

На правах рукописи

БУРАВО́В БОРИС АНДРЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ СО СПЕЙСЕРОМ В СТРУКТУРЕ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Волгоград – 2020

Работа выполнена на кафедре «Общая и неорганическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет».

Научный руководитель доктор технических наук, доцент
Тужиков Олег Олегович.

Официальные оппоненты: **Блохин Юрий Иванович**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина», кафедра химии имени профессоров С.И. Афонского, А.Г. Малахова, заведующий кафедрой;

Бычкова Елена Владимировна, доктор технических наук, доцент, Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», кафедра «Технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств», профессор;

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва.

Защита состоится «24» декабря 2020 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.028.01, созданного на базе Волгоградского государственного технического университета по адресу: 400005, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета и на сайте www.vstu.ru по ссылке <http://www.vstu.ru/upload/iblock/9af/9afc3841570fdb2e959f762ac3334e2a.pdf>

Автореферат разослан «__» _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Дрябина Светлана Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из направлений выхода Российской Федерации из кризиса стало развитие жилищного строительства. Учитывая, что жилые здания и производственные помещения являются местами массового нахождения людей, к ним предъявляются повышенные требования, в том числе по пожарной безопасности, которые регулируются федеральным законом ФЗ №123.

В строительстве полимерные материалы используются в устройстве систем вентиляции, водоснабжения и водоотведения, в рецептуре лаков и лакокрасочных материалов, внешних и внутренних облицовочных материалов.

Для обеспечения требуемого уровня негорючих свойств широкое распространение получили фосфорсодержащие полимерные материалы и наполнители на основе фосфорорганических, фосфорэлементоорганических соединений. Их применение совместно с наполнителями неорганической природы позволяет получать изделия, обладающие сбалансированным комплексом физико-механических свойств и пониженной горючестью. Однако производство и использование в качестве исходного сырья некоторых фосфорсодержащих соединений ограничено международным законодательством, например, использование дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты. Необходимость замены дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты для получения фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений (ФПС) во многом определила направление настоящих исследований.

Таким образом, синтез и изучение свойств новых фосфорсодержащих полимеризационноспособных олигомеров для получения материалов, обладающих пониженной горючестью на основе промышленно доступного сырья, является **актуальной задачей**.

Степень разработанности темы исследования. Синтезу фосфорсодержащих (мет)акриловых соединений посвящены работы ученых ВолгГТУ: А.П. Хардина, О.И. Тужикова, Т.В. Хохловой, Г.Д. Бахтиной, С.Н. Бондаренко, В.Ф. Каблова, а также ряда зарубежных исследователей, в частности, J.R. Ebdon, D. Weil, X. Chen, D. Price и др.

Обобщая литературные данные, можно отметить, что применение промышленно выпускаемого в РФ трихлорида фосфора, как исходного сырья в возможных вариантах синтеза реакционноспособных соединений, не полностью исчерпаны и могут получить дальнейшее развитие.

Широко известны соединения, полученные путем взаимодействия хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом, например, бис-[2-(метакрилоилокси)-этил]-фосфат, ФОМ-2 и др. Такие соединения способны

вступать в реакции полимеризации и сополимеризации с образованием структурированных нерастворимых и неплавких полимеров, обладающих рядом полезных свойств, в том числе хорошей сопротивляемостью к действию огня, а также как антипирлирующие добавки.

Было принято решение исследовать возможность получения новых реакционноспособных соединений на основе фосфор-хлорсодержащего сырья и сложных эфиров (мет)акрилового ряда. Решением проблемы выделения хлорсодержащих газов, возможных к образованию при пиролизе, может быть совместное использование новых материалов с гидроксосиликатами металлов, предотвращающих выделение галогена при термическом воздействии.

Учитывая основной недостаток полимеризационноспособных соединений фосфора – хрупкость отвержденных полимеров, решено рассмотреть возможность получения пространственно-разделенных бис-[фосфор-ди-эфиракрилатов] на основе трихлорида фосфора, содержащих в качестве спейсера (разделителя) функциональные фрагменты алифатического и ароматического строения. Ранее подобные исследования не проводились.

Цель работы состоит в синтезе и исследовании свойств новых фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений, содержащих алифатические и ароматические спейсеры, для получения полимерных материалов с пониженной горючестью.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- синтезировать пространственно разделенные бис-[фосфор-ди-эфиракрилаты] на основе трихлорида фосфора, глицидилметакрилата и эпоксидных олигомеров Э-181 и ЭД-20;
- исследовать теплостойкость, огнестойкость и физико-химические свойства фотоотверждённых материалов на основе синтезированных олигомеров;
- исследовать влияние гидроксосиликатов металлов на процессы газовой выделений при пиролизе полимерных материалов и их физико-механические свойства.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые получены и исследованы свойства пространственно-разделенных бис-[фосфор-ди-эфиракрилатов] на основе трихлорида фосфора, содержащих в качестве спейсера функциональные фрагменты алифатического и ароматического строения.

Теоретическая и практическая значимость. Синтезированы пространственно-разделенные бис-[фосфор-ди-эфиракрилаты] из промышленно-доступного сырья, исследованы их структура и свойства. Полученные УФ-отвержденные полимеры обладают пониженной горючестью с показателем КИ 28 %об., теплостойкостью по Вика до 240°C, ударной вязкостью по Изоду до 27,4

кДж/м². Введение спейсеров в структуру соединений позволяет получать отверждаемые материалы с улучшенными вязкоэластическими свойствами. Установлено что, использование гидроксосиликатов магния и *d*-элементов в качестве наполнителей снижает образование летучих продуктов, повышает теплостойкость и снижает скорость распространения пламени с получением трудногорючих материалов. Показана эффективность гидроксосиликата магния, полученного из природного бишофита Волгоградского месторождения.

Методология и методы исследования. Основой для проведения исследований синтеза полимеризационноспособных соединений является опыт отечественных (научная школа проф. А.П. Хардина) и иностранных исследователей в области синтеза трудногорючих соединений на основе фосфорсодержащего сырья.

При проведении работ применяли современное исследовательское оборудование: ИК-Фурье спектрометр (FT-801 и Nicolet 6700), рентгенфлуоресцентный (ThermoNiton XL2-950 Gold) и рентгеноструктурный (ДРОН-3) анализаторы, синхронный термический анализатор (Netzsch STA 449F3), ЯМР-спектрометр «Mercury 300 plus» (Varian), хроматомасс-спектрометр «Saturn-2100», ультразвуковую установку (Sonics Vibra Cell), сканирующий электронный микроскоп (Versa 3D DualBeam), измеритель иммитанса E7-25. Физико-механические свойства отвержденных полимерных материалов исследовали с применением универсальной машины для испытаний (Zwick/Roell), динамического механического анализатора (DMA 242 E Artemis), копра (GT-7045-НМН(L)).

Положения, выносимые на защиту:

- синтез и структура пространственно-разделенных бис-[фосфор-диэфиракрилатов] различной функциональности;
- влияние структуры спейсера на свойства фотоотвержденных материалов на основе синтезированных соединений;
- влияние синтезированных гидроксосиликатов на газообразование полимерных материалов при их термодеструкции;
- антипирюющие свойства синтезированных соединений.

Достоверность полученных результатов обеспечена надежностью и взаимодополнением использованных современных экспериментальных методов исследования и стандартных методик, широкой апробацией результатов, а также воспроизводимостью результатов эксперимента.

Личный вклад автора заключается в определении и постановке задач и направлений исследований, анализе и обобщении литературных данных по теме

исследования, постановке эксперимента, анализе и обобщении полученных результатов исследований, в подготовке и написании научных публикаций, рукописи диссертации и представлении материала на конференциях.

Апробация работы. В период с 2014-2020 гг. результаты исследований докладывались на 13 конференциях, 7 из которых с международным участием, в том числе VII международной заочной науч.-практ. конференции «Проблемы экологии и экологической безопасности. Создание новых полимерных материалов» (5 июня 2020 г.); XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Черноголовка, 16-21 октября 2017 г.); V международной конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров (г. Волгоград, 1-6 июня 2015 г.). VIII всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии: Менделеев – 2014 (Санкт-Петербург, 1-4 апр. 2014 г.).

Публикация результатов. Результаты проведенных исследований опубликованы в 10 статьях в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России. Получено 17 патентов РФ. В наукометрической базе данных РИНЦ зарегистрировано 49 публикаций.

