

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

На правах рукописи

**Борносуз Наталья Витальевна**

**«Реокинетика отверждения эпоксифосфазеновых связующих»**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

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

## Оглавление

Оглавление.....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
1.1. Современные высокотемпературные связующие.....	8
1.2. Фосфазены .....	13
1.2.1. Эпоксифосфазены .....	17
1.3. Отверждение эпоксидных олигомеров .....	23
1.4. Методы исследования процессов эпоксидного отверждения .....	26
1.4.1. Кинетика отверждения .....	26
1.4.2. Реокинетика отверждения .....	32
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	36
2.1. Объекты исследования .....	36
2.1.1. Приготовление композиций .....	38
2.1.2. Получение однонаправленных композитов .....	39
2.2. Методы исследования.....	41
2.2.1. Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК).....	41
2.2.2. Реологические исследования .....	42
2.2.3. Динамический механический анализ (ДМА).....	43
2.2.4. Термогравиметрический анализ (ТГА).....	44
2.2.5. Термомеханический анализ (ТМА).....	44
2.2.6. Физико-механические характеристики связующего .....	44
2.2.7. Физико-механические характеристики армированных пластиков .....	48
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	50

3.1. Изучение процесса отверждения эпокси фосфазеновых смол.....	50
3.1.1. Реокинетика отверждения эпокси фосфазеновых смол.....	50
3.1.2. Классическая кинетика отверждения эпокси фосфазеновых смол.....	72
3.2. Физико-химические свойства эпокси фосфазеновых полимерных матриц	115
3.2.1. Теплостойкость.....	115
3.2.2. Остаточные напряжения.....	124
3.2.3. Термостойкость .....	126
3.3. Прочностные характеристики эпокси фосфазеновых полимерных матриц	127
3.3.1. Адгезионная прочность .....	127
3.3.2. Прочность при растяжении и изгибе .....	132
3.3.3. Ударная вязкость и трещиностойкость.....	135
3.4. Трещиностойкость эпокси фосфазеновых однонаправленных композитов	136
ВЫВОДЫ.....	138
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	140

## ВВЕДЕНИЕ

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 эпоксиэфазеновых композиции;
- Установить закономерности влияния эпоксиэфазена 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 реокинетике 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 эпоксиэфосфазеновых композиции;
- Закономерности влияния эпоксиэфосфазена 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.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Современные высокотемпературные связующие

Современные терморезистивные матрицы для композиционных материалов различного назначения представлены как новыми, так и давно устоявшимися на рынке связующими, такими как полиэфирные, эпоксидные смолы, бисмалеимиды (БМИ), цианат эфирные связующие, полиимиды, фенольные смолы, бензоксазины, фталонитрилы и др. График температур эксплуатации некоторых из них представлен на рисунке 1 [1].

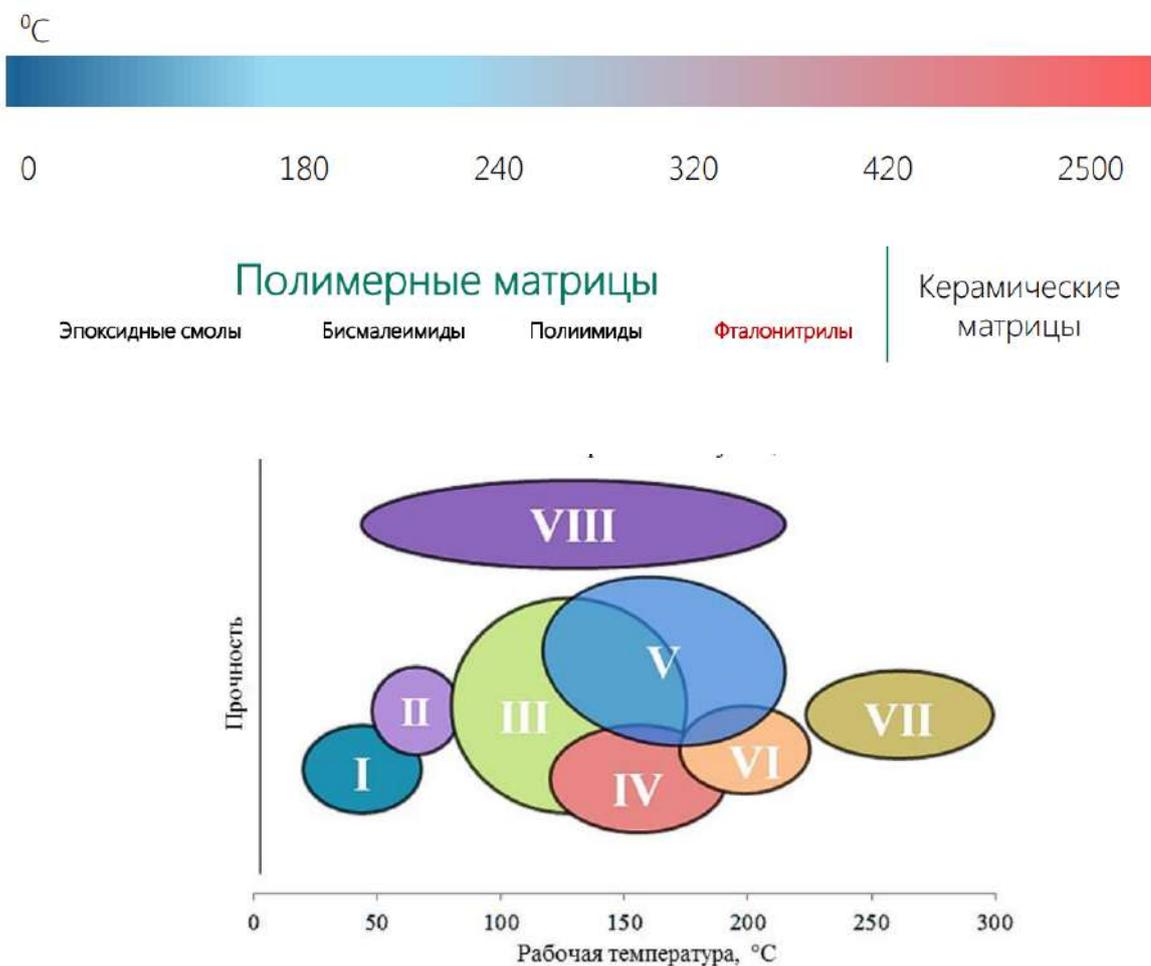


Рисунок 1 – Температуры эксплуатации основных видов полимерных связующих: I – полиэфирных; II – винилэфирных; III – эпоксидных; IV – фенолформальдегидных; V – бензоксазиновых; VI – бисмалеинимидных; VII – полиимидных; VIII – термопластичных [1]

Эпоксидные смолы в настоящее время доминирующие матрицы для низких и умеренных температур эксплуатации. Бисмалеимиды – относительно новый вид

связующего, в основном используются в температурном диапазоне 150 – 250°C. Для сверхвысоких температур применяются полиимиды и фталонитрилы.

Давно известные полиэфирные смолы интенсивно используются в коммерческих целях, но их низкие функциональные характеристики не позволяют им быть задействованными в ответственных композиционных материалах. Однако они прочно заняли свою нишу в области декоративной отделки (искусственный камень, элементы интерьера, обшивка водных транспортных средств и т.д.).

Фенольные смолы обладают хорошей теплостойкостью и исключительной огнестойкостью, а также они могут быть использованы в качестве прекурсора для уникальных углерод-углеродных композиционных материалов [2]. Однако низкая технологичность приводит к необходимости поисков новых альтернатив такому уникальному классу смол.

Эпоксидные смолы представляют собой важный класс полимеров, прежде всего из-за их универсальности. Большое разнообразие молекулярного дизайна и достаточно легкое протекание различных реакции химической сшивки позволяют получать трехмерные сетки, отличающиеся придают смолам комплекс желаемых свойств: исключительная адгезия к различным субстратам, достаточно высокая физико-механические характеристики, химическая стойкость, электрическая и коррозионная стойкость.

Учитывая все вышеперечисленные достоинства, не удивительно, что они так широко представлены на рынке не только в виде клеев и покрытий, но и в качестве матриц для композиционных материалов [3].

Сегодня эпоксидные смолы, армированные различными волокнами, обычно являются комплектующими в судостроении, производстве самолетов, автомобилей, медицинских протезов, спортивного оборудования и др.

Целесообразность применение эпоксидных смол в композиционных материалах определяется комплексом требований к матрицам. К основным из них относятся теплостойкость, ударопрочность, трещиностойкость, огнестойкость, химстойкость. Всех этих заданных характеристик позволяют добиться компаунды на основе эпоксидных смол. В сравнении с другими классами термореактивных полимеров по

совокупности физико, термомеханических и экономических показателей эпоксидные полимеры во многих областях техники безальтернативны [4].

Бензоксазины были впервые синтезированы в 1940 г. На рынке композиционных материалов существуют относительно недавно – с 2008 г.

Бензоксазиновая смола, как новый класс фенольных смол, обладает рядом характеристик, которые делают ее пригодной для использования в качестве матрицы композитов, таких как самополимеризуемость при нагревании, отсутствие выделения побочных продуктов при отверждении, низкая вязкость на стадии переработки, высокий модуль, практически нулевая усадка, низкое водопоглощение и высокая термостабильность при относительно высоком образовании полукокса, а также неплохие механические свойства [1].

С химической точки зрения бензоксазины представляют собой особый вид аминофенолформальдегидных смол. Наиболее типичная структурная формула представлена на рисунке 2. Особенность структуры позволяет бензоксазинам легко сшиваться как с эпоксидными, фенольными, бисмалеимидными смолами, так и вступать в реакцию гомополимеризации (рисунок 3). В результате получают густосшитые трехмерные матрицы типа фенолформальдегидной с практически нулевой усадкой [1].

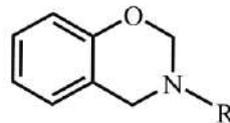


Рисунок 2 – Общая структурная формула бензоксазина

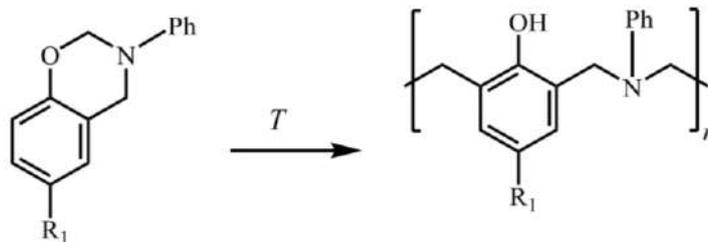


Рисунок 3 – Раскрытие оксазинового цикла

Таким образом получают фенольный тип полимерного связующего без реакции конденсации, из-за которой фенолформальдегидные смолы так сложны в переработке.

Механические свойства бензоксазинов в среднем могут быть выше эпоксидных (рисунок 4), однако из недостатков им свойственна низкая трещиностойкость и низкая прочность.

Бензоксазины и эпоксидные смолы находятся примерно в одном температурном окне эксплуатации, однако специфика бензоксазинов позволяет им быть использованными в областях с повышенными требованиями огнестойкости, т. е. во внутренних обшивках транспортных средств.

В настоящее время существуют только иностранные промышленно выпускаемые марки: Araldite FST компании Huntsman Advanced Materials, PB1000 компании Gurit и другие от Henkel Corporation и Shikoku Corporation.

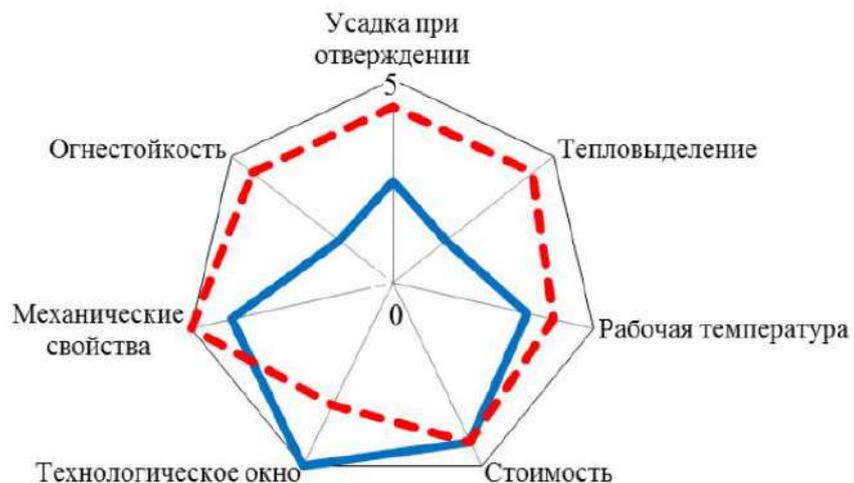


Рисунок 4 – Сравнительная диаграмма свойств эпоксидных (пунктирная) и бензоксазиновых связующих (сплошная)

Бисмалеимиды в общем случае являются продуктами взаимодействия диаминов и малеинового ангидрида со структурной формулой, представленной на рисунке 5.

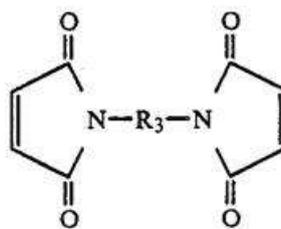


Рисунок 5 – Общая структурная формула БМИ

БМИ смолы привлекательны в качестве матриц для композиционных материалов, так как они позволяют получать легкие износостойкие детали, простые в механической обработке. Те же детали из эпоксидных смол имеют более низкую теплостойкость и долговечность [5,6].

Развитием бисмалеимидных смол на рынке движет не только их применение в областях, где температура эксплуатации превышает 200°C, но также постепенное увеличение доли композитов в качестве конструкционных материалов, где необходимы улучшенные показатели сжатия при средних температурах 80 - 120°C [7]. С точки зрения технологии БМИ являются наиболее привлекательными в отличие от полиимидов, например, в виду отсутствия выделяющихся летучих продуктов и воды в процессе отверждения.

Зарубежные марки БМИ представлены, например, такими как HexFlow® RTM 651 компании Hexion, CYCOM® 5250 RTM компании Cytac (Solvay Group). На отечественном рынке данные смолы представлены разработками ИТЕКМА группы компаний УНИХИМТЕК под марками SB.

Фталонитрилы представляют собой особый класс высокотемпературных полимеров с общей структурной формулой, представленной на рисунке 6.

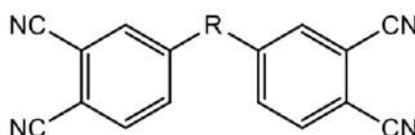


Рисунок 6 – Общая формула фталонитрилов

R обычно представлена цепью из ароматических колец. В результате отверждения нитрильные группы реагируют между собой с образованием

трехмерной сетки с ароматическими гетероциклами в узлах, что обуславливает исключительную термостойкость фталонитрилов [8,9].

В настоящее время производящиеся фталонитрильные связующие готовы обеспечивать максимальную кратковременную температуру эксплуатации без размягчения вплоть до 500°C.

Одним из типичных недостатков фталонитрильных связующих является узкое температурное окно переработки, например, плавление фталонитрильных связующих на основе бисфенола А начинается с 195°C, а реакция отверждения происходит при 250°C. Также недостаточные физико-механические свойства конечного полимера требуют модифицирования матрицы [10–12].

В России разработками занимается компания ИТЕКМА, существуют промышленно выпускаемые марки, например, ФНИ350.

## 1.2. Фосфазены

Фосфазены представляют собой очень обширный класс соединений (рисунок 7). Они могут иметь линейную, циклическую, звездообразную, колончатую структуры.

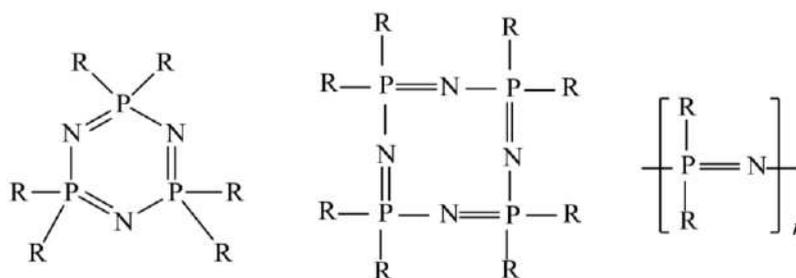


Рисунок 7 – Некоторые общие структурные формулы фосфазенов

R обычно галоген или органический радикал. n в низкомолекулярных производных от 3 до 24, а в высокомолекулярных свыше 1000.

Особый практический интерес представляют циклические фосфазены, в качестве радикалов у которых выступают различные реакционноспособные группы, позволяющие образовывать трехмерную сшитую структуру. На рисунке 8 представлена схема получения органофосфазенов по реакции нуклеофильного

замещения [13]. Среди них наиболее термически устойчивыми являются арилоксициклофосфазены и алкоксифосфазены.

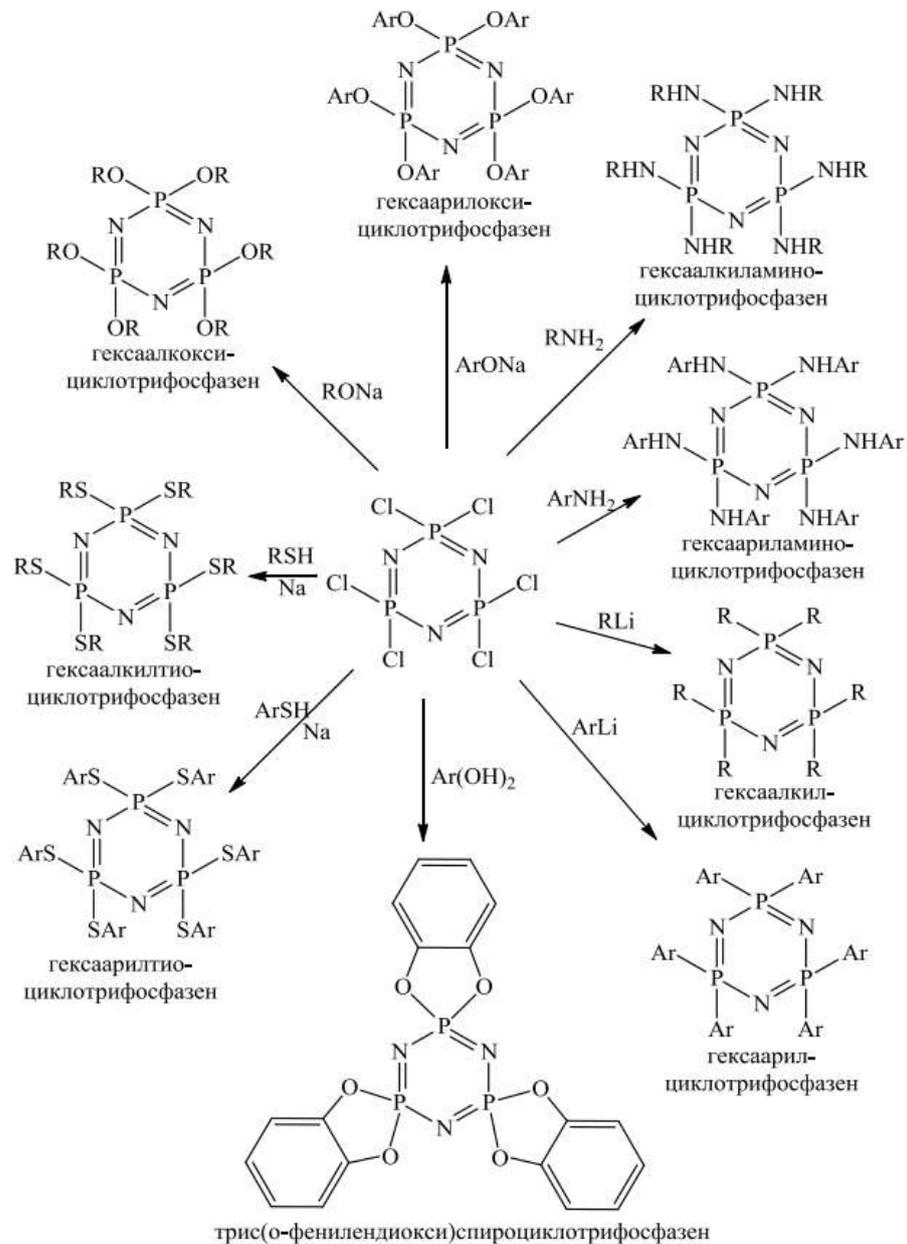


Рисунок 8 – Схема получения основных классов органофосфазенов [13]

Основной интересующей особенностью циклофосфазенов как основы или модификатора связующих являются их отличительные термические свойства, такие как огнестойкость и способность к самозатуханию. Поэтому большое количество работ посвящено разработке фосфоросодержащих антипиренов, характеризующихся синергическим действием фосфора и азота [14–22]. Коммерчески доступным фосфазенсодержащим антипиреном в настоящее время

является гексафеноксидтрифосфазен. В промышленном масштабе в России он производится, его выпускает, например, Otsuka Chemical.

Модифицированной версией гексафеноксидтрифосфазена является гексакис-(3-метилфениламино) циклотрифосфазен (рисунок 9) – антипирен, разработанный в РХТУ им. Д. И. Менделеева [23], отличительной особенностью которого является наличие вторичного атома азота, который способен катализировать отверждение бензоксазинов и отверждать эпоксидные смолы, встраиваясь в трехмерную сетку. Таким образом антипирен может являться и катализатором, и отвердителем, при этом не выделяется в отдельную фазу и позволяет получать композиции с категорией горючести V-0, что делает его уникальным соединением в своей области. В работе [23] 20% содержание антипирена позволило снизить температуру начала отверждения на 26°C с 222°C до 196°C по кривым ДСК. При этом категория горючести V-0 достигалась уже при 10% содержании модификатора. Однако гексазамещенное соединение плохо совместимо с бензоксазиновой матрицей, отмечалось остаточное небольшое количество нерастворенной добавки, обнаруживаемое на кривых ДСК в виде эндотермического пика плавления.

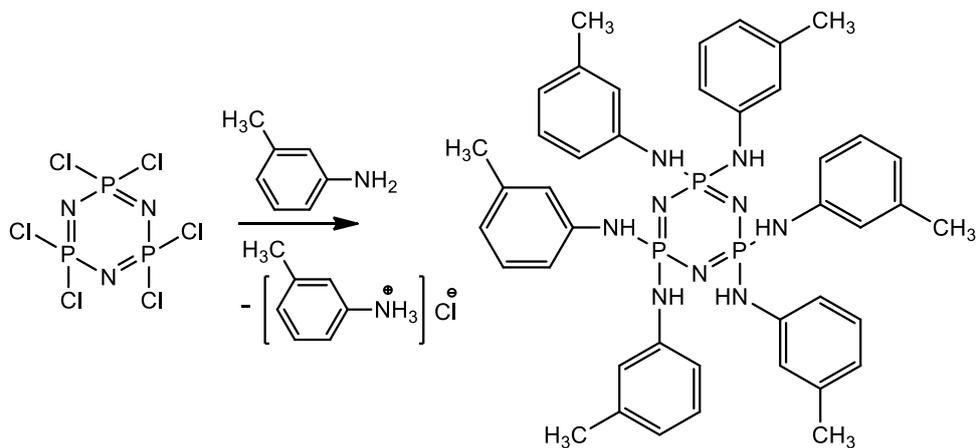


Рисунок 9 – Схема синтеза гексакис-(3-метилфениламино) циклотрифосфазена [23]

В недавних работах по синтезу термореактивных смол с пониженной горючестью Сиротиным И.С, Сарычевым И.А. и др. [24] был получен фосфазенсодержащий бензоксазин. Авторами отмечено значительное улучшение

огнестойкости с достижением категории V-0 по стандарту UL-94. Увеличение содержания фосфазена в системе приводит к росту термостойкости в инерте от 285°C (для немодифицированного бензоксазина на бисфеноле А) до 320°C с незначительным увеличением значений коксового остатка. Изменение структуры трехмерной сетки матрицы за счет расположения фосфазенового кольца в ее узлах привело к существенному повышению прочности при растяжении от 60 до 84МПа при содержании фосфазена 30%, однако температура стеклования при этом почти не изменилась, оставаясь на уровне 170°C. В работе показана перспективность применения фосфазенового бензоксазина как компонента связующих для композиционных негорючих материалов. Так же стоит отметить технологичность фосфазенового олигомера и отсутствие пористости при отверждении - характерной проблемы для бензоксазиновых мономеров. К значимым недостаткам данного соединения относится сложность проведения его синтеза, что значительно осложняет его возможное широкое применение.

Другим популярным способом введения фосфазенов в матрицу является разработка отверждающих агентов на основе фосфазенов [25–30]. Так в работе [25] исследовали отверждение эпоксидной смолы EP618 отвердителем на основе циклофосфазена, приведенного на рисунке 10. Безусловным преимуществом данного отвердителя является то, что он находится в жидком состоянии при комнатной температуре, что исключает проблему растворимости компонентов.

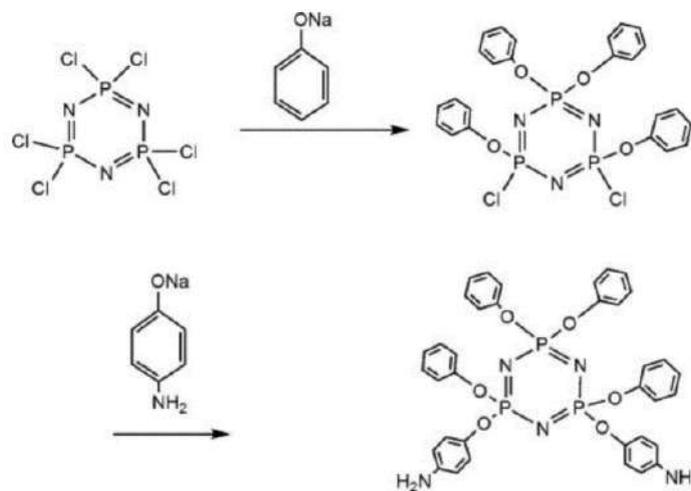


Рисунок 10 – Схема синтеза отвердителя на основе циклофосфазена [25]

Чистяков Е.М. и др. посветили много исследований фосфазенсодержащим соединениям [27,31,32]. Так в работе [27] раскрываются характеристики отверждения стандартной эпоксидной смолы DER-331 отверждающим агентом гексакис (4-ацетидамофенокси) циклотрифосфазен (рисунок 11). Соединение имеет температуру плавления 258°C, а растворение его в матрице начинается около 200°C. Категория негорючести достигается при 9% содержании отвердителя. К недостаткам данного предложенного отвердителя можно отнести высокие температуры совмещения и отверждения композиции, которые достигают 280°C и низкие прочностные характеристики.

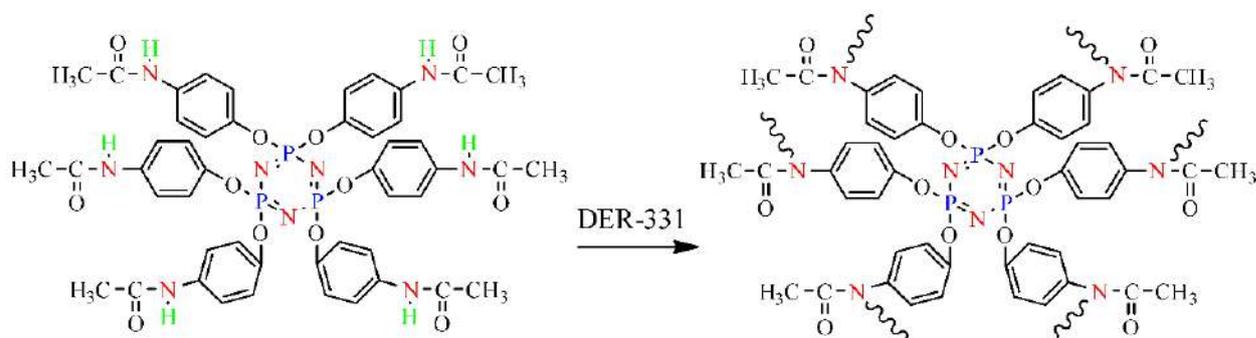


Рисунок 11 – Схема отверждения DER-331 гексакис (4-ацетидамофенокси) циклотрифосфазеном [27]

Таким образом, в виду химической универсальности фосфазенов потенциальная сфера их применения достаточно обширна. Область применения циклофосфазенов сильно отличается от линейных полифосфазенов.

Области применения материалов с использованием органофосфазенов включают: огнестойкостойкие полимеры, биополимеры, мембраны, инициаторы и катализаторы и другие.

### 1.2.1. Эпоксифосфазены

Перспективным способом решения проблемы горючести эпоксидных полимеров является использование матриц, в состав которых уже входят фосфазеновые циклы, на месте радикалов которых находятся

реакционноспособные группы (эпоксидные/гидроксильные), и за счет которых модификатор образует при отверждении ковалентную связь с матрицей.

Эпоксидные циклофосфазеновые смолы, концевые функциональные группы которых представлены глицидиловыми, представляют интерес для разработки композиционных матриц как с точки зрения повышения огнестойкости полимера без значительного присутствия галогенов, так и с точки зрения повышения теплостойкости за счет образования более жесткой трехмерной структуры из фосфазенового кольца и ароматики, входящей в состав соединения. Такой тип модификатора относится к структурным, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки без выделения в другую фазу.

Например, авторами работы [33] была синтезирована эпоксидная смола структурной формулы, представленной на рисунке 12. Показано, что увеличение содержания данной смолы в составе ДГЭБА до соотношения 1:1 приводит к увеличению температуры стеклования на 20°C. А композиция 1:1 отвержденная диаминодифенилметаном достигает категории негорючести V-0 по стандарту UL-94.

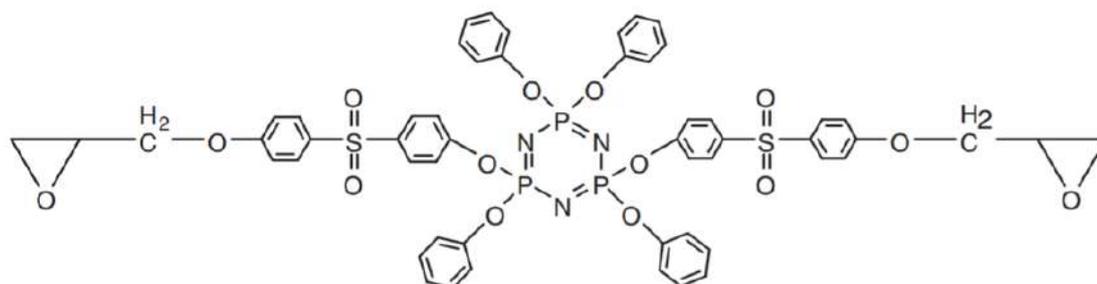


Рисунок 12 – Структурная формула фосфазенсодержащей эпоксидной смолы [33]

Киреевым В.В. и его рабочей группой разработаны и исследованы различные классы фосфазенов.

Сиротин И.С. в своих работах получил ряд эпоксициклофосфазенсодержащих олигомеров на основе бисфенола А, бисфенола Ф, резорцина [34,35]. С целью получения модификаторов с пониженной вязкостью

использовали резорцин и бифенол Ф. Структурные формулы получаемых эпоксифосфазеновых изомеров [35] на резорцине представлены на рисунке 13.

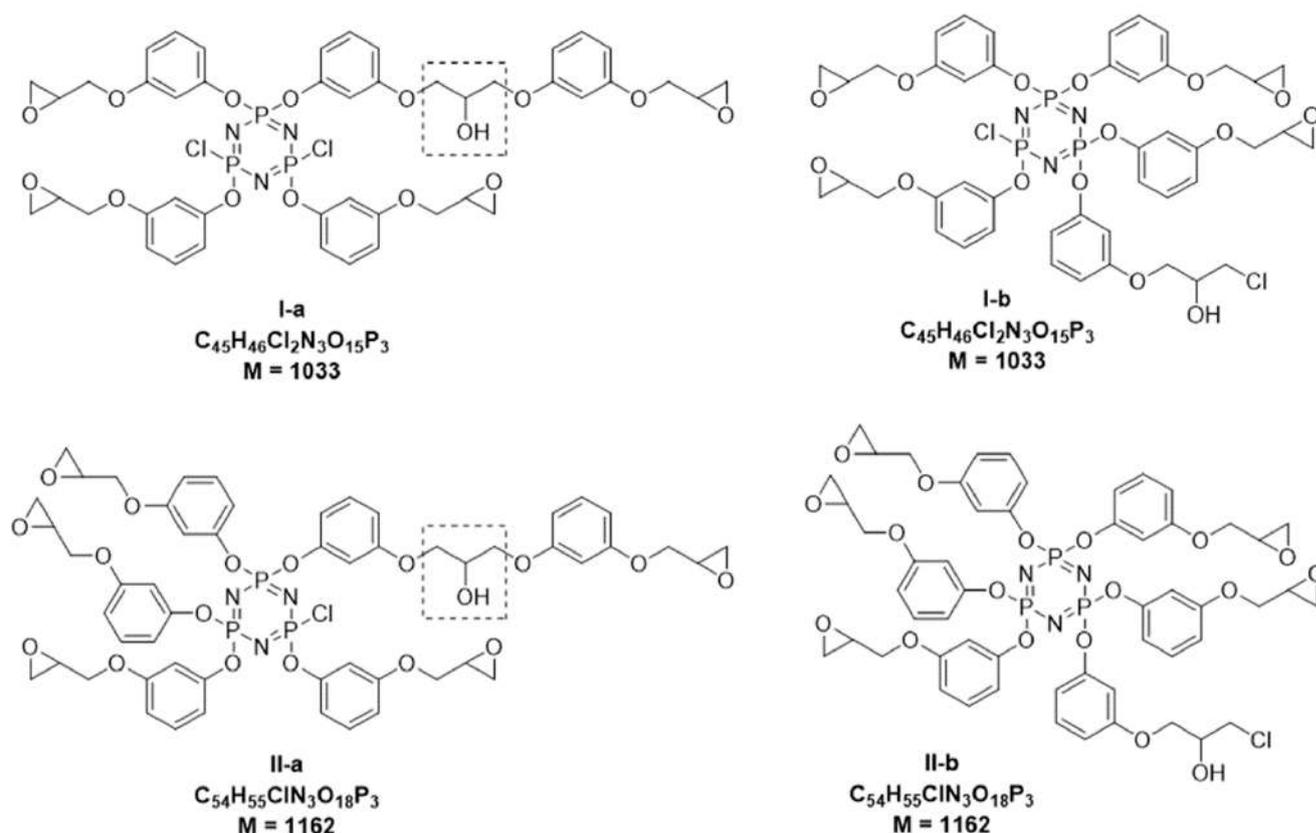


Рисунок 13 – Структурные изомеры эпоксифосфазенов с одинаковой молекулярной массой, найденные на MALDI-TOF спектрах [35]

Вязкость получаемых олигомеров сопоставима с вязкостью ДГЭБА, что представляет несомненное преимущество. Однако в соединениях может присутствовать небольшое количество хлора, что негативно влияет на возможность его популяризации из-за тенденций в настоящее время использовать безгалогеновые связующие.

Эпоксициклофосфазенсодержащие олигомеры на бисфеноле А можно получать различными методами [34,36,37].

Так в работе Терехова [38] исследовали влияние функциональных заместителей в эпоксисодержащем арилоксициклотрифосфазене (рисунок 14), синтезированном по методике [36], в композиции с отвердителем изо-МТГФА.

Хотя в работе композиции не достигают негорючей категории, очевидно увеличение огнестойкости в зависимости от содержания фосфазена. Коксовый

остаток также растет при добавлении эпокси фосфазена в систему вплоть до 26%. В исследовании отмечена разница между свойствами безгалогенового и хлорсодержащего эпокси фосфазена.

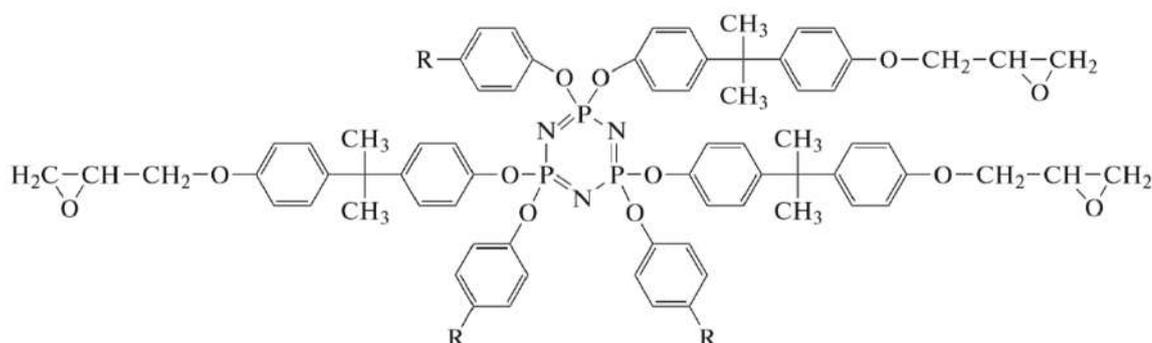


Рисунок 14 – Структурная формула эпоксисодержащего арилоксициклотрифосфазена, где R = H / Cl [38]

Наибольшей термостойкости и огнестойкости достигают системы, содержащие хлорзамещенный фосфазен, разница по коксовому остатку при содержании 75мч составляет 3% (23,4 и 25,9). Микрофотографии коксового остатка показали пористую структуру золы. Расчеты распределения пор по размерам для композиций с различным содержанием фосфазена показали, что чем больше размер пор, тем более огнестойкий материал получают на выходе. Образование шапки кокса с большими порами способствует лучшему термическому изолированию самого образца, что приводит к пониженной горючести материала.

В работе Симонова-Емельянова И.Д. [39] исследовали перспективность применения эпоксициклофосфазенов на основе бисфенола А, полученных по методике [37]. Исследуемые композиции отверждали ТЭТА (триэтилентетрамин) и изо-МТГФА (изометилтетрагидрофталиевый ангидрид). 30 и 40% содержание эпокси фосфазеновой фракции определяет высокую вязкость матрицы, так при 40°C вязкость систем составляла 130 и 220 Па·с соответственно. В работе показано, что присутствие эпокси фосфазена в композиции увеличивает температуру стеклования связующих, время жизни и термостабильность отвержденных композиций.

В недавней работе Киреева В.В. и Сиротина И.С. [34] олигомеры получали методом А, представленным на рисунке 15. Данные матрицы отличаются

повышенной вязкостью и при комнатной температуре находятся в твердом состоянии, поэтому получают их в смеси с ДГЭБА.

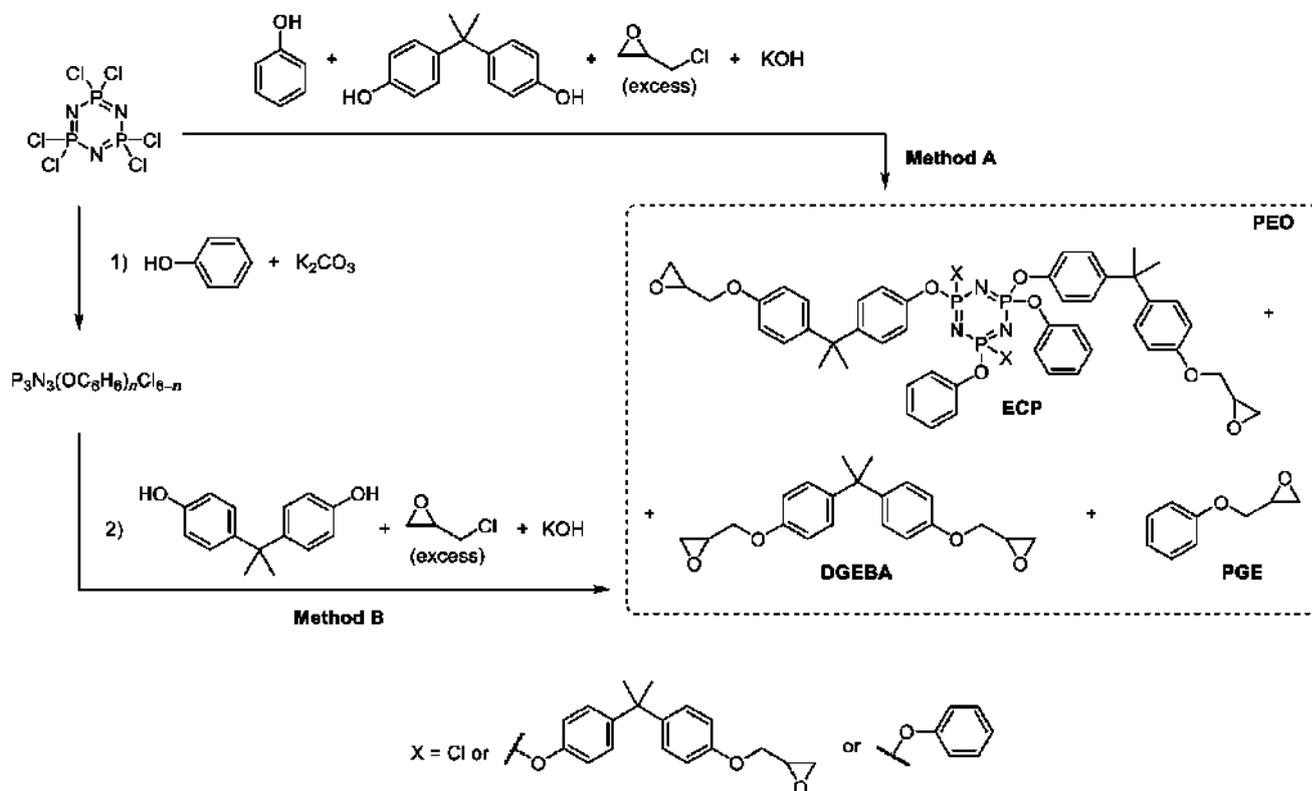


Рисунок 15 – Одностадийный синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров прямым взаимодействием [34]

Было показано, что в дополнение к пониженной горючести, модифицированные эпоксициклофосфазенами на бисфеноле А [34] эпоксиаминные матрицы могут характеризоваться некоторыми повышенными физико-механическими свойствами [39,40].

Так в работах [40–42] по изучению характеристик клеевых эпоксициклофосфазеновых систем, полученных по методике [34], на основе реагента холодного отверждения Л-20 (низкомолекулярная полиамидная смола, получаемая из димеризованных жирных кислот и полиэтиленполиамина) показано, что введение фосфазенового модификатора в матрицу приводит к увеличению вязкости исходной композиции, что сказывается на ее технологических характеристиках отверждения. Высокая вязкость не позволяет получать полностью сшитый полимер, в связи с чем зависимость физико- и термомеханических

характеристик имеет в основном экстремальную зависимость от количества фосфазена в системе. Максимальные значения некоторых физико-механических характеристик (прочность при растяжении, сдвиге, изгибе) были получены при 5% содержании модификатора. При этом характеристики улучшались значительно – на 30 -80%. Например, значение прочности при растяжении увеличилось на 80% по отношению к немодифицированной композиции. Теплостойкость клеевых связующих повышалась с увеличением содержания модификатора только до 5% концентрации, далее температура стеклования падала. В работе предложено, что причиной является неполное протекание реакции отверждения в связи со значительными стерическими затруднениями, возникающими при избыточном содержании фосфазена в композиции. Так температура стеклования немодифицированной системы составила 78°C, ЭД-20 + 5% ЭФ - 92°C, ЭД-20 + 20% ЭФ - 88°C.

