

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»



На правах рукописи

**Борносуз Наталья Витальевна**

**Реокинетика отверждения эпоксиэфосфазеновых связующих**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор Горбунова И.Ю.

к.х.н., доцент Сиротин И.С.

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

**Научные  
руководители:**

**Горбунова Ирина Юрьевна**

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

**Сиротин Игорь Сергеевич**

Кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

**Официальные  
оппоненты:**

**Дебердеев Тимур Рустамович**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии переработки полимеров и композиционных материалов» в Казанском национальном исследовательском технологическом университете

**Булгаков Борис Анатольевич**

Кандидат химических наук старший научный сотрудник на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

**Ведущая  
организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится 25 ноября 2021 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета 05.04. на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: Москва, Миусская площадь д.9 ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте <https://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «    » \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
РХТУ.05.04. к.х.н., доцент



Ю.В. Биличенко

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Эпоксидные смолы представляют собой один из самых распространенных классов связующих, занимая второе место в мире после полиэфирных смол. Эпоксидные смолы отличает исключительная адгезия к различным субстратам, достаточно высокие физико-механические характеристики, химическая стойкость, электрическая и коррозионная стойкость, а также низкая стоимость. К недостаткам применяемых матриц можно отнести удовлетворительную теплостойкость, высокую горючесть, низкую трещиностойкость. Сегодня связующие на основе эпоксидных смол применяются в авиастроении, автомобилестроении, судостроении в качестве интерьерных и конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) и др.

В разрезе современных тенденций импортозамещения, повышения энергоэффективности и экологичности изучение новых отечественных модификаторов и разработка связующих на их основе представляется крайне актуальной задачей развития российской экономики.

Предложенный в качестве модификатора эпоксифосфазеновый олигомер, запатентованный в РХТУ им. Д.И. Менделеева, имеет достаточно простую масштабируемую технологию синтеза. Синтезом и изучением эпоксифосфазенов на кафедре химической технологии пластических масс под руководством Киреева В.В. занимаются более 30 лет. В последнее время начали появляться работы по изучению влияния эпоксифосфазена на свойства эпоксидных полимеров, в частности работа Онучина Д.В., в которой показана его перспективность в области матриц для ПКМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Соглашения № 075-15-2019-1698 (№05.604.21.0231) по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы».

**Цель работы.** Установление реокинетических закономерностей отверждения эпоксифосфазеновых связующих и разработка рецептур с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

- Установить реокинетические закономерности процесса отверждения эпоксифосфазеновых композиции;
- Установить закономерности влияния эпоксифосфазена на пространственную сетку отвержденного полимера;

- Установить зависимости между свойствами сетки и термическими и прочностными характеристиками отвержденных исследуемых связующих.

**Научная новизна.** Изучено влияние эпоксиэфазена на кинетику и реокинетику отверждения эпоксиаминной матрицы модельным и изоконверсионным подходами. Построены кинетические модели изотермического и неизотермического отверждения. Установлено, что:

- введение эпоксиэфазена ускоряет процесс нарастания вязкости на всех этапах процесса структурирования;

- изотермическое отверждение композиций можно с хорошей точностью описать кинетическим уравнением 2-го порядка и уравнение 1-го порядка с автоторможением, а неизотермическое – двухстадийной кинетикой уравнениями Праута-Томпкинса;

- введение эпоксиэфазена приводит к большому вкладу диффузионной составляющей в общую константу скорости отверждения.

Показано, что введение эпоксиэфазена увеличивает жесткость системы и, как следствие, температура стеклования и температура  $\beta$ -перехода растут.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные результаты позволили расширить представления о реокинетики отверждения эпоксиэфазеновых связующих.

В результате проведенных исследований определена оптимальная концентрация эпоксиэфазеновой фракции в композициях с ДГЭБА и ДАДФС в количестве 10мас.%, позволяющая добиться повышенных физико-механических характеристик и увеличения теплостойкости полимерной матрицы. Показана возможность переработки разработанных связующих методом намотки с получением композиционных материалов с повышенной трещиностойкостью.

### **Методология и методы исследования**

Основными методами исследования отверждения были: дифференциальная сканирующая калориметрия, ротационная и осцилляционная вискозиметрия. Термомеханические характеристики определяли на приборе динамического механического анализа. Процесс деструкции был изучен на приборе синхронного термического анализа. Остаточные напряжения в системах в процессе отверждения были определены методом «консольной балки». Физико-механические исследования, такие как испытания на растяжение, изгиб, сдвиг и трещиностойкость полимерной матрицы проводили по стандартным методикам. Прочность модельных адгезионных соединений в условиях низкоскоростного воздействия проводили по методу «pull-out». Трещиностойкость композиционных

материалов определяли методом расслоения двухконсольной балки, а расчеты проводили по методу углов.

#### **На защиту выносятся:**

- Реокинетические закономерности и особенности процесса отверждения эпоксиэфазеновых композиции;
- Закономерности влияния эпоксиэфазена на пространственную сетку отвержденного полимера;
- Зависимости между свойствами сетки и термическими и прочностными характеристиками отвержденных исследуемых связующих.

**Достоверность и обоснованность выводов** подтверждается воспроизводимостью данных и согласованностью результатов, полученных различными методами.

**Апробация работы.** Результаты исследований были доложены на конференции «VII International Baekeland Symposium» 2019г., Испания, на 29 Симпозиуме по реологии. г. 2018г., на XXVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» 2020г., Яльчик и на «VIII Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов» 2020 года, п. Агой.

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня Web of Science, 1 статья в журнале, рецензируемом в Scopus, и тезисы 5 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 154 страницах машинописного текста, иллюстрирована 94 рисунками и 29 таблицами. Работа состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

#### **Содержание работы**

Во введении обоснована актуальность темы и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научных публикаций, посвященный современным типам связующих и их модификаторам, в частности эфазенам. Описаны различные типы исследований процессов отверждения.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве матрицы выступала эпоксидная смола (ДГЭБА) марки DER-331, отвердитель ДАДФС марки Aradur 9664-1. Модификатор – эпоксиэфазен (ЭФ) представлял собой смесь эпоксидной и эпоксиэфазеновой фракции (ЭФФ) в соотношении 50:50 по массе (рисунок 1), с содержанием эпоксидных групп 17 – 19% и молекулярной массой ЭФФ 1000 – 1800 г/моль. Исследовали композиции с различным содержанием ЭФФ:

Композиция №	1	2	3	4	5
ЭФФ, масс. % от (ЭФ+DER-331)	0	10	20	30	50
ДГЭБА, масс. % от (ЭФ+DER-331)	100	90	80	70	50

