химической модификации, в результате которых они переходят в жидкое или низкоплавкое состояние [55].

Несмотря на некоторые трудности работы с алифатическими диаминами, их использование является целесообразным, поскольку позволяет во многих случаях снизить вязкость системы, улучшив ее технологичность, сократить время «холодного» отверждения благодаря высокой реакционной способности, а также до некоторой степени эластифицировать матрицу, повысив ее деформационные свойства. Чистота продуктов и ясность химического состава позволяет с достаточной степенью достоверности моделировать и предсказывать протекание тех или иных процессов при отверждении.

На когезионную прочность эпоксидного полимера значительно влияют глубина превращения и скорость отверждения олигомера. Прочность обычно возрастает с увеличением степени превращения. Рост скорости отверждения может приводить к образованию дефектной структуры, что снижает физико-механические показатели [56,57]. В ряде работ показана экстремальная зависимость механических характеристик от степени отверждения [58]. Максимальная концентрация узлов химической сетки не всегда соответствует наиболее высоким прочностным показателям эпоксиполимеров, причем для каждой характеристики существует оптимальное время отверждения (при заданной температуре). Оптимальное время отверждения существенно ниже необходимого времени для достижения максимальной степени превращения. Свойства эпоксидных полимеров, такие как поверхностная твердость, разрушающее напряжение при сжатии, температура стеклования и деформационная теплостойкость будут максимальными при реализации наибольшей степени сшивки, возможной для данной структуры. Для прочности и деформационных характеристик при растяжении, изгибе, ударной вязкости существует оптимум длины цепи для каждой из характеристик и каждого типа эпоксиполимера [59].

Помимо выбора отвердителя для улучшения свойств в эпоксидные олигомеры вводятся различные модификаторы.

Прочность эпоксидных клеев растет при увеличении их эластичности. Для этого их модифицируют каучуками или другими эластомерами. В этом случае незначительное количество модификатора, обычно 5–20 масс.ч., вводится в виде дисперсной фазы. В результате получается продукт, который обладает значительно большим сопротивлением разрушению, чем исходный полимер, при этом неизбежно уменьшается модуль упругости, теряется прозрачность и увеличивается вязкость клея. Введение термопластичных модификаторов помогает избежать снижения модуля и температуры стеклования, но затрудняет переработку такого состава ввиду высокой вязкости [60,61,62,63].

Введение низкомолекулярных каучуков снижает дефектность структуры, однако в этом случае остро стоит вопрос о термодинамической совместимости исходных компонентов, поскольку фазовое расслоение, имеющее положительный эффект в ряде случаев при отверждении системы, может привести к расслоению композиции до начала процесса отверждения [64, 65].

Другие методы модификации – введение пластификаторов, применение эластичных эпоксидных олигомеров, а также флексибилизаторов, придающих гибкость отвержденным полимерам, не всегда позволяют получать конструкционные полимерные материалы с необходимыми физическими свойствами вследствие значительного снижения теплостойкости и твердости [61].

По мнению автора, [66] рассмотрение смесей как направление в модификации полимеров для расширения ассортимента марок существующих материалов и областей их применения. Полимер – полимерные композиции образуют собственный класс материалов с разнообразными, иногда специфическими свойствами, обеспечивающими их широкое применение.

Анализ экспериментальных исследований показал, что стабильность свойств многокомпонентных систем в широком диапазоне температур и составов можно различными путями:

- подбором совместимых полимеров, образующих однофазные смеси;
- созданием двухфазных или многофазных систем с равновесной фазовой структурой составом;
- за счет образования взаимопроникающих структур, сеток химических связей, структур типа блок – сополимеров, дендримеров, препятствующих макрорасслоению даже в случае несовместимых компонентов [67].

В работах [68, 69] выявлено, что для решения этой проблемы важную роль играет информация о термодинамической устойчивости композиций в условиях их переработки и хранения. Наиболее корректным и информативным подходом является построение диаграмм фазового состояния в широком диапазоне температур, составов и молекулярных масс компонентов [70,71].

Более сложная ситуация возникает в системах с реакционноспособными компонентами. Например, результатом реакции отверждения эпоксидных, фенольных, акриловых олигомеров является изменение природы полимера в результате увеличения его молекулярной массы и образования пространственной сетки химических связей, что, естественно, приводит к изменению фазового состояния исходной композиции.

Избежать перечисленных выше проблем можно использованием совместимых эпоксисодержащих олигомеров в смеси с традиционными смолами на основе бисфенола А, которые в настоящий момент доминируют на рынке и, как считается, останутся доминирующими и в будущем. Новые виды эпоксидных смол могут получить промышленное значение лишь в случае их исключительно ценных свойств или возможности более простой, быстрой и экономичной переработки. Так, широкое применение уже приобрели циклоалифатические эпоксидные смолы, отличающиеся атмосферостойкостью, и эпоксиноволачные, более термо- и химически стойкие. Несмотря на их меньшую экономическую доступность, есть смысл их использования как модификаторов эпоксидно-диановых олигомеров, поскольку это позволит придать последним лучшие свойства без особого удорожания или ухудшения существующих свойств последних [51].

Так, полиглицидиловые эфиры различных фенолов с функциональностью больше двух из-за наличия в составе большого числа ароматических ядер в цепи, а также высокой функциональности, увеличивают стабильность механических показателей сетчатых полимеров на их основе при повышенных

температурах. Их используют, в основном, качестве связующих термостойких клеев и композиционных материалов. Разработан ряд композиций, используемых для получения клеев, обеспечивающих высокую прочность клеевого соединения как при низких, так и при повышенных температурах [72].

Результаты экспериментальных исследований показывают, что прочностные показатели полимеров и стеклопластиков на их основе зависят от плотности поперечных сшивок [73,74]. Величину плотности поперечных сшивок можно регулировать изменением удельной функциональности эпоксидной смолы и расстояниями между его реакционными центрами в молекуле. Отвержденные связующие и стеклопластики на основе эпоксидных смол с повышенной удельной функциональностью имеют более высокие прочностные показатели по сравнению с таковыми на основе эпоксидиановых смол. Наиболее широкое применение из их числа нашли эпоксидированные фенолоальдегидные конденсаты, а также олигомеры на основе эпоксидированных аминов [55, 74,75,76].

В литературе обычно приводятся свойства стеклопластиков на основе эпоксидных смол с использованием различных наполнителей и отвердителей, и лишь в немногих работах представлены физико–механические свойства стеклопластиков, полученных в идентичных условиях [77]. В работе [78] проведены исследования ряда прочностных показателей стеклотекстолитов, полученных на основе ряда полифункциональных смол. Стеклопластики на основе эпоксидированных новолаков, полученные при отверждении триэтаноламинотитанатом, на 30–40% превышают аналогичные показатели эпоксидиановых олигомеров. Наиболее высокие прочностные показатели имеют прессованные стеклопластики с тканым наполнителем при межслоевом сдвиге – 95 МПа и пределом прочности при сжатии – 720 МПа [79]. Такие показатели достигнуты при применении в качестве связующего эпоксиаминной смолы марки ЭХД с триэтаноламинотитанатом. Показано, что

эпоксисмолачные смолы быстрее вступают в реакцию, чем олигомеры на основе эфира бисфенола А (ДГЭБА) и имеют более высокую экзотерму [80].

В работах [81] исследовали смеси на основе ДГЭБА, модифицированные эпоксисмолачными и эпоксикрезоловыми смолами, отверждаемые олигоамидами при различных температурах. Показано, что полученные полимер–гибридные матрицы имеют улучшенные деформационные свойства (прочность при разрыве, удлинение, ударную вязкость) и повышенную теплостойкость. Более того подобное влияние оказывают все эпоксисмолачные модификаторы, имеющие различное стехиометрическое соотношение при синтезе (фенол:формальдегид от 1:0,6 до 1:0,9) [82]. Имеются данные, что эпоксисмолачные олигомеры помимо улучшения прочностных свойств способствуют повышению трещиностойкости в смесевых композициях с ненасыщенными полиэфирными смолами [83]. В тоже время отмечено, что проведение реакции отверждения до максимальной степени конверсии ввиду повышенной функциональности таких смол приводит к образованию хрупких продуктов [84,85].

В литературе широко описано влияние подобных модификаторов на физико–механические характеристики получаемых на их основе продуктов, однако вопрос о реологическом поведении подобных смесей практически не исследован. В частности, была найдена всего одна работа [86], посвященная исследованию кинетики отверждения эпоксисмолачного олигомера низкомолекулярным полиамидом, в которой авторы проводят связь между оптимальной степенью отверждения при заданной температуре и физико–механическими свойствами исследуемых систем.

#### 4.6 Применение эпоксифосфазенов для модификации эпоксидных полимеров

Химическая универсальность фосфазенов позволяет считать, что возможная сфера их применения чрезвычайно объемна. Галогенфосфазены, важнейший подкласс фосфазенов, применяют в качестве основы или матрицы для синтеза самых различных олигомеров, полимеров и супрамолекулярных соединений, обладающих комплексом специфических свойств[87][88][89].

Фосфазены и полимеры на их основе характеризуются разнообразием специфических свойств, например негорючесть и огнестойкость; гибкость и эластичность при сверхнизких температурах; высокая стойкость к видимому и ультрафиолетовому свету; устойчивость к воде, растворителям, углеводородным топливам, маслам; водо- и грязеотталкивающие свойства фторалкоксипроизводных; термостойкость при температурах до 200°C и возможность получения полимеров, выдерживающих длительное воздействие и более высоких температур; растворимость некоторых аминофосфазеновых полимеров в воде; биоинертность.

Возможные области применения перечисленных соединений включают: огнестойкостойкие материалы с высоким кислородным индексом; мембраны; жидкие кристаллы; материалы с нелинейными оптическими, электрическими, пьезоэлектрическими свойствами; кремнийсодержащие соединения; основы катализаторов; гидравлические жидкости и смазки; краски; катализаторы межфазного переноса для нуклеофильных реакций замещения; инициаторы для анионных реакций полимеризации; фоточувствительные материалы, которые используют как фотоинициаторы для радикальной полимеризации и как фотостабилизаторы для полиолефинов, пенопластов и полиэфиров, для модификации органических полимеров. Фосфазены также потенциально применимы в таких специфических областях как биоразлагаемые материалы медицинского назначения и системы доставки лекарств и эластомеры для аэрокосмической отрасли и криогенной техники.

За последнее время получены и изучены многочисленные олигомерные органофосфазены с различными функциональными группами – гидроксильными, метакриловыми, аллильными, эпоксидными, метилольными, карбоксильными [90] [91]. Есть данные о применении органофосфазенов в стоматологии [92], в качестве носителей биологически активных компонентов [93] и биоразлагаемых материалов [94].

Основными свойствами фосфазенов являются негорючесть и термостойкость, что обуславливает перспективность применения фосфазенов в огнестойких и термостойких материалах, как в качестве основного компонента, так и в качестве различных добавок.<sup>95</sup> Существует множество патентов и научных статей, в частности, касающихся эпоксидных олигомеров на основе фосфазенов, которые являются темой данной работы. Во всех этих источниках фосфазены позиционируются как компоненты, придающие материалу повышенную огнестойкость, термостойкость и химическую стойкость.

Модифицированные фосфазенами эпоксидные смолы обладают повышенной термостойкостью и негорючестью [96] Существуют коммерчески-доступные фосфазенсодержащие антипирены, например, гексафеноксиклотрифосфазен (производства компании Otsuka Chemical, торговое название SPB-100), которые показали свою высокую эффективность<sup>97</sup>.

Таким образом, синтез органофосфазенов, содержащих эпоксидные группы, – важное и перспективное направление химии фосфазенов. С учетом существующего спроса на современные высокопрочные, термостойкие и негорючие материалы на основе эпоксидных полимеров, данная область представляется весьма актуальной и заслуживающей детального рассмотрения.

#### 4.7 Постановка задачи исследований

Из литературного обзора известно, что модификация эпоксидных полимеров реакционноспособными олигомерами приводит к существенному выигрышу в прочностных характеристиках и теплостойкости связующих и клеев на их основе. Поэтому целью настоящей работы 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:

- 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.

## 5 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 5.1 Объекты исследования

1. Объектами исследования являются композиции на основе эпоксидианового олигомера, отвердителя и эпоксифосфазенов.

Основным является олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), который получается взаимодействием эпихлоргидрина с бисфенолом А в щелочной среде и имеет структурную формулу:

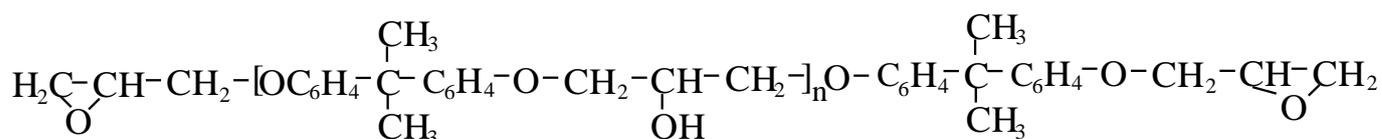


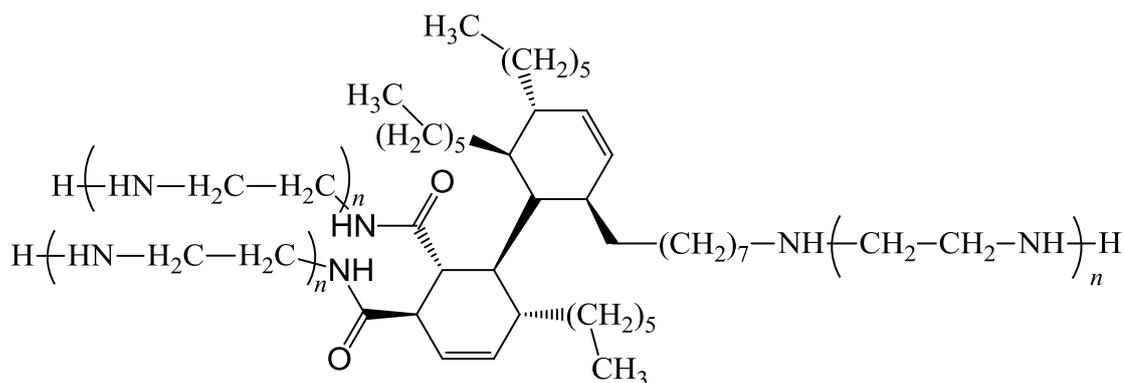
Таблица 5.1.

Свойства эпоксидного олигомера ЭД-20

Молекулярная масса, Мп	390
Mw/Mn	1,10
Содержание эпоксидных групп, %	21,0
Содержание гидроксильных групп, не более, %	1,7
Динамическая вязкость при 25 0С, Па*с	18,4
Плотность, кг/м3	1,13
Содержание летучих не более, %	1

ЭД-20 – вязкая прозрачная жидкость светло-жёлтого цвета, хорошо растворимая в кетонах, толуоле, хлорированных углеводородах и других органических растворителях; нерастворима в воде, бензине и ограниченно растворима в спиртах.

2. В качестве отвердителя использовался полиамидный отвердитель Л-20 (0) (ТУ 6-06-1123-98).



где:  $n = 1-4$ , Л-20 – однородная вязкая жидкость от желтого до темно-коричневого цвета.

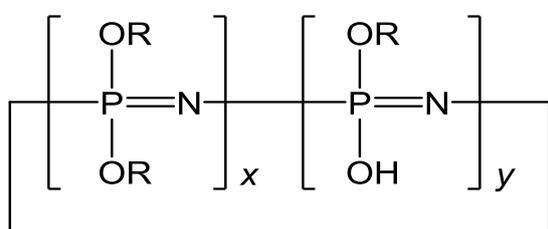
Таблица 5.2

Аминное число, мг КОН/г	195– 270
Условная вязкость по ВЗ–246 (сопло 4 мм), с	15–85
Динамическая вязкость при $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , Па·с	5–25
Удельный вес (при $20^\circ\text{C}$ ), г/см <sup>3</sup>	0,98

### 3. Эпоксифосфазен тип I

Эпоксифосфазен I представлял собой смесь циклических гомологов олиго-(4-глицидил-2-метоксифенокси)циклофосфазена с молекулярной массой 1000 – 3000 и содержанием эпоксидных групп 16.5 масс. %

где  $n = 3 - 8$ ; молекулярная масса 1000 – 3000

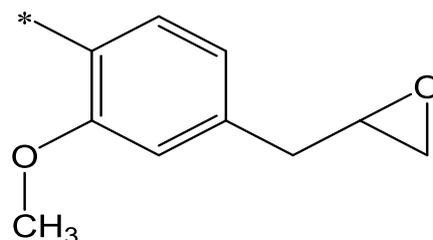


I

$$x + y = 3 - 8$$

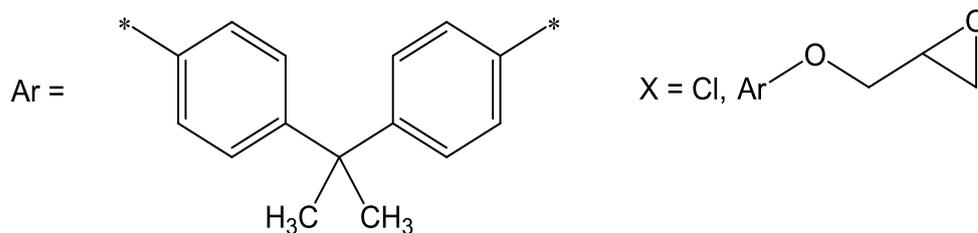
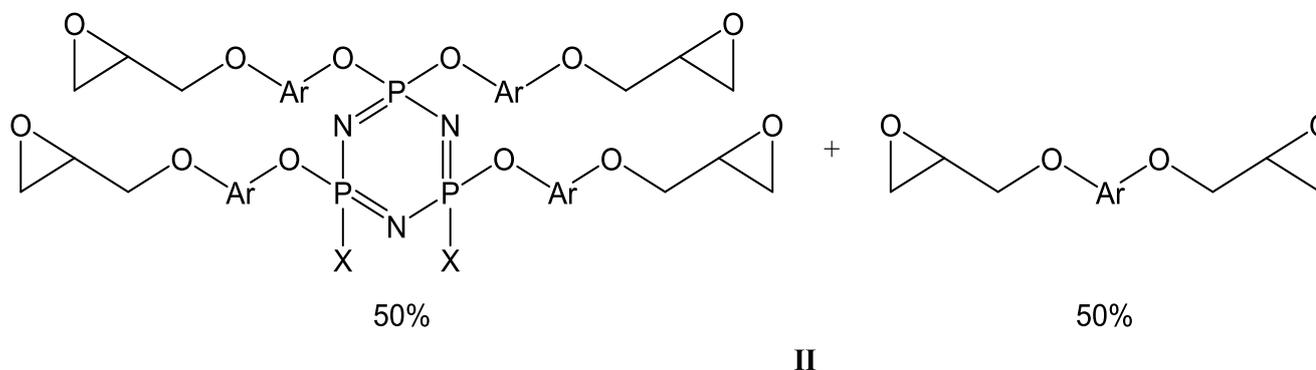
$$y = 0 - 3$$

R =



4. Эпоксифосфазен II представлял собой эквимассовую смесь органического и фосфазенового диановых эпоксидов, Mw смеси 850,

молекулярная масса фосфазенового компонента 1000-1800, содержание эпоксидных групп в смеси 18,5%, хлора – 1,5-2,0%. Представляет собой высоковязкую жидкость с динамической вязкостью 200 Па·с при 40°C



5. Наполнитель - нитрид бора (ТУ 602-16-69) - представляет собой кристаллическое соединение, весьма инертное и термостойкое. BN - полимер, его кристаллическая решётка состоит из слоёв, образованными шестичленными кольцами, в которых чередуются поляризованные атомы бора и азота.

Молекулярная масса 24.82;

Плотность при 20°C 2200-2340 кг/м<sup>3</sup>.

Нитрид бора не растворяется в холодной воде, слабо реагирует с горячей водой, слабо растворяется в горячих кислотах.

Средний размер частиц 7.2-25.5 мкм.

Теплопроводность в направлении оси а 2 Вт/(м К)

в направлении оси с 200 Вт/(м К).

6. Гексахлорциклотрифосфазен P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (тример, ГХФ)

Получали аммонолизом  $PCl_5$  в среде хлорбензола, очищали перекристаллизацией из гексана. Представляет собой белые кристаллы, растворимые в бензоле, толуоле, ТГФ, хлороформе, гексане, диглиме. В растворах в присутствие следов воды гидролизуется. Является умеренным раздражителем. В зависимости от условий применения может оставлять ожоги на кожных покровах и раздражение слизистых. Перед использованием предварительно перекристаллизовывали из петролейного эфира.

CAS 940-71-6

$M = 348,0$  г/моль;  $t_{ПЛ} = 113$  °С;  $t_{КИП} = 255$  °С,  $\rho = 1,980$  г/см<sup>3</sup> (25 °С).

7. Гидроксид калия КОН (едкое кали, каустический поташ, гидрат окиси калия, гидроокись калия, калиевая щёлочь, калиевый щёлок)

Бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы, но гигроскопичность меньше, чем у гидроксида натрия. Водные растворы КОН имеют сильнощелочную реакцию. Очень сильная щёлочь. В чистом виде действует на кожу и слизистые оболочки прижигающим образом. Особенно опасно попадание даже малейших частиц гидроксида калия в глаза, поэтому все работы с этим веществом должны проводиться в резиновых перчатках и очках. Гидроксид калия разрушает бумагу, кожу и др. материалы органического происхождения. Использовали без дополнительной отчистки.

CAS 1310-58-3

$M = 56,1$  г/моль;  $t_{ПЛ} = 380 - 406$  °С;  $t_{КИП} = 1327$  °С,  $\rho = 2,044 - 2,120$  г/см<sup>3</sup> (25 °С).

8. Гидроксид натрия NaOH (каустическая сода, едкий натр)

Белое твёрдое вещество. Сильно гигроскопичен, на воздухе «расплывается», активно поглощая пары воды из воздуха. Хорошо растворяется в воде, при этом выделяется большое количество теплоты. Раствор едкого натра мылок на ощупь. Едкое и коррозионно-активное вещество. Относится к

веществам второго класса опасности, ПДК 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Использовали без дополнительной очистки.

CAS 1310-73-2

$M = 40,0$  г/моль;  $t_{\text{ПЛ}} = 323,0$  °С;  $t_{\text{КИП}} = 1403$  °С,  $\rho = 2,130$  г/см<sup>3</sup> (25°С).

#### 9. Смесь хлорциклофосфазенов

Продукт реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ . Светло-желтое кристаллическое вещество хорошо растворимое в органических растворителях.

$M = 347,7 - 927,0$  г/моль.

#### 10. Эпихлоргидрин $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ (2-хлорметилоксиран, 3-хлор-1,2-эпоксипропан, хлорметилоксиран)

Представляет собой бесцветную подвижную прозрачную жидкость с раздражающим запахом хлороформа, плохо растворимую в воде, хорошо в большинстве органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь с температурой кипения 88 °С и содержит 75% эпихлоргидрина. Образует азеотропные смеси с большим числом органических жидкостей. Вследствие наличия асимметричного атома углерода эпихлоргидрин оптически активен. Ядовитая жидкость с неприятным запахом. Обладает раздражающим и аллергическим действием. Поражает печень и почки. Проникает через кожу и может вызвать отек легких. ПДКРЗ 1 мг/м<sup>3</sup>. Относится к 2-му классу опасности. Использовался без дополнительной очистки.

CAS 106-89-8

$M = 92,5$  г/моль,  $t_{\text{ПЛ}} = -48$  °С,  $t_{\text{КИП}} = 117,9$  °С,  $\rho = 1,180$  г/см<sup>3</sup> (25°С).

## 5.2 Методы исследования

### 5.2.1 *Определение температуры стеклования*

1. Температуру стеклования измеряли термомеханическим методом при помощи консистометра Хепплера. Изготавливали образцы в форме таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм, поверхность образца делали гладкой.

Образец помещается на подставку, находящуюся внутри измерительного стакана. Сверху на образец ставился стержень, который соприкасался с индикатором. Показания индикатора при комнатной температуре должны соответствовать нулевому делению шкалы. Далее производился нагрев испытуемого образца со скоростью 1-2 °С в минуту и замерялась деформация через каждые 5 °С, при этом к образцу прикладывалась нагрузка в течение 10 сек., по истечении которых замерялась величина деформации, после чего нагрузка снималась. Температура стеклования определялась по зависимости деформации от температуры.