Проведенный ряд исследований отверждения эпоксициклофосфазеновых матриц на основе бисфенола А позволили оценить их меньшую эффективность при холодном отверждении и наибольшую при горячем. Модифицированные эпоксифосфазенами матрицы представляются перспективной основой связующих с пониженной горючестью для ответственных деталей из полимерных композиционных материалов. На основе данного литературного обзора в настоящей работе было выбрано проведение исследований композиций с различным содержанием эпоксициклофосфазена на бисфеноле А, масштабируемые методы синтеза которого разработаны в РХТУ им. Д.И. Менделеева [43,44], с широко распространенным в промышленности отвердителем ДАДФС (4,4-диаминодифенилсульфон) с целью выявления влияния модификатора на комплекс свойств системы ДГЭБА + ДАДФС и, в конечном счете, выбора оптимальной композиции для применения ее в качестве основы или модификатора промышленных марок композиционных связующих.

### 1.3. Отверждение эпоксидных олигомеров

Эпоксидные смолы характеризуются наличием нескольких эпоксидных функциональных групп в полимерной цепи. Эпоксидная группа плоская, с трехчленным циклом, состоящим из одного атома кислорода и двух атомов углерода, из-за сильного внутреннего напряжения, похожего по своей природе на циклопропан, группа очень реактивна.

Хотя используемая в работе ДГЭБА (рисунок 16) и его производные смолы по-прежнему являются наиболее распространенными эпоксидными смолами, особенно в области покрытий, они имели ограниченное применение в области структурных композитов из-за их ограниченной прочности.

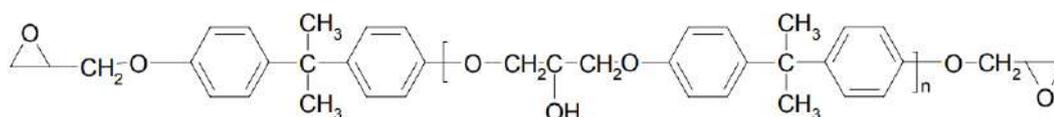


Рисунок 16 – Структурная формула ДГЭБА

Отверждение эпоксидных смол может проходить по двум основным типам реакции: катализируемая реакция гомополимеризации и полиприсоединение. Гомополимеризация – реакция между молекулами эпоксидного олигомера, проводимая с использованием кислотных или основных катализаторов. Реакция полиприсоединения включает нуклеофильную атаку на один из эпоксидных атомов углерода активным водородом при амине или ангидридом. Структурные формулы аминных отвердителей показаны на рисунке 17 [45].

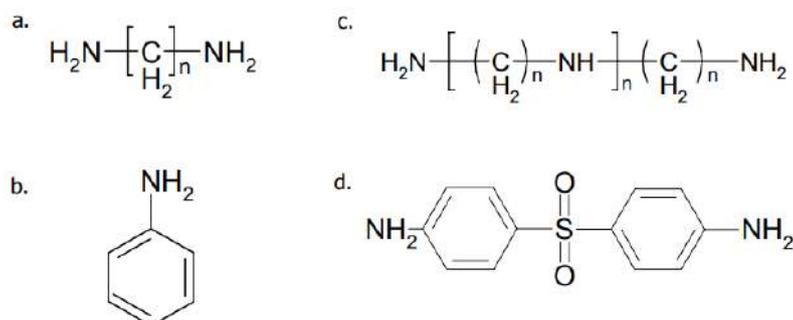


Рисунок 17 – Полиметилендиамин (a), полиамин (c), анилин (b), 4,4'-диаминодифенилсульфон (d) [45]

Очевидной и важной разницей этих двух разных методов отверждения является то, что при гомополимеризации сеть состоит только из сшитых эпоксидных мономеров, тогда как в реакции полиприсоединения сеть состоит из сополимера как эпоксидного, так и отверждающего агентов, как показано на рисунке 18. Поэтому в реакции полиприсоединения свойства трехмерной структурной сети являются функцией двух компонентов, что позволяет влиять на характеристики сетки посредством модификации любого из компонентов, входящего в структурную сетку.

Отверждение эпоксидных смол включает в себя две стадии: образование линейных молекул и пространственную сшивку, результатом которой является образование трехмерной сетки зацеплений. И хотя каждое явление в отдельности является сложным, и при этом оба они могут конкурировать друг с другом на определенном этапе, представляется возможным сделать некоторые обобщения и упрощения, позволяющие отнести те или иные стадии к известным кинетическим моделям.

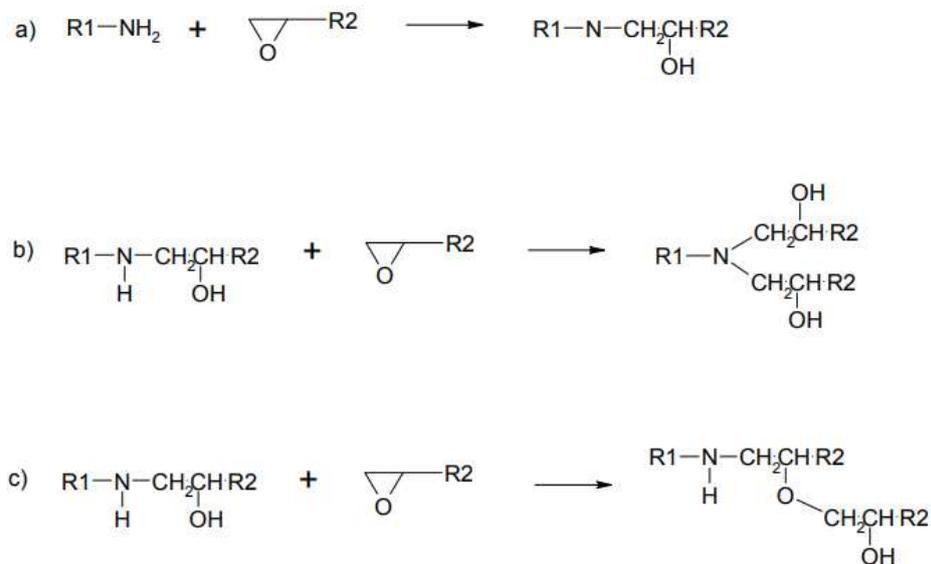


Рисунок 18 – Механизм отверждения эпоксидной смолы первичным амином. Нуклеофильная атака первичного амина (а), вторичного амина (b), гидроксильных групп (с)

На начальной стадии отверждения линейная сшивка является предпочтительной [46], поскольку в случае гомополимеризации концевые эпоксидные группы являются наиболее реакционноспособными, а в случае с аминами, реакции с первичным амином имеют более низкую энергию активации, чем с вторичным и, как следствие, протекают более легко.

В большинстве случаев полимеризация представляет собой реакцию присоединения и, следовательно, подчиняется кинетическим моделям реакции полиприсоединения. Молекулярная масса растущего полимер увеличивается, пока не достигнет своего максимума – полностью сшитой структуры так, что все мономеры, олигомеры и другие соединения связаны по крайней мере одной связью. Момент, когда образуется сплошная сетка зацеплений, называется точкой гелеобразования или «гелирования». До этого этапа полимер обладает высокой молекулярной массой, но небольшим количеством сшивок, и, таким образом, ведет себя похоже на термопласт с очень высокой молекулярной массой. После точки гелеобразования процесс поперечной сшивки становится все более доминирующим явлением из-за отсутствия свободных высоко реакционноспособных групп.

И хотя процесс поперечного сшивания отличается от линейной полимеризации, на скорость химической конверсии эпоксидных групп в большинстве эпоксидных систем это не влияет [47]. Сшивание приводит к образованию новых узлов сетки зацеплений, в результате чего уменьшается подвижность ее сегментов. Рост плотности сетки приводит к механической и термической стабилизации структур: увеличению модуля упругости, температуры стеклования и деструкции. При определенной высокой степени сшивки, возрастающий молекулярный вес структуры превышает молекулярный вес, который является термодинамически стабильным для резин, и материал превращается в стекло, процесс называется стеклованием (витрификацией).

В стеклообразном состоянии подвижность реагентов сильно ограничена, что снижает скорость реакции, и процесс становится диффузионно контролируемым. Однако продолжение реакции все еще возможно, только скорость становится

намного медленнее, так как процесс зависит от диффузии, чтобы подвести реакционные группы друг к другу. Когда реакция отверждения исчерпывает все доступные реакционноспособные группы, результирующая структура становится максимально жесткой и нерастворимой.

Таким образом, различный характер процесса отверждения на разных стадиях приводит к целесообразности использования различных методов контроля. Наиболее распространенные из них – это вискозиметрия, ДСК, ДМА, к более специфическим можно отнести ИК [48–50], методы диэлектрического [47,51] и ультразвукового контроля [52,53].

#### **1.4. Методы исследования процессов эпоксидного отверждения**

В последнее время при разработке новых полимерных материалов все чаще используются методы предсказательного моделирования [54], причем при моделировании свойств реактопластов немаловажную часть составляет построение модели трехмерной сетки, формирующейся на различных стадиях процесса отверждения [54,55]. Исследование кинетики процессов отверждения реактопластов в настоящее время приобретает все больший интерес с практической точки зрения помимо теоретической. Математическое описание модели реакции повсеместно используется при проектировании изготовления ответственных деталей. От точности проведенных экспериментов и полученной кинетической модели отверждения напрямую зависят характеристики проектируемой детали. Значительная часть механических свойств терморезистивных материалов определяется трехмерной сеткой, образующейся в процессе отверждения. Таким образом, изучение кинетики отверждения является следующим шагом для правильных прогнозов. Кинетические модели применяются, например, при разработке режима отверждения и расчетах на коробление.

##### **1.4.1. Кинетика отверждения**

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является наиболее распространенным методом контроля процесса отверждения [19], однако зачастую этот метод не позволяет исследовать изменения, происходящие на высоких

степенях превращения по причине стеклования систем. Теплота, выделяющаяся на завершающих этапах химической реакции отверждения, слишком мала для обнаружения стандартным методом ДСК, но изменения, происходящие в материале еще достаточно сильны, чтобы влиять на физико-механические свойства, которые можно легко измерить.

Методы кинетического исследования делятся на две большие группы: безмодельный и модельный подход. Главное преимущество безмодельного (изоконверсионного) подхода - независимость от любого приближения кинетической модели. Такой подход позволяет оценить кинетические параметры процесса во времени, в частности, зависимость эффективной энергии активации от степени конверсии играет важную роль в определении схемы реакции отверждения, обнаружения параллельных или последовательных реакций и смены механизма с кинетического на диффузионный контролируемый. Данные изоконверсионного анализа затем обычно используются в качестве начального приближения при построении точной кинетической модели [56]. Однако у такого подхода есть некоторые недостатки. Явное определение типа кинетического уравнения невозможно, и среди всех кинетических параметров однозначно определяются только энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Модельный подход позволяет анализировать сложные многоступенчатые реакции. Точный подбор кинетического уравнения методом нелинейной регрессии ведет к созданию достаточно точно модель процесса отверждения.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) является наиболее распространенным методом контроля процесса отверждения [48]. Он основан на измерении теплового потока, который пропорционален как общему тепловыделению, так и скорости реакции [57].

В связи с широким распространением данного метода существуют удобные в использовании программы для таких расчетов. Наиболее распространенная на сегодняшний день это ThermoKinetic фирмы Netzsch.

В основе калориметрии лежит измерение теплового потока, который пропорционален как тепловому эффекту, так и скорости процесса отверждения [57]:

$$\frac{dQ}{d\tau} = Q_{max} \cdot \frac{d\beta}{d\tau} = Q_{max} \cdot K(T) \cdot f(\beta) \quad (1)$$

где  $\beta$  - степень конверсии;  $\frac{dQ}{d\tau}$  - скорость теплового потока;  $\frac{d\beta}{d\tau}$  - скорость отверждения;  $K(T)$  - константа скорости;  $f(\beta)$  - кинетическая модель реакции.

Температурная зависимость константы скорости вводится заменой  $K(T)$  уравнением Аррениуса:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta) \quad (2)$$

где  $A$  - предэкспоненциальный множитель,  $E$  - энергия активации,  $R$  - газовая постоянная.

Сегодня исследователи могут использовать широкий спектр модельных и изоконверсионных методов, применимых для изотермических и неізотермических экспериментов. Среди множества изоконверсионных методов, применимых для неізотермических режимов [58–61], некоторые из них, например, метод Фридмана [59] и метод Вязовкина [57] применимы к процессу изотермического отверждения.

В калориметрическом методе исследования степень конверсии высчитывается по уравнению:

$$\beta_{cal}(t) = \frac{Q(t)}{Q_{max}} \quad (3)$$

В динамическом механическом методе анализа или в методе осцилляционной вискозиметрии степень конверсии находится через модуль упругости по уравнению:

$$\beta_{DMA} = \frac{G(t) - G_0}{G_\infty - G_0} \quad (4)$$

Где  $G(t)$  – текущее значение модуля упругости при заданной частоте,  $G_0$  и  $G_\infty$  - начальное и конечное значения модуля упругости.

Для динамической и осцилляционной зависимости степени конверсии от времени характерны те же кинетические уравнения, как для калориметрического метода.

Большое количество исследований показало, что при отверждении эпоксидных олигомеров  $f(\beta)$  обычно имеет вид  $(1 - \beta)^n$ , где  $n$  - порядок реакции, или  $\beta^m (1 - \beta)^n$  в случае автокаталитической реакции [62,63]. Для реакции автокаталитической полимеризации с целью прогнозирования степени конверсии от температуры и времени Kamal и Sourour [64,65] разработали математическую модель:

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2\beta^m)(1 - \beta)^n \quad (5)$$

Это кинетическое уравнение, широко используется в литературе по автокаталитическим отверждениям эпоксидным системам.

В некоторых случаях помимо широко известных уравнений  $n$ -ого порядка и соответствующих автокаталитических уравнений применяют комбинированные уравнения. Так например, в случае неполного отверждения, когда реакция ингибируется или лимитируется диффузионными ограничениями, используют уравнение, учитывающее эффект автоторможения [66]:

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

где  $\xi$  - коэффициент автоторможения равный  $1/\beta_{\max}$ .

В случае если степень конверсии достигает 1,  $\xi$  тоже становится равной 1. Таким образом уравнение 6 становится уравнением второго порядка.

При застекловывании композиции в процессе отверждения, скорость отверждения становится контролируемой диффузией, в связи с этим дополнительно вводят константу скорости диффузии  $k_d$ . Химическая константа и константа скорости диффузии могут быть объединены в общую константу скорости  $k_0$  с помощью уравнения Рабиновича [67]:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_a} \quad (7)$$

Отношение между степенью отверждения и температурой стеклования системы может быть описано, например, широко известным уравнением Ди Бенедетто [68,69]:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left[ \frac{E_x - F_x}{E_m - F_m} \right] \beta}{1 - \left( 1 - \frac{F_x}{F_m} \right) \beta} \quad (8)$$

где  $T_{g0}$  – температура стеклования несшитого связующего,  $E_x/E_m$  – отношение энергии решетки сшитого связующего к несшитому,  $F_x/F_m$  – отношение сегментальной подвижности сшитого связующего к несшитому.

Таким образом используя изоконверсионный анализ для определения характера протекания реакции и кинетические модели, учитывающие автоускорение, автоторможение или диффузионный контроль на завершающих стадиях возможно получить точную математическую модель отверждения связующего.

На сегодняшний день в литературе существует множество исследований эпоксидного отверждения методом ДСК [62,70–72]. Эпоксидное отверждение часто хорошо описывается кинетическим уравнением 2-ого порядка [73]. Так в своей работе Сопотов показал, что основной участок отверждения можно промоделировать уравнением 2-го порядка (рисунок 19), а на конечных стадиях механизм сменяется с кинетического на диффузионный, описываемый уравнением 6.

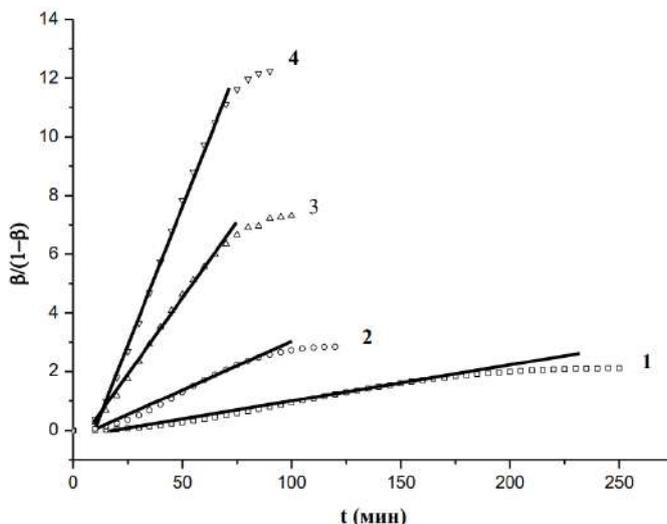


Рисунок 19 – Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка для системы ЭД-20 с ДАДФС при 132 °С (1), 152 °С (2), 172 °С (3), 180 °С (4) [73]

Однако в работе Шустова [74] показано, что процесс отверждения удовлетворительно описывался уравнением 1-ого порядка с автоускорением (рисунок 20).

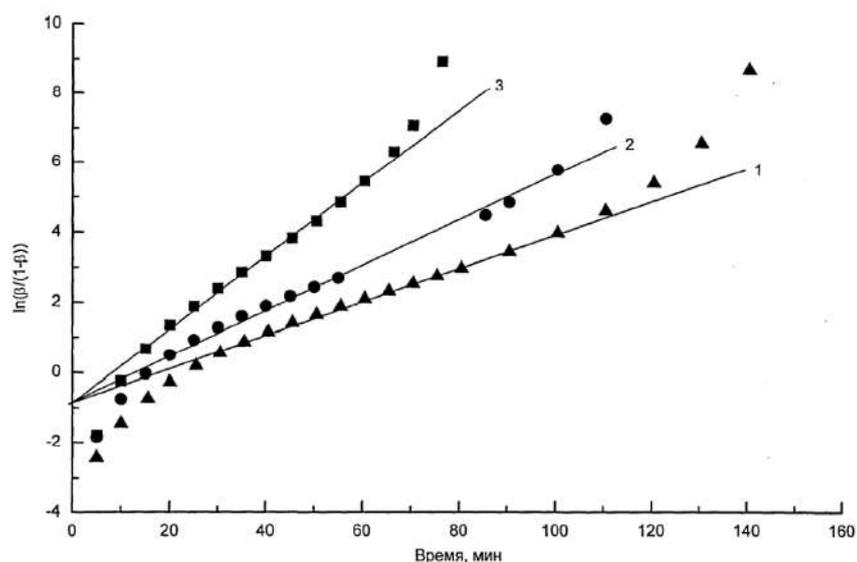


Рисунок 20 – Кинетика отверждения композиции ЭД-20 с ДАДФС, описанная уравнением первого порядка с автоускорением. Температура отверждения: 1 - 160°C, 2 - 170 °C, 3 - 180° [74]

При этом большинство работ сходятся в том, что процесс отверждения на завершающем этапе при высоких степенях конверсии носит диффузионный характер. На рисунке 21 показано, с каких времен диффузионная составляющая константы начинает влиять на процесс отверждения.

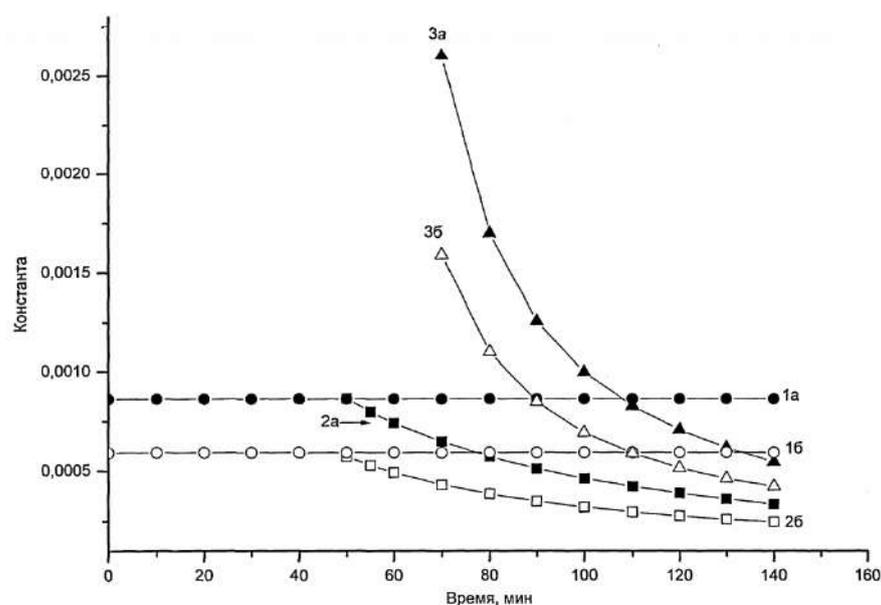


Рисунок 21 – Изменение констант 1 –  $K_a$ , 2 –  $K_0$ , 3 –  $K_d$  в процессе отверждения для композиции ЭД-20+ДАДФС (а), ЭД-20+ДАДФС+10%ПСФ (б). Температура отверждения 180°C [74]

Таким образом, многие работы говорят о сложном механизме отверждения эпоксидных связующих, обусловленных влиянием диффузионной составляющей константы скорости реакции. Данный факт требует от исследователей более широкого изучения процесса отверждения с использованием методов динамического механического анализа, диэлектрического анализа, построений взаимосвязи температуры стеклования от степени превращения. Только при комплексном построении модели отверждения возможно добиться прецизионности предсказательного моделирования, что так необходимо на практике для достижения заданных свойств материала.

#### 1.4.2. Реокинетика отверждения

Процесс отверждения, характеризующийся нарастанием вязкости, может быть описан экспоненциальным уравнением зависимости вязкости от времени и константы нарастания вязкости:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{k_\eta \cdot t} \quad (9)$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость, которая слабо зависит от температуры, в то время как  $k_\eta$  – константа вязкости – имеет сильную температурную зависимость.

Это уравнение хорошо описывает процесс, по крайней мере, до времени гелеобразования. Для технологических целей можно определить «окно переработки» как период, пока вязкость не достигнет некоторого выбранного значения, например,  $10^3$  Па·с. Однако теоретически времени гелеобразованию соответствует момент, когда система теряет текучесть.

Метод, который был использован [75,76] для оценки времени гелеобразования, состоит в построение обратной вязкости в зависимости от времени и экстраполяции ее до определенного значения  $t$ , при котором эта величина равна нулю.

Корреляция между реологической константой  $k_\eta$  и временем гелеобразования  $t^*$  описывается уравнением:

$$k_\eta \cdot t^* = C \quad (10)$$

Теория Скейлинга также описывает зависимость вязкости от времени отверждения непосредственно до момента гелеобразования:

$$\eta/\eta_0 = (1 - t/t^*)^b \quad (11)$$

В случае, если процессу присуще микрогелеобразование, то есть процесс носит гетерогенный характер, данную особенность можно определить по отклонению степени  $b$  от теоретически установленного универсального значения 0,7. Чаще всего значение  $b$  носит температурную зависимость, как было установлено в работах [42,77,78].

Известно, что природа увеличения вязкости в процессе отверждения эпоксидных смол сложная. Увеличение вязкости определяется изменением молекулярной массы и структуры молекул отверждаемого олигомера. Считается, что при построении зависимости вязкости от времени в логарифмических координатах полученные кривые можно разделить на два или три линейных участка, каждый из которых подчиняется степенному закону согласно уравнению Малкина – Куличихина [79]:

$$\eta = (f \cdot k \cdot \tau)^n \quad (12)$$

где  $f$  - функциональность олигомера;  $k$  - константа скорости увеличения вязкости ( $\text{мин}^{-1}$ );  $\tau$  - время ( $\text{мин}$ );  $n$  - постоянная величина.

Более того, каждая из линеаризованных областей соответствует определенным структурным превращениям в отверждающейся системе: при  $n = 1$ , происходит увеличение молекулярной массы олигомера, то есть рост линейной цепи; при  $1 < n < 3,5$ , происходит образование флуктуационной сетки зацеплений при достижении критической массы молекул; при  $3,5 < n < 4,5$  начинается процесс трехмерного сшивания до тех пор, пока система не загелирует.

В работе [80] показано, что процесс нарастания вязкости при отверждении олигомеров связан с увеличением молекулярной массы и может быть описан следующей зависимостью:

$$\eta_0(M) \begin{cases} aM_c^\alpha (M < M_c) \\ bM_c^\beta (M \geq M_c) \\ cM_c^\gamma \text{ для разветвленных полимеров} \end{cases} \quad (13)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  - индивидуальные константы гомологического ряда полимера ( $\alpha \approx 1$ ;  $\beta \approx 3.4-3.5$ ;  $\gamma \approx 4.5$ ),  $M_c$  - критическая молекулярная масса, при которой изменяется характер течения системы.

Понимание процессов, происходящих при нарастании вязкости, является ключевым моментом при формировании изделий, данные процессы определяют технологию переработки, технологическое окно и многие другие параметры производства.

Так в работе Онучина [42] было показано, что эпокси фосфазен (ЭЦФ) меняет характер структурообразования. Авторы в своей работе исследовали процесс отверждения эпокси фосфазеновой матрицы с отечественным низкотемпературным отвердителем на основе полиамидов. Добавление эпокси фосфазенового компонента проводило к ускорению процесса нарастания вязкости (рисунок 22).

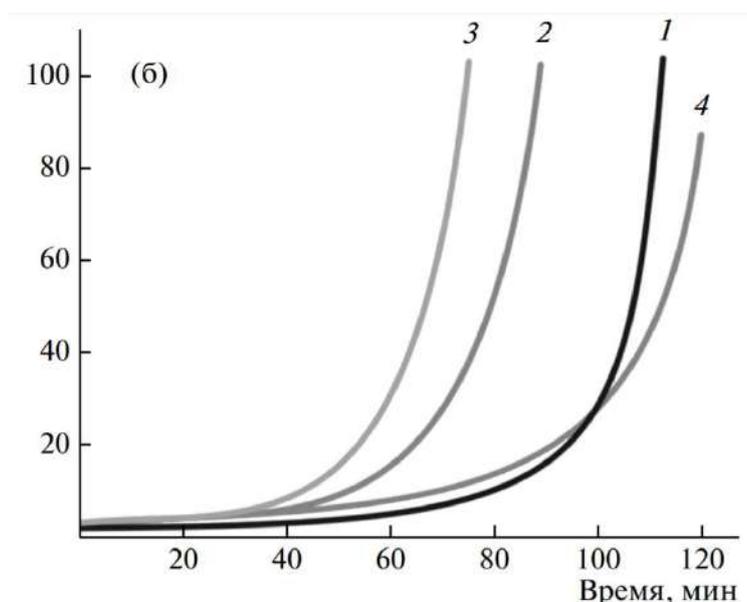


Рисунок 22. Зависимость вязкости от времени отверждения для системы ЭД-20 (1), ЭД-20 + 10% ЭЦФ (2), ЭД-20 + 20% ЭЦФ (3) и ЭД-20 + 10% ВН (4);  $T = 60^{\circ}\text{C}$  [42]

В координатах уравнения Малкина-Куличихина (12) введение эпокси фосфазена, т. е. увеличение функциональности отверждаемой системы, приводило к быстрому нарастанию вязкости, в следствие чего время первой стадии линейного роста молекул сильно уменьшалось, и система гелировалась. В работе был

предложен механизм структурирования через стадию микрогелеобразования, что косвенно подтверждалось через анализ кривых в скейлинговых координатах, а также тем фактом, что эпоксифосфазен, состоящий из смеси циклических гомологов олиго-(4-глицидил-2-метоксифеноксид)циклофосфазена отвечал требуемому условию микрогелеобразования – циклизации.

Таким образом, в процессе отверждения появление микрогеля, являвшегося результатом сшивания макромолекул олигомера в трехмерные структуры, которые были распределены в объеме отверждающейся матрицы, привело к тому, что система стала двухфазовой. В качестве дисперсной среды выступала несшитая в трехмерную структуру часть низкомолекулярной реакционной олигомерной смеси, а в качестве дисперсной фазы выступала фаза микрогеля. Данный факт приводил к тому, что даже не смотря на наличие трехмерно сшитых участков, система обладала текучестью, которая пропадала только по достижению точки гелеобразования – формированию трехмерно сшитой структуры по всему реакционному объему.

Структурная теория гелеобразования, применимая в работе выше, в своей основе базируется на двух факторах, влияющих на становление сетки. Первое – степень межмолекулярного взаимодействия, а второе – природа среды. Липатова в своих работах приводит объяснение гетерогенному характеру структурирования [81]. Определенные межмолекулярные взаимодействия могут приводить к образованию областей локальной упорядоченности, что в свою очередь приводит к термодинамической несовместимости системы из-за протекающих процессов разделения фаз.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

Исследования влияния эпоксифосфазена на свойства связующего проводили на эпоксидной смоле DER-331 производитель DOW Chemical Company, Германия. Диглицидиловый эфир бисфенола А (рисунок 23) – прозрачная жидкость от бесцветного до светло желтого окраса.

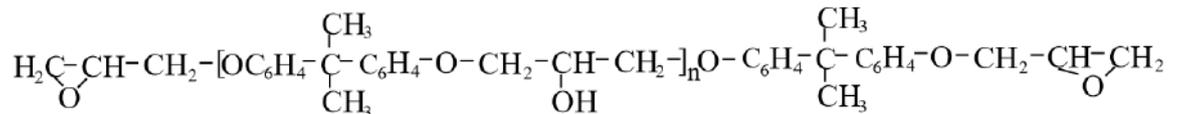


Рисунок 23 – Структурная формула DER-331

Таблица 1 – Основные свойства эпоксидного олигомера DER-331

Эпоксидный эквивалент	182 – 192
Содержание эпоксидных групп, %	22,4 – 23,6
Динамическая вязкость при 25 °С, Па*с	11 – 14
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,16

В качестве отвердителя использовался 4'4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС), который представляет собой кристаллическое вещество, хорошо растворимо в спиртах, ацетоне, разбавленных кислотах, плохо растворимо в воде (рисунок 24). 4'4'-диаминодифенилсульфон марки Aradur 9664-1 (“Huntsman”, Испания) – мелкодисперсный порошок с размером частиц менее 64 мкм и  $T_{пл} = 175^\circ\text{C}$ . Выбор отвердителя ДАДФС обусловлен одной из основных целей работы – повышением теплостойкости. Значения температуры стеклования эпоксидно-диановых смол, отвержденных ДАДФС, составляют, как правило, не менее 170–180°C.

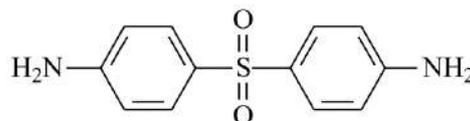


Рисунок 24 – Структурная формула ДАДФС

Модификатор эпокси фосфазен (ЭФ) марки PNA-1 фирмы Polyofit (производство РХТУ им. Д.И. Менделеева) представляет собой равновесовую смесь органического и фосфазенового диановых эпоксидов (рисунок 25), полученную по методике, описанной в работе [34].

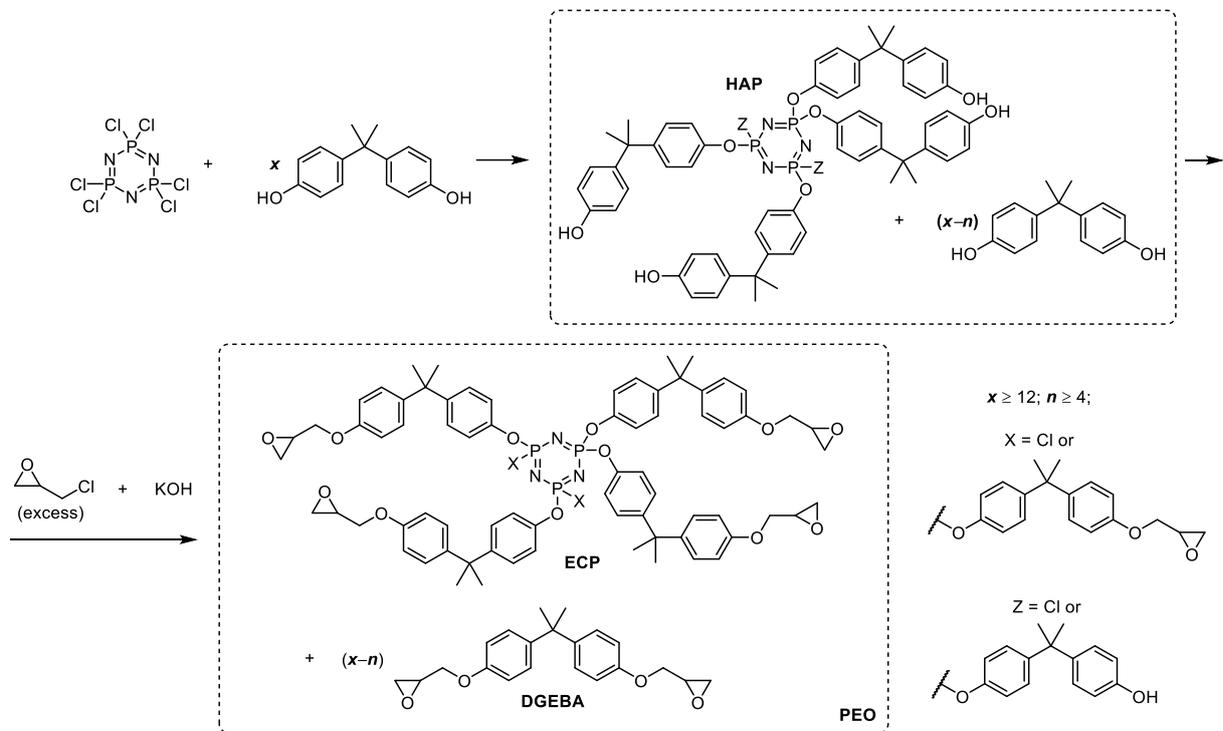


Рисунок 25 – Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров взаимодействием эпихлоргидрина с гидроксиарилоксициклотрифосфазенами, продуктами конденсации гексахлорциклотрифосфазена и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан [37]. Гидроксиарилоксициклотрифосфазены (HAP), эпоксициклофосфазен (ECP) ЭФФ, диглицидиловый эфир бисфенола А (DGEBA), фосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры (PEO) ЭФ [34]

Синтезированный олигомер с 50% содержанием эпокси фосфазеновой фракции (ЭФФ) представляет собой высоковязкую жидкость с динамической вязкостью 100 – 200 Па·с при 40°C [82], среднее значение  $M_w$  смеси 850 г/моль,  $M_w$  эпокси фосфазенового компонента 1000-1800 г/моль, содержание эпоксидных групп в смеси 17 – 19 %, хлора 1,5 – 2,5 %, фосфора 3,3 %.

### 2.1.1. Приготовление композиций

Состав изучаемых в работе композиций представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав композиций

Система №	Смесь ЭФ + DER-331		ДАДФС, м.ч. на 100 м.ч. (ЭФ+ DER-331)	Коеф. пропорциональности (ЭФ+ DER-331):
	ЭФФ, масс. % от смеси (ЭФ+ DER-331)	ДГЭБА, масс. % от смеси (ЭФ+ DER-331)		
1	0	100	30	1,04
2	10	90	30	1,06
3	20	80	30	1,08
4	30	70	30	1,10
5	50	50	28	1,10

Расчетное количество DER-331 и эпоксифосфазеновой смолы смешивали на мешалке при 80°C в течение 10 мин до получения однородной смеси. Рассчитанное количество ДАДФС добавляли к матрице и перемешивали 20 мин при 125°C до полного растворения. В техническом паспорте ДАДФС рекомендуется растворять отвердитель в эпоксидной матрице при 130°C, однако системы могут достичь гомогенного состояния даже при 125°C. Мы использовали температуру 125°C, чтобы избежать преждевременного начала реакции. Последующая дегазация системы проводилась при 125°C в течение 15 мин при остаточном давлении 1,0 кПа. Было обнаружено, что давления ниже 1,0 кПа при 125°C достаточно для полной дегазации композиций. Мы использовали давление  $\leq 1,0$  кПа для более быстрого завершения стадии дегазации. По окончании процесса дегазации полученные композиции использовали в том виде, в котором они были получены, для дальнейшего изучения отверждения и заливки форм для физико-механических испытаний.

### 2.1.2. Получение однонаправленных композитов

Однонаправленные композиты получали методом намотки. Образцы изготавливали на оснастке, состоящей из основных и вспомогательных дисков, представленных на рисунке 26.



Рисунок 26 – Оправки для намотки однонаправленных композиционных материалов: 1 – основные кольца, 2 – промежуточные кольца, 3 – вал с гайкой

Чередованием основных дисков меньшего диаметра и больших по толщине и вспомогательных дисков больших по диаметру, но меньших по толщине получали оснастку, на которую перед использованием наносили слой антиадгезива. Основной диск имел толщину 10 мм, необходимую для формирования образцов на трещиностойкость

Время намотки рассчитывали исходя из параметров формования. Время, затрачиваемое на процесс намотки определяли по формуле:

$$t_H = \frac{n}{N_{BP}} \quad (14)$$

где  $N_{BP}$  – скорость вращения оправки,  $n$  – число оборотов оправки.

Число оборотов оправки находили по уравнению:

$$n = \frac{S_{Ж}}{\delta_{Ж}} \quad (15)$$

где  $\delta_{ж}$  - площадь поперечного сечения,  $S_{ж}$  - площадь поперечного сечения непропитанного жгута.

Площадь поперечного сечения рассчитывали исходя из следующего соотношения:

$$\delta_{ж} = \frac{T}{\gamma_{вол}} \quad (16)$$

где  $T$  - линейная плотность жгута,  $\gamma$  - плотность волокна.

Сама площадь поперечного сечения непропитанного жгута:

$$S_{ж} = \varphi S_{обр} \quad (17)$$

где  $\varphi$  - объемное содержание волокна в композите, а  $S_{обр}$  - площадь поперечного сечения кольца, которая находится как:

$$S_{обр} = bh \quad (18)$$

где  $h$  - толщина требуемого образца,  $b$  - ширина требуемого образца.

Намотку проводили по технологической схеме, разработанной в ИФХ РАН, которая схематически изображена на рисунке 27. Данная методика подходит для изготовления композитов на основе связующего с низкой вязкостью. В данной установке контролировалась скорость намотки, натяжение намотки, количество связующего.

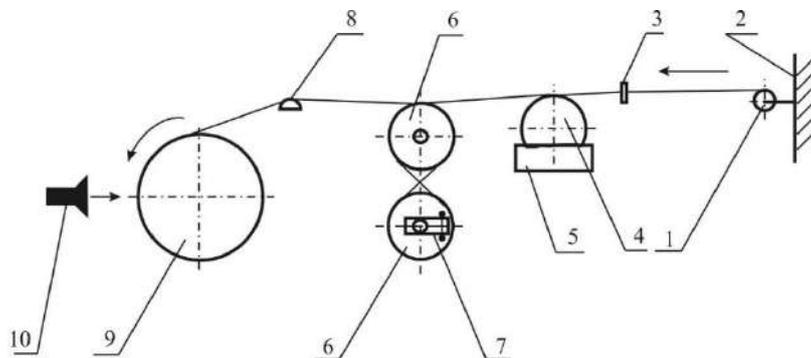


Рисунок 27 – Схема намотки, разработанная в ИФХ РАН для связующих с низкой вязкостью

После проведения процедуры намотки, оправку снимали с вала, не разбирая колец и помещали для отверждения в термошкаф на заданную температурную программу: 180°C – 8 часов, охлаждение проводили самопроизвольное в выключенном шкафу.

Оснастку разбирали и нарезали образцы для испытания на трещиностойкость размерами 110 – 115 мм длиной, 10мм шириной и 2 мм толщиной, радиус кривизны каждого образца составлял 75мм. Задавали трещину длиной около 10мм на стадии намотки путем прокладывания тефлоновой пленки между слоями пропитанного жгута. Н концах образцов делали пропилены для закрепления образцов в петлях из стальной проволоки, посредством которых задавалась внешняя нагрузка.

## **2.2. Методы исследования**

### **2.2.1. Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК)**

Измерения кинетики отверждения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch по ГОСТ Р 57687-2017. Температуру стеклования определяли по ГОСТ Р 55135-2012. Скорость нагрева в сканирующем режиме для определения температуры стеклования составляла 10°C/мин. Все испытания проводили в атмосфере азота повышенной чистоты 99,95% со скоростью потока 50 мл/мин. Масса образцов составляла 5-10 мг.

Прибор откалиброван по температуре, энтальпии по стандартным металлам галлия, индия, олова, висмута и цинка.

Анализ параметров и характеристических точек проводили в программном обеспечении термического анализа Proteus Thermal Analysis version 5.2.1. (Netzsch, Selb, Germany).

## 2.2.2. Реологические исследования

### 2.2.2.1. Ротационная вискозиметрия

До гелеобразования процесс отверждения был изучен методом ротационной вискозиметрии на реометре «Реотест 2.1» с рабочим узлом конус-плоскость диаметром 25мм по ГОСТ 25276-82.

Испытания проводили с уменьшением скорости сдвига, в связи с увеличением вязкости системы. Измеряли напряжение сдвига  $\tau$ .

$$\tau = \alpha c \quad (19)$$

где  $\tau$  - напряжение сдвига ( $10^{-1}$  Па),  $\alpha$  - деление шкалы на приборе,  $c$  – постоянная конуса ( $10^{-1}$  Па/деление шкалы), зависящая от геометрических размеров измерительного конуса и упругости пружины динамометра.

Зная напряжение и скорость сдвига рассчитывали значение вязкости (мПа\*с):

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (20)$$

где  $D$  – скорость сдвига ( $c^{-1}$ ) клинообразной щели.

Скорость уменьшали по мере отверждения системы от 2,25 об/сек до 0,0047 об/сек по правилам эксплуатации прибора.

### 2.2.2.2. Осцилляционная вискозиметрия

Измерения проводили на реометре MCR 302 Rheometer (Anton Paar GmbH, Австрия) с ячейкой “плоскость-плоскость” в осцилляционном режиме по ГОСТ 57950-2017. Зазор между плоскостями составлял 0,5 мм, амплитуда колебаний 1 или 10%, частота 1 Гц.

Деформация изменялась по гармоническому закону:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (21)$$

где  $\gamma_0$  – амплитуда гармонических колебаний;  $\omega$  – частота гармонических колебаний, рад/с.

Непосредственно измеряли действительную ( $G'$ ) и мнимую ( $G''$ ) компоненты комплексного модуля упругости  $G^* = G' + iG''$ .

$G'$  и  $G''$  связаны с напряжениями, изменяющимися в фазе и в противофазе с деформацией, и характеризуют энергию, запасаемую в цикле колебания (модуль накопления) и диссипацию механической работы в тепло (модуль потерь).

Комплексная динамическая вязкость  $\eta^*$  вычислялась по формуле:

$$\eta^* = \frac{G'}{\omega} - i \frac{G''}{\omega} = \eta' - i\eta'' \quad (22)$$

где  $\eta'$  и  $\eta''$  – действительная и мнимая компоненты комплексной динамической вязкости.

Измерения проводили до максимальных вязкостей, допустимых прибором ( $10^9$  мПа·с).

### 2.2.3. Динамический механический анализ (ДМА)

Температуру стеклования определяли на приборе TA DMA Q800 в соответствии с ГОСТ Р 56753-2015. Испытания проводили на образцах на растяжение и трехточечный изгиб. Размеры образцов соответствовали установленному типу зажимов. Из отвержденной пластины вырезали образцы на растяжение размером 20x3x0,5 мм. Образцы на изгиб изготавливали размером 50x5x2мм. Разница толщины образцов по длине составляла не более 2%. Перед испытанием измеряли толщину, ширину и длину образца с погрешностью измерения не более 0,025 мм. Измерения проводили в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 °С/мин в температурном диапазоне 50 - 250°С, частота – 1 Гц. Прибор откалиброван по температуре в соответствии с требованиями поверки. Характеристические температурные точки стеклования ( $T_g$ ), пиков модуля потерь ( $T_{loss}$ ) и тангенса угла механических потерь ( $T_{tg}$ ) графически получены на линейных температурных зависимостях данных величин с помощью программного обеспечения TA Universal Analysis.