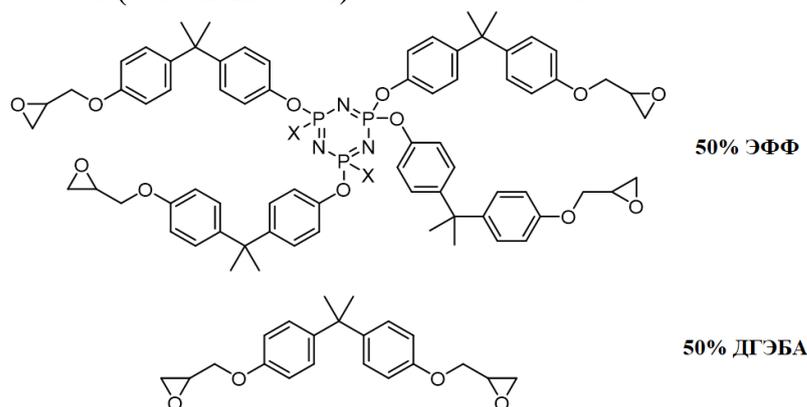


Рисунок 1 – Структурная формула эпоксифосфазена (ЭФ).

Также в данной главе приведены используемые в работы методы исследования.

В третьей главе приведены результаты исследований и их обсуждение.

### 3.1. Изучение процесса отверждения эпоксифосфазеновых смол

Процесс отверждения до точки гелеобразования исследовали методом ротационной вискозиметрии. Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах 160, 170 и 180 °С для композиций 1 – 4 (рисунок 2а).

Показано, что с увеличением содержания модификатора в системе константа нарастания вязкости  $k_\eta$ , рассчитанная через экспоненциальное уравнение (таблица 1), увеличивается, то есть процесс ускоряется, что приводит к уменьшению времени гелеобразования  $\tau_{gel}$  (таблица 2). Рассчитанная энергия активации процесса увеличивается от 59,8 кДж/моль до 68,6 кДж/моль для 20% содержания ЭФФ.

Таблица 1 – Значения констант нарастания вязкости  $k_\eta$ .

Система	$k_\eta$ , мин <sup>-1</sup> при температурах		
	160 °С	170 °С	180 °С
1	0,17	0,24	0,36
2	0,19	0,27	0,39
3	0,20	0,31	0,46
4	0,21	0,31	0,47

Наращение вязкости определяется изменением молекулярной массы и строения макромолекул отверждаемого олигомера и подчиняется степенному закону по уравнению Малкина-Куличихина:

$$\eta = (f \cdot k \cdot t)^n \quad (1)$$

На построенной в модифицированных координатах  $\eta^{1/n}(t)$  (рисунок 2б) зависимости можно выделить три участка, каждый из которых отвечает определенным структурным превращениям: при  $n = 1$  наблюдается увеличение молекулярной массы линейных цепей олигомера; при  $1 < n < 3.5$  возникает флуктуационная сетка макромолекул; при  $3.5 < n < 4.5$  начинает преобладать процесс трехмерного сшивания до момента гелеобразования. С увеличением содержания модификатора продолжительность всех стадий процесса сокращается (таблица 3), особенно это хорошо видно на первой части кривой, определяющей рост молекулярной массы линейной цепи. Благодаря 4–6-функциональным молекулам ЭФФ сетка химических связей возникает почти в 1,6 раза быстрее для состава 4 по сравнению с составом 1. Продолжительность второй и третьей стадий также становится короче с введением модификатора, но эти изменения не столь выражены.

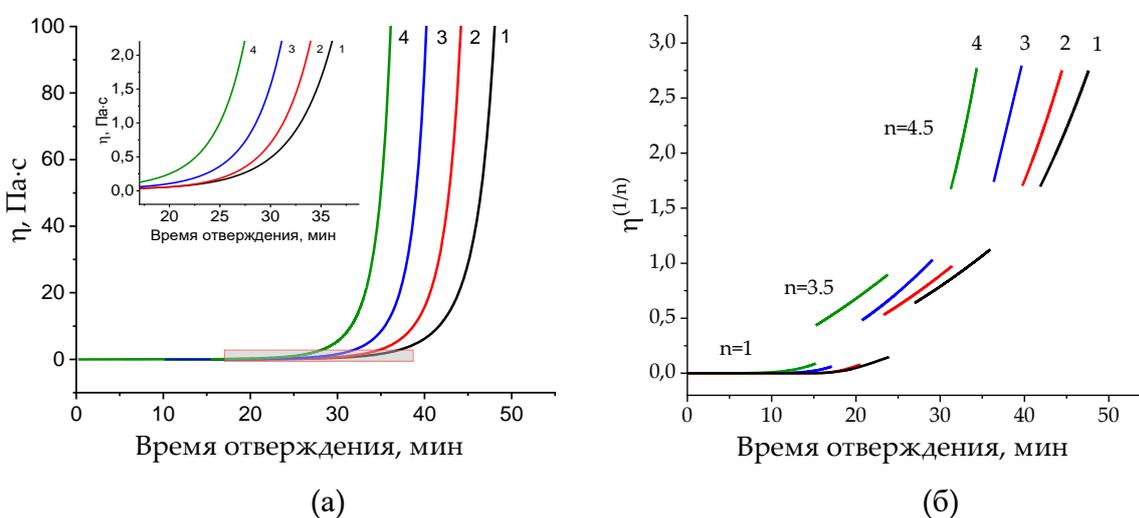


Рисунок 2 – Зависимость вязкости (а) и вязкости в координатах уравнения Малкина-Куличихина (б) от времени при температуре отверждения 170 °С для композиции 1 – 4.

Таблица 2 – Характеристические времена процесса структурирования по Малкину-Куличихину и времена гелеобразования при 160, 170 и 180 °С для композиций 1 – 4.

Система	160 °С				170 °С				180 °С			
	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$
1	28	50	47	70	24	36	33	49	18	27	21	36
2	27	43	43	63	20	31	30	45	14	20	19	30
3	26	45	42	62	20	30	28	41	13	19	18	28
4	22	35	36	55	15	23	23	35	12	18	16	25

Разница в вязкости исходной матрицы и модификатора определяется разницей в молекулярной массе компонентов (364 – 384 г/моль для DER-331 и 1000–1800 г/моль для ЭФФ). Этот факт влияет на вязкость композиций до гелеобразования; практически он определяет нижнюю границу технологического окна переработки связующих. Ускорение роста вязкости при отверждении, с другой стороны, определяется высокой

функциональностью модификатора, которая приводит к образованию более жесткой сетки, что подтверждается уменьшением молекулярной массы участка цепи между сшивками, рассчитанной через модуль высокоэластичности.

