

## Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

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

по этапу № 3

Номер Соглашения Электронного бюджета: 075-02-2018-1142, Внутренний номер соглашения 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 - 30.06.2019

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"

Иностраный 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 гексахлордициклотрифосфазена и резорцина и избытка дифенилпропана 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 термостойкость 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.

Разработана рецептура фосфазенсодержащие эпоксидных связующих. Получены экспериментальные образцы отвержденных композиций, исследованы их физико-механические свойства. Для составов, содержащих 10% фосфазена, прочность клеевых соединений увеличивается на 20%, прочность соединений со стальными волокнами – на 20-80% (в зависимости от размера образцов), при этом прочность связующего при изгибе увеличивается в 2 раза, а его удельная ударная вязкость – в 2,5-3 раза. Характеристики разработанных материалов удовлетворяют требованиям ТЗ. Разработан бизнес-план коммерциализации результатов исследований.

1) Разработанные эпоксифосфазенсодержащие эпоксидные олигомеры содержат 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 эпоксифосфазенами, полученными на I этапе и может быть переработан стандартными методами.

2) Научная новизна полученных результатов заключается в новом одноконтурном 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 эпоксифосфазенов и отвердителя диаминодифенилсульфона, изучена реокинетика отверждения и показано существенное (до 2 раз) увеличение физико-механических показателей и теплоустойчивость 220 град С, что является отличным показателем для эпоксидных смол. Разработана рецептура фосфазенсодержащие эпоксидных связующих. Получены экспериментальные образцы отвержденных композиций, исследованы их физико-механические свойства. Для составов, содержащих 10% фосфазена, прочность клеевых соединений увеличивается на 20%, прочность соединений со стальными волокнами – на 20-80% (в зависимости от размера образцов), при этом прочность связующего при изгибе увеличивается в 2 раза, а его удельная ударная вязкость – в 2,5-3 раза. Разработанные материалы характеризуются пониженной горючестью и имеют кислородный индекс 30. Характеристики разработанных материалов удовлетворяют требованиям ТЗ. Впервые исследованы реологические свойства фосфазенсодержащих композиций.

3) 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, теплоустойчивость и прочность изделий на их основе. Возможно получение эпоксифосфазеновых 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 эпоксифосфазенсодержащих смол характеризуются не только пониженной горючестью, но и комплексно повышают физико-механические свойства.

5) Синтезирован ряд соединений, в том числе аминокислот фосфазенов и карбоксифосфазенов, которые могут применяться в качестве отвердителя для эпоксифосфазенов. Совместное применение этих соединений и фосфазенсодержащего эпоксидного компонента позволяет 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 аминокислотных производных циклофосфазенов", 28.08.2018 получен соответствующий патент №2665057

### **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 теплоустойчивых 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 эпоксиэффазенов 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 эпоксиэффазеносодержащие олигомеры с минимальной модификацией существующего производства обычных эпоксидных смол. Разработанная и запатентованная эпоксиэффазеновая 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"

ректор

(должность)



Мажуга А.Г.

(фамилия, имя, отчество)

Руководитель работ по проекту

заведующий кафедрой

(должность)

Киреев В.В.

(фамилия, имя, отчество)

М.П.