$\beta$ -переходы определяли на ДМА методом трехточечного изгиба со скоростью нагрева 5 °С/мин от – 100°С с частотой 1 Гц .

#### **2.2.4. Термогравиметрический анализ (ТГА)**

Исследования проводили на приборе STA Jupiter 449 фирмы Netzsch по ГОСТ Р 56721-2015 (ИСО 11358-1:2014). Съёмки проводили в корундовом тигле без крышки со скоростью нагрева 5°С/мин от 50 до 800°С в среде воздуха со скоростью потока 70 мл/мин. Масса образцов составляла 15-20мг.

Прибор откалиброван по температуре по стандартным металлам галлия, индия, олова, висмута и цинка. Анализ полученных кривых проводили в программном обеспечении термического анализа Proteus.

#### **2.2.5. Термомеханический анализ (ТМА)**

Термомеханический анализ применяли для определения температуры стеклования. Испытания проводили на консистометре Хепплера, который отличается от обычного ТМА анализа импульсной нагрузкой, позволяющей разделять упругую и пластическую составляющую деформаций.

Для испытаний использовали образцы цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 10 мм. с плоско параллельными торцами. Испытания проводили при скорости нагрева 1 – 2 °С/мин. Записывали нулевую точку, прикладывали заданную нагрузку в течение 10 сек, после чего записывали значения деформации. Такие измерения деформации повторяли каждые 2 – 5 °С.

#### **2.2.6. Физико-механические характеристики связующего**

##### **2.2.6.1. Растяжение**

Испытания на разрыв проводили на универсальной электромеханической разрывной машине 50ST фирмы Tinius Olsen по ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Образцы отвержденного связующего вырезали из пластины толщиной 2мм на фрезерном станке в соответствии с п. 6.1. стандарта. Скорость растяжения

составляла 2мм/мин. Из полученных данных рассчитывали значения прочности при разрыве, модуля упругости при растяжении и удлинения.

#### **2.2.6.2. Изгиб**

Испытания на изгиб проводили на универсальной электромеханической разрывной машине 50ST фирмы Tinius Olsen по ГОСТ Р 56810-2015 (ASTM D790-10) со скоростью 0,85мм/мин. Образцы отвержденного связующего вырезали из пластины толщиной 2мм на фрезерном станке в соответствии с п. 6.1. стандарта. Из полученных данных рассчитывались значения прочности при изгибе и модуля упругости при изгибе.

#### **2.2.6.3. Удар**

Ударную вязкость определяли на приборе Динстат по ГОСТ 14235-69. Испытания проводили на образцах с размерами 4x10x15мм.

#### **2.2.6.4. Трещиностойкость**

Трещиностойкость определяли по ГОСТ 57994-2017 на универсальной электромеханической разрывной машине 50ST фирмы Tinius Olsen. Из отвержденной пластины вырезали образцы размером 50x10x4 мм в соответствии с п. 6.1. стандарта. Предварительно в образце создавали трещину с длиной 3,5 (или 4) мм и шириной 1 мм путем механической обработки, затем, с помощью постукивания по вершине механического пропила, проращивали "естественную" трещину длиной до 2 (или 1,5) мм. Испытания проводили на оснастке на трехточечный изгиб, расстояние между опорами составляло 30 мм, скорость нагружения 10 мм/мин.

#### **2.2.6.5. Адгезионная прочность методом Pull Out**

Применяли методику испытания полимеров методом вырыва волокна, разработанную в институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН [83].

Элементарная ячейка такого адгезионного соединения состояла из подложки, представляющей собой чашечку из алюминиевой фольги, толщиной 30 мкм и высотой до 5 мм, и субстрата – стальной проволоки диаметр 150 мкм, по характеристикам прочнее чем, адгезионное соединение. И третье составляющее ячейки – это адгезив, представляющий собой отверждённое связующее.

Испытания для одной системы проводили на 40 – 50 образцах, такая статистика необходима для получения достоверных данных. Также внутри эксперимента с одной композицией вариировали площадь контакта для дальнейших исследований влияния ее на параметр прочности. Схема формы представлена на рисунке 28.

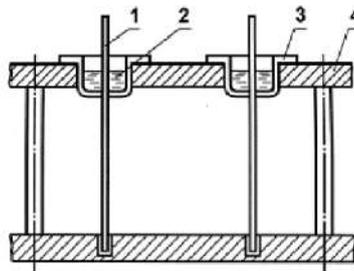


Рисунок 28 – Форма для метода Pull-Out. 1 – проволока, 2 – полимер, 3 – алюминиевая чашечка, 4 – форма

После помещения адгезива в чашечки, форму помещали в термошкаф, где адгезив растекался по чашечке, образуя площадь поверхности контакта субстратом, и далее происходило отверждение композиции. После завершения программы отверждения образцы охлаждали вместе со шкафом, таким образом уменьшая количество внутренних напряжений и дефектов, которые могут быть вызваны резким перепадом температур.

Полученные образцы испытывали на разрывной машине Instron 1126, с помощью которого определяли усилие  $F$ , необходимое для выдёргивания волокна из слоя адгезива, т.е. определялась сдвиговая адгезионная прочность в условиях низкоскоростного воздействия.

Формула для расчёта площади контакта:

$$S = \pi dl \quad (23)$$

где  $d$  – диаметр стального волокна, равный 150 мкм.

Адгезионная прочность  $\tau$  образца рассчитывали по формуле:

$$\tau = F/S \quad (24)$$

$l$  – высоту слоя контакта со стальной проволокой измеряли микрометром с точностью 0,01 мм у образцов непосредственно над отверстием, остающимся после вырыва проволоки из полимера.

#### **2.2.6.6. Сдвиг**

Измерение адгезионной прочности при сдвиге проводили на универсальной электромеханической разрывной машине 50ST фирмы Tinius Olsen по ГОСТ 14759-69 (Группа Л29). Использовали стальные пластины толщиной размерами 60x20x2мм. Площадь склейки составляла 15x20мм. Скорость движения зажима составляла 10 мм/мин.

#### **2.2.6.7. Остаточные напряжения**

Величину остаточных напряжений определяли методом «консольной балки» [84]. Испытания состояли из:

1. Подготовка стеклянных пластинок;
2. Нанесение композиции на поверхность стеклянной пластики;
3. Отверждение композиции и проведение измерений в процессе отверждения.

Стеклянная пластинка представляла собой подложку толщиной 0,1 – 0,4 мм размерами 150x10 мм. Пластику закрепляли в специальном зажиме параллельно оси, от которой в дальнейшем отсчитывался угол изгиба стеклянной пластики. После закрепления на пластинку наносили тонкий слой исследуемого материала. Предварительно пластику обрабатывали различными растворителями, чтобы улучшить смачивание ее поверхности связующим. Площадь нанесения составляла 100x10мм. Далее начинали отверждение системы и само испытание. Через равные промежутки времени пластику вынимали из термошкафа, охлаждали и при помощи микроскопа замеряли расстояние отклонения края пластики от референсной оси.

Процесс повторялся до полного отверждения композиции. По величине отклонения определялись внутренние напряжения.

Величина остаточных напряжений находилась по формуле:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{hE\delta_1^3}{3l^2(\delta_1+\delta_2)\delta_2(1-\mu^2)} \quad (25)$$

где E - модуль упругости стекла ( $45 \cdot 10^3$  МПа),  $\delta_1$  - толщина стеклянной подложки (0,10-0,40мм),  $\delta_2$  - толщина пленки связующего,  $\mu$  - коэффициент Пуассона (для стекла – 0,2), l - длина свободного конца подложки, h - отклонение свободного конца подложки.

#### 2.2.6.8. Смачивание

Методом лежащей капли проводили испытания на смачиваемость. Краевой угол смачивания  $\theta$  определяли по формуле:

$$\cos \theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2} \quad (26)$$

Значения h – высота капли и d – диаметр основания капли, определяли с помощью катетометра.

Исследуемую композицию наносили на стеклянную пластину и затем помещалась в термокамеру, где проводилось измерение основных параметров капель при помощи прибора, основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячейка-кювета и осветительное устройство.

### 2.2.7. Физико-механические характеристики армированных пластиков

#### 2.2.7.1. Плотность

Плотность отвержденных композиционных материалов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности (например, дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью. Метод предназначен

для определения плотности (объемной массы) формованных изделий и обеспечивает точность измерения плотности до 0,1%.

### 2.2.7.2. Трещиностойкость однонаправленных композитов

Трещиностойкость определяли методом нормального отрыва с использованием G-критерий (критерий Гриффитса).

В основе испытания лежал метод расслоение двухконсольной балки [85].

Параметр трещиностойкости  $G_{IR}$  при различающейся толщине консолей двухконсольной балки (рисунок 29) можно оценить при помощи «метода углов» (27). Уравнение используется как при слабом, так и при сильном изгибе консолей [86].

$$G_{IR} = F_C (\sin \alpha_1 + \sin \alpha_2) / b, \quad (27)$$

где  $F_C$  – внешняя нагрузка;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  - углы изгиба первой и второй консолей, соответственно;  $b$  - ширина образца.

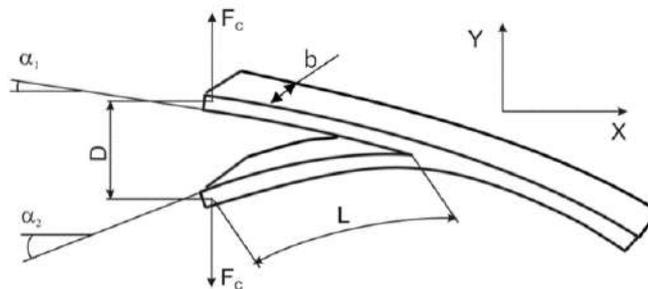


Рисунок 29 – Схема двухконсольной балки на сегментах колец;  $F_C$ - внешняя нагрузка;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ - углы изгиба верхней и нижней консоли, соответственно;  $D$ - раскрытие трещины;  $L$ - длина трещины.

Образцы представляли из себя сегменты колец длиной 110 – 115 мм, шириной 10 мм, толщиной 2 мм. Длина закладываемой трещины составляла 10 мм.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Изучение процесса отверждения эпоксиэфазеновых смол

##### 3.1.1. Реокинетика отверждения эпоксиэфазеновых смол

В настоящее время во многих работах процесс отверждения исследуется методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [56,57,87,88]. Метод ДСК универсален и позволяет создавать достаточно точные модели отверждения. Однако в случае гелеобразования ДСК не всегда однозначно отображает процессы, приводящие к отверждению олигомерной матрицы. Некоторые работы посвящены изучению именно таких различий в методах мониторинга. Например, в работе Горбуновой И.Ю и Малкина А.Я. [62] авторы исследовали кинетику отверждения методом вискозиметрии и традиционной калориметрией, которая представляет собой кинетику элементарных реакций, происходящих во время отверждения. Так в обзоре Малкина А.Я. и Куличихина [86] были рассмотрены различные аспекты реологии процессов отверждения, включая Т-Т-Т диаграммы (время-температура-превращение) [90], гомогенное и гетерогенное отверждение, возможность релаксационных переходов при отверждении. Изучение температурно-временного режима отверждения является важным аспектом, определяющим как технологические параметры процесса, так и свойства конечных изделий.

##### 3.1.1.1. Ротационная вискозиметрия

Для реокинетических исследований были выбраны 4 модельные системы с разным содержанием эпоксиэфазена, приготовление которых описано в главе 2.1.1.

Методом ротационной вискозиметрии композиции могут быть изучены до момента гелеобразования, после перехода реакционной смеси в состояние геля, система теряет текучесть, и ее дальнейшее исследование становится возможным только посредством осцилляционных колебаний.

Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при трех температурах: 160°C, 170°C, 180°C для выбранных четырех систем. Типичный график зависимости вязкости от времени отверждения представлен на рисунке 30.

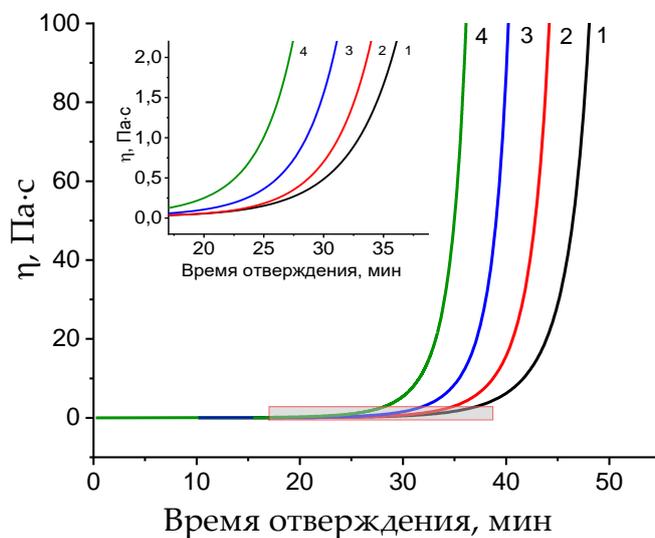


Рисунок 30 – График зависимости вязкости ( $\eta$ ) от времени отверждения при 170°C для систем: 1 – 4

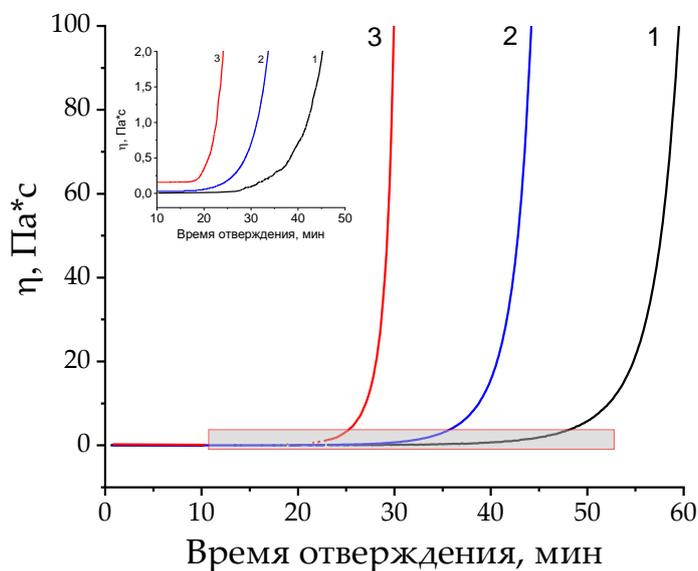


Рисунок 31 – Зависимость вязкости ( $\eta$ ) от времени отверждения для композиции 2 при 160°C (1), 170°C (2), 180°C (3)

На рисунках 30 – 31 показан быстрый рост вязкости для всех композиций с последующим гелеобразованием. Этому резкому увеличению предшествуют очень

низкие значения вязкости, составляющие менее 0,25 Па·с. Этот факт ограничивает использование этого связующего в технологии препрега, где минимальная вязкость при температуре отверждения должна составлять около 1 Па·с. Таким образом, мы предполагаем, что разработка связующих потенциально может соответствовать технологии вакуумной инфузии, методу RTM (Resin Transfer Moulding) или пропитки пленочным связующим RFI (Resin Film Infusion).

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

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \cdot t) \quad (28)$$

где  $\eta_0$  – начальная вязкость, Па·с;  $k_\eta$  – константа нарастания вязкости, мин<sup>-1</sup>

Из уравнения 28, представленного в полулогарифмических координатах:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + k_\eta \cdot t \quad (29)$$

графическим способом (рисунок 32) определены значения константы скорости нарастания вязкости (таблица 3)

Зависимость логарифмической вязкости от времени для всех систем вблизи гелеобразования отклоняется от линейного характера в сторону более быстрого нарастания вязкости. При линеаризации зависимостей для определения констант скорости нарастания вязкости последний участок не учитывали.

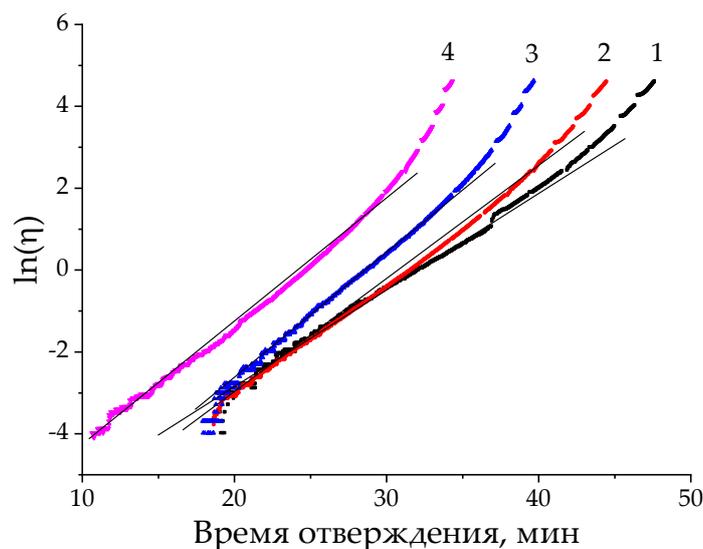


Рисунок 32 – Зависимость логарифма вязкости ( $\ln \eta$ ) от времени ( $\tau$ ) при 170°C для систем: 1 – 4

Таблица 3. Значения констант нарастания вязкости ( $k_\eta$ ) при 160, 170, 180°C для выбранных систем

Композиция №	$k_\eta$ (мин <sup>-1</sup> ) при температуре (°C)		
	160	170	180
1	0.172	0.244	0.359
2	0.189	0.271	0.388
3	0.198	0.314	0.459
4	0.205	0.312	0.459

Зависимость  $\ln\eta$  от времени для всех систем вблизи точки гелеобразования отклоняется от линейного характера в сторону более быстрого увеличения вязкости. Поэтому при линейризации зависимостей для определения констант скорости увеличения вязкости последние участки не учитывались.

Как видно из таблицы 3 константа  $k_\eta$  монотонно растет с увеличением содержания модификатора до 20%, что свидетельствует о возрастании скорости гелеобразования, при дальнейшем увеличении концентрации до 30% значение константы нарастания вязкости не изменялось.

Уравнение 28 действительно выполняется, по крайней мере до значений  $\eta \approx 3 \cdot 10^3$  Па·с. Это довольно высокий уровень, близкий к технологическому пределу, когда материал еще можно рассматривать как жидкость.

Однако из уравнения 28 невозможно определить истинное время гелеобразования, которое отвечает условию  $\eta \rightarrow \infty$ .

Поэтому для определения времени гелеобразования из данных ротационной вискозиметрии принято строить график зависимости обратной вязкости  $1/\eta$  от времени отверждения и на конечном участке отверждения находить пересечение линейно аппроксимированных данных с осью абсцис при вязкости равной 0 [76], таким образом получая  $t_{\text{гел}}$ , т.е. гель-точку (рисунок 33).

Как видно из таблицы 4, время гелеобразования монотонно уменьшается с увеличением содержания эпоксиэффазена в системе до 30 масс%.

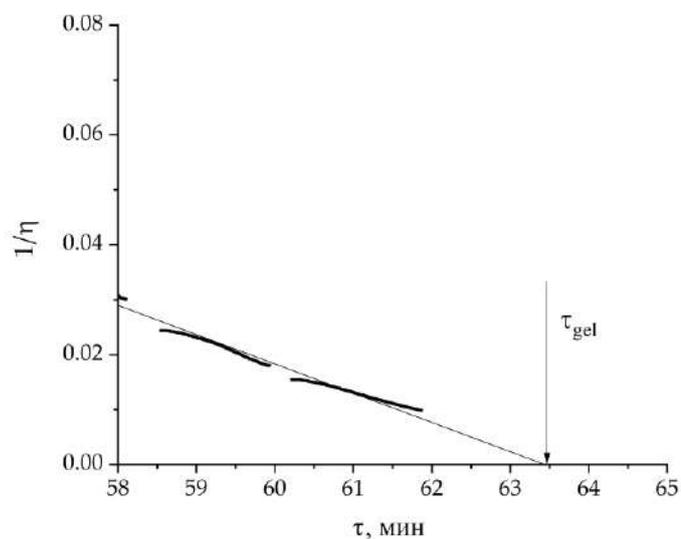


Рисунок 33. Зависимость обратной вязкости ( $1/\eta$ ) от времени отверждения ( $\tau$ ) для немодифицированной матрицы на завершающем участке отверждения при температуре  $160^\circ\text{C}$

Время гелеобразования  $t_{\text{гел}}$  и кинетическая константа нарастания вязкости  $k_\eta$  в уравнении 28 связаны простой зависимостью:

$$(t_{\text{гел}})^{-1} \sim k_\eta \quad (30)$$

Таблица 4. Значения времени гелеобразования при  $160\text{-}180^\circ\text{C}$  для выбранных систем

Композиция	$\tau_{\text{гел}}$ , МИН		
	$160^\circ\text{C}$	$170^\circ\text{C}$	$180^\circ\text{C}$
1	70	49	36
2	63	45	30
3	62	41	28
4	55	35	25

В нашем случае данное соотношение выполняется, и все точки лежат почти на одной прямой (рисунок 34).

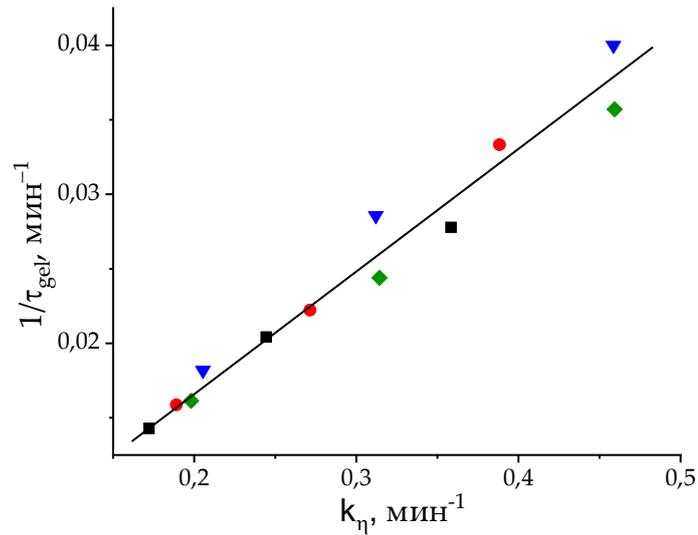


Рисунок 34 – Зависимость обратного времени гелеобразования ( $1/\tau_{gel}$ ) от константы нарастания вязкости ( $k_\eta$ ) для систем 1 – 4

Температурная зависимость «вискозиметрической» скорости отверждения, характеризуемая значением константы  $k_\eta$  в уравнении 28 может быть представлена в координатах уравнения Аррениуса:

$$k_\eta = k_o \cdot \exp(-E_\eta/RT) \quad (31)$$

где  $k_o$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_\eta$  – эффективная энергия активации процесса отверждения,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Построение графика в координатах уравнения Аррениуса позволило по углу наклона прямой найти эффективную энергию активации отверждения как по константе нарастания вязкости  $E_\eta$  (рисунок 35), так и по времени гелеобразования  $t_{gel}$ , исходя из соотношения 30 (таблица 5).

Энергия активации (Таблица 5), рассчитанная как по константе, так и по времени гелеобразования, возрастает с увеличением содержания эпокси фосфазена в смеси вплоть до 20 масс%, дальнейшее повышение концентрации приводит к небольшому ее уменьшению.

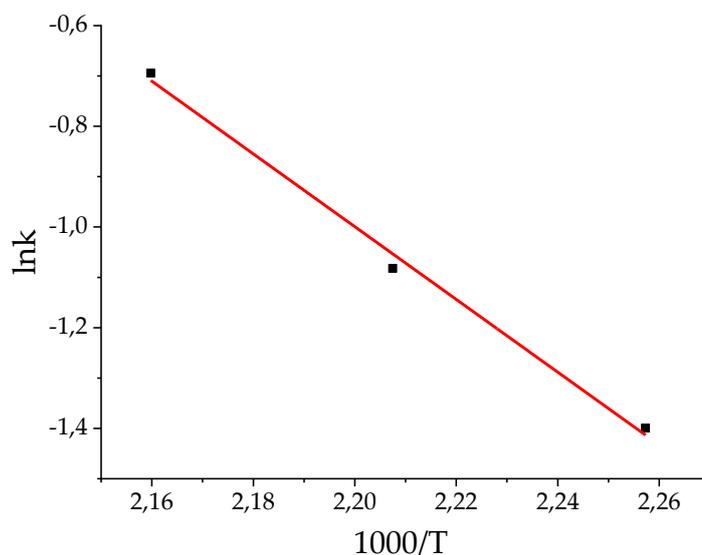


Рисунок 35– Зависимость логарифма константы нарастания вязкости ( $\ln k$ ) от обратной температуры ( $1/T$ ) для немодифицированной системы при 160-180°C

Таблица 5 – Значения энергий активации для систем 1 – 3, рассчитанные по константе нарастания вязкости ( $E_a$  (по  $k_\eta$ )) и по времени гелеобразования ( $E_a$ (по  $t_{гел.}$ ))

Композиция	$E_a$ (по $k_\eta$ ), кДж/моль	$E_a$ (по $t_{гел.}$ ), кДж/моль
1	59.8	54.2
2	58.7	60.4
3	68.6	64.8
4	65.5	64.2

Как видно из полученных данных, абсолютное расхождение значений энергий активации, вычисленных по  $k_\eta$  и  $t_{гел.}$ , составляет не больше 5 кДж/моль, а среднее значение крайне удовлетворительно согласуется с литературными данными.

Известно, что в случае «гетерогенного» процесса отверждение связующих структурирование может происходить через образование частиц микрогеля [91]. Таким в процессе отверждения появление микрогеля, являвшегося результатом сшивания макромолекул олигомера в трехмерные структуры, которые были распределены в объеме отверждающейся матрицы, приводит к тому, что система становится двухфазовой. В качестве дисперсной среды выступает несшитая в трехмерную структуру часть низкомолекулярной реакционной олигомерной смеси,

а в качестве дисперсной фазы выступает фаза микрогеля. Данный факт приводил к тому, что даже не смотря на наличие трехмерно сшитых участков, система обладает текучестью, которая пропадает только по достижению точки гелеобразования – формированию трехмерно сшитой структуры по всему реакционному объему.

Структурная теория гелеобразования в своей основе базируется на двух факторах, влияющих на становление сетки. Первое – степень межмолекулярного взаимодействия, а второе – природа среды. Липатова в своих работах приводит объяснение гетерогенному характеру структурирования [81]. Определенные межмолекулярные взаимодействия могут приводить к образованию областей локальной упорядоченности, что в свою очередь приводит к термодинамической несовместимости системы из-за протекающих процессов разделения фаз.

Душек в своей работе [92] указал на образование в процессе отверждения неравномерных зон – фэйзон, в следствие того, что процесс микрофазного разделения всегда остается незавершенным. Данные утверждения были рассмотрены с теоретической точки зрения термодинамической несовместимости компонентов системы.

Двухфазную структуру можно обнаружить при помощи микроскопа. В работе [93] авторам удалось зарегистрировать момент образования микрогеля и его последующий рост вплоть до полного сшивания.

Фазовое разделение и образование микрогелевых структур существенно влияет на кинетику отверждения. Известно [75], что процесс отверждения вблизи гель-точки может быть описан перколяционным (скейлинговым):

$$\eta/\eta_0 = (1-t/t_{\text{гел}})^{-b} \quad (32)$$

где  $t_{\text{гел}}$  – время гелеобразования, мин;  $\eta_0$  – начальная вязкость, Па·с;  $\eta$  и  $t$  – текущие значения вязкости и времени соответственно;  $b$  – коэффициент, теоретическое значение которого равно 0.7

Существование микрогелеобразования доказывается наличием излома на зависимости вязкости от времени отверждения в логарифмических координатах  $\ln(\eta/\eta_0)$  от  $\ln(1-t/\tau_{\text{гел}})$  (рисунок 36). Данный излом был обнаружен во всех системах. Значения времени микрогелеобразования представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Значения времен микрогелеобразования  $\tau^*$  для различных систем при различных температурах

Композиция	$\tau^*$ , мин		
	160°C	170°C	180°C
1	47	33	21
2	43	30	19
3	42	28	18
4	36	23	16

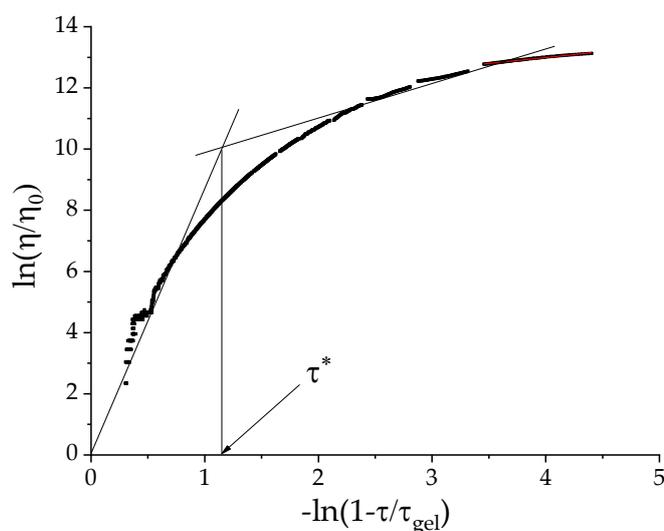


Рисунок 36 – Графическая иллюстрация процесса микрогелеобразования в координатах перколяционного уравнения для системы 2 при 170°C

Значения «скейлинговых» коэффициентов  $b$  представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения коэффициента  $b$  для различных систем при 160, 170, 180°C

Композиция	Коэффициент $b$		
	160°C	170°C	180°C
1	0,76	0,64	1,56
2	0,56	0,59	0,68
3	0,57	0,86	0,88
4	1,05	0,95	1,02

Как видно, значения  $b$  не равны теоретическому значению 0.7, а изменяются в довольно широком диапазоне в зависимости от количества эпокси фосфазена и

температуры. Непостоянство коэффициента  $b$  в данном случае служит подтверждением гетерогенности при отверждении исследуемых композиций.

Природа увеличения вязкости в процессе отверждения сложна. Увеличение вязкости определяется изменением молекулярной массы и структуры молекул. Предполагается, что при построении зависимости вязкости от времени в логарифмических координатах полученные кривые можно было бы разделить на два или три линейных участка. Каждая область подчиняется степенному закону в соответствии с уравнением Малкина-Куличихина [94]:

$$\eta = (f \cdot k \cdot t)^n \quad (33)$$

где  $f$  – функциональность олигомера;  $k$  – константа скорости реакции,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $t$  – время, мин;  $n$  – константа.

Причем 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.

В настоящей работе использовали модифицированную версию уравнения 33:

$$[\eta(t)]^{1/n} = f \cdot k \cdot t \quad (34)$$

Поведение эпоксидных олигомеров с ростом молекулярной массы, т.е. в процессе отверждения, может быть описано зависимостью:

$$\eta_0(M) \begin{cases} aM_c^\alpha (M < M_c) \\ bM_c^\beta (M \geq M_c) \\ cM_c^\gamma \text{ для разветвленных полимеров} \end{cases} \quad (35)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – индивидуальные константы полимергомологического ряда ( $\alpha \approx 1$ ;  $\beta \approx 3.4 - 3.5$ ;  $\gamma \approx 4.5$ );

$M_c$  – критическая молекулярная масса, при которой изменяется характер течения системы.

Таким образом существует корреляция между уравнениями 34 и 35, которую можно проверить, построив графики зависимостей в координатах  $\eta^{1/n}(t)$  и аппроксимировав их прямыми на соответствующих участках значений  $n$  (рисунок 37).

Как видно из рисунка 37, можно отметить, что с увеличением содержания модификатора продолжительность всех стадий процесса сокращается, особенно это хорошо видно на первой части кривой, определяющей рост молекулярной массы линейного цепи.

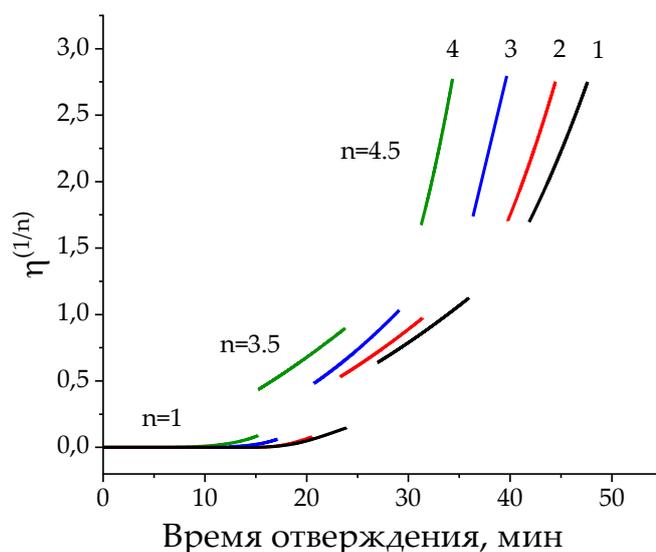


Рисунок 37 – Зависимость вязкости от времени в координатах уравнения Малкина-Куличихина при температуре 170°C для систем: 1 – 4

Из-за 4–6 функциональных радикалов и жесткого фосфазенового кольца ЭФФ, флуктуационная сетка возникает почти в 1,6 раза быстрее для состава 4 по сравнению с составом 1, составляя 15 мин и 24 мин соответственно. Продолжительность второй стадии роста флуктуационной сети и третьей стадии трехмерного процесса сшивания также становится короче с введением модификатора, но эта разница не столь выражена, чем для первого участка.

Полученные значения характеристических времен были сопоставлены со временем геле- и микрогелеобразования для указанных систем, полученные по классическому подходу (таблица 8).

Таблица 8. Характеристические времена процесса структурирования при различных температурах для исследуемых систем, полученные с использованием разных подходов при анализе данных ротационной вискозиметрии

Система	160°C				170°C				180°C			
	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau^*$	$\tau_{gel}$
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

Как видно из таблицы 8, значения времени, соответствующие изменению механизма реакции  $\tau_{n=4.5}$  сопоставимы с временем микрогелеобразования, что косвенно подтверждает изменение состояния системы и согласуется с выбранным способом аппроксимации.

Все эти изменения реологии отверждения модифицированных композиций могут быть вызваны влиянием многофункциональности фосфазена, содержащего 4–6 реакционноспособных эпоксидных групп, большой молекулярной массы олигомера и его структуры.

Разница в молекулярной массе: 364 – 384 г/моль для DER-331 и 1000–1800 г/моль для фракции ЭФ, приводит к разнице вязкости чистых компонентов 11 – 14 Па·с при 25 °С. для DER-331 по сравнению с твердообразным состоянием при 25 °С для ЭФ (200 Па·с при 40 °С). Этот факт влияет на вязкость композиций до тех пор, пока они не начнут отверждаться; практически он определяет окно обработки связующих. На ускорение увеличения вязкости при отверждении, с другой стороны, влияет высокая функциональность модификатора, которая приводит к образованию более жесткой сетки, что было показано в нашей работе по физико-химическому исследованию композиций [95]. В данной работе по модулю высокоэластичности, определенному с помощью ДМА, была рассчитана молекулярная массы межузлового участка цепи. Было показано, что с увеличением содержания ЭФ молекулярная масса межузлового участка цепи уменьшается, а температура стеклования увеличивается, соответственно увеличивается жесткость

сетки. Чем плотнее сетка на любом этапе отверждения, тем выше вязкое связующее.

Кроме того, следует отметить, что мы предлагаем не связывать ускорение увеличения вязкости со скоростью отверждения. В структуре эпоксифосфазеновой смолы отсутствуют факторы, способные привести к ускорению реакции, тем более что содержание эпоксидных групп в ней даже ниже, чем в DER-331 и составляет 17 - 19% по сравнению с 20 - 22% для DER-331.

В работе предполагается гетерогенный процесс структурирования через стадию микрогелеобразования. Изменение характера структурообразования в скейлинговом приближении примерно соответствует характеристическому времени начала трехмерного сшивания композиции, рассчитанному из уравнения Малкина-Куличихина.

Можно заключить, что введение в систему эпоксифосфазена меняет динамику процесса отверждения. Эпоксифосфазен ускоряет все стадии структурирования примерно на 10-13 мин, а именно время микро- и гелеобразования, а также продолжительность всех этапов отверждения из уравнения Малкина-Куличихина.

### **3.1.1.2. Осцилляционная вискозиметрия. До гелеобразования.**

В качестве сравнения, а также для охвата более широкого диапазона изучения вязкости в процессе отверждения был проведен ряд осцилляционных испытаний на реометре Anton Paar MCR-302.

Испытания разделены на две группы. Первая включает в себя ряд испытаний сравнения с ротационными исследованиями в небольшом диапазоне вязкостей - до гелеобразования.

Вторая включает в себя три длительных испытания композиции 2 при разных температурах изотермы (160, 180, 200°C), проведенных до максимально допустимых прибором значений вязкости.

Осцилляционные испытания проводились на композициях 1, 2, 3 при изотерме 170°C. Использовалась система плоскость-плоскость (диаметр 25мм) с зазором 0,5мм, съемки проводили с частотой 1,59Гц (10 рад/сек) и амплитудой 10%.

На рисунке 38 представлен типичный вид кривых комплексной вязкости, модуля накопления и потерь для исследуемых систем.

На рисунке 39 представлены комплексная вязкость и сдвиговая для исследуемых систем при температуре 170°C.

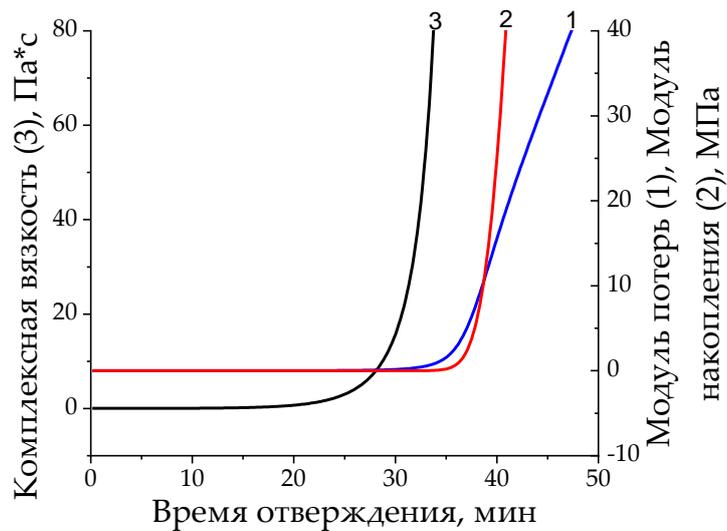


Рисунок 38 – Зависимость комплексной вязкости (3), модуля накопления (2) и модуля потерь (1) для системы 2 при изотерме 170°C

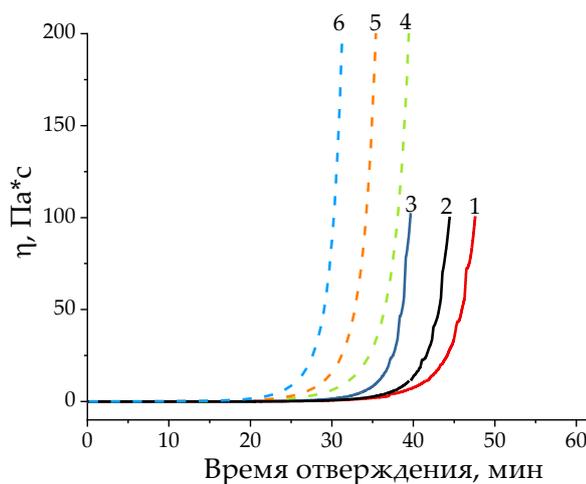


Рисунок 39 – Зависимости сдвиговой (1 – 3) и комплексной (4 – 6) вязкости для систем 1(1, 4), 2 (2, 5), 3 (3, 6) при 170°C

Одной из особенностей абсолютных реологических измерений является инвариантность полученного результата от используемого метода. В области линейной вязкоупругости такую инвариантность описывает правило Кокса-Мерца, утверждающее равенство эффективной вязкости при данной скорости сдвига и комплексной вязкости при той же угловой частоте. Рисунок 39 показывает наличие сдвига по времени между сдвиговой и комплексной вязкостью, который в нашем случае связан с непостоянством скоростей сдвига при измерении сдвиговой вязкости: скорость уменьшали с увеличением вязкости от 2,25 об/сек до 0,0047 об/сек, при этом комплексная вязкость измерялась при одной частоте в 1,59Гц (об/сек) и амплитуде 10%.

По полученным зависимостям были вычислены константы нарастания вязкости на одном и том же временном участке – до гелеобразования. Сравнения значений констант, определенных ротационной и осцилляционной вискозиметрией, представлено в таблице 9.

Таблица 9 – Значения констант нарастания вязкости ( $k_\eta$ ), полученных из ротационных и динамических испытаний, при 170°C для систем 1 – 3

Композиция	$k_\eta, \text{мин}^{-1}$	
	Ротационная	Осцилляционная
1	0,2444	0,2433
2	0,2714	0,2771
3	0,3142	0,2868

Как видно из таблицы 9 значения констант очень схожи между собой. В случае ротационной и ротационной вискозиметрии скорость нарастания вязкости на первом участке кривых увеличивается с увеличением содержания эпоксифосфазена в смеси.

Время гелеобразования в случае динамической нагрузки определяется по пересечению, так называемый кроссовер, кривых  $G'(t)$  и  $G''(t)$ , что означает переход от состояния жидкости ( $G' < G''$ ) к состоянию упругого тела ( $G' > G''$ ) [96].

На рисунке 40 представлено определение времени гелеобразования по кроссоверу для выбранных систем по осцилляционному методу.

Сравнивая значение времен гелеобразования для сдвиговой и комплексной вязкости (таблица 10), можно провести однозначную корреляцию в характере их зависимости от концентрации эпоксифосфазена в системе. Время гелеобразования из динамического эксперимента отличается от ротационного ровно на 6-7 минут соответственно для каждой концентрации.

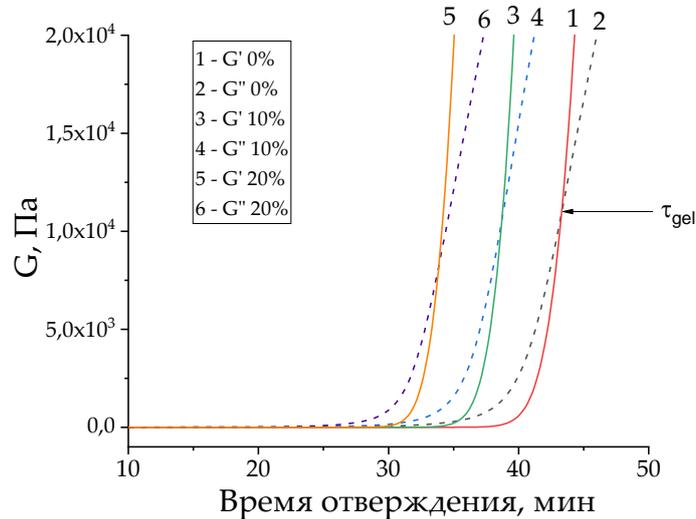


Рисунок 40 – Зависимости модулей накопления  $G'$  (сплошная линия) и потерь  $G''$  (прерывистая линия) для систем 1 (1, 2), 2 (3, 4), 3 (5, 6) при  $170^{\circ}\text{C}$

Также был проведен анализ характеристических времен по уравнению Малкина-Куличихина (таблица 10). Анаморфоза полученных кривых представлена на рисунке 41.

Таблица 10 – Характеристические времена процесса структурирования при  $170^{\circ}\text{C}$  для систем 1 – 3, полученные с использованием разных подходов при анализе данных ротационной и осцилляционной вискозиметрии

Композиция	Ротационная			Осцилляционная		
	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau_{gel}$	$\tau_{n=3.4}$	$\tau_{n=4.5}$	$\tau_{gel}$
1	24	36	49	17	31	43
2	20	31	45	15	25	39
3	20	30	41	14	23	34

Значения характеристических времен структурирования как и времена гелеобразования однозначно коррелируют между двумя методами, отличаясь на 5-7 минут соответственно для каждой стадии процесса.

