

Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

по этапу № 2

Номер Соглашения о предоставлении субсидии: 14.583.21.0056

Тема: «Исследования клеевых материалов, стойких к циклическому воздействию высоких и низких температур и пламени и технологии отверждения при комнатной температуре»

Приоритетное направление: Индустрия наносистем (ИН)

Критическая технология: Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов

Период выполнения: 28.07.2016 - 31.12.2018

Плановое финансирование проекта: 39.00 млн. руб.

Бюджетные средства 19.50 млн. руб.,

Внебюджетные средства 19.50 млн. руб.

Получатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Иностранный партнер: Университет Цзинань

Ключевые слова: клей, адгезив, связующее, композиционный материал, эпоксидные смолы, фосфазены, арилоксифосфазены, эпоксифосфазены, разветвленные полимеры, термостойкость, негорючесть, огнестойкость, прочность, стойкость, отверждение, реокинетика, реология

1. Цель проекта

Разработка способа синтеза и технологии производства новых фосфазеносодержащих связующих, включающих эпоксифосфазеновые олигомеры и отвердители для них. Связующие используются для создания композиционных материалов нового поколения, в том числе клеевых материалов, армированных пластиков, покрытий и др. Материалы на основе разрабатываемых связующих характеризуются комплексом улучшенных характеристик, в том числе механическими свойствами, повышенной тепло-, термо- и криостойкостью, прочностью, химической стойкостью и пониженной горючестью. Такие качества позволят новым материалам функционировать в экстремальных условиях при циклически повторяющихся импульсных агрессивных воздействиях пониженных и повышенных температур и пламени.

2. Основные результаты проекта

Проведены исследования по разработке и изготовлению экспериментальных образцов фосфазеносодержащего эпоксидного связующего, включая эпоксифосфазеновый эпоксидный олигомер и отвердитель для него. В дополнение к результатам первого этапа получены фосфазеносодержащие эпоксидные олигомеры одностадийным и двустадийным методом в среде эпихлоргидрина в присутствии твердой щелочи взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена и резорцина и избытка дифенилолпропана в смеси с фенолом или гидроксиарилоксифосфазенов соответственно. Разработанный метод отличается простотой исполнения и хорошими характеристиками продукта, представляющего по сути органический эпоксид типа ЭД-20, модифицированный его фосфазеновым аналогом, максимальное содержание которого может превышать 65%. Химическое строение продукта подтверждено с использованием методов ядерного магнитного резонанса и лазерной масс-спектрометрии. Полученный олигомер сохраняет все основные свойства обычных эпоксидных смол – растворяется в большинстве органических растворителей и отверждается обычными отвердителями с образованием композиций с повышенной ударной стойкостью из-за наличия в узлах сетки фосфазеновых циклов.

Выявлен оптимальный состав связующего на основе эпоксифосфазенов и отвердителя диаминодифенилсульфона, изучена реокинетика отверждения и показано существенное (до 2 раз) увеличение физико-механических показателей и теплостойкость 220 град С, что является отличным показателем для эпоксидных смол.

Синтезирован ряд соединений, в том числе аминоксифосфазенов и карбоксифосфазенов, которые в дальнейшем будут применяться в качестве отвердителя для эпоксифосфазенов. Совместное применение фосфазеносодержащего эпоксидного компонента и фосфазеносодержащего отвердителя позволит существенно увеличить содержание фосфора и значительно

повысить огнестойкость.