Исследования проводились в соответствии с тематикой проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6 «Физико-химические основы создания атмосферостойких резин, эластичных покрытий и пластиков с улучшенными низкотемпературными, противопожарными свойствами и топливостойкостью для применения в строительстве, нефтегазодобыче, специальном машино- и судостроении».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 161 странице, содержит 34 таблицы, 38 рисунков и состоит из введения, 3 глав: обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка используемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

В первой главе представлен анализ литературы по горючести и способам стабилизации полимерных материалов, рассмотрены современные представления о механизмах горения и наиболее применяемые виды антипиренов. Обоснован выбор фосфорсодержащих антипиренов и неорганических наполнителей и их совместного использования в составах полимерных композиций.

Во второй главе приведены объекты и методы исследований.

Объектами исследования являлись промышленно доступные непредельные оксирановые (метакрилатные и аллильные производные), диоксирановые

производные и трихлорид фосфора. Представлены способы синтеза функциональных реакционноспособных фосфорсодержащих соединений, методы анализа полученных продуктов; способы синтеза силикатов металлов (гидроксосиликатов) и методы их анализа.

Исследования проводились с применением современных инструментальных методов, а также стандартизованных и оригинальных методик определения характеристик полимерных материалов, полученных на основе синтезированных фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений.

В третьей главе представлены результаты изучения особенностей синтеза, исследования структуры и свойств полимеризационноспособных производных трёхвалентного фосфора со спейсерами и без них. Изучено влияние структуры синтезированных соединений на их реакционную способность и свойства полимеров, полученных на их основе, в том числе наполненных гидроксосиликатами магния, проведена оценка горючести и антипирюющих свойств полимеров и наполнителя.

В качестве промышленно доступного сырья использовали глицидилметакрилат (ГМАК), диэпоксиды (ЭД-20 и Э-181) – соединения, позволяющие получать пространственно-разделенные бис-[фосфор-диэфиракрилаты] с разной молекулярной массой.

Определены условия и показана возможность получения полимеризационноспособных пространственно разделенных бис-[фосфор-диэфиракрилатов], содержащих спейсеры алифатического и ароматического строения. Результатами исследований установлено, что синтез соединений возможен только в присутствии стабилизатора полимеризации.

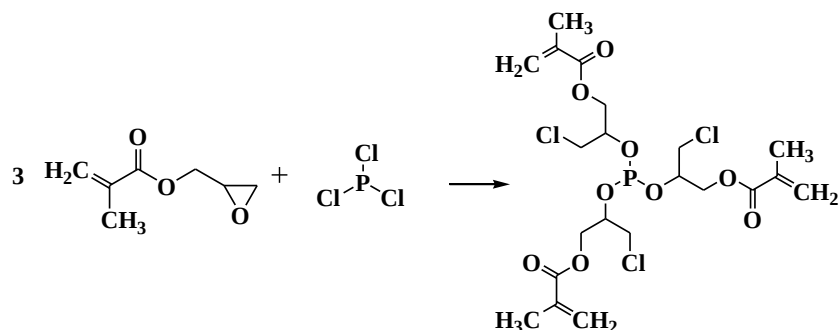
Синтезированы фосфорсодержащие полимеризационноспособные соединения (ФПС):

- (ФПС-1) – реакционноспособный мономер, не содержащий спейсера (пат. РФ № 2697721);
- (ФПС-2) – спейсер введен эпоксидной смолой Э-181, (пат. РФ № 2712107);
- (ФПС-3) – спейсер введен эпоксидной смолой ЭД-20 (пат. РФ № 2712116);
- (ФПС-4) – спейсер введен эпоксидной смолой ЭД-20 (пат. РФ № 2712119), где один фрагмент, образующийся в результате реакции ГМАК, заменён группой от реакции аллильного глицидного производного.

Раздел 3.1 Синтез продукта ФПС-1 проводили в избытке PCl_3 в одну стадию путем прибавления малыми порциями ГМАК и с последующим прогревом реакционной смеси в течение 2 часов при температуре 45-50°C. Реакция протекает в присутствии ингибитора полимеризации N-нитрозодифениламина. Продукт

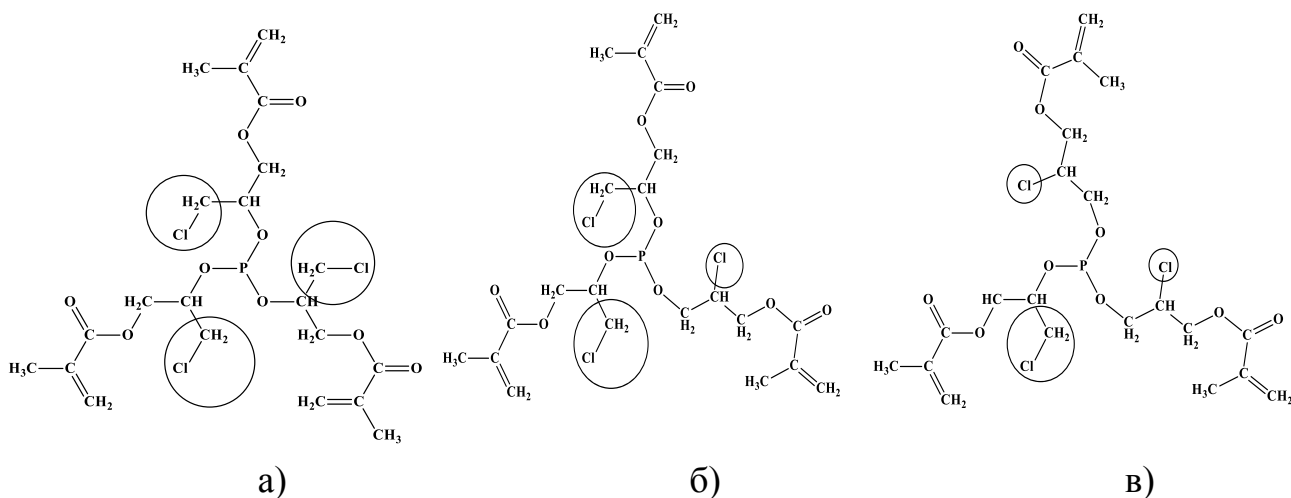
представлял собой подвижную жидкость светло-желтого цвета, хорошо растворимую в ацетоне и хлороформе. Выход составил близкий к 100 %. Анализ на содержание эпоксидных групп показал их отсутствие.

Образование ФПС-1 может быть представлено схемой:



ФПС-1

Получаемый продукт, в соответствии с литературными данными о закономерностях раскрытия эпоксидных циклов, представляет собой смесь изомеров, структуры которых представлены ниже (а, б, в).



ИК- и ЯМР-спектры ФПС-1 представлены на рис. 1, 2.

Из представленных данных (рис.1) видно, что ИК- спектр ФПС-1 содержит характерные полосы поглощения в области валентных колебаний C=O (1720 см^{-1}), C=C (1640 см^{-1}), C-Hal ($760\text{--}770\text{ см}^{-1}$). Полосы в области 1340 см^{-1} и 1500 см^{-1} отнесены к колебаниям NO-групп и ароматического кольца стабилизатора N-нитрозодифениламина, соответственно. Полоса поглощения в области 1160 см^{-1} отнесена к деформационным колебаниям C=O –группы. Отсутствие характерных полос в области 860 и 910 см^{-1} , соответствующих колебаниям эпоксидного цикла, свидетельствует о полном их раскрытии при взаимодействии с трихлоридом фосфора. Факт отсутствия эпоксигрупп в продукте реакции также подтвержден химическим методом анализа. Отсутствие характерных для P=O -групп полос в области $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что при синтезе ФПС-1 не образуется пятивалентного фосфора.