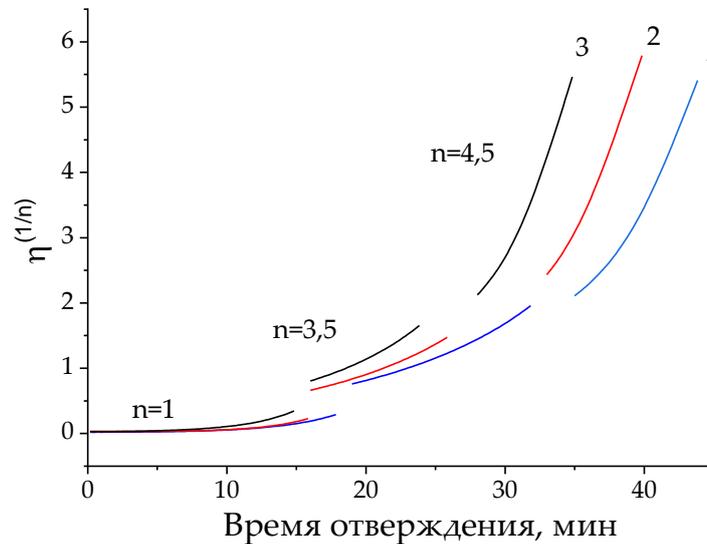


Рисунок 41 – Зависимость комплексной вязкости от времени в координатах уравнения Малкина-Куличихина при температуре 170°C для систем: 1 – 3

Таким образом был проведен анализ параметров отверждения эпоксиаминовых систем с различным содержанием эпоксифосфазена при помощи двух методов до точки гелеобразования. Показано, что сдвиговая и комплексная вязкости удовлетворительно коррелируют между собой. Аппроксимацией по уравнению Малкина-Куличихина получены значения характеристических времен структурирования. Введение в систему эпоксифосфазена приводит к увеличению вязкости системы в целом, уменьшаются как времена гелеобразования, так и характеристические времена структурирования, а константы нарастания вязкости и энергия активации вязкого течения немного увеличиваются.

### 3.1.1.3. Осцилляционная вискозиметрия. Широкий диапазон вязкостей

Современные реометры позволят производить съемки образцов в осциллирующем режиме до высоких степеней комплексной вязкости вплоть до  $10^6$  Па·с. Это позволяет провести испытания в таком же временном и температурном

диапазоне исследований как на ДСК и проследить взаимосвязь изменения вязкости и теплового потока реакции в процессе отверждения.

Целью работы в данной главе было изучение динамических свойств в максимально возможном диапазоне времен отверждения на примере композиции 2, содержащей 10 масс.% эпоксифосфазеновой фракции.

Испытания проводили при изотермах 160, 180, 200°C при частоте 1,59Гц и амплитудой 1% на системе плоскость-плоскость с зазором 0,5мм. В отличие от предыдущих испытаний до гелеобразования, где амплитуда составляла 10%, в данных исследованиях была выбрана совсем небольшая амплитуда 1% для получения наиболее достоверных данных при высоких степенях сшивки системы, где система из высокоэластического состояния может подвергаться в процессе отверждения витрификации и переходить в стеклообразное состояние.

Характерные кривые комплексной вязкости, модуля упругости, модуля накопления и тангенса угла механических потерь представлены на рисунке 42.

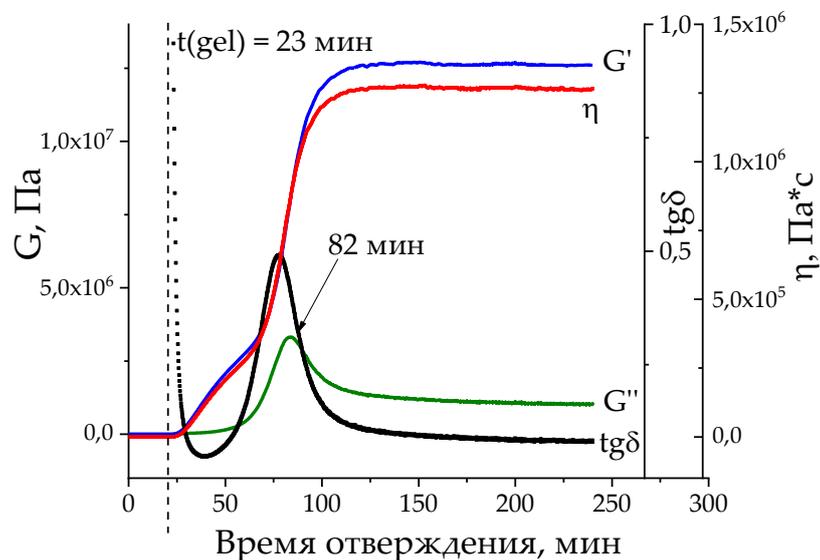


Рисунок 42 – Типичные кривые модуля накопления  $G'$  (синий), модуля потерь  $G''$  (черный), тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  (зеленый) и комплексной вязкости  $\eta$  (красный) на примере системы 2 при температуре изотермы 180°C

На всех полученных кривых для системы 2 при 160, 180 и 200°C обнаружен пик на кривой модуля потерь и тангенса угла механических потерь. Считаем, что данное явление можно связать с началом застекловывания системы, характеризующееся резким увеличением значений модуля накопления. Данный характер кривой отмечается во многих работах по эпоксидному отверждению [73,74,97]. Однако стоит сразу оговориться и подчеркнуть, что сама система не находится в стеклообразном состоянии сразу после прохождения пика (рисунок 43).

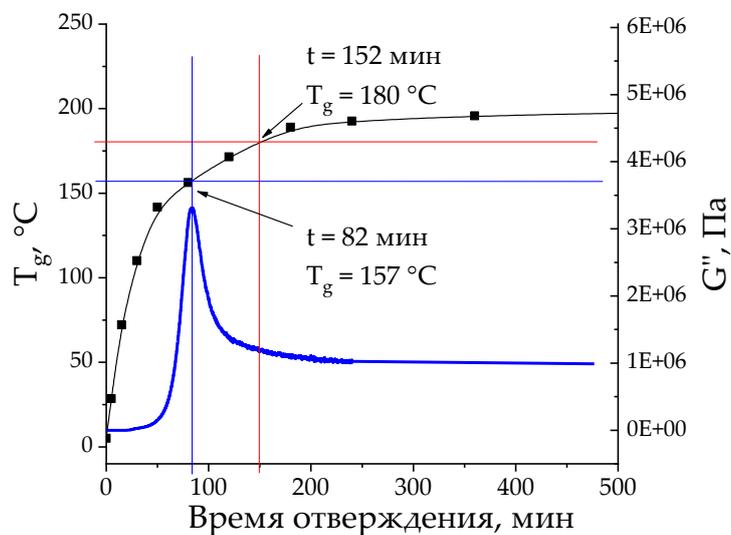


Рисунок 43 – Зависимость температуры стеклования  $T_g$  (черный) и модуля потерь  $G''$  (синий) от времени отверждения для системы 2 при изотерме 180°C

На основе данных о температуре стеклования в процессе отверждения, полученных при периодическом отборе проб и определения температуры стеклования этих образцов методом ДСК, стоит отметить, что пик модуля потерь не соответствует температуре стеклования системы равной температуре отверждения. Так температура стеклования при пике модуля потерь составляет 157°C. Система 2 достигает температуры стеклования равной температуре отверждения (180°C) через 70 мин после прохождения пика. Таким образом, мы предлагаем связывать пик модуля потерь с физическим началом процесса витрификации. Однако не стоит забывать также, что в таких сравнениях возможна погрешность, так как эти два метода: осцилляционной вискозиметрии и ДСК, не

полностью коррелируют друг с другом. Обычно температура стеклования, измеренная методом ДСК обычно несколько отличается от температуры стеклования, измеренной методом ДМА.

Полученные кривые для композиции 2 при 160, 180 и 200°C для начала были проанализированы классическим методом: были определены константы нарастания комплексной вязкости и значение энергии активации для системы 2. При построении зависимости логарифма вязкости от времени было обнаружено 3 характерных наклона (рисунки 44, 45, 46), по которым и были рассчитаны искомые параметры (таблица 11).

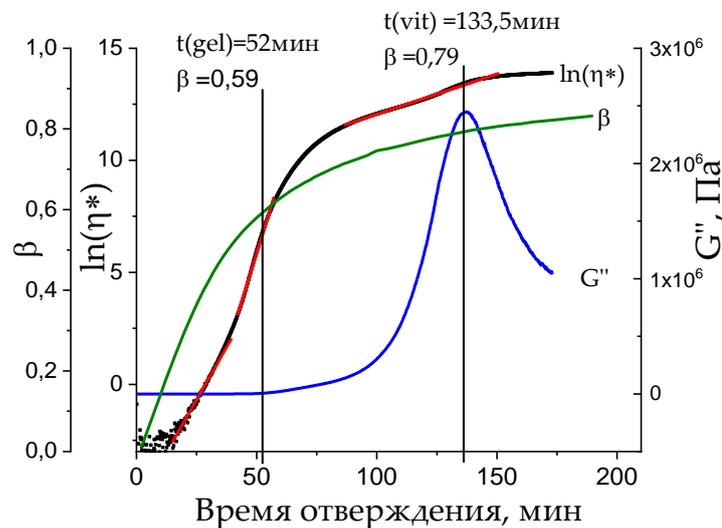


Рисунок 44 – Зависимость логарифма комплексной вязкости  $\ln(\eta)$ , модуля потерь ( $G''$ ) и степени превращения по ДСК ( $\beta$ ) от времени на примере системы 2 при 160°C

Таблица 11 – Значение констант нарастания комплексной вязкости ( $k_{\eta^*}$ ) и энергии активации ( $E_a$ ) для композиции 2 при 160, 180 и 200°C

Участок	$k_{\eta^*}$ , мин <sup>-1</sup>			$E_a$ , кДж/моль
	160°C	180°C	200°C	
1 наклон	0,22	0,5043	1,0682	67,3
2 наклон	0,3471	0,9487	2,2480	79,5

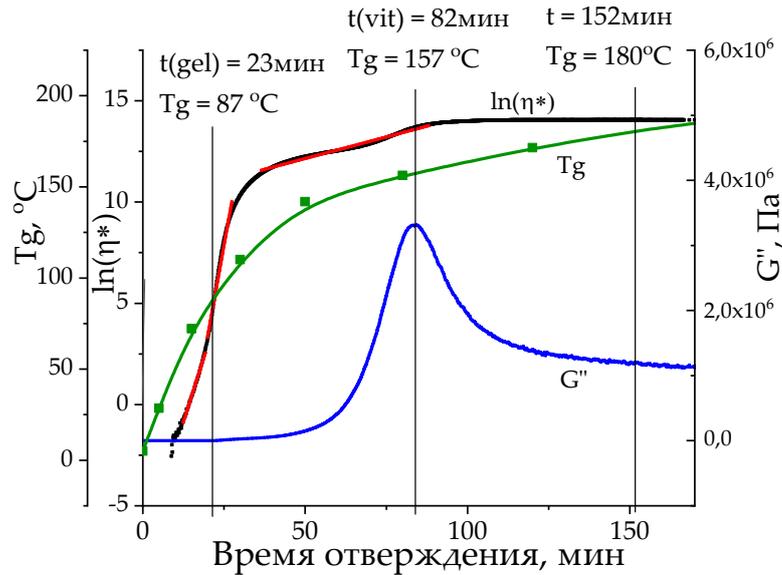


Рисунок 45 – Зависимость логарифма комплексной вязкости  $\ln(\eta)$ , модуля потерь ( $G''$ ) и температуры стеклования по ДСК ( $T_g$ ) от времени на примере системы 2 при  $180^\circ\text{C}$

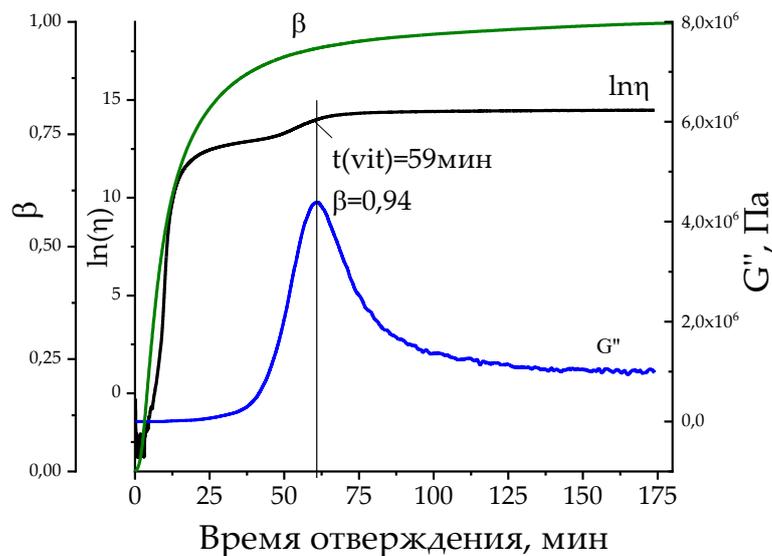


Рисунок 46 – Зависимость логарифма комплексной вязкости  $\ln(\eta)$ , модуля потерь ( $G''$ ) и степени превращения по ДСК ( $\beta$ ) от времени на примере системы 2 при  $200^\circ\text{C}$

Первый участок аналогичен исследованиям в предыдущей главе, он отвечает за начало нарастания вязкости, происходит линейный рост макромолекул и образование флуктуационной сетки зацеплений. Рассчитанные значения энергии активации ( $67,3$  кДж/моль) по 1-му участку хорошо согласуются с расчетами по

ротационной вискозиметрии, там значение энергии активации на таком же временном диапазоне составило 60 кДж/моль для композиции 2.

Второй участок отвечает за начало и процесс трехмерного сшивания до момента потери системой текучести, что соответствует третьему участку по уравнению Малкина-Куличихина. На рисунке 44 указано время гелеобразования, которым заканчивается второй участок. Данный участок характеризуется наибольшей скоростью роста комплексной вязкости и модуля накопления, что наглядно видно по наклону кривой на рисунке 44 и характеризуется наибольшим значением констант нарастания комплексной вязкости. Также участок 2 отличается наибольшим значением энергии активации 79,5 кДж/моль.

Третий участок начинается после гелеобразования и заканчивается в точке максимума пика модуля потерь, что соответствует физическому процессу начала витрификации. Данный интервал характеризуется уменьшением скорости нарастания комплексной вязкости и модуля эластичности.

Таким образом, снятые в широком диапазоне вязкостей кривые позволяют оценить физическое состояние образца в процессе отверждения. Выделенные участки процесса нарастания вязкости хорошо соотносятся со стадиями по уравнению Малкина-Куличихина. Соотношение модулей позволило обнаружить физические переходы, такие как гелеобразование и витрификация. По кривой вязкости или модуля накопления были выделены три характерных участка отверждения, знание которых позволяет выстроить такой температурный режим отверждения, который наилучшим образом будет задавать свойства готового изделия.

#### **3.1.1.4. Выводы к разделу 3.1.1. Реокинетика отверждения эпоксифосфазеновых смол**

Следует также подчеркнуть, чем данные реологические исследования эпоксифосфазеновых композиций отличаются от уже проделанных работ нашей научной группой [40]. Эта работа является первой, в которой исследовался процесс горячего отверждения эпоксиаминного связующего с эпоксифосфазеном,

представленным на рисунке 25. Ранее опубликованные работы [93,94] посвящены процессу холодного отверждения эпоксиаминного связующего с эпоксифосфазеном этого типа. В них было показано, что добавление 20 мас.% эпоксифосфазена к связующему сокращает время гелеобразования примерно в 1,5 раза, тогда как в процессе горячего отверждения оно сокращается только в 1,2 раза. Процесс холодного отверждения протекает с гораздо большими стехиометрическими и диффузионными затруднениями, чем горячий из-за громоздкости молекулы эпоксифосфазена. Возникновение раннего диффузионного контроля приводило к неполному отверждению, что сказывалось на физико-механических характеристиках полимера. Таким образом, введение модификатора в систему горячего отверждения оказалось наиболее целесообразным для получения хороших технологических параметров и эксплуатационных характеристик.

В результате проведения реологических исследований было установлено, что:

- Введение эпоксифосфазена в композицию ускоряет процесс структурирования на всех этапах нарастания вязкости.
- Стадии структурирования по Малкину-Куличихину соответствуют выделенным участкам на зависимости вязкости от времени.
- Началу стеклования композиций соответствует пик на кривой модуля накопления, полученный методом осцилляционной вискозиметрии.

### **3.1.2. Классическая кинетика отверждения эпоксифосфазеновых смол**

В последнее время при разработке новых полимерных материалов все чаще используются методы предсказательного моделирования [54], причем при моделировании свойств реактопластов немаловажную часть составляет построение модели трехмерной сетки, формирующейся на различных стадиях процесса отверждения [54,55]. Исследование кинетики процессов отверждения реактопластов в настоящее время приобретает все больший интерес с практической точки зрения помимо теоретической. Математическое описание модели реакции

повсеместно используется при проектировании изготовления ответственных деталей. От точности проведенных экспериментов и полученной кинетической модели отверждения на микроуровне напрямую зависят характеристики проектируемой детали на макроуровне.

Данная глава посвящена изучению влияния эпоксиэфосфазенового модификатора в составе эпоксиаминной матрицы на основные кинетические параметры процесса отверждения, а также моделированию этих процессов с последующей верификацией.

Методы исследования кинетики делятся на две большие группы: безмодельные, включающие в себя изоконверсионные, и модельобусловленные. Основное преимущество изоконверсионного заключается в независимости от аппроксимации какой-либо кинетической моделью. Метод дает возможность оценить приблизительно кинетические параметры процесса во времени, которые в дальнейшем обычно используются в качестве первого приближения при построении точной нелинейной кинетической модели [56]. К недостаткам можно отнести невозможность однозначно определить тип кинетических уравнений и то, что из всех параметров однозначно определяется только энергия активации.

Модельные методы позволяют анализировать сложные многостадийные реакции. Зависимости могут быть аппроксимированы известными кинетическими уравнениями. В случае решения практической задачи есть возможность построения довольно точной модели процесса методами нелинейной регрессии.

В основе калориметрии лежит измерение теплового потока, который пропорционален как тепловому эффекту, так и скорости процесса отверждения [57]:

$$\frac{dQ}{d\tau} = Q_{max} \cdot \frac{d\beta}{d\tau} = Q_{max} \cdot K(T) \cdot f(\beta) \quad (36)$$

где  $\frac{dQ}{d\tau}$  – скорость теплового потока;  $\frac{d\beta}{d\tau}$  – скорость отверждения;  $K(T)$  – константа скорости;  $f(\beta)$  – кинетическая модель реакции.

Большое число исследований показало, что при отверждении эпоксидных олигомеров  $f(\beta)$  обычно имеет вид  $(1 - \beta)^n$ , где  $n$  – порядок реакции, либо  $\beta^m(1 -$

$\beta)^n$  в случае автокаталитической реакции [62,63]. Температурная зависимость константы скорости вводится путем замены  $K(T)$  на уравнение Аррениуса:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta) \quad (37)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная.

В настоящее время исследователям доступен широкий спектр как модельных, так и изоконверсионных методов, применимых для изотермических и неизотермических измерений. Среди многочисленных изоконверсионных методов, применимых для неизотермических режимов [58–61], некоторые из них, например, метод Фридмана [59], Вязовкина [57] могут быть применимы и для изотермических испытаний.

#### Особенности изотермических съемок на ДСК

В работе применяли изотермический и неизотермический эксперимент.

На выбор условий съемок изотермических экспериментов отверждения терморезистивных смол влияет ряд факторов.

1. Скорость реакции смеси на начальных этапах отверждения при температуре изотермы.
2. Скорость выхода на динамический и изотермический режим прибора ДСК, скорость перехода от одного сегмента температурной программы к следующему.

В случае если система начинает активно реагировать в процессе предварительного нагрева до температуры изотермы, значительное количество теплоты может быть потеряно во время сегмента предварительного нагрева, и рассчитанная энтальпия отверждения будет некорректной. В случае если ДСК имеет достаточно инерционную печь, время выхода прибора на интересующий режим оценивается минутами, поэтому этап предварительного нагрева значительно увеличится. Так, в зависимости от характеристик образцов и приборов ДСК, в исследованиях используется тот или иной метод проведения изотермических прогонов [100]:

1. Самым распространенным способом съемки изотерм на ДСК является быстрый нагрев образца до температуры изотермы. Используют скорость от 50 до 100 °С/мин. Этот режим подходит для образцов с низкой реакционной способностью при температурах ниже изотермы, в случае инерционной печи прибора DSC. Данные условия обеспечивают незначительные потери тепла отверждения реакции.

2. Следующий вариант проведения изотермического эксперимента заключается в нагреве образца со стандартной скоростью до температуры изотермы. Основная цель такого типа режима состоит в том, что теплотой ,выделяющейся при динамическом нагреве, не пренебрегают, а рассчитывают и прибавляют в дальнейших расчетах к теплоте изотермы. Однако для проведения такого эксперимента необходимо иметь прибор с наименьшим временем выхода на режим, иначе при переходе от динамического сегмента к изотермическому будет большой провал в данных.

3. И третий тип изотермических испытаний, который можно назвать самым кустарным, заключается в быстром внесении тигля с исследуемым образцом в предварительно нагретую ячейку ДСК. Данный вариант исполнения подходит для низкотемпературных изотерм, примерно, до 200°С, лимитируется техническими характеристиками прибора. Подходит для тех случаев, когда система достаточно реакционноспособна, а ДСК имеет инерционную печь и ячейку. При такой схеме время выхода на режим после внесения образца в предварительно нагретую ячейку гораздо меньше, чем в случае быстрого нагрева образца до температуры изотермы.

В данной работе исследовались системы с высокой скоростью реакции на начальных стадиях отверждения при температуре изотермы. Были опробованы все три варианта проведения изотермических испытаний.

Для первого способа была выбрана следующая температурная программа: линейное изменение температуры от комнатной до изотермической со скоростью 50 ° С / мин с последующим изотермическим сегментом. В этом варианте эксперимента потеря времени при предварительном нагреве и стабилизации составляла около 4 минут, что оказалось достаточно значительным и приводило к

некорректному расчету полного количества тепла, выделяемого во время отверждения.

Для второго способа была выбрана следующая температурная программа: линейный нагрев от комнатной до изотермической со скоростью 20 °С/мин с последующим изотермическим сегментом. Полученную энтальпию на этапе нагрева прибавляли к энтальпии реакции при изотерме, чтобы получить полное корректное значение теплового эффекта отверждения. Этот метод не сработал из-за большого времени стабилизации прибора при переходе от динамического к изотермическому сегменту. Затраченное время составило примерно 3 мин.

Третий вариант оказался самым приемлемым с точки зрения получения корректной и полной кривой ДСК. Время стабилизации прибора после открытия ячейки и внесения в нее тигля с образцом составило около 1,5 мин, что значительно меньше всех предыдущих вариантов исполнения.

Также немаловажным моментом является выбор базовой линии. В случае изотермы были проведены испытания, результаты которых показали отсутствие дрейфа базовой линии. Образцы снимались с калибровкой BeFlat и Tau-R, которая учитывает термическое сопротивление и постоянную времени прибора. При расчете площади под кривой на изотерме была выбрана базовая - горизонтальная справа.

Таким образом, после этой подготовительной работы все прогоны DSC были выполнены по третьему способу. Для каждого состава было проведено пять изотермических прогонов при температурах 150–200 °С (таблица 12). Пример внешнего вида получаемых исходных кривых ДСК представлены на рисунке 47.

Энтальпии всех измерений представлены в таблице 12. Повышение изотермической температуры приводит к увеличению тепловыделения за счет более полного отверждения. Наличие ЭФФ в составе приводит к снижению энтальпии по сравнению с немодифицированной системой. Максимальные значения энтальпии оказались 402, 411 и 362 Дж/г для составов 1, 2 и 3 соответственно. Важно отметить, что динамический прогон данных образцов сразу

после изотермического эксперимента показал отсутствие пика доотверждения, что говорит о правильных оценках максимальных энтальпий отверждения.

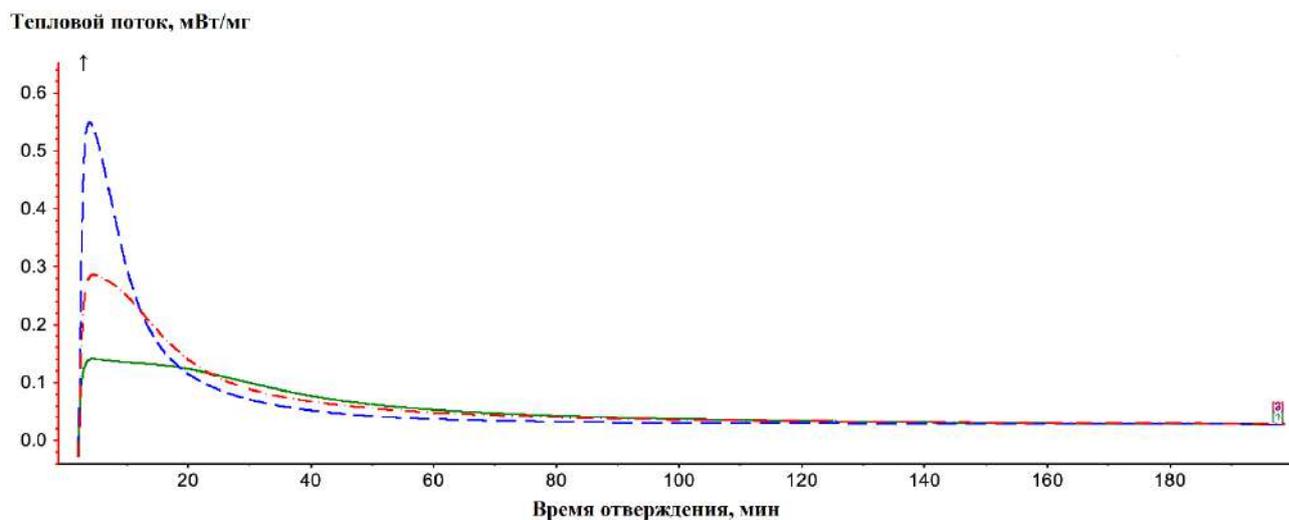


Рисунок 47 – ДСК-кривые изотермического отверждения композиции 2 при 160, 180, 200°C

Резкое отличие в значениях энтальпии для состава 3 можно объяснить повышенной концентрацией ЭФФ, который содержит меньше эпоксидных групп, чем ED-20, и повышенными стехиометрическими затруднениям из-за большой молекулярной массы и специфического громоздкого строения молекулы ЭФФ, что приводит к невозможности полного отверждения. Кроме того, мы предполагаем, что во время отверждения системы могут подвергаться витрификации. Это утверждение основано на наших исследованиях, которые показали, что температуры стеклования в некоторых случаях превышают температуру отверждения [101].

Температурная предыстория отверждения образца является ключевым фактором, влияющим на значение максимальной энтальпии и температуры стеклования [102–104]. Чем выше температура отверждения, тем выше температура стеклования отвержденного полимера. Однако существует предельная температура стеклования, обусловленная природой материала и физическими ограничениями формирующейся сетки. Отверждение материала при температуре выше предельной температуры стеклования не всегда приводит к достижению

максимальной степени конверсии ввиду наличия вклада предыстории отверждения, который может достигать 100К [105]. Основная причина заключается в том, что различные температурные режимы отверждения приводят к образованию различных трехмерных сеток по своей структуре. Так, например, часто при определении температуры стеклования после неизотермического прогона образца на ДСК при большой скорости нагрева (10°С/мин) обычно температура стеклования образца оказывается ниже, чем при подобранном ступенчатом или изотермическом режиме. Происходит это ввиду формирования более рыхлой структуры сетки.

Таблица 12 – Энтальпия отверждения при 150, 160, 170, 180, 200, 220°С для систем 1 – 3

Композиции	Q <sub>T</sub> при температуре, Дж/г					
	150 °С	160 °С	170 °С	180 °С	200 °С	220 °С
1	365	374	392	402	356	-
2	-	358	381	393	411	371
3	-	288	324	345	362	300

Как видно из таблицы 2, значения энтальпий при наивысшей температуре изотермы для каждого состава выпадают из зависимости. Они демонстрируют довольно низкие значения 356, 371 и 300 Дж/г для составов 1, 2 и 3 соответственно. Мы предлагаем следующие причины этой особенности. Прежде всего, в эксперименте может быть значительная ошибка, поскольку температура опыта очень высока, и во время стабилизации DSC все-таки может происходить потеря тепла. Вторая причина может заключаться в неполном отверждении, которое может произойти из-за очень быстрого отверждения при данной температуре, что приводит к ранней витрификации и диффузионному контролю, что препятствует дальнейшему процессу отверждения.

Эти эксперименты показали, что для составов 1, 2 и 3 максимальные значения энтальпии оказались равными 402, 411 и 362 Дж/г соответственно. Было решено вынести эксперименты при высоких температурах изотермы за рамки настоящей работы.

### 3.1.2.1. Изотермическая кинетика

#### Модельный подход

Метод ДСК позволяет отследить структурные превращения в процессе отверждения как до, так и после гелеобразования по тепловым эффектам, сопровождающим эти превращения.

Тепловые эффекты отверждения и их характер зависят от температурного режима отверждения. В работах Prime [106] Vyazovkin и Wight [107] показано, что кинетические параметры процесса, определенные изотермическим и неизотермическим способом для одной и той же системы не вполне коррелируют между собой. Одна из основных причин состоит в том, что изотермические и неизотермические испытания неизбежно проводятся в разных температурных диапазонах, где могут наблюдаться совершенно разные эффекты и параллельные реакции. Однако в настоящее время моделирование процессов отверждения активно развивается, так в работах [108] удалось с достаточной точностью предсказать изотермическое отверждение по результатам динамического моделирования. Такая точность достигается благодаря усложнению математических расчетов, применению новых способов расчета с разделением пиков [109], а также дополнительных испытаний, позволяющих уточнить расчет.

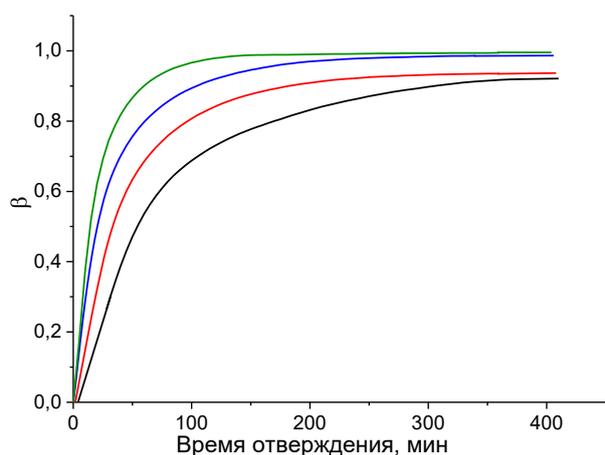
На практике процесс отверждения эпоксидных смол носит ступенчатый характер, включающий в себя 2-3 изотермических участка. Поэтому стремление приблизить процесс отверждения к реальному привел к целесообразности применения изотермических измерений в данной работе наряду с классическими динамическими съемками при разных скоростях нагрева.

Для расчета абсолютных степеней превращения использовалась формула:

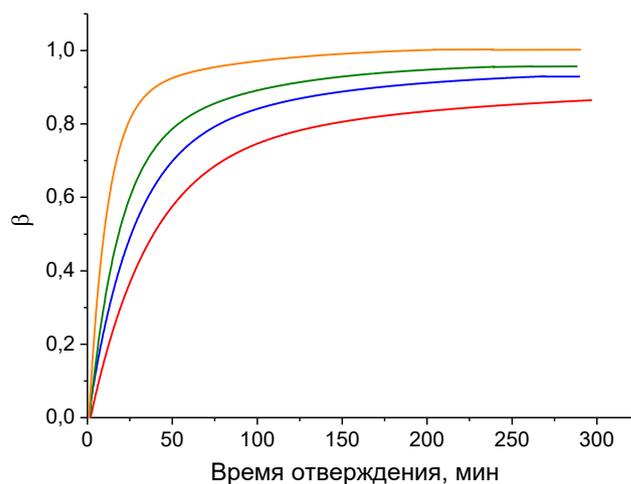
$$\beta = \frac{Q}{Q_{max}} \quad (38)$$

где  $Q$  – теплота процесса при изотермическом режиме отверждения,  $Q_{max}$  – максимальная теплота процесса.

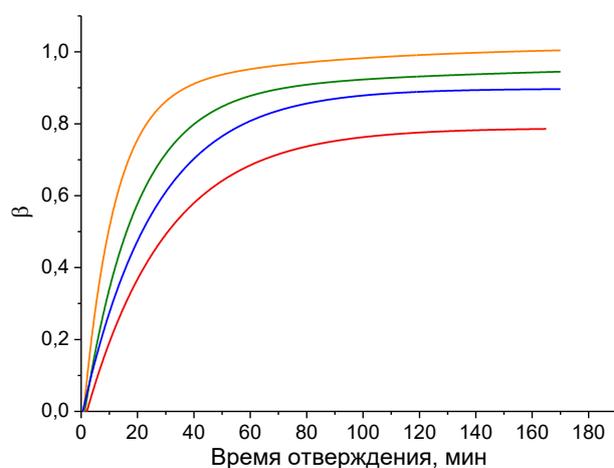
На рисунке 48 представлены зависимости степени отверждения для исследуемых систем.



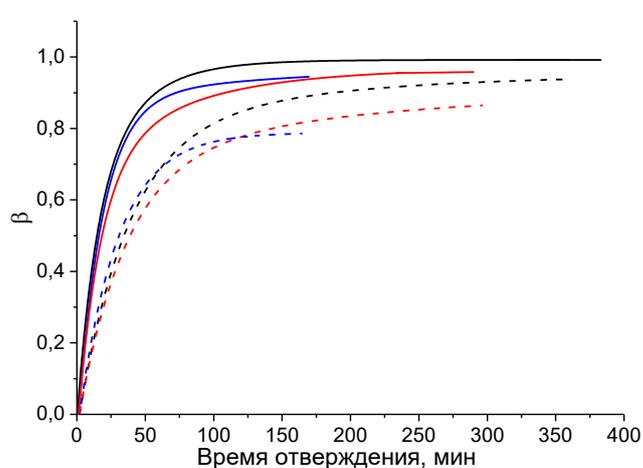
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 48 – Зависимости степени превращения ( $\beta$ ) от времени отверждения при изотермах: 150 (черный), 160 (красный), 170 (синий), 180 (зеленый), 200 (оранжевый) °C для состава 1 (а), 2 (б), 3 (в). Сравнение (г)  $\beta$ -зависимостей для составов 1 (черный), 2 (красный), 3 (синий) на изотермах 160 °C (штрих), 180 °C (сплошная)

На рисунке 48 видно, что все кривые имеют одинаковый характер. Снижение температуры изотермы приводит к неполному отверждению, которое может достигать, например, даже  $\beta = 0,77$  при 160 °C для состава 3. Рисунок 48d показывает, что применение более высоких температур отверждения (180°C) приводит к меньшей разнице в конечных степенях превращения между модифицированными и немодифицированными композициями, чем при более низких температурах (160°C). Конечные степени превращения при изотермах 160

°С для состава 1, 2 и 3 составляют 0,94, 0,86 и 0,77 соответственно. Уменьшенные значения для модифицированных композиций наблюдаются из-за неполного отверждения, вызванного громоздкостью и многофункциональностью молекулы ЕСР, которой требуется больше энергии для движения и образования связей по сравнению с немодифицированной системой.

Применяя модельный подход, полученные зависимости были аппроксимированы уравнением 2-го порядка (39) до высоких степеней превращения. Эта аппроксимация оказалась наиболее точной по сравнению с автокаталитической формой модели 1-го порядка (41) [110], которая также типична для отверждения эпоксиаминных систем (таблица 13).

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k(1 - \beta)^2 \quad (39)$$

$$\frac{1}{(1-\beta)} = k\tau + C \quad (40)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k(1 - \beta)(1 + C\beta) \quad (41)$$

Таблица 13 – Значение R2 для аппроксимации уравнением 2-ого порядка и автокаталитическим 1-го порядка для систем 1 – 3

Композиция	Модель	R2				
		150 °С	160 °С	170 °С	180 °С	200 °С
1		1	1	0.98	0.95	-
2	2-го порядка	-	1	1	1	0.96
3		-	1	1	1	0.97
1	Автокаталитическая 1-го порядка	0.94	0.89	0.96	0.91	-
2		-	0.88	0.90	0.94	0.97
3		-	0.92	0.94	0.94	0.99

На рисунке 49 показано графическое определение константы скорости реакции как  $\text{tg}\alpha$  линеаризованной кривой. Этот пример (рисунок 49) демонстрирует, что аппроксимация уравнением 2-го порядка применима только до высоких степеней конверсии  $\beta < 0,9$ . Таким образом, на этом этапе может произойти переход от кинетического механизма реакции к механизму, контролируемому диффузией.

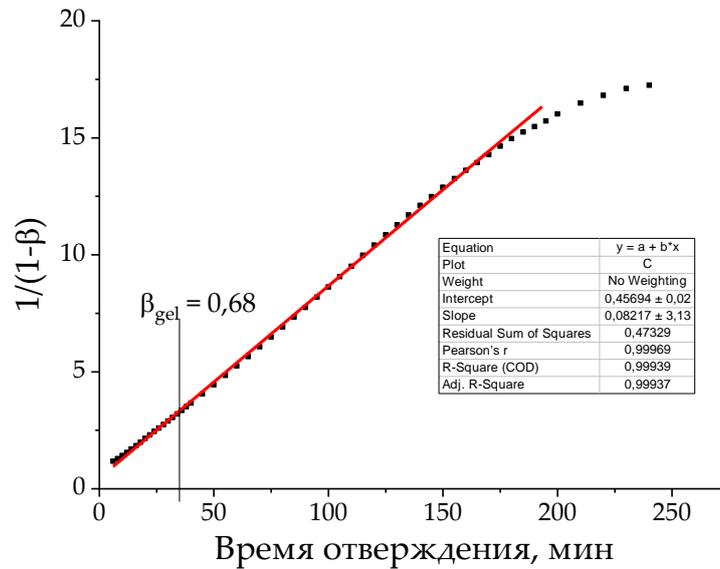


Рисунок 49 – Графическое представление процесса отверждения в координатах кинетического уравнения второго порядка для композиции 2 при изотерме 180°C

В таблице 14 представлены кинетические параметры моделирования процесса отверждения с уравнением 2-го порядка для составов 1–3: константы скорости ( $k_{2\text{ord}}$ ) и энергия активации ( $E_{2\text{ord}}$ ).

Таблица 14 – Значения констант по уравнению 2-го порядка ( $k_{2\text{ord}}$ ) и энергии активации ( $E_{2\text{ord}}$ )

Система	$k_{2\text{ord}}, \text{мин}^{-1}$					$E_{2\text{ord}}, \text{кДж/моль}$
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C	
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

По константам скорости (таблица 14) видно, что более высокая температура приводит к более высоким константам скорости, что соответствует ускорению процесса отверждения.

Используя логарифмическую форму температурной зависимости константы (42), энергия активации была определена как  $\text{tg} \alpha \cdot R$  (рисунок 50). Энергии активации для всех систем оказались примерно 100 кДж/моль (таблица 14), что несколько выше, чем для DER-331 с ДАДФС в литературе [62].

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (42)$$

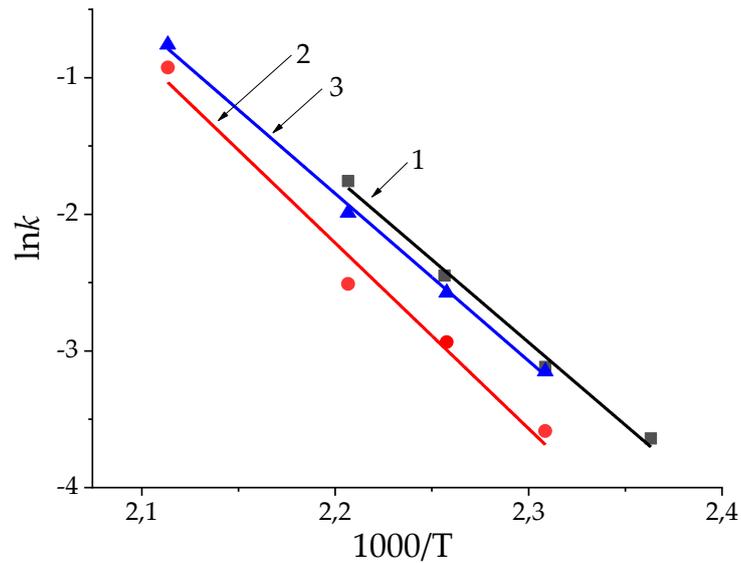
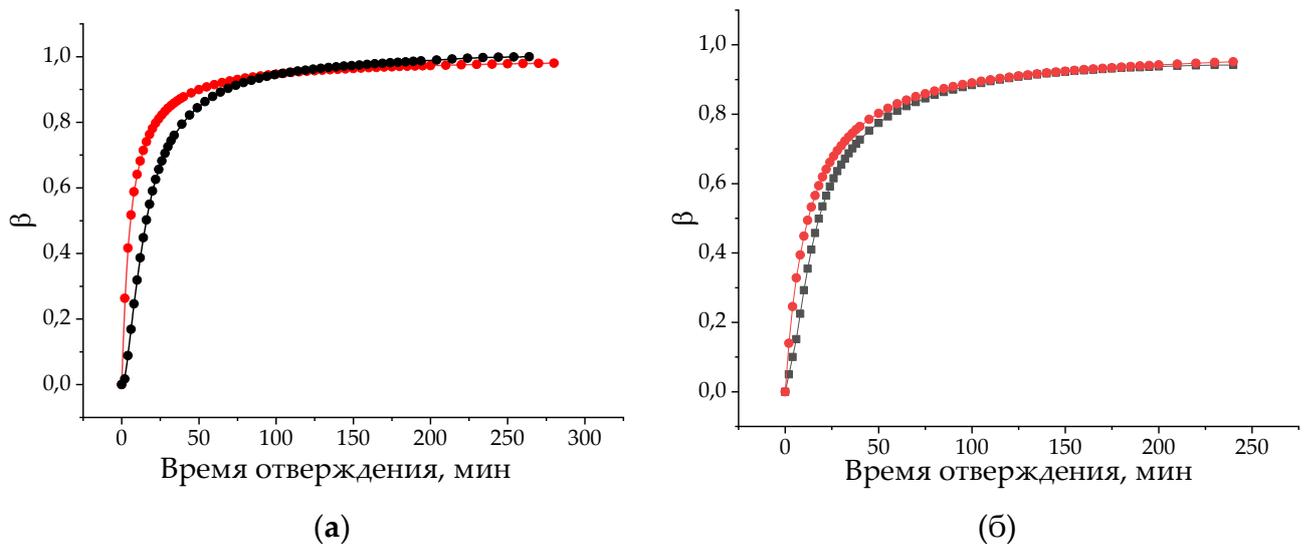
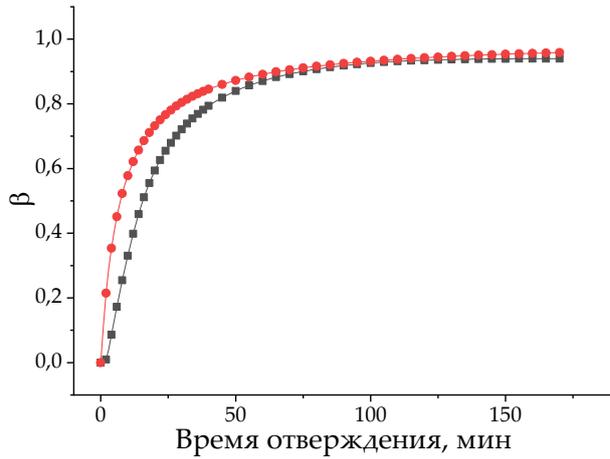


Рисунок 50 – Зависимости логарифма константы скорости ( $\ln k$ ) от обратной температуры ( $1/T$ ) для составов 1 (черный), 2 (красный), 3 (синий) при аппроксимации уравнением 2-го порядка

Верификация предложенной модели отверждения кинетическим уравнением 2-го порядка для исследуемых систем представлено на рисунке 51.