Следует отметить, что увеличение скорости нарастания вязкости, предположительно, не связано со скоростью отверждения. В структуре эпоксиэфазеновой смолы отсутствуют факторы, способные привести к ускорению реакции, тем более, что содержание эпоксидных групп в ней ниже, чем в ДГЭБА и составляет 17 - 19% по сравнению с 20 - 22% для ДГЭБА.

Методом осцилляционной вискозиметрии были изучены динамические свойства композиции 2 в максимально допустимом прибором диапазоне нагрузок при 160, 180 и 200°C (рисунок 3).

На всех полученных кривых для системы 2 обнаружен пик на зависимости модуля потерь ( $G''$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ). Считаем, что данное явление можно связать с началом застекловывания системы.

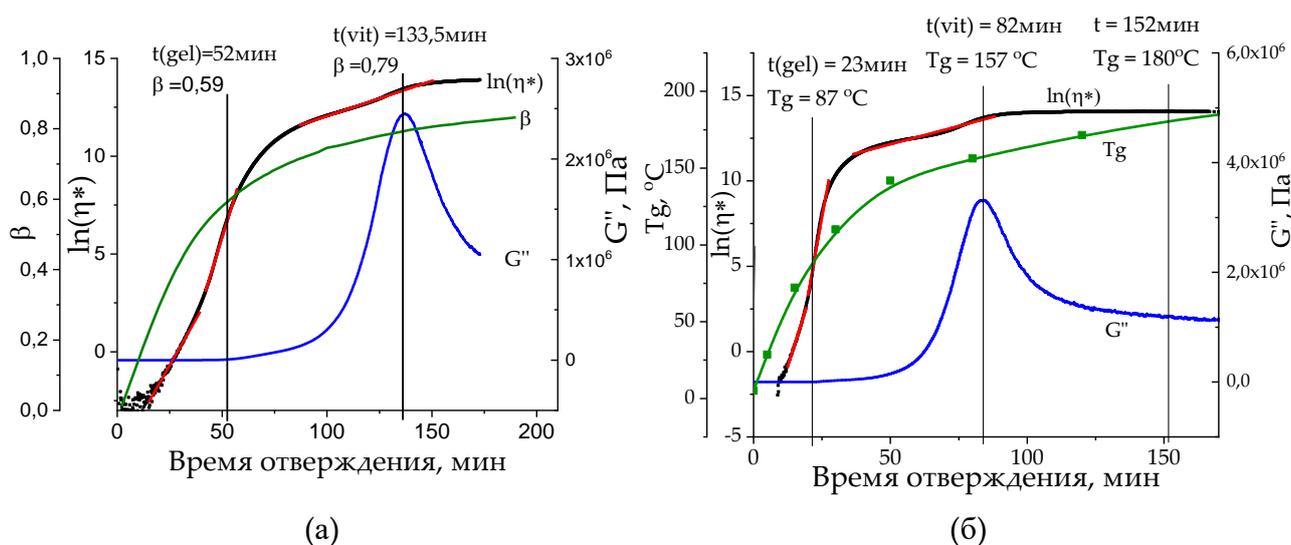


Рисунок 3 – Типичный вид зависимости логарифма комплексной вязкости  $\ln(\eta)$ , модуля потерь ( $G''$ ) и степени превращения по ДСК ( $\beta$ ) от времени на примере системы 2 при 160°C (а) и 180°C (б).

Вторым методом изучения кинетики отверждения была ДСК. В таблице 3 представлены значения энтальпии для систем при изотермическом отверждении.

Таблица 3 – Энтальпия отверждения композиций 1 – 3.

Композиции	$Q_T$ , Дж/г при температурах					
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C	220 °C
1	365	374	392	402	356	-
2	-	358	381	393	411	371
3	-	288	324	345	362	300

Повышение температуры отверждения приводит к увеличению тепловыделения за счет более полного отверждения. Наличие ЭФФ приводит к

снижению энтальпии по сравнению с немодифицированной системой. Энтальпии для составов 2 и 3 при 220°C демонстрируют довольно низкие значения 371 и 300 Дж/г соответственно и 356 Дж/г для состава 1 при 200°C, причиной чего может служить неполное отверждение ввиду раннего застекловывания композиций, приводящее к диффузионным ограничениям.

Для описания процессов отверждения широко используются кинетические модели 1-го и 2-го порядка, модели с автоускорением и автоторможением. С применением модельного подхода полученные зависимости были аппроксимированы уравнением 2-го порядка (2) до высоких степеней превращения.

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k(1 - \beta)^2 \quad (2)$$

Данная аппроксимация оказалась более точной ( $R^2 > 0,96$ ) в сравнении с автокаталитической формой модели 1-го порядка ( $R^2 < 0,96$ ), которая также типична для отверждения эпоксиаминных систем. В таблице 4 представлены кинетические параметры моделирования: константы скорости ( $k_{2ord}$ ) и энергия активации ( $E_{2ord}$ ).

Таблица 4. Значения констант скорости реакции по уравнению 2-го порядка ( $k_{2ord}$ ) и энергии активации ( $E_{2ord}$ ) для композиций 1 – 3.

Система	$K_{2ord}$ , мин <sup>-1</sup> при температурах					$E_{2ord}$ , кДж/моль
	150 °С	160 °С	170 °С	180 °С	200 °С	
1	0.0262	0.0443	0.0864	0.1725	0.4898	100.2
2	-	0.0277	0.0531	0.0813	0.3963	112.0
3	-	0.0428	0.0765	0.1368	0.4685	102.6

Верификация предложенной модели отверждения кинетическим уравнением 2-го порядка на примере систем 1 и 2 представлена на рисунке 4.