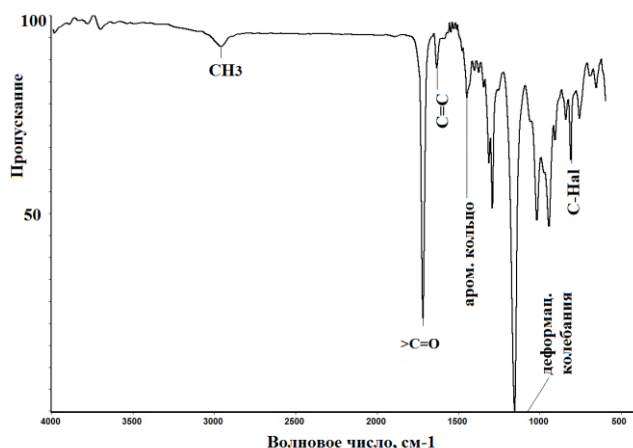


Рисунок 1- ИК спектр продукта ФПС-1

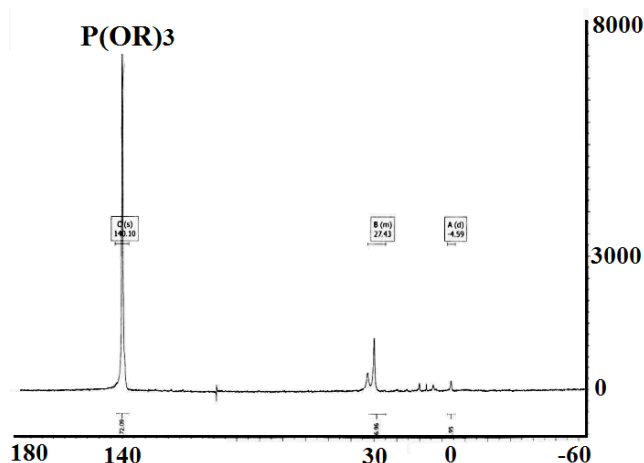
отнесенные к группам ($-\text{CH}_2\text{-Cl}$), образующимся при раскрытии эпоксидного цикла; 62,4 м.д., отнесенные к эфирным акрилатным группам ($-\text{CH}_2\text{-O}$); 69,9 м.д., отнесенная к группам ($>\text{CH-O-P}<$); 124,3 м.д., отнесенная к группам двузамещенного атома углерода у двойной связи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 134,5 м.д., отнесенная к трехзамещенному атому углерода у двойной связи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 164,5 м.д., отнесенная к углероду эфирной группы ($-\text{O-C(O)-}$).

Представленные данные свидетельствуют о формировании соединений в соответствии с приведенной выше схемой реакции. Продукты синтеза представляют собой смесь структурных изомеров, образующихся при взаимодействии α -оксидов с трихлоридом фосфора по правилу Красуского и против правила. Хроматомасс-спектральный анализ подтвердил результаты тонкослойной хроматографии, ИК- и ЯМР исследований. Показано, что при синтезе одновременно образуется смесь трех (а, б, в) продуктов, способных к хроматографическому разделению, выходя тремя группами пиков.

Синтез функциональных олигомеров со спейсерами (раздел 3.2) проводили с использованием полупродуктов, полученных путем неполного замещения хлора у атома фосфора глицидилметакрилатом и бифункционального эпоксисоединения,

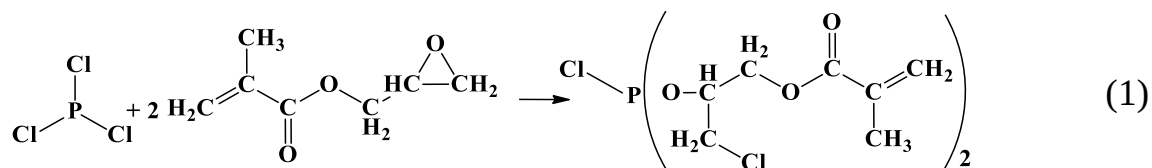
В ЯМР спектрах ^{31}P (рис. 2) продукта ФПС-1 присутствуют характерные пики в области 140,54 м.д., соответствующие группе (P(OR)_3) и не содержат пиков в области 3.3 м.д., характерные для групп $\text{P}=\text{O}$, что также свидетельствует об отсутствии в продуктах пятивалентного фосфора.

В ЯМР спектрах ^{13}C продукта ФПС-1 имеются характеристические пики 17,9 м.д., отнесенные к CH_3 -группам у атома углерода при двойной связи; 41,5 м.д.,

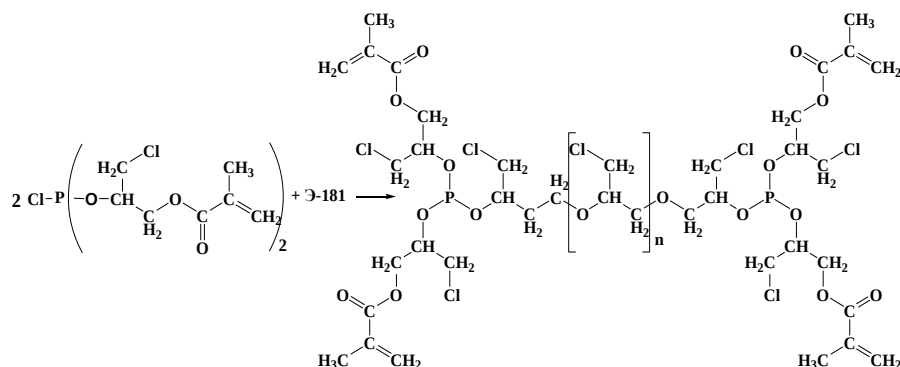
Рисунок 2 - Спектр ЯМР ^{31}P образец ФПС-1

которое встраивается между двумя атомами фосфора и обеспечивает пространственное разделение бис-[фосфор-ди-эфиракрилатов].

Синтез проводили в две стадии. На первой стадии получали продукт неполного замещения хлора у атома фосфора по схеме (1).

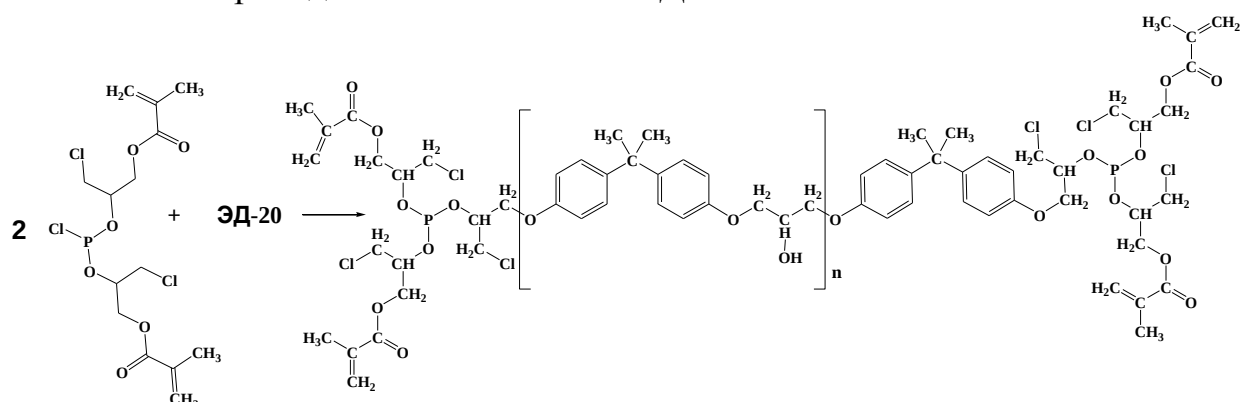


На второй стадии получали конечный продукт взаимодействием полупродукта (1) с бифункциональными эпоксидами. В качестве соединений для формирования структур спейсера, вводимого между атомами фосфора, использовали диэпоксиды Э-181 и ЭД-20. Реакции проводили в массе эпоксидных смол, добавлением полупродукта (1) в течение 3 ч малыми порциями, не допуская температуры реакционной смеси выше 30 °С, с последующим прогревом реакционной массы при 45-50 °С в течение 2 часов. Взаимодействие полупродуктов первой стадии (1) с Э-181 может быть представлено схемой:



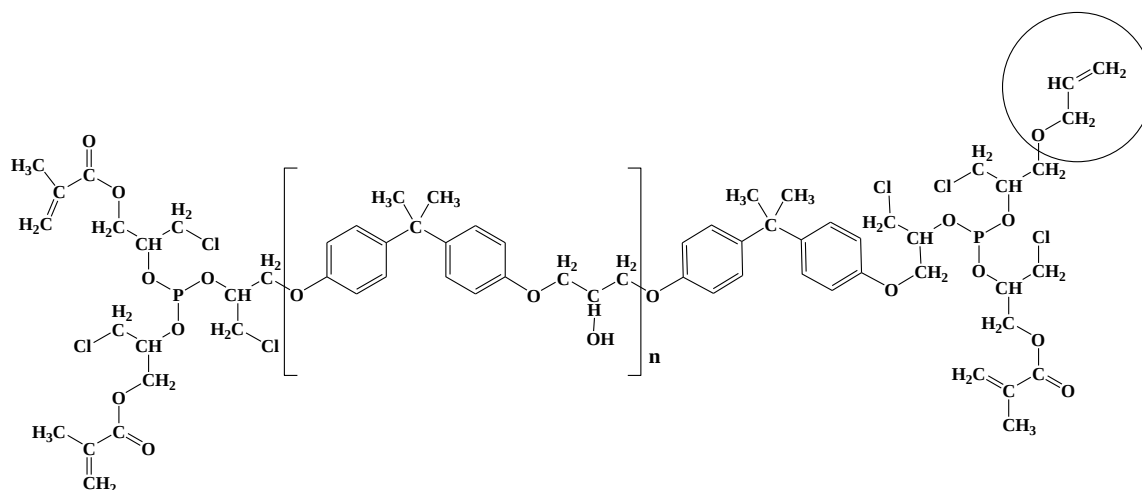
ФПС-2

Аналогично проводили синтез в массе ЭД-20:



ФПС-3

Аналогично, для смолы ЭД-20 с полупродуктом (1), в котором одна группа глицидилметакрилата заменена на группу аллилглицидилового эфира, получали ФПС-4:



ФПС-4

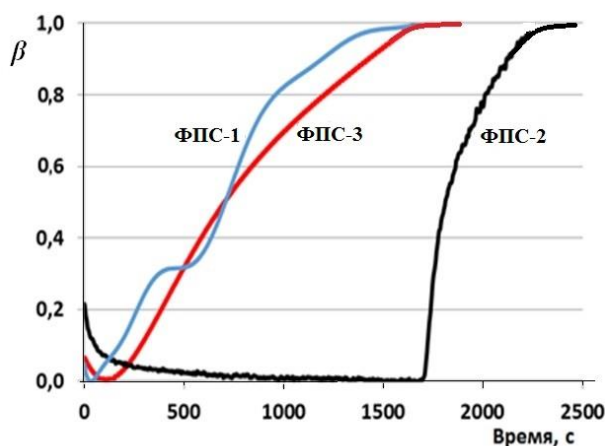
Конечные продукты представляют собой вязкие жидкости светло-желтого цвета, хорошо растворимые в ацетоне и хлороформе. Анализ на содержание эпоксидных групп показал их отсутствие.

В разделе 3.3 представлены исследования отверждения синтезированных соединений различной функциональности. Первичные исследования отверждения синтезированных ФПС-1, 2, 3, 4 пероксидными инициаторами (пероксид бензоила, пероксид дикумила) не привели к положительному результату, что, вероятно, связано с присутствием атома трехвалентного фосфора, дезактивирующего пероксиды. В связи с этим, в дальнейшем, процессы отверждения проводили под действием УФ-излучения в присутствии эффективного в широком диапазоне УФ-спектра фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксида (ВАРPhO) в качестве фотоинициатора.

Определение степени завершенности процессов фотоотверждения синтезированных продуктов проводили с использованием ДСК метода и сконструированной фотоячейки к измерителю иммитанса Е7-25, позволяющего оценивать изменение диэлектрических свойств материала, помещенного между обкладками конденсатора, во времени. ДСК исследования свидетельствуют о влиянии спейсера на тепловые эффекты процесса фотоотверждения. Введение ароматического фрагмента (ФПС-3) оказывает большее влияние на величину пикового выделения тепла, чем у образца, содержащего алифатический спейсер (ФПС-2). Еще большее влияние оказывает замена одной метакрилатной на малореакционноспособную аллильную группу в олигомере, содержащем ароматический фрагмент (ФПС-4). Аналогичная тенденция снижения наблюдается при сопоставлении общего теплового эффекта процесса фотоотверждения. Максимальным тепловым эффектом (158,5 Дж/г) обладает не содержащий спейсера ФПС-1. Введение алифатического и ароматического

спейсеров приводит к уменьшению общего теплового эффекта процесса отверждения до 147,8 и 93,4 Дж/г, соответственно.

Для минимизации тепловых потоков от УФ-источников при фотоотверждении ФПС в ячейке, она была оснащена светодиодами с низкими характеристиками ИК излучения. Сконструированная измерительная система позволяет оценивать изменение диэлектрических свойств материала (C_a) под воздействием УФ светового потока (397 нм) с мощностью 0,0172 [мВт/см²]. По полученным данным изменения диэлектрических свойств материалов, используемых как параметры отверждения под воздействием УФ-излучения, была рассчитана степень завершенности процесса (рис. 3).



$$\beta = \frac{C_{a_{\max}} - C_a}{C_{a_{\max}} - C_{a_{\min}}}$$

где, β – степень завершенности,
 C_a – текущее значение показателя диэлектрических свойств ячейки;
 $C_{a_{\min}}$ – минимальное значение показателя диэлектрических свойств ячейки;
 $C_{a_{\max}}$ – максимальное значение показателя диэлектрических свойств ячейки.

Рисунок 3 – Влияние времени УФ-облучения на степень завершенности процесса (ВАРPhO 0,5 мас.%)

Было установлено, что на процесс отверждения значительное влияние оказывает спейсер и его строение (рис.3 кривая ФПС-2, -3).

УФ-отвержденные образцы подвергали золь-гель анализу флюидной экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода (таблица 1).

Приведенные результаты золь-гель анализа указывают на то, что спейсер не влияет на конверсию олигомера в пространственно сшитый материал.

Таблица 1 - Результаты золь-гель анализа

Образцы	Содержание гель фракции, мас%.	
	T =18°C	T =40°C
ФПС-1	100.0	-
ФПС-2	99.39	99.98
ФПС-3	98.0	100.0

В разделе 3.4 представлены результаты исследования отвержденных полимеров методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе NETZSCH 242 E Artemis с применением прилагаемых к прибору стандартных методик оценки свойств (условия: двулучий изгиб при мультичастотном испытании 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 кГц, T=-30 ÷ 140°C). Определено влияние

молекулярного строения спейсера на динамический модуль упругости отвержденных материалов. Результаты представлены на рис. 4 и табл. 2.

Введение алифатического спейсера (ФПС-2) незначительно сказывается на начальном значении динамического модуля упругости по сравнению с образцом без спейсера (ФПС-1).

Однако, при относительно малом повышении температуры, присутствие алифатического спейсера, оказывающего пластицирующее действие, проявляется в значительном снижении модуля.

Зависимость динамического модуля упругости от температуры образца, содержащего объемный ароматический спейсер (ФПС-3, кривая **b**, рис.4), имеет явно выраженный перегиб в области 40 °С. В этом случае свойства материала до 40 °С определяется совместным влиянием спейсера и сшитой структурой полимера. Выше указанной температуры – влияние спейсера уменьшается.

Замена одного из четырех метакрилатных фрагментов на аллильный снижает начальное значение модуля, смещая переходное состояние в область 20 °С. Такое поведение можно объяснить меньшими значениями плотности сшивок полимера (табл.3), из-за мало-реакционноспособной аллильной группы. Полимер, полученный отверждением ФПС-2, имеет начальное значение модуля упругости на уровне ФПС-1.

Динамический модуль упругости отвержденного ФПС-2 выше точки T_g (- 20 °С) плавно уменьшается до минимальных значений. Это свидетельствует о том, что полученный полимер в основном состоит из плотно упакованных звеньев, находящихся в застеклованном состоянии, имеющих высокую гибкость за счет алифатического спейсера, что при переходе через точку T_g обеспечивает их высокую подвижность.

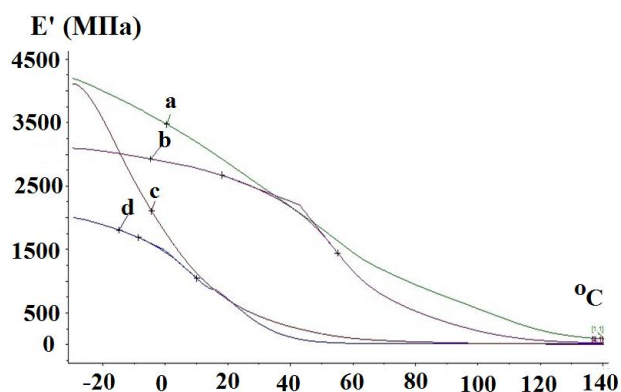


Рисунок 4 - Температурная зависимость модуля упругости отвержденных материалов
a – ФПС-1; *b* – ФПС-3; *c* – ФПС-2; *d* – ФПС-4

Таблица 2 - Результаты динамического механического анализа (E')

Параметр	ФПС -1	ФПС -2	ФПС -3	ФПС-4
E'_{max} , МПа	4200	4120	3090	2000
E'_{min} , МПа	88	12	30	9
T_{Emin} , °C	140	70	140	120
T_g , °C, E'_{max}	-5	-20	35	0,0
E_a , кДж/моль	283.0	568.8	283.7	203.4

Высказанное предположение подтверждается значениями энергии активации (E_a) вязкого течения материала (см. табл. 2). Образцы ФПС-1 и ФПС-3 имеют практически одинаковые значения энергии активации (283,0 и 283,7 кДж/моль соответственно). Замена одного реакционного метакрилатного фрагмента на менее реакционноспособную аллильную группу приводит к снижению энергии активации с 283,7 до 203 кДж/моль, что свидетельствует о меньшей плотности упаковки макромолекул получаемого материала, и нашло подтверждение при расчётах плотности сшивок полимеров (табл. 3). Расчет плотности сшивок проводили по формуле:

$$\nu = \frac{E'_r}{3 \cdot R \cdot T_r}$$

где ν – плотность сшивки; E'_r – значение E'_r при $T_g + 30$ °C, T_r – абсолютная температура, соответствующая $T_g + 30$ °C; R – универсальная газовая постоянная.