Полученные графики показывают хорошую сходимость степеней конверсии, рассчитанных по уравнению 2-го порядка, с экспериментальными данными примерно после 50-ой минуты.



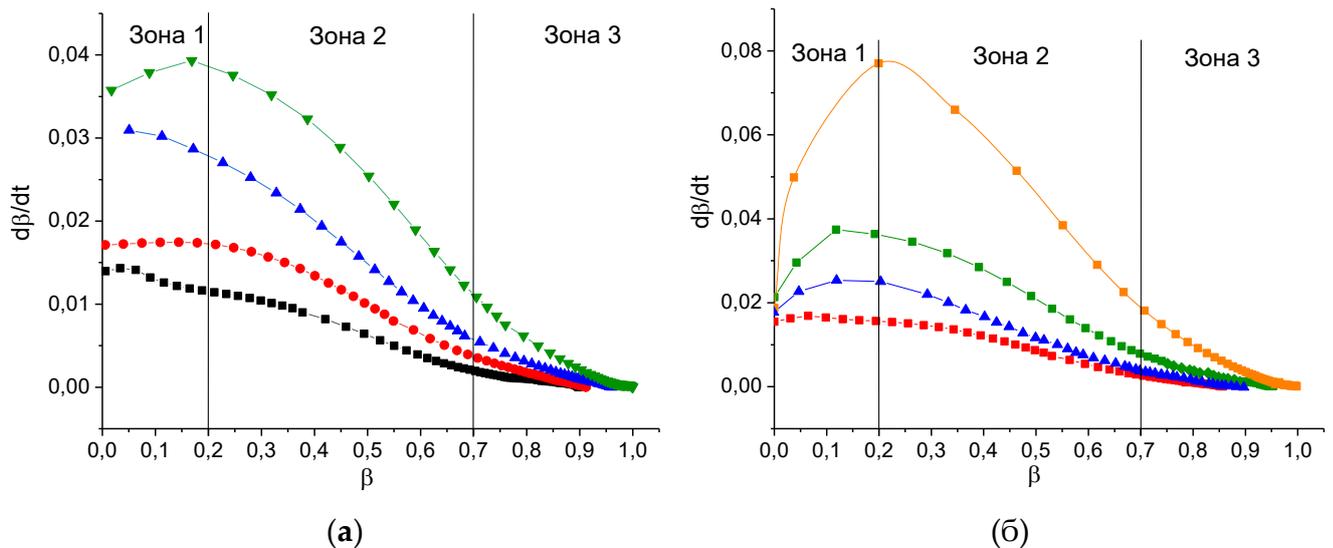


(в)

Рисунок 51 – Верификация моделей 2 порядка для систем 1 (а), 2 (б), 3 (в) при изотерме 180°C. Экспериментальные данные степени конверсии – черная линия, степень конверсии, рассчитанная по уравнению 2-го порядка – красная линия

Для более детального рассмотрения мы представили кривые в виде  $d\beta/dt$  —  $\beta$  для проведения аппроксимации моделью n-го порядка.

Зависимость  $d\beta/dt$  —  $\beta$  более чувствительна, чем  $\beta$  —  $t$ . На рисунке 52 показано, что представление зависимостей в данных координатах позволило выделить 3 зоны и установить критические точки перехода.



(а)

(б)

Рисунок 52 – Зависимости скорости отверждения ( $d\beta/dt$ ) от степени превращения ( $\beta$ ) для составов 1 (а) и 2 (б) при температурах 150°C (черный), 160°C (красный), 170°C (синий), 180°C (зеленый), 200°C (оранжевый)

Для всех исследуемых систем было выделено три зоны. Критические степени конверсии составили 0,2 (зона 1 - зона 2) и 0,7 (зона 2 - зона 3). Хотя, конечно, переход одного механизма в другой это не моментальный процесс, и часто характеристические точки переходов имеют температурную зависимость [63].

Для зоны 1 оказалось невозможным определить единый характер кривых скорости реакции от степени превращения для трех композиций, поэтому к этой первой зоне мы не смогли применить какую-либо кинетическую модель. Продолжительность этого этапа очень мала и составляет около 7-5 минут, и, возможно, здесь могут превалировать некоторые технические неточности съемок, которые в явном виде отражаются в чувствительной дифференциальной форме представления данных.

Зона 2 характеризуется резким снижением скорости реакции по мере уменьшения концентраций исходных компонентов и увеличения вязкости систем. В соответствии с нашей реологической работой [111], в которой мы изучали процесс отверждения эпоксифосфазена до гелеобразования с помощью вискозиметрии, мы сопоставили точку гелеобразования со степенью превращения в данный момент времени. Результаты представлены в таблице 15. Степень превращения, соответствующая гелеобразованию, оказалась точно в диапазоне  $0,7 \pm 0,03$  (таблица 15). Таким образом, мы обнаружили, что конец зоны 2 коррелирует с физическим процессом гелеобразования.

Таблица 15 – Значения степеней превращения ( $\beta_{gel}$ ) при времени гелеобразования систем 1 – 3 при 160, 170, 180°C

Композиция	$\beta_{gel}$ при температуре (°C)		
	160	170	180
1	0.71	0.72	0.73
2	0.66	0.67	0.68
3	0.68	0.69	0.70

Данные литературного анализа и проведенные пробные аппроксимации полученных кривых показали, что общая природа реакции эпоксиаминного отверждения носит n-порядок. Поэтому расчеты для зоны 2 проводили по уравнению:

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot (1 - \beta)^n \quad (43)$$

Зона 3 характеризуется неполным отверждением, о чем мы можем судить по уменьшению значений энтальпии с понижением температуры изотермы, и соответственно максимально возможная степень конверсии не достигается (таблица 12). Эта зона также была рассчитана по реакции n-го порядка, но с учетом неполного отверждения в соответствии с уравнением (44), где  $\beta_T$  - максимально достижимая степень превращения при данной температуре.

$$\frac{d\beta}{d\tau} = k \cdot (\beta_T - \beta)^n \quad (44)$$

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 53) уравнений (43) и (44) в логарифмической форме, соответственно, где по наклону линеаризованного участка определяют порядок реакции, а по пересечению с осью ординат – логарифм константы скорости. Результаты расчетов представлены в таблицах 16 и 17.

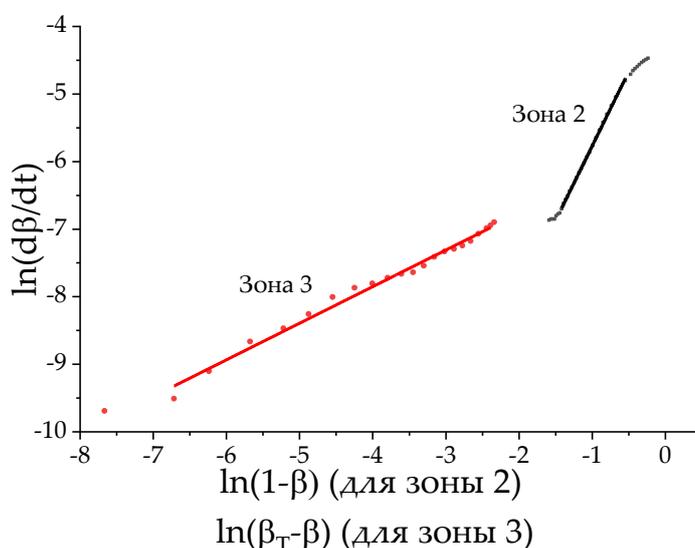


Рисунок 53 – Процесс отверждения в координатах уравнений (43) и (44) в логарифмической форме для определения порядка реакции (n) и константы скорости (k) путем линейной аппроксимации для состава 1 при изотерме 150 °С

Таблица 16 – Порядок реакции (n) и температурная зависимость порядка реакции для зоны 2 для составов 1–3

Композиция	n-порядок	Температурная зависимость
1	2.21–1.57	$n = 5.19 - 0.02 \cdot T$
2	2.23–1.65	$n = 4.52 - 0.015 \cdot T$
3	1.80–1.59	$n = 2.61 - 0.005 \cdot T$

Таблица 17 – Значения константы скорости ( $k_{n-ord}$ ) и энергии активации ( $E_{n-ord}$ ) зоны 2 для составов 1–3

Система	$k_{n-ord}, \text{мин}^{-1}$					$E_{n-ord}$
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	200 °C	
1	0.02845	0.03538	0.04811	0.07467	0.13064	50.8
2	-	0.03995	0.05522	0.07445	0.13923	53.1
3	-	0.03696	0.05261	0.07499	0.13155	54.1

На рисунке 53 представлен пример хорошей линейной аппроксимации. Результаты расчетов по зоне 2 показали, что порядок реакции и константы скорости – температурно зависимые параметры. Используя экспоненциальное уравнение для температурной зависимости константы скорости (уравнение 42), была рассчитана энергия активации для зоны 2, которая оказалась довольно близкой к литературным данным для отверждения эпоксидных олигомеров (таблица 17). Линеаризованные температурные зависимости порядка реакции представлены на рисунке 54, а полученные уравнения представлены в таблице 16.

При добавлении эпоксифосфазена в композицию порядок реакции оказывается менее зависимым от температуры по сравнению с немодифицированной системой.

Таким образом, влияние модификатора эпоксифосфазена в композициях на кинетические параметры отверждения является комплексным. Добавление 10 мас.% ЭФФ приводит к снижению константы скорости с 0,1725 до 0,0813  $\text{мин}^{-1}$  и увеличению энергии активации со 100,2 до 112,0 кДж/моль по сравнению с немодифицированным составом при расчетах всей кривой по уравнению 2-го порядка.

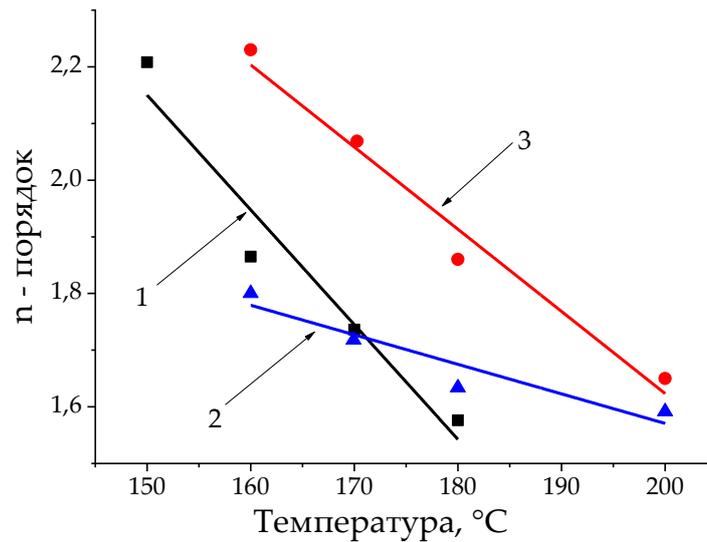


Рисунок 54 – Зависимость порядка реакции ( $n$ ) от температуры ( $T$ ) для составов 1 – 3

Можно сказать, что 10 мас.% ЭФФ в системе немного замедляют процесс отверждения, что также подтверждается меньшими значениями степеней превращения в точке гелеобразования (таблица 15). Однако добавление 20 мас.% ЭФФ обратно повышает скорость реакции до уровня немодифицированного состава.

При выделении зон и анализе зоны 2, которая отражает основную стадию отверждения, оказалось, что константа скорости почти не изменяется; она увеличивается всего на  $0,004 \text{ мин}^{-1}$  по сравнению с немодифицированной системой, также как и энергия активации возрастает всего с 50,8 до 54,1 кДж/моль (таблица 17). Так что для зоны 2 мы наблюдаем небольшое ускорение процесса отверждения при добавлении модификатора.

Зона 3 хорошо линеаризуется 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.

Изотермическая кинетика. Изоконверсионный подход.

Если во время отверждения система подвергается витрификации, то это приводит к изменению механизма реакции с кинетического на диффузионный

контроль [98], которое можно обнаружить по изменению энергии активации в процессе отверждения. Мы предполагаем, что наши системы могут стекловаться во время отверждения. Например, температуры стеклования для систем 1 и 3 составляют 182 и 202°C соответственно при режиме отверждения 180°C 8 часов. Эти свойства были описаны в нашем исследовании этих систем, посвященном физико-механическим характеристикам [101]. Более того, мы знаем, что введение эпоксифосфазена увеличивает скорость роста вязкости во время отверждения [111], а степень превращения в точке гелеобразования немного снижается с увеличением содержания модификатора. Эти факторы могут в некоторой степени повлиять на смещение механизма в область диффузионно контролируемого процесса.

В связи с этим в работе актуально применение изоконверсионных методов, позволяющих оценить сложность процесса отверждения, предположить количество стадий и определить энергию активации во всем диапазоне степеней превращения.

Согласно основному принципу изоконверсионного подхода, скорость реакции при постоянной степени конверсии зависит только от температуры (45). Данное положение выполняется при условии независимости  $f(\beta)$  от температуры, что, в свою очередь, возможно только при одностадийном процессе. Если же процесс носит сложный характер, то относительный вклад стадий будет отражаться на значениях энергии активации, что связано с неоднозначным определением степеней конверсии.

Определение энергий активации при различных степенях отверждения методом Фридмана [59] заключалось в построении зависимости 46 уравнения (37) в логарифмической форме (47)47, где по наклону линеаризованной части кривой находили энергию активации.

$$\frac{d \ln \left( \frac{d\beta}{dt} \right)_{\beta}}{dT^{-1}} = \frac{-E_{\beta}}{R} \quad (45)$$

$$\ln \left( \frac{d\beta}{dt} \right)_{\beta} - \frac{1}{T} \quad (46)$$

$$\ln \left( \frac{d\beta}{dt} \right)_{\beta} = \ln[Af(\beta)] - \frac{E}{RT} \quad (47)$$

Результаты расчетов представлены на рисунке 55. 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. Она показывает сложный характер отверждения, которое часто оказывается многостадийным процессом.

Резкий рост энергии активации на заключительных стадиях отверждения обычно относят к диффузионному контролю [57,112].

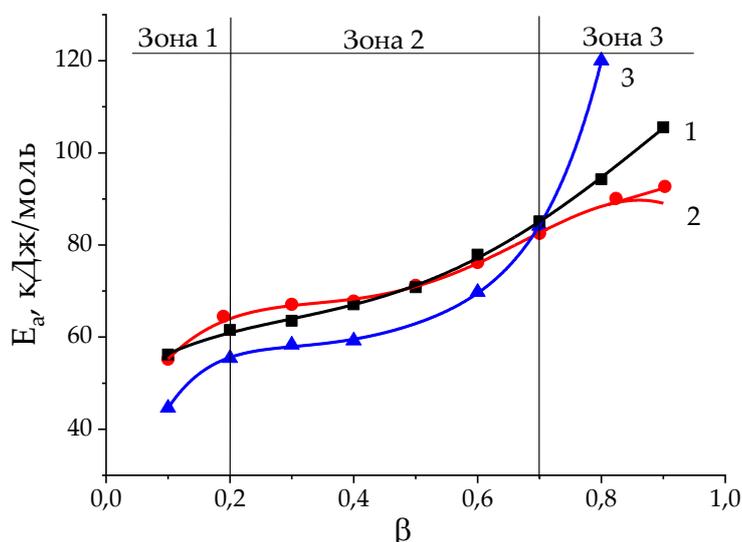


Рисунок 55 – Зависимости энергии активации ( $E_a$ ) от степени превращения ( $\beta$ ) по методу Фридмана для составов 1–3

Максимальное значение степени отверждения не зависит от температуры и равно 1 ( $\beta_{\max} = 1$ ). При отверждении при температурах ниже максимально достижимой температуры стеклования для данной системы система может подвергаться стеклованию на определенной конечной стадии отверждения. В результате максимальная степень превращения на определенной изотерме оказывается меньше 1 ( $\beta_T < 1$ ).

При расчете энергии активации изоконверсионным подходом Вязовкин [57] предложил использовать относительную степень конверсии, которая определяется следующим образом:

$$\beta' = \frac{\beta}{\beta_T} \quad (48)$$

Во многих ранних и поздних работах [57,113] упоминается влияние использования относительных степеней конверсии на оценку кинетики реакции.

Подставляя относительные степени конверсии в уравнение скорости реакции, были пересчитаны значения энергии активации по методу Фридмана (Рисунок 56).

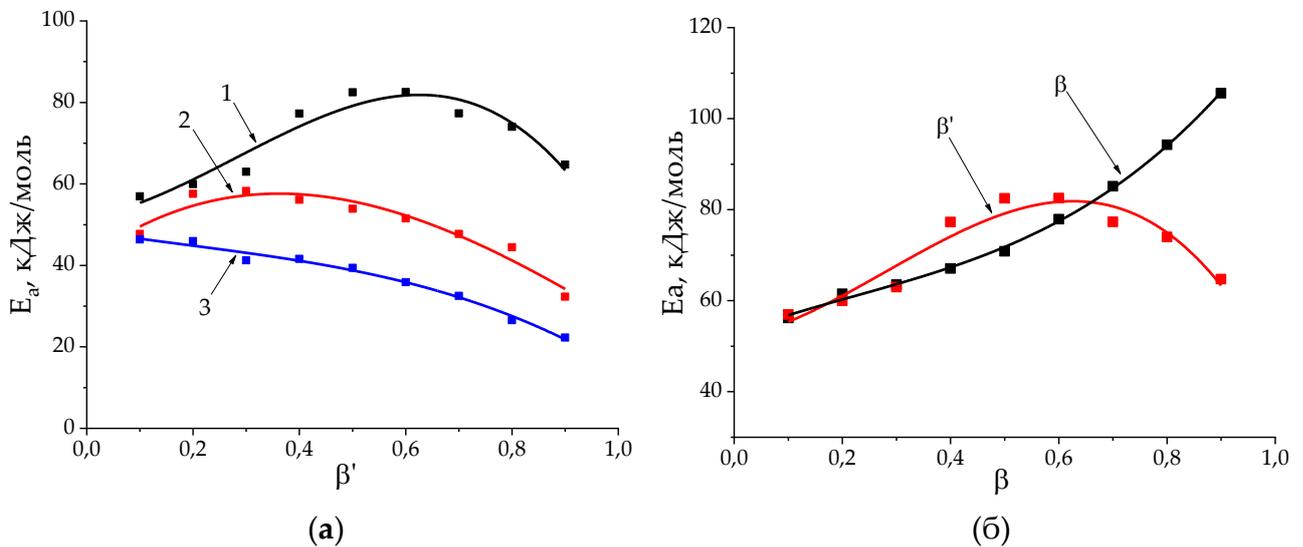


Рисунок 56 – Зависимости энергии активации ( $E_a$ ) от относительной степени превращения ( $\beta'$ ), рассчитанные методом Фридмана для составов 1-3 (а);

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

На рисунке 56 видно, что применение абсолютных степеней конверсии для неп полностью отвержденных систем дает завышенные значения энергии активации на завершающей стадии отверждения. Композиция 1 имеет максимальные значения энергии активации (80 кДж/моль), за ней следуют композиции 2 и 3. Для всех систем энергия активации уменьшается во время отверждения, имея лишь небольшой максимум для композиций 1 и 2. Предлагаемый механизм диффузионного контроля на конечном этапе отверждения в зоне 3 хорошо

согласуется с литературными данными о том, что изменение характера реакции на диффузионно-контролируемую характеризуется уменьшением значений энергии активации [57,112,114]. Таким образом, если увеличение концентрации ЭФФ в системе приводит к снижению значений энергии активации процесса, особенно на последней стадии, мы можем предположить, что модификация эпоксифосфазеном сдвигает процесс отверждения в сторону контролируемой диффузией области.

Изотермическая кинетика. Область диффузионного контроля.

Для подтверждения или опровержения предложенного механизма диффузионного контроля на завершающих стадиях отверждения мы применили следующее уравнение, предложенное А.Я. Малкиным и В.Г. Куличихиным для описания макрокинетики процесса автоторможения [79]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta)(1 - \xi\beta) \quad (49)$$

где  $\xi$  - безразмерный параметр, учитывающий эффект автоторможения на поздних стадиях реакции.

$$\xi = \frac{1}{\beta_T^{max}} \quad (50)$$

где  $\beta_T^{max}$  - максимальная степень конверсии, достижимая при данной температуре отверждения. Очевидно, что при  $\xi = 1$  уравнение (49) преобразуется в кинетическое уравнение 2-го порядка, применимое для исследуемых систем.

Предложенное уравнение 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:

$$\beta_\infty = \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d\beta}{dt} = 0 \quad (51)$$

Интеграл уравнения 49 имеет следующий вид:

$$\beta = \frac{\exp[(1 - \xi)kt] - 1}{\exp[(1 - \xi)kt] - \xi}, \quad (52)$$

или в более удобной для анализа форме:

$$\ln \frac{1 - \xi\beta}{1 - \beta} = (1 - \xi)kt \quad (53)$$

Таким образом, используя графическое построение зависимостей  $\beta(t)$  в координатах  $[\ln(1 - \xi\beta) / (1 - \beta)] - t$  можно проверить применимость уравнения 49 для наших систем.

На рисунках 57, 58, 59 показано, что модель 2-го порядка заменяется моделью с автоторможением 1-го порядка.

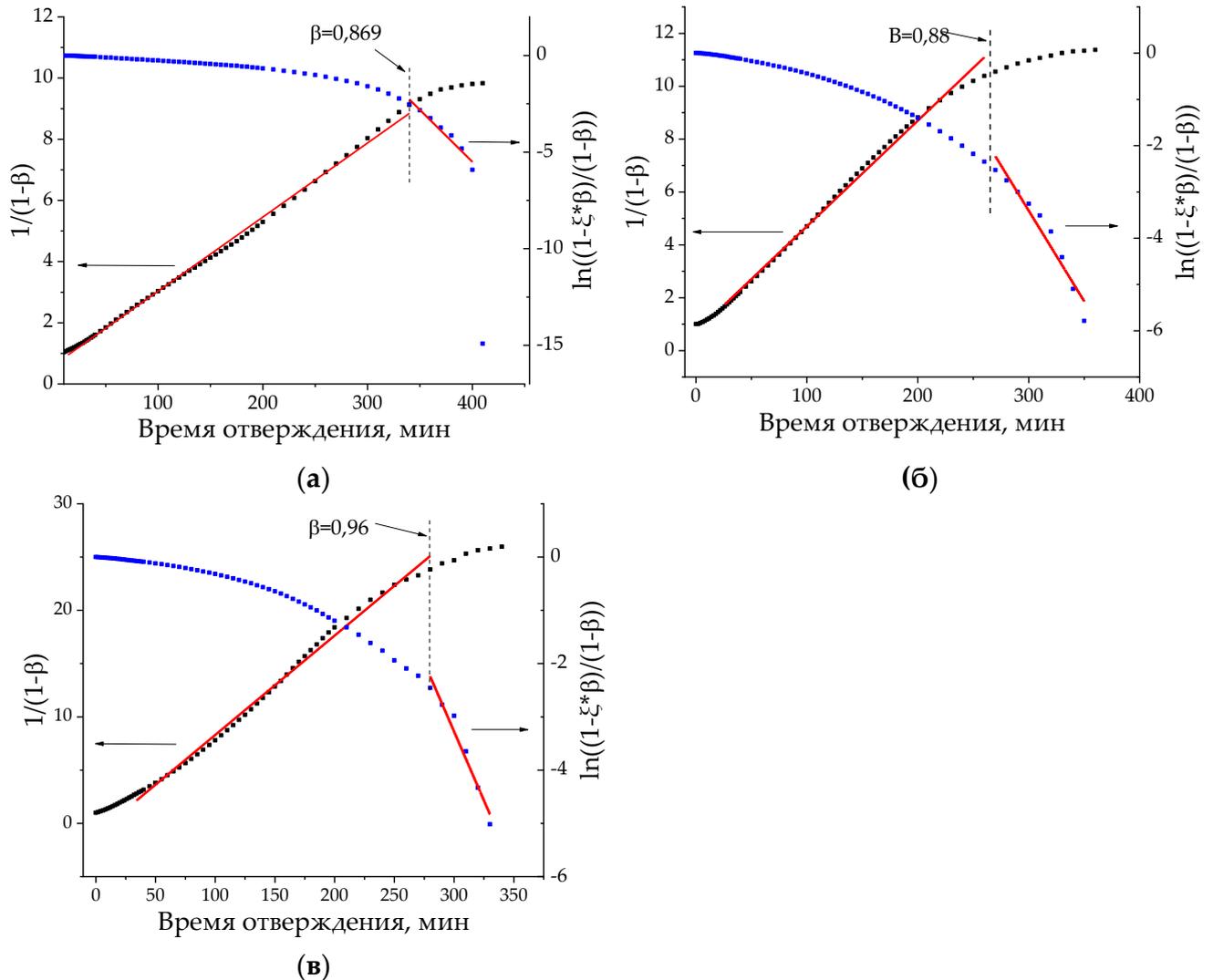
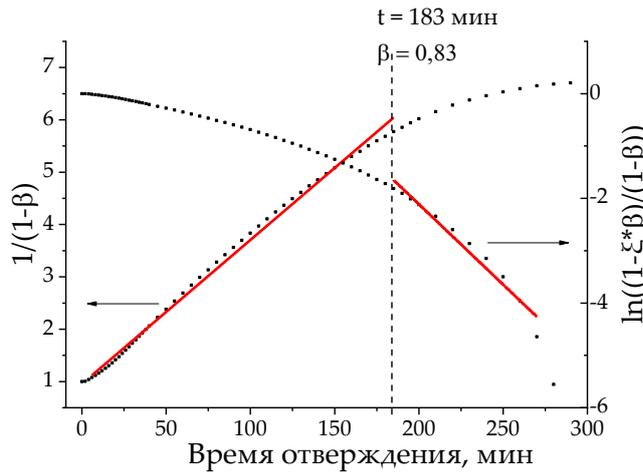
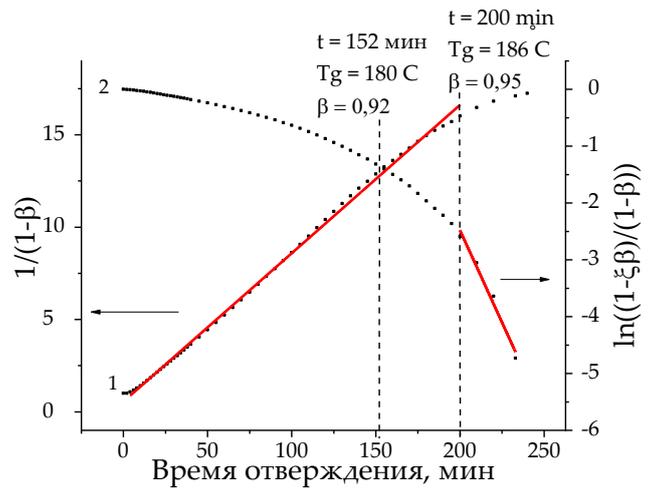


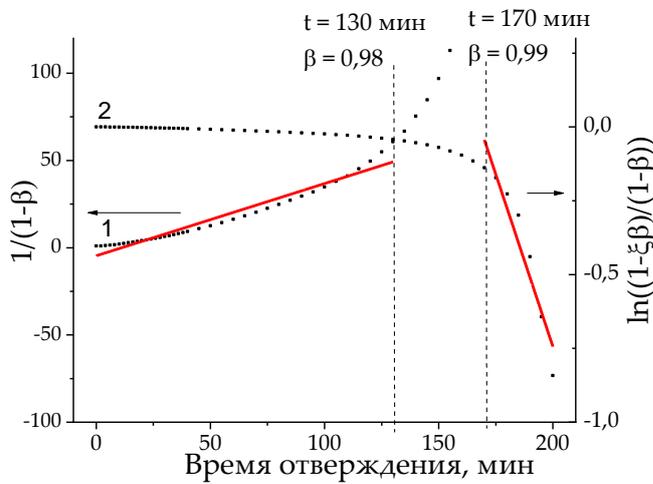
Рисунок 57 – Анаморфоза отверждения в координатах уравнения 2-ого порядка и уравнения с автоторможением для системы 1 при изотермах 150°C (а), 160°C (б), 170°C (в)



(а)

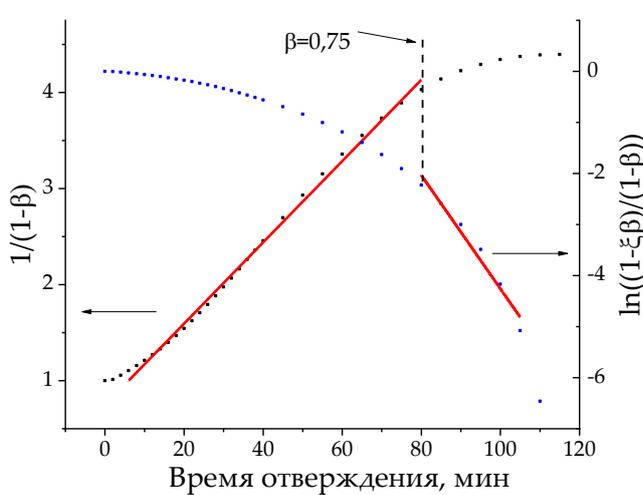


(б)

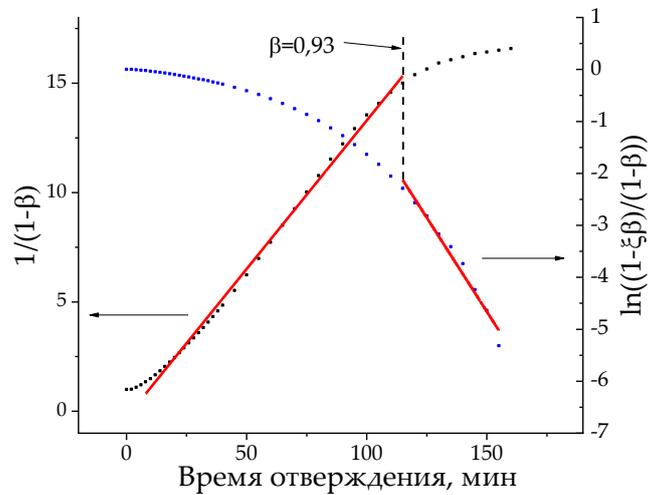


(в)

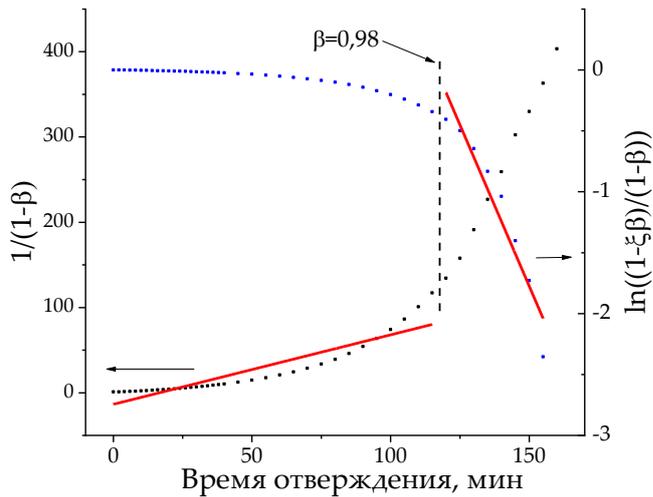
Рисунок 58 – Анаморфоза отверждения в координатах уравнения 2-ого порядка и уравнения с автоторможением для систем 2 при 160°C (а), 180°C (б), 200°C (в)



(а)



(б)



(в)

Рисунок 59 – Анаморфоза отверждения системы 3 в координатах уравнения 2-ого порядка и уравнения с автоторможением при 160°C (а), 180°C (б), 200°C (в)

Рассчитанные значения констант автоторможения и константы, рассчитанные по уравнению 2-ого порядка представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Значения констант по уравнению 2 порядка ( $k_{2ord}$ ) и автоторможения ( $k_{aut}$ )

Температура	160°C		170°C		180°C		200°C	
	$k_{2ord},$ мин <sup>-1</sup>	$k_{aut},$ мин <sup>-1</sup>						
1	0,0443	0,0562	0,0864	0,2130	0,1725	–	0,4898	–
2	0,0277	0,1607	0,0531	0,3124	0,0813	0,3987	0,3963	1,1295
3	0,0428	0,2800	0,0765	0,3923	0,1368	0,4500	0,4685	1,5000

Рассчитанные значения констант  $\xi$  представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Значения констант  $\xi$  для систем 1 – 3 при 150 – 200°C

Система	$\xi$ при температуре				
	150°C	160°C	170°C	180°C	200°C
1	1,137	1,119	1,055	1	1
2	–	1,175	1,107	1,061	1,0006
3	–	1,294	1,178	1,064	1,0010

Из таблицы 19 видно, что с увеличением содержания модификатора в системе константа  $\xi$  растет, то есть недоотверждение выражено значительнее.

Высокие температуры изотермы приводят к более полному протеканию реакции, так при изотерме 200°C константа  $\xi \cong 1$ .

Энергию активации процесса торможения реакции (таблица 20) рассчитывали по уравнению:

$$\xi = \xi_0 \cdot \exp(E_{\xi}/RT) \quad (54)$$

Таблица 20 – Значения энергии активации по уравнению 2 порядка ( $E_{2ord}$ ) и автоторможения ( $E_{\xi}$ )

Композиция	$E_{2ord}$ , кДж/моль	$E_{\xi}$ , кДж/моль
1	114	9
2	112	7
3	102	11

Энергия активации по константе  $\xi$  получилась равной 9, 7 и 11 кДж/моль для систем 1, 2, 3 соответственно.

Примерные значения степеней превращения, полученные при переходе механизма с кинетически контролируемого на диффузионный контроль представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Значения степени превращения при смене механизма с кинетически на диффузионно-контролируемый для композиций 1 – 3

Система	$\beta_{aotot}$ при температуре				
	150°C	160°C	170°C	180°C	200°C
1	0,86	0,88	0,93	-	-
2	-	0,83	0,90	0,95	0,99
3	-	0,75	0,87	0,93	0,98

В таблице наглядно представлено, что с увеличением температуры изотермы граница перехода в диффузионный контроль для каждой системы сдвигается в область более высоких степеней конверсии. При этом при одинаковой температуре отверждения для систем с большим содержанием ЭФФ смена механизма происходит на более ранних этапах отверждения, то есть при более низких значениях степени конверсии.

Ниже представлены анаморфозы сравнения механизмов реакции и поведение модуля потерь, полученного методом осцилляционной вискозиметрии в тех же условиях, что проведенные съемки ДСК для системы 2 (Рисунки 60, 61, 62).

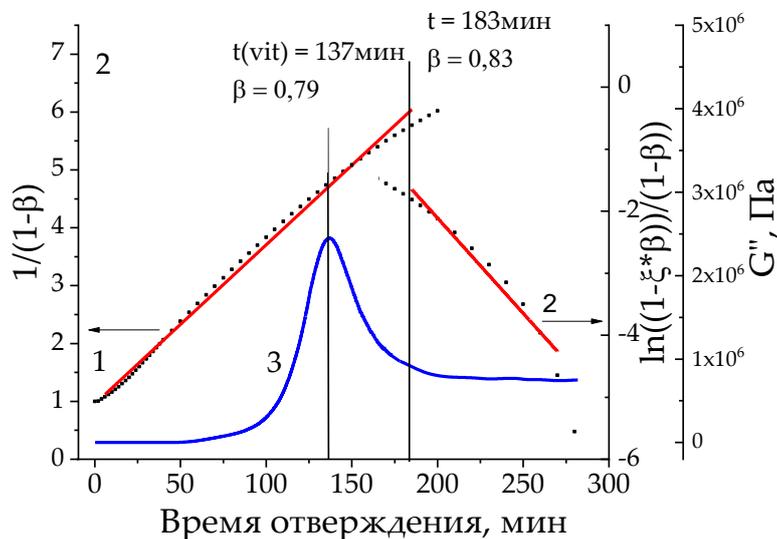


Рисунок 60 – Анаморфоза отверждения системы 2 при 160°C в координатах уравнения 2-го порядка (1) и уравнения автоторможения (2) и модуль потерь (3), полученный методом осцилляционной вискозиметрии

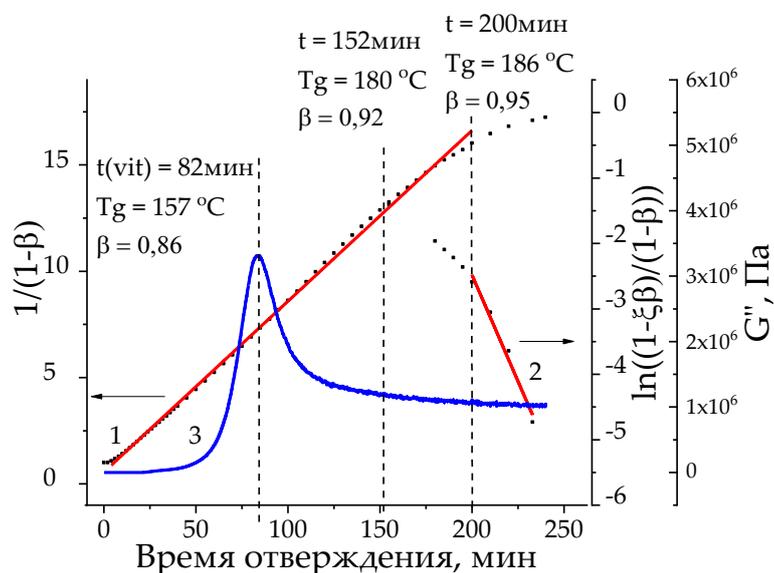


Рисунок 61 – Анаморфоза отверждения системы 2 при 180°C в координатах уравнения 2-го порядка (1) и уравнения автоторможения (2) и модуль потерь (3), полученный методом осцилляционной вискозиметрии

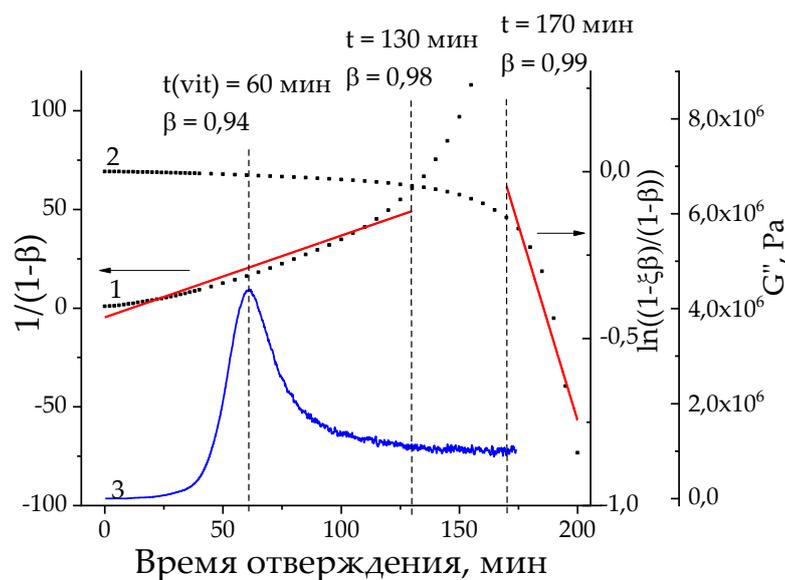


Рисунок 62 – Анаморфоза отверждения системы 2 при 200°C в координатах уравнения 2-го порядка (1) и уравнения автоторможения (2) и модуль потерь (3), полученный методом осцилляционной вискозиметрии

Из представленных данных видно, что пик модуля потерь предшествует смене механизма. Также стоит отметить, что пик модуля потерь не соответствует стеклованию системы в том представлении, что с этого момента температура стеклования не становится выше температуры отверждения. Например, для системы 2 при температуре отверждения 180°C пик модуля потерь приходится на время 82 мин, что соответствует степени конверсии 0,83 и температуре стеклования композиции в данный момент времени равной 157°C. Таким образом пик модуля потерь можно связать с началом роста диффузионных затруднений реакции отверждения. Полученные данные несколько отличаются от работ [73,74,97], в которых пик тангенса угла механических потерь/модуля потерь совпадает с точкой перехода механизма с кинетического на диффузионный. В таблице 22 представлены значения степени превращения, соответствующие пику модуля потерь.

Установлено, что чем выше изотерма отверждения, тем выше значения степени превращения, при которой обнаруживается пик модуля потерь, так для системы 2 при 160°C  $\beta_{G''} = 0,79$ , а при 200°C уже  $\beta_{G''} = 0,94$ . Связано это с тем, что даже при высокой степени сшивки высокая температура отверждения не дает системе застекловаться.

Таблица 22 – Значения степени превращения ( $\beta$ ) в пике модуля потерь для системы 2 при температурах изотермы 160, 180, 200°C

Композиция	$\beta_G$ при температуре		
	160°C	180°C	200°C
2	0,79	0,86	0,94

Влияние диффузионного механизма на процесс отверждения возможно оценить рассчитав диффузионную константу, являющуюся составляющей общей константы скорости реакции. Применяя теорию Адама-Гиббса диффузионную константу  $K_d$  можно рассчитать [115]:

$$K_d = K_{d0}D(T, \beta) \quad (55)$$

где  $D$  - коэффициент самодиффузии,  $K_{d0}$  - константа, обуславливающая условия формирования химической связи.

Аналогично уравнению ВЛФ было предложено следующее уравнение для расчета диффузионной составляющей константы скорости:

$$\ln K_d = \ln K_{d0} + \frac{\beta(T-T_g)}{C1+(T-T_g)} \quad (56)$$

где  $K_{d0}$ ,  $C1$  - эмпирические величины (в литературе часто принимают  $C1$  равным 51,6 [116]).

Взаимосвязь диффузионной, аррениусовской и общей констант скорости можно представить в виде [115,117]:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{K_d} + \frac{1}{K_a} \quad (57)$$

В том случае, если отверждение проходит только по кинетическому механизму, диффузионная константа так велика, что не влияет на общую константу скорости. В случае если механизм меняется с кинетического на диффузионный, то константа становится меньше, и ее вклад становится определяющим. В связи с этим константа, рассчитанная по уравнению 2-ого порядка, может считаться аррениусовской составляющей, а для диффузионной составляющей в работе будет использовано уравнение Ди Бенедитто для расчета степени превращения через температуру стеклования.