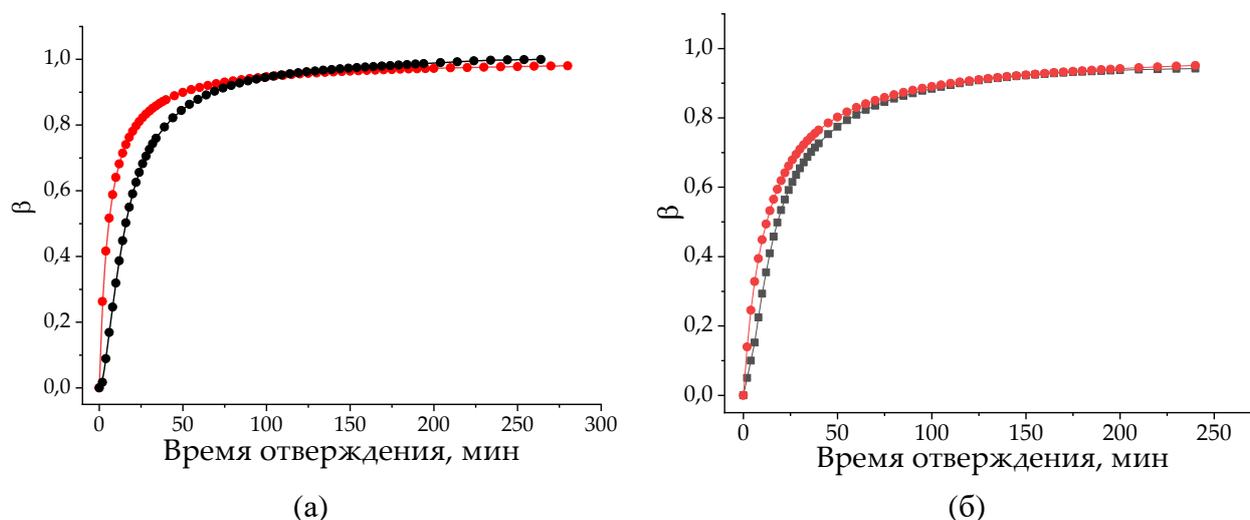


Рисунок 4 – Зависимость конверсии от времени отверждения систем 1 (а) и 2 (б) при 180°C, черная линия – экспериментальные данные, красная линия – модель 2 порядка.

Представление зависимостей  $\beta - t$  в более чувствительных координатах  $d\beta/dt - t$  (рисунок 5а) позволило выделить 3 зоны и установить критические точки перехода. Критические конверсии составили 0,2 (зона 1 - зона 2) и 0,7 (зона 2 - зона 3).

Для зоны 1 оказалось невозможным определить единую зависимость скорости реакции от степени превращения для трех композиций. Зона 2 характеризуется резким снижением скорости реакции по мере уменьшения концентраций исходных компонентов и увеличения вязкости систем. Обнаружено, что конец зоны 2 коррелирует с точкой гелеобразования, что было установлено по соответствию степеней превращения ( $0,7 \pm 0,03$ ) времени гелеобразования и перехода зоны 2 в 3. Зона 3 характеризуется низкой скоростью реакции ввиду диффузионных ограничений и застекловывания.

Моделирование для зоны 2 проводили по кинетическому уравнению n-порядка:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot (1 - \beta)^n \quad (3)$$

А для зоны 3 с учетом неполного отверждения в соответствии с уравнением (4), где  $\beta_T$  - максимально достижимая степень превращения при данной температуре.

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot (\beta_T - \beta)^n \quad (4)$$

Определение порядка и константы скорости заключалось в построении зависимостей  $\ln(d\beta/dt) - \ln(1 - \beta)$  и  $\ln(d\beta/dt) - \ln(\beta_T - \beta)$  (рисунок 5б) уравнений (3) и (4) в логарифмической форме. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

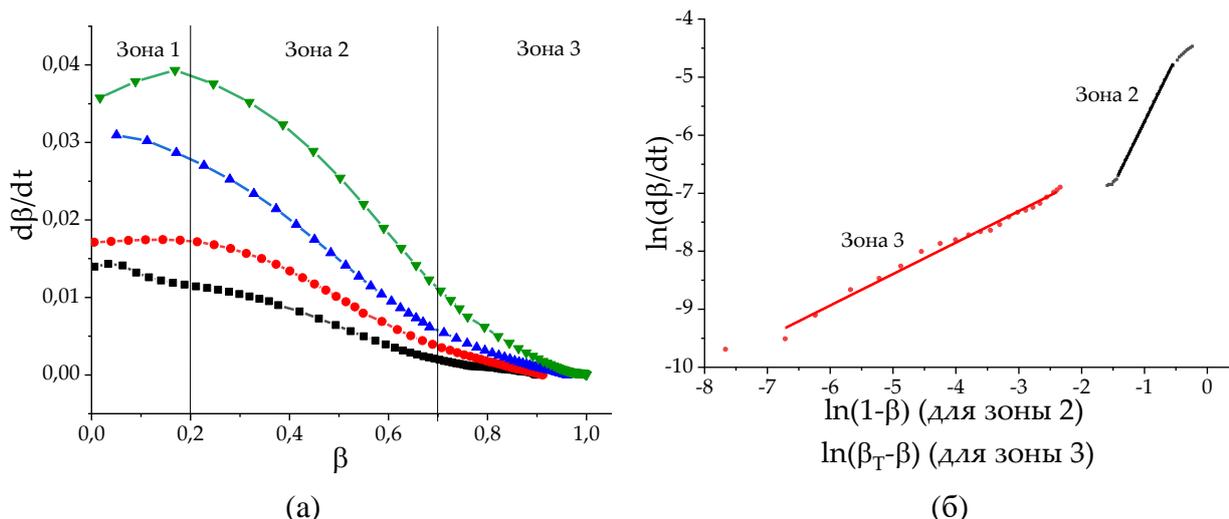


Рисунок 5 – а) Зависимости скорости отверждения ( $d\beta/dt$ ) от конверсии ( $\beta$ ) для состава 1 при температурах 150°C (черный), 160°C (красный), 170°C (синий), 180°C (зеленый), 200°C (оранжевый).

б) Процесс отверждения в координатах уравнений (3) и (4) в логарифмической форме для определения порядка реакции ( $n$ ) и константы скорости ( $k$ ) путем линейной аппроксимации для состава 1 при 150 °C.

Таблица 5 – Значения порядка (n), константы скорости (k<sub>n-ord</sub>) и энергии активации (E<sub>n-ord</sub>) зоны 2 для составов 1–3.

Система	k <sub>n-ord</sub> , мин <sup>-1</sup>					E <sub>n-ord</sub> , кДж/м оль	n-порядок	Темп. зависимость
	150 °С	160 °С	170 °С	180 °С	200 °С			
1	0.02845	0.03538	0.04811	0.07467	0.13064	50.8	2.21–1.57	n = 5.19 – 0.02·T
2	-	0.03995	0.05522	0.07445	0.13923	53.1	2.23–1.65	n = 4.52 – 0.015·T
3	-	0.03696	0.05261	0.07499	0.13155	54.1	1.80–1.59	n = 2.61 – 0.005·T

Таким образом, по зоне 2 оказалось, что константа скорости почти не изменяется, а энергия активации возрастает всего с 50,8 до 54,1 кДж/моль (таблица 6). Зона 3 хорошо линейзуется с использованием модифицированного уравнения неполного отверждения n-го порядка.