### 5.2.2 *Кинетические и реологические исследования*

1. Изучение изменения вязкости в процессе отверждения (до гелеобразования) проводили на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус-плоскость. Исследуемую систему смешивали с отвердителем, помещали на рабочую поверхность прибора и каждую секунду фиксировали измерение параметра  $\alpha$  в изотермическом режиме.

Между измеренными значениями и реологическими параметрами имеется следующая взаимосвязь:

$$\tau = \alpha \cdot c$$

где  $\tau$  - напряжение сдвига (10-1 Па),  $c$  – постоянная конуса (10-1 Па/деление шкалы), зависящая от геометрических размеров измерительного конуса и упругости пружины динамометра измерительного механизма ( $c_1 = 16,9$  -1ый диапазон;  $c_2 = 171,74$  – 2ой диапазон),  $\alpha$  – отсчитываемое деление шкалы на индикаторном приборе.

Значение вязкости (мПа\*с) рассчитывалось по формуле:

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

где  $D$  – скорость сдвига (с-1) клинообразной щели.

2. Степень отверждения и количество выделавшейся теплоты определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью прибора «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix». Процесс отверждения проводили при различных температурах, регистрируя количество выделяющегося тепла. Масса образца 10-15 мг. Степень превращения  $\beta$  оценивали по отношению теплового эффекта химической реакции при определённой температуре ( $Q_{ISO}$ ) к общему эффекту ( $Q_{MAX}$ ), полученному в сканирующем режиме при скорости нагрева 3 °С/мин:

$$\beta = \frac{Q_{ISO}}{Q_{MAX}}$$

3. Модуль упругости и тангенс угла механических потерь в процессе отверждения, температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь при нагревании образца и возбуждении свободно-затухающих колебаний в камере крутильного маятника типа МК-3.

Исследуемая композиция помещалась в термокриокамеру прибора, термостатировалась в течение 3 минут. С помощью электромагнита в системе возбуждались колебания; в ходе их свободного затухания регистрировались значения периода и логарифмического декремента затухающих колебаний. Измерение проводились каждые 2-5 минут не менее 4 раз.

Форм-фактор рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{b \cdot d^3}{3 \cdot l} \cdot \left(1 - 0,63 \frac{d}{b}\right),$$

где  $b$  – ширина образца,  $d$  – толщина образца,  $l$  – длина образца.

Модуль упругости рассчитывали по формуле:

$$G' = \frac{I}{F} \left( \frac{4 \cdot \pi^2 + \lambda_k^2}{T_k^2} - \frac{4 \cdot \pi^2}{T_0^2} \right),$$

$I$  – момент инерции,  $F$  – форм-фактор образца,  $\lambda_k$  – логарифмический декремент,  $T_k$  – период колебаний системы с образцом,  $T_0$  – период колебаний системы без образца,  $\pi = 3.1426\dots$

Тангенс угла механических потерь рассчитывали по формуле:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\lambda_k}{\pi} \cdot \left( \frac{1}{1 + \frac{\lambda_k^2}{4\pi^2} \frac{T_k^2}{T_0}} \right),$$

### 5.2.3 *Определение величины остаточных напряжений*

Величина остаточных напряжений определялась методом «консольной балки». Процесс состоял из следующих операций:

1. Подготовка стеклянных подложек;
2. Нанесение исследуемой композиции на поверхность подложки;
3. Отверждение композиции.

Композиция наносилась на стеклянную подложку, закрепленную в специальном зажиме параллельно железной пластине. Зажим обеспечивает крепление стеклянной подложки, а также предотвращает её перекос. При

помощи специального прибора измерялось начальное расстояние между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Зажим с закрепленной на нем стеклянной пластиной помещался в термошкаф на 30 минут, после чего охлаждался. После охлаждения проводилось измерение расстояния между стеклянной подложкой и металлической пластиной зажима. Далее процесс повторялся до полного отверждения клеевой композиции. По величине отклонения определялись внутренние напряжения, возникающие в исследуемой системе.

Величина остаточных напряжений находилась по формуле:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{hE\sigma_1^3}{3l^2(\sigma_1 + \sigma_2)\sigma_2 \cdot (1 - \mu^2)}$$

где E - модуль упругости стекла (73\*103 МПа),  $\delta_1$  - толщина стеклянной подложки,  $\delta_2$  - толщина пленки связующего,  $\mu$  - коэффициент Пуассона (для стекла – 0,2), l - длина свободного конца подложки, h - отклонение свободного конца подложки.

#### 5.2.4 Определение прочностных характеристик

1. Ударную вязкость отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 14235-69 на приборе "Динстат" №1893/57/30. Для испытаний применялись прямоугольные образцы, размером 15×10×(2,0-3,0) мм.

2. Метод испытания на статический изгиб. Испытания проводят на испытательной машине, обеспечивающей равномерную скорость относительного движения нагружающего наконечника и опор и позволяющей производить измерение нагрузки с погрешностью ± 1%, а прогиба – с погрешностью ± 2%.

Испытание проводят при температуре (23±2) °С и относительной влажности (50±5) % по ГОСТ 12423-66, если в нормативно-технической документации на материал нет других требований. Расстояние между опорами

должно быть от 15 до 17 h. Расстояние между опорами измеряют с погрешностью  $\pm 0,5\%$ .

Образец устанавливают на опоры широкой стороной. Если образец подвергался механической обработке с одной стороны, то его кладут на опоры той стороной, которая не подвергалась механической обработке. Нагружение образца проводят в середине между опорами плавно, без толчков.

Изгибающее напряжение ( $\sigma_1$ ) в МПа при нагрузке вычисляют по формуле

$$\sigma_1 = \frac{M}{W},$$

где  $M$  – изгибающий момент, Н·мм<sup>3</sup>;  $W$  – момент сопротивления сечения образца, мм<sup>3</sup>

Изгибающий момент  $M$  в (Н·мм) вычисляют по формуле

$$M = \frac{F \cdot L_v}{4},$$

где  $F$  – нагрузка, Н;  $L_v$  – расстояние между опорами, мм.

Момент сопротивления сечения образца ( $W$ ) в мм<sup>3</sup> вычисляют по формуле

$$W = \frac{b \cdot h^2}{6},$$

где  $b$  – ширина образца, мм;  $h$  – толщина образца, мм.

Отсюда

$$\sigma_1 = \frac{3F \cdot L_v}{2b \cdot h^2},$$

За результат испытания принимают среднее-арифметическое всех определений.

#### *5.2.5 Метод определения когезионной прочности.*

Процесс состоял из следующих операций:

1. подготовка формы;
2. заливка в форму нужное количество образцов;

3. отверждение образцов (в данном случае по 4 образца на каждую смесь);
4. испытание образцов на когезионную прочность.

В заготовленную форму мы заливали смолу ЭД-20+Л-20 с различными модификаторами. После отверждения образцы вынимались из формы и испытывались на разрывной машине. В расчетах использовались не только показания прибора, но и площадь сечения, где произошел разрыв образца.

Данный метод является вариацией стандарта ASTM C633, который используется для определения адгезионной или когезионной прочности газотермического покрытия, подвергающегося растяжению перпендикулярно поверхности.

3. Прочность при сжатии оценивалась в соответствии с ГОСТ 4651-82. Величину прочности при сжатии рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{A_0 \cdot 9,8}$$

где F – показание прибора (кгс), A<sub>0</sub> – площадь поперечного сечения образца.

### 5.3 Методики синтеза

#### 5.3.1 Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (способ 1)

Данная методика описана в работе [98].

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механическим перемещивающим устройством, обратным холодильником и термометром, загружали 1 г (0,0029 моль) ГХФ, 5,24 г (0,0229 моль)ДФП и 30 мл ЭХГ.

Реакционную смесь нагревали до 50-55°C и перемешивали при этой температуре 30 мин до полного растворения твердых реагентов. Затем

загружали 1,29 г (0,0229 моль) гидроксида калия в виде пластинок и вели реакцию при температуре 60°C в течение 1,5 ч.

Полученный раствор отфильтровывали от соли и отгоняли избыточный ЭХГ при пониженном давлении. Полученную смесь эпоксидных олигомеров растворяли в толуоле и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, после чего толуол удаляли под вакуумом и окончательно высушивали олигомеры при 80°C. Продукт реакции – бесцветная или слабоокрашенная вязкая жидкость. Выход составил 3,63 г (83 %).

### 5.3.2 Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (способ 2)

Установка, использованная в данном методе, приведена на рисунке 1.

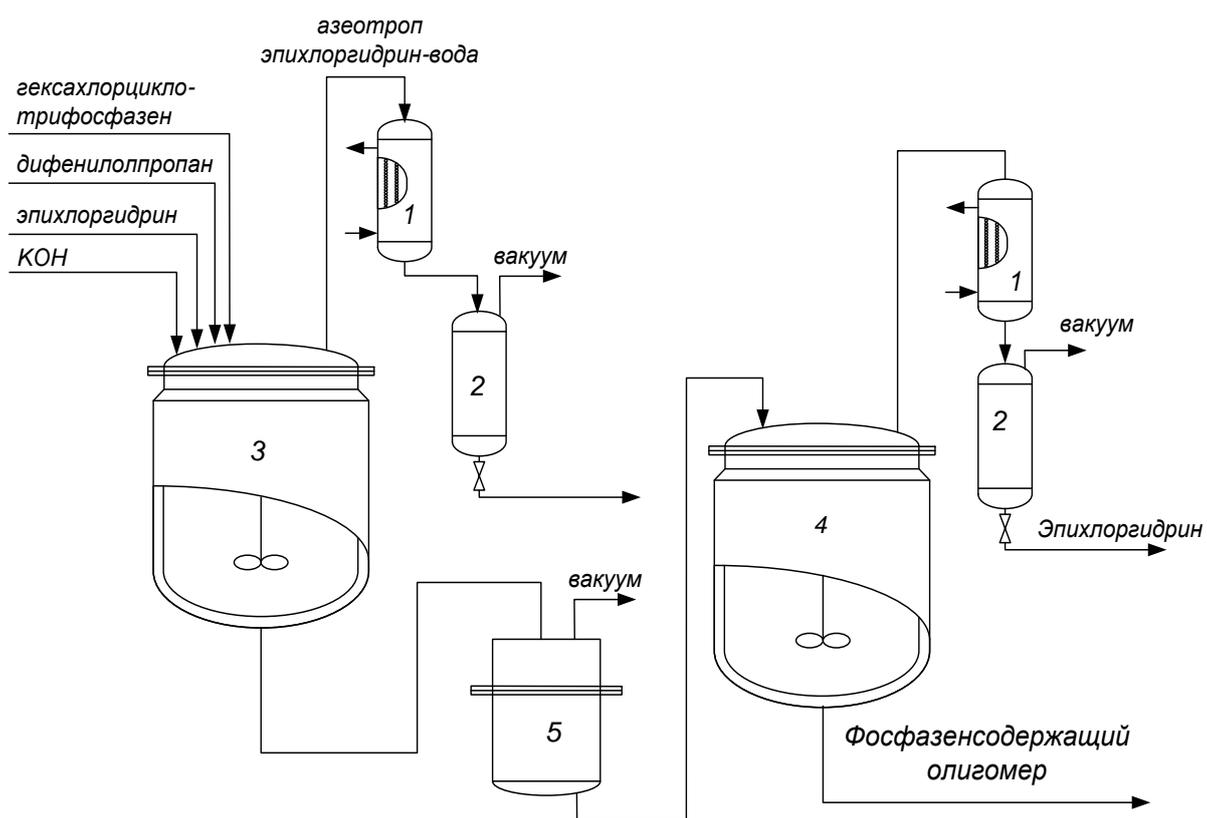


Рисунок – Схема лабораторной установки для получения фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (способ 2). 1 – холодильники, 2 – емкости, 3, 4 – стеклянные реакторы объемом 5-10 л., 5 – нутч-фильтр.

В реактор 1 объемом 5000 мл, снабженный механическим перемещающим устройством, загружали 100,00 г (0,2874 моль) ГХФ, 524,14 г (2,299 моль)ДФП и 3000 мл ЭХГ.

Реакционную смесь нагревали до 50-55 °С и перемешивали при этой температуре 30 мин до полного растворения твердых реагентов.

Затем повышали температуру реакционной смеси до 80 °С, включали вакуум 200-300 Па и медленно загружали 290,12 г (4,60 моль) измельченного гидроксида калия в течение 30 мин, поддерживая постоянную скорость отгонки азеотропа регулируя температуру в интервале 80-85 °С. Для дозирования гидроксида калия использовали автоматический шнековый дозатор.

Полученный раствор отфильтровывали от хлорида калия с помощью нутч-фильтра 5 и отгоняли избыточный ЭХГ при пониженном давлении в реакторе 4 и окончательно высушивали олигомеры при 100°С. Продукт реакции представлял собой бесцветная или слабоокрашенная вязкая жидкость. Выход составил 706,01 г (95 %).

### *5.3.3 Физико-химические методы анализа*

ЯМР <sup>31</sup>P- и <sup>1</sup>H-спектры снимали на приборе Bruker СХР-200 при рабочей частоте 145 и 200 МГц соответственно.

Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF проводили на приборе Bruker sAuto Flex II.

Хроматографические исследования выполнены на хроматографе «Waters 1500», снабженном УФ детектором (длина волны 264 нм), колонкой Styragel HR 5E, HR4E THF, 300×7,8 мм, элюент – ТГФ, 1 мл/мин.

### *5.3.4 Определение эпоксидного числа обратным методом кислотно-основного титрования (ГОСТ 12497-78)*

Реактивы и оборудование:

- Конические колбы объемом 100 мл с пробкой.

- Стандартный раствор гидроксида натрия (0.1 н.). Готовят путем растворения соответствующей навески гидроксида натрия с последующим уточнением концентрации титрованием стандартным 0.1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина.

- Ацетон (диоксан) х.ч.
- Бюретка объемом 50 мл.
- Метилловый красный 0.1 %-ный спиртовой раствор.
- Пипетки объёмом 10 мл.
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77 ч.д.а.
- Ацетоновый (диоксанный) раствор соляной кислоты. Готовят смешением 1 мл соляной кислоты с 40 мл ацетона (диоксана). Раствор годен в течение 8 ч.

В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят навеску 0,1-0,2 г анализируемого продукта, взвешенного с точностью  $\pm 0.0001$  г и растворяют в 5 мл ацетона или диоксана, если продукт в ацетоне не растворяется. Пипеткой добавляют 10 мл ацетонового раствора соляной кислоты. Смесь перемешивают и выдерживают при нормальной температуре в течение 30 мин. В колбу вносят 2-3 капли метилового красного и титруют содержимое 0.1 н раствором гидроксида натрия до исчезновения красной окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же реактивами, но без анализируемого продукта.

Массовую долю эпоксидных групп (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot m_o \cdot 100\%}{m}, \text{ где}$$

V –объем точно 0.1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование навески анализируемого продукта, мл;

V<sub>0</sub> – объем точно 0.1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

$m$  – масса анализируемой навески;

$m_0$  – масса эпоксидных групп, соответствующая 1 мл раствора титранта,

г.  $m_0 = 0.0043$  для точно 0.1 н. раствора титранта.

$$m_0 = \frac{43 \cdot \nu}{10^3}, \text{ где}$$

43 – молярная масса эпоксидной группы;

$\nu$  – нормальность титранта.

## 6 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 6.1 Влияние арилоксициклофосфазена на физико-механические свойства клеевой композиции

Клеевые материалы на основе эпоксидных олигомеров получили широкое распространение в различных областях, в связи с их высокой прочностью, низкой усадкой при отверждении, хорошими адгезионными свойствами. Для расширения областей применения эпоксидных клеев часто требуется повысить их теплостойкость и другие эксплуатационные характеристики. Одним из способов улучшения свойств материалов на основе эпоксидных олигомеров является модификация полифункциональными соединениями [99], в особенности фосфорорганическими. Так, эпоксидные композиции, модифицированные диоктилфталатом имеют сравнительно низкую прочность и теплостойкость [100]. Другим недостатком указанных композиций является низкая химическая стойкость. В настоящей работе в качестве модификаторов эпоксидного клея использовали стабильные фосфорорганические соединения – арилоксициклофосфазены различного строения, функционализированные эпоксидными группами.

В качестве модификатора применяли функционализированный эпоксидными группами арилоксициклофосфазен (Эпоксифосфазен I). Эпоксифосфазен I представлял собой смесь циклических гомологов олиго-(4-глицидил-2-метоксифенокси)циклофосфазена с молекулярной массой 1000 – 3000 и содержанием эпоксидных групп 16.5 масс. %.

Важнейшей характеристикой клеевых композиций является их адгезионная прочность. Поэтому в качестве критерия при оценке влияния эпоксифосфазенов на свойства клеевых композиций в настоящей работе использовали адгезионную прочность при сдвиге. Зависимость величины адгезионной прочности при сдвиге от содержания эпоксидциклофосфазена представлена на рисунке 6.1.

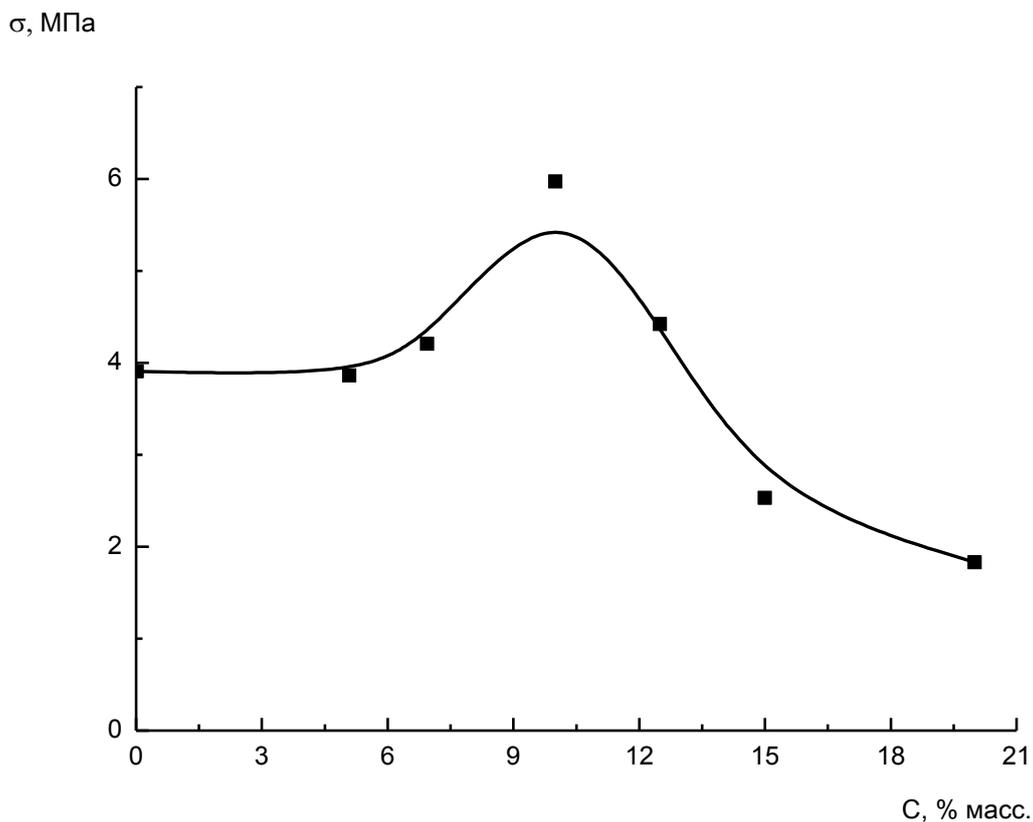


Рисунок 6.1. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от содержания эпоксифосфазена I

Как видно из графика (рисунок 6.1), максимальное значение адгезионной прочности при сдвиге при использовании эпоксифосфазена I составляет 10 мас.ч.. В структуре фосфазена I присутствуют кислые гидроксильные группы, что может способствовать дополнительному увеличению адгезионной прочности за счет аппретирования. Однако на практике увеличения прочности может не происходить из-за стерических затруднений, препятствующих сближению гидроксильных групп и поверхности металла.

Другой важной характеристикой клеев является стойкость к ударным нагрузкам. Зависимость ударной вязкости клеевой композиции от количества эпоксициклофосфазена представлена на рисунке 6.2.

Добавление циклофосфазена приводит к повышению ударной вязкости при оптимальных концентрациях. Увеличение содержания ЭЦФ сверх оптимальной приводит к снижению ударной вязкости – рисунок 6.2.

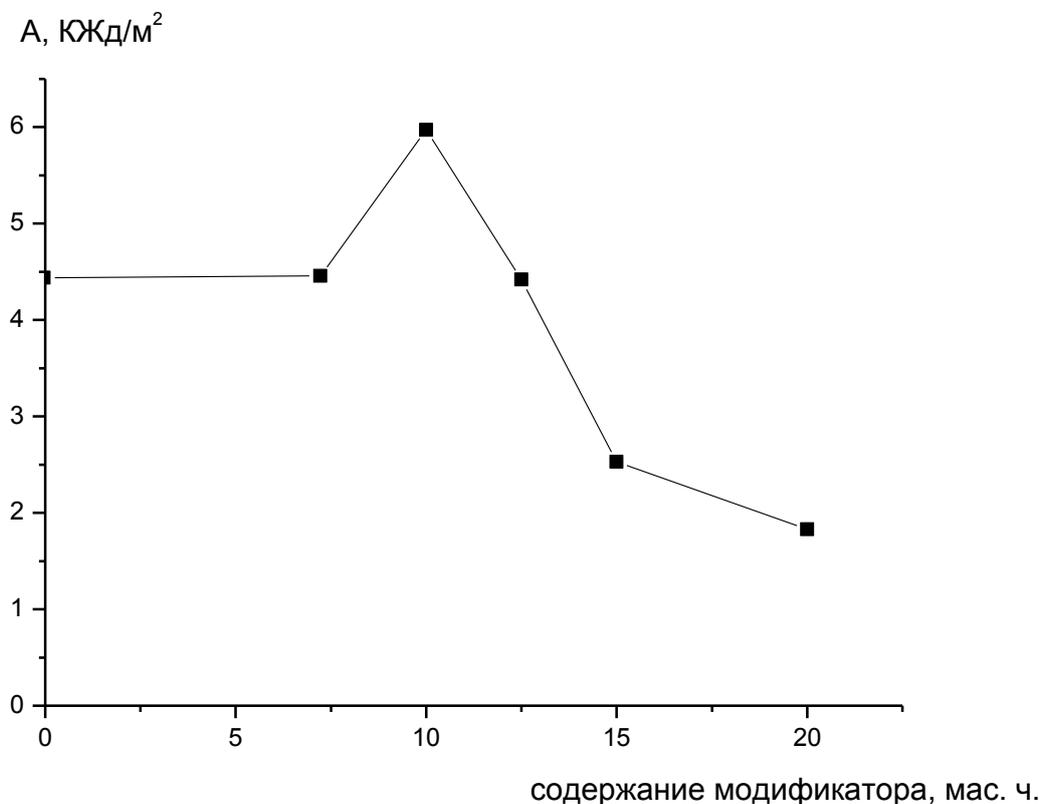


Рис.6.2. Зависимость ударной вязкости от содержания циклофосфазена

Сдвиговая адгезионная прочность клеевых соединений определяется не только прочностью, но и эластичностью адгезива. Неэластичные материалы обычно не позволяют получить высоких величин сдвиговой прочности, хотя их прочность при равномерном отрыве может характеризоваться высокими значениями. Вероятно, введение больших количеств эпоксифосфазена приводит к существенному снижению эластичности клеевого шва, и за счет этого падает адгезионная прочность при сдвиге. Таким образом, существенная разница между максимальной прочностью и прочностью полностью отвержденного материала определяется в основном не возникновением остаточных напряжений, а уменьшением эластичности системы [101].

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 адгезионную прочность, модуль упругости и ударную вязкость.

Зависимость адгезионной прочности от содержания нитрида бора представлена на рисунке 6.3. Из него видно, что оптимальным содержанием нитрида бора является 5%, адгезионная прочность несколько возросла до 4,15 МПа.