Так общую константу скорости реакции в каждый данный момент времени определяли по уравнению:

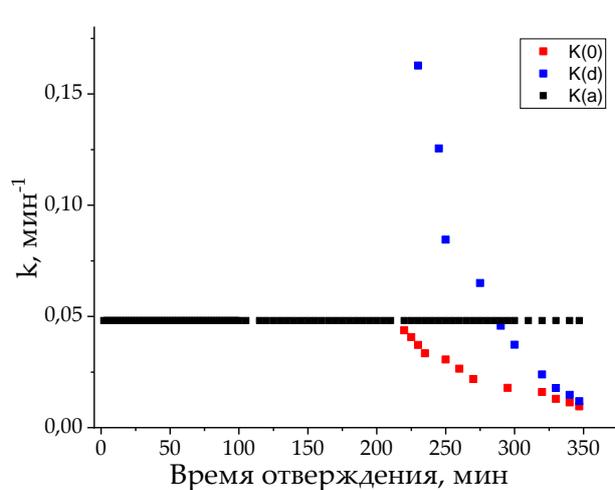
$$K_0 = \frac{d\beta/dt}{(1-\beta)^2} \quad (58)$$

Диффузионную составляющую рассчитывали на основе полученных общих констант скорости и аррениусовской составляющей константы скорости в каждый момент времени:

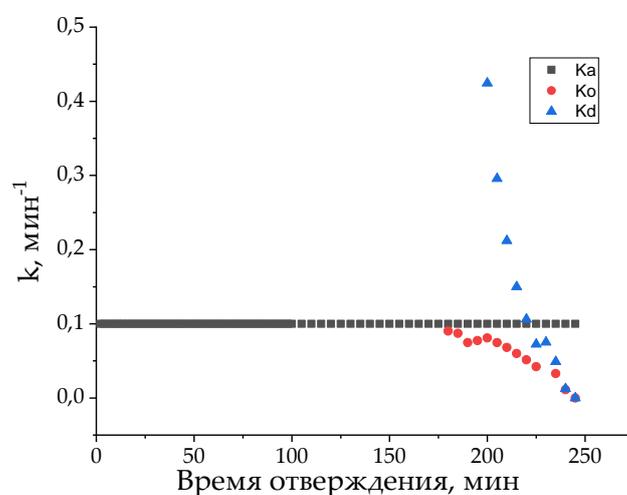
$$K_d = K_0 K_a / (K_a - K_0) \quad (59)$$

Таким образом для исследуемых композиций были рассчитаны все составляющие константы скорости, на графиках 63 показано, что диффузионная составляющая начинает влиять на скорость протекания реакции только на завершающих этапа отверждения, на основном участке значения константы диффузии настолько велики, что не влияют на общую скорость, следовательно на основном участке отверждения лимитирующей стадией является химическое взаимодействие, а на завершающей стадии – диффузионное. Влияние диффузионного контроля нарастает с увеличением концентрации модификатора в системе.

Так для концентрации в 20% переход в диффузионную область начинается со 120 мин (изо 180°C), для 10% - с 200 мин (изо 180°C), для чистой композиции – с 250 мин (изо 170°C), что полностью соответствует моменту смены механизма на диффузионный, установленный при моделировании и отображенный на рисунках 57, 58, 59.



(а)



(б)

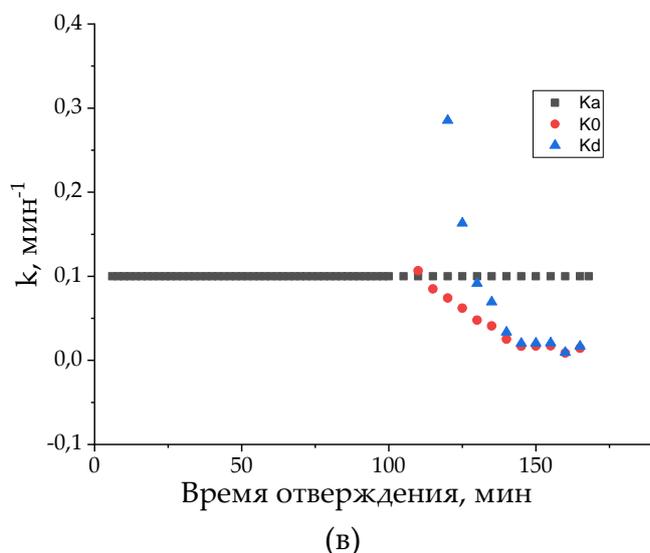


Рисунок 63 – Изменение констант  $K_a$ ,  $K_0$ ,  $K_d$  в процессе отверждения для композиции 1 при  $170^\circ\text{C}$  (а), для композиции 2 при  $180^\circ\text{C}$  (б), для композиции 3 при  $180^\circ\text{C}$  (в)

Таким образом была показана взаимосвязь кинетических и диффузионных констант в процессе отверждения исследуемых систем. Было установлено, что при одинаковой температуре изотермы большее содержание ЭФФ в системе приводит к более раннему началу влияния диффузионной константы на общую константу скорости отверждения.

#### Ди Бенедитто

В настоящее время самыми чувствительными параметрами к изменению степени превращения являются: динамический модуль упругости, ионная проводимость и температура стеклования. Среди перечисленных температура стеклования является наиболее доступным для мониторинга параметром ввиду специфики и трудности проведения эксперимента остальных. Наиболее часто используемым уравнением, связывающим температуру стеклования со степенью конверсии, и обладающим физическим смыслом, является уравнение Ди Марцио и Ди Бенедетто:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left(\frac{E_x - F_x}{E_m - F_m}\right) \cdot \beta}{1 - \left(1 - \frac{F_x}{F_m}\right) \cdot \beta} \quad (60)$$

$T_{g0}$  – температура стеклования несшитого связующего;  $E_x/E_m$  – отношение энергии решетки сшитого связующего к несшитому;  $F_x/F_m$  – отношение сегментальной подвижности сшитого связующего к несшитому.

Для определения зависимости температуры стеклования от степени превращения были проведены следующие испытания. Рассчитанное количество проб приготовленного связующего помещали в термошкаф и начинали отверждение при стандартном режиме  $180^\circ\text{C}$  8 часов. Через определенные промежутки времени вынимали частично отвержденные образцы и проводили съемку температуры стеклования методом ДСК. Соответствующую температуре стеклования степень конверсии брали из аналогичных полных изотермических съемок ДСК как парциальную площадь при соответствующем времени извлечения пробы из термошкафа.

Полученные экспериментальные зависимости температуры стеклования от степени превращения и их аппроксимация уравнением Ди Бенедетто представлены на рисунке 64. Значения рассчитанных констант  $C1$  и  $C2$  представлены в таблице 23.

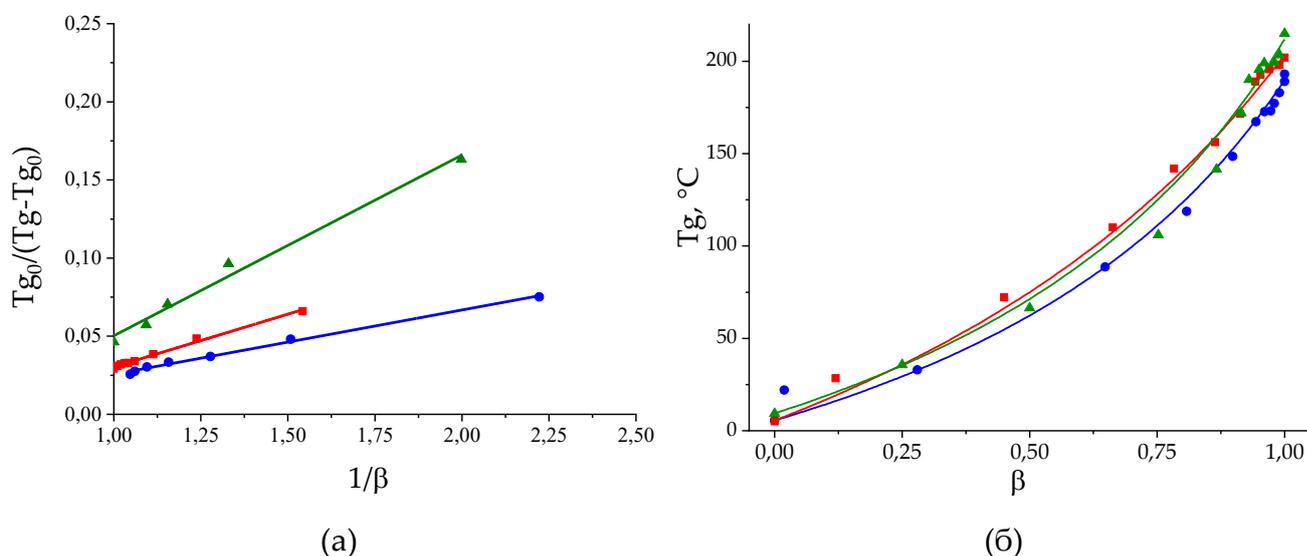


Рисунок 64 – а) Зависимость температуры стеклования от степени конверсии в координатах уравнения Ди Бенедитто для композиций 1 (синяя), 2 (красная), 3 (зеленая); б) Зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) от степени превращения ( $\beta$ ) для композиций 1 (синяя), 2 (красная), 3 (зеленая) по экспериментальным данным (символы) и аппроксимация уравнением Ди Бенедитто (сплошная линия)

Таблица 23 – Значения констант C1 и C2 из уравнения Ди Бенедитто для композиций 1, 2 и 3

Композиция	C1	C2
1	15,38	0,44
2	20,00	0,54
3	25,20	0,63

Аппроксимация гиперболой (уравнение Ди Бенедитто) широко применяется в литературе [118–120]. Однако оно не идеально подходит для аппроксимации свойств исследуемых систем. Искомая зависимость скорее похожа на ветвь повернутой на 90° парабол [121]. В связи с этим был проведен поиск решения в виде:

$$T_g(\beta) = k_1(k_2 - \beta)^{k_3} + k_4 \quad (61)$$

Для численного решения системы нелинейных уравнений  $\hat{N}(\hat{k}) = 0$  использовался метод Ньютона:

$$\frac{\partial \hat{N}}{\partial \hat{k}}(\hat{k}^n) \cdot (\hat{k}^{n+1} - \hat{k}^n) + \hat{N}(\hat{k}^n) = 0 \quad (62)$$

Результаты аппроксимации представлены на рисунке 65 и в таблице 24.

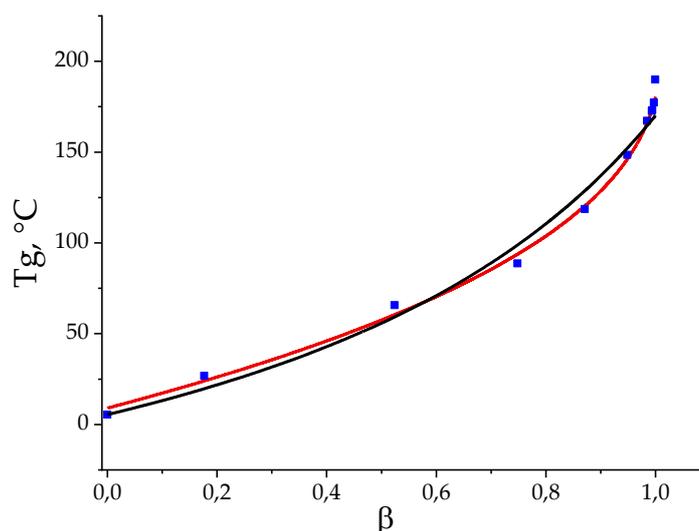


Рисунок 65 – Зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) от степени превращения ( $\beta$ ) для композиций 1 экспериментальные данные (символы), аппроксимация уравнением Ди Бенедитто (черная линия), аппроксимация уравнением 61 (красная линия)

Таблица 24 – Найденные параметры аппроксимации уравнением 61 для системы 1

Параметр	Значение
$k_1$	-204.6
$k_2$	1.01
$k_3$	0.39
$k_4$	214.5
R2	0.99

Таким образом исходя из рисунка 65 видно, что наилучшую достоверность имеет аппроксимация уравнением 61. Поэтому на практике для проектирования и моделирования в основном используют точные математические модели, разработанные для конкретных связующих, тогда как для теоретических обоснований используют общеизвестные уравнения, несущие в себе определенный физический смысл, такие как уравнение Ди Бенедитто, уравнение ВЛФ и др.

На рисунках 66 представлены зависимости степени превращения, рассчитанные через температуру стеклования по уравнению Ди Бенедитто, и экспериментальные данные по ДСК. Экспериментальные данные имеют завышенные значения при высоких степенях превращения для всех систем в связи с тем, что незначительное тепло, которое выделяется на конечных этапах отверждения прибор ДСК не улавливает, однако температура стеклования все равно продолжает расти при том, что степень превращения, рассчитанная через парциальную площадь, уже давно достигла единицы. Очевидно, что чем больше содержание модификатора в системе, тем большая разница обнаруживается на конечных этапах превращения. Время момента расхождения в степени конверсии по экспериментальным данным энтальпии и рассчитанным по температуре стеклования, зависит от состава композиции. Так для композиции 1 время начала расхождения составило 175 мин, для композиции 2 – 100 мин, для композиции 3 – 25 мин. Что говорит о большем смещении механизма реакции в сторону диффузионного контроля с увеличением содержания модификатора. Поэтому

использование температуры стеклования в качестве критерия оценки степени превращения представляется более целесообразным.

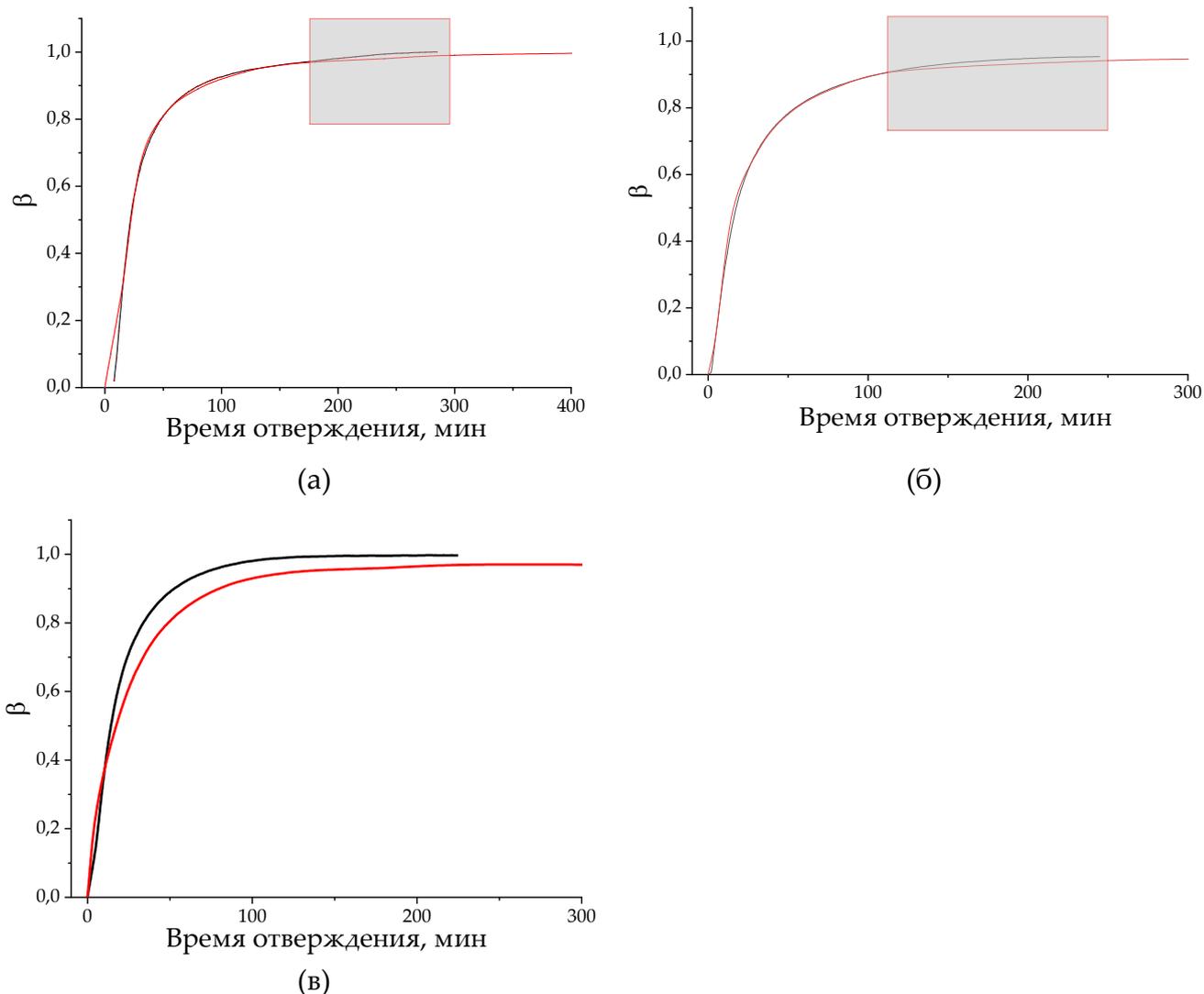


Рисунок бб – Изменение степени превращения ( $\beta$ ) в процессе отверждения, рассчитанная по экспериментальным данным ДСК и по уравнению Ди Бенедетто для композиции 1(а), 2(б), 3(в) при 180°C

### 3.1.2.2. Выводы к разделу 3.1.2.1. Изотермическая кинетика

Данные исследования раскрыли влияние модификатора эпоксифосфазена на изотермический процесс отверждения эпоксиаминного связующего с помощью модельного и изоконверсионного подхода.

Модельный подход позволил обнаружить, что  $n$ -порядок реакции характерен для всех исследуемых систем. В частности, уравнение 2-го порядка хорошо

подходит для основной части отверждения. Порядок реакции оказался параметром, зависящим от температуры.

Введение эпоксифосфазена приводит к незначительному изменению констант скорости. Эти результаты подтвердили наше предположение в работе [111] о том, что основной причиной ускорения увеличения вязкости при отверждении является многофункциональность модификатора и объемность его молекулы, а не ускорение процесса отверждения, так как константа скорости не увеличиваются монотонно при добавлении ЭФФ в систему, как это было в случае константы скорости нарастания вязкости.

Были определены три зоны во время отверждения. Критические точки перехода оказались примерно одинаковыми для всех составов. Они равны  $\beta = 0,2$  для перехода из зоны 1 в зону 2 и  $\beta = 0,7$  для зоны 2 – 3. Было установлено, что переход от зоны 2 к зоне 3 коррелирует с физическим процессом гелеобразования.

При изоконверсионном исследовании энергии активации при отверждении методом Фридмана мы определили разницу между расчетами в абсолютных и относительных степенях превращения. Абсолютные значения обеспечивают рост энергии активации для всех систем, а относительные – уменьшение. Добавление эпоксифосфазена в композиции влияет на энергию активации, снижая ее значения вне зависимости от применяемого подхода, а уменьшение значений  $E_a$  на заключительной стадии отверждения при применении относительных степеней конверсии соответствует диффузионно-контролируемому механизму. Модель автоторможения А.Я. Малкина и С.Г. Куличихина оказалась применимой при высоких степенях конверсии.

Было установлено, что при одинаковой температуре изотермы большее содержание ЭФФ в системе приводит к более раннему началу влияния диффузионной константы на общую константу скорости отверждения. А момент начала влияния диффузионной константы на общую полностью соответствует моменту смены механизма на диффузионный (с кинетического уравнения 2 порядка на модель автоторможения).

Проведенный выборочный ряд экспериментов по определению степени превращения через температуру стеклования по уравнению Ди Бенедитто обнаружил важные особенности стеклования систем в процессе отверждения. Был сделан вывод, что использование температуры стеклования в качестве критерия оценки степени превращения представляется более точным, ввиду того что незначительное тепло, которое выделяется на конечных этапах отверждения прибор ДСК не улавливает, однако температура стеклования все равно продолжает расти, что приводит к немного завышенным значениям степени превращения, рассчитанным по ДСК кривой.

Исследование выявило некоторые особенности отверждения эпоксидной смолы с эпоксифосфазеном с применением реагента горячего отверждения (ДАДФС) отличные от систем, отверждаемых реагентами холодного отверждения низкомолекулярными полиаминамидами (L-20) [98]. Композиции исследований имеют одинаковое кинетическое описание основного этапа отверждения, подчиняющееся уравнению 2-го порядка. В настоящей работе область, контролируемая диффузией, определенно появляется позже, нежели для систем с L-20. Можно с уверенностью сказать, что процесс горячего отверждения (с ДАДФС) обеспечивает более полное отверждение композиций по сравнению с холодным отверждением (с L-20).

### **3.1.2.3. Неизотермическая кинетика**

С производственной точки зрения изотермические условия предпочтительнее для анализа процесса отверждения, чем неизотермические. Изотермические съемки позволяют нам самим выбирать температурные режимы изотрем, не выходя в потенциальную область побочных реакций и деструкции. К тому же изотермические съемки максимально приближены к реальным условиям отверждения на производстве, которые чаще всего имеют несколько ступеней. Неизотермическая кинетика же требует более полного владения химией процесса отверждения конкретного связующего, ведь исследуя процесс отверждения, сводящийся к протеканию, например, двух реакций, недопустимо появление на

последних этапах отверждения в сканирующем режиме третьей потенциальной реакции разложения компонентов органической смолы. Однако несмотря на это, неизотермическая кинетика имеет свои преимущества. Она отличается простотой проведения съемок ДСК. В данном случае нет острой необходимости в ДСК со сверхбыстрым выходом на режим и нет вероятности потери данных на начальных этапах.

Исчерпывающий обзор ранних безмодельных методов, например таких как Киссинджера [122], можно найти в нескольких книгах [123,124]. Первые изоконверсионные методы, предложенные для обработки неизотермической кинетики, появились почти одновременно в 1960-х годах. Это были дифференциальный метод Фридмана [59] и интегральный метод Флинн-Уолл-Озавы [125]. В настоящее время Вязовкиным разработан современный усовершенствованный изоконверсионный метод [60].

Простая перестановка уравнения 37 позволяет прийти к уравнению по методу Фридмана:

$$\ln\left(\frac{d\beta}{dt}\right)_{\beta,i} = \ln(f(\beta)A_{\beta}) - \frac{E_{\beta}}{RT_{\beta,i}} \quad (63)$$

где индекс  $i$  обозначает индивидуальную скорость нагрева, а  $T_{\beta,i}$  – температура, при которой степень превращения  $\beta$  достигается при  $i$ -й скорости нагрева. Затем для любого заданного  $\beta$  значение  $E_{\beta}$  оценивается по наклону графика зависимости  $\ln(d\beta/dt)_{\beta,i}$  от  $1/T_{\beta,i}$ . Большое преимущество уравнения 63 заключается в том, что оно применимо не только к линейной программе нагрева, но вообще и к любой температурной программе.

Методы, разработанные Flynn, Wall, Ozawa были предложены первыми среди ряда традиционных интегральных изоконверсионных методов. Они заменяют температурный интеграл довольно грубой аппроксимирующей функцией Дойла [126]:

$$\ln\alpha_i = Const - 1,052 \frac{E_{\beta}}{RT_{\beta,i}} \quad (64)$$

где  $\alpha = dT/dt$ ,  $E_\beta$  оценивается как наклон линейного графика  $\ln(\alpha_i)$  от  $1/T_{\beta, i}$ . Повторение процедуры для набора различных степеней превращения приводит к появлению зависимости  $E_\beta$  от  $\beta$ . Стоит обратить внимание, что интегральные методы также могут применяться к дифференциальному типу данных, которые необходимо интегрировать численно. В отличие от численного дифференцирования, интегрирование не усиливает экспериментальный шум, что делает интегральные методы подходящими для любого типа данных, например, термогравиметрических кривых.

В данной работе обсчет неизотермических съежек проводили изоконверсионными методами Фридмана и Озавы-Финн-Уолла и моделированием в программе Kinetic3 фирмы Netzsch. Съежки проводили в диапазоне скоростей 1 – 10 °/мин. В расчетах использовали кривые с вычтенными базовыми линиями для того, чтобы исключить дрейф базовой из результатов.

На рисунках 67, 68 представлены нормализованные кривые для композиций 1 и 2. В связи с тем, что деструкция композиции с 10% модификатора начинается на 40°C раньше, чем для немодифицированной матрицы, а именно при температуре 337°C (описано в главе 3.2.3.), для данной системы были выбраны более низкие скорости нагрева: 1–7°C/мин для того, чтобы завершающий участок пика отверждения не находился в области начала деструкции.

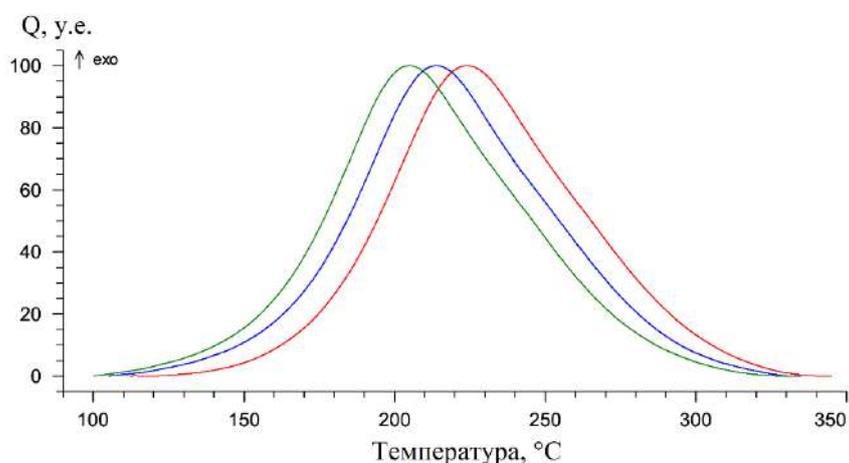


Рисунок 67 – Нормализованные ДСК кривые композиции 1 при скоростях 5, 7, 10°C/мин

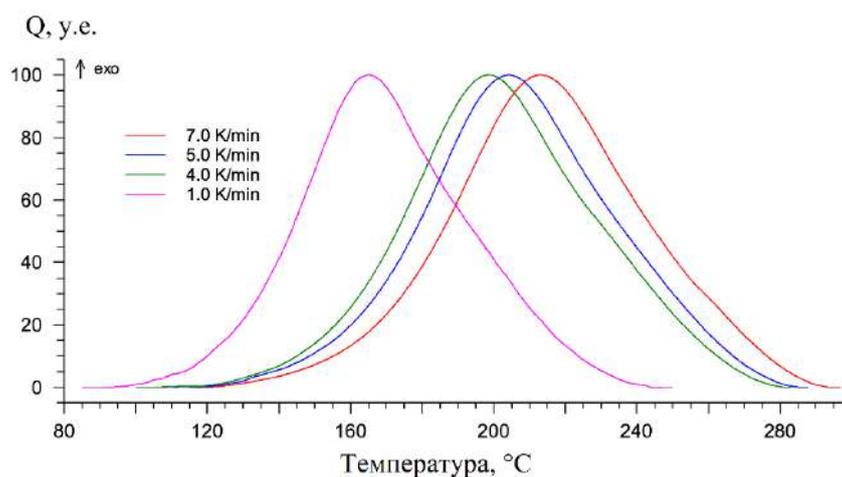


Рисунок 68 – Нормализованные ДСК кривые композиции 2 при скоростях 1, 4, 5, 7 °С/мин

Безмодельными методами Фридмана и Озавы-Финн-Уолла рассчитаны значения энергии активации и коэффициента  $A$  для композиций 1 и 2. На рисунках 69, 70 представлены полученные зависимости от степени превращения. Значения энергии активации, рассчитанные двумя методами, хорошо согласуются между собой. Стоит отметить также, что для обеих композиций обнаруживается одинаковый характер зависимостей. По данным кривым можно предположить о наличии двух стадий протекания реакции, границу которых можно условно провести при степени конверсии 0,8.

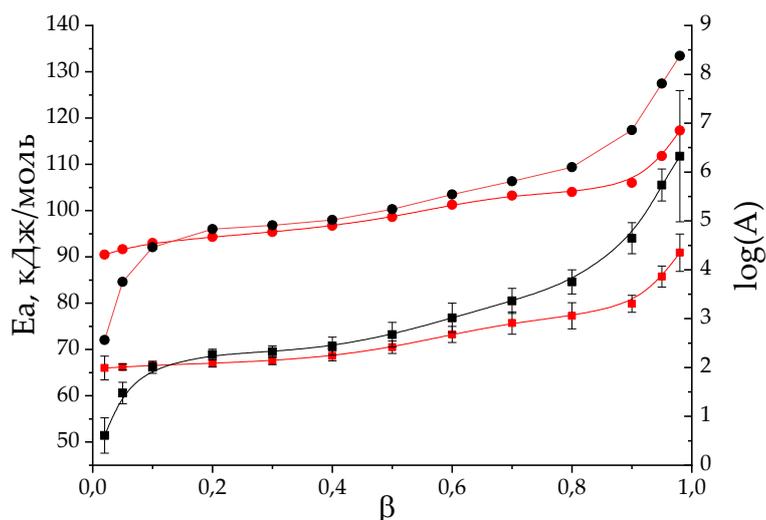


Рисунок 69 – Зависимость энергии активации (квадрат) и коэффициента  $A$  (круг) от степени конверсии для композиции 1(черный) и 2(красный), рассчитанные методом Фридмана

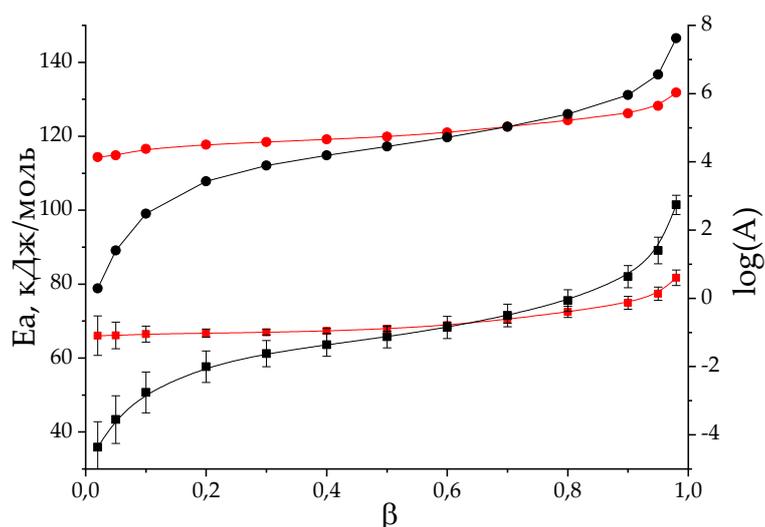


Рисунок 70 – Зависимость энергии активации  $E_a$  (квадрат) и коэффициента  $A$  (круг) от степени конверсии для композиции 1 (черный) и 2 (красный), рассчитанные методом Озавы-Финн-Уолла

Проанализировав в изоконверсионными методами кинетику отверждения, была проведена аппроксимация методом одностадийной линейной регрессии. Программное обеспечение содержит широкий перечень уравнений для аппроксимации. Основные из них представлены в таблице 25.

Таблица 25 - Некоторые модели, используемые для гетерогенной кинетики

	Reaction model	Code	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Power law	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Power law	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Power law	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Power law	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5	One-dimensional diffusion	D1	$1/2\alpha^{-1}$	$\alpha^2$
6	Mampel (first order)	F1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
7	Avrami-Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
8	Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
9	Avrami-Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
10	Three-dimensional diffusion	D3	$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
11	Contracting sphere	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
12	Contracting cylinder	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
13	Two-dimensional diffusion	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$

Наиболее подходящей оказалась автокаталитическая модель Праута-Томпкинса (уравнение 65), однако аппроксимация оказалась не совсем удовлетворительной  $R=0.86$  (рисунок 71).

$$\frac{d\beta}{dt} = 10^A e^{-E/RT} (1 - \beta)^n * \beta^a \quad (65)$$

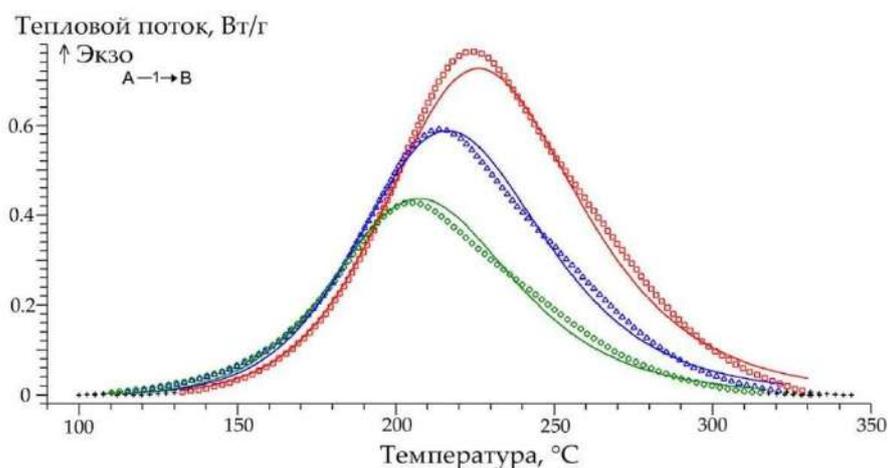
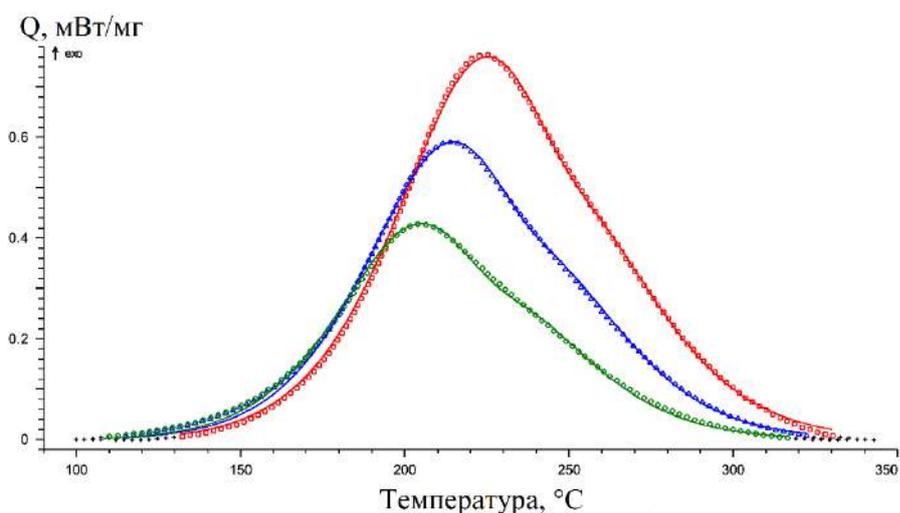


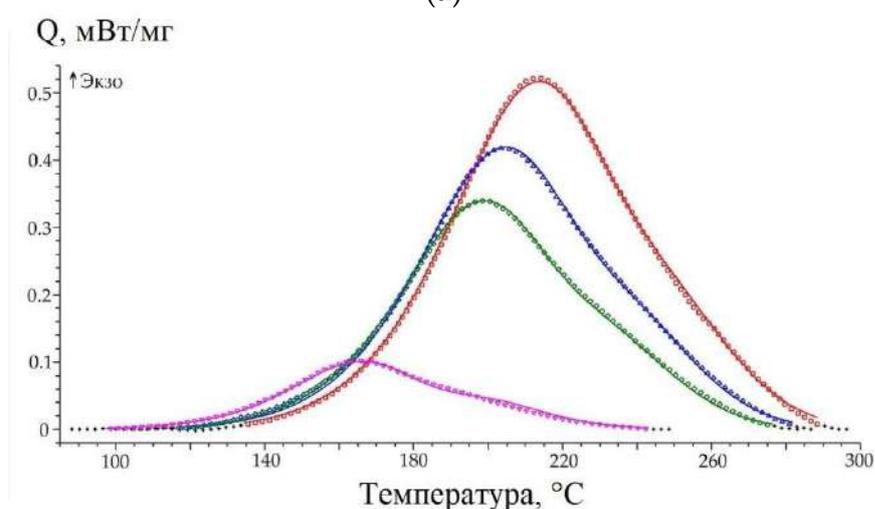
Рисунок 71 – Аппроксимация ДСК кривых композиции 2 одностадийной кинетикой с уравнением Праута-Томпкинса

В связи с чем было решено провести разделение пиков ДСК кривой в программе Fituk, к тому же на возможное наличие двух стадий указал характер зависимости энергии активации от степени конверсии, полученной изоконверсионным подходом (энергия активации менялась при разных значениях степени конверсии). Каждый пик был проанализирован отдельно методом одностадийной нелинейной регрессии, а затем оба пика собраны в двухстадийную кинетику (рис.72). Методом разделения пиков для получения точной модели отверждения начали пользоваться не так давно. В работах Тихонов [109] при изучении пиролиза методом ТГА успешно показал эффективность такого подхода для получения более точной модели исследуемого процесса.

На рисунках представлены наилучшие результаты аппроксимации двухстадийной кинетики  $R=0.99$ . На обеих стадиях наиболее точно подошло уравнение Праута-Томпкинса. В таблице 26 представлены кинетические параметры полученных моделей для композиции 1 и 2.



(a)



(б)

Рисунок 72 – Аппроксимация ДСК кривых композиции 1(а) и 2(б) двухстадийной кинетикой с двумя уравнениями Праута-Томпкинса

Таблица 26 – Кинетические параметры двухстадийной модели с использованием уравнений Праута-Томпкинса для композиций 1 и 2

Композиция	$\log A1/s^{-1}$	$E1, \text{kJ/mol}$	$n$	$a$	$\log A1/s^{-1}$	$E1, \text{kJ/mol}$	$n$	$a$
1	4,68	63,2	0,82	0,2959	5,45	76	1,44	0,0001
2	5,14	67,5	0,89	0,3105	6,11	82,3	1,17	0,00004

Для подтверждения применимости полученной модели для изотермических процессов было проведено предсказательное моделирование при изотерме 180°C. Полученные результаты вместе с экспериментальными данными и результатами моделирования по уравнению 2 порядка представлены на рисунке 73. Результаты верификации моделей говорят о том, что модель, построенная по

неизотермическим данным хуже согласуется с реальным экспериментом, чем модель, построенная по изотермическим данным, особенно для системы 2, данное различие неизотермических и изотермических параметров не редко встречается в литературе [107]. Для системы 2 наблюдаются завышенные значения степени конверсии на завершающих стадиях, однако в реальности эти значения не достигаются ввиду диффузионных ограничений и витрификации, которые не могут быть учтены при создании модели на основе неизотермических экспериментов. При неизотермическом эксперименте композиции не стеклуются, так как температура стеклования не успевает достигнуть температуру отверждения. Поэтому наиболее хорошая корреляция модели с экспериментальными данными получилась для композиции 1, так как в случае изотермы при  $180^{\circ}\text{C}$  для немодифицированной системы витрификация происходит в самом конце отверждения и слабо влияет на процесс отверждения (при  $180^{\circ}\text{C}$   $\beta = 1$ ) по сравнению с системой 2.

Полученная модель может быть применима при построении ступенчатого режима отверждения с маленькими скоростями нагрева.

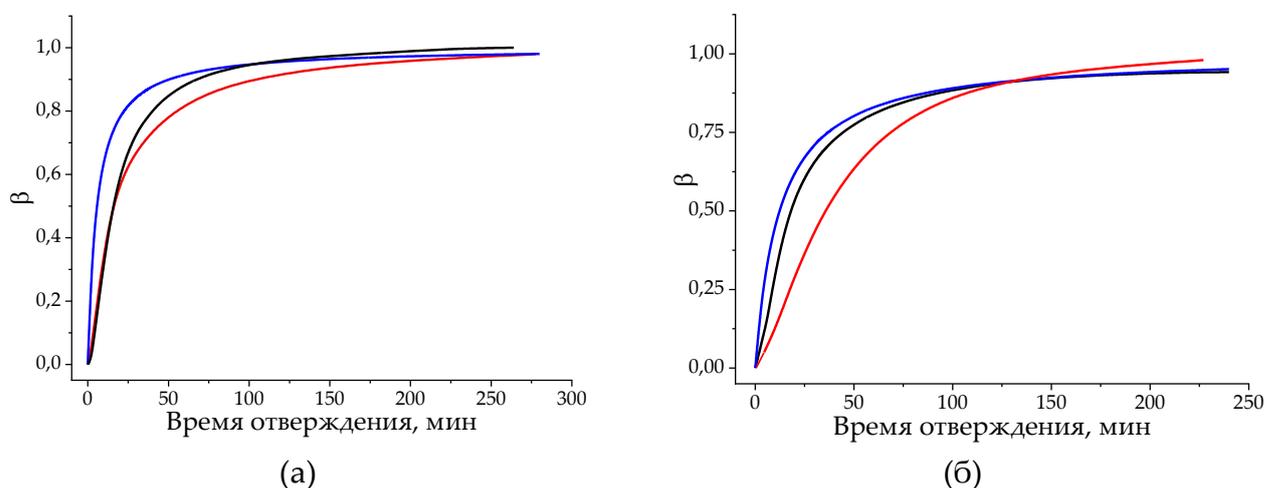


Рисунок 73 – Изменение степени превращения ( $\beta$ ) в процессе отверждения, рассчитанная по экспериментальным данным ДСК (черная), по уравнению 2 порядка (синяя) и двухстадийной моделью по уравнению Праута-Томпкинса (красная) для композиции 1(а), 2(б) при  $180^{\circ}\text{C}$

#### **3.1.2.4. Выводы к разделу 3.1.2.2. Неизотермическая кинетика**

Таким образом, показано, что неизотермический процесс отверждения с высокой степенью приближения может быть описан уравнениями Праута-Томпкинса в две стадии с хорошей точностью предсказания изотермического отверждения в случае, если оно не подвержено значительному влиянию диффузионного контроля. Если же диффузионная составляющая выражена значительно, изотермические предсказания имеют большое отклонение от реальных значений.

Однако стоит отметить, что модель, построенная по изотермическим данным намного лучше согласуется с экспериментом при верификации, чем модели, полученные на основе неизотермических экспериментов.

### **3.2. Физико-химические свойства эпоксиэфазеновых полимерных матриц**

#### **3.2.1. Теплостойкость**

На практике теплостойкость материалов измеряют по ГОСТам, различают теплостойкость по Вика и по Мартенсу. Однако данные методики носят относительный характер, и их результаты только косвенно связаны с физическими характеристиками материала. В связи с этим в работе теплостойкость оценивали по температуре стеклования, которая носит определенный физический смысл релаксационного перехода. Температура стеклования – температурный диапазон, в котором у материала появляется или пропадает сегментальная подвижность. Температура стеклования тесно связана со степенью отверждения реактопласта и с параметрами образующейся трехмерной полимерной сетки: плотность сшивки, молекулярная масса межузлового участка цепи, функциональность узлов, число узлов и др.

В ходе работы температура стеклования композиций определяли методом ДМА по перегибу на кривой модуля упругости (ГОСТ Р 56753-2015), методом ДСК (ГОСТ Р 55135-2012) и по консистометру Хепплера методом ТМА.

### 3.2.1.1. ДМА

Испытания проводили на DMA Q800 по двум вариантам: на растяжение и на трехточечный изгиб. Испытания на растяжение проводили в зажимах типа Film на образцах размерами 12x5x0,5 мм в среде воздуха со скоростью нагрева 3°C/мин частотой 1Гц и амплитудой 15мкм. Испытывали минимум два параллельных образца.

На рисунке 74 представлен типичные графики испытаний ДМА на растяжение.

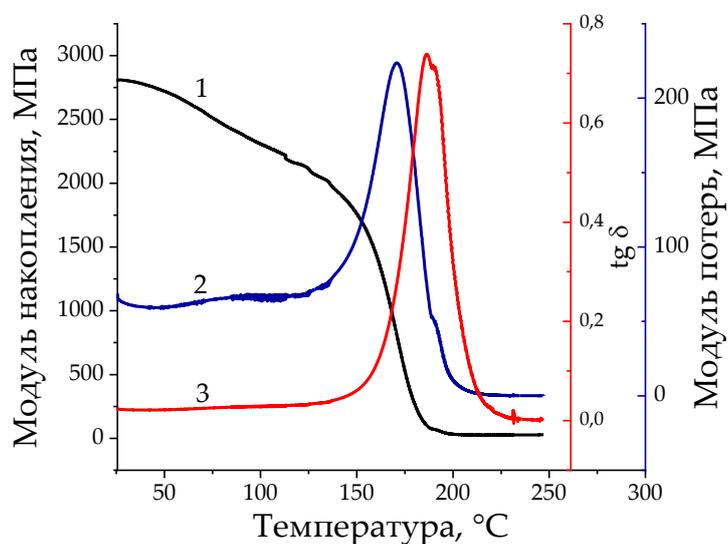


Рисунок 74 – Зависимость модуля накопления (1), модуля потерь (2) и тангенса угла механических потерь (3) от температуры для системы 1

Результаты измерений показали, что температура стеклования, вычисленная по точке перегиба на кривой модуля накопления монотонно возрастает по мере увеличения концентрации модификатора в системах (рисунки 75, 76, таблица 27). Наибольшее значение наблюдается при 20% содержании модификатора, при этом температура стеклования увеличивается примерно на 20% и становится равной 205°C.