Для изучения изменения механизма при переходе от зоны 2 к зоне 3 был применен изоконверсионный подход. Если во время отверждения система подвергается застекловыванию, то это приводит к изменению механизма реакции с кинетического на диффузионный, которое можно обнаружить по изменению энергии активации в процессе отверждения. Согласно основному принципу изоконверсионного подхода, скорость реакции при постоянной степени конверсии зависит только от температуры.

Определение энергий активации при различных степенях отверждения методом Фридмана производят по уравнению 5 в его полулогарифмической форме.

$$\frac{d \ln \left( \frac{d\beta}{dt} \right)_{\beta}}{dT^{-1}} = \frac{-E_{\beta}}{R} \quad (5)$$

Результаты расчетов представлены на рисунке 6а. Интересно, что на полученных зависимостях также обнаруживаются три характерные области со схожими характеристиками переходов: (зона 1 – зона 2)  $\beta = 0,2$ , (зона 2 – зона 3)  $\beta = 0,7$ . Энергия активации не постоянна во время отверждения; она растет с увеличением степени конверсии.

В процессе отверждения при температурах ниже максимально возможной температуры стеклования система не достигает максимальной степени превращения. Для такого случая Вязовкин предложил использовать относительную степень конверсии, которая определяется как  $\beta = \frac{\beta}{\beta_T}$ , где  $\beta_T$  – максимальная конверсия при температуре T.

Подставляя относительные степени конверсии в уравнение скорости реакции, были пересчитаны значения энергии активации по методу Фридмана (рисунок 6б).

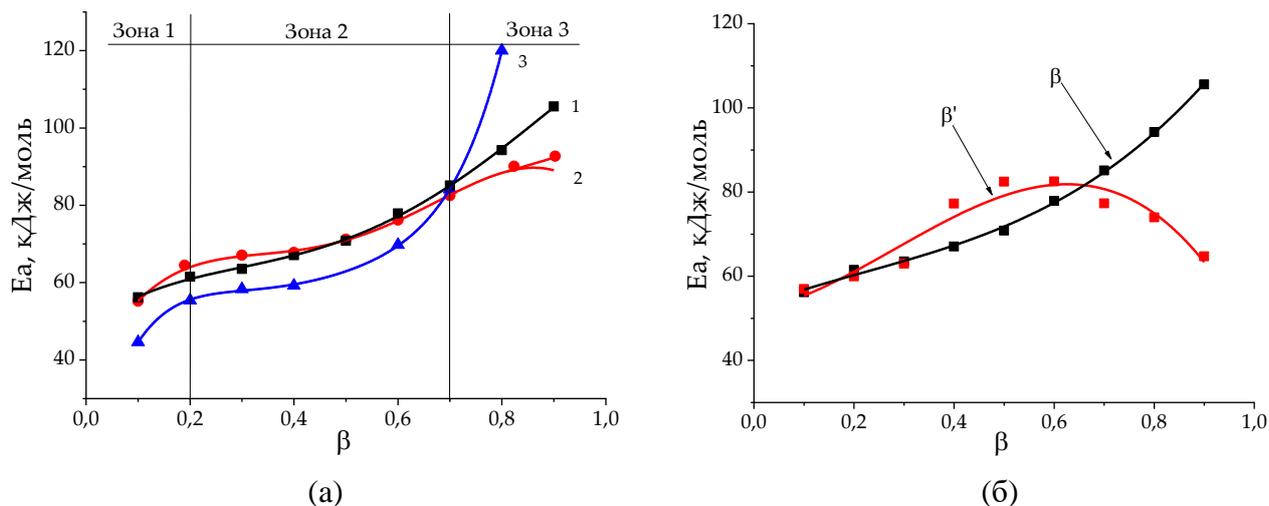


Рисунок 6 – а) Зависимости энергии активации ( $E_a$ ) от степени превращения ( $\beta$ ) по методу Фридмана для составов 1–3.

б) Сравнение  $E_a$ -зависимостей, рассчитанных методом Фридмана для состава 1 с использованием абсолютной ( $\beta$ ) и относительной ( $\beta'$ ) степеней превращения.

Применение абсолютных степеней конверсии для не полностью отвержденных систем дает завышенные значения энергии активации на завершающей стадии отверждения, изменение характера реакции на диффузионно-контролируемый характеризуется уменьшением значений энергии активации.

Для подтверждения или опровержения механизма диффузионного контроля на завершающих стадиях отверждения было применено уравнение 1-го порядка с автоторможением, предложенное А.Я. Малкиным и С.Г. Куличихиным:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta) \quad (6)$$

где  $\xi$  - безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения.

На примере композиции 2 на рисунке 7 показано, что модель 2-го порядка при определенной степени конверсии заменяется моделью с автоторможением.

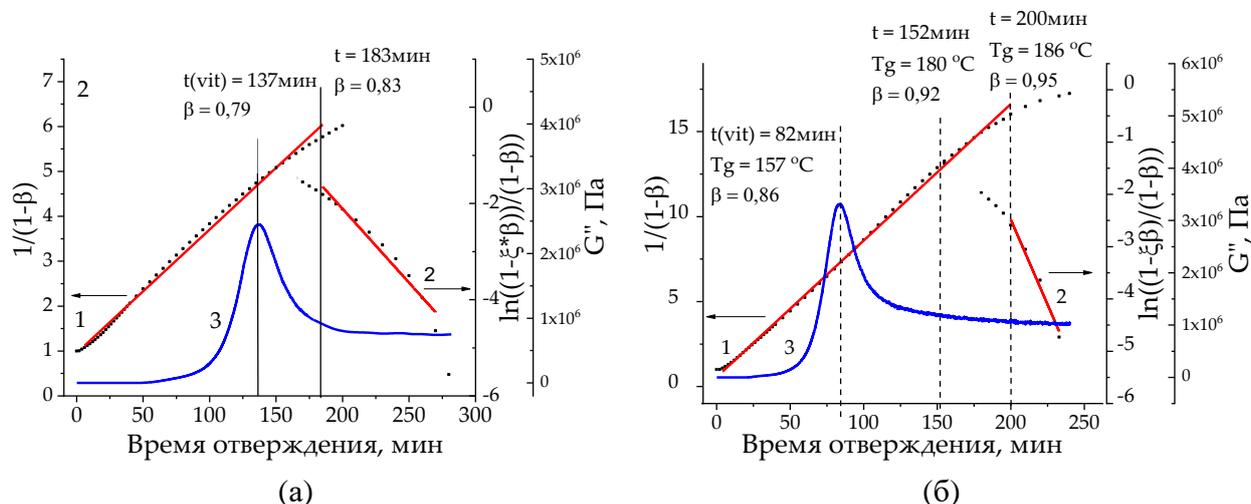


Рисунок 7 – Анаморфоза отверждения системы 2 при 160°C (а) и 180°C (б) в координатах уравнения 2-го порядка (1) и уравнения автоторможения (2) и модуль потерь (3).