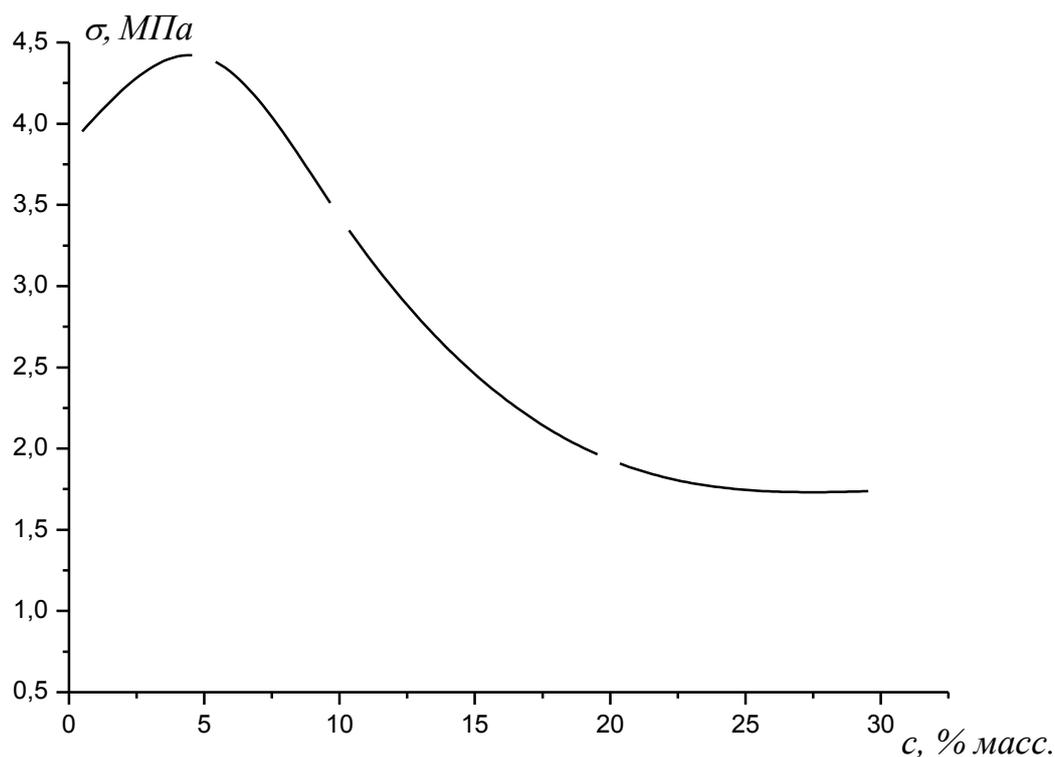


Рисунок 6.3. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от содержания нитрида бора

Была изучена зависимость совместного введения нитрида бора и циклофосфазена. Как видно из рисунка 6.4. эти зависимости носят экстремальный характер с максимумами при 5% BN. При этом достигнутые величины напряжения сдвига особо не отличаются друг от друга – 10,9 и 10,3 МПа для композиций с 5% и 10 % циклофосфазена соответственно. Таким образом, найден оптимальный состав композиции – 5 % ЦФ + 5 % BN.

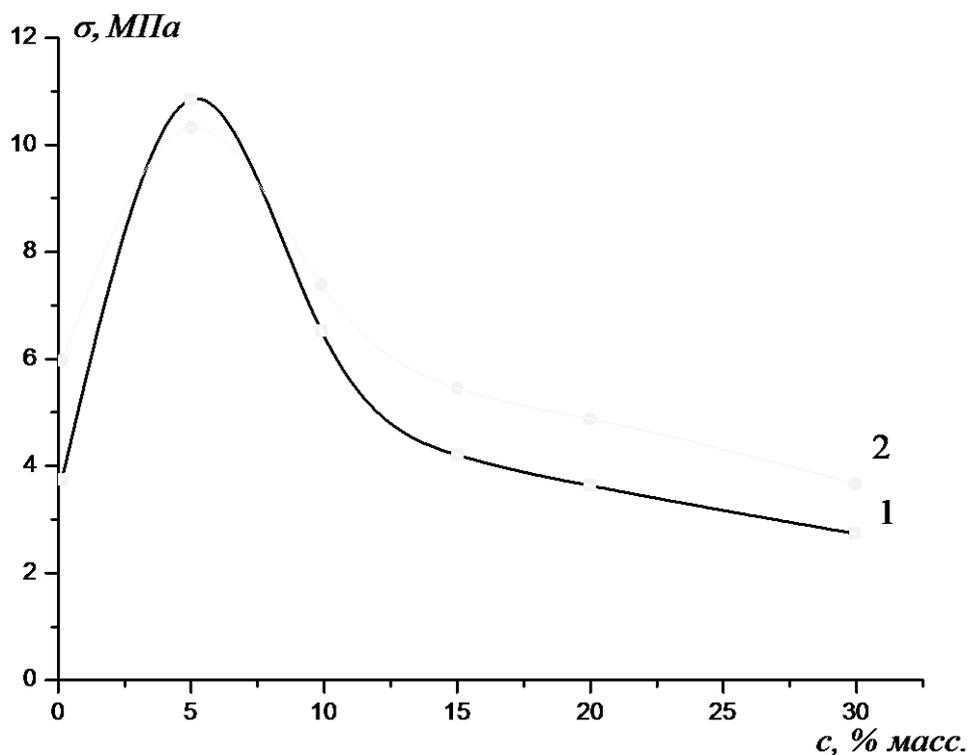


Рисунок 6.4. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от содержания нитрида бора BN для систем:

1 – ЭД-20 – 5 % ЭЦФ1;

2 – ЭД-20 – 10 % ЭЦФ1

Важнейшей характеристикой клеевых соединений является их стойкость к ударным нагрузкам. Введение дисперсного наполнителя, как правило, отрицательно сказывается на величине ударной вязкости композиционных материалов. Как видно из рисунка 6.5, ударная вязкость клеевой композиции,

содержащей нитрид бора, незначительно повышается по сравнению с ненаполненной системой – на 15 % - 4,5 до 5,2 Дж/м<sup>2</sup> соответственно.

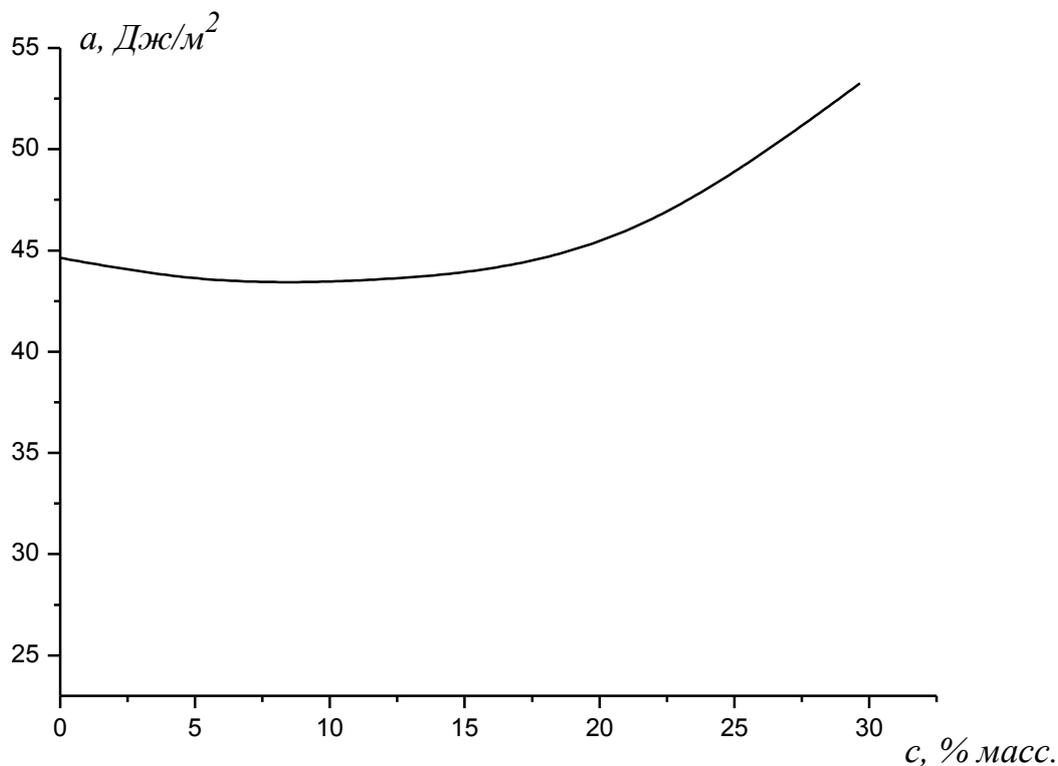


Рисунок 6.5. Зависимость ударной вязкости от содержания нитрида бора BN

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

## 6.2 Влияние арилоксициклофосфазена на изменение вязкости в процессе отверждения эпоксидной композиции

Для использования арилоксициклофосфазена в качестве модификатора эпоксидных полимеров необходимо детально изучить процесс отверждения и

особенности его протекания при различных температурах в широком диапазоне концентраций, сопоставив результаты, полученные различными методами, а также оценить пригодность модифицированных эпоксиэффазенами эпоксиаминных матриц для получения универсального связующего «холодного» отверждения с улучшенными свойствами. Кроме того, вязкость и жизнеспособность клеевой композиции определяют особенности затекания адгезива в поры субстрата и таким образом оказывают влияние на прочность клевого соединения [102]. Влияние циклоэпоксиэффазена на реокинетику эпоксидного олигомера исследовалась также в работе [103].

Для реокинетических исследований были выбраны 4 модельные системы, которые позволяют оценить поведение как отдельных компонентов, так и их смеси, что в конечном счете описывает вклад модификатора, а также влияние его особенностей на свойства системы: ЭД–20/ЦФ (масс.ч.): 100/0, 90/10, 80/20 и система ЭД-20/10 ВН.

Реологические свойства эпоксидных связующих и клеев подробно исследовались сотрудниками МГУ [104, 105].

До гелъ–точки поведение системы может быть изучено при помощи вискозиметра с измерительной системой конус–плоскость, позволяющим оценивать изменение реологических свойств в достаточно широком диапазоне вязкостей. Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах отверждения от 40 до 60°С (рисунок 6.6.).

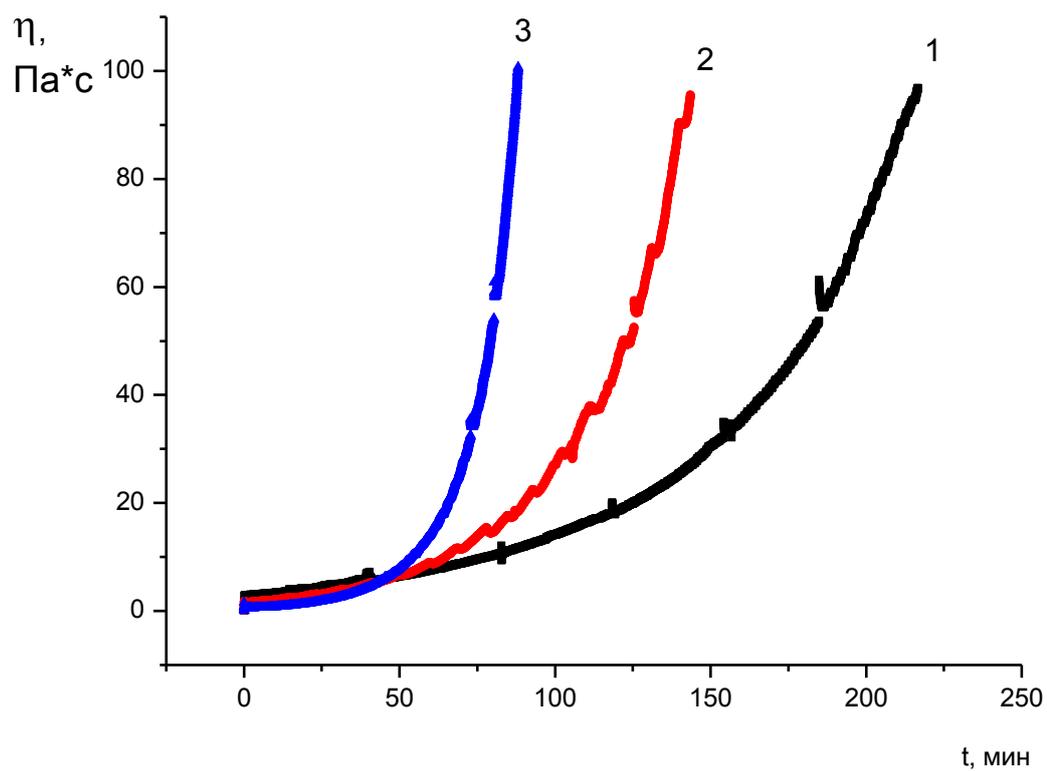


Рисунок 6.6. Зависимость вязкости от времени для системы ЭД-20 + 10 ЦФ. от времени при температурах отверждения: 1- 40 , 2 - 50, 3 - 60°C

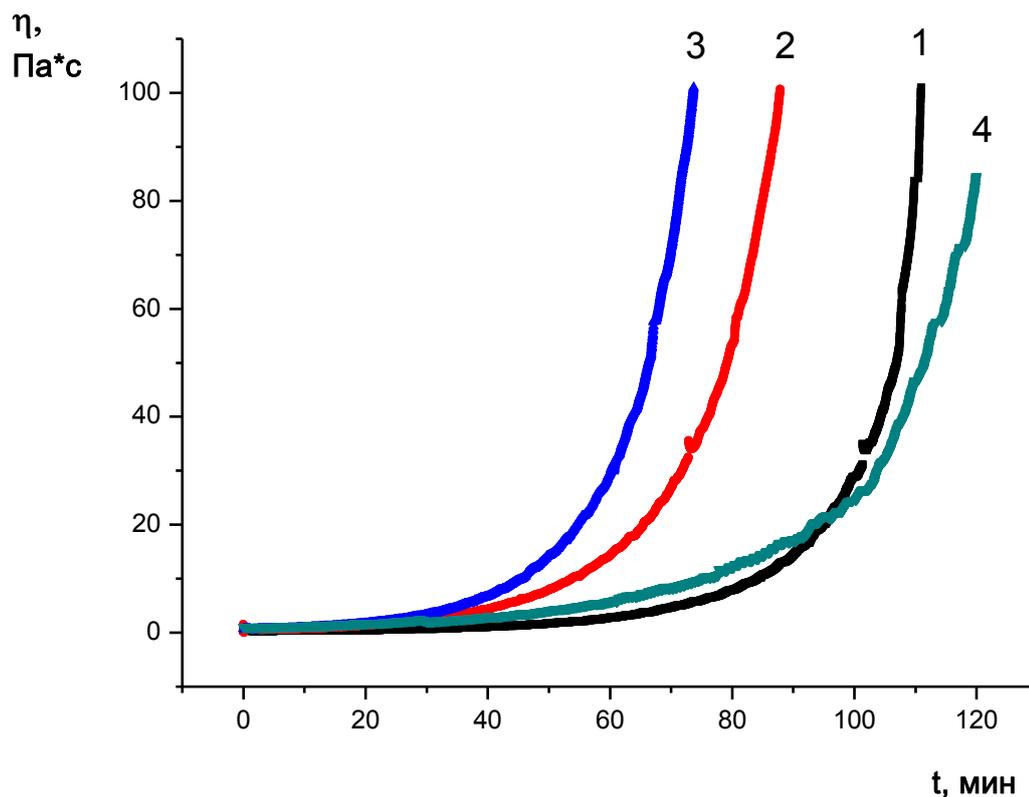


Рисунок 6.7. Зависимость вязкости от времени при температуре отверждения 60°C для систем:

1- ЭД-20, 2 – ЭД-20 + 10 ЦФ, 3 – ЭД-20 + 20 ЦФ, 4 – ЭД-20 + 10BN

Установлено, что для всех изученных систем изменение вязкости  $\eta$  от времени отверждения  $t$  может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k\eta \cdot t), \quad (6.1)$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость,  $k\eta$  – константа нарастания вязкости.

Очевидно, что уравнение (6.1) выполняется при спрямлении зависимости в полулогарифмических координатах:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k\eta \cdot t, \quad (6.2)$$

откуда графическим способом можно определить значение константы нарастания вязкости (рисунок 6.8.).

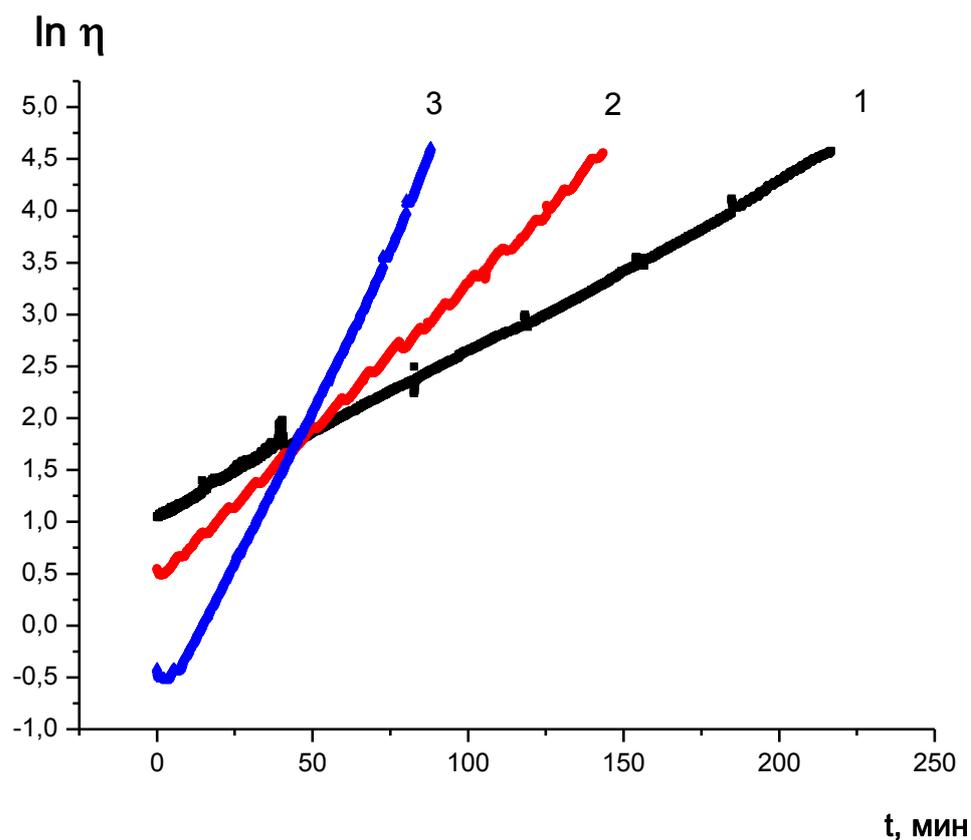


Рисунок. 6.8. Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения (6.2) для системы ЭД–20 + 10 ЦФ при температурах отверждения: 1 – +40°C; 2 – +50°C; 3 – +60°C

Таблица 6.1

Значения констант нарастания вязкости для различных систем при различных температурах

Система (масс.ч.)	Константа нарастания вязкости $k\eta$ при температуре, °C		
	40	50	60
ЭД - 20	0,01251	0,02723	0,04892
ЭД – 20 + 10 мод	0,01586	0,02836	0,05958
ЭД – 20 + 20	0,01697	0,02351	0,07124

МОД			
ЭД – 20 + 10 BN	0.01795	0.01981	0.03274

Как видно из таблицы 6.1, константа нарастания вязкости монотонно растет с увеличением содержания модификатора, что свидетельствует о возрастании скорости гелеобразования.

Как видно из рисунка 6.8, уравнение (6.1) удовлетворительно описывает зависимость вязкости до значений  $\eta \approx 10^3$  Па·с. Такая зависимость пригодна для практических расчетов, можно характеризовать «технологическое» время переработки материала как время до достижения определенного значения  $\eta$ , например, 103 Па·с. Это высокая величина вязкости, близкая к пределу, когда отверждающаяся композиция еще может считаться как жидкостью, поэтому такая величина вязкости отвечает приемлемому времени желатинизации.

Однако использование уравнения (6.1) не дает возможности оценить время гелеобразования, которое соответствует условию  $\eta \rightarrow \infty$ .

Наиболее теоретически обоснованный метод определения времени гелеобразования заключается в оценке максимального значения вязкости материала и получении функции обратной вязкости  $1/\eta$  от  $t$  (времени) [106–108] на заключительных этапах гелеобразования. Эта зависимость на предгелевой стадии эксперимента обычно достаточно хорошо аппроксимируется прямой линией, точка пересечения которой с осью абсцисс является временем достижения бесконечной вязкости, т.е. гель–точки (рисунок 6.9).

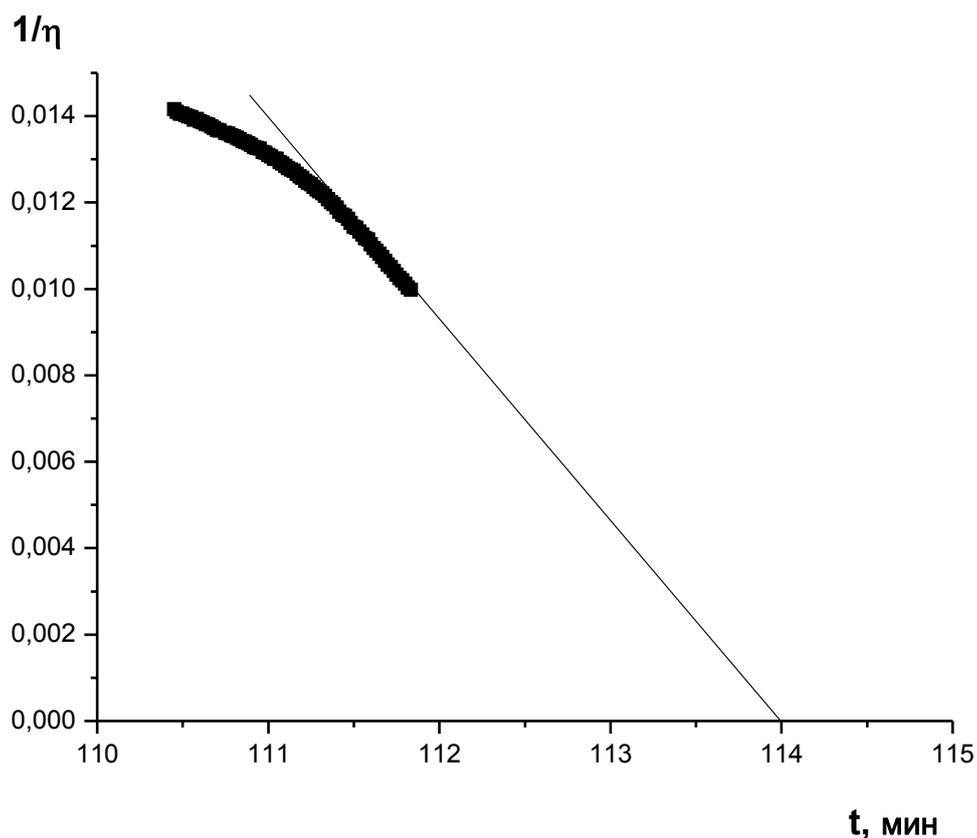


Рисунок 6.9. Зависимость обратной вязкости от времени для системы ЭД-20-Л-20 на конечных этапах гелеобразования при температуре +60°C и определение времени гелеобразования экстраполяцией этой зависимости на ось абсцисс

Таблица 6.2

Значения времени гелеобразования  $\tau_{\text{ГЕЛ}}$ , полученные экстраполяцией обратной вязкости, для исследуемых систем при разных температурах

Система (масс.ч.)	Время гелеобр. $\tau_{\text{ГЕЛ}}$ , мин, при температуре $T$ °C		
	40	50	60
ЭД - 20	279	187	114
ЭД - 20 + 10 ЦФ	272	172	96
ЭД - 20 + 20 ЦФ	200	122	81

ЭД – 20 + 10 BN	234	165	115
--------------------	-----	-----	-----

Время гелеобразования  $\tau_{\text{ГЕЛ}}$  и кинетическая константа нарастания вязкости  $k\eta$  в уравнении (6.3) связаны простой зависимостью:

$$(\tau_{\text{ГЕЛ}})^{-1} \sim k\eta, \quad (6.3)$$

Очевидно, что если эта зависимость выполняется, то все точки должны описываться прямой линией (рисунок 6.10).