Из графических (рис. 5) и табличных данных (табл. 3) динамического модуля потерь E'' видно явное влияние спейсера в отвержденном материале на значение модуля потерь и температуры его максимума, характеризующие структурные изменения полимера при ее достижении.

Таблица 3 - Результаты динамического механического анализа ($\tan \delta$ и E'')

Параметр	ФПС-1	ФПС-2	ФПС-3	ФПС-4
$\tan \delta_{\max}$	0,38	0,26	0,38	0,60
T_g , °C, $\tan \delta$	127	60	114	50
ν , моль/м ³	15473	10129	8018	4510

Представленные данные свидетельствуют о том, что наличие спейсера в структуре олигомера оказывает значительное влияние на модуль потерь. ФПС-1, не содержащий спейсера, обладает малой подвижностью и, соответственно, малой склонностью к диссипации энергии от приложенной нагрузки, что, в конечном итоге должно повышать хрупкость материала.

Присутствие алифатического спейсера (ФПС-2), значительно увеличивает модуль потерь за счет пластицирующего эффекта.

Спейсер можно рассматривать как «мягкую» сшивку образующихся высокомолекулярных структур. Наличие ароматического спейсера (ФПС-3), содержащего связанные бензольные кольца, незначительно влияет на величину показателя модуля потерь, при этом сужает область температур его максимума.

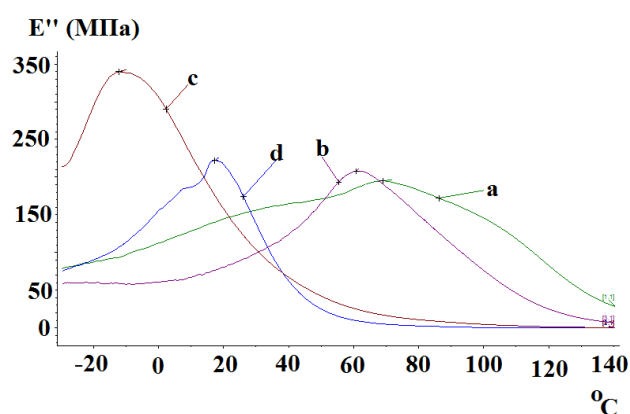


Рисунок 5 – Температурная зависимость модуля динамических потерь
a – ФПС-1; b – ФПС-3; c – ФПС-2; d – ФПС-4

На рисунке 6 показаны температурные зависимости коэффициента демпфирования ($\tan\delta$). Образец ФПС-4, характеризующийся меньшей плотностью сшивок (табл.3), имеет наибольшее значение $\tan\delta=0.6$, достигаемое при температурах порядка 50°C , что на 77 и 65 градусов ниже аналогичного показателя образцов ФПС-1 и ФПС-3, соответственно. Увеличение значений экстремума $\tan\delta$ свидетельствует о больших вязкоэластических свойствах, получаемых отвержденных полимерных материалов со спейсером.

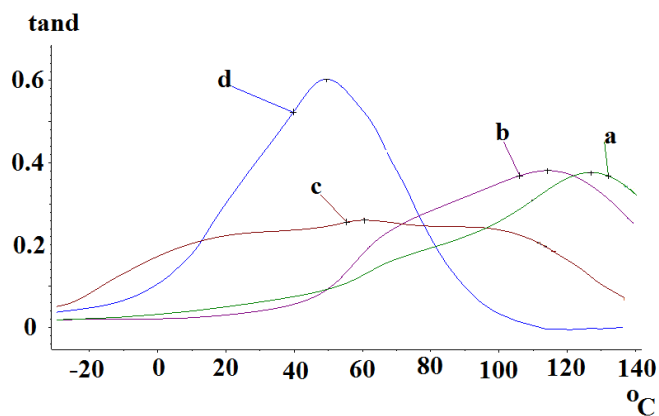


Рисунок 6 - Температурная зависимость коэффициента демпфирования $\tan\delta$
a – ФПС-1; **b** – ФПС-3; **c** – ФПС-2; **d** – ФПС-4

На рисунке 7 представлен график Коула-Коула. Полукруглый характер графика характеризует степень однородности отвержденного полимера. Обобщённые данные приведены в таблице 4.

Из представленных графических данных видно, что форма зависимости модуля потерь от модуля упругости полимера, не содержащего спейсера, далека от формы идеального сектора окружности и ее максимум смещен в область больших значений модуля упругости (кривая **a** рис. 7).

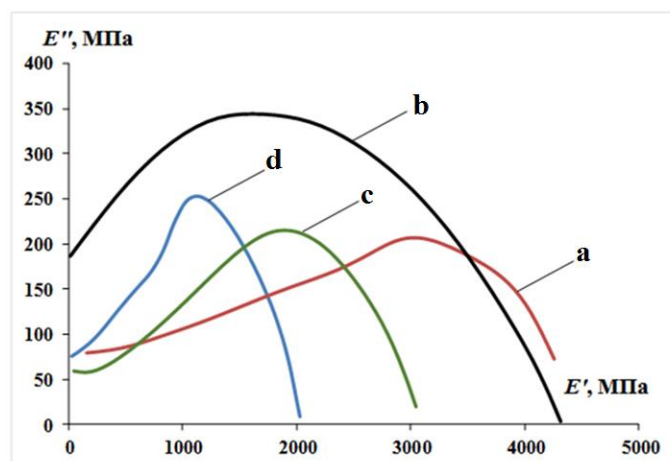


Рисунок 7 - Диаграммы Коула-Коула образцов УФ отвержденных композитов: **a** – ФПС-1; **b** – ФПС-2; **c** – ФПС-3; **d** – ФПС-4

Введение спейсера приводит к формированию сбалансированной структуры отвержденного материала (кривые **b** и **c**), о чем свидетельствует смещение максимума модуля потерь в область его средних значений, что должно приводить к улучшению физико-механических свойств, в том числе увеличению ударной

вязкости. Это получило свое подтверждение при дальнейших сопоставительных испытаниях исследуемых материалов (рис. 8).

Замена одной метакрилатной группы на практически инертную в исследуемых условиях аллильную, приводит к значительному изменению диаграммы Коула-Коула (кривая **d**, рис. 7) и

характеристических значений (табл. 4). Форма кривой имеет менее совершенный вид по сравнению с аналогом (кривая **c**), при этом повышается максимум модуля потерь, экстремум

Таблица 4 - Сводные данные диаграммы Коула-Коула

Параметр	ФПС -1	ФПС -2	ФПС -3	ФПС -4
$E''_{\max}$ (Cole-Cole), МПа	206	344	214	252
E' , при $E''_{\max}$ (Cole-Cole), МПа	3056	1612	1943	1125
$\frac{1}{2} E'_{\max}$, МПа	2100	2060	1545	1000

которого смещается в область меньших значений модуля упругости, что указывает на изменение структуры сформированной полимерной матрицы сшитого полимера. Обобщая изложенное, можно сказать, что введение спейсера в структуру олигомера значительно влияет на упругоэластические свойства сшитых полимеров.

Введение алифатического спейсера приводит к формированию полимера с повышенными эластическими свойствами, (рис.4, кривые **a, b**) благодаря большей гибкости сшитого материала за счет лабильных межшивочных фрагментов. Введение «жесткого» спейсера в виде ограниченно подвижных объемных бензольных колец (ФПС-3) приводит к снижению упругих свойств материала при низких температурах, при этом сохраняя жесткость матрицы сшитого полимера при высоких температурах. И в том и в другом случае формируется структура сшитого полимера с меньшими внутренними напряжениями.

Полученные результаты исследований указывают на то, что использование спейсеров в структурах отвержденных полимеров позволяют целенаправленно создавать материалы с улучшенными вязко-эластическими свойствами, что актуально для фосфорсодержащих материалов.

В разделе 3.5 представлены исследования влияния спейсера и его строения на физико-механические свойства, теплостойкость и сопротивление действию огня. С целью сопоставления полученных результатов динамического механического анализа с физико-механическими свойствами отвержденных полимеров исследовали их прочность при статическом изгибе, сопротивление действию ударных нагрузок и теплостойкости (рис. 8, 9 и табл. 5, 6).

Полученные значения ударной вязкости (рис. 8) полностью согласуются с результатами проведенных исследований методом ДМА.