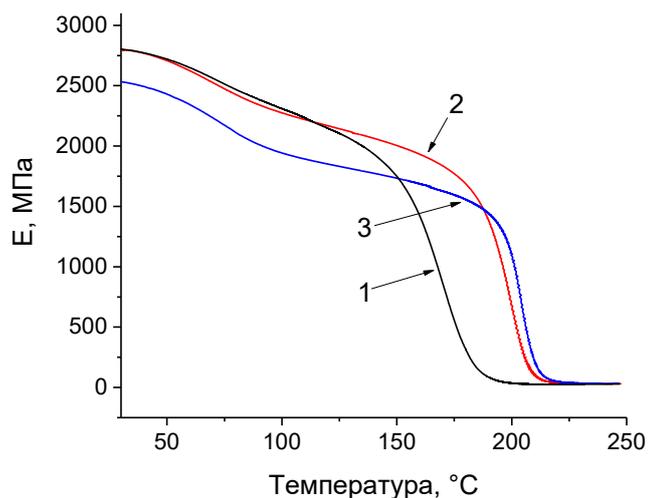


Рисунок 75 – Зависимость динамического модуля накопления для систем 1, 2, 3 методом ДМА (film)

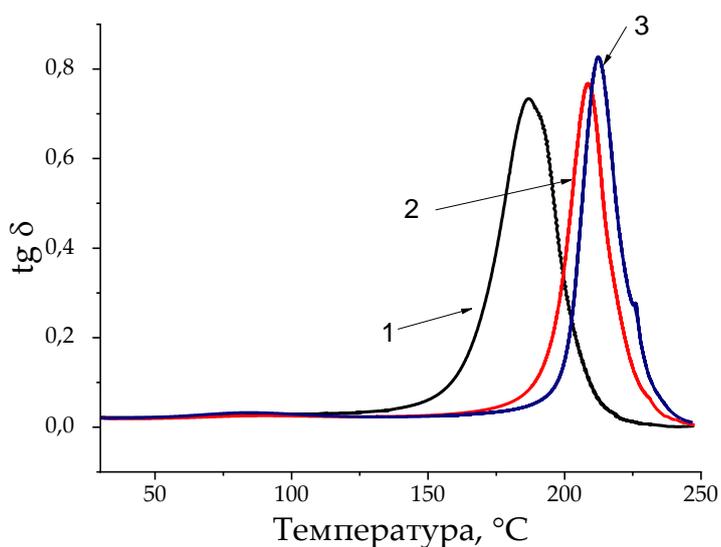


Рисунок 76 – Зависимость тангенса угла механических потерь для систем 1, 2, 3 методом ДМА (film)

Испытания на изгиб проводили в зажимах типа 3-point bending на образцах размерами 60x5x2 мм в среде воздуха со скоростью нагрева 5°C/мин от глубоких минусов до 250°C с частотой 1Гц и амплитудой 20мкм. Испытывали минимум два параллельных образца.

Съемки от -100°C позволили обнаружить β-переход как первый пик на кривой тангенса угла механических потерь на всех исследуемых системах (рисунки 77, 78, 79) . При высоких температурах или низких скоростях деформации только

$\alpha$ -релаксация (стеклование) играет роль в поведении полимера, тогда как при низких температурах или высоких скоростях деформации эффект  $\beta$ -релаксации добавляется к влиянию  $\alpha$ -релаксации [127].  $\beta$ -переход сильно зависит от плотности сшивки сетки в случае эпоксиаминных матриц.  $\beta$ -релаксация характеризует короткодействующую молекулярную подвижность, такую как фениленовые вращения эпоксидных (низкотемпературная сторона пика на кривой тангенса угла механических потерь) и аминных (высокотемпературная сторона пика) компонентов сетки и движение алифатического сшитого звена и связь гидроксилпропилового эфира (центральная область) [128,129]. В работе [130] авторы показали, что  $\beta$ -переход интенсивнее в сетках, полученных в присутствии вторичных диаминов, чем в системах с такой же плотностью сшивки, полученных с использованием первичных моноаминов.

В таблице 27 представлены полученные значения температуры  $\beta$ -перехода. С увеличением содержания модификатора  $\beta$ -переход сдвигается вправо, то есть в область меньших минусов, что обусловлено большей жесткостью сетки.

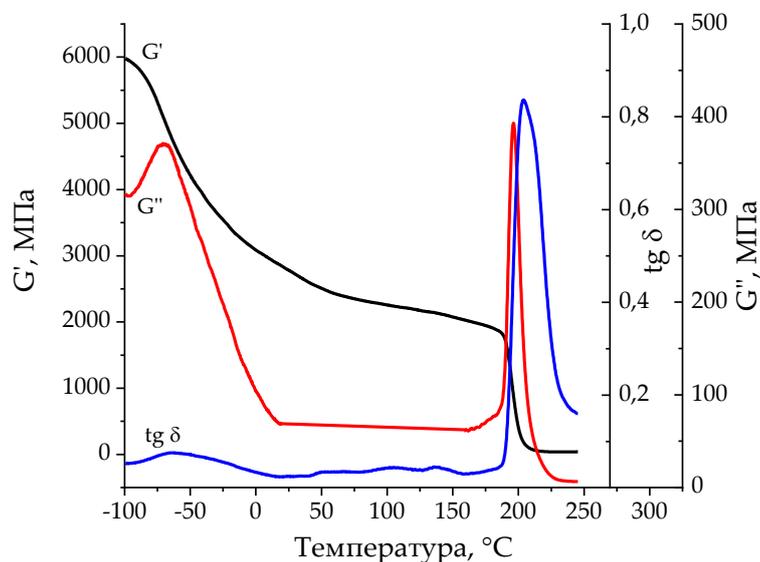


Рисунок 77 – ДМА кривая (3-p bending) для системы 1 зависимость модуля накопления  $G'$ , модуля потерь  $G''$  и тангенса механических потерь угла  $\text{tg}\delta$  от температуры

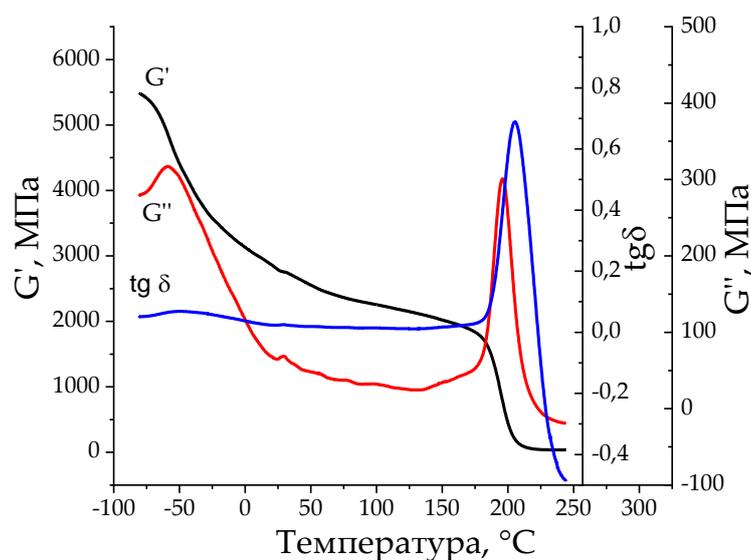


Рисунок 78 – ДМА кривая (3-p bending) для системы 2. Зависимость модуля накопления  $G'$ , модуля потерь  $G''$  и тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  от температуры

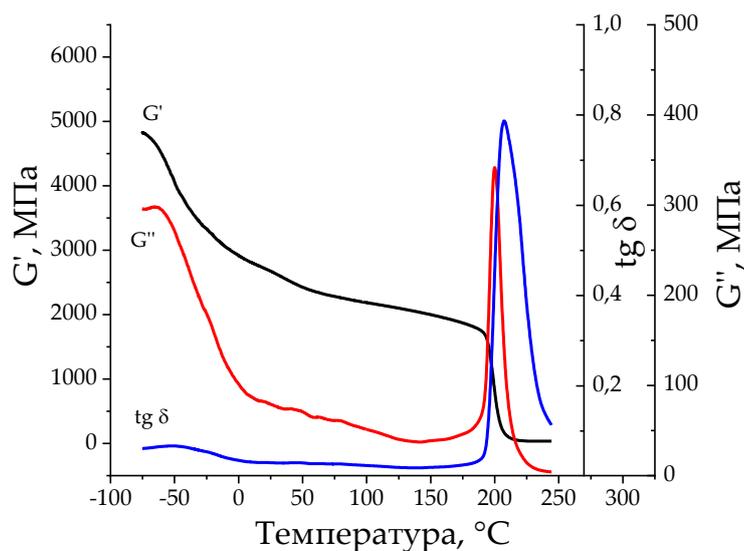


Рисунок 79 – ДМА кривая (3-p bending) для системы 3. Зависимость модуля накопления, модуля потерь и тангенса угла механических потерь от температуры

На рисунке 80 представлены модули накопления для систем 1 – 3. Если сравнить графики 75 и 80, то можно заметить, что модули при испытании на растяжение получились несколько выше, чем при изгибе, при этом температуры стеклования при испытаниях на изгиб различных композиций имеют более близкие значения.

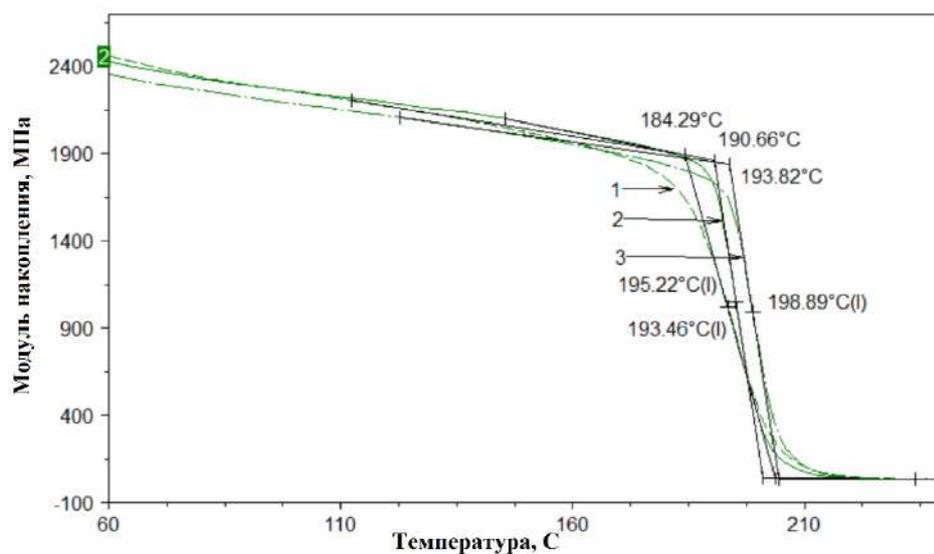


Рисунок 80 – Зависимость модуля накопления от температуры для систем 1, 2, 3 методом ДМА (3-p bending)

Так же был проведен анализ зависимостей между температурой стеклования и модулем высокоэластичности (рисунок 81).

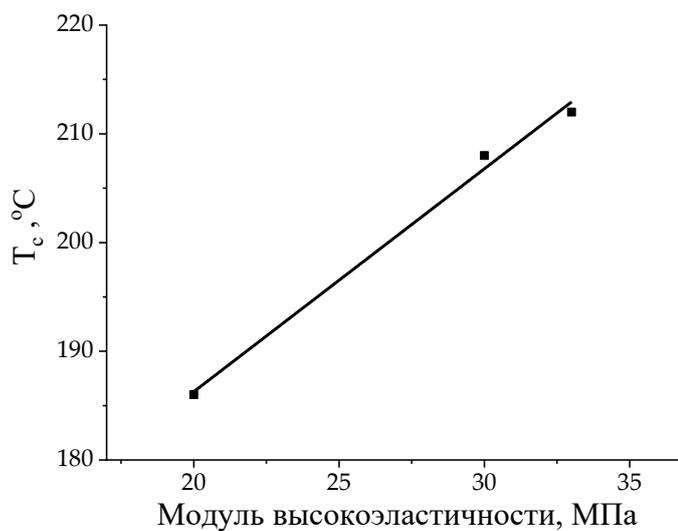


Рисунок 81 – Зависимости температуры стеклования (T<sub>g</sub>) от модуля высокоэластичности по данным ДМА (film) для систем 1 – 3

Как видно из графика, зависимости носят линейный характер, что теоретически подтверждается в литературе [131].

Ниже для наглядности представлены концентрационные зависимости температуры стеклования и модуля высокоэластичности для измерений ДМА на растяжение (рисунок 82).

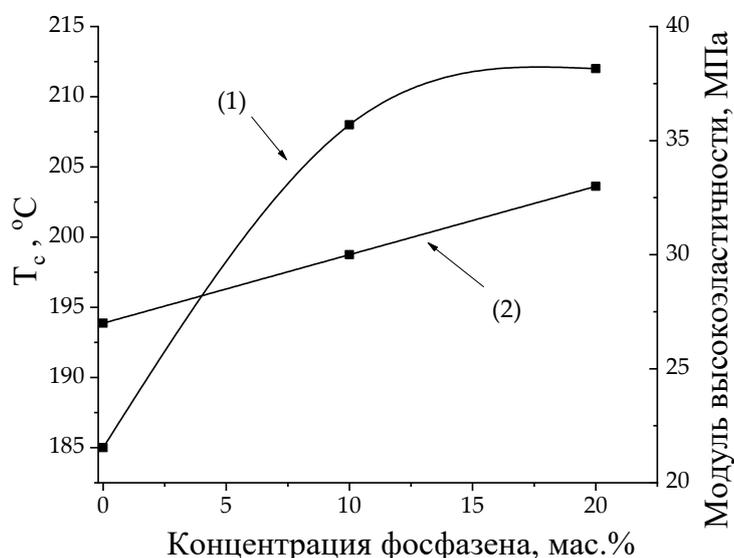


Рисунок 82 – Зависимость температуры стеклования,  $T_g$ , (1) и модуля высокоэластичности (2) от концентрации эпокси фосфазена

Зная модуль высокоэластичности, можно приближенно оценить молекулярную массу межузлового участка цепи по уравнению Уолла [131]:

$$M_c = \frac{3 \cdot \rho_T \cdot R \cdot T}{E_{ВЭ}} \quad (66)$$

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

Молекулярную массу определяли по модулю высокоэластичности, полученному методом ДМА на растяжение. Результаты расчетов представлены на рисунке 83.

Молекулярная масса сегмента уменьшается с увеличением содержания модификатора. Данную закономерность можно объяснить тем, что, несмотря на то, что сама молекулярная масса эпокси фосфазена больше, чем у смолы, функциональность фосфазена выше, поэтому плотность сшивки должна возрастать, а молекулярная масса сегмента падать. Что и было доказано экспериментом.

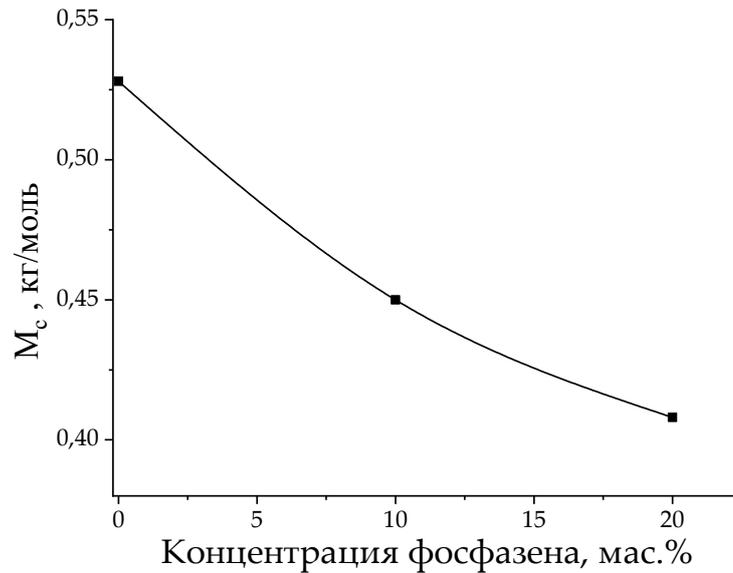


Рисунок 83 – Зависимость молекулярной массы межузлового участка цепи ( $M_c$ ) от концентрации ЭФФ

### 3.2.1.2. ДСК

Вторым методом, которым определяли температуру стеклования, была дифференциальная сканирующая калориметрия. По ГОСТу Р 55135-2012 температуре стеклования отвечает точка перегиба на кривой ДСК (рисунок 84). Испытания проводились в атмосфере азота со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Результаты представлены в таблице 27.

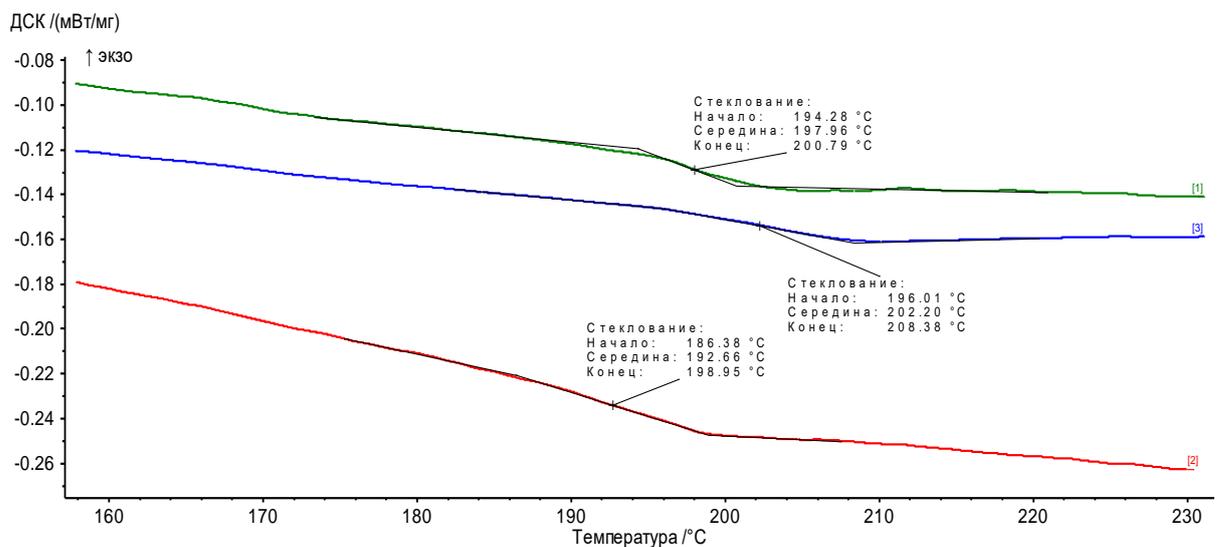


Рисунок 84 – Кривые ДСК для отвержденных образцов композиций 1 – 3

### 3.2.1.3. ТМА

Третьим методом сравнения был термомеханический анализ композиций. Температуру стеклования определяли по пику на дифференциальной кривой высокоэластичной деформации ( $\epsilon$ ) (рисунок 85) [131].

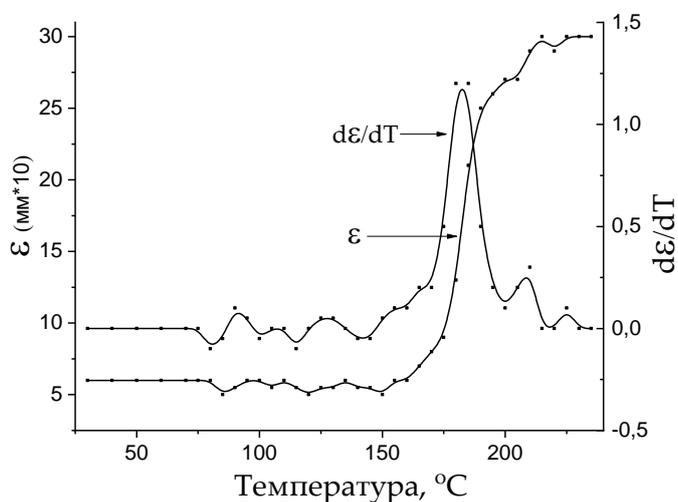


Рисунок 85 – Зависимость высокоэластичной деформации ( $\epsilon$ ) от температуры ( $T$ ) и ее дифференциальный вид ( $d\epsilon/dT$ ) для системы 1

Ниже приведена таблица сравнения температур стеклования и  $\beta$ -переходов, полученных разными методами (таблица 27).

Таблица 27 – Температура стеклования  $T_g$ , и  $\beta$ -перехода, определённые по ДМА, ДСК, ТМА

Система	$T_\beta$ , °C по ДМА	$T_g$ , °C по	$T_g$ , °C по ДМА	$T_g$ , °C по	$T_g$ , °C по методу
1	-58	170	193	193	182
2	-51	201	195	198	192
3	-48	205	199	202	202
5	-	-	-	206 (215*)	-

\* Постотверждение +200°C 2 часа

### 3.2.1.4. Выводы

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 β-перехода - на 20°C.

### 3.2.2. Остаточные напряжения

Изменения структуры сетки сказывается помимо температуры стеклования на распределении внутренних напряжений в системе как во время отверждения, так и в результирующем отвержденном образце.

Влияние модификатора на напряжения, действующее на границе матрица-субстрат было изучено по методу “консольной балки” Санжаровского [84], их величину рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{hE \delta_1^3}{3l^2(\delta_1 + \delta_2)\delta_2(1 - \mu^2)} \quad (67)$$

где  $E$  – модуль упругости стекла ( $45 \cdot 10^3$  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.

Для испытаний в качестве подложки использовали стекла толщиной  $0,2 \pm 0,03$  мм, шириной 1 см. На поверхность обезжиренного стекла с одной стороны наносилось связующее тонким слоем. Образцы закрепляли в специальном зажиме и помещали в термошкаф для отверждения. Измерения внутренних напряжений в процессе отверждения проводили каждые 20 – 60 мин. Для этого вынимали образец из термошкафа и по отклонению (изгибу) свободного конца подложки с нанесенным связующим от первоначального нулевого положения вычисляли величину остаточных напряжений, перед этим измеряя площадь и толщину слоя адгезива. Проводили как минимум 4 параллельных измерения.

Результаты исследований показали, что внутренние напряжения увеличиваются по мере отверждения нелинейно. Можно выделить два участка: 1. (0 – 180 мин) характеризуется резким увеличением напряжений. 2. (180 – 480 мин) имеет относительно постоянное значение остаточных напряжений вплоть до полного отверждения системы (рисунок 86).

Концентрационная зависимость внутренних остаточных напряжений полностью отвержденного образца носит экстремальный характер (рисунок 86а). Максимальное значение – 14 МПа, достигается при содержании фосфазена 10 мас.%. Возрастание величины значений остаточных напряжений связано, вероятно, с увеличением жесткости сетки при введении в нее полифункционального эпоксифосфазена. Это предположение подтверждает уменьшение молекулярной массы межузлового сегмента (рисунок 83), а также монотонным возрастанием температуры стеклования системы при увеличении содержания в ней эпоксифосфазена.

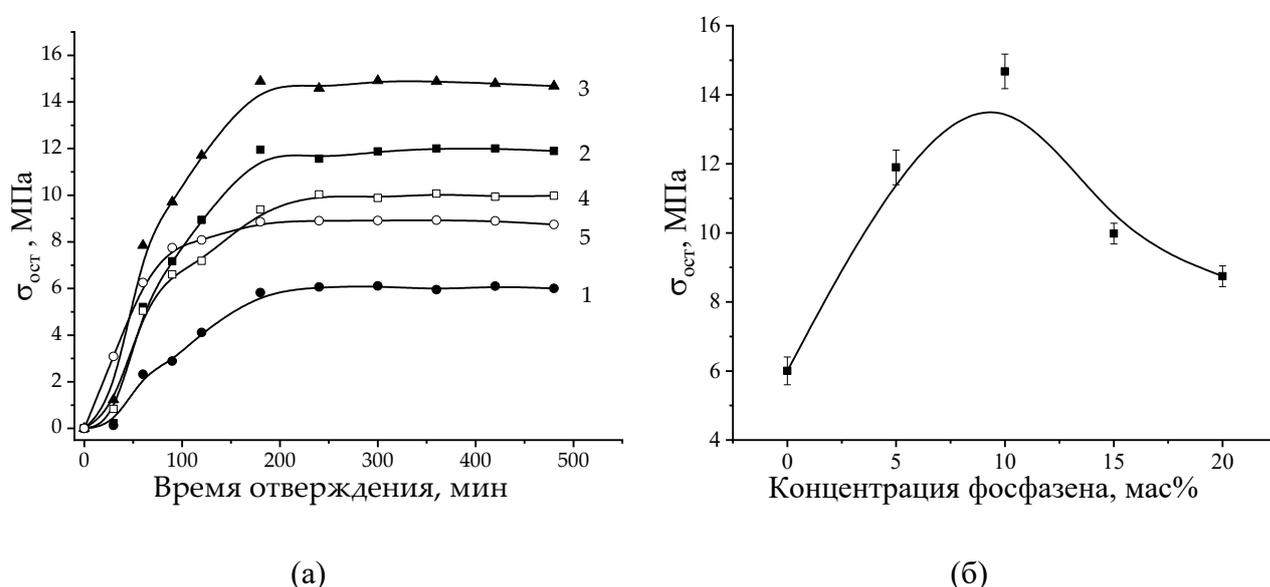


Рисунок 86 – а) Зависимость остаточных напряжений ( $\sigma_{\text{ост}}$ ) от времени отверждения для систем: 0 мас.% ЭФФ - 1, 5 мас.% ЭФФ - 2, 10 мас.% ЭФФ - 3, 15 мас.% ЭФФ - 4, 20 мас.% ЭФФ - 5; б) Зависимость остаточных напряжений ( $\sigma_{\text{ост}}$ ) от концентрации ЭФ при полном отверждении

Возрастание величины значений остаточных напряжений в эпоксифосфазенсодержащих матрицах согласуется с результатами, полученными для систем, отвержденных изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом [82]. Возрастание значений остаточных напряжений может быть обусловлено также затрудненностью их релаксации в стеклообразном состоянии в связи с тем, что как в настоящей работе, так и в работе [82], температура стеклования отвержденных

модифицированных систем превышает, хотя и несущественно, температуру отверждения.

Таким образом, показано, что внутреннее напряжение на границе раздела твердое тело – матрица возрастают с увеличением содержания эпокси фосфазена в композиции, причем зависимости от концентрации имеет небольшой экстремальный характер. Понижение величины значений остаточного напряжения при дальнейшем увеличении содержания модификатора свыше оптимального (~10%) связано, наиболее вероятно, с неполным отверждением системы из-за стерических затруднений.

### 3.2.3. Термостойкость

Термостойкость композиций исследовали методом термогравиметрии (ТГА). Образцы предварительно отверждали по стандартному режиму 180°C 8 часов, после чего 15-20 мг пробы навешивали на измерение и помещали в корундовый тигель.

На рисунке 87 представлены полученные зависимости потери массы от времени.

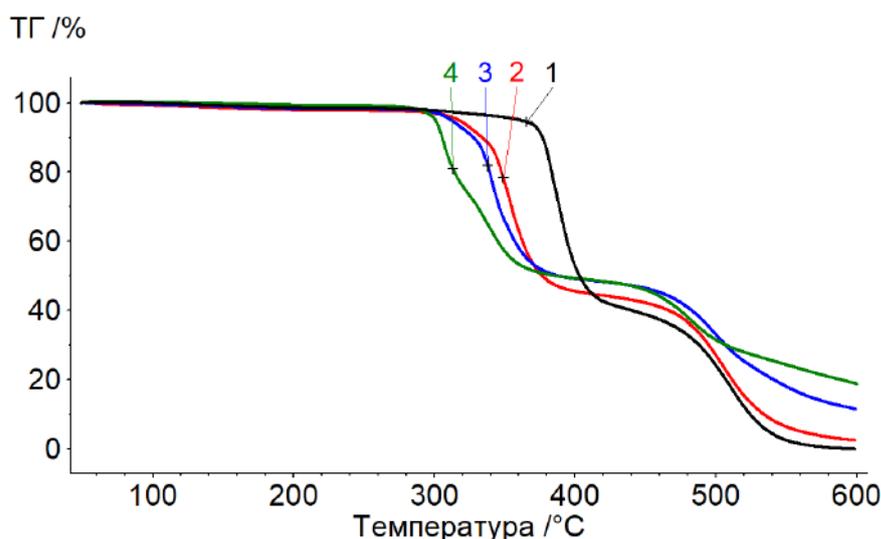


Рисунок 87 – ТГА кривые композиций 1 (черная), 2 (красная), 3 (синяя), 5 (зеленая)

В таблице 28 приведены основные характеристики ТГА кривых термоокислительной деструкции отвержденных образцов связующего.

Таблица 28 – Характеристики кривых термоокислительной деструкции композиций 1, 2, 3, 5

Система	T <sub>1(onset)</sub> , °C	T <sub>1(infl)</sub> , °C	m <sub>1</sub> , %	T <sub>2(onset)</sub> , °C	m <sub>2</sub> , %	m <sub>res</sub> , %
1	377	385,0	60	483,8	40	0
2	337	354,9	57	478,4	41	2
3	330	340,9	53	473,2	36	11
5	301	306,7	53	456,3	28	19

Все полученные кривые имеют одинаковый характер деструкции: деструкция на воздухе происходит в две стадии. Так наличие фосфазена в системе приводит к значительному падению термической стойкости на 76°C для 50% композиции по сравнению с немодифицированной системой. Вместе с тем, наличие фосфора с основной цепи модифицированных систем повышает выход кокса, который для композиции 1 был нулевой, а для композиции 5 составил 18,7 %, что, как следствие, оказывает положительное влияние на огнестойкость материала ввиду образования коксовой шапки, препятствующей распространению пламени.

### 3.3. Прочностные характеристики эпоксифосфазеновых полимерных матриц

#### 3.3.1. Адгезионная прочность

##### 3.3.1.1. Pull Out

Данный метод исследования адгезии в элементарной ячейке композита был разработан в институте химической физики РАН им. Н.Н. Семенова. Подробное описание методики проведения эксперимента изложено в главе 2.2.6. В модельных соединениях полимер–волокно – стальная проволока марки “ОВС”, диаметром  $d = 150$  мкм.

Включение в состав формирующейся при отверждении эпоксидной матрицы 4–5 функциональных объемистых фосфазеновых узлов может влиять как на теплостойкость, так и на адгезию к металлическим субстратам.

Результаты исследования адгезионной прочности смолы DER-331, модифицированной эпоксифосфазеном, при взаимодействии со стальной проволокой, представлены на рисунке 88. Кривые на рисунке 88а свидетельствуют о том, что адгезионная прочность в исследуемых соединениях уменьшается при увеличении площади контакта между полимером и волокном [132]. Понижение прочности наблюдается для всех систем, при этом характер кривых при использовании в качестве адгезивов немодифицированных и модифицированных композиций остается одним и тем же. Такое понижение объясняется неравномерным распределением напряжения на границе раздела волокно–матрица. Его связывают с существованием внутренних (остаточных) напряжений, возникающих при формировании соединения, и его дальнейшим охлаждением от температуры отверждения до температуры испытания, а так же с масштабным фактором наличия дефектов.

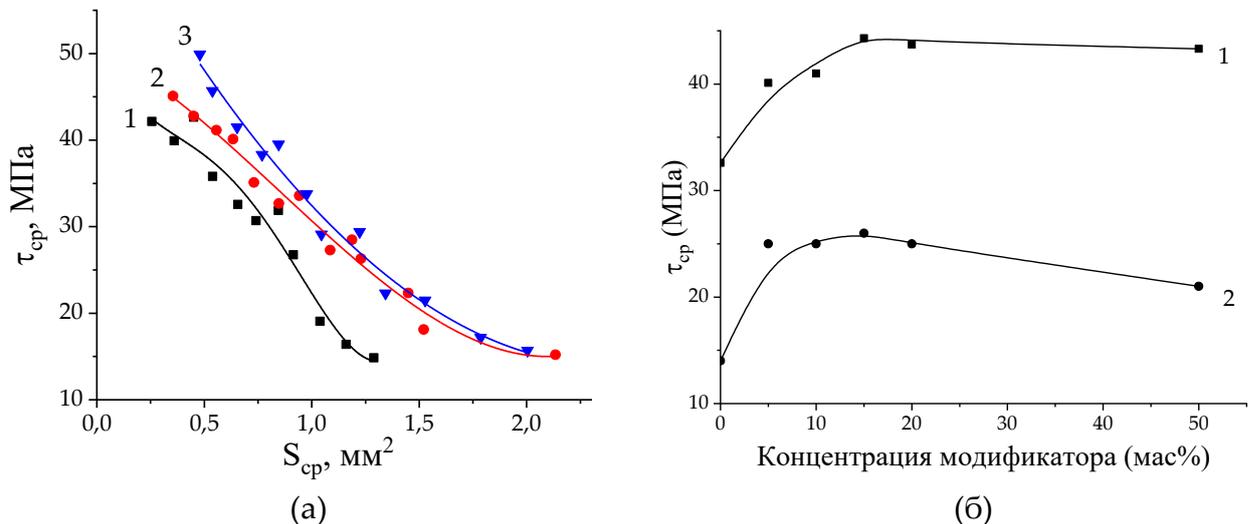


Рисунок 88 – а) Зависимость адгезионной прочности ( $\tau_{ср}$ ) при вырыве волокна от площади поверхности контакта ( $S_{ср}$ ) для немодифицированной системы (1), модифицированной 5 мас.% ЭФ (2) и типичная кривая для 10-20% (3); б) Зависимости адгезионной прочности ( $\tau_{ср}$ ) при вырыве от концентрации ЭФ при площади склейки 0,6 мм<sup>2</sup> (1) и 1,25мм<sup>2</sup> (2)

Значения адгезионной прочности растут при повышении содержания ЭФ в смеси до 10% и почти не изменяются при дальнейшем увеличении его количества свыше 15%. Это наглядно демонстрируют концентрационные зависимости, приведенные на рисунке 88б.

Дальнейшее повышение содержания ЭФ от 20 до 50% ведет к постепенному незначительному уменьшению прочности границы раздела. Немаловажным является и то, что во всем изученном диапазоне площади контакта значения прочности  $\tau_{\text{ср}}$  соединений с модифицированным связующим оказываются выше, чем с немодифицированной смолой.

Увеличение на 20–30% характерно для соединений с малой длиной (малой площадью), выбор для сравнения этих соединений продиктован следующим. У соединений полимеров с волокном весьма сильная зависимость адгезионной прочности от размеров, что, как отмечалось выше, связано с действием на границе раздела остаточных напряжений, в основном температурных.

Напряжение тем меньше, чем меньше длина (площадь) склейки. Поэтому при сравнении каких-либо закономерностей изменения адгезионной прочности соединений полимер–волокно следует использовать значения  $\tau$  при малых значениях длины соединений. То же относится и к сравнению закономерности изменений адгезионной прочности соединений полимер–волокно и клеевых соединений, в которых, однако, масштабный эффект прочности выражен значительно слабее, чем в соединениях, где подложкой служат волокна.

Измеряемое значение адгезионной прочности соединений полимер–волокно зависит от многих факторов, основные из которых – дефектность границы раздела, остаточное напряжение на этой границе и состояние (структура и свойства) приповерхностных (межфазных) слоев. Поэтому важно установить, как влияет модифицирование на каждый из этих факторов в отдельности.

1. Химическая природа модифицированных и немодифицированных композиций отличается незначительно. В качестве реакционноспособных групп везде выступают только эпоксидные, аминные и гидроксильные.

2. Вязкость модификатора при комнатной температуре намного выше вязкости эпоксидной смолы, что может привести к замедлению растекания композиции по поверхности субстрата и, как следствие, к увеличению дефектности границы раздела. Однако при исследовании смачивающей способности связующих оказалось, что при температуре отверждения (180°C) краевой угол смачивания у всех изученных систем (0 – 30% ЭФФ) близок к нулю, следовательно, влиянием модификатора на смачиваемость субстрата адгезивом можно пренебречь.
3. Системы DER-331+ЭФ не расслаиваются в процессе отверждения и остаются однофазными при любых значениях концентрации фосфазена, доказательством чего является наличие одного пика на температурной зависимости тангенса угла механических потерь (Рисунки 77, 78, 79). Поэтому нет оснований связывать рост измеряемых значений адгезионной прочности с изменением структуры приповерхностных межфазных слоев.
4. Важным фактором, вносящим существенный вес в изменение адгезионной прочности, являются напряжения, действующее на границе волокно–матрица. Обычно, чтобы оценить, как модифицирование влияет на остаточные напряжения, значения измеряют на границе раздела адгезив–твердая плоская поверхность. Результаты исследования остаточных напряжений, возникающих в процессе отверждения в исследуемых системах, представлены на рисунке 86. Исследования в главе 3.2.2. показали, что наличие эпоксифосфазена в системе приводит к повышению остаточных напряжений в отвержденной матрице.

Таким образом, проанализировав влияние основных факторов на адгезионную прочность, можно сделать вывод, что основной причиной ее повышения с введением модификатора является увеличение значений внутренних остаточных напряжений, изменение которых в свою очередь связано с изменением структуры трехмерной сетки связующего.

### 3.3.1.2. Адгезионная прочность при сдвиге соединений внахлест

Помимо специфических испытаний адгезионной прочности элементарной ячейки были проведены стандартные испытания на сдвиг по ГОСТ 14759-69. В качестве субстрата клеевого соединения использовались стальные пластины заданного по ГОСТу размера. Предварительная шлифовка металла проводилась шлифовальной бумагой с зернистостью 220. Перед склеиванием поверхность металла тщательно обрабатывалась растворителями. Склеенные связующим пластины нагружали грузом в 1 кг и отверждали по указанному режиму. Испытания проводили со скоростью 20 мм/мин.

Результаты испытания на сдвиг показали, что модификация эпоксидного олигомера фосфазеном приводит к небольшому росту адгезионной прочности (рисунок 89).

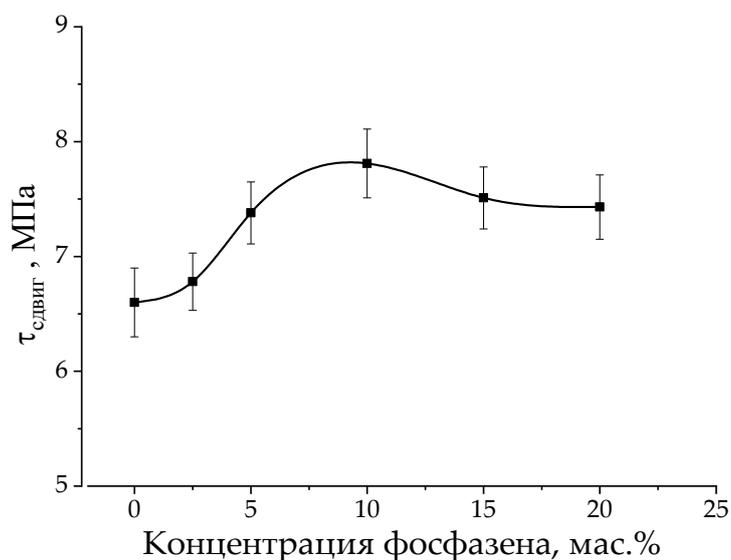


Рисунок 89 – Зависимость адгезионной прочности при сдвиге от концентрации фосфазена

Как видно из графика на рисунке 89, адгезионная прочность системы немного, но равномерно возрастает на 12-18% при введении более 5% модификатора. Наибольшая адгезионная прочность системы наблюдается при добавлении 10% фосфазена, при дальнейшем увеличении концентрации ее значение немного уменьшается, но остается выше, чем у немодифицированной смеси.

Следует отметить сходство концентрационных зависимостей адгезионной прочности при взаимодействии модифицированной эпоксиэффазеном смолы DER-331 со стальными пластинами (рисунок 89) и стальной проволокой (рисунок 88). Несмотря на весьма различные значения площади соединений и разный характер распределения напряжений зависимости  $\tau$ -C (C – концентрация модификатора в связующем) монотонно возрастает при увеличении C до 10–15%; значения  $\tau$  во всем исследованном интервале концентрации в соединениях с модифицированной смолой остаются выше, чем в соединениях с немодифицированной DER-331.

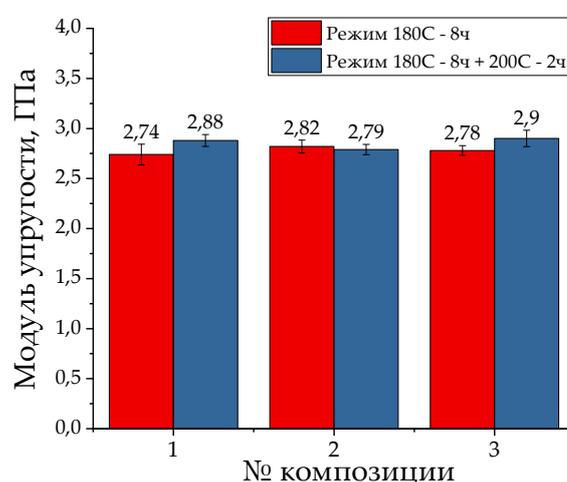
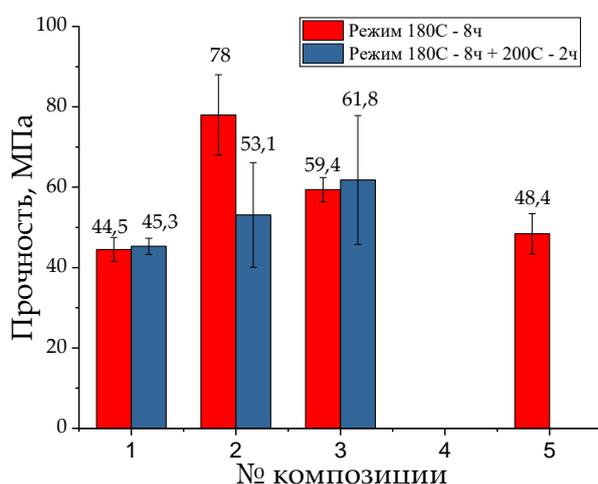
### 3.3.2. Прочность при растяжении и изгибе

#### 3.3.2.1. Растяжение.

Механические испытания исследуемых систем при растяжении проводили по стандарту ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Вырезали лопатки (образец типа 2 по ГОСТ) длиной 150 мм из отлитой пластины толщиной 2 мм.

В связи с тем, что системы с высоким содержанием эпоксиэффазена имеют большую вязкость и подвержены стерическим затруднениям на финальных этапах отверждения, для обнаружения взаимосвязи механических свойств и режима отверждения помимо стандартной выдержки при 180°C в течение 8 часов параллельная партия подвергалась постотверждению при 200°C в течение 2 часов.

На рисунках 90а,б,в представлены зависимости прочности, модуля упругости и удлинения от режима отверждения и концентрации модификатора.