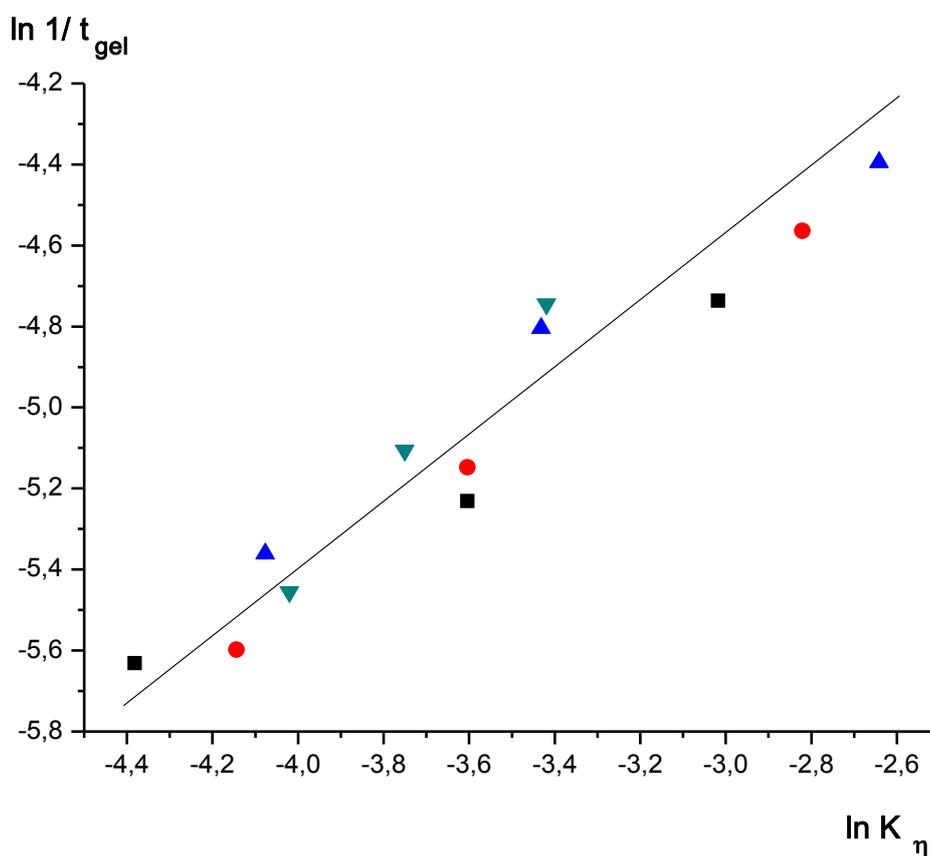


Рисунок 6.10. Зависимость обратного  $t$  гелеобр. от константы роста вязкости при разных температурах для композиций : ■ - ЭД-20; ▲ – ЭД-20 + 10ЦФ; ● – ЭД-20 + 20ЦФ; ▼ – ЭД-20 + 10BN

Зависимость «вискозиметрической» скорости отверждения от температуры, которая характеризуется величиной константы  $k_\eta$  (уравнение 6.1), может быть описана уравнением Аррениуса:

$$k_\eta = k_0 \cdot \exp(-E_\eta/RT), \quad (6.4)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_\eta$  – эффективная энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – термодинамическая температура, К.

Это позволило оценить эффективную энергию активации  $E_\eta$  процесса отверждения.

Таблица 6.3

Энергия активации процесса отверждения, определенная двумя способами для различных систем и при различных температурах

Система (масс.ч.)	Энергия активации $E_\eta$ , кДж/моль	
	по $k_\eta$	по $1/\tau^{\text{ГЕЛ}}$
ЭД - 20	59,1	38,7
ЭД - 20 + 10 ЦФ	57,2	44,7
ЭД - 20 + 20 ЦФ	62,0	39,2
ЭД - 20 + 10 ВН	26,1	30,7

Так как  $k_\eta$  и  $\tau_{\text{ГЕЛ}}$  являются функциями температуры, то соотношение (6.3) будет выполняться только при близости энергий активации процесса, рассчитанных по  $k_\eta$  и  $\tau_{\text{ГЕЛ}}$ ; величины энергий активации, определенные различными методами, приведены в таблице 6.3.

Как видно из таблицы 6.3, разница между величинами энергий активации, рассчитанной по константе нарастания вязкости и времени гелеобразования, оказалась равной 10–15 кДж/моль, что достаточно хорошо соответствует имеющимся в литературе сведениями.

Отверждение реакционноспособных олигомеров может протекать гетерогенно, когда на начальной стадии процесса образуются микрогелевые частицы [109,110,111]. В этом случае на зависимости вязкости от времени отверждения можно определить две характеристические точки: образование микрогеля и потерю текучести материала, т.е. гелеобразование.

Если отверждение протекает через микрогелеобразование, то оптическим методом можно наблюдать появление частиц коллоидных размеров (рассеивающих свет) существенно раньше, чем происходит гелеобразование.

Можно предположить, что в случае протекания микрогелеобразования в материале сначала формируются микрогелевые частицы коллоидных размеров, а затем происходит их объединение в химическую сетку гелеобразной структуры [112]. Микроскопические исследования подтверждают возможность существования такого механизма процесса отверждения.

Душеком [113] было предложено теоретическое описание микрофазного расслоения, вызванное термодинамической несовместимостью составляющих материала. Было установлено, что микрофазное разделение никогда не протекает полностью, до конца.

На самом деле равномерное протекание процесса отверждения происходит достаточно редко, как правило, этот процесс является в той или иной степени гетерогенным.

Микрогелеобразование и фазовое разделение в процессе отверждения могут значительно изменять кинетику процесса.

Известно [114], что процесс отверждения вблизи геле-точки может быть описан перколяционным (скейлинговым) уравнением:

$$\eta/\eta_0 = (1-t/\tau_{\text{гел}})^{-b}, \quad (6.5)$$

где  $\tau_{\text{гел}}$  – время гелеобразования,

$\eta_0$  – начальная вязкость,

$\eta$  и  $t$  – текущие значения вязкости и времени соответственно,

$b$  – коэффициент, теоретическое значение которого равно 0,7.

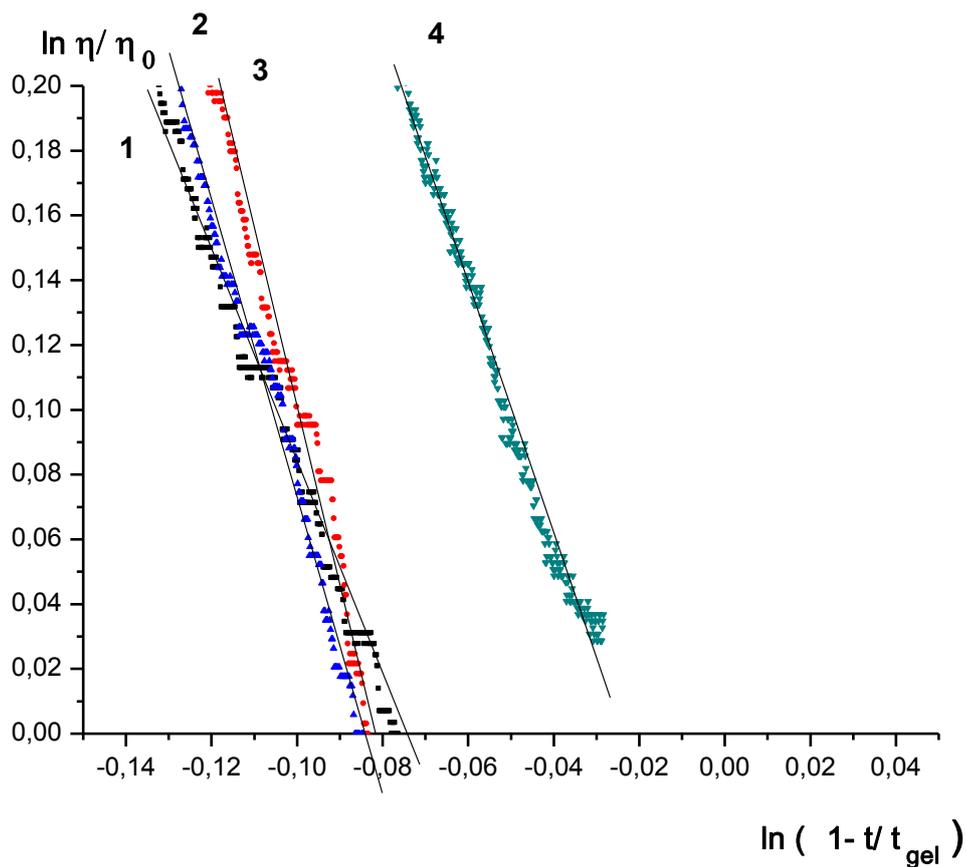


Рисунок 6.11. Графическая иллюстрация процесса микрогелеобразования на конечных этапах в координатах перколяционного уравнения при температуре  $+60^{\circ}\text{C}$  для систем: 1 – ЭД-20; 2– ЭД-20 + 10ЦФ; 3 – ЭД-20 + 20ЦФ; 4 – ЭД-20 + 10BN

Как видно из рисунка 6.11, зависимости вязкости от времени в области гелеобразования достаточно хорошо линейризуются в координатах уравнения (6.5) при различных температурах отверждения. Значения «скейлинговых» коэффициентов полученных прямых представлены в таблице 6.4.

Значения коэффициента  $b$  уравнения (6.5), полученные для различных систем и при различных температурах

Система (масс.ч.)	Коэффициент $b$ при температуре $T, \text{ }^{\circ}\text{C}$		
	40	50	60
ЭД - 20	1,001	0,563	0,82 2
ЭД – 20 + 10 ЦФ	1,099	1,2614	1,13 96
ЭД – 20 + 20 ЦФ	0,979	1,221	1,18 7
ЭД – 20 + 10 ВN	1,109	1,189	1,02 0

Однако, как видно из таблицы, скейлинговый коэффициент не равен теоретическому значению 0,7, а изменяется в довольно широком диапазоне значений, в зависимости от химической природы отверждаемого олигомера и температуры. Непостоянство коэффициента  $b$  в данном случае служит косвенным подтверждением гетерогенности при отверждении исследуемых композиций. Вероятно, увеличение значений коэффициента  $b$  связано с возрастанием гетерогенности с ростом температуры.

Хорошо известно, что характер нарастания вязкости в процессе отверждения эпоксидных смол носит сложный характер. Закономерности роста вязкости определяются изменением молекулярной массы и строения молекул отверждаемого олигомера. Считается, что при построении зависимости вязкости от времени в двойных логарифмических координатах получаемые кривые можно разбить на два–три линейных участка, каждый из которых подчиняется степенному закону по уравнению Малкина–Куличихина[115]:

$$\eta=(f \cdot K \cdot t)^n, \quad (6.6)$$

где  $f$  – функциональность олигомера,  $K$  – константа скорости реакции,  $t$  – время,  $n$  – константа.

Каждый из линеаризованных участков отвечает определенным структурным превращениям в массе отверждающейся системы: при  $n=1$  наблюдается наращивание молекулярной массы линейных цепей олигомера; при  $1 < n < 3.5$  возникает флуктуационная сетка зацеплений макромолекул, достигших достаточной длины, чтобы ее образовать; при  $3.5 < n < 4.5$  начинает преобладать процесс трехмерного сшивания до момента потери системой текучести, т.е. гелеобразования [116].

В настоящей работе для описания сложной зависимости вязкости от времени отверждения было применено модифицированное Л.Б. Кандыриным уравнение Малкина-Куличихина (6.7)[117]:

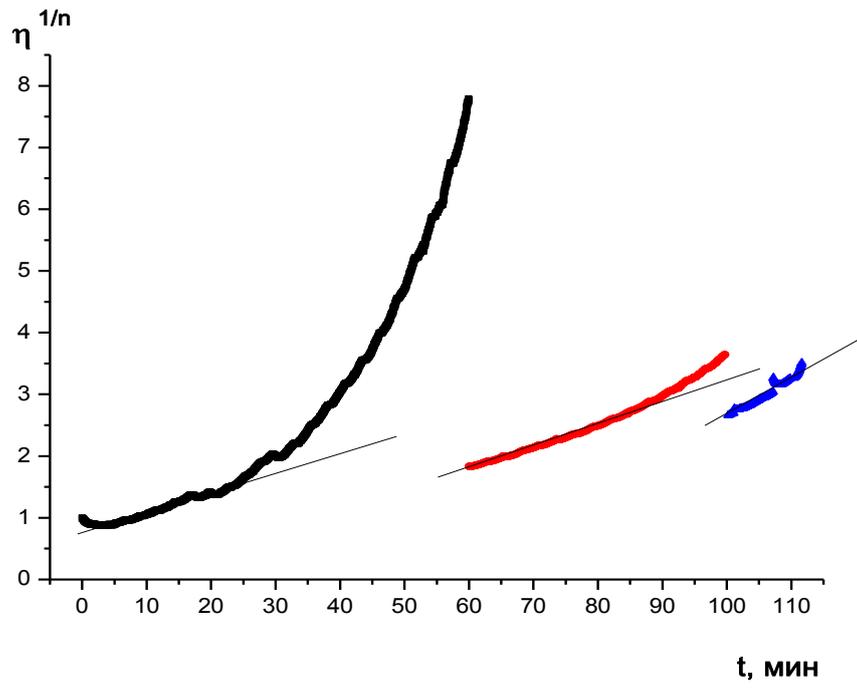
$$[\eta(t)]^{1/n} = f \cdot K \cdot t \quad (6.7)$$

Известно, что [118] поведение эпоксидных олигомеров с увеличением молекулярной массы, т.е. в процессе отверждения, может быть описано следующим образом:

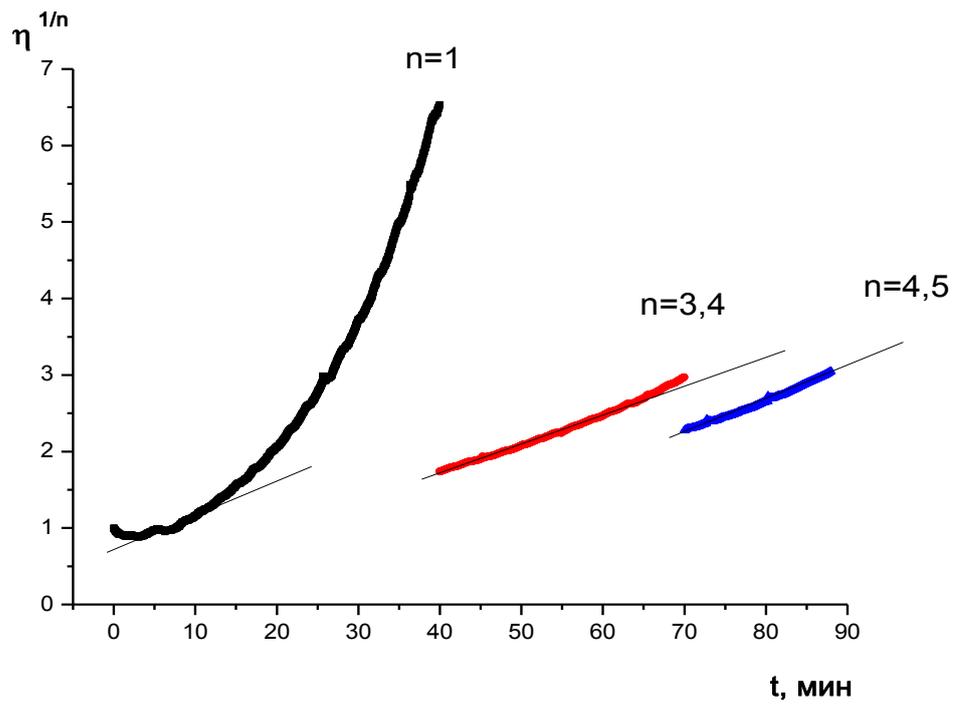
$$\eta_0(M) = \begin{cases} aM^\alpha & \text{при } M < M_c \\ bM^\beta & \text{при } M \geq M_c \\ cM^\gamma & \text{для разветвленных полимеров} \end{cases} \quad (6.8)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – индивидуальные константы полимергомологического ряда, величина  $\alpha$  порядка единицы;  $\beta$  – порядка 3,4–3,5;  $\gamma$  – порядка 4,5.

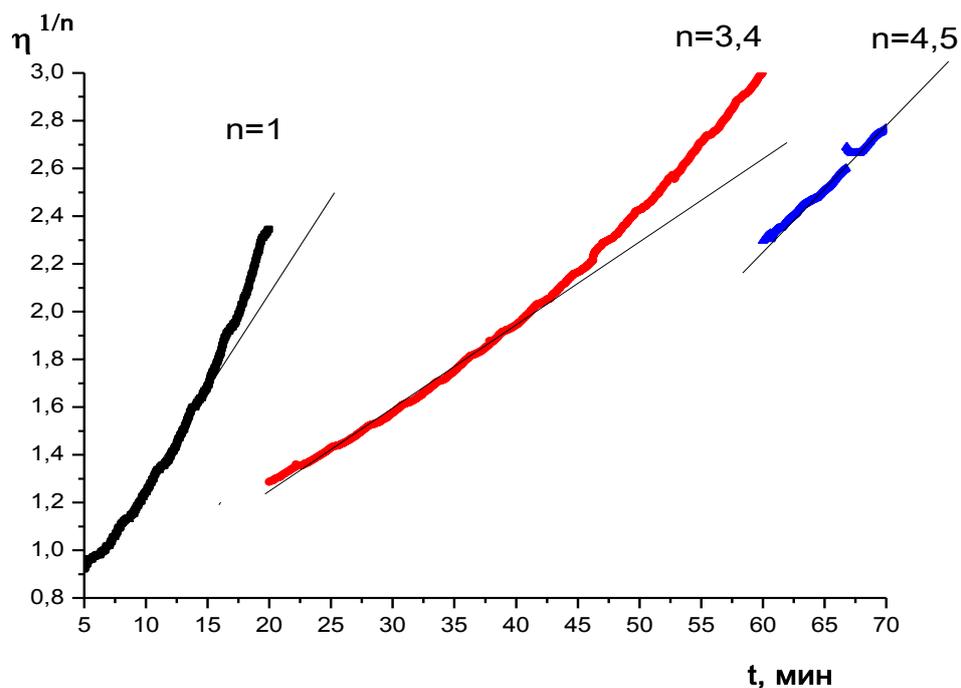
Если принять все перечисленные выше положения, то фактически можно заметить корреляцию между уравнениями (6.7) и (6.8). Очевидно, что можно проверить это теоретическое допущение, построив графики зависимостей в координатах  $\eta^{1/n}(t)$  и попытаться аппроксимировать их на соответствующих участках  $n$  (рисунок 6.12).



a)



б)



в)

Рисунок 6.12 (а, б и в). Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (6.7) при температуре  $+60^{\circ}\text{C}$  для систем: а) – ЭД-20; б)– ЭД-20 + 10ЦФ; в) – ЭД-20 + 20ЦФ.

Как видно из рисунка 6.12, полученная аппроксимация хорошо согласуется со сделанным ранее предположением. Более того, каждой из точек перегиба соответствует определенное время, характеризующее то или иное структурное превращение в системе до гелевой точки. Можно отметить также, что с увеличением доли содержания модификатора, т.е. с увеличением функциональности системы, первая стадия роста линейных цепей практически нивелируется, после чего система очень быстро переходит в стадию образования сетки зацеплений ввиду достижения молекулами олигомера критической длины. Более того, если сравнить длину линейных отрезков с  $n=1$  на рисунке 6.12 (а), (б) и (в), то можно отметить, что с увеличением доли более разветвленного модификатора время пребывания системы на этой стадии сокращается. Это подтверждает предположение о том, что

полифункциональный модификатор ЭЦФ меняет механизм образования сетки на микрогелевый и, как следствие, меняется динамика нарастания вязкости. Таким образом, можно заключить, что, несмотря на сделанные в работах выводы о появлении на третьей стадии длинноцепочечных молекул «полимера», в процессе отверждения все-таки начинает преобладать сшивание молекул в трехмерные гетерогенные структуры так называемого микрогеля, то есть агломератов сшитых молекул «полимера», распределенных в объеме реакционной смеси. Поскольку микрогель выступает в некоем роде как дисперсная фаза, а оставшаяся низкомолекулярная фракция олигомера – как дисперсионная среда, то система все еще сохраняет текучесть до момента ее потери, т.е. до геле-точки.

Таким образом изучено влияние эпокси фосфазена 1 на изменение вязкости в процессе отверждения исследуемой композиции. Установлено, что использование ЭЦФ1 приводит к увеличению константы нарастания вязкости и уменьшению времени первой стадии гелеобразования в соответствии с уравнением Малкина-Куличихина.

### 6.3 Изучение влияния арилоксициклофосфазена на процесс отверждения эпоксидной композиции после гелеобразования

Процесс отверждения не заканчивается на стадии гелеобразования, однако, вискозиметрический метод не может использоваться для изучения процесса отверждения после потери системой текучести. Дальнейшие исследования проводились методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа, позволяющими исследовать процесс отверждения от начала и до конца.

Для реокинетических исследований были выбраны 4 модельные системы, которые позволяют оценить поведение как отдельных компонентов, так и их

смеси, что в конечном счете описывает вклад модификатора, а также его влияние на свойства системы: ЭД-20/ЭЦФ (масс. ч.): 100/0, 95/5, 90/10 и 80/20.