С увеличением температуры отверждения переход в диффузионный контроль сдвигается в область более высоких степеней конверсии. При одинаковой температуре отверждения для систем с большим содержанием ЭФФ смена механизма происходит при более низких значениях конверсии.

Общепринято, что система стеклуется, когда значение температуры стеклования в ходе реакции сшивания достигает температуры отверждения. Следует отметить, что в нашем случае, например, для системы 2 при температуре отверждения 180°C пик модуля потерь приходится на температуру стеклования 157°C. Таким образом пик модуля потерь можно связать с началом застекловывания, что предшествует смене механизма с кинетического на диффузионный (рисунок 7б).

Известно, что общая константа скорости отверждения связана с диффузионной и аррениусовской константами следующим уравнением:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_a} \quad (9)$$

На начальной стадии процесса отверждения диффузионная константа очень велика и практически не влияет на скорость процесса. Поэтому значение константы скорости отверждения, рассчитанное по уравнению 2-го порядка для начальной стадии процесса, может быть принято равным аррениусовской составляющей. Константу скорости процесса в каждый данный момент времени можно рассчитать по уравнению:

$$K_0 = \frac{d\beta/dt}{(1-\beta)^2} \quad (10)$$

Зная константу скорости  $K_0$  и ее аррениусовскую составляющую, была рассчитана диффузионная составляющая константы (рисунок 8).

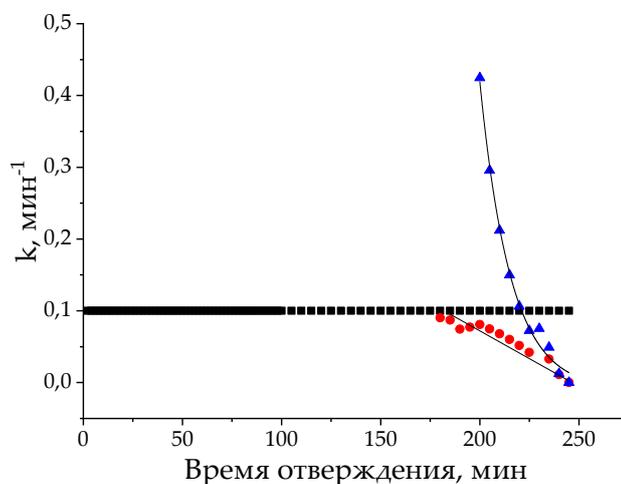


Рисунок 8 – Зависимость констант  $K_a$  (черный),  $K_0$  (красный),  $K_d$  (синий) в процессе отверждения для композиции 2 при 180°C.

На начальном этапе процесса отверждения диффузионная константа очень велика, поэтому лимитирующей стадией является химическое взаимодействие. Чем ближе конец реакции, тем меньше диффузионная константа, и тем больше ее вклад в общий ход реакции. Влияние диффузионного контроля нарастает с увеличением концентрации модификатора в системе.

Для описания неізотермического отверждения лучше всего подходит модель Праута-Томпкинса:

$$\frac{d\beta}{dt} = 10^A e^{-E/RT} (1 - \beta)^n * \beta^a \quad (14)$$

На рисунке 9 представлены результаты аппроксимации одностадийной (а) и двухстадийной (б) кинетики для системы 2.

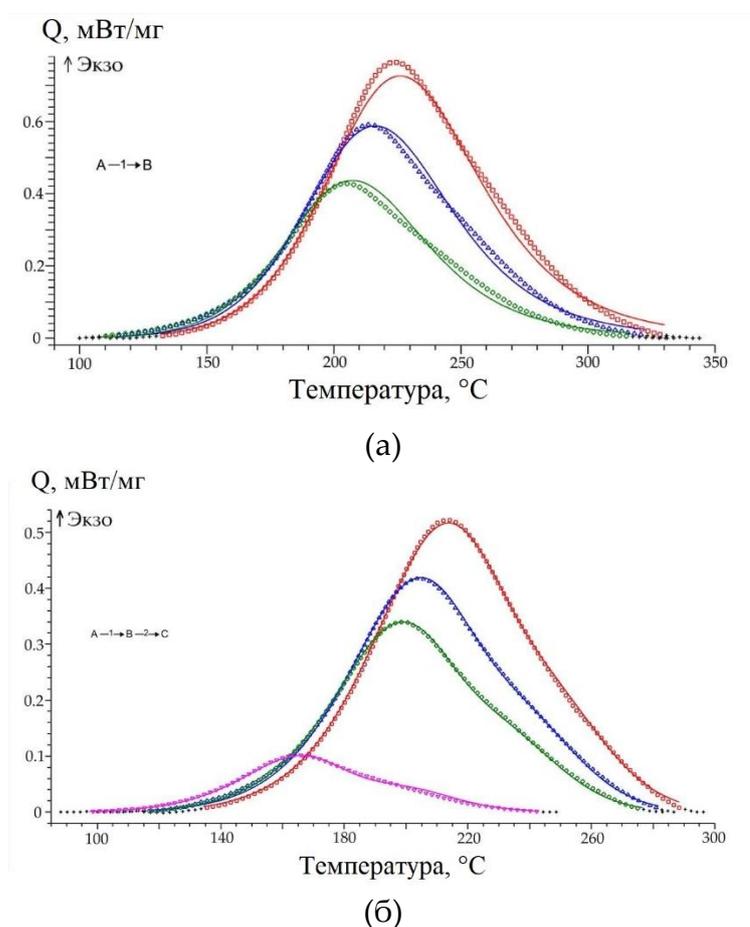


Рисунок 9 – Аппроксимация ДСК кривых композиции 2 одностадийной (а) и двухстадийной (б) кинетикой по уравнению Праута-Томпкинса.

Для подтверждения применимости полученной модели для изотермических процессов было проведено предсказательное моделирование при 180°C. Результаты верификации моделей (рисунок 10) свидетельствуют о том, что модель, построенная по неізотермическим данным хуже согласуется с реальным экспериментом, чем модель, построенная по изотермическим данным, особенно для системы 2.