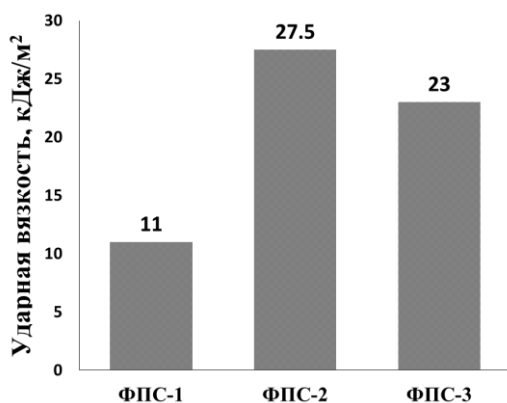


Рисунок 8 – Ударная вязкость ФПС -1, -2 и -3

больших приложенных усилиях (60 МПа) при 2,6 % прогибе. Введение алифатического спейсера (ФПС -2) приводит к снижению модуля до 0,45 ГПа (более чем в 5,5 раза), снижению разрушающего нагружения до 29,5 МПа при этом более чем в 3 раза (8,4 %) увеличивается прогиб при разрушении. Введение ароматического спейсера в структуру материала (ФПС-3) сопровождается снижением его модуля до 1,92 ГПа. На 30% снижается нагружающее напряжение при повышенных значениях прогиба (3,4%). Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение спейсера в структуру олигомера, позволяет получать отвержденный полимерный материал с повышенными вязкоэластическими свойствами.

Термическую устойчивость отвержденных олигомеров оценивали с применением дериватографии. На рисунке 9 и в таблице 5 представлены результаты проведенных исследований. Видно, что образцы отличаются не только термостойкостью, но и динамикой разрушения, и количеством коксового остатка, образующегося при пиролизе. Присутствие алифатического спейсера в образце отвержденного ФПС-2 снижает температуру его начала разложения (~140°C) по сравнению с ФПС-1 (~145°C). Введение ароматического спейсера в структуру

Присутствие спейсеров в структуре олигомеров в 2,5-3 раза повышает ударную вязкость, причем алифатический спейсер (ФПС-2) оказывает большее влияние.

Значения динамического модуля упругости отвержденных полимерных материалов при статическом изгибе, также соответствует результатам ДМА, при температурах лабораторных исследований (22-24°C). ФПС-1 характеризуется максимальным значением модуля при статическом изгибе (2,57 ГПа) и разрушается при значительно

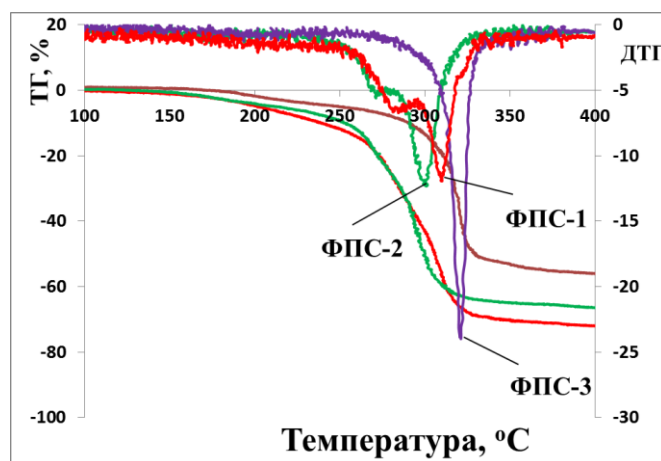


Рисунок 9 – Дериватограммы отверждённых образцов ФПС-1, -2 и -3

ФПС-2 снижает температуру его начала разложения (~140°C) по сравнению с ФПС-1 (~145°C). Введение ароматического спейсера в структуру

отвержденного олигомера (ФПС-3) повышает температуру начала разложения до $\sim 190^\circ$.

Видно, что термодеструкция отвержденных полимеров без спейсера (ФПС-1) и содержащего алифатический спейсер (ФПС-2) протекает по одинаковым механизмам. Об этом свидетельствуют близкие по динамике деструкции процессы, протекающие при температурах 140-150 $^\circ\text{C}$.

Первая стадия деструкции ФПС-3 начинается при 160 $^\circ\text{C}$, при этом максимум скорости термодеструкции приходится на 320 $^\circ\text{C}$, тогда как для образцов ФПС-1 и ФПС-2 - в области 260 $^\circ\text{C}$, что также указывает на повышение термостабильности при введении в структуру олигомера ароматического фрагмента. Необходимо отметить, что исчезновение явно выраженной второй ступени деструкции образца ФПС-3 сопровождается смещением максимума скорости распада в область температур 320 $^\circ\text{C}$.

Увеличивается коксовый остаток (табл. 5).

Таблица 5 - Результаты дериватографических исследований

Образец	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	кокс, при 400 $^\circ\text{C}$ % масс.
ФПС -1	150	200	236	305	29
ФПС -2	140	207	248	300	34
ФПС -3	190	249	289	330	44

Таким образом, показано, что присутствие спейсера в олигомерных соединениях оказывает значительное влияние на термостойкость сшитых полимеров.

Горючесть отвержденных полимеров оценивали методом кислородного индекса (КИ). Результаты представлены в таблице 6.

Из представленных данных видно, что максимальным значением КИ обладают образцы, не имеющие спейсера. Образцы со спейсерами имеют меньшие значения КИ, однако на величину показателя может оказывать тип и количество инициатора, в присутствии которого формировался отвержденный полимер.

Таблица 6 - Результаты исследований горючести

Компоненты смеси		Масс, %		КИ, об. %
		P	Cl	
ФПС-1	ВАPhO (0,5%)	5,5	18,7	28,0
	ВАPhO+ГФИ* (1%/1%)	5,5	18,7	28,0
ФПС-2	ВАPhO (0,5%)	5,7	12,9	24,0
	ВАPhO+ГФИ (0,5%/0,5%)	5,7	12,9	26,0
ФПС-3	ВАPhO (0,5%)	5,2	11,8	27,0

*ГФИ – гексафторфосфат ди-(4-метилфенил) иодония

В разделе 3.6. представлены исследования влияния условий синтеза на состав и свойства гидроксосиликатов металлов, их антипирирующие свойства в составах наполненных полимерных композиций.

Учитывая, что в синтезированных соединениях содержится сравнительно большое количество хлора, что может способствовать формированию токсичных газов при горении, была предпринята попытка снижения их образования за счет использования неорганических наполнителей, способных предотвращать выделение хлорсодержащих газов.

Опираясь на литературные данные по применению эффективных неорганических наполнителей для фосфор-хлор-содержащих полимерных композиций, были синтезированы гидросиликаты (ГС) ряда *d* – элементов и магния (пат. РФ №2688622).

Получение гидросиликатов магния, никеля, меди и хрома проводили при 25 («холодный») и 80 °С («горячий» синтез). Процессы при 80 °С заканчивали при температурах кипения реакционной массы (110 °С) в течение 2 часов.

Подтверждение структуры, синтезированных кристаллических ГС проводили рентгеноструктурным и рентгенофлуоресцентным анализами (рис. 10 и 11), дериватографическими исследованиями и электронной микроскопией.

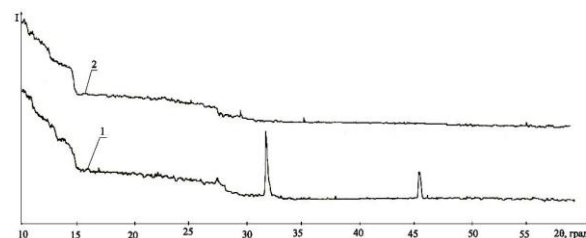


Рисунок 10 – Дифрактограммы «холодного» (1) и «горячего» (2) гидросиликатов хрома

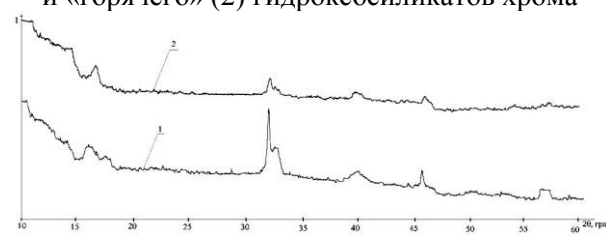
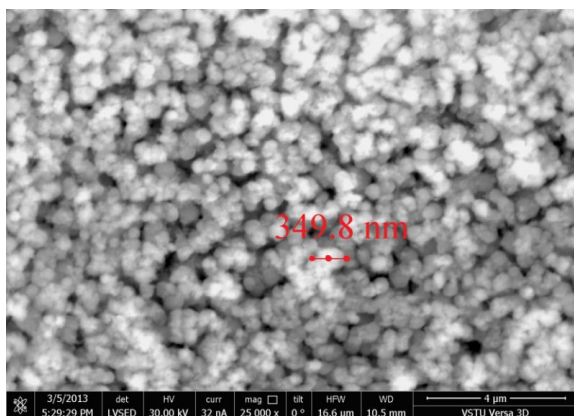
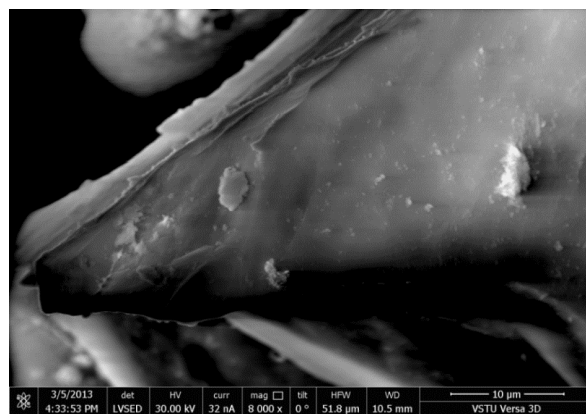


Рисунок 11 – Дифрактограммы «холодного» (1) и «горячего» (2) гидросиликатов меди.