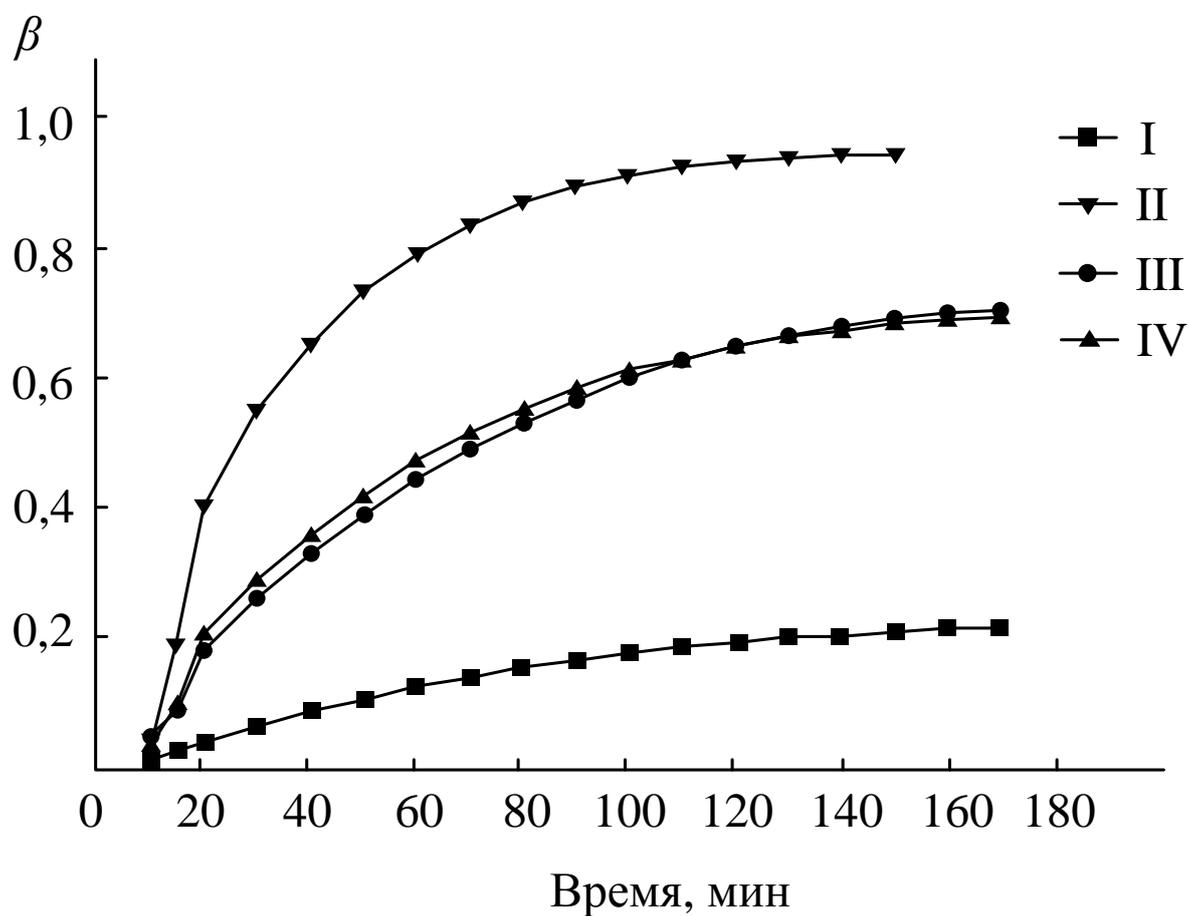
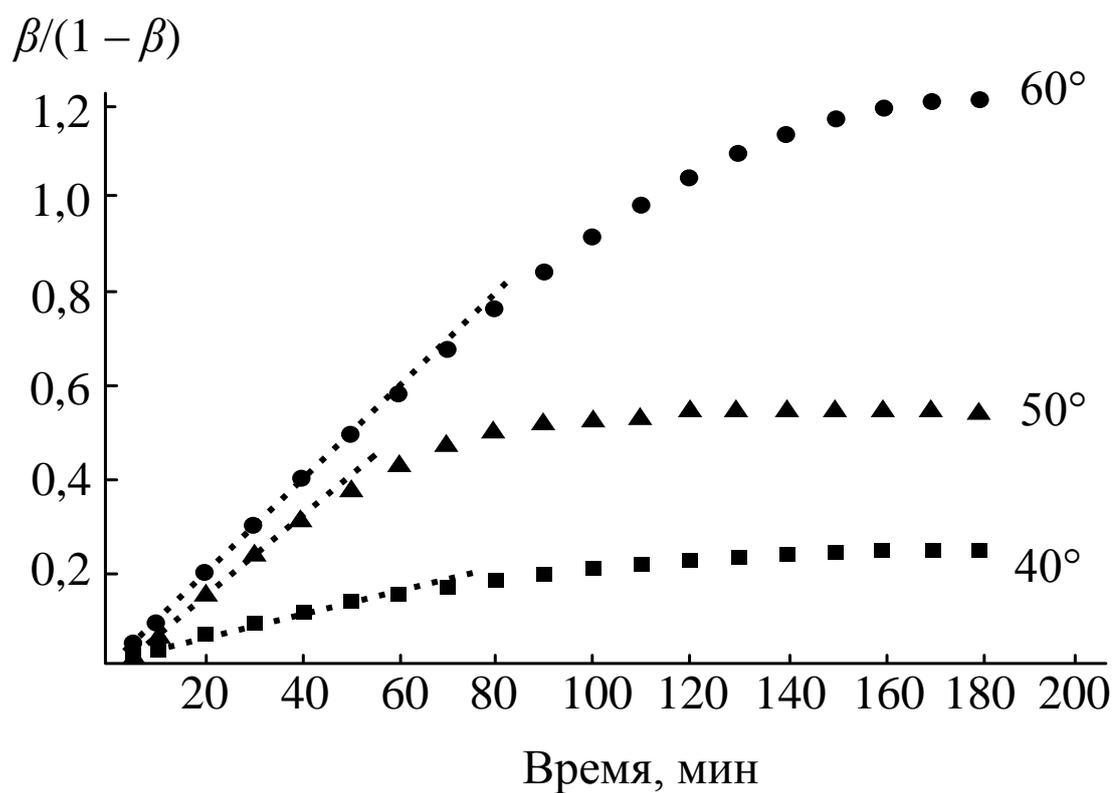
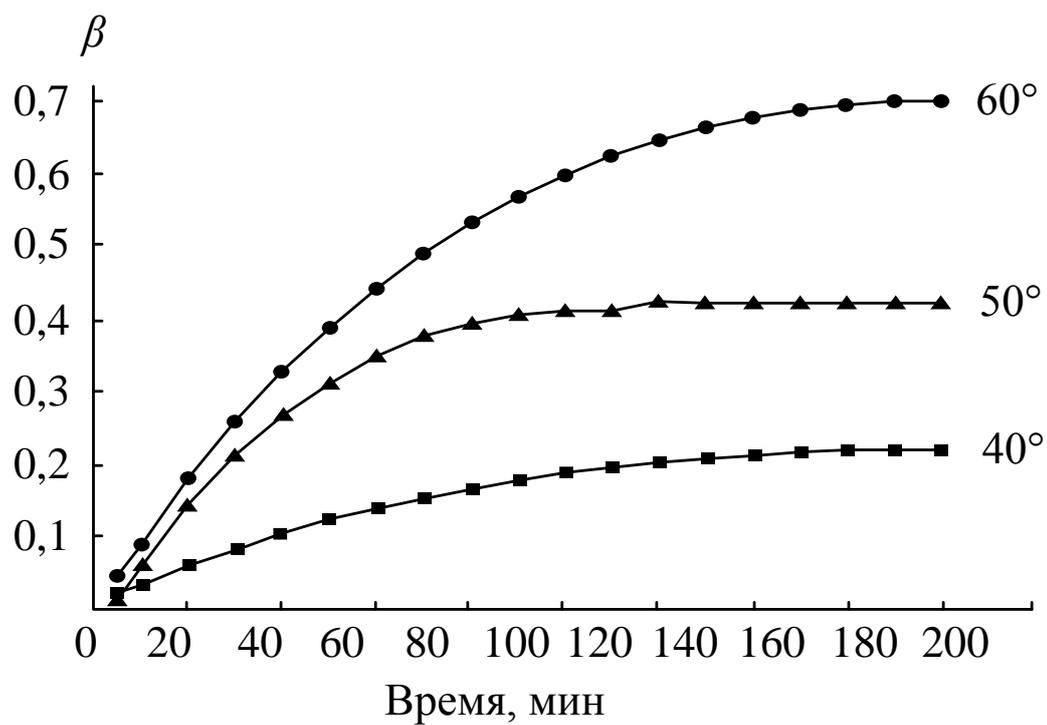


Рисунок 6.13. Зависимость конверсии  $\beta$  от времени отверждения при температуре +60°C для систем I–IV (данные ДСК)



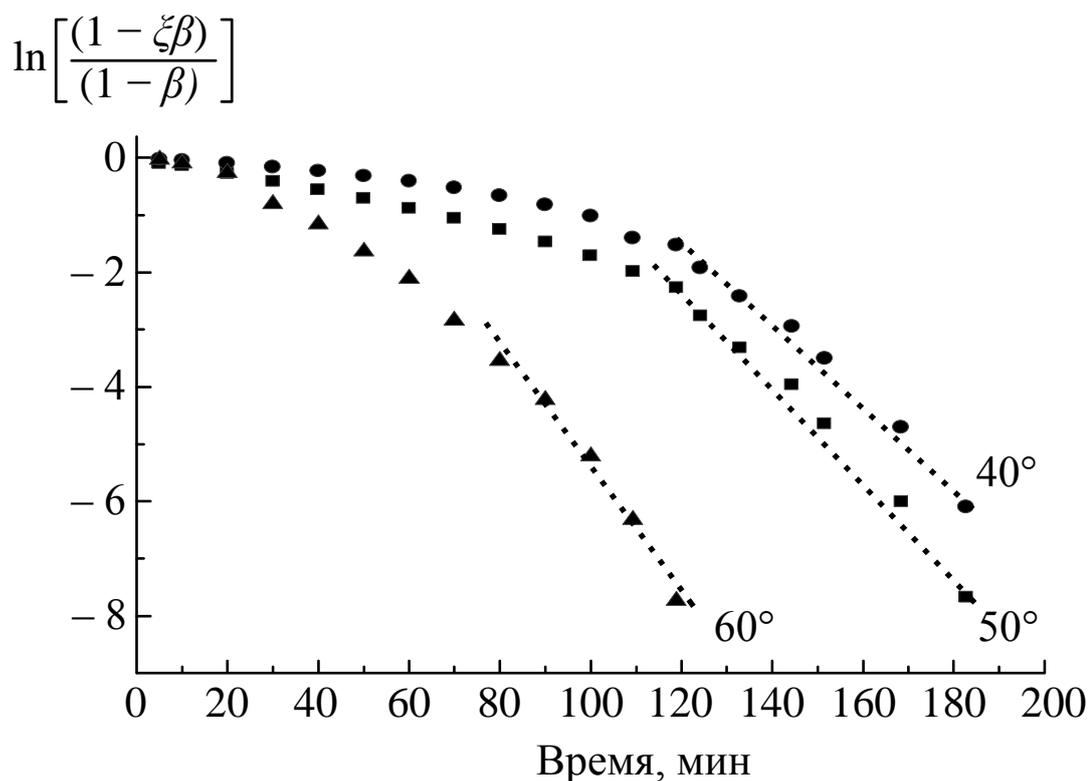


Рисунок 6.14. Изменение конверсии  $\beta$  в процессе отверждения системы III при температурах 60, 50 и 40°C (а) и его графическое представление в координатах кинетического уравнения второго порядка (б) и уравнения с автоторможением (в)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучали влияние ЭЦФ на процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20. Как видно из Рисунка 6.13, введение 5 мас.ч. эпоксифосфазена приводит к существенному увеличению конверсии (система II), но при дальнейшем увеличении содержания ЭЦФ (10 и 20 мас.ч) конверсия понижается, ее значения для систем III и IV близки, хотя и остается выше, чем у немодифицированной композиции. Уменьшение конверсии при 60°C в ряду II > III, IV > I обусловлены, видимо, возрастанием вязкости систем III и IV с большим содержанием модификатора. На примере системы III показано влияние температуры на конверсию, которая за три часа более, чем в три раза выше при 60°C по сравнению с достигаемой при 40°C (рисунок 6.14 а).

Установлено, что изменение степени превращения, фиксируемое с помощью метода ДСК, на начальных участках описывается кинетическим уравнением второго порядка (рисунок 6.14 б). Прямыми линиями на рис. 6.14 б показаны границы применимости этого уравнения. Очевидно, что во всех случаях при достижении определенной степени конверсии реакция меняет свой характер в связи с переходом из кинетической области в диффузионную.

Математическое описание подобных реакций должно учитывать возможность неполной конверсии при относительно низких температурах отверждения. По этой причине для описания макрокинетики процесса с автоторможением А.Я. Малкиным было предложено следующее уравнение 6.9:

$$d\beta/dt = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta), \quad (6.9)$$

где  $\xi$  – безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения реакции на конечных стадиях превращения. Очевидно, что при  $\xi=1$  уравнение (6.9) превращается в кинетическое уравнение второго порядка.

Зависимость (6.9) предполагает, что при конкретных условиях проведения процесса реакция завершается при неполной конверсии, т.е. при  $\beta_{\infty} < 1$ . Скорость реакции становится равной нулю при выполнении следующего условия:

$$\beta_{\infty} = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\beta}{dt} = 0 \quad (6.10)$$

Используя это выражение, можно определить значение констант скорости процесса отверждения с автоторможением для каждой конкретной температуры (таблица 6.5)

Значения константы скорости реакции  $k$  и параметра  $\xi$  для исследуемых систем при различных температурах

Сис тема	$k \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>			$\xi$		
	при температуре, °С			при температуре, °С		
	40	50	60	40	50	60
I	1,2 8	1,7 9	6,2 8	5,1 1	4,6 0	2,1 5
III	1,9 7	4,6 5	6,5 7	4,4 8	2,3 7	1,4 2
IV	3,6 2	7,3 0	12, 22	2,7 1	1,4 3	1,3 2

При анализе данных таблицы 6.5 следует отметить, что при температуре отверждения 40°C при увеличении содержания ЭЦФ скорость реакции меняется мало, тогда как в работе [2] методом ротационной вискозиметрии показано, что введение такого же количества ЭЦФ способствует явному ускорению нарастания вязкости до наступления гель-точки.

Подобное противоречие обусловлено, вероятно, увеличением плотности сетки в процессе отверждения в присутствии модификатора, так как это явление практически не оказывает влияния на калориметрические данные, но вносит очень большой вклад в результаты вискозиметрических измерений, увеличивая скорость нарастания вязкости [8].

Интеграл уравнения (6.9) имеет следующий вид:

$$\beta = \frac{\exp[(1-\xi)kt]-1}{\exp[(1-\xi)kt]-\xi}, \quad (6.11)$$

или в более удобной для анализа форме:

$$\ln \frac{1-\xi\beta}{1-\beta} = (1-\xi)kt \quad (6.12)$$

Графическое построение зависимостей  $\beta(t)$  в координатах  $[\ln(1-\xi\beta)/(1-\beta)] - t$  подтверждает применимость уравнения (6.9) для исследуемых систем (рисунок 6.14 в).

Очевидно, что процесс торможения начинается не сразу после достижения системой гель-точки. Вероятно, торможение связано со стеклованием системы при достижении ею более глубокой степени конверсии.

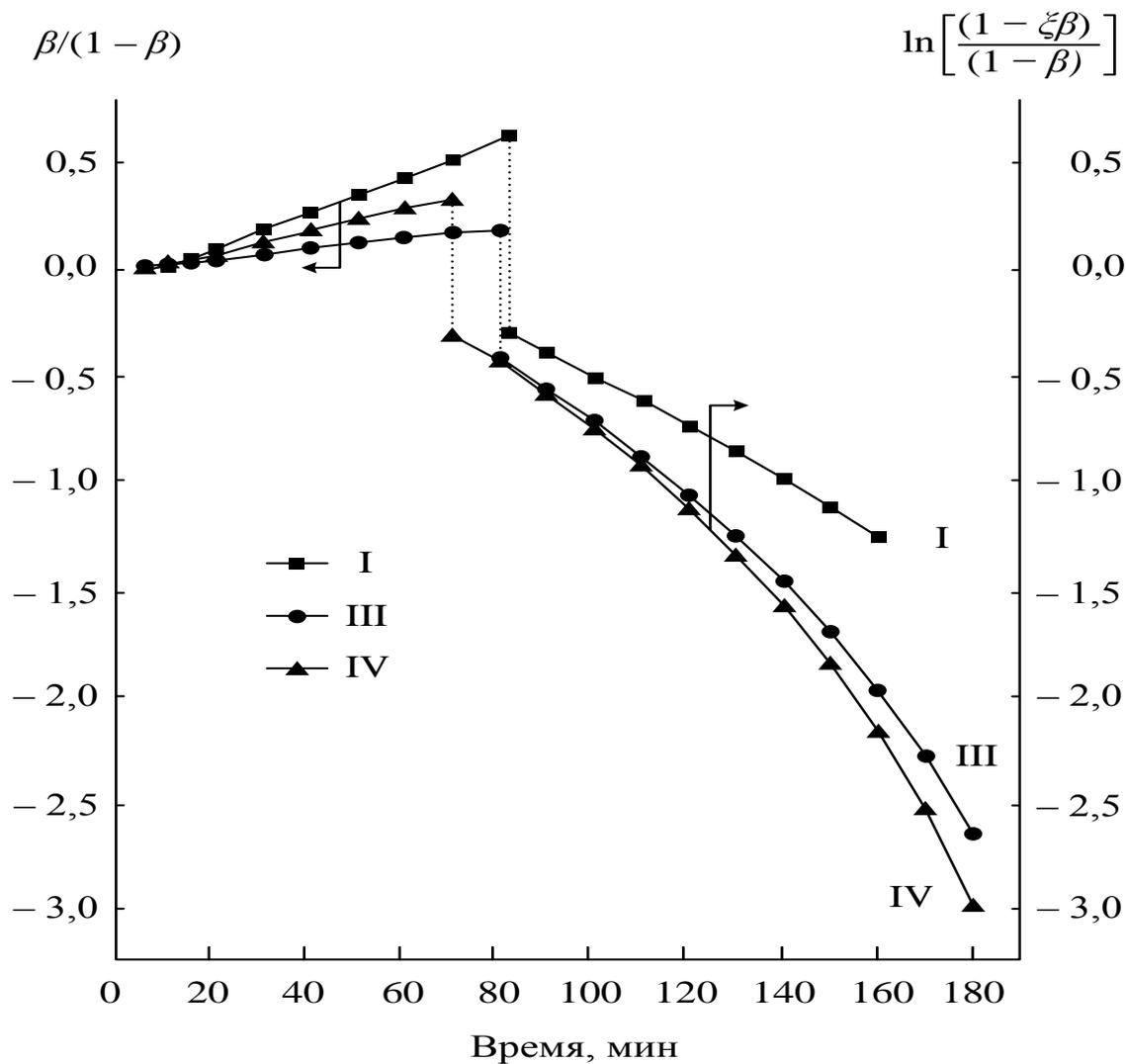


Рисунок 6.15. Анаморфоза процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка (левая ось) и уравнения с автоторможением (правая ось) при температуре +40°C для систем I, III и IV

На рисунке 6.15 представлена зависимость  $\beta/(1-\beta) - t$  и  $[\ln(1-\zeta\beta)/(1-\beta)] - t$  при температуре отверждения +40°C для трех разных систем. Как видно, введение эпокси фосфазена смещает момент начала автоторможения в область больших конверсий, нежели наблюдается у немодифицированных систем. Это согласуется с большим значением энергии активации  $E_{\zeta}$  для модифицированной системы.

Энергия активации процесса торможения реакции  $E_{\xi}$ , рассчитанная по уравнению:

$$\xi = \xi_0 \cdot \exp(E_{\xi}/RT), \quad (6.13)$$

находится в пределах 3–8 кДж/моль, тогда как энергия активации, рассчитанная по уравнению второго порядка для первого этапа реакции отверждения, составляет 53–86 кДж/моль (рисунок 6.14, таблица 6.5). При проведении исследований процесса отверждения методом ДСК константа скорости, независимо от порядка реакции, измеряется в мин<sup>-1</sup>, т.к. степень превращения по методу ДСК оценивается как  $\beta = Q_t / Q_{MAX}$ , т.е. является безразмерной величиной.

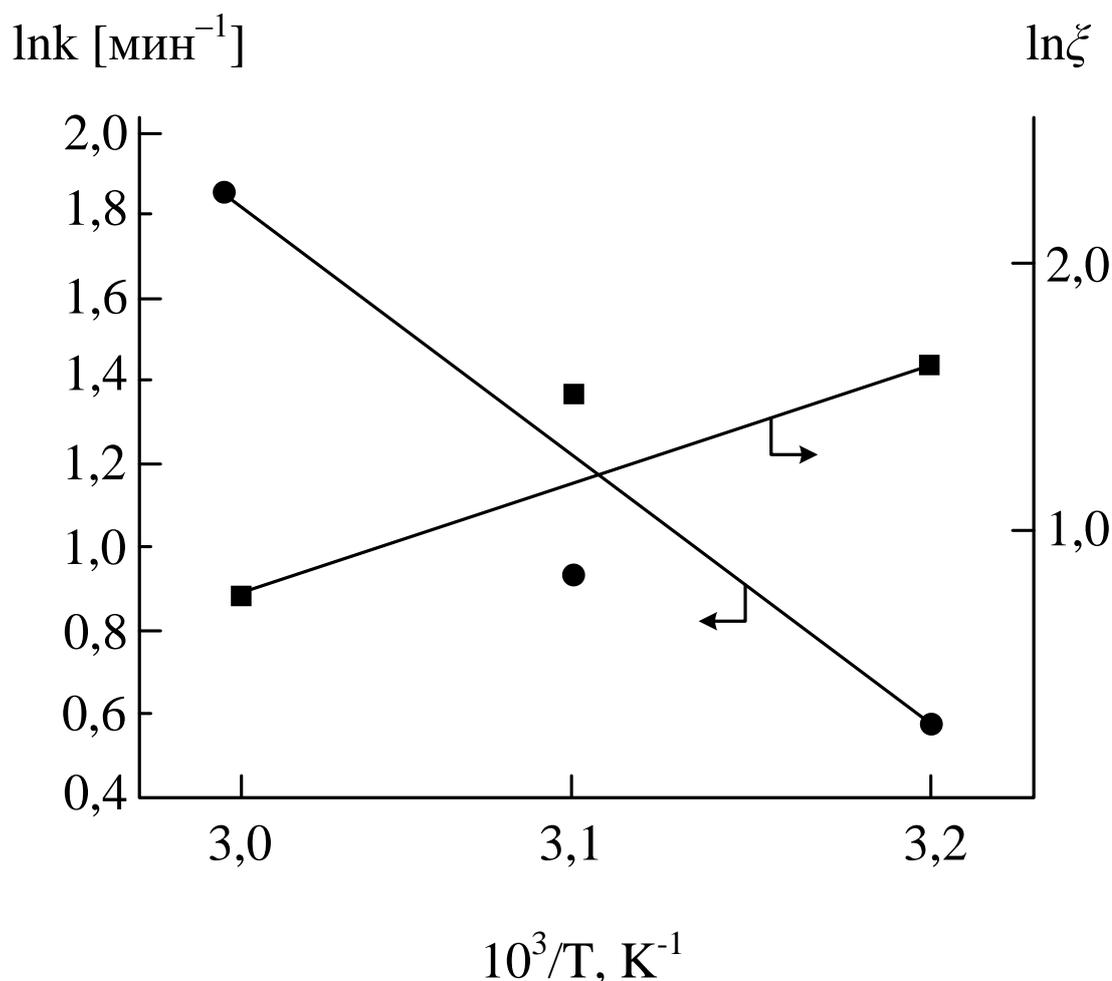


Рисунок 6.16. Зависимость константы скорости реакции  $k$  и константы автоторможения  $\zeta$  от температуры

Энергия активации отверждения, определенная по данным калориметрии и рассчитанная для двух стадий процесса отверждения ( $E_k$ ) и ( $E_\zeta$ ) [9], дает возможность рассчитать изменение активационного барьера в процессе отверждения.

Таблица 6.6 – Энергия активация процесса отверждения, определенная с калориметрическим ( $E_k$ ) и изоконверсионным методом ( $E_\zeta$ )

Система	I	III	VI
$E_k$ , кДж/моль	65,0	44,5	54,0

$E_{\zeta}$ , кДж/моль	4,4	3,3	3,7
---------------------------	-----	-----	-----

Значения  $E_{\zeta}$  достаточно небольшие и близкие к величинам, характеризующим диффузионные процессы, что подтверждает снижение скорости процесса отверждения исследуемых систем при приближении к стеклованию.

Энергия активации, рассчитанная по значениям константы кинетического уравнения второго порядка, сопоставима со величинами энергии активации, определенными по методу ротационной вискозиметрии, что указывает на применимость обоих методов для описания реакции отверждения.

Изменение вязкости в процессе отверждения зависит от степени превращения и температуры. Однако оценить изменение молекулярной массы в процессе отверждения затруднительно. Поэтому обычно пытаются связать вязкость и степень превращения.

Поскольку  $\beta_{\infty}$  не зависит от температуры, а момент срыва потока при вискозиметрических испытаниях приблизительно соответствует гель-точке, то следует ожидать, что зависимость  $\eta(\beta)$  для одной и той же системы при различных температурах должна ложиться на одну кривую, однако этого не происходит (Рисунок 6.17).

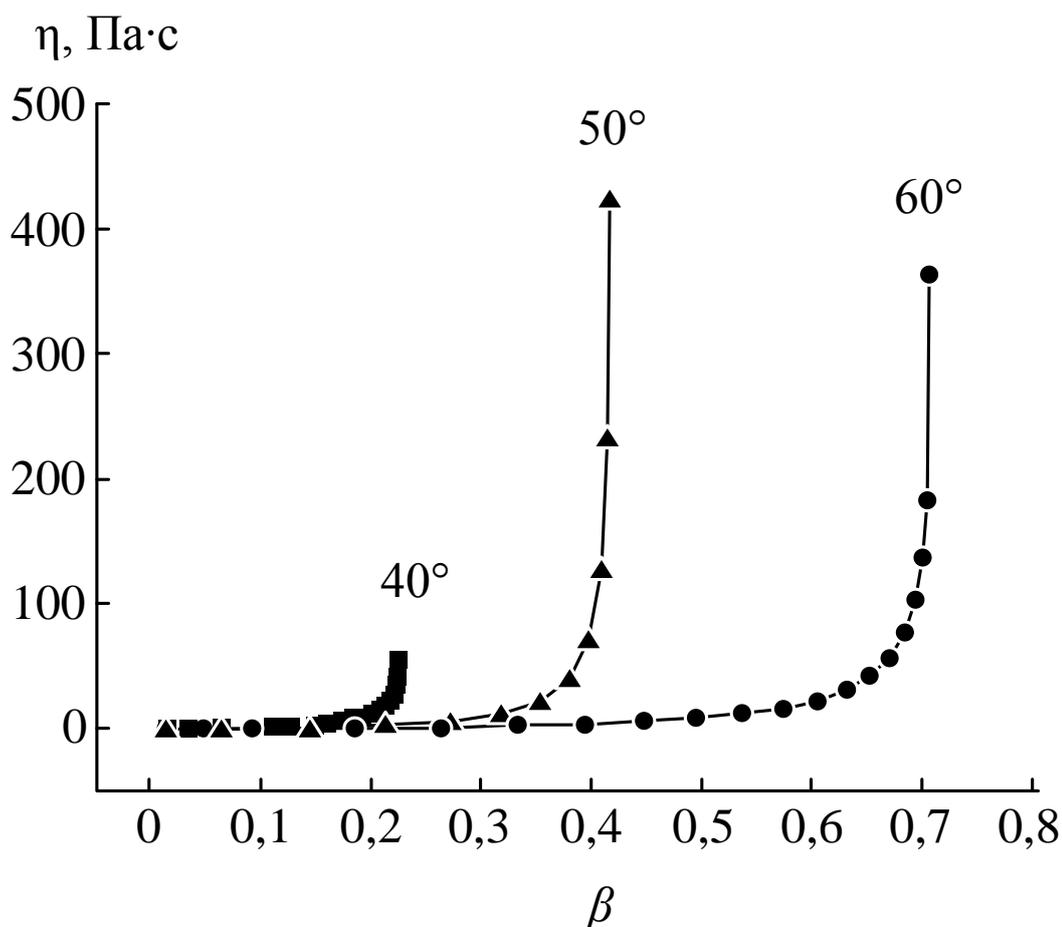


Рисунок 6.17. Зависимость вязкости от степени превращения для системы III при различных температурах

Как видно из графика, повышение температуры приводит к увеличению значений степеней превращения, при которых наблюдается существенный рост вязкости. При температуре 60°C значения вязкости, регистрируемые прибором перед гелеобразованием, оказываются достаточно низкими. Это обусловлено высокой скоростью отверждения при данной температуре, вязкость возрастает настолько быстро, что ее следующее значение стремится к бесконечности и не регистрируется вискозиметром.

В литературе аналогичные данные объясняют формированием при отверждении сетки с лабильными физическими связями [12, 13]. При этом критическая конверсия, соответствующая резкому повышению вязкости,

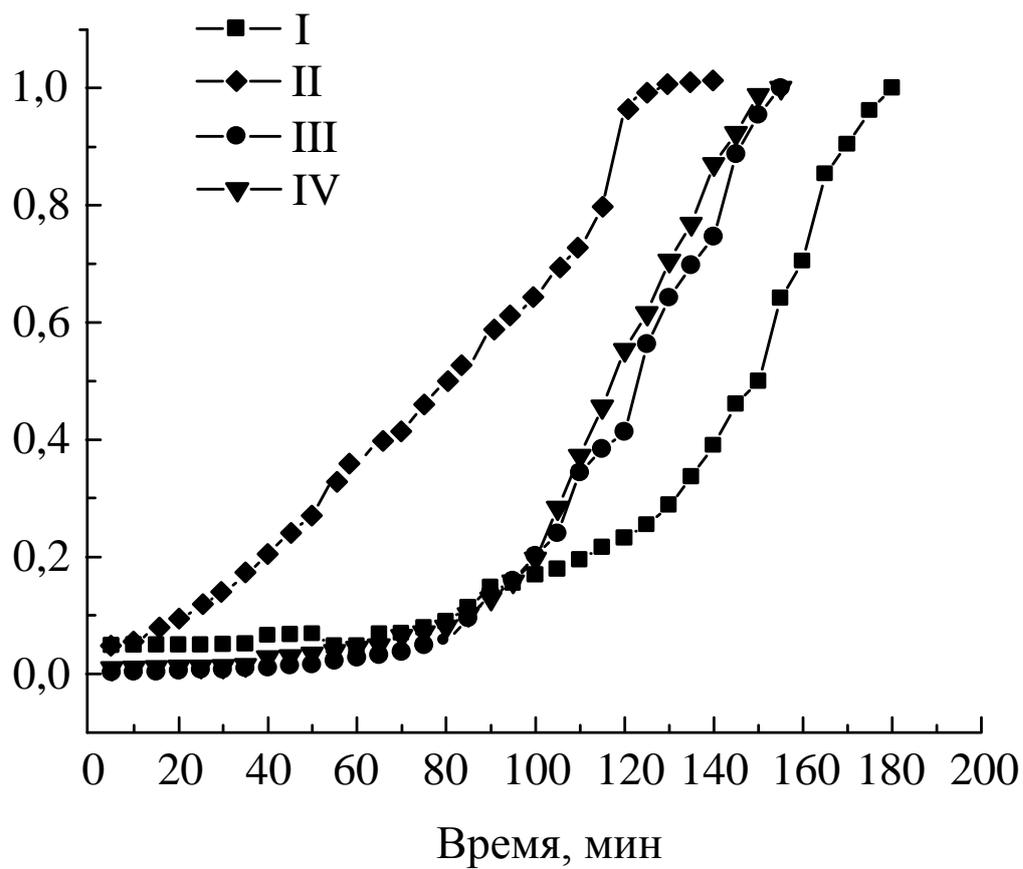
оказывается меньше, чем точка геля, в образовании которой принимают участие только ковалентные химические связи. Величина критической конверсии зависит от температуры отверждения, т.к. с ростом температуры влияние физической сетки падает. В работе [14] присутствие физической сетки подтверждено инструментально методами низкочастотной реологической и диэлектрической спектроскопии.

Процесс отверждения после гель-точки можно также эффективно исследовать с методом динамического механического анализа (ДМА).

Между модулем упругости и частотой поперечных связей в сетчатом полимере, по теории идеальной вязкоупругости [15] имеется прямая пропорциональность, соответственно величина модуля упругости характеризует глубину протекания реакции отверждения. Эта зависимость наблюдается только в высокоэластичном состоянии при достаточной удаленности от точки стеклования.

На рисунке 6.18 представлены зависимости модуля упругости  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  от времени отверждения при различном содержании ЭЦФ в системе.

$G'_{отн}, \text{МПа}$



a)

б)

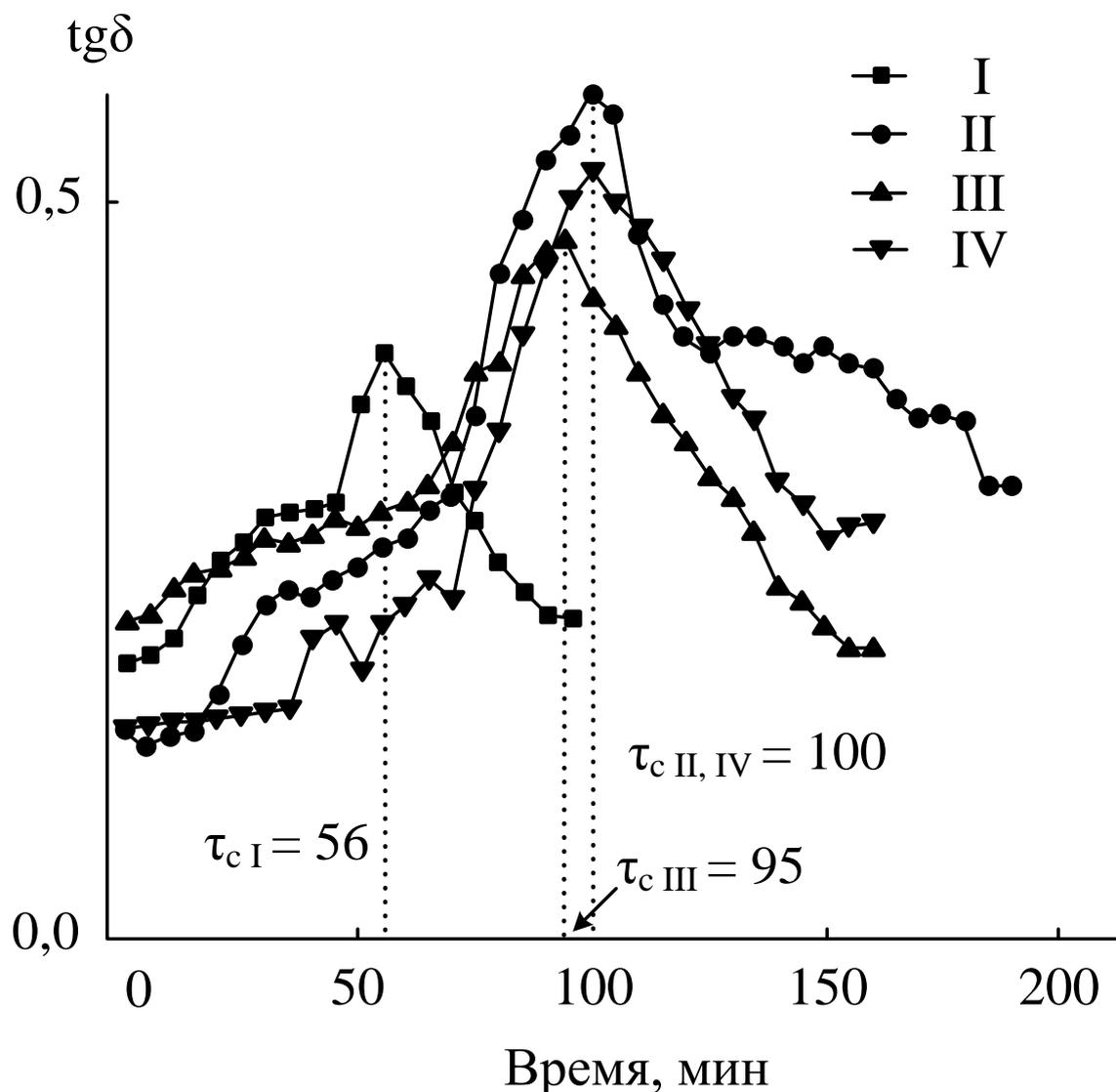


Рисунок 6.18. Зависимость динамического модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) от времени отверждения для систем I–IV

Как видно из рисунка 6.18 (б), введение эпоксициклофосфазена увеличивает времена достижения стеклования, хотя константа скорости отверждения при введении модификатора растет (таблица 6.5).

Таким образом, показано, что феноменологическая кинетика отверждения систем на основе дианового эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного эпоксициклофосфазеном и отвержденного

низкомолекулярным полиамидом Л-20 характеризуется наличием двух стадий процесса: реакцией второго порядка, а с достижением системой изотермического стеклования – второго порядка с автоторможением. Показано, что при «холодном» (40–60°C) отверждении на время гелеобразования может оказывать влияние лабильная сетка физических связей, а полимер в этот момент находится в особом – квазивысокоэластическом – состоянии.

Энергия активации процесса отверждения в общем случае зависит от степени превращения и может быть адекватно описана изоконверсионным методом без использования аппроксимации классическими кинетическими моделями.

#### 6.4 Синтез диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (фосфазен-2)

Установлено, что использование арилоксициклофосфазена 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. Схема синтеза эвгенольных олигофосфазенов была предложена в работе 119. В настоящей работе разработан метод получения фосфазенсодержащей эпоксидной смолы, представляющей собой смесь диглицидилового эфира органического дифенола и эпоксифосфазена 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. Смесь органического дифенола и фосфазенового полифенола предварительно получают реакцией смеси хлорциклофосфазенов  $[NPCl_2]_n$  с дифенолом в присутствии карбонатов щелочных металлов, причем дифенол берут в количестве не менее трех молей на основомоль  $NPCl_2$ .

Эпоксидирование смеси органического дифенола и фосфазенового полифенола проводят в присутствии основания эпихлоргидрином, который берут в количестве не менее эквивалентного суммарному содержанию гидроксильных групп в фосфазеновом компоненте. В результате оказывается возможным технологичным способом получать фосфазеносодержащие эпоксидные олигомеры с минимальным содержанием хлора

Материал, изложенный в настоящем разделе, представляет собой результаты масштабирования методики, приведенной в публикациях [102] [120], до уровня лабораторной установки, позволяющей получать килограммовые количества продукта за один синтез. Для отработки была выбрана методика по [102] (описана в разделе 5.3.2) и соотношение ГХФ :ДФП 1:8.

При попытке реализации указанной методики в реакторе объемом 5-10 л были выявлены следующие недостатки, препятствующие масштабированию данного способа синтеза эпоксифосфазеновых олигомеров:

1) В процессе отмывки толуольного раствора от неорганических солей водой в реакторе происходит образование устойчивого промежуточного слоя, содержащего до 30% от общего выхода продукта. Такая устойчивость промежуточного слоя характерна только в случае фосфазеносодержащих смол. В аналогичных условиях толуольный раствор обычной низкомолекулярной диановой эпоксидной смолы при промывке водой образует значительно меньший и менее устойчивый во времени промежуточный слой. Поэтому для отделения от неорганических солей в данной работе применяли только фильтрацию.

2) Вода, выделяющаяся в качестве побочного продукта конденсации, остается в реакционной среде и, во-первых, приводит к гидролизу хлорциклофосфазенового компонента на начальной стадии процесса, понижая общий выход продукта и содержание в нем эпоксифосфазенового компонента, а во-вторых, способствует сольватации и частичному растворению хлорида калия, затрудняя очистку продукта от последнего. Поэтому целесообразно

удаление воды из реакционной смеси путем отгонки воды в виде азеотропной смеси с эпихлоргидрином.

3) При добавлении крупных порций гидроксида калия, его частицы коагулируют, вызывая локальные перегревы и интенсификацию побочных реакций гидролиза эпоксидных групп на поверхности агрегатов. Очевидно, что необходимо обеспечивать постепенную загрузку небольших порций гидроксида калия на протяжении всей реакции, поддерживая такой режим вращения мешалки, чтобы частицы не оседали на дно.

С учетом всех корректировок, синтез вели в течение 1,5 часов постоянно отгоняя азеотроп эпихлоргидрин-вода при остаточном давлении 200-300 Па, причем твердый гидроксид калия загружали непрерывно в течение первых 30 минут реакции. Синтез осуществляли в соответствии с схемой 6.1.

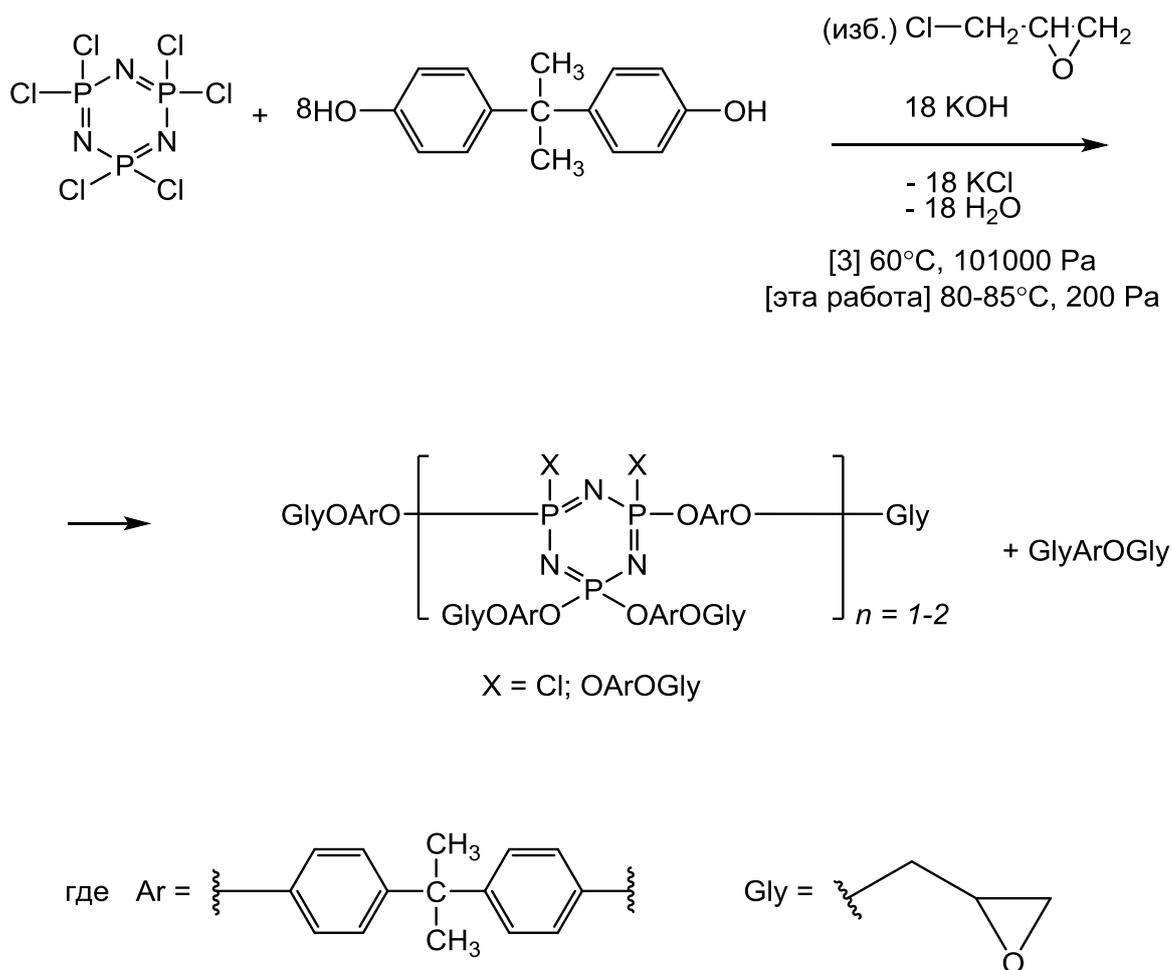


Схема 6.1.

От соли хлорида калия продукт отделяли фильтрацией его раствора в эпихлоргидрине, после чего во втором реакторе отгоняли последний.

Контроль реакции осуществляли с помощью ЯМР-спектроскопии (рисунки 6.19 и 6.20). Образование эпоксидных групп полностью завершается через 1-1,5 часа после начала загрузки калиевой щелочи.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр продукта, полученного по модифицированной методике (рисунок 6.20) характерен для диановых эпоксидных смол и включает сигнал метильной группы дифенилолпропана (1,65 м.д.), сигналы протонов ароматического кольца в области 6,0-7,5 м.д. и группу сигналов протонов глицидильного радикала в области 2,5-4,5 м.д.

Согласно данным  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектра (рисунок 6.19), происходит образование преимущественно пентазамещенных фрагментов с системой сигналов, содержащей триплет 22-26 м.д. и дуплет в области 10-8 м.д. для пентазамещенного эпоксифосфазена. Также наблюдается образование небольшого количества гексазамещенного эпоксифосфазена (синглет 10 м.д.) и тетразамещенных фрагментов с системой сигналов, включающей дуплета 20-22 м.д. и триплета в области 5-8 м.д. Таким образом, продукт, полученный по модифицированной методике имеет большую среднюю степень замещения атомов хлора (5,2), чем полученный по методике [102] (4,4). Однако метод  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектроскопии позволяет оценить лишь степень замещения, т.е. наличие в продукте тетра-, пента- и гексазамещенных производных гексахлорциклотрифосфазена, но не позволяет оценить молекулярную массу продукта.

Для оценки молекулярной массы использовали метод MALDI-TOF масс-спектрометрии. К сожалению, данный метод не позволяет анализировать низкомолекулярную органическую фракцию, однако в ранних исследований методом хроматомасс-спектрометрии было показано, что она представляет собой практически чистый диглицидиловый эфир дифенилпропана [121].

Результаты анализа масс-спектра хорошо согласуются с данными ЯМР-спектроскопии. Сопоставление масс-спектров продуктов, по методике [102] и

по модифицированной методике показывает наличие в последнем помимо наличия ожидаемых соединений 0, 0 и 0, также соединений, включающих два циклотрифосфазеновых цикла, соединенных одним (0) и двумя (0, 0) дифенилолпропановыми мостиками. Образование межциклических сшивок обусловлено, вероятно, более жесткими условиями процесса.

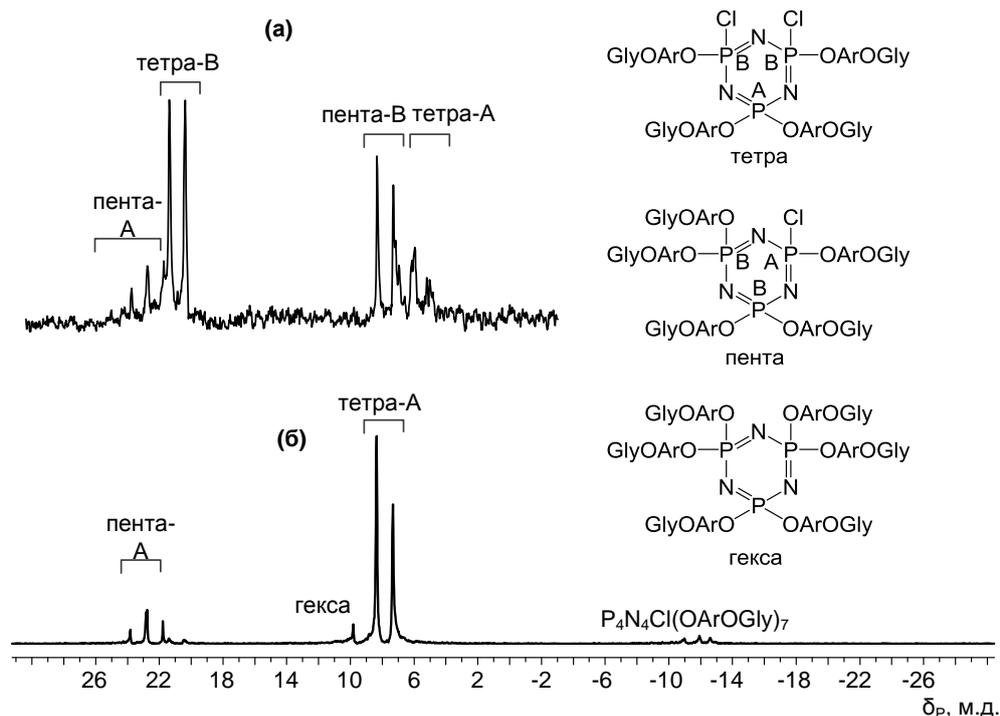


Рисунок 6.19 – ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектры диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученный по методике [102](а) и по модифицированной методике (б) (отгонка азеотропа эпихлоргидрин-вода, 80-85 °С).

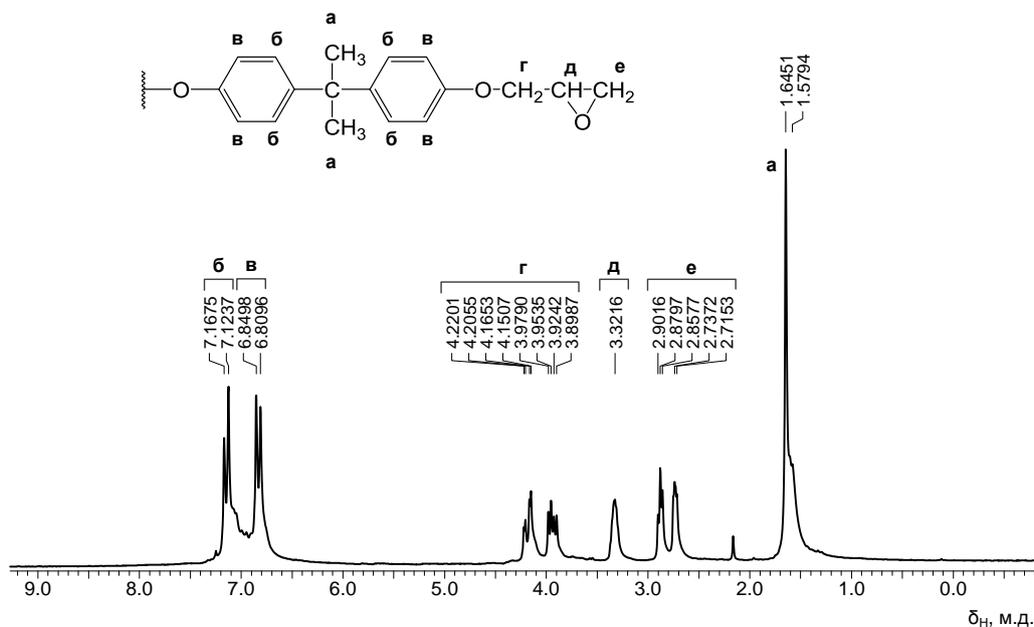
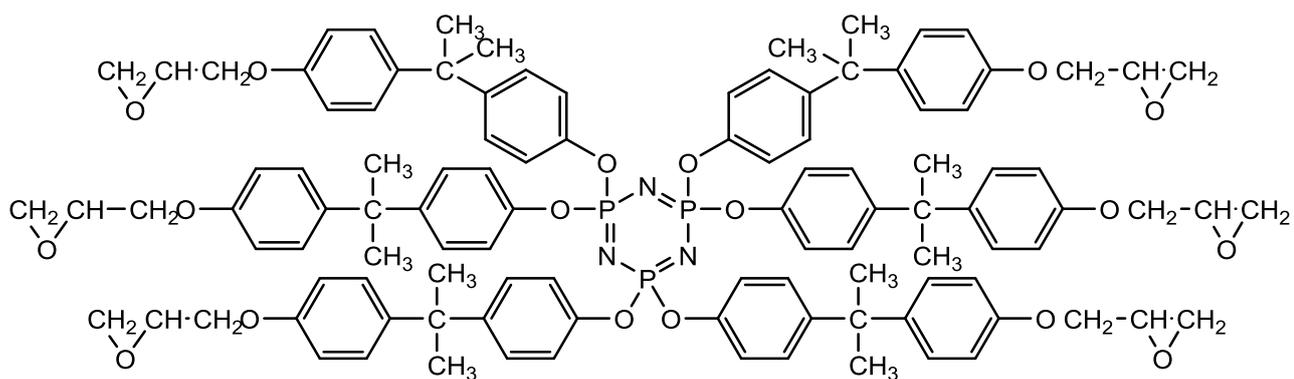


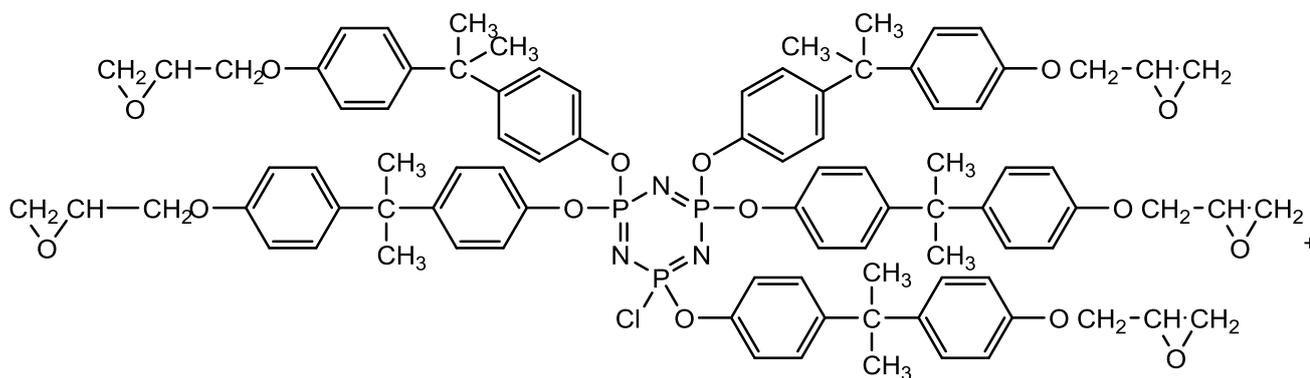
Рисунок 6.20 – ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры диановых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, полученных по модифицированной методике.





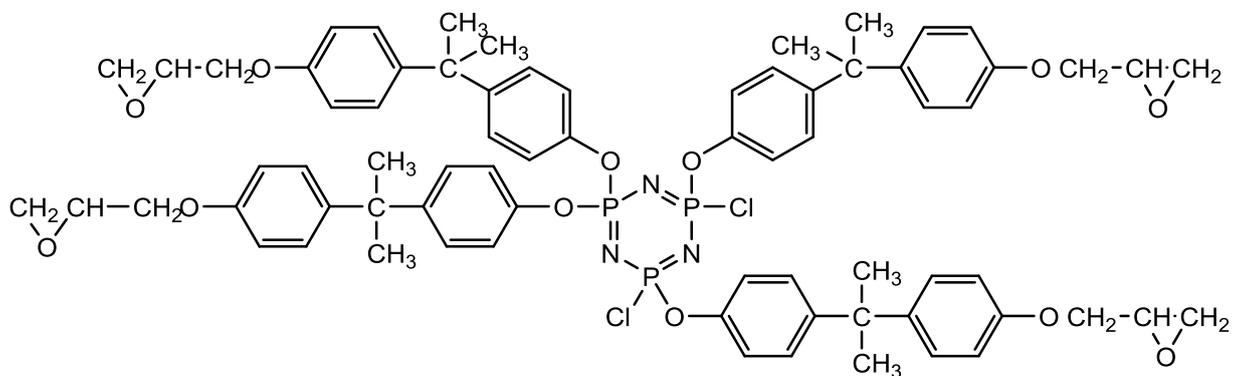
$m/z = 1835$

**I**



$m/z = 1587$

**II**



$m/z = 1338$

**III**



Сравнение показателей продуктов, полученных по методике [102] и по модифицированной методике приведены в таблице 6.7. Как видно из таблицы, модифицированная методика позволяет получить продукт с большим выходом и содержанием фосфазенового компонента, а также с меньшим содержанием хлора.

Таблица 6.7 – Выход и состав фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

Методика	Исходное мольное соотношение ГХФ:ДФП	Выход олигомеров, %	Найдено, %				Среднее число замещенных атомов хлора в ГХФ	
			В смеси олигомеров		В фосфазеновом компоненте			эпоксидных групп
			P	Cl	P	Cl		
[102]	1:8	83	3,08	2,7	6,29	5,51	17,1	4,4
Эта работа	1:8	95	3,36	1,43	6,41	3,48	18,5	5,2

Фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер, полученный по модифицированной методике был использован для исследования физико-химических свойств клеевых композиций.

## 6.5 Физико-механические свойства эпоксидной композиции, модифицированной эпоксифосфазеном 2

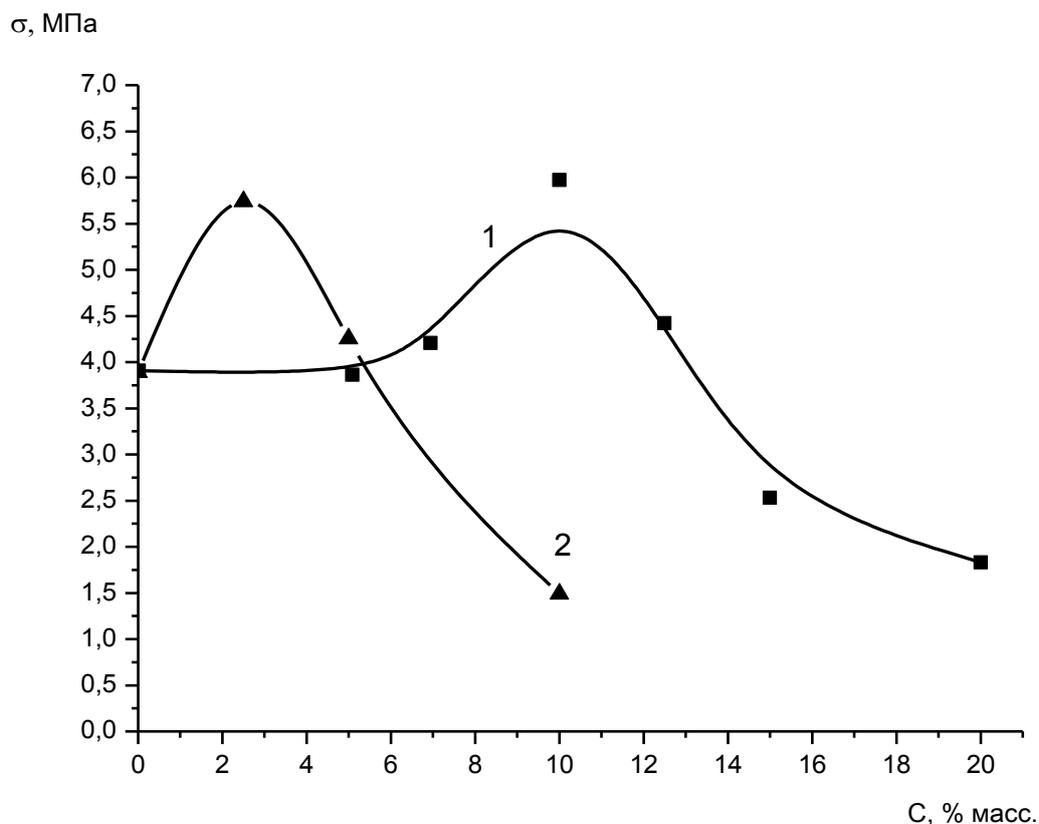


Рисунок 6.22. Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от содержания эпоксифосфазена I и II

Как видно из графика (рисунок 6.22), максимальное значение адгезионной прочности при сдвиге при использовании эпоксифосфазена I составляет 10 мас.ч., II – 2,5 мас.ч. Введение эпоксифосфазена II позволяет достигать тех же результатов, что и I, но при этом требуется меньшее количество модификатора.

Другой важной характеристикой клеев является стойкость к ударным нагрузкам. Зависимость ударной вязкости клеевой композиции от количества эпоксициклофосфазенов представлена на рисунке 6.23.[122]

Добавление циклофосфазенов приводит к повышению ударной вязкости при оптимальных концентрациях. Увеличение содержания ЭЦФ сверх оптимальной приводит к снижению ударной вязкости – рисунок 2, оптимальное содержание эпоксифосфазена I выше, чем II. Введении в систему эпоксидных олигомеров I и II способствует примерно одинаковому повышению прочностных характеристик, однако, при использовании эпоксифосфазена II оптимум наблюдается при более низких концентрациях модификатора. Так как стоимость фосфазенового компонента существенно превышает стоимость эпоксидного олигомера, то для дальнейших исследований был выбран эпоксифосфазен II.

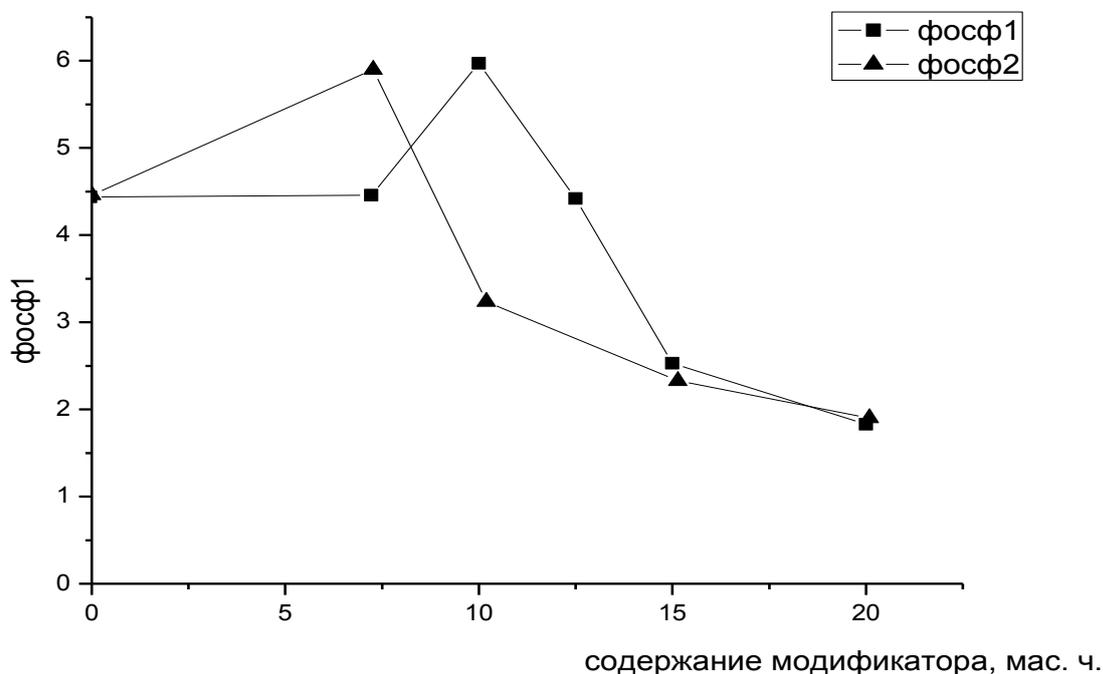


Рисунок 6.23. Зависимость ударной вязкости от содержания циклофосфазенов

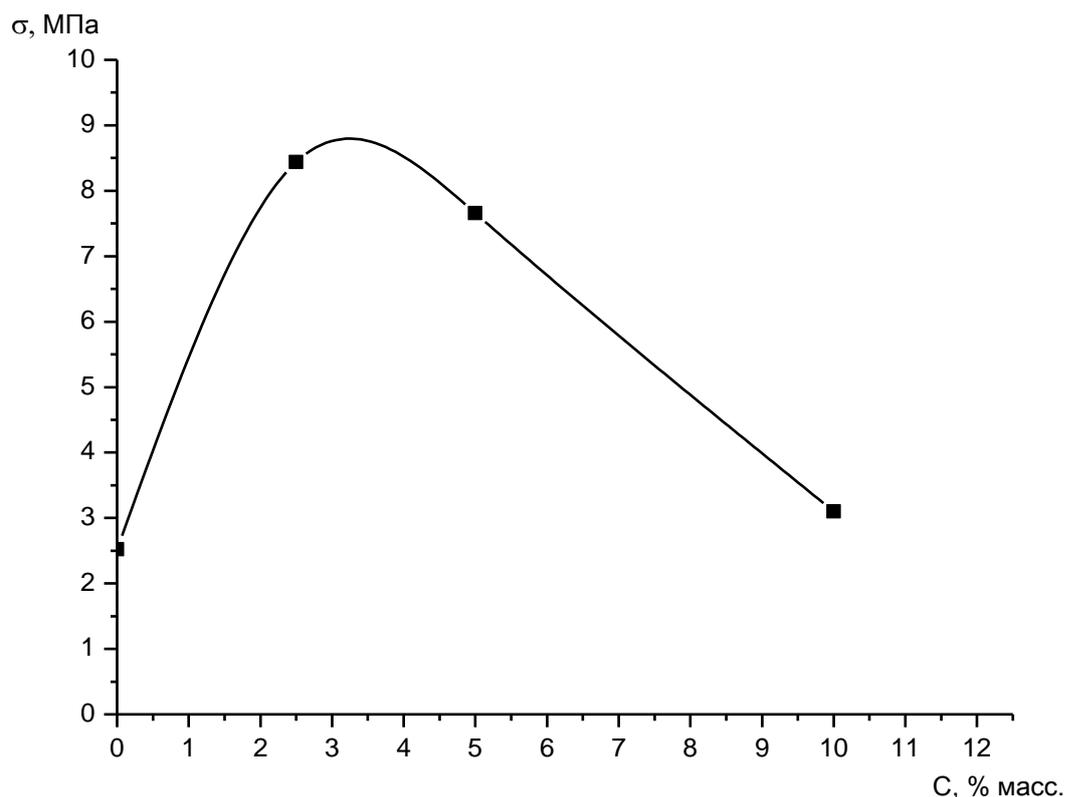


Рисунок 6.24. График зависимости адгезионной прочности при равномерном отрыве от концентрации эпоксифосфазена II

На рисунке 6.24 представлена зависимость адгезионной прочности при равномерном отрыве исследуемой композиции от содержания ЭЦФ2. Наилучшие результаты при использовании циклофосфазена II наблюдаются при содержании 2,5% модификатора, дальнейшее увеличение содержания ЦФ2 приводит к монотонному снижению прочности. 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 [1]. С целью оценки когезионной прочности материала была определена прочность на растяжение отверждённых образцов.

Сравнение адгезионной прочности на растяжение, сдвиг и равномерный отрыв для композиций с различными концентрациями модификатора представлено на рисунке 6.25.

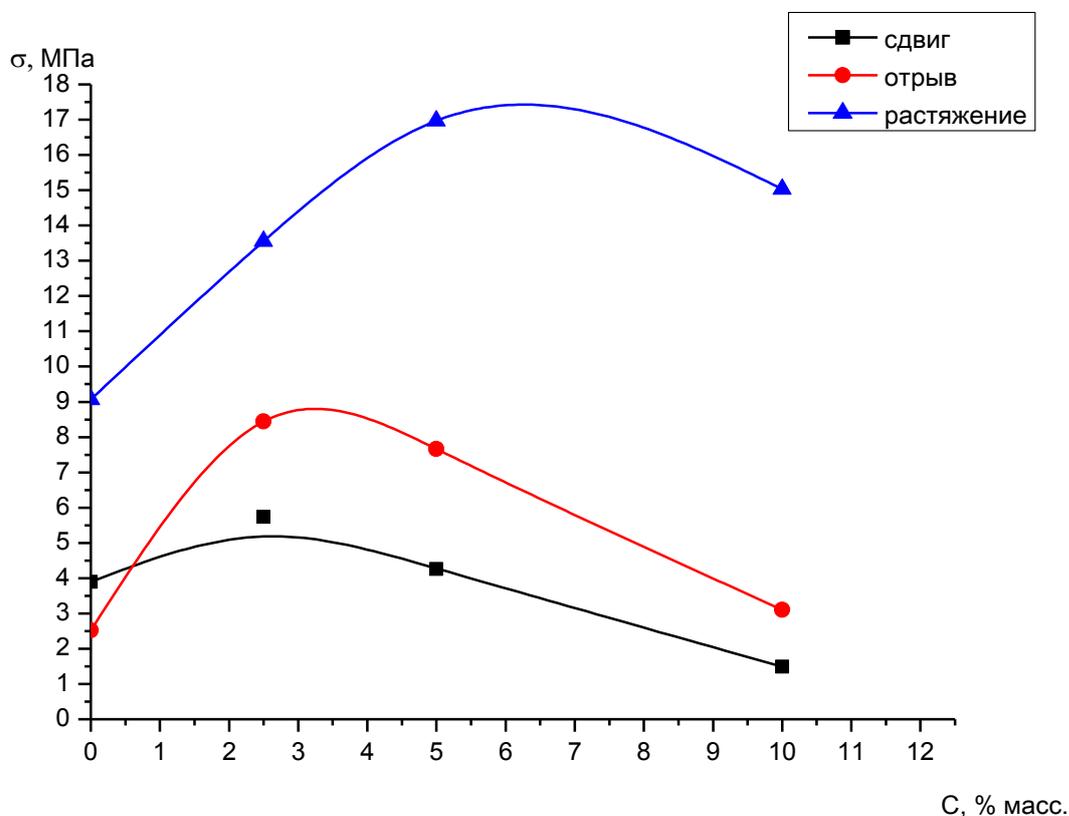


Рисунок 6.25. График зависимости прочности на растяжение (1), сдвиг (2), отрыв (3) для эпоксифосфазена II

Как видно из рисунка 6.25 при введении эпоксифосфазена II зависимость прочности при растяжении от количества модификатора носит экстремальный характер с максимумом при 5% концентрации.

Однако максимумы прочности при равномерном отрыве и растяжении смещены по оси концентраций. Это смещение, вероятно, обусловлено краевыми напряжениями, возникающими при адгезионных испытаниях.

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.

При изгибе материал испытывает сложнагруженное состояние, поэтому были проведены эксперименты по влиянию фосфазена на прочность при изгибе исследуемых материалов, при этом в некоторой степени моделируется нагрузка на клеевой слой.

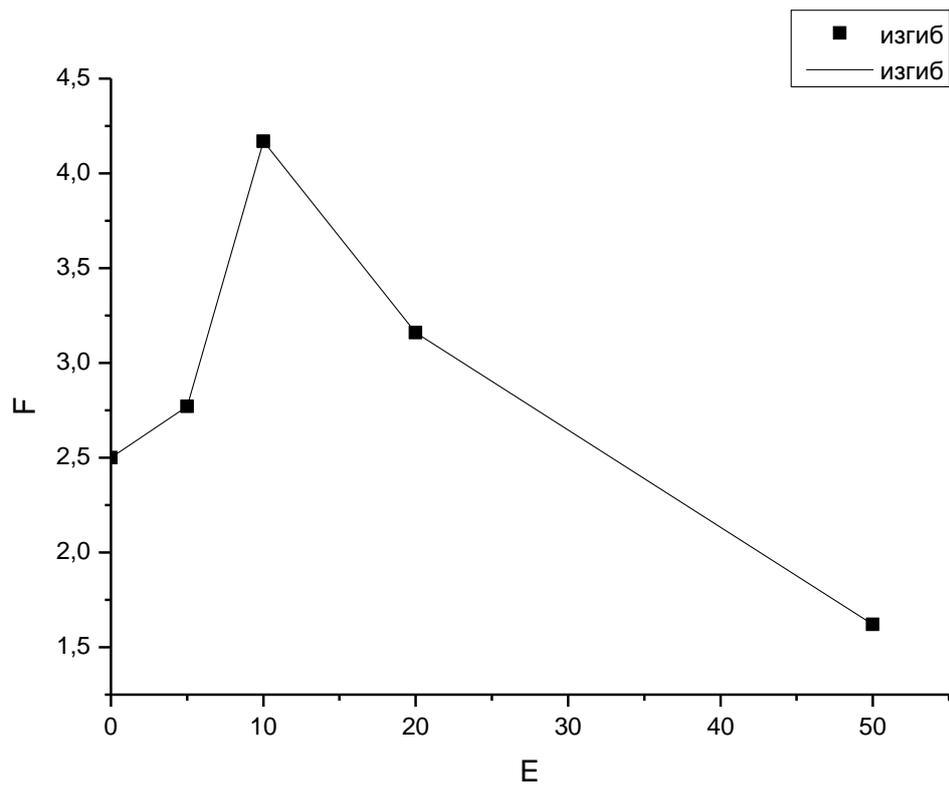


Рисунок 6.26. Зависимость прочности при изгибе ЭД-20-Л-20 от содержания эпокси фосфазена II

Увеличение адгезионной прочности может быть обусловлено также уменьшением остаточных напряжений. Это иллюстрирует рисунок 6.27.

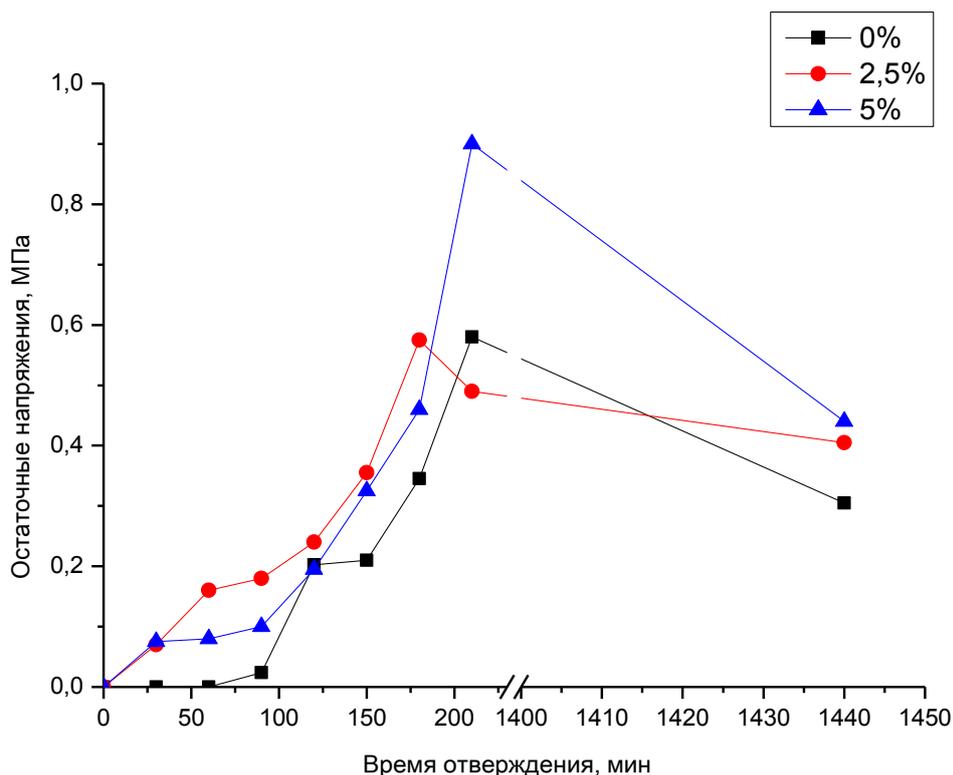


Рисунок 6.27 График зависимости остаточных напряжений от времени отверждения для немодифицированной композиции (1) и модифицированной 2,5% (2), 5 % (3), 10% (4) эпоксифосфазена II

Как видно из рисунка 6.27, при добавлении 2,5% эпоксифосфазена II остаточные напряжения практически не меняются, увеличение содержания циклофосфазена до 5% 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 6.8

Система		Тст, °С
ЦФ2/ЭД- 20,масс.ч.	0/100	78
	20/80	88
	10/90	90
	5/95	92

Полученные данные представлены в таблице 6.8. Очевидно, что добавление ЦФ 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 эпоксифосфазенов на свойства эпоксидной клеевой композиции на основе ЭД-20 и отвердителя Л-20. Установлено, что введение эпоксифосфазенов приводит к повышению прочностных характеристик и теплостойкости материала.

## 6.6 Практическая значимость работы

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.

Одним из возможных направлений использования изучаемых олигомеров может быть создание клеевых композиций с улучшенными свойствами.

Значительное повышение прочности при сдвиге наблюдается при 5-7 %-ном содержании эпоксиэфазена (в 1,8 раза), а прочности на отрыв – при 2-5 %-ном (более чем в 3 раза).

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

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

## 7 ВЫВОДЫ

1. В работе исследовано влияние двух эпоксифосфазенов на свойства эпоксидной клеевой композиции на основе ЭД-20 и отвердителя Л-20. Установлено, что введение эпоксифосфазенов 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. Реокинетическим, калориметрическим и динамически механическим методами исследованы процессы низкотемпературного отверждения эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной 5-30 мас. % олигомеров эпоксифосфазенов на основе эвгенольных арилоксифосфазенов (ДЭФ). На основании анализа отверждения в рамках перколяционного уравнения  $\eta/\eta_0 = (1 - t/t_c)^b$  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  $\eta^{\frac{1}{n}} = f(k \cdot t)$ .

## 8 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Филин Н.В., Макушкин А.Я., Буров Л.А., Степанский М.Г. Клеи в криогенной технике. Обзор. инф. - М.:ЦИНТИхимнефтемаш, 1979. - С. 1-62.
- 2 Кардашов Д.А. Эпоксидные клеи. - М.: Химия, 1973
- 3 Vaughan R.W., Sheppard C.H. Cryogenic high temperature structural adhesives // 8n: 19th nat. SAMPE Symp. and Exhib. Buena Park Calif., 1974-v.19.- p.178-180
- 4 А.с. 540898, МКИ С 09 У 3/16, С 09 К 3/10. Клей
- 5 Петрова А.П. Термостойкие клеи. - М.: Химия 1977. - 200 с
- 6 Заявка 62-146915, Япония, МКИ С 08 G 59/50. Отвердитель эпоксидных композиций
- 7 Gu X., Huang X., Wei H., Tang X. Synthesis of novel epoxy-group modified phosphazene-containing nanotube and its reinforcing effect in epoxy resin. European Polymer Journal. — 2011. — V. 47. — № 5. — P. 903-910.
- 8 A. Q. Barbosa, L. F. M. da Silva, M. D. Banea, A. Öchsner Investigation of the Postcure Reaction and Surface Energy of Epoxy Resins Using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry and Contact-Angle Measurements// Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2016, 47, No. 4. P. 307-325.
- 9 Кольцова Т.Я. Разработка клеевых материалов с широким температурным интервалом эксплуатации: Дис. к.х.н - М., 1981- 194 с.
- 10 И.А. Шарова Отечественный и зарубежный опыт в области разработки эпоксидных клеев холодного отверждения// «Труды ВИАМ», №7, 2014 г.- С. 1-15.
- 11 Munn R.H.E. Novel polyamide time epoxy curing agents// J. Oil and Colour Chem. Assoc> - 1987.- V.70, N10. - P. 300-304
- 12 Сорокин М.Ф., Осносова Л.А., Тарасов А.В., Шодэ Л.Г. Эпоксидные материалы на основе модифицированных аминых отвердителей. Лакокрасочные материалы и их применение. - 1988 - N 3& - С. 4-6

13 Кинлок Э. Адгезия и адгезивы, наука и технология. – Перевод с англ. – М.: Мир, 1991. – 484 с.

14 Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974. – 392 с.

15 Калинин М.М. Адгезионное взаимодействие полимеров со сталью. – Рига. Знание, 1990, – 345 с.

16 Смирнов Ю.Н., Комаров Б.А., Куц П.П. Химическое конструирование высокопрочных эпоксиаминных сетчатых полимеров. I. Кинетические особенности совмещения процессов поликонденсации и полимеризации. //Пластические массы. 2001. №9. С.26-28.

17 Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания.- СПб.- ЦОП «Профессия», 2016.- 384 с.

18 Дучк В., Писанова Е., Жандаров С., Лауке Б. Адгезия и адгезионная прочность в полимерных волокнистых композитах. //Механика композитных материалов. 1998. Т.34. №4. с.431–446.

19 Ph. Martiny · F. Lani · A. J. Kinloch · T. Pardoen A multiscale parametric study of mode I fracture in metal-to-metal low-toughness adhesive joints// Int J Fract (2012) 173:105–133 DOI 10.1007/s10704-011-9667-x

20 Good R. J., Chauldhary M.K.,van Oss C.J. Theory of adhesive forces across interfaces.2. Interfacial hydrogen bonds as acid base phenomena and as factors enhancing adhesion // Fundamental of adhesion/ Ed. by L–H. Lee .–New York: Plenum Press, 1991–p.153–172.

21 Дерягин Б.В., Кротова И.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел.-М.: Наука,1973 -75 с.

22 Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: - Ростехиздат, 1960. - 243 с

- 23 Ли Л.Х. Последние достижения в разработке клеев и герметиков Адгезивы и адгезионные соединения. М.: Мир, 1988. - 336 с
- 24 Allen K.W. A review of contemporary views of theories of adhesion // *g.Adhes.* - 1987. - V.21, N3. - P. 261-277
- 25 Ненахов С.А., Корочкина Н.Н. Экспериментальные методы исследования адгезии в системах полимер-металл // *Обзор. инф. Сер. Противокоррозионная защита.* - М.: НИИТЭХИМ, 1988. - С. 1-78
- 26 Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные клеи и компосты. - М: 1979. - 440 с
- 27 Семенович Г.М., Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. и др. Исследование структуры граничных слоев в системе каучук - эпоксидная смола - хлористый аммоний // *Высокомолекулярные соединения.* - Сер. А 1979. - Т. 20 - N10. - С. 2375-2380
- 28 Min Li, Chao Yuan, Shao Kai Wang, Yi Zhuo Gu, Kevin Potter, Zuo Guang Zhang Evolution of the Wettability Between Carbon Fiber and Epoxy as a Function of Temperature and Resin Curing// *J. APPL. POLYM. SCI.* 2013, DOI: 10.1002/APP.38634
- 29 T.V. Brantseva, S.V. Antonov, I.Yu. Gorbunova Adhesion properties of the nanocomposites filled with aluminosilicates and factors affecting them: A review// *International Journal of Adhesion and Adhesives.*- Volume 82, April 2018, Pages 263-281
- 30 Справочник по композиционным материалам: В 2-х книгах. Под редакцией Дж. Любина. Перевод с английского. Москва: Машиностроение, 1988. – Т. 1, 488 с.
- 31 Бабкин А.В. Высокотермостойкие фталонитрильные матрицы и полимерные композиционные материалы на их основе. Диссертация к.х.н. Москва 2016 с

32 А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова Связующие для полимерных композиционных материалов. МГУ. 2010

33 Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы. НИ ТПУ. 2013

34. Энциклопедия полимеров. Т. 1-3. Москва: «Советская энциклопедия», 1972-1977 г.г.

35. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1985.

36 Куличихин С.Г. Реокинетика процессор отверждения олигомеров. Минск 1983. С 88-98

37 Трелоар Л. Физика упругости каучука. М 1953, 123 с.

38 Бродский В. А., Горбунова И. Ю., Дорошенко Ю. Е., Зюкин, С. В., Кербер М. А., Сопотов Р. И. Изучение влияния полиэфиримида на свойства связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 методом динамического механического анализа // Химическая промышленность сегодня. – 2014. №11 С. 51-55

39 Da Eun Lee, Hyun Woo Kim, Byung-Seon Kong, Hyung Ouk Choi A study on the curing kinetics of epoxy molding compounds with various latent catalysts using differential scanning calorimetry// J. APPL. POLYM. SCI. 2017, DOI: 10.1002/APP.45252

40 Bair H.E. Curing behaviour of an epoxy resin above and below Tg. Amer. Chemichal Soc. Polym. 1985 – V 26.

41 Gillham G.K. Automated torsion pendulum analysis of the formation and properties of polyptalocyanine. Polymer Engeniring and science. 1979. P. 319 - 326

42 Nielsen L.E. Cross-linking-effekt on physical properties of polymers. Macromol. Science 1969

43 Чернин И.З. Смехов Ф.М. Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М. Химия, 1982-232 с

44 Пактер М.К. Структура эпоксиполимеров. М НИИТЭХИМ, 1984 – с 1-45.

45 Беляков В.П., Данилов В.А., Макушкин А.П., Перепечко И.И. Структурная гетерогенность и мультиплетные переходы в эпоксидном связующем. 1986 – 969-972.

46 Бернштейн В.А. Об основном сегменте движения цепей в полимерах. Доклад АН СССР 1983 – С-627-630

47 Тростянская и др. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. М. Химия 1980. 240 с.

48 Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. – М, 1983 – 206 с.

49 Санжаровский А.Т. Физико–механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. – М, 1978 – 183 с.

50 Филичкина В.Н. Современное состояние и тенденции развития производства и потребления эпоксидных смол. – М, 1988 – 18 с. – (Химическая промышленность за рубежом: Обзор. информ./ НИИТЭХИМ; Вып. 8).

51 Епишева О.В., Петько И.П., Белая Э.С. Эпоксидные связующие «холодного» отверждения. – М, 1987 – 40 с. – (Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе: Обзор. информ./ НИИТЭХИМ).

52 Мошинский Л.Я., Белая Э.С. Отвердители для эпоксидных смол. – М, 1983 – 39 с. – (Эпоксидные смолы и материалы на их основе: Обзор. информ./ НИИТЭХИМ).

53 Мошинский Л.Я., Белая Э.С., Кузнецова Э.Я. Отвердители эпоксидных смол. – М, 1976 – 36 с. – (Эпоксидные смолы и материалы на их основе: Обзор. информ./ НИИТЭХИМ).

54 Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения). – Тель–Авив, 1995 – 370 с.

55 Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М, 1973. – 416 с.

56 Слипченко Г.Ф., Глотова Н.А., Сквородина Л.П., Штром Н.П. О взаимосвязи глубины превращения и физико–механических свойств эпоксидных композиций. // Синтез, структура и свойства сетчатых полимеров: Тезисы докл. Всесоюзн. конф., Звенигород, 1–3 апреля 1988 г. – М, 1988 – С. 192.

57 Горбаткина Ю.А., Иванова–Мумжиева В.Г., Суляева З.П., Пучков Л.В. Механические свойства однонаправленных эпоксидных стеклопластиков, отвержденных при различных температурах. // Мех. и технол. композиц. матер.: Докл. 5 нац. Конф. Мех. и технол. композиц. матер., Варна, 29 сент, – 1 окт. 1988. – София, 1988. – С. 220–224.

58 Олейник Э.Ф. Структура и свойства густосшитых полимеров в стеклообразном состоянии: Докт. Дис./ ИХФ АН СССР. – М, 1980.

59 Структура эпоксиполимеров. – М, 1984. – 45 с. – (Эпоксидные смолы и материалы на их основе: Обзор. информ./ НИИТЭХИМ).

60 Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М, 1982. – 230 с.

61 Кочергин Ю.С., Кулик Т.А. Ударопрочные эпоксидные клеи: свойства и области применения. – М, 1989. – 52 с. (Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе: Обзор. информ/ НИИТЭХИМ).

62 Chiu W.K., Jones R. A numerical study of adhesively bonded lap joints.// Int. J. Adhesion and adhesives. – 1992. – Vol.12, № 4. – С. 219–225.

63 Храмова Т.С. и др. Исследование методом ЯМР–спектроскопии процесса отверждения эпоксидных композиций.// Пласт. Массы. – 1989 №5. – С.69–71.

64 Межиковский С.М. Кинетика и термодинамика процессов самоорганизации в олигомерных смесевых системах. – М, 1994. – 32 с.

65 Межиковский С.М., Котова А.В., Репина Т.Б., Цейтлин Г.М., Западинский Б.И. Инвариантность термодинамических параметров смещения в олигомерных смесевых системах// ДАН. – 1993. – Т.333, №2. – С.197–199.

66 Шапагин А.В. Структурообразование в системах эпоксидные олигомеры – термопласты. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. М.: ИФХ РАН. – 2004.

67 Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. – М.: Мир, 1984. – 328 с.

68 Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 2007. – 572 с.

69 Чалых А.Е. Герасимов В.К. Фазовые равновесия и фазовая структура смесей полимеров. //Успехи химии. – 2004. – Т73. – №1. – С. 63 –78.

70 Аскадский А.А. Влияние сильных межмолекулярных и химических взаимодействий на совместимость полимеров. Успехи химии. – 1999. – №4. – С. 349 – 364.

71 Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. Смеси олигомеров: реология, структура, свойства. Высокомолек. Соед. Сер. А, 2008, Т.50, №7, С. 1180–1190.

72 Тризно М.С., Каркозов В.Г., Верхоглядова Т.Ю. Новые клеи на основе модифицированных эпоксидных смол, их свойства и применение. Л, ЛДНТП, 1975 – 24 с.

73 Связующие для стеклопластиков / Под ред. Н.В. Королькова. – М.: Химия, 1975. – 63 с.

74 Ткачук Б.М. Эпоксисоволачные смолы, получение и свойства отвержденных полимеров. – В кн.: Современное состояние и перспективы развития НИР и производства эпоксидных смол и материалов на их основе. – М.: НПО «Пластик», 1975, С.5–8.

75 Мошинский Л.Я., Зубкова З.А., Приз М.Н., Стецюк М.Ф. Исследование отвердителей для эпоксидных связующих. – В кн.: Новые

связующие для армированных пластиков. – М.: ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна, 1982, С.26–40.

76 Лапицкий В.А., Тесля В.Г., Крицук А.А. и др. Исследование свойств связующих на основе олигомеров с повышенной удельной функциональностью и анилино–альдегидных конденсатов. – В кн.: Новые связующие для армированных пластиков. М.: ВНИИ стеклопластиков и стекловолокна, 1982, С.19–26.

77 Лапицкий В.А., Крицук А.А. Физико–механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. – Киев, Наукова думка, 1986. – 94 с.

78 Грицай В.А., Лапицкий В.А., Винокурова Г.П. Исследование зависимости прочностных свойств прессованных стеклопластиков от строения эпоксидных смол. – В кн.: Стекловолокно и стеклопластики. М.: НИИТЭХИМ, 1975. вып. 1, С. 40–45.

79 Голубенкова Л.И., Демехина Е.М., Чебисова Е.И., Никонова С.Н. Связующие для стеклопластиков на основе эпоксиноволачных смол. –Пласт. Массы, 1973, №4, С.12–14.

80 Edward M. Petrie Epoxy Adhesive Formulations. NY: McGRAW–HILL, 2006 – 535 с.

81 Unnikrishnan, K. P., Thachil, E. T. aging and thermal studies on epoxy resin modified by epoxidized novolacs. polymer–plastics technology and engineering, vol. 45, № 4, 2006 , с. 469–474.

82 Unnikrishnan, K. P., Thachil E.T. effect of phenol/formaldehyde stoichiometry on the modification of epoxy resin using epoxidized novolacs. int. j. of pol. mat., vol. 55, № 6, 2006 , с. 385–398.

83 A. Benny Cherian , Eby Thomas Thachil. Epoxidized phenolic novolac: A novel modifier for unsaturated polyester resin. J Appl Polym Sci, Vol. 100, №1, 2006, С. 457–465.

84 Edward M. Petrie. Handbook of adhesives and sealants. NY: McGRAW-HILL, 1998 – 764 c.

85 Unnikrishnan K.P., Thachil E.T. Blends of Epoxy and Epoxidized Novolac Resins. J. of Elast. and Plast., Vol. 37, № 4, 2005, C.347–359.

86 Agrawal J.P., Bhide N.M. and Naidu S.R. Study on curing of novolac epoxy resin. Polyamide hardener systems. J. Of Therm. Anal., Vol. 39, 1993, C. 351–358.

87 Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Olshavsky M.A. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, Cl<sub>3</sub>P NSiMe<sub>3</sub> and (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> // Inorganic Chemistry. 1999. V. 38. № 2. P. 280-283

88 Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Nelson J.M., Reeves S.D., Honeyman C.H., Manners I. “Living” cationic polymerization of phosphoranimines as an ambient temperature route to polyphosphazenes with controlled molecular weights // Macromolecules. 1996. V. 29. № 24. P. 7740-7747

89 Allcock H. Phosphorus-nitrogen compounds: cyclic, linear, and high polymeric systems. — Elsevier, 2012

90 Kireev V.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Borisov R.S., Prudskov B.M. Synthesis and modification of oligo(aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane // Polymer Science Series B. — 2011. — V. 53. — № 7-8. — P. 412-419

91 Kireev V.V., Bredov N.S., Bilichenko Y., Lysenko K., Borisov R., Chuev V. Epoxy oligomers based on eugenol cyclotriphosphazene derivatives // Polymer Science Series A. — 2008. — V. 50. — № 6. — P. 609-615

92 Kireev V., Chistyakov E., Filatov S., Borisov R., Prudskov B. Synthesis and modification of oligo (aryloxycyclotriphosphazenes) based on 4, 4'-dihydroxydiphenyl-2, 2-propane // Polymer Science Series B. 2011. V. 53. № 7-8. P. 412-419

93 Vantsyan M.A., Bobrov M.F., Popova G.V., Kireev V.V., Tzirel'son V.G. Computer simulation and structure analysis of polypeptide derivatives of cyclotriphosphazene // Polymer Science Series A. 2007. V. 49. № 3. P. 355-362

94 Andrianov A.K. Polyphosphazenes for biomedical applications. — John Wiley & Sons, 2009

95 El Gouri M., El Bachiri A., Hegazi S.E., Rafik M., El Harfi A. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. — 2009. — V. 94. — № 11. — P. 2101-2106.

96 Lu S., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Progress in Polymer Science. 2002. V. 27. № 8. P. 1661-1712

97 Phosphazene - Non-Halogen Flame Retardant. URL: <http://www.otsukac.co.jp/en/products/chemical/phosphazene/> (дата обращения: 10.02.2018)

98 Brigadnov, K.A., et al., Epoxy oligomers modified with epoxyphosphazenes. Polymer Science - Series B, 2016. **58**(5): p. 549-555

99 Mohammad Mansourian-Tabaei, Seyed Hassan Jafari, Hossein Ali Khonakdar Lap Shear Strength and Thermal Stability of Diglycidyl Ether of Bisphenol A/Epoxy Novolac Adhesives with Nanoreinforcing Fillers// J. APPL. POLYM. SCI. 2014, DOI: 10.1002/APP.40017

100 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

101 Смирнов Ю.Н., Голодкова Ф.М., Коротков В.Н. Исследования прочностных свойств адгезионных соединений по ходу процесса отверждения. //Пластические массы. 1999. №12. С 19 – 23.

102 В.Е. Зиновьев К вопросу связи адгезии и качества поверхностного слоя субстрата клеевого соединения// Вестник РГУПС. № 4 / 2010. С. 5-9.

103 К. А. Бригаднов, Ю. В. Биличенко, В. А. Поляков, Р. С. Борисов, К. И. Гусев, Т. А. Рудакова, С. Н. Филатов, В. В. Киреев Эпоксидные олигомеры, модифицированные эпоксифосфазенами// высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2016, том 58, № 5, с. 387–393

104 И. Д. Симонов-Емельянов, Н. В. Апексимов, Л. М. Кочергина, Ю. В. Биличенко, В. В. Киреев, К. А. Бригаднов, И. С. Сиротин, С. Н. Филатов Реологические и реокинетические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров// Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2016, том 58, № 2, с. 152–156

105 Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-50// Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies **2016** том 11 № 4. С. 63-68.

106 Gonzalez–Romero V. M., Macosko C.W. Viscosity Rise During Free Radical Crosslinking Polymerization with Inhibition. // J. Rheology, 1985, V. 29, No 3, pp. 259 – 272.

107 Lee D. S., Han C. D. Effect of the Chemical Structure of Low–Profile Additives on the Curing Behavior and Chemorheology of Unsaturated Polyester Resin. // Polym. Eng. Sci., 1987, V. 27, No 13, pp. 964 – 975.

108 Куличихин С. Г., Реутов А. С., Сурова М. С., Осипова Е. В., Малкин А. Я. Исследование начальных стадий отверждения ДИФА вискозиметрическим методом. // Пластмассы, 1988, № 5, с. 43–44.

109 Котон М.М., Френкель С.Я., Панов Ю.Н., Болотина Л.С., Светличный В.М., Шибяев Л.А., Куличихин С.Г., Крупнова Е.Е., Реутов А.С., Ушакова И.Л.// Высokмол. соед., Сер. А, 1988, Т. 30, № 11, С. 1982–1988.

110 Куличихин С.Г., Чернов Ю.П., Кожина В.А., Голубенкова Л.И., Малкин А.Я. Реокинетика структурирования эпоксикремнеорганического олигомера отвердителями различной функциональности. // Высокомолекул. соедин., Сер. А, 1986 Т. 28, №10, С. 2115–2122.

111 Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, 438с

112 Липатов Ю.С., Шилов В.В. О фазовом разделении в полимерных системах. //Композиционные полимерные материалы. 1981. №2. с.55–69.

113 Dusek K. Phase separation during the formation of three dimensional polymers // J. Polym. Sci. 1967. N16. p.1289–1299

114 Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A. Rheokinetics of Curing of Epoxy Resins Near the Glass Transition// Polymer Engineering and Science.- 1997.- V. 37, №8. – P. 1322-1330.

115 Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М, Химия, 1985 – 240 с

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

117 Malkin A.Ya.,Kulichikhin S.G. Rheokinetics of curing.// Polym. Compos. Stab. / Curing. – Berlin etc., 1991. Pp. 218 – 256.

118 118Тараненко Е.В, Кандырин Л.Б. Реологические свойства и реокинетика отверждения модифицированных терморективных олигомеров. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 79–85.

119 Сиротин Игорь Сергеевич диссертация к.х.н, Москва 2013 год. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе

120 Sirotin, I.S., et al., Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers. Polymer Science - Series B, 2014. 56(4): p. 471-476

121 Сиротин И.С. Циклические хлорфосфазены и эпоксидные олигомеры на их основе. дис. канд. хим. наук. М., 2013. 129 с.

122 Onuchin D.V., Brigadnov K.A., Gorbunova I.Y., Sirotin I.S., Bilichenko Y.V., Filatov S.N., Kerber M.L., Kravchenko T.P., Kireev V.V. Rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with epoxy phosphazenes // Polymer Science - Series B. 2015. V. 57. N 5. P. 402-407