- 1) Разработанный на данном этапе эпокси фосфазенсодержащий эпоксидный олигомер содержит до 65% фосфазенового компонента, который, в свою очередь содержит до 6% фосфора. Продукт в любых соотношениях совмещается с промышленными эпоксидными смолами, имеет пониженную вязкость в сравнении с эпокси фосфазенами, полученными на 1 этапе и может быть переработан стандартными методами.
- 2) Научная новизна полученных результатов заключается в новом одnoreакторном способе получения диановых и резорциновых фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров с содержанием фосфазенового компонента свыше 60%, в том числе с пониженным содержанием хлора и пониженной вязкостью. Также выявлен оптимальный состав композиции на основе эпокси фосфазенов и отвердителя диаминодифенилсульфона, изучена реокинетика отверждения и показано существенное (до 2 раз) увеличение физико-механических показателей и теплостойкость 220 град С, что является отличным показателем для эпоксидных смол. Характеристики полученных ненаполненных композиций соответствуют требованиям технического задания.
- 3) Предварительные испытания фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров в качестве заливочных компаундов, диэлектрических покрытий, связующих для наполненных пластиков и клеев показали, что при сохранении всех необходимых для указанных сфер применения свойств, синтезированные олигомеры обеспечивают повышенную огнестойкость, теплостойкость и прочность изделий на их основе. Возможно получение эпокси фосфазеновых олигомеров с пониженным содержанием хлора – безопасных активных антипиренов.
- 4) В подавляющем большинстве работ мирового уровня, посвященным фосфазенсодержащим эпоксидным смолам, фосфазеновый компонент рассматривается лишь в качестве добавки-антипирена, в способы их синтеза возможны исключительно в лабораторных масштабах. Исполнителями проекта предложен технологичный способ синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных смол, в которых фосфазен – основной компонент, а не модификатор. Показано, что композиции на основе синтезированных эпокси фосфазенсодержащих смол характеризуются не только пониженной горючестью, но и комплексно повышают физико-механические свойства.
- 5) Синтезирован ряд соединений, в том числе аминоксифосфазенов и карбоксифосфазенов, которые в дальнейшем будут применяться в качестве отвердителя для эпокси фосфазенов. Совместное применение этих соединений и фосфазенсодержащего эпоксидного компонента позволит существенно увеличить содержание фосфора в композиции и тем самым значительно повысить их огнестойкость.

3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки

Подана заявка №2016151252 от 26.12.2016 на изобретение "ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩАЯ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ", 22.12.2017 г. получен соответствующий патент №2639708.

Подана заявка №2017146326 от 27.12.2017 на изобретение "Способ получения аминоксодержащих производных циклофосфазенов".

4. Назначение и область применения результатов проекта

Разрабатываемое на данном этапе эпоксидное связующее ориентировано в первую очередь на высокотехнологичные отрасли, такие как авиакосмическая промышленность и автомобилестроение, в которых оно используется в качестве матрицы композиционных материалов, в частности углепластиков (карбонов) и стеклопластиков или клеящего материала. В настоящее время разработанный эпоксидный олигомер проходит испытания в качестве компонента теплостойких негорючих изделий авиакосмического назначения на таких предприятиях как ЗАО "ЦНИИСМ", ФГУП "ВИАМ", АО "АВАНГАРД", а также на ряде предприятий КНР. Успешная реализация проекта позволит существенно расширить области применения композиционных материалов во всех отраслях деятельности человека благодаря недостижимому ранее комплексу улучшенных характеристик. Примерами применения результатов проекта в экстремальных условиях могут являться композиты для изготовления арктической техники (криостойкость), для освоения ресурсов океана (стойкость к перепадам температур и давления), в авиакосмической технике (стойкость к перепадам температур, радиации и циклическим нагрузкам).

5. Эффекты от внедрения результатов проекта

Экономический эффект от реализации проекта заключается в расширении возможностей применения полимерных композиционных материалов и связующих для них за счет того, что модифицированные функциональными фосфазенами связующие обладают комплексом повышенных характеристик (теплостойкость, термостойкость, механические свойства, пониженная горючесть без использования галогенов), и открывают новые пути для их применения, что приведет к расширению рынка композитов.

Социально-значимый эффект заключается в повышении безопасности современной техники для человека, поскольку разрабатываемые материалы характеризуются пониженной горючестью, обусловленной использованием соединений фосфора, не выделяющих при горении токсичных веществ.

6. Формы и объемы коммерциализации результатов проекта

Коммерциализация результатов проекта может осуществляться посредством непосредственной продажи эпокси фосфазенов как в чистом виде для последующего формулирования композиций, так и в виде готовой к использованию продукции, например

в состав двухкомпонентных клеев. Стоит отметить, что разработанная технология позволяет синтезировать эпоксифосфазенсодержащие олигомеры с минимальной модификацией существующего производства обычных эпоксидных смол. Разработанная и запатентованная эпоксифосфазеновая смола соответствует плану мероприятий по импортозамещению в отрасли химической промышленности Российской Федерации в части "Эпоксидно-диановые смолы".

7. Наличие соисполнителей

На данном этапе соисполнитель не привлекался

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Исполняющий обязанности ректора

(должность)

Руководитель работ по проекту

Исполняющий обязанности заведующего
кафедрой

(должность)

М.П.



Мажуга А.Г.

(подпись) (фамилия, имя, отчество)

Киреев В.В.

(подпись) (фамилия, имя, отчество)