«горячий» гидросиликат



«холодный» гидросиликат

Рис. 12 – Микрофотография сканирующей электронной микроскопии

Проведенными исследованиями установлена и доказана структура и составы ГС. Показано влияние температуры синтеза на химический состав и свойства получаемых ГС (рис. 12). Установлено, что гидросиликаты, полученные в

«горячих» условиях, имеют размер частиц не более 350 нм. В случае синтеза при комнатной температуре материал имел слоистую структуру.

Дериватографическими исследованиями установлено, что термическое разложение гидросиликатов, полученных в «горячих» условиях, протекает с ярко выраженным эндотермическим эффектом.

Показана эффективность использования гидросиликатов и в составах на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Наполнение гидросиликатами приводило к получению трудногорючих композиций с низкими скоростями распространения пламени.

Учитывая этот факт и принимая во внимание строение и состав образующихся продуктов, не имеющих окраски, в дальнейших исследованиях в отвержденных составах на основе ФПС (раздел 3.7) использовали гидросиликаты магния в количествах 25-30 мас. %.

Дериватографические исследования УФ отвержденных ненаполненных и наполненных гидросиликатами магния образцов ФПС-2 и ФПС-3 (рис. 13) показали, что процессы деструкции наполненных полимерных композиций сдвигаются в сторону более высоких температур. Разложение протекает с меньшими скоростями и с меньшими количествами газообразных продуктов (рис. 13).

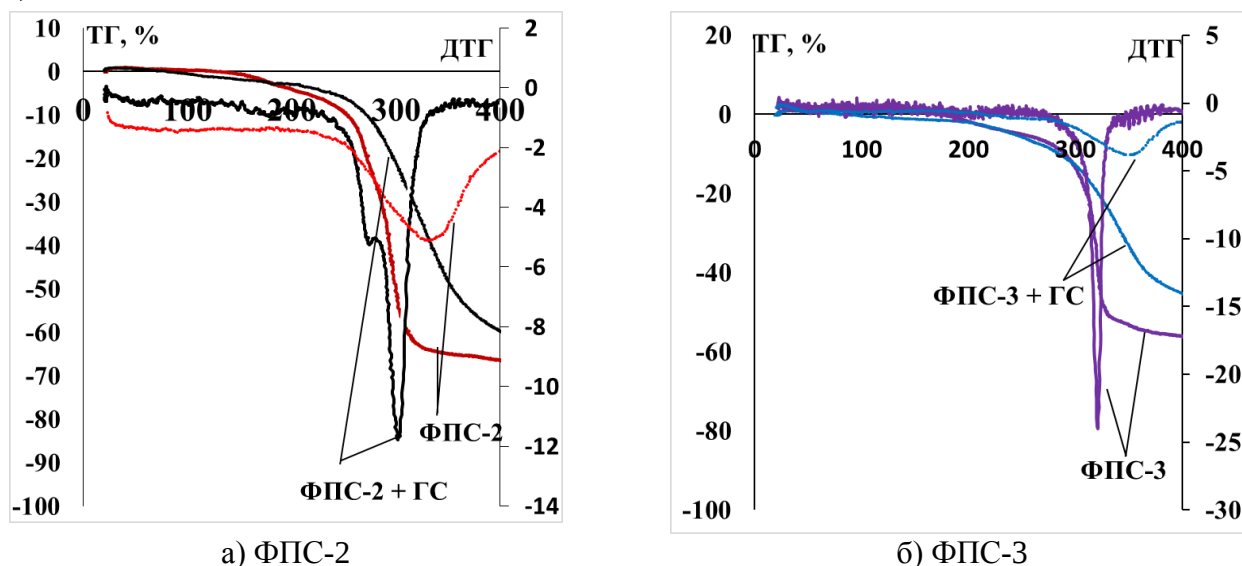


Рисунок 13 – Результаты термогравиметрических исследований

Из представленных данных исследований газовой выделения (рис. 14А) видно оказываемое влияние спейсера на процесс. Образцы ФПС-1 и ФПС-2 имеют практически одинаковую скорость разложения на начальном этапе деструкции. Количество образующихся газов, оцениваемое по относительной разности масс, меньше у отвержденного материала ФПС-2, имеющего алифатический спейсер.

Замена алифатического спейсера на ароматический, приводит к замедлению процессов деструкции, вероятно благодаря повышенной теплостойкости отвержденного материала.

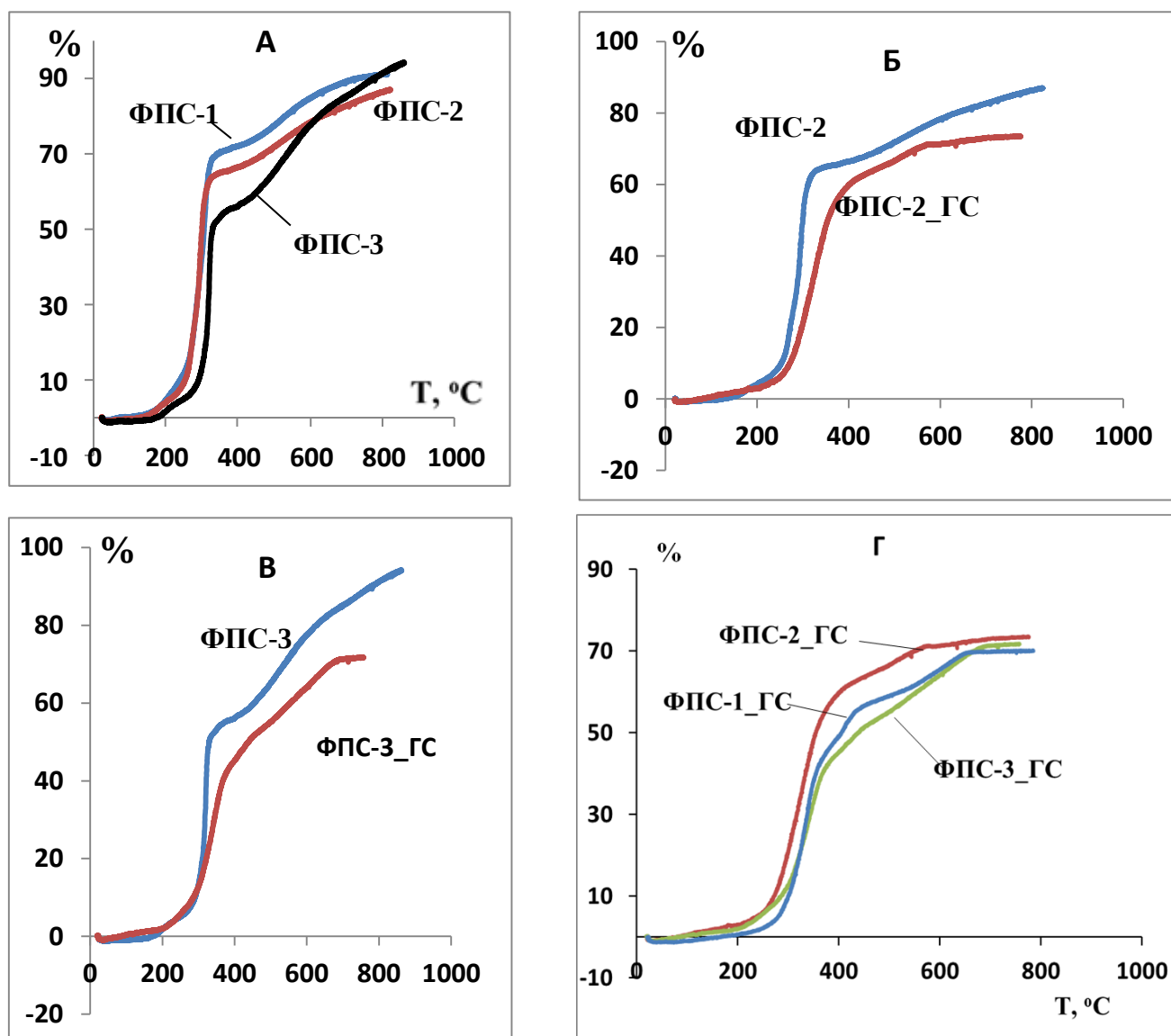


Рисунок 14 - Динамика газовыделения при термодеструкции отвержденных наполненных и ненаполненных фосфорсодержащих полимеров (содержание гидросиликата магния 30 мас.%)

