

меди в тестовых реакциях микрокалориметрическим методом // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2008. Т. 312. № 3. С. 67 – 71.

9. Федущак Т. А., Седой В. С., Ермаков А. Е. и др. Нанопорошки металлов как активные каталитические компоненты и сорбенты для удаления сернистых соединений из дизельных фракций нефти // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2009. Т. 7. № 1. С. 205 – 214.

10. Гарасько Е. В., Тесакова М. В., Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 10. С. 116 – 119.

11. Рахметова А. А., Алексеева Т. П., Богословская О. А. и др. Ранозаживляющие свойства наночастиц меди в зависимости от их физико-химических характеристик // Российские нанотехнологии. 2010. № 3–4. С. 102 – 107.

12. Алипов В. В., Добрейкин Е. А., Урусова А. И., Беляев П. А. Оценка эффективности антимикробного действия низкочастотного лазерного излучения, наночастиц меди и их сочетанного применения в эксперименте in vitro // Вестник экспериментальной и клинической хирургии. 2013. Т. 6. № 2. С. 222 – 226.

13. Назаренко О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. А. П. Ильина. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2005. 148 с.

14. Ильин А. П., Назаренко О. Б., Тихонов Д. В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников. Томск: ТПУ, 2013. 223 с.

15. Громов А. А., Хабас Т. А., Ильин А. П. и др. Горение нанопорошков металлов. Томск: Дельтаплан, 2008. 382 с.

16. Коршунов А. В. Особенности дисперсного состава и морфологии частиц электровзрывных порошков металлов // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2012. Т. 320. № 3. С. 9 – 16.

17. Коршунов А. В., Ильин А. П. Особенности окисления нанопорошков меди при нагревании в воздухе // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2008. Т. 313. № 3. С. 5 – 13.

18. Коршунов А. В. Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2012. Т. 321. № 3. С. 28 – 36.

19. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 232 с.

20. Zhang Y. C., Tang J. Y., Wang G. L., Zhang M. and Hu X. Y. Facile Synthesis of Submicron Cu₂O and CuO Crystallites from a Solid Metalorganic Molecular Precursor // Journal of Crystal Growth. 2006. V. 294. Is. 2. P. 278 – 282.

21. Prakash I., Muralidharan P., Nallamuthu N., Venkateswarlu M. and Satyanarayana N. Preparation and Characterization of Nanocrystallite Size Cuprous Oxide // Materials Research Bulletin. 2007. V. 42. Is. 9. P. 1619 – 1624.

22. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

23. Харчук В. Г., Корякова О. В., Хмара Е. Ф., Уймин М. А. Спектральные проявления активных центров на поверхности наноразмерного оксида меди // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 423 – 427.

УДК 678.046.3
DOI

Ю. А. Амелькович, О. Б. Назаренко, Т. В. Мельникова
(Национальный исследовательский томский политехнический университет)
E-mail: obnaz@mail.ru

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Снижение горючести полимерных композиционных материалов является актуальной проблемой. Одним из способов снижения горючести полимеров является введение пламягасящих добавок. Представлены результаты исследований термоокислительной деструкции эпоксидных композитов, наполненных высокодисперсным порошком борной кислоты. Содержание наполнителя в композициях составляло 1; 2,5; 5 и 10 мас. %. Изучены параметры, характеризующие термическую стабильность полимерных композитов при нагревании, с помощью термического анализа. Установлено, что введение борной кислоты в качестве наполнителя положительно влияет на термостойкость наполненных образцов. По сравнению с исходным полимером для образца с содержанием наполнителя 10 мас. % отмечено увеличение температуры 50%-ной потери массы на 40,8 °С и уменьшение потери массы при температуре 600 °С на 20,4 %. Сделан вывод о снижении количества газообразных продуктов, образующихся при нагреве полимерных образцов. Результаты работы свидетельствуют, что высокодисперсные порошки борной кислоты могут быть использованы в качестве добавок, понижающих горючесть эпоксидных композитов.

Ключевые слова: полимер, композит, наполнитель, термостойкость, термоокислительная деструкция.

Yu. A. Amelkovich, O. B. Nazarenko, T. V. Melnikova
(National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk)

THE ESTIMATION OF INFLUENCE OF THE FILLER ON THE THERMAL STABILITY OF EPOXY COMPOSITES

A decrease of combustibility of polymeric composite materials is an actual problem. One of the ways to reduce the combustibility of polymers is the introduction of flame retardant additives. The results of studies of thermooxidative destruction of epoxy composites filled with highly dispersed powdered boric acid are presented in this work. The filler content in the composition was 1; 2.5; 5 and 10 wt. %. Parameters characterizing the thermal stability of the polymer composites under heating were studied by a thermal analysis.