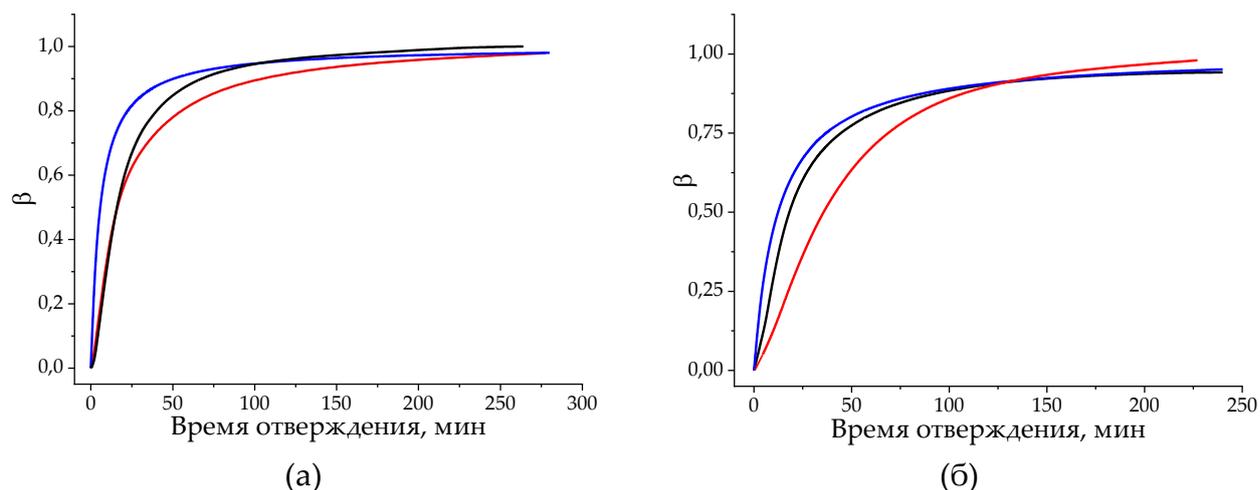


Рисунок 10 – Изменение конверсии ( $\beta$ ) в процессе отверждения, рассчитанной по экспериментальным данным ДСК (черная), по уравнению 2 порядка (синяя) и двухстадийной моделью по уравнению Праута-Томпкина (красная) для композиции 1(а), 2(б) при 180°C.

### 3.2. Физико-химические свойства эпоксифосфазеновых полимерных матриц

Температуры стеклования композиций, определенные методами ДМА (по перегибу на кривой модуля упругости), ДСК и по консистометру Хепплера, удовлетворительно совпадают (таблица 6).

Таблица 6 – Температура стеклования  $T_g$ , и  $\beta$ -перехода, определённые по ДМА, ДСК, ТМА.

Система	$T_{\beta}$ , °C по ДМА (3p-bending)	$T_g$ , °C по ДМА (film)	$T_g$ , °C по ДМА (3p-bending)	$T_g$ , °C по ДСК	$T_g$ , °C по методу Хепплера
1	-68	170	193	193	182
2	-59	201	195	198	192
3	-47	205	199	202	202
5	-	-	-	206 (215*)	-

\* Постотверждение +200°C 2 часа

Термостойкость композиций исследовали методом термогравиметрии (ТГА).

Все полученные кривые ТГА имеют одинаковый характер: деструкция на воздухе происходит в две стадии. Наличие фосфазена в системе приводит к значительному падению термической стойкости на 78°C для состава 5 ( $T_d = 300^\circ\text{C}$ ) с 50% содержанием ЭФФ по сравнению с немодифицированной системой ( $T_d = 378^\circ\text{C}$ ). Вместе с тем наличие фосфора повышает выход кокса, который для композиции 1 равен нулю, а для композиции 5 составил 18,7 %. Таким образом, фосфазен, оказывает положительное влияние на огнестойкость материала ввиду образования коксовой шапки, препятствующей распространению пламени.

Зная модуль высокоэластичности из данных ДМА, была оценена молекулярная масса межузлового фрагмента по уравнению Уолла:

$$M_c = \frac{3 \cdot \rho_T \cdot R \cdot T}{E_{BЭ}} \quad (15)$$

где  $E_{ВЭ}$  – модуль высокоэластичности, Па;  $T$  – температура стеклования, °С

Введение эпоксифосфазена приводит к уменьшению  $M_c$  с 0,53 кг/моль до 0,45 кг/моль при 10% модифицировании и 0,42 кг/моль при 20% модифицировании.

Увеличенная жесткость системы может приводить к увеличению внутренних остаточных напряжений в системе. Данный параметр в процессе отверждения был рассчитан методом «консольной балки» (рисунок 11а).

Внутренние напряжения на границе раздела твердое тело – матрица возрастают с увеличением содержания эпоксифосфазена в композиции, причем зависимости от концентрации имеет небольшой экстремум. Понижение величины значений остаточных напряжений при дальнейшем увеличении содержания модификатора связано, вероятно, с неполным отверждением системы из-за стерических затруднений.

### 3.3. Прочностные характеристики эпоксифосфазеновых полимерных матриц

Исследования адгезионной прочности проводили по методу «Pull-out» и при сдвиге (рисунок 11б).

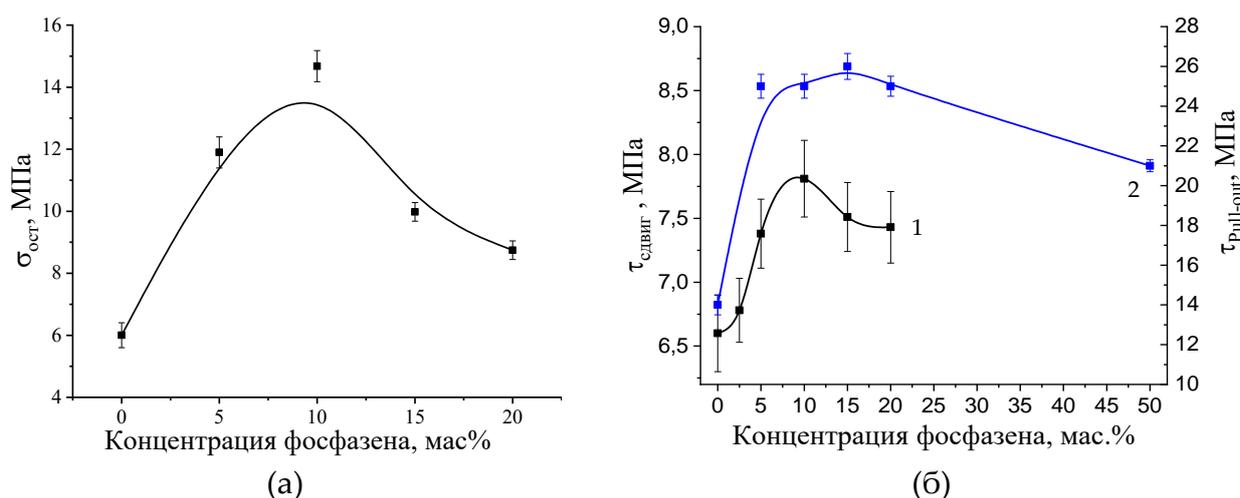


Рисунок 11 – а) Зависимость остаточных напряжений ( $\sigma_{ост}$ ) от концентрации ЭФФ при полном отверждении. б) Зависимость адгезионной прочности при сдвиге (1) и по методу «Pull-put» (2) от концентрации ЭФФ для площади склейки 1,25мм<sup>2</sup>.