Введение гидросиликатов в отверждаемые композиции (рис. 14, Б, В, Г) сопровождается снижением температуры начала потери массы и незначительным выделением газообразных продуктов (вероятно паров кристаллогидратной воды, содержащейся в гидросиликате магния). Наблюдается изменение динамики газообразования в основном периоде деструкции, что, вероятно, можно объяснить возможностью взаимодействия хлора или хлорсодержащих продуктов распада с гидросиликатом магния. Наблюдается замедление газообразования с уменьшением общего количества газообразных продуктов. Указанное явление наблюдается для всех наполненных образцов (рис.14).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты расширяют представления об особенностях влияния структуры спейсера на свойства фосфорсодержащих полимеров, а также применения гидроксосиликатов металлов в качестве наполнителей, подавляющего пиролитическое газообразование и позволяют сделать следующие выводы:

1. Впервые синтезированы пространственно разделенные бис-[фосфор-диэфиракрилаты] на основе трихлорида фосфора, содержащие в структуре алифатический или ароматический спейсеры. Химическим анализом, тонкослойной хроматографией, хроматомасс спектроскопией, протонным и ^{31}P ядерным магнитным резонансом установлено, что при взаимодействии глицидилметакрилата с трихлоридом фосфора в массе последнего, образуются продукты реакции как по правилу Красуского со стороны α -углеродного атома, так и против правила с образованием изомерных продуктов. Получение непредельных соединений возможно только в присутствии ингибитора гомополимеризации.

2. Установлено влияние структуры спейсера на скорость отверждения олигомеров под действием УФ-излучения. Показано, что введение спейсера в структуру олигомера сопровождается увеличением индукционного периода отверждения ФПС-3 в 4 раза, а ФПС-2 в 39 раз по сравнению с образцом, не содержащим спейсер (ФПС-1).

3. Динамическим механическим анализом показано, что введение алифатического спейсера сопровождается снижением температуры стеклования образцов отвержденных полимеров с -5 до -20 $^{\circ}\text{C}$, введение ароматического спейсера поднимает температуру стеклования до 35 $^{\circ}\text{C}$. Алифатический спейсер снижает температуру перехода в вязкоэластическое состояние на 67 $^{\circ}\text{C}$, а ароматический на 13 $^{\circ}\text{C}$. Ударная вязкость образцов со спейсерами в структуре в 2,5-3 раза выше ударной вязкости образца сравнения ФПС-1. Наиболее сбалансированными свойствами, определенными по диаграммам Коула-Коула, обладают отвержденные бис-[фосфор-диэфиракрилаты] с алифатическим спейсером.

4. Дериватографическими исследованиями установлено, что алифатический спейсер в структуре ФПС повышает температуру потери 5% массы на 7°C , а ароматический - на 49°C , увеличивая коксовый остаток с 29 до 34% мас. и 44% мас., соответственно. Кислородный индекс сшитых полимеров, содержащих ароматический спейсер равен 27. Установлено, что наполнение композиций, на

основе синтезированных ФПС гидроксосиликатами магния в количестве до 30 мас%, сопровождается снижением скорости выделения и количества газообразных продуктов.

5. Установлено, что гидроксосиликаты *d*-металлов, полученные при температурах 80°C с последующим кипячением в течении 2-х часов имеют кристаллогидратную структуру с размером частиц не более 350 нм, разлагаются с эндотермическим эффектом в интервале температур 127-427 °C (в зависимости от используемого металла), увеличивают коксовый остаток до 70%.

6. Показано, что введение спейсеров в структуру фосфорсодержащих полимеризационноспособных олигомеров обеспечивает возможность получения полимеров с пониженной горючестью, обладающих повышенными вязкоэластическими характеристиками, обеспечивая высокое сопротивление ударным нагрузкам. Использование гидроксосиликата магния, полученного при повышенных температурах, обеспечивает снижение газообразования при пиролизе, повышая количество коксового остатка.

Содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Исследование влияния гидроксосиликатов переходных металлов на свойства полимерных композиций на основе смолы ЭД-20 / Тужиков О.О., Буравов Б.А., и др. // Известия ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 22 (149). - С. 85-87.
2. Получение органомодифицированных силикатов *d*-элементов / Буравов Б.А., Тужиков О.О. и др. // Известия ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 22 (149). - С. 74-80.
3. Влияние температуры синтеза на структуру и свойства силикатов переходных металлов / Тужиков О.О., Буравов Б.А., и др. // Известия ВолгГТУ. - Волгоград, 2017. - № 4 (199). - С. 75-82.
4. Влияние растворенных ПВХ и сополимера А-15-О в эпоксидном связующем на физико-механические свойства и огнестойкость наполненных гидроксосиликатами отвержденных полимерных систем / Тужиков О.О., Буравов Б.А., и др. // Известия ВолгГТУ. - Волгоград, 2018. - № 12 (222). - С. 106-113.
5. Динамический механический анализ отвержденных полимерных систем на основе растворов ПВХ в эпоксидной смоле / Тужиков О.О., Буравов Б.А., и др. // Известия ВолгГТУ.. - Волгоград, 2018. - № 12 (222). - С. 114-126.
6. Влияние термоэластопластов на свойства олигомер-полимерных композиций / Тужиков О.О., Буравов Б.А., и др. // Известия ВолгГТУ. - Волгоград, 2018. - № 4 (214). - С. 113-120.
7. Модифицирующее влияние сополимера этилена с винилацетатом на агрессивностойкость вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука / Бочкарев Е.С., Востриков Д.С., Буравов Б.А., Сидоренко Н.В., Аввакумов В.Е., Тужиков О.О. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2018. № 12 (222). С. 86-92.

8. Влияние термоэластопластов на свойства олигомер-полимерных композиций / Тужиков О.О., Буравов Б.А., и др. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2018. № 4 (214). С. 113-120.
9. Влияние гидроксисиликатов металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизатов / Тужиков О.О., Буравов Б.А., Сычев Н.В., Ваниев М.А., Тужиков О.И. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2014. № 22 (149). С. 80-84.
10. Извлечение никеля из отработанных катализаторов производства морфолина растворами соляной кислоты / Гаджиев Р.Б., Москвичев С.М., Тужиков О.О., Гоник И.Л., Буравов Б.А., Желтобрюхов В.Ф. // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. № 4 (107). С. 63-66.
11. Пат. 2626007 РФ, МПК C01G 37/00, C07F 11/00, C07C 51/41, C07C 57/04, Способ получения акрилата хрома (III) / Буравов Б.А., Тужиков О.О. и др.; ВолгГТУ. – 2017.
12. Пат. 2688622 РФ, МПК C08L 63/00, C08L 63/02, C08K 13/02, C08K 3/016, C08K 3/22, C08K 3/36, C09K 21/12 Огнестойкая композиция / Буравов Б.А., Тужиков О.О. и др. ; ВолгГТУ. – 2019.
13. Пат. 2697721 РФ, МПК C07F 9/141, C08G 79/04, Способ получения термо- и теплостойких полимеров на основе трис-[(1-галогенметил-2-метакрилокси)этокси]фосфинов / Тужиков О.О., Буравов Б.А., и др. // ВолгГТУ. – 2019.
14. Пат. 2700698 РФ, МПК C07F 9/141, C08G 79/04, Способ получения термо- и теплостойких полимеров на основе трис-[(1-галогенметил-2-аллилокси)этокси]фосфинов / Тужиков О.О., Буравов Б.А., Бочкарёв Е.С., Новаков И.А. и др. // ВолгГТУ. – 2019.

Подписано в печать _____.20__ г. Заказ № _____. Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1,0

Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография ИУНЛ

Волгоградского государственного технического университета.
400005, г. Волгоград, просп. им. В.И. Ленина, 28, корп. № 7