It was found that the introduction of boric acid as a filler has a positive effect on the thermal stability of the filled samples. An increase of the temperature on 40.8 °C at 50 % weight loss and a decrease of 20.4 % weight loss at 600 °C was observed for the sample with a filler content of 10 wt. % in comparison with the initial polymer. The conclusion was made about the reducing the amount of gaseous products generated during the heating of polymer samples. The results show that highly dispersed powders of boric acid can be used as additives which reduce the combustibility of epoxy composites.

Keywords: polymer, composite, filler, heat resistance, thermooxidative destruction.

Эпоксидные полимеры находят широкое применение в строительстве, судо-, автомобиле-, авиа- и ракетостроении благодаря таким ценным свойствам, как лег-

кость отверждения, высокая адгезионная способность, высокие механические и электроизоляционные свойства, химическая стойкость [1, 2]. Среди недостатков этих

полимерных материалов можно отметить низкую термостойкость и повышенную пожарную опасность. Создание эпоксидных композиционных материалов с пониженной горючестью является крайне актуальной проблемой.

Наиболее распространенным способом снижения горючести полимерных материалов является введение в полимер специальных добавок, что приводит к изменению характера процессов, происходящих при деструкции полимера, или блокированию процесса горения негорючими или ингибирующими веществами [3]. Введение таких добавок часто приводит к нежелательному изменению физико-механических и эксплуатационных свойств композиционного материала. Например, гидроксид алюминия может выполнять функции наполнителя, замедлителя горения и дымоподавляющей добавки, но эффект становится заметным при его введении в количестве 60 % и более, что ухудшает физико-механические свойства полимера. Традиционные антипирены (полибромированные дифенилы и дифенилоксиды, оксиды сурьмы и т.д.), эффективно снижающие горючесть, способствуют образованию при горении высокотоксичных соединений. Поэтому важной задачей является поиск наполнителей, оказывающих полифункциональное действие на структуру и свойства полимера, приводящих к понижению горючести и оптимизации комплекса характеристик полимерных композиционных материалов и не оказывающих вредного воздействия на окружающую среду [3 – 5].

Одним из известных замедлителей горения является борная (ортоборная) кислота H_3BO_3 [4]. При нагреве полимерного материала, содержащего борную кислоту, происходит эндотермическая реакция выделения и испарения воды с образованием метаборной кислоты HBO_3 , в связи с чем горение замедляется. При дальнейшем повышении температуры происходит переход в тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$ и в борный ангидрид (оксид бора) B_2O_3 . Оксид бора размягчается и течет при температуре выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ со образованием защитного стекловидного слоя. Образующаяся на поверхности материала защитная пленка способствует снижению потока тепла от источника тепла и поступлению кислорода. Борная кислота используется в качестве антипирена, как правило, для модифицирования изделий из древесины, бумаги, хлопка и целлюлозы [6]. В последние годы борная кислота стала использоваться в качестве антипирена в эпоксидных вспучивающихся покрытиях [6].

Целью данной работы являлось исследование влияния добавок высокодисперсных порошков борной кислоты на термическую стабильность эпоксидных композитов смолы в ходе термоокислительной деструкции.

Методика экспериментальных исследований

Для получения эпоксидных композитов использовали эпоксидную смолу ЭД-20, в качестве наполнителя – высокодисперсный порошок борной кислоты (45 % частиц менее $40\text{ }\mu\text{m}$). Отверждение эпоксидной смолы проводили с помощью гексаметилендиамина. Приготовление образцов эпоксидных композитов осуществляли следующим образом. Подготовили навески порошка ортоборной кислоты, провели аппретирование поверхности наполнителя отвердителем. Затем в навеску эпоксидной

смолы добавляли необходимое количество наполнителя и отвердителя. Содержание наполнителя в композициях составляло 1; 2,5; 5 и 10 мас. %. Полученные смеси заливали в формы и проводили отверждение при комнатной температуре в течение 24 ч.