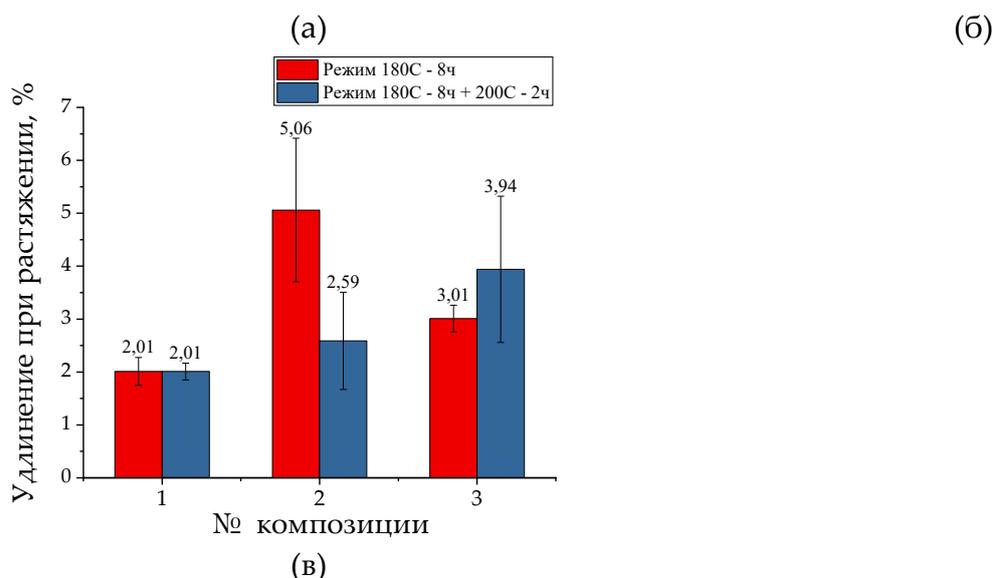


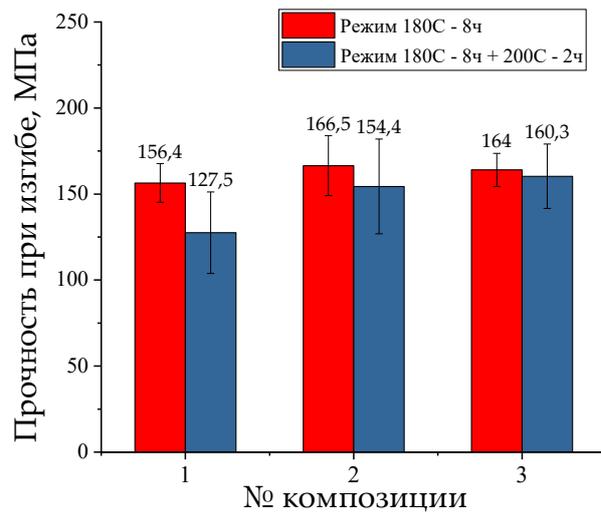
Рисунок 90 – а) Прочность при разрыве для композиций 1, 2, 3 при разных режимах отверждения; б) Модуль упругости при растяжении для композиций 1, 2, 3 при разных режимах отверждения; в) Удлинение при разрыве для композиций 1, 2, 3 при разных режимах отверждения

Наилучших значений достигает композиция 2, содержащая 10% ЭФФ. Ее прочность составила 78 МПа, что почти в 2 раза больше, чем у немодифицированной системы 1, удлинение 5,06 %, что в 2,5 раза больше, чем у системы 1, модуль 2,82 ГПа, его изменение оказалось незначительным.

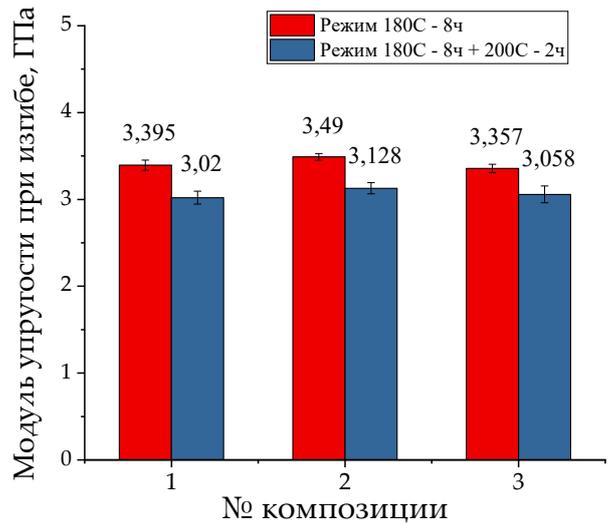
Анализируя влияние постотверждения, можно наблюдать, что на немодифицированную систему дополнительная ступень отверждения повлияла очень слабо, для 2ой композиции постотверждение оказало негативное влияние – значения прочности уменьшилось на 32%, а удлинения на 50%. А для системы №3 напротив дополнительная термообработка позволила немного улучшить свойства, однако коэффициент вариации здесь достаточно велик, что не позволяет с полной достоверностью опираться на полученные результаты.

### 3.3.2.2. Изгиб.

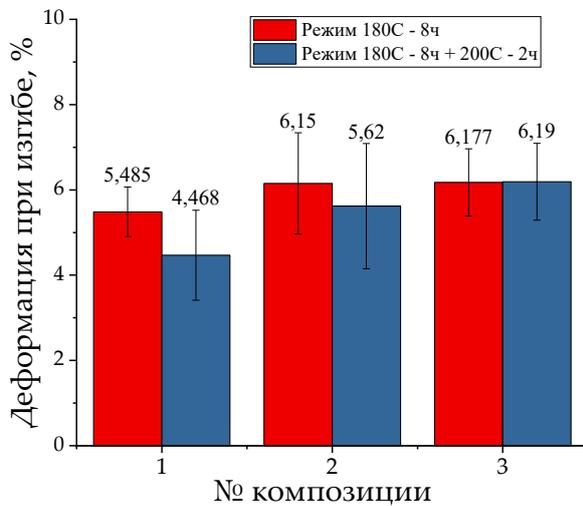
Испытания на изгиб проводили по ГОСТ Р 56810-2015 (ASTM D790-10). Из пластины толщиной 2 мм вырезали образцы 13x50мм. На рисунках 91 представлены результаты испытаний. На изгиб постотверждение оказало отрицательное влияние для всех композиций.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 91 – а) Прочность при изгибе для композиций 1, 2, 3 при разных режимах отверждения; б) Модуль упругости при изгибе для композиций 1, 2, 3 при разных режимах; в) Удлинение при изгибе для композиций 1, 2, 3 при разных режимах отверждения

Для характеристик при испытании на изгиб характерны незначительные изменения, лежащие в пределах стандартного отклонения. Однако даже в данном случае прослеживается тенденция к обнаружению наилучших показателей на системе 2. Так прочность при изгибе увеличивается на 10% для системы 2 по сравнению с немодифицированной смолой, деформация при изгибе увеличивается на 12%. Изменения модуля составили менее 3%.

### 3.3.3. Ударная вязкость и трещиностойкость

Повышение ударной прочности и трещиностойкости эпоксидных олигомеров может происходить по механизму кавитации, пластического сдвигового течения, изменения пути трещины и остановки трещины.

Как видно из графика (рисунок 92), ударная вязкость монотонно возрастает в 2 – 2,5 раза при введении от 5 до 20 % фосфазена. Все значения в диапазоне концентраций 5 – 20 % лежат намного выше значений для немодифицированной системы.

В настоящей работе трещиностойкость была оценена по ГОСТ 57994-2017, в соответствии с которым определяются два параметра:  $K_{Ic}$  – коэффициент критического напряжения и  $G_{Ic}$  – энергии разрушения на единице поверхности.

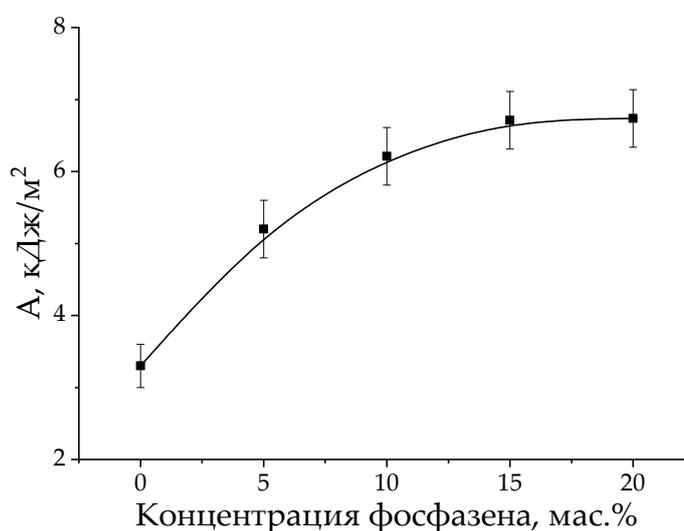


Рисунок 92 – Зависимость ударной вязкости от концентрации фосфазена

В соответствии с методикой заранее подготовленный образец с искусственно созданным дефектом – надпилем нагружался и при увеличении удлинения при разрушении на 2,5%, нагрузка принималась за отклонение от линейности, из которой рассчитывался фактора  $K_{Ic}$ . Значение энергетического параметра  $G_{Ic}$  вычисляли путем интегрирования кривой зависимости смещения точек подачи напряжения (с учетом поправок на сжатие образца и параметры испытательной системы) от подаваемой нагрузки.

Параметры трещиностойкости для исследуемых отвержденных систем приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Показатели трещиностойкости систем 1 – 3

Композиция №	$K_{IC}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Коэф. вариации $K_{IC}, \%$	$G_{IC}, \text{Дж/м}^2$	Коэф. вариации $G_{IC}$
1	0,560	13,6	247	11,6
2	0,548	10,8	239	13,7
3	0,528	5,4	223	6,1

Увеличение прочностных характеристик при растяжении и изгибе для модифицированных систем сопровождается незначительным падением параметров трещиностойкости.

### **3.4. Трещиностойкость эпоксифосфазеновых однонаправленных композитов**

Характер диаграмм нагрузка-раскрытие трещины для композитов на основе модифицированных матриц аналогичен диаграмме стеклопластика на основе немодифицированной смолы (рисунок 93 а)

Разрушение происходит без ярко выраженных скачков во время нагружения с постепенным снижением воспринимаемой нагрузки в процессе раскрытия трещины.

Типичные зависимости вязкости разрушения  $G_{IR}$  исследуемых композитов от длины трещины  $L$  показана на рисунке 93 б.

Видно, что удельная энергия разрушения композитов практически не меняется с ростом длины трещины. Такой характер зависимости  $G_{IR}-dL$  обычно наблюдается при межслоевом разрушении композитов.

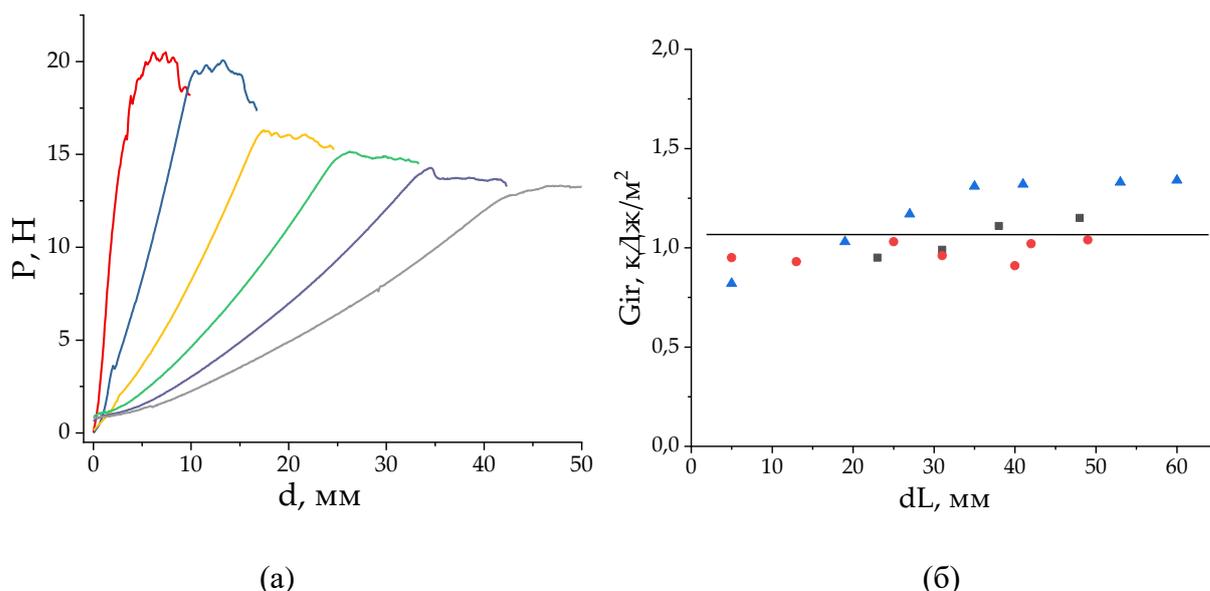


Рисунок 93 – а) Диаграмма нагружения P-D образца стеклопластика на основе эпоксидной смолы, модифицированной 10 мас.% ЭФ; б) Зависимость удельной вязкости расслоения (GIR) стеклопластиков от длины трещины (dL) для немодифицированной системы

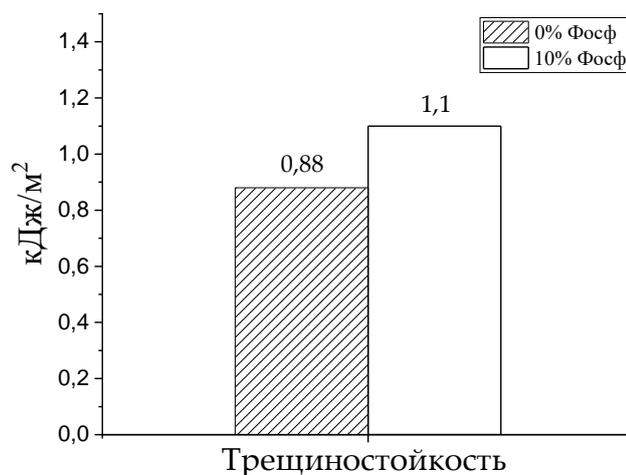


Рисунок 94 – Трещиностойкость (СКО =  $\pm 0,15$ ) однонаправленных стеклопластиков на основе эпоксидного связующего DER-331, и модифицированного 10 мас.% ЭФ

Рассчитанные значения трещиностойкости показали небольшой прирост прочности при введении эпоксифосфазена на 25% по сравнению с немодифицированной композицией. Поэтому можно говорить о дальнейшей целесообразности работы с данным модификатором для матрицы ПКМ.

**ВЫВОДЫ**

1. Установлены зависимости влияния эпоксифосфазена в эпоксидных композициях на кинетику и реокинетику отверждения, а также показано улучшение термических, физико- и термомеханические показателей связующего, на основе которых в качестве оптимальной системы был выбран состав с 10% 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 имеет все большее влияние с увеличением содержания ЭФФ в системе.
4. Показано, что неизотермическая отверждение исследуемых систем может быть описано двухстадийной кинетикой с 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%.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

ДГЭБА – диглицидиловый эфир бисфенола А

ДАДФС – 4,4'-диаминодифенилсульфон

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДМА – динамический механический анализ

ДЭА – диэлектрический анализ

БМИ – бисмалеимиды

ПКМ – полимерные композиционные материалы

СТА – синхронный термический анализ

ТМА – термомеханический анализ

ЭФ – эпокси фосфазен

ЭФФ – эпокси фосфазеновая фракция

$G'$  – модуль накопления

$G''$  – модуль потерь

$\text{tg}\delta$  – тангенс угла механических потерь

$\eta$  – вязкость

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishida H. Handbook of Benzoxazine Resins / Ishida H., Agag T. Elsevier, 2011. 709 p.
2. ŠERCER M. FC Campbell: Manufacturing Processes for Advanced Composites // Polim. Časopis Za Plast. Gumu. 2004. Vol. 25, № 1–2. P. 61–61.
3. Petrie E.M. Epoxy adhesive formulations. McGraw Hill Professional, 2005.
4. Biron M. Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis. Elsevier, 2013. 547 p.
5. Li Z. A diallyl bisphenol A ether and diallyl phenyl ether modified bismaleimide resin system for resin transfer molding / Li Z., Xu M., Lu A., Zhang M., Huang R. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 74, № 7. P. 1649–1653.
6. Morgan R.J. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices / Morgan R.J., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. // Polymer. 1997. Vol. 38, № 3. P. 639–646.
7. Бабкин А. Инфузионные бисмалеимидные связующие для полимерных композиционных материалов / Бабкин А., Эрдни-Горяев Э., Солопченко А., Кепман А. // Известия Высших Учебных Заведений Серия Химия И Химическая Технология. 2015. Vol. 58, № 1. P. 54–57.
8. Dominguez D.D. Properties of phthalonitrile monomer blends and thermosetting phthalonitrile copolymers / Dominguez D.D., Keller T.M. // Polymer. 2007. Vol. 48, № 1. P. 91–97.
9. Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin // J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 1988. Vol. 26, № 12. P. 3199–3212.
10. Babkin A.V. Low-melting siloxane-bridged phthalonitriles for heat-resistant matrices / Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Eur. Polym. J. 2015. Vol. 66. P. 452–457.

11. Bulgakov B. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process / Bulgakov B., Sulimov A., Babkin A., Timoshkin I., Solopchenko A., Kepman A., Avdeev V. // *J. Compos. Mater.* 2017. Vol. 51, № 30. P. 4157–4164.
12. Бабкин А.В. Высокотермостойкие фталонитрильные матрицы и полимерные композиционные материалы на их основе: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Бабкин Александр Владимирович, М., 2016., 151 с.
13. Gleria M. Aspects of phosphazene research / Gleria M., De Jaeger R. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2001. Vol. 11, № 1. P. 1–45.
14. Gleria M. Fluorine containing phosphazene polymers / Gleria M., Bertani R., De Jaeger R., Lora S. // *J. Fluor. Chem.* 2004. Vol. 125, № 2. P. 329–337.
15. Pat. US20080097014A1 USA. Non-Halogen Flame Retardant and Highly Heat Resistant Phosphorous-Modified Epoxy Resin Compositions/ Park C.-S. 2008.
16. Pat. EP1814949B1 USA. Non-halogen flame retardant epoxy resin composition, and prepreg and copper-clad laminate using the same/ Jung M.Y., Koo E. 2009.
17. Allcock H. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems/ Allcock H. // Elsevier, 1972. 512 p.
18. Lu S. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers / Lu S., Hamerton I. // *Prog. Polym. Sci.* 2002. Vol. 27, № 8. P. 1661–1712.
19. Levchik S.V. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants / Levchik S.V., Weil E.D. // *J. Fire Sci.* 2006. Vol. 24, № 5. P. 345–364.
20. Allen C.W. The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials / Allen C.W. // *J. Fire Sci.* 1993. Vol. 11, № 4. P. 320–328.
21. Leu T.-S. Synergistic effect of a phosphorus–nitrogen flame retardant on engineering plastics / Leu T.-S., Wang C.-S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. Vol. 92, № 1. P. 410–417.

22. Ma Y. Preparation and characterization of phenolic foams with eco-friendly halogen-free flame retardant / Ma Y., Wang J., Xu Y., Wang C., Chu F. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 114, № 3. P. 1143–1151.
23. Bornosuz N.V. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines / Bornosuz, N.V.; Gorbunova, I.Y.; Kireev, V.V.; Bilichenko, Y.V.; Chursova, L.V.; Svistunov, Y.S.; Onuchin, D.V.; Shutov, V.V.; Petrakova, V.V.; Kolenchenko, A.A.; Nguyen, D.T.; Pavlov, N.V.; Orlov, A.V.; Grebeneva, T.A.; Sirotin, I.S. // *Polymers.* 2021, Vol. 13, p. 263.
24. Sirotin I.S. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines / Sirotin I.S., Sarychev I.A., Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Bornosuz N.V., Onuchin D.V., Gorbunova I.Y., Kireev V.V. // *Polymers.*, 2020. Vol. 12, № 6. P. 1225.
25. Gu X. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives / Gu X., Wei H., Huang X., Tang X. // *J. Macromol. Sci. Part Pure Appl. Chem.* 2010. Vol. 47, № 8. P. 828–832.
26. Pat. US5208318A USA Phosphazene-containing amine as curing agent for phthalonitrile-base polymer / Keller T.M. 1993.
27. Chistyakov E.M. Curing of Epoxy Resin DER-331 by Hexakis(4-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene and Properties of the Prepared Composition: 7 / Chistyakov E.M., Terekhov I.V., Shapagin A.V., Filatov S.N., Chuev V.P. // *Polymers.*, 2019. Vol. 11, № 7. P. 1191.
28. Jiang P. Syntheses and characterization of four phosphaphenanthrene and phosphazene-based flame retardants / Jiang P., Gu X., Zhang S., Sun J., Wu S., Zhao Q. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* Taylor & Francis, 2014. Vol. 189, № 12. P. 1811–1822.

29. Takahashi K. Mechanical properties of trifunctional epoxy with phosphazene derivatives / Takahashi K., Nakashima J., Ishiguro S. // *Kobunshi Ronbunshu Tokyo*. 1994. Vol. 51, № 11. P. 717–723.
30. Chen Y.-M. Synergistic effect of silicate clay and phosphazene-oxyalkyleneamines on thermal stability of cured epoxies / Chen Y.-M., Liao Y.-L., Lin J.-J. // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 343, № 1. P. 209–216.
31. Chistyakov E.M. Synthesis, characterization and epoxidation of hexakis-4-(2-(4-(( $\beta$ -methallyl) oxy) phenyl) propan-2-yl) phenoxy-cyclotriphosphazene / Chistyakov E.M., Filatov S.N., Yudaev P.A., Kireev V.V. // *Tetrahedron Lett. Elsevier*, 2019. Vol. 60, № 5. P. 444–448.
32. Chistyakov E.M. Thermal polycondensation of hexakis (p-acetylphenoxy)-cyclotriphosphazene / Chistyakov E.M., Buzin M.I., Aksenov S.M., Tupikov A.S., Kireev V.V. // *Mendeleev Commun. Elsevier*, 2019. Vol. 29, № 1. P. 99–101.
33. Liu F. Preparation and properties of novel inherent flame-retardant cyclotriphosphazene-containing epoxy resins / Liu F., Wei H., Huang X., Zhang J., Zhou Y., Tang X. // *J. Macromol. Sci. Part B. Taylor & Francis*, 2010. Vol. 49, № 5. P. 1002–1011.
34. Kireev V.V. Synthesis of Bisphenol A Based Phosphazene-Containing Epoxy Resin with Reduced Viscosity / Kireev V.V., Bilichenko Y.V., Borisov R.S., Mu J., Kuznetsov D.A., Eroshenko A.V., Filatov S.N., Sirotin I.S. // *Polymers*. 2019. Vol. 11, № 12. P. 1914.
35. Sarychev I.A. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / Sarychev I.A., Sirotin I.S., Borisov R.S., Mu J., Sokolskaya I.B., Bilichenko J.V., Filatov S.N., Kireev V.V. // *Polymers*. 2019. Vol. 11, № 4. P. 614.
36. Terekhov I.V. Synthesis of oligomeric epoxy-cyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins / Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2017. Vol. 192, № 5. P. 544–554.

37. Sirotin I.S. Single-stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers / Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Brigadnov K.A., Kireev V.V., Prudskov B.M., Borisov R.S. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2014. Vol. 56, № 4. P. 471–476.
38. Terekhov I. Factors Influencing the Fire-Resistance of Epoxy Compositions Modified with Epoxy-Containing Phosphazenes / Terekhov I., Chistyakov E., Filatov S., Deev I., Kurshev E., Lonskii S. // *Inorg. Mater. Appl. Res. Springer*, 2019. Vol. 10, № 6. P. 1429–1435.
39. Simonov-Emel'yanov I.D. Rheological and rheokinetic properties of phosphazene-containing epoxy oligomers / Simonov-Emel'yanov I.D., Apeksimov N.V., Kochergina L.M., Bilichenko Yu.V., Kireev V.V., Brigadnov K.A., Sirotin I.S., Filatov S.N. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2016. Vol. 58, № 2. P. 168–172.
40. Онучин Д.В. Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Онучин Денис Вячеславович, М., 2018. 122 р.
41. Onuchin D.V. Features of curing of a diene epoxy oligomer modified with epoxyphosphazene / Onuchin D.V., Sirotin I.S., Pavlova G.A., Filatov S.N., Kireev V.V., Kerber M.L., Gorbunova I.Y. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2018. Vol. 60, № 2. P. 182–187.
42. Onuchin D.V. Rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with epoxy phosphazenes / Onuchin D.V., Brigadnov K.A., Gorbunova I.Yu., Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Filatov S.N., Kerber M.L., Kravchenko T.P., Kireev V.V. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2015. Vol. 57, № 5. P. 402–407.
43. Пат. RU 2013 130 205 А. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИФОСФАЗЕНАМИ / Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригандов К.А., Киреев В.В. 2015.
44. Пат. RU 2015 157 257 А. ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩАЯ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ / Сиротин И.С., Киреев В.В., Онучин Д.В. 2017.

45. Boyle M.A. Epoxy resins / Boyle M.A., Martin C.J., Neuner J.D. // ASM Handb. 2001. Vol. 21. P. 78–89.
46. Zhu S. Influence of cross-link density distribution on network formation in free-radical copolymerization of vinyl/divinyl monomers / Zhu S., Hamielec A. // Macromolecules. 1992. Vol. 25, № 20. P. 5457–5464.
47. Wang Y. Correlation of dynamic dielectric properties to reaction kinetics and changing mechanical properties of epoxy resins during cure: PhD thesis. The College of William and Mary in Virginia, 1997.
48. Malkin A.Y. Comparison of four methods for monitoring the kinetics of curing of a phenolic resin / Malkin A.Y., Gorbunova I.Y., Kerber M. // Polym. Eng. Sci. 2005. Vol. 45, № 1. P. 95–102.
49. Acitelli M. Kinetics of epoxy cure:(1) The system bisphenol-A diglycidyl ether/m-phenylene diamine / Acitelli M., Prime R., Sacher E. // Polymer. 1971. Vol. 12, № 5. P. 335–343.
50. George G. Real-time monitoring of the cure reaction of a TGDDM/DDS epoxy resin using fiber optic FT-IR / George G., Cole-Clarke P., St. John N., Friend G. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. Vol. 42, № 3. P. 643–657.
51. Eriksen M. Frequency dependent electromagnetic sensing (FDEMS) for quality control and life monitoring of polymers in structural composites / Eriksen M., Hov E. // NDT E Int. 1997. Vol. 1, № 30. P. 34.
52. White S.R. Characterization of the cure-state of DGEBA-DDS epoxy using ultrasonic, dynamic mechanical, and thermal probes / White S.R., Mather P.T., Smith M.J. // Polym. Eng. Sci. 2002. Vol. 42, № 1. P. 51–67.
53. Родин Д.Л. Метод диэлектрической спектроскопии как метод исследования процессов отверждения композиций на основе эпоксидных олигомеров / Родин Д.Л., Солопченко А.В., Кепман А.В., Стефанович С.Ю., Яблокова М.Ю. // Бутлеровские Сообщения. 2013. Vol. 35, № 8. P. 31–41.

54. Audus D.J. Polymer Informatics: Opportunities and Challenges / Audus D.J., de Pablo J.J. // *ACS Macro Lett.* 2017. Vol. 6, № 10. P. 1078–1082.
55. Gartner T.E. Modeling and Simulations of Polymers: A Roadmap / Gartner T.E., Jayaraman A. // *Macromolecules.* 2019. Vol. 52, № 3. P. 755–786.
56. Vyazovkin S. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids / Vyazovkin S., Wight C.A. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1998. Vol. 17, № 3. P. 407–433.
57. Sbirrazzuoli N., Vyazovkin S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data / Sbirrazzuoli N. // *Thermochim. Acta.* 2002. Vol. 388, № 1–2. P. 289–298.
58. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / Kissinger H.E. // *Anal. Chem.* 1957. Vol. 29, № 11. P. 1702–1706.
59. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / Friedman H.L. // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* Wiley Online Library, 1964. Vol. 6. P. 183–195.
60. Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy / Vyazovkin S. // *J. Comput. Chem.* 2001. Vol. 22, № 2. P. 178–183.
61. Starink M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods / Starink M.J. // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 404, № 1. P. 163–176.
62. Arinina M.P. Kinetics of Curing of Epoxy Oligomer by Diaminodiphenyl Sulfone: Rheology and Calorimetry / Arinina M.P., Kostenko V.A., Gorbunova I.Yu., Il'in S.O., Malkin A.Ya. // *Polym. Sci. Ser. A.* 2018. Vol. 60, № 5. P. 683–690.
63. Siddiqui A.O. Cure kinetics modeling of cyanate-ester resin system / Siddiqui A.O., Sudher P., Murthy B.V.S.R. // *Thermochim. Acta.* 2013. Vol. 554. P. 8–14.
64. Kamal M. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / Kamal M., Sourour S. // *Polym. Eng. Sci.* Wiley Online Library, 1973. Vol. 13, № 1. P. 59–64.

65. Sourour S. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics / Sourour S., Kamal M. // *Thermochim. Acta*. Elsevier, 1976. Vol. 14, № 1–2. P. 41–59.
66. Malkin A.Y. Rheokinetics: rheological transformations in synthesis and reactions of oligomers and polymers / Malkin A.Y., Kulichikhin S. – Wiley, 1998.
67. Rabinowitch E. Collision, co-ordination, diffusion and reaction velocity in condensed systems / Rabinowitch E. // *Trans. Faraday Soc. Royal Society of Chemistry*, 1937. Vol. 33. P. 1225–1233.
68. Pascault J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers / Pascault J., Williams R. // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* Wiley Online Library, 1990. Vol. 28, № 1. P. 85–95.
69. DiBenedetto A. Prediction of the glass transition temperature of polymers: a model based on the principle of corresponding states / DiBenedetto A. // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* Wiley Online Library, 1987. Vol. 25, № 9. P. 1949–1969.
70. Jubsilp C. Curing kinetics of Benzoxazine–epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry / Jubsilp C., Punson K., Takeichi T., Rimdusit S. // *Polym. Degrad. Stab.* 2010. Vol. 95, № 6. P. 918–924.
71. Zhao S.F. Curing kinetics, mechanism and chemorheological behavior of methanol etherified amino/novolac epoxy systems / Zhao S.F., Zhang G.P., Sun R., Wong C.P. // *eXPRESS Polym. Lett*, 2013.
72. Chen C. An improved simplified approach for curing kinetics of epoxy resins by nonisothermal differential scanning calorimetry / Chen C., Li Y., Gu Y., Li M., Zhang Z. // *High Perform. Polym.* SAGE PublicationsSage UK: London, England, 2017.
73. Игоревич С.Р. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов / Игоревич С.Р. - ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2016.

74. Шустов М.В. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами / Шустов М.В. - Москва, 2005.
75. Malkin A.Ya. Rheokinetics of curing of epoxy resins near the glass transition / Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A. // Polym. Eng. Sci. 1997. Vol. 37, № 8. P. 1322–1330.
76. González-Romero V.M. Viscosity rise during free radical crosslinking polymerization with inhibition / González-Romero V.M., Macosko C.W. // J. Rheol. The Society of Rheology, 1985. Vol. 29, № 3. P. 259–272.
77. Lee D.-S. A chemorheological model for the cure of unsaturated polyester resin / Lee D.-S., Han C.D. // Polym. Eng. Sci. Wiley Online Library, 1987. Vol. 27, № 13. P. 955–963.
78. Kulichikhin S. Etude des stades initiaux du durcissement de la difurfurylidène-acétone par viscosimétrie / Kulichikhin S., Reutov A., Surova M., Osipova E., Malkin A. // Plast. Massy. 1988. № 5. P. 43–44.
79. Malkin A.Y. Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymers / Malkin A.Y., Kulichikhin S.G. - John Wiley & Sons, 2008. 329 p.
80. Koton M.M. Crosslinking of fusible polyetherimides during thermal treatment / Koton M.M., Frenkel' S.Ya., Panov Yu.N., Bolotnikova L.S., Svetlichnyi V.M., Shibayev L.A., Kulichikhin S.G., Krupnova Ye.Ye., Reutov A.S., Ushakova I.L. // Polym. Sci. USSR. 1988. Vol. 30, № 11. P. 2600–2605.
81. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток / Липатова Т.Э. - Научная думка, 1974.
82. Kireev V. The processing properties of a phosphazene-containing epoxy oligomer / Kireev V., Simonov-Emel'yanov I., Bilichenko Y.V., Brigadnov K., Filatov S., Apeksimov N., Nikitina A. // Int. Polym. Sci. Technol. SAGE Publications Sage UK: London, England, 2017. Vol. 44, № 4. P. 25–28.

83. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно / Горбаткина Ю.А. - Химия, 1987.
84. Санжаровский А. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / Санжаровский А. Химия М., 1978.
85. Бабаевский П. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций / Бабаевский П., Кулик С. // Химия. 1991. Vol. 21.
86. Солодилов В. Определение энергии межслойного разрушения стеклопластика на образцах в виде сегментов кольца / Солодилов В., Баженов С., Горбаткина Ю., Куперман А. // Механика Композитных Материалов. 2003. Vol. 38, № 5. P. 615.
87. Granado L. Kinetic regimes in the curing process of epoxy-phenol composites / Granado L., Kempa S., Gregoriades L.J., Brüning F., Genix A.-C., Fréty N., Anglaret E. // *Thermochim. Acta*. Elsevier, 2018. Vol. 667. P. 185–192.
88. Hesabi M. Effect of tertiary amine accelerators with different substituents on curing kinetics and reactivity of epoxy/dicyandiamide system / Hesabi M., Salimi A., Beheshty M.H. // *Polym. Test*. Elsevier, 2017. Vol. 59. P. 344–354.
89. Malkin A. Polymer Compositions Stabilizers/Curing SE-5 / Malkin A., Kulichikhin S. - Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1991.
90. Palmese G. Time–temperature–transformation (TTT) cure diagrams: Relationship between T<sub>g</sub> and the temperature and time of cure for a polyamic acid/polyimide system / Palmese G., Gillham J. // *J. Appl. Polym. Sci.* Wiley Online Library, 1987. Vol. 34, № 5. P. 1925–1939.
91. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Виноградов, Г.В - Химия. Москва, 1977. 440 p.
92. Dušek K. Phase separation during the formation of three-dimensional polymers / Dušek K. // *J. Polym. Sci. [B]*. 1965. Vol. 3, № 3. P. 209–212.
93. Куличихин С. Реокинетика гелеобразования при взаимодействии эпоксидиановых олигомеров с ароматическим диамином / Куличихин С.,

Нечитайло Л., Герасимов И., Кожина В., Зайцев Ю., Яровая Е. // *Высокомолек Соед А.* 1989. Vol. 31, № 12. P. 2538.

94. Малкин А.Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / Малкин А.Я., Куличихин С.Г. - Химия, 1985.

95. Onuchin D.V. Physicochemical Properties of Epoxy Composites Modified with Epoxyphosphazene / Onuchin D.V., Sirotin I.S., Sarychev I.A., Bornosuz N.V., Kireev V.V., Gorbunova I.Yu., Gorbatkina Yu.A. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2019. Vol. 61, № 3. P. 286–293.

96. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Шрамм Г. - КолосС, 2003.

97. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров / Лизунов Д.А. - Москва, 2014.

98. Onuchin D.V. Features of curing of a diene epoxy oligomer modified with epoxyphosphazene / Onuchin D.V., Sirotin I.S., Pavlova G.A., Filatov S.N., Kireev V.V., Kerber M.L., Gorbunova I.Y. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2018. Vol. 60, № 2. P. 182–187.

99. Onuchin D.V. Rheokinetics of the curing of epoxy oligomer ED-20 modified with epoxy phosphazenes / Onuchin D.V., Brigadnov K.A., Gorbunova I.Yu., Sirotin I.S., Bilichenko Yu.V., Filatov S.N., Kerber M.L., Kravchenko T.P., Kireev V.V. // *Polym. Sci. Ser. B.* 2015. Vol. 57, № 5. P. 402–407.

100. Kaisersberger E. DSC on polymeric materials, NETZSCH annual for science and industry / Kaisersberger E., Mohler H. - Wurzburg, 1991. Vol. 1. 93 p.

101. Onuchin D.V. Physicochemical Properties of Epoxy Composites Modified with Epoxyphosphazene / Onuchin D.V., Sirotin I.S., Sarychev I.A., Bornosuz N.V., Kireev V.V., Gorbunova I.Y., Gorbatkina Y.A. // *Polym. Sci. - Ser. B.* 2019. Vol. 61, № 3. P. 286–293.

102. Chang S.-S. Effect of curing history on ultimate glass transition temperature and network structure of crosslinking polymers / Chang S.-S. // *Polymer.* Elsevier, 1992. Vol. 33, № 22. P. 4768–4778.

103. Wisanrakkit G. The glass transition temperature ( $T_g$ ) as a parameter for monitoring the cure of an amine/epoxy system at constant heating rates Wisanrakkit G., Gillham J., Enns J. // *J. Appl. Polym. Sci. Wiley Online Library*, 1990. Vol. 41, № 7–8. P. 1895–1912.
104. Montserrat S. Vitrification and physical ageing on isothermal curing of an epoxy resin / Montserrat S. // *J. Therm. Anal. Calorim. Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV ...*, 1991. Vol. 37, № 8. P. 1751–1758.
105. Chang S.-S. Ultimate glass transition temperature of thermoset resins and curing history / Chang S.-S. // *Mater. Work. You 21 St Century*. 1992. P. 358–368.
106. Prime R.B. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction / Prime R.B. // *Polym. Eng. Sci.* 1973. Vol. 13, № 5. P. 365–371.
107. Vyazovkin S. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data / Vyazovkin S., Wight C.A. // *Thermochim. Acta*. 1999. Vol. 340–341. P. 53–68.
108. Vafayan M. Advanced integral isoconversional analysis for evaluating and predicting the kinetic parameters of the curing reaction of epoxy prepreg / Vafayan M., Beheshty M.H., Ghoreishy M.H.R., Abedini H. // *Thermochim. Acta*. 2013. Vol. 557. P. 37–43.
109. Tikhonov N.A. Carbonization of polymeric nonwoven materials / Tikhonov N.A., Arkhangelsky I.V., Belyaev S.S., Matveev A.T. // *Thermochim. Acta*. 2009. Vol. 486, № 1. P. 66–70.
110. Куличихин С. Реокинетика отверждения эпоксиаминной системы в области стеклования / Куличихин С., Горбунова И., Кербер М., Самардуков Е. // *Высокомолекулярные Соединения Серия Б. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук»*, 1995. Vol. 37, № 3.
111. Bornosuz N.V. The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders/ Bornosuz N.V., Gorbunova I.Y., Kireev V.V., Onuchin D.V., Kerber M.L., Petrakova V.V.,

Kryuchkov I.A., Nevskiy R.E., Sokovishin A.V., Khammatova V.V., Sirotin I.S. // *Materials.*, 2020. Vol. 13, № 24. P. 5685.

112. Stutz H. Kinetics of thermoset cure and polymerization in the glass transition region / Stutz H., Mertes J., Neubecker K. // *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 1993. Vol. 31, № 7. P. 1879–1886.

113. Turi E.A. Thermal characterisation of polymeric materials / Turi E.A. // *Polym. Test.* 1997. Vol. 5, № 16. P. 523–524.

114. Barjasteh E. Bisphenol-A benzoxazine and cycloaliphatic epoxy copolymer for composite processing by resin infusion / Barjasteh E., Gouni S., Sutanto C., Narongdej P. // *J. Compos. Mater.* 2019. Vol. 53, № 13. P. 1777–1790.

115. Havlicek I. Kinetics of curing reaction of epoxy-amine systems in the glass transition region. A theoretical approach / Havlicek I., Dusek K. // *Crosslinked Epoxies: Proc. 9th Discuss./Conf., Prague 14-17 1986.* 1987. P. 417–424.

116. Wisanrakkit G. The glass transition temperature ( $T_g$ ) as an index of chemical conversion for a high- $T_g$  amine/epoxy system: chemical and diffusion-controlled reaction kinetics / Wisanrakkit G., Gillham J. // *J. Appl. Polym. Sci. Wiley Online Library*, 1990. Vol. 41, № 11–12. P. 2885–2929.

117. Peng X. Time–temperature–transformation (TTT) cure diagrams: Relationship between  $T_g$  and the temperature and time of cure for epoxy systems / Peng X., Gillham J. // *J. Appl. Polym. Sci. Wiley Online Library*, 1985. Vol. 30, № 12. P. 4685–4696.

118. Eloundou J.P. Simultaneous kinetic and microdielectric studies of some epoxy–amine systems / Eloundou J.P., Ayina O., Nga H.N., Gerard J.F., Pascault J.P., Boiteux G., Seytre G. // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. Wiley Online Library*, 1998. Vol. 36, № 16. P. 2911–2921.

119. Min B.-G. Cure kinetics of elementary reactions of a DGEBA/DDS epoxy resin: 1. Glass transition temperature versus conversion / Min B.-G., Stachurski Z., Hodgkin J. // *Polymer. Elsevier*, 1993. Vol. 34, № 23. P. 4908–4912.

120. Tziamtzi C.K. Optimization of a commercial epoxy curing cycle via DSC data kinetics modelling and TTT plot construction / Tziamtzi C.K., Chrissafis K. // *Polymer. Elsevier*, 2021. P. 124091.
121. Козлов М.И. О влиянии акустических характеристик подводящего трубопровода на кавитационные автоколебания / Козлов М.И., Прокофьев В.В., Очеретяный С.А. // *Ломоносовские чтения - 2017*. 2017. P. 114.
122. Akahira T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials / Akahira T., Sunose T. // *Res Rep Chiba Inst Technol Sci Technol*. 1971. Vol. 16, № 1971. P. 22–31.
123. Brown M.E. Reactions in the solid state / Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. - Elsevier, 1980.
124. Schmalzried H. Chemical kinetics of solids / Schmalzried H. - John Wiley & Sons, 2008.
125. Flynn J.H. General treatment of the thermogravimetry of polymers / Flynn J.H., Wall L.A // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem. National Institute of Standards and Technology*, 1966. Vol. 70, № 6. P. 487.
126. Doyle C. Estimating isothermal life from thermogravimetric data / Doyle C. // *J. Appl. Polym. Sci. Wiley Online Library*, 1962. Vol. 6, № 24. P. 639–642.
127. Jordan J.L. Mechanical properties of Epon 826/DEA epoxy / Jordan J.L., Foley J.R., Siviour C.R. // *Mech. Time-Depend. Mater*. 2008. Vol. 12, № 3. P. 249–272.
128. Reyes L.Q. The role of  $\beta$  relaxations in controlling compressive properties in hyperbranched polymer-modified epoxy networks / Reyes L.Q., Swan S.R., Gan H., Seraji S.M., Zhang J., Varley R.J. // *Polym. J. Nature Publishing Group*, 2021. Vol. 53, № 2. P. 393–401.
129. Ramsdale-Capper R. Internal antiplasticisation in highly crosslinked amine cured multifunctional epoxy resins / Ramsdale-Capper R., Foreman J.P. // *Polymer. Elsevier*, 2018. Vol. 146. P. 321–330.

130. Heux L. Dynamic mechanical and  $^{13}\text{C}$  nmr investigations of molecular motions involved in the  $\beta$  relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines / Heux L., Halary J., Lauprêtre F., Monnerie L. // *Polymer*. Elsevier, 1997. Vol. 38, № 8. P. 1767–1778.
131. Иржак В.И. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства / Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. - Наука, 1979.
132. Gorbatkina Y.A. Comparison of various methods of estimation of the durability of connections of modified epoxy polymer-solid body / Gorbatkina Y.A., Sopotov R., Gorbunova I.Y., Ivanova-Mumzhieva V., Kerber M., Koroteev V. // *Polym. Sci. Ser. D*. Springer, 2015. Vol. 8, № 3. P. 181–184.