

## **ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С МЕЛКОЗЕРНИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ**

Букетов А.В., Сапронов А.А., Акимов А.В., Браило Н.В., Зинченко Д.А.

*Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина*

### **АННОТАЦИЯ**

Установлено влияние огнеупорных мелкозернистых наполнителей разной физической природы на термостойкость эпоксидных композитов в диапазоне температур  $\Delta T = 303...873$  К. Исследованы композиты на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20, для сшивания которой использован низкомолекулярный отвердитель полиэтиленполиамин. В виде пластификатора использовали трихлорэтилфосфат. Исследование проводили при введении огнеупорных мелкозернистых наполнителей, таких как совелитовый порошок, карбонат кальция, дихлоризоцианурат натрия. Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлена термостойкость композитных материалов, которая характеризует конечную температуру потерь массы. Доказано, что улучшенными показателями термостойкости характеризуются композитные материалы при наполнение их частицами карбоната кальция, конечная температура потерь массы которых наибольшая и составляет  $T_k = 739$  К. Установлено, что композиты с частицами карбоната кальция характеризуются наименьшей относительной потерей массы  $\varepsilon_m = 42,0$  %. На основе показателей экспериментальных исследований аргументированно что оптимальная концентрация карбоната кальция в композитном материале составляет  $q = 60$  масс.ч. Данное содержание наполнителя ингибирует термическую деструкцию, и является антипиреном, что позволяет дополнительно улучшать физико-механические свойства материалов. Также в работе исследована энергия активации разработанных композитов. На основе исследований установлены концентрации рассматриваемых наполнителей при которых наблюдается термическое разложение эпоксикомпозитов и имеет место наибольшая энергия активации. Достоверность полученных данных доказана корреляцией результатов экспериментов с предыдущими исследованиями теплофизических свойств и использованием современных методов исследования – термогравиметрическим (ТГА) и дифференциально-термическим (ДТА) анализом, которым дополнительно подтверждена интенсивность воздействия теплового поля на процессы деструкции разработанных материалов.

**Ключевые слова:** эпоксидный композит; мелкозернистые частицы; антипирены; термостойкость

## **THERMAL STABILITY OF REFRACTORY EPOXY COMPOSITES FILLED WITH FINE-GRAINED PARTICLES**

Buketov A.V., Sapronov A.A., Akimov A.V., Brailo N.V., Zinchenko D.A.

*Kherson State Maritime Academy, Kherson, Ukraine*

## ABSTRACT

The influence of refractory fine-grained fillers of different physical nature on the heat resistance of epoxy composites in the temperature range  $\Delta T = 303...873$  K was set. Composites based on epoxy diene resin ED-20 grade that was cross-linked by low molecular polyethylene polyamine hardener were investigated. Tris(2-chloroethyl) phosphate was used as plasticizer. The study was held with the input of refractory fine-grained fillers such as sovelite powder, calcium carbonate, sodium dichloroisocyanurate. Composite materials thermal stability, which characterizes the ultimate weight loss temperature was set by thermogravimetric and differential thermal analysis. It is proved that composite materials filled with particles of calcium carbonate with the highest ultimate weight loss temperature of  $T_u = 739$  K, are characterized by improved thermal resistance. It was found that composites with particles of calcium carbonate are characterized by the lowest relative mass loss  $\varepsilon_m = 42,0$  %. Based on indicators of experimental investigations the optimum concentration of calcium carbonate in the composite material of  $q = 60$  wt% was reasoned. Such filler content inhibits thermal decomposition and is a fire retardant, that allows additionally improve the physical and mechanical properties of materials. Also the activation energy of the developed composites was investigated in the paper. On the basis of studies, the concentrations of investigated fillers were established at which thermal decomposition of epoxy composites and the highest activation energy are observed. The reliability of the obtained data was proved by the correlation of experimental results with previous studies of thermal properties and the use of modern methods of research – thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis, which is additionally confirmed the intensity of thermal field impact on the degradation processes of developed materials.

**Keywords:** epoxy composite fine particles; flame retardants; heat resistance

## ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс предполагает применение новых и эффективных материалов с различным комплексом свойств, различного функционального назначения. Разработка и внедрение высокоэффективных композиционных материалов на основе полимерных связующих, надежно работающих в экстремальных условиях, представляет собой задачу большой важности, решение которой во многом определяет ускорение темпов научно-технического прогресса. Современные технологии позволяют разрабатывать композиционные материалы (КМ), содержащие наполнители различной природы. Введение малых количеств размерных наполнителей позволяет в значительной степени улучшить свойства конечного композиционного материала [1-4].

Эпоксидные полимеры являются наиболее высокопрочными матрицами для композитов, применяемых в различных отраслях промышленности. Помимо высокой технологичности эпоксидные материалы имеют важное преимущество перед такими, казалось более термостойкими материалами, как полиимиды, полибензоксазолы и пр., поскольку последние, на стадии окончательной циклизации выделяют низкомолекулярные вещества, что резко ухудшает их эксплуатационные свойства.

Модифицированные термопластами эпоксидные смолы в последнее время получили широкое применение. Модификация эпоксидных полимеров необходима в связи с тем, что ненаполненные материалы проявляют недостаточно высокую ударную вязкость и их термо- и термостойкость не всегда удовлетворяет высоким требованиям промышленности. Совместное введение

термопластичных и наномодификаторов позволит повысить теплофизических и физико-механических свойств эпоксидных полимеров [2-7].

Цель работы – исследовать влияние мелкозернистых огнеупорных наполнителей различной физической природы на термостойкость эпоксидных композитов.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы композиты на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93) с молекулярной массой 360...470, содержащий 21,5% эпоксидных групп [**Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Для сшивания эпоксидных композиций использован низкомолекулярный отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78), что позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Химическая формула ПЭПА –  $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$ , где  $n = 1...4$ , динамическая вязкость – 0,9 Па·с.

В виде пластификатора использовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) (ТУ 6-05-1611-78). Молекулярная масса ТХЭФ – 285,49; внешний вид – низковязкая прозрачная маслянистая жидкость; химическая формула –  $C_6H_{12}Cl_3O_4P$ .

ТХЭФ (трис- (2-моноклоретил) фосфат) – полный эфир ортофосфорной кислоты и этилен хлоргидрина, эффективный антипирен, значительно улучшает противопожарные свойства материалов. ТХЭФ образует однородную физическую смесь с полимерами и не вступает с ними в химическую реакцию, что усиливает огнезащитный эффект. Присутствие атомов хлора в составе трихлорэтилфосфата не уменьшает его совместимость с полимерами. При введении ТХЭФ в полимерную композицию получают самозатухающийся материал, горение которого быстро прекращается после нивелирования действия открытого пламени.

В виде наполнителей (зернистостью 5...10 мкм) для экспериментальных исследований использованы: совелитовый порошок (ТУ 36-131-83), карбонат кальция (ГОСТ 4530-76), дихлоризоцианурат натрия (CAS Number: 2893-78-9).

Совелитовый порошок (СП) состоит из смеси солей углекислого магния ( $MgCO_3$ ) и углекислого кальция ( $CaCO_3$ ) с асбестом ( $MgSiO_3$ ). Средняя плотность порошка не превышает  $350 \text{ кг/м}^3$ . Совелитовые изделия применяют для тепловой изоляции оборудования и трубопроводов, эксплуатирующихся при температуре, не превышающей  $500^\circ\text{C}$ . Теплоизоляционные совелитовые изделия изготавливают путем прессования и сушки массы, полученной смешиванием доломита (горная порода  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ) с асбестом марок П-5-50 и П-6-40, которые вводят в количестве 15% от массы доломита. В состав совелитового порошка входит доломитовая известь и хризотилвый асбест. Совелитовый порошок является негорючим веществом, который не воспламеняется и не поддается гниению, а также не содержит коррозионных агентов. Совелитовый порошок сохраняет теплоизоляционные свойства в течение многих лет (единственным условием является исключение контакта СП с атмосферным воздухом).

Карбонат кальция (КК) в качестве основного ингредиента содержит карбонат кальция – 99,7%. Благодаря высокой термостойкости КК достаточно часто используют в виде антипирена. Введение в материалы КК обеспечивает повышение показателей их ударной вязкости, прочности на изгиб, жесткости и уменьшение хрупкости.

Натриевая соль дихлоризоциануровой кислоты или дихлоризоцианурат натрия (ДХЦК) характеризуется следующим элементарным составом: С – 16,38%, Cl – 32,24%, N – 19,1%, Na – 10,45%, O – 21,82%. Химическая формула –  $C_3Cl_2N_3O_3Na$ . ДХЦК – негорючий, взрывобезопасный, совместимый с анионными поверхностно активными веществами (ПАВ), амфотерными и неионогенными веществами, солями щелочных металлов, неорганическими и органическими кислотами.

Сшивали КМ, вводя отвердитель полиэтиленполиамин (ПЕПА) и трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) в композицию при массовом соотношении компонентов: ЭД-20 : ПЕПА : ТХЭФ – 100 : 10 : 10. Содержание наполнителей изменяли в пределах  $q=10\text{...}60$  масс.ч.

Эпоксидный КМ формировали по следующей технологии: дозирование компонентов, гидродинамическое совмещение пластификатора и эпоксидной диановой смолы ЭД-20 до получения однородной смеси и последующего полного растворения добавки в течение времени  $\tau=2\pm 0,1$  мин при комнатной температуре  $T=298\pm 2$  К, введение наполнителя, ультразвуковая обработка композиции в течение времени  $\tau=2\pm 0,1$  мин, введение отвердителя ПЕПА и гидродинамическое совмещение компонентов в течение времени  $\tau=2\pm 0,1$  мин, отверждение композиции. Отверждение КМ проводили по экспериментально установленному режиму: формирование образцов и их выдержка в течение времени  $\tau=12\pm 0,1$  мин при температуре  $T=298\pm 2$  К, нагрев со скоростью  $\nu=3$  К/мин до температуры сшивания  $T=413\pm 2$  К, выдержка образцов при данной температуре в течение времени  $t=2,0\pm 0,05$  ч, медленное охлаждение до температуры  $T=298\pm 2$  К. В целях стабилизации структурных процессов в матрице образцы выдерживали в течение времени  $t=24$  ч на воздухе при температуре  $T=298\pm 2$  К с последующим проведением экспериментальных исследований.

В работе исследовали термостойкость КМ с использованием дифференциально-термического и термогравиметрического анализа.

Для исследования влияния количества наполнителя на термические превращения в композитах применяли метод термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа, используя дериватограф «Thermoscan-2». Исследования проводили в температурном диапазоне  $\Delta T = 298\text{...}873$  К, используя кварцевые тигли для образцов с объемом  $V=0,5$  см<sup>3</sup>. Во время исследования скорость подъема температуры составляла  $\nu=5$  К/мин, при этом в качестве эталонного вещества использовали  $Al_2O_3$  ( $m=0,5$  г), навеска исследуемого образца составляла –  $m=0,3$  г. Погрешность определения температуры составляла  $\Delta T=\pm 1$  К. Точность определения тепловых эффектов – 3 Дж/г. Точность определения изменения массы образца –  $\Delta m=0,02$  г.

## 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Исследование термостойкости эпоксидных композитов методом ТГА и ДТА.

Горение полимерных материалов является сложным физико-химическим процессом, охватывающим, в том числе, химические реакции деструкции. Поэтому в работе исследовали термостойкость КМ методом термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа в диапазоне температур  $\Delta T = 303 \dots 873$  К. При исследовании процесса разрушения химических связей в образцах выбрана скорость подъема температуры  $\nu = 10$  К/мин.

Сначала проводили исследование термостойкости матрицы (рис.1) и КМ, наполненных частицами СП (рис.2).

На основе ТГА установлено отсутствие потери массы материалов в температурном диапазоне  $\Delta T = 303 \dots 564$  К (рис.1 кривая 1, табл.1).

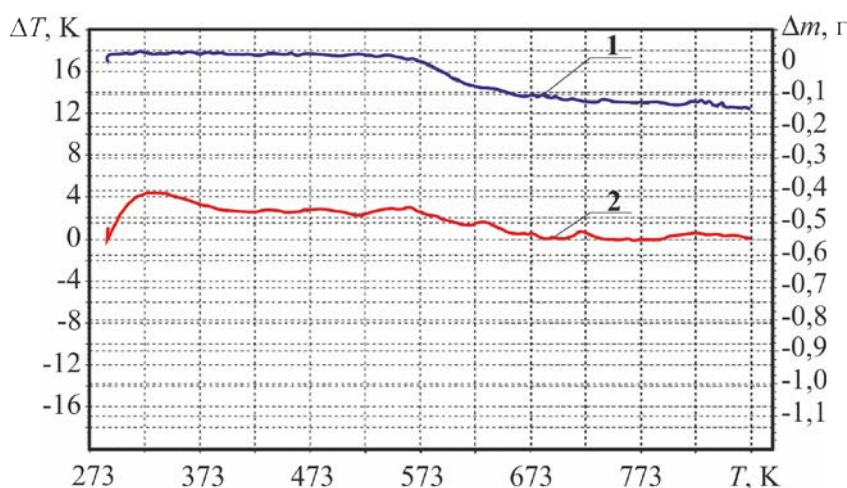


Рис.1. Результаты термогравиметрического (1) и дифференциально-термического (2) анализа пластифицированной эпоксидной матрицы.

В то же время, анализ кривой ТГА позволяет определить температуру начала деструкции (структурные преобразования, связанные с разрушением связей: в объеме эпоксидной матрицы и на границе раздела фаз «матрица – наполнитель»), что позволяет определить допустимый диапазон эксплуатации разработанных материалов. Таким образом, начало деструкции для эпоксидной матрицы обнаружено при температуре  $T_0 = 569$  К и окончание процесса – при  $T_k = 677,8$  К. При этом относительная потеря массы для исследуемого материала составляет  $\varepsilon_m = 59\%$ . При исследовании КМ, наполненных частицами СП, начало деструкции установлено при  $T_0 = 564 \dots 569$  К и окончание процесса – при  $T_k = 592,9 \dots 607,2$  К. Относительная потеря массы для исследуемых КМ составляет  $\varepsilon_m = 49,0 \dots 55,5\%$  (табл.5). Следует заметить, что наибольшей температурой потери массы характеризуется эпоксидная матрица (табл.1), то есть это косвенно свидетельствует, что частицы СП недостаточно замедляют термическую деструкцию КМ.

Таблица 1.

Термостойкость КМ, наполненных частицами мелкозернистых наполнителей

Содержание наполнителя, $q$ , масс.ч.		$T_0$ , К	$T_5$ , К	$T_{10}$ , К	$T_{20}$ , К	$T_k$ , К	$\varepsilon_m$ , %
матрица	0	569,4	573,0	579,0	591,0	677,8	59,0
совелитовый порошок (СП)	10	569,5	575,1	582,0	592,9	592,9	55,5
	20	569,5	578,0	586,2	605,0	605,0	50,0
	40	566,5	575,0	584,1	607,2	607,2	49,5
	60	564,7	575,0	587,4	606,8	606,8	49,0
карбонат кальция (КК)	10	563,0	575,0	582,1	593,8	673,0	54,0
	20	565,0	577,0	584,1	600,5	713,0	54,0
	40	577,2	579,3	586,2	602,5	733,0	50,0
	60	577,2	585,5	593,0	614,2	739,2	42,0
дихлоризоцианурат натрия (ДХЦК)	10	563,0	578,0	584,7	597,3	704,2	61,0
	20	562,7	575,8	586,5	601,3	713,5	56,0
	40	572,5	576,1	588,6	602,9	712,0	52,0
	60	569,7	574,1	585,3	578,6	712,8	54,0

Примечание:  $T_0$  – начальная температура потери массы (начало деструкции);  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{20}$  – температуры потери массы (5%, 10%, 20%);  $T_k$  – конечная температура потери массы (завершение деструкции);  $\varepsilon_m$  – относительные потери массы.

Для более детального изучения процессов термодеструкции пластифицированной эпоксидной матрицы и композитов проводили ДТА (рис.1 кривая 2). Анализ кривой ДТА в области температур  $\Delta T=303...328$  К позволил выявить экзотермический эффект для наполненных частицами СП композитов (аналогичный эффект обнаружен также для КМ с частицами КК и ДХЦК), который не сопровождается потерей массы (кривая ТГА) материалов. Считали, что это свидетельствует о выделении из образцов влаги и протекание процессов доотверждения матрицы в процессе исследования.

Важным структурным преобразованием является начальная температура экзоэффекта, характеризующая начало деформации основной цепи эпоксидного связующего, его макромолекул и сегментов. Наибольшей начальной температурой экзоэффекта характеризуются композиты, наполненные частицами СП в количестве  $q=10...20$  масс.ч. (рис.2, табл.1). Считали, что такие материалы отличаются большим количеством физических и химических связей. При сшивании КМ формируется пространственная сетка полимера со значительной плотностью, ограничивает подвижность сегментов эпоксидного связующего под влиянием температурного фактора. Дополнительно установлено максимальное значение температуры пика экзоэффекта  $T_{max}=565,5$  К, которым среди исследуемых материалов отличается КМ с содержанием СП  $q=20$  масс.ч. (табл.1). Полученный практический опыт позволяет констатировать, что смещение пика экзотермического эффекта в область высоких температур обусловлен устойчивостью физико-химических связей разрушению. Смещение пика экзоэффекта относительно матрицы после введения в КМ частиц СП не наблюдали. То есть, приведенное выше предположение – «частицы СП

недостаточно замедляют термическую деструкцию» подтверждается. Считали, что введение частиц СП частично ограничивает подвижность макроцепи и сегментов компонентов системы «эпоксидный олигомер – пластификатор – отвердитель», обеспечивая повышение показателей теплофизических свойств разработанных материалов ( $T, K$ ;  $\alpha, K^{-1}$ ;  $\Delta l, \%$ ).

В дальнейшем исследовали термостойкость КМ, наполненных частицами КК (рис.3). Установлено отсутствие потерь массы материалов в температурном диапазоне  $\Delta T = 303 \dots 563 K$  (рис.3 кривая 1, табл.1). Дополнительно установлено начало температуры деструкции композитов, которую наблюдали при  $T_0 = 563,0 \dots 577,2 K$ , и окончание процесса – при  $T_k = 673,0 \dots 739,2 K$ . При этом наименьшие относительные потери массы наблюдали для КМ с частицами УК при содержании  $q = 60$  масс.ч. ( $\varepsilon_m = 42,0 \%$ ), что свидетельствует о повышенной степени сшивания материала и, как следствие, устойчивости физико-химических связей влиянию теплового поля. В то же время важным является анализ конечной температуры потерь массы. Экспериментально доказано, что максимальной  $T_k$  характеризуются композиты с частицами УК при содержании  $q = 60$  масс.ч. (табл.1). Увеличение данного показателя на  $\Delta T_k = 61,4 K$  относительно матрицы дает возможность утверждать, что частицы КК способствуют ингибированию термической деструкции. Такие материалы целесообразно использовать при эксплуатации в условиях повышенных температур. То есть, максимальное значение конечной температуры потерь массы свидетельствует, что такие КМ характеризуются не только улучшенными теплофизическими, но и физико-механическими свойствами за счет устойчивости физико-химических связей разрушению под воздействием температуры.

Анализ кривой ДТА позволил выявить наибольшую начальную температуру экзоэффекта. Установлено, что  $T_n$  колеблется в пределах  $\Delta T_n = 511 \dots 519 K$ . Параллельный анализ кривых ТГА и ДТА в температурной области  $\Delta T = 303 \dots 577 K$  позволяет констатировать о начале разрушения физико-химических связей. То есть, при максимальных значениях экзоэффекта (рис.3 кривая 2) в исследуемых КМ наблюдали начало потерь массы материалов. Поэтому, можно утверждать, что использование данных композитов в диапазоне температур, которые больше  $T = 577 K$  (подобно тому, как и для КМ с частицами СП и ДХРН), не является целесообразным, так как в данном диапазоне температурного поля ухудшаются не только теплофизические, но и физико-механические свойства материалов вследствие разрушения большинства химических связей.

Соответственно, анализ кривой ТГА для КМ с частицами ДХЦК позволил выявить температуру начала деструкции (рис.4 кривая 1). Установлено, что начало деструкции происходит при  $T_0 = 562 \dots 572 K$ , а окончание процесса – при  $T_k = 704 \dots 712 K$ . Относительные потери массы для исследуемых материалов составляют  $\varepsilon_m = 52 \dots 61 \%$  (табл.1), что является наибольшим значением среди исследуемых КМ (относительно композитов с частицами СП и КК).

Аналогично предыдущему этапу исследований проводили анализ кривой ДТА, что позволяет определить начальную температуру экзоэффекта (табл.2). Установлено, что  $T_n$  для данных КМ колеблется в пределах  $T_n = 456 \dots 542 K$ . При

этом максимальным значением температуры пика экзоэффекта характеризуется КМ с ДХЦК в количестве  $q=10$  масс.ч. ( $T_{max}=573,7$  К). Следует отметить, что отсутствие согласованности динамики показателей, полученных на основе анализа кривых ДТА и ТГА, а также предварительно приведенных результатов исследования теплофизических свойств (тепlostойкость, ТКЛР, температура стеклования, усадка) позволяет утверждать следующее. Такие материалы целесообразно использовать при эксплуатации оборудования в температурном диапазоне  $\Delta T=273...373$  К, поскольку теплофизические свойства КМ при определенном содержании частиц улучшаются после введения в пластифицированное эпоксидное связующее данного наполнителя.

Таблица 2.

Температурные интервалы экзоэффектов композитов, наполненных частицами мелкозернистых наполнителей, согласно ДТА

Содержание наполнителя, $q$ , масс.ч.		Температурные интервалы экзоэффектов				Максимальное значение экзоэффектов, $T_{max}$ , К
		$T_n$ , К	$T'_k$ , К	$\Delta T_1$ , К	$\Delta T_2$ , К	
матрица	0	515,6	615,7	373,1	1,61	566,2
совелитовый порошок (СП)	10	526,4	607,6	354,2	1,66	565,5
	20	518,1	652,4	407,3	2,10	565,6
	40	513,1	642,7	402,6	1,75	561,6
	60	514,5	651,6	410,1	1,75	559,7
карбонат кальция (КК)	10	519,5	607,4	360,9	0,49	557,6
	20	511,6	621,1	382,5	2,00	564,4
	40	518,1	633,3	385,2	1,41	565,1
	60	517,4	632,8	385,4	1,71	565,6
дихлоризоцианурат натрия (ДХЦК)	10	541,4	614,9	346,5	1,32	573,7
	20	542,2	612,9	343,7	0,92	572,0
	40	463,2	577,0	393,2	2,40	482,0
	60	456,7	573,7	390,0	1,51	507,3

Примечание:  $T_n$  – начальная температура экзоэффекта;  $T'_k$  – конечная температура экзоэффекта;  $\Delta T_1$  – температурный интервал экзоэффекта;  $\Delta T_2$  – разница температур между образцом, в котором происходят преобразования, и эталоном, в котором преобразований нет.



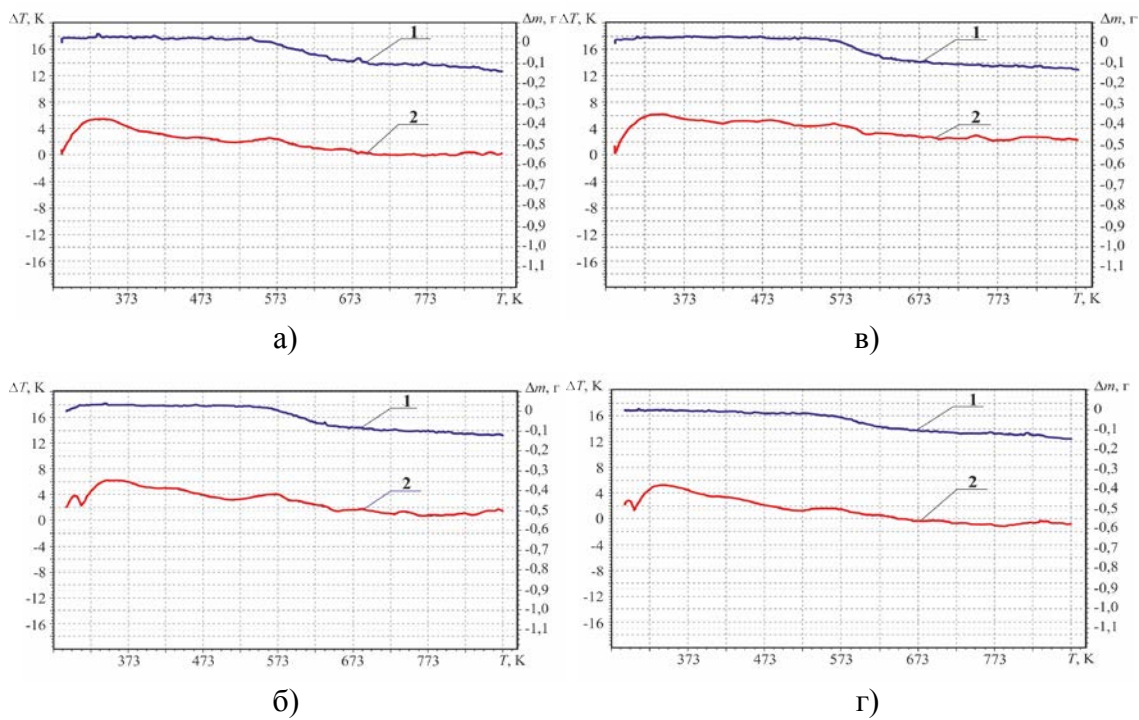


Рис.2. Результаты термогравиметрического (1) и дифференциально-термического (2) анализа для КМ с частицами СП,  $q$ , масс.ч.: а) 10; б) 20; в) 40; г) 60.

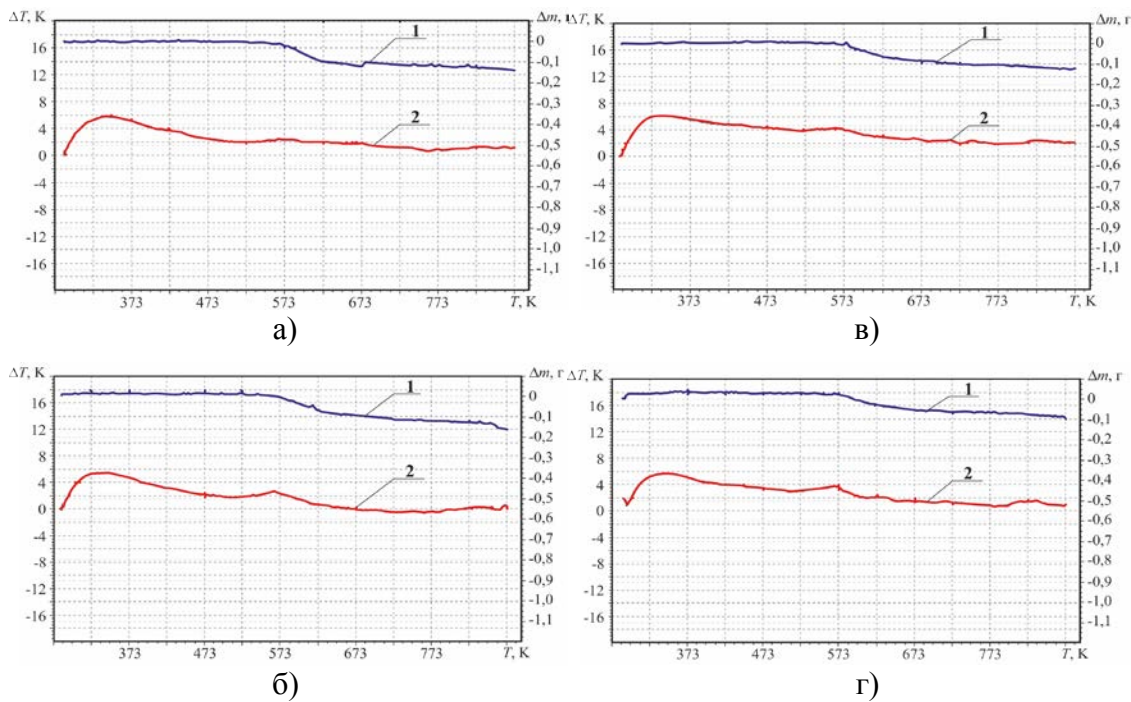


Рис.3. Результаты термогравиметрического (1) и дифференциально-термического (2) анализа для КМ с частицами КК,  $q$ , масс.ч.: а) 10; б) 20; в) 40; г) 60.

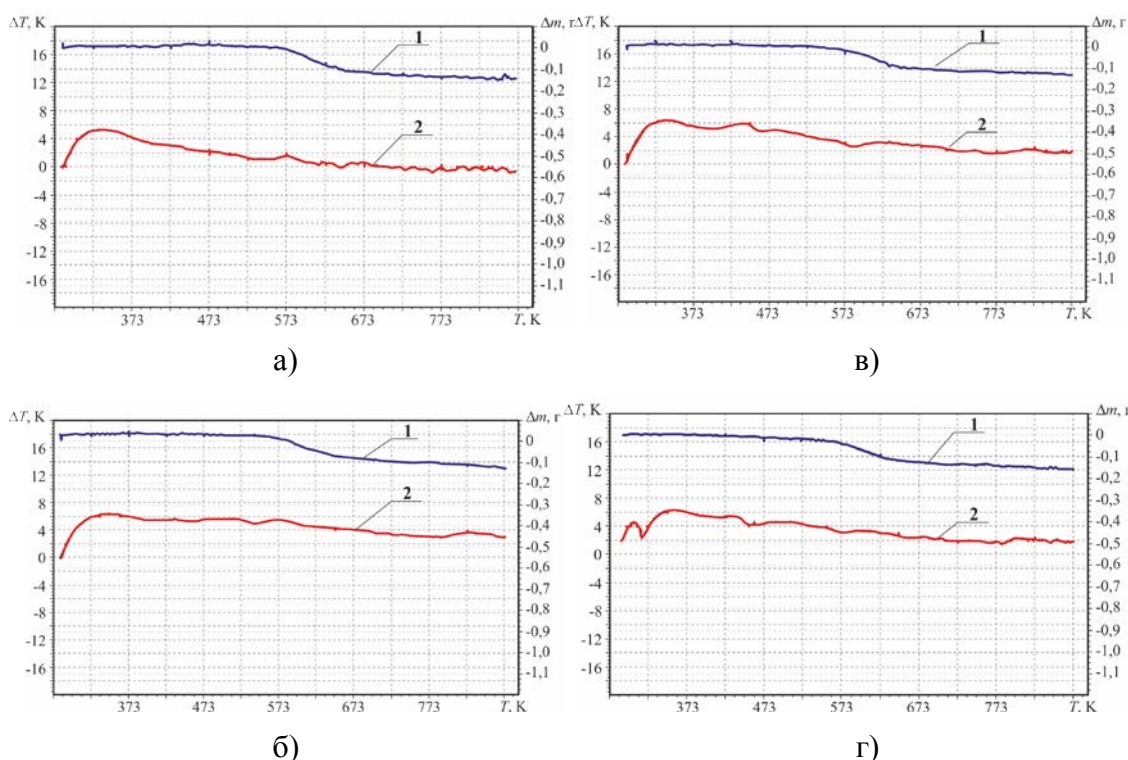


Рис.4. Результаты термогравиметрического (1) и дифференциально-термического (2) анализа для КМ с частицами ДХЦК,  $q$ , масс.ч.: а) 10; б) 20; в) 40; г) 60.

## 2.2. Расчет энергии активации термической деструкции эпоксикомпозитов

Дополнительно исследовано влияние мелкозернистых наполнителей (СП, КК, ДХЦК) на энергию активации термической деструкции КМ. Анализ кривой ТГА позволил определить температуры разложения (табл.1) и относительные потери массы при нагревании КМ до температуры  $T = 713$  К, на основе чего рассчитана энергия активации КМ (табл.3). Полученные термогравиметрические показатели дают возможность определить скорость термического разложения КМ при заданной температуре и провести оценку тепловых эффектов.

Кривые ТГА позволяют определить энергию активации термоокислительной деструкции  $E_a$ , которую рассчитывали с использованием метода Бройдо, основанного на двойном логарифмировании [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Условием применимости метода Бройдо является первый порядок реакции разложения, что справедливо для многих полимеров [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Потеря массы вещества является процессом 1-го порядка ( $n=1$ ), если соблюдается линейность зависимости  $\ln(100/(100 - \Delta m))$  от обратной температуры  $1000/T$ ,  $K^{-1}$ . Зная потерю массы ( $\Delta m$ ) образца при температуре  $T$ , графически строили линию, в которой  $E$  выражали тангенсом угла наклона логарифмической зависимости  $\Delta m$  от обратной температуры  $T$ . Тогда значение энергии активации деструкции в кДж/моль находили по формуле

$$E_a = -R \cdot \text{tg}(\varphi) \quad (1)$$

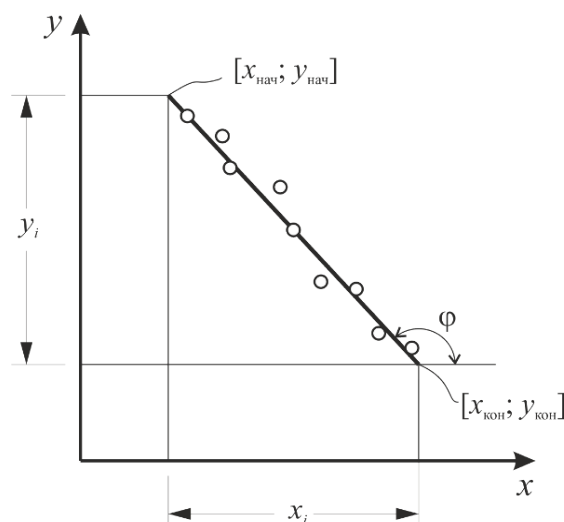


Рис.5. К графическому определению энергии активации.

Для графического определения энергии активации график должен представлять прямую, по тангенсу угла наклона  $\varphi$ , которой рассчитывали энергию активации  $E_a$  (рис.5). Тогда

$$-\operatorname{tg}(\varphi) = y_i/x_i, \quad (2)$$

$$E = R \cdot y_i/x_i, \quad (3)$$

где  $x_i = x_{\text{нач}} - x_{\text{кон}}$  — длина линии по оси абсцисс;  $y_i = y_{\text{нач}} - y_{\text{кон}}$  — длина линии по оси ординат;  $[x_{\text{нач}}; y_{\text{нач}}]$  и  $[x_{\text{кон}}; y_{\text{кон}}]$  — координаты начала и конца линии соответственно.

Результаты графического определения энергии активации приведены в табл.3.

Таблица 3.

Результаты графического определения энергии активации  $E_a$  при термоокислительной деструкции КМ с частицами мелкозернистых наполнителей.

Наполнитель – совелитовый порошок (СП)				
Материал	Длина линии по оси абсцисс $x_i = x_{\text{нач}} - x_{\text{кон}}$	Длина линии по оси ординат $y_i = y_{\text{нач}} - y_{\text{кон}}$	$-\operatorname{tg}(\varphi) = y_i/x_i$	Энергия активации, $E_a$ , кДж/моль
Матрица	1,745–1,486=0,259	0,233–(-2,174)=2,407	2,407/0,259=9,293	77,262
10	1,745–1,464=0,281	0,195–(-2,341)=2,536	2,536/0,281=9,025	75,034
20	1,745–1,422=0,323	0,204–(-2,881)=3,085	3,105/0,323=9,551	79,407
40	1,745–1,443=0,302	-0,011–(-2,541)=2,530	2,530/0,302=8,377	69,646
60	1,715–1,422=0,323	-0,333–(-2,357)=2,024	2,024/0,323=6,266	52,095
Наполнитель – карбонат кальция (КК)				
10	1,745–1,486=0,259	0,175–(-2,300)=2,475	2,475/0,259=9,556	79,448
20	1,745–1,443=0,323	0,107–(-2,469)=2,576	2,576/0,323=8,529	70,910
40	1,715–1,443=0,272	-0,106–(-2,405)=2,299	2,299/0,272=8,452	70,270
60	1,715–1,443=0,272	-0,265–(-2,674)=2,409	2,409/0,272=8,857	73,637

Наполнитель – дихлоризоцианурат натрия (ДХЦК)				
10	1,745–1,422=0,323	0,447–(–2,390)=2,837	2,837/0,323=8,783	73,022
20	1,745–1,402=0,343	0,302–(–2,564)=2,866	2,866/0,343=8,356	69,472
40	1,715–1,402=0,313	0,019–(–1,943)=1,962	1,962/0,313=6,268	52,112
60	1,715–1,402=0,313	0,007–(–1,740)=1,747	1,747/0,313=5,581	46,400

В табл.4 и 5 приведены результаты обработки кривых ТГА композитов и параметров, необходимых для расчета энергии активации.

Таблица 4.

Результаты обработки кривых ТГА для образцов композиционных материалов (КМ) с мелкозернистыми наполнителями.

T, К	Потери массы образцов $\Delta m$ , %												
	Матрица	Концентрация в КМ совелитового порошка (СП), масс.ч.				Концентрация в КМ карбоната кальция (КК), масс.ч.				Концентрация в КМ дихлоризоциануратом натрия (ДХЦК), масс.ч.			
		10	20	40	60	10	20	40	60	10	20	40	60
573	10	7	2	7	9	9	7	-	-	6	5	8	8
583	27	21	13	18	17	22	18	6	4	17	12	17	18
593	44	39	27	29	29	39	28	18	20	33	28	24	33
603	64	57	39	37	39	58	43	41	30	51	42	37	45
613	77	68	52	49	47	73	57	52	38	65	55	47	57
623	86	76	64	56	55	84	68	61	47	81	67	63	71
633	89	87	71	63	59	93	80	67	58	91	76	77	79
643	96	93	80	80	65	97	84	72	62	97	84	83	85
653	109	99	84	85	67	98	90	78	66	105	91	89	89
663	115	102	88	89	70	106	91	82	70	108	97	91	92
673	116	106	89	92	73	108	95	83	73	113	100	95	96
683	-	107	92	93	74	-	101	84	77	116	103	96	100
693	-	-	95	98	78	-	103	89	78	121	105	98	101
703	-	-	100	-	83	-	-	-	-	122	108	103	104
713	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	112	104	107

Таблица 5.

Результаты обработки кривой ТГА композитов с мелкозернистыми наполнителями.

Наполнитель – совелитовый порошок (СП)										
T, К	$\Delta m$ , %					$\ln(\ln(100 / 100 - \Delta m))$				
	0	10	20	40	60	0	10	20	40	60
573	5,0	3,5	1,0	3,5	4,5	-2,97	-3,33	-4,60	-3,33	-3,08
583	13,5	10,5	6,5	9,0	8,5	-1,93	-2,20	-2,70	-2,36	-2,42
593	22,0	19,5	13,5	14,5	14,5	-1,39	-1,53	-1,93	-1,85	-1,85
603	32,0	28,5	19,5	18,5	19,5	-0,95	-1,09	-1,53	-1,59	-1,53
613	38,5	34,0	26,0	24,5	23,5	-0,72	-0,88	-1,20	-1,27	-1,32
623	43,0	38,0	32,0	28,0	27,5	-0,58	-0,74	-0,95	-1,11	-1,13
633	44,5	43,5	35,5	31,5	29,5	-0,53	-0,56	-0,82	-0,97	-1,05
643	48,0	46,5	40,0	40,0	32,5	-0,42	-0,47	-0,67	-0,67	-0,93
653	54,5	49,5	42,0	42,5	33,5	-0,24	-0,38	-0,61	-0,59	-0,90

663	57,5	51,0	44,0	44,5	35,0	-0,16	-0,34	-0,55	-0,53	-0,84
673	58,0	53,0	44,5	46,0	36,5	-0,14	-0,28	-0,53	-0,48	-0,79
683	-	53,5	46,0	46,5	37,0	-	-0,27	-0,48	-0,47	-0,77
693	-	-	47,5	49,0	39,0	-	-	-0,44	-0,40	-0,70
703	-	-	50,0	-	41,5	-	-	-0,37	-	-0,62
Наполнитель – карбонат кальция (КК)										
T, К	$\Delta m, \%$					$\ln(\ln(100/100 - \Delta m))$				
	0	10	20	40	60	0	10	20	40	60
573	5,0	4,5	3,5	-	-	-2,97	-3,08	-3,33	-	-
583	13,5	11,0	9,0	3,0	2,0	-1,93	-2,15	-2,36	-3,49	-3,90
593	22,0	19,5	14,0	9,0	10,0	-1,39	-1,53	-1,89	-2,36	-2,25
603	32,0	29,0	21,5	20,5	15,0	-0,95	-1,07	-1,42	-1,47	-1,82
613	38,5	36,5	28,5	26,0	19,0	-0,72	-0,79	-1,09	-1,20	-1,56
623	43,0	42,0	34,0	30,5	23,5	-0,58	-0,61	-0,88	-1,01	-1,32
633	44,5	46,5	40,0	33,5	29,0	-0,53	-0,47	-0,67	-0,90	-1,07
643	48,0	48,5	42,0	36,0	31,0	-0,42	-0,41	-0,61	-0,81	-0,99
653	54,5	49,0	45,0	39,0	33,0	-0,24	-0,40	-0,51	-0,70	-0,92
663	57,5	53,0	45,5	41,0	35,0	-0,16	-0,28	-0,50	-0,64	-0,84
673	58,0	54,0	47,5	41,5	36,5	-0,14	-0,25	-0,44	-0,62	-0,79
683	-	-	50,5	42,0	38,5	-	-	-0,35	-0,61	-0,72
693	-	-	51,5	44,5	39,0	-	-	-0,32	-0,53	-0,70
Наполнитель – дихлоризоцианурат натрия (ДХЦК)										
T, К	$\Delta m, \%$					$\ln(\ln(100/100 - \Delta m))$				
	0	10	20	40	60	0	10	20	40	60
573	5,0	3,0	2,5	4,0	4,0	-2,97	-3,49	-3,68	-3,20	-3,20
583	13,5	8,5	6,0	8,5	9,0	-1,93	-2,42	-2,78	-2,42	-2,36
593	22,0	16,5	14,0	12,0	16,5	-1,39	-1,71	-1,89	-2,06	-1,71
603	32,0	25,5	21,0	18,5	22,5	-0,95	-1,22	-1,45	-1,59	-1,37
613	38,5	32,5	27,5	23,5	28,5	-0,72	-0,93	-1,13	-1,32	-1,09
623	43,0	40,5	33,5	31,5	35,5	-0,58	-0,66	-0,90	-0,97	-0,82
633	44,5	45,5	38,0	38,5	39,5	-0,53	-0,50	-0,74	-0,72	-0,69
643	48,0	48,5	42,0	41,5	42,5	-0,42	-0,41	-0,61	-0,62	-0,59
653	54,5	52,5	45,5	44,5	44,5	-0,24	-0,30	-0,50	-0,53	-0,53
663	57,5	54,0	48,5	45,5	46,0	-0,16	-0,25	-0,41	-0,50	-0,48
673	58,0	56,5	50,0	47,5	48,0	-0,14	-0,18	-0,37	-0,44	-0,42
683	-	58,0	51,5	48,0	50,0	-	-0,14	-0,32	-0,42	-0,37
693	-	60,5	52,5	49,0	50,5	-	-0,07	-0,30	-0,40	-0,35
703	-	61,0	54,0	51,5	52,0	-	-0,06	-0,25	-0,32	-0,31
713	-	-	56,0	52,0	53,5	-	-	-0,20	-0,31	-0,27

На рис.6 приведены графические зависимости скорости деструкции исследуемых композитов