Полученные образцы и исходные вещества исследовали с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu XRD-7000), сканирующей электронной микроскопии (ТМ-3000), инфракрасной (ИК) спектроскопии (Nicolet 5700) и термического анализа (совмещенный термоанализатор ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600). Термоокислительную деструкцию исследовали в режиме линейного нагрева со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха в диапазоне температур $20\dots 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Результаты РФА исходного порошка борной кислоты свидетельствуют о том, что это кристаллическое вещество с триклинной решеткой (рис. 1).

По данным электронной микроскопии (рис. 2) порошок борной кислоты является полидисперсной системой, проведенный анализ дисперсного состава показал, что 45 % частиц порошка имеют размер менее $20\text{ }\mu\text{m}$. Частицы порошка представляют собой чешуйчатые кристаллы, состоящие из плоских слоев толщиной $\sim 100\text{ nm}$.

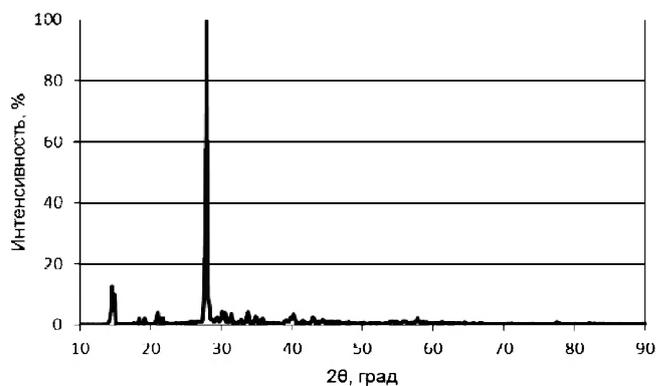


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма порошка борной кислоты

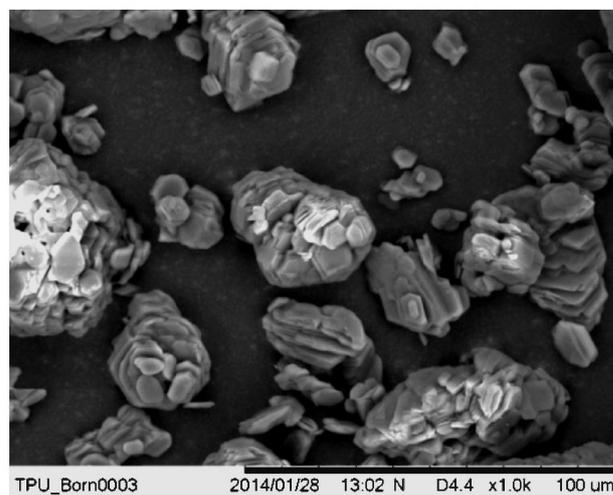


Рис. 2. Микрофотография порошка борной кислоты

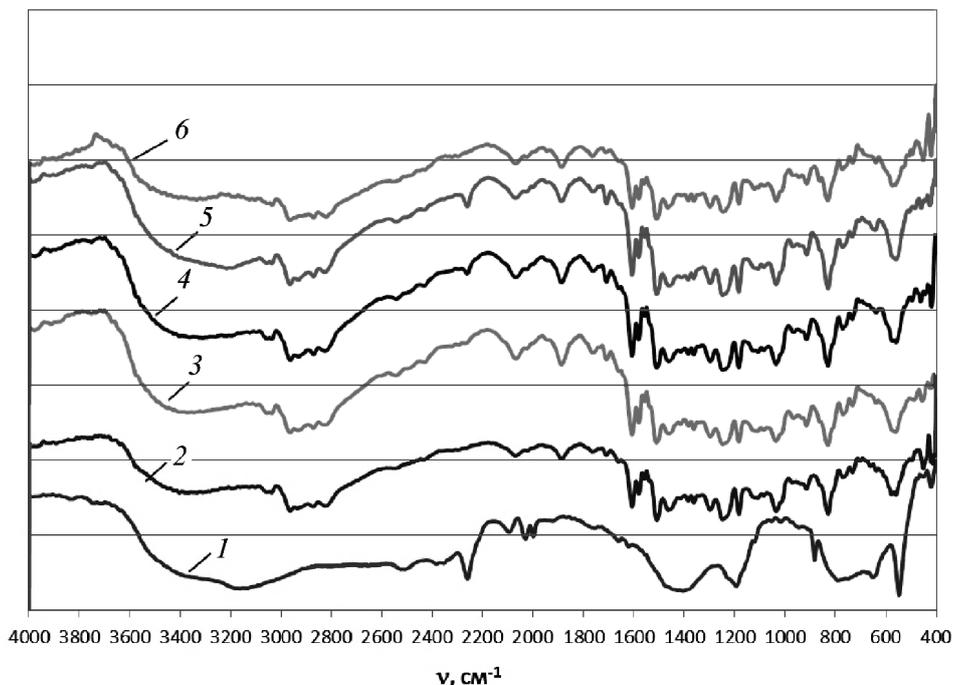


Рис. 3. ИК-Фурье спектры исследуемых образцов:

1 – порошок борной кислоты; 2 – эпоксидные композиты с содержанием наполнителя 1 мас. %; 3 – 2,5 мас. %; 4 – 5 мас. %; 5 – 10 мас. %; 6 – эпоксидная смола

На рис. 3 приведены ИК-спектры исходных веществ (борной кислоты и эпоксидной смолы) и наполненных эпоксидных полимеров. Запись ИК-спектров в области 4000...400 см⁻¹ проведена с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700.

Полосы поглощения при 913, 773 и 752 см⁻¹, соответствующие эпоксидной группе, наблюдаются на ИК-спектрах исходной эпоксидной смолы и наполненных полимерных образцов [1, 7]. Полосы поглощения при 830 и 732 см⁻¹ характерны для –NH– и –CH– групп.

Полосы поглощения при волновых числах 947, 1035 и 1121 см⁻¹ соответствуют колебаниям –C–C–, –C–N– и –C–O– групп соответственно. На ИК-спектрах образцов эпоксидных полимеров наблюдаются полосы поглощения при 2261, 2929 и 3052 см⁻¹, характерные для борной кислоты, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания наполнителя. Анализ полученных ИК-спектров позволяет сделать вывод, что борная кислота является аддитивным антипиреном, так как внедрения в молекулы полимера не происходит.

Особенности термоокислительной деструкции полученных образцов эпоксидных композитов, а также исходной отвержденной смолы и борной кислоты исследованы с использованием методов термического анализа – термогравиметрического (ТГ) метода и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [8].

На рис. 4 представлены термограммы исходной эпоксидной смолы и образца с содержанием борной кислоты 10 мас. %. По ТГ-кривым определены температуры фиксированных потерь масс образцов при нагревании – 5, 10, 20, 30 и 50 % и потери массы при фиксированных значениях температуры – 100, 200, 300, 400, 500 и 600 °С. Результаты этих исследований представлены в табл. 1 и 2.

По ТГ-кривым определены температуры фиксированных потерь масс образцов при нагревании – 5, 10, 20, 30 и 50 % и потери массы при фиксированных значениях температуры – 100, 200, 300, 400, 500 и 600 °С. Результаты этих исследований представлены в табл. 1 и 2.

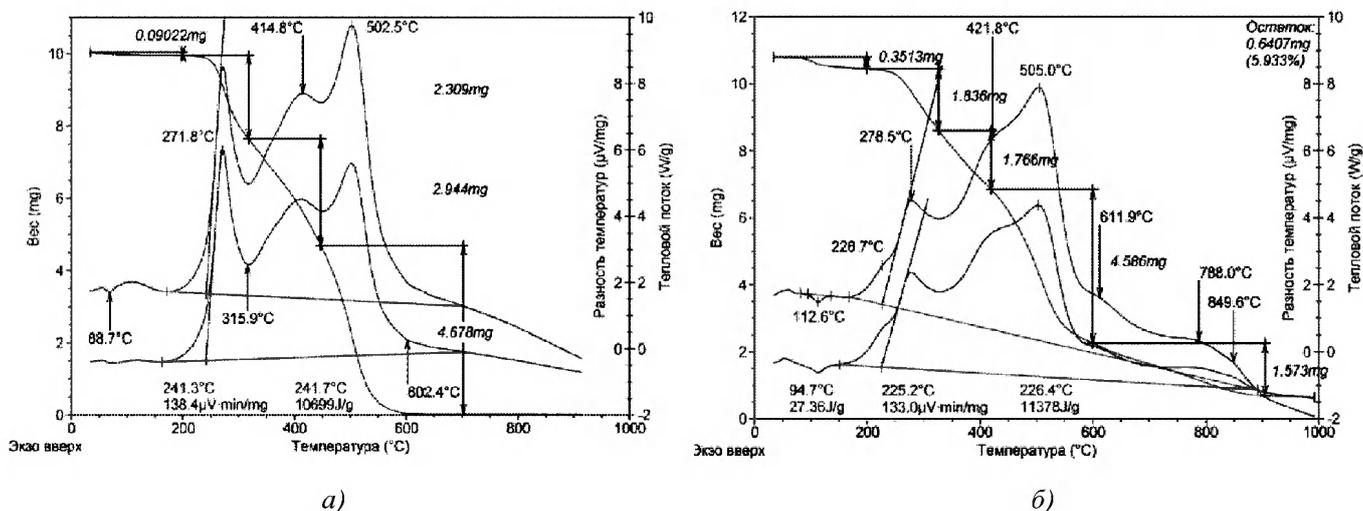


Рис. 4. Термограммы эпоксидных полимеров:

а – отвержденная эпоксидная смола; б – образец с содержанием борной кислоты 10 мас. %

1. Значения температур при фиксированной потере массы, °С

Образец	Содержание наполнителя, мас. %	Потеря массы, %				
		5	10	20	30	50
Б-0	100	101,7	109,6	120,5	139,9	817,6
Б-1	1	258,1	269,7	301,7	349,8	433,2
Б-2	2,5	261,0	275,7	308,9	347,9	432,8
Б-3	5	258,2	277,7	311,6	354,5	444,9
Б-4	10	251,6	279,2	324,8	377,8	476,9
Э-0	0	261,3	272,7	299,6	348,2	436,1

2. Потери массы образцов при фиксированных температурах, %

Образец	Содержание наполнителя, мас. %	Температура, °С					
		100	200	300	400	500	600
Б-0	100	95,8	59,9	56,6	55,7	55,6	55,5
Б-1	1	99,2	98,9	80,3	59,3	19,0	1,1
Б-2	2,5	99,1	98,6	82,3	59,1	17,2	3,5
Б-3	5	98,8	97,7	83,2	61,3	26,1	6,4
Б-4	10	98,9	96,7	85,2	66,4	41,7	20,9
Э-0	0	99,3	99,1	89,9	59,5	23,5	0,5

Термоокислительная деструкция исследуемых образцов происходит в несколько стадий. Процесс термоокисления оканчивается для исходного эпоксидного полимера при 600 °С. Введение наполнителя положительно влияет на термостойкость наполненных образцов. Температура 50%-ной потери массы для образца с содержанием наполнителя 10 мас. % на 40,8 °С выше, чем для исходного эпоксидного полимера. Потеря массы при температуре 600 °С для этого же образца на 20,4 % ниже по сравнению с исходным полимером. Увеличение выхода остатка по окончании термоокислительной деструкции свидетельствует также о снижении количества газообразных продуктов, образующихся при нагреве полимерных образцов.

Следует отметить, что введение добавок, снижающих пожарную опасность полимерных материалов, может привести к некоторому ухудшению эксплуатацион-

ных и функциональных свойств. Поэтому необходимо дополнительно исследовать влияние наполнителя – борной кислоты на физико-механические свойства эпоксидных композитов.

Заключение

В данной работе исследовано влияние добавления высокодисперсных порошков борной кислоты в эпоксидную смолу на термическую стабильность эпоксидных композитов в процессе термоокислительной деструкции. Установлено, что влияние борной кислоты как наполнителя зависит от его содержания и при нагревании эпоксидных композиций в воздухе до 1000 °С проявляется: в увеличении выхода остатка по окончании термоокислительной деструкции; в повышении температуры, при которой происходит 50 %-ная потеря массы; в снижении количества летучих продуктов. Это свидетельствует о влиянии наполнителя на течение процесса термоокислительной деструкции и эффективности данной добавки для снижения горючести полимерных материалов. Эффективность борной кислоты как наполнителя для снижения горючести полимерных материалов максимальна при содержании наполнителя 10 мас. %.

Работа выполнена с использованием оборудования научно-аналитического центра Томского политехнического университета.

Работа выполнена за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

Библиографический список

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
2. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
3. Брык М. Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.
4. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
5. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты. М.: Техносфера, 2011. 688 с.
6. Shen K. K., Kochesfahani S. H., Jouffret F. Boron-based Flame Retardants and Flame Retardancy, in: Fire Retardancy of Polymeric materials / ed. by C. A. Wilkie and A. B. Morgan. 2nd ed. Taylor & Francis Group, CRC Press, 2009. P. 207 – 237.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
8. Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 144 с.