Результаты механических испытаний исследуемых систем на растяжение, изгиб, удар и трещиностойкость представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Физико-механические характеристики композиций 1 – 4.

Система	Растяжение		Изгиб		Удар, кДж/м <sup>2</sup>	Трещиностойкость,	
	G, МПа	E, МПа	G, МПа	E, МПа		G <sub>IC</sub> , Дж/м <sup>2</sup>	K <sub>IC</sub> , МПа*м <sup>1/2</sup>
1	44,53	2,74	156,4	3,40	3,3	247	0,560
2	78,01	2,82	166,5	3,49	6,2 (5,2*)	239	0,548
3	59,40	2,78	163,9	3,36	6,7 (6,7**)	223	0,528
5	48,42	-	-	-	-	-	-

\*5% ЭФФ \*\* 15% ЭФФ

Добавление эпоксифосфазена в систему приводит к увеличению основных физико-механических показателей. Концентрационные зависимости носят

экстремальный характер с пиком при 10% модифицировании. Это может быть обусловлено внутренними остаточными напряжениями, концентрационные зависимости которых также носят экстремальный характер.

#### 3.4. Трещиностойкость эпоксифосфазеновых однонаправленных композитов

Методом намотки были получены композиционные материалы в виде колец. Результаты испытаний на трещиностойкость сегментов этих колец показали, что введение 10% эпоксифосфазена в матрицу приводит к небольшому увеличению параметра трещиностойкости  $G_{IC}$  у композитов до 1,10 кДж/м<sup>2</sup> по сравнению композитами на основе немодифицированного связующего, у которых  $G_{IC} = 0,88$  кДж/м<sup>2</sup>.

#### **Выводы**

1. Установлены зависимости влияния эпоксифосфазена в эпоксидных композициях на кинетику и реокинетику отверждения, а также показано улучшение термических, физико- и термомеханических показателей связующего. Наилучшими свойствами характеризуется композиция 10 мас.% ЭФФ.

2. Показано, что эпоксифосфазен увеличивает скорость нарастания вязкости в процессе отверждения, таким образом уменьшает время гелеобразования и все стадии структурирования, полученные по уравнению Малкина-Куличихина, также как и время застекловывания системы.

3. Установлено, что основной участок изотермического отверждения может быть описан уравнением 2-го порядка. А при высоких степенях отверждения кинетический механизм сменяется диффузионным, который оказывает все большее влияние на отверждение с увеличением содержания ЭФФ в системе.

4. Показано, что неизотермическое отверждение исследуемых систем может быть описано двухстадийной кинетикой с использованием уравнениями Праута-Томпкинса.

5. Показано, что с увеличением содержания модификатора увеличивается жесткость системы и, как следствие, температура стеклования и температура  $\beta$ -перехода растут. Добавление в систему 20% фосфазена увеличивает температуру стеклования примерно на 10°C, а температуру  $\beta$ -перехода - на 20°C, коксовый остаток повышается с 0 до 17,8%.

6. Результаты работы демонстрируют актуальность использования эпоксифосфазенов для модификации эпоксидных связующих с улучшенными термическими и механическими свойствами. В дальнейшем целесообразно расширить ряд используемых эпоксифосфазенов с точки зрения их структуры и функциональности.

**По материалам диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Bornosuz N.V. Isothermal Kinetics of Epoxyphosphazene Cure / N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Petrakova, V.V. Shutov, V.V. Kireev, D.V. Onuchin and I.S. Sirotin // *Polymers*. – 2021. – Т. 13. – №. 2. – P. 297.
2. Bornosuz N.V. The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders / N.V. Bornosuz, I.Yu. Gorbunova, V.V. Kireev, D.V. Onuchin, M.L. Kerber, V.V. Petrakova, I.A. Kryuchkov, R.E. Nevskiy, A.V. Sokovishin, V.V. Khammatova and I.S. Sirotin // *Materials*. – 2020. – Т. 13. – №. 24. – P. 5685.
3. Onuchin D.V. Physicochemical Properties of Epoxy Composites Modified with Epoxyphosphazene / D.V. Onuchin, I.S. Sirotin, I.A. Sarychev, N.V. Bornosuz, V.V. Kireev, I.Yu. Gorbunova and A.Yu. Gorbatkina // *Polymer Science, Series B*. – 2019. – Т. 61. – №. 3. – P. 286-293.
4. Gorbunova I .Yu. A study of the curing process of compounds based on an epoxy oligomer ED-20 and metaphenylene diamine / I.Yu. Gorbunova, M.L. Kerber, T.P. Kravchenko, S.Yu. Tuzova, N.V. Bornosuz, V.S. Anpilogova and K.S. Piminova // *Polymer Science, Series D*. – 2017. – Т. 10. – №. 1. – P. 36-39.
5. Борносуз Н.В. Способ повышения теплостойкости эпоксидной композиции / Н.В. Борносуз, Ю.В. Биличенко, Ю.В. Олихова // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва 17 – 21 августа 2020 г. С. 32 – 33.
6. Тарасов И.В. Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе бисфенола F / И.В. Тарасов, В.В. Киреев, Н.В. Борносуз // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» – Москва 17 – 21 августа 2020 г. С. 109 – 191.
7. Борносуз Н.В. Реокинетика отверждения эпоксифосфазеновых связующих / Н.В. Борносуз, И.С. Сиротин, И.Ю. Горбунова // VIII международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов – п. Агой 20–24 сентября 2020 г. С 101.
8. Sirotin I.S. Curing features and performance of bisphenol a based epoxy resins modified with epoxyphosphazenes / I.S. Sirotin, I.Y. Gorbunova, D.V. Onuchin, N.V. Bornosuz, I.A. Kryuchkov, V.V. Kireev // VII International Baekeland Symposium – Испания 15 – 18 октября 2019г. С. 21.
9. Горбунова И.Ю. Реокинетика отверждения эпоксиаминного связующего, модифицированного эпоксифосфазеном / И.Ю. Горбунова, Н.В. Борносуз, Д.В. Онучин, И.С. Сиротин, М.Л. Кербер, С.Н. Филатов, В.В. Киреев // 29 Симпозиум по реологии – г. Тверь 24 – 27 сентября 2018г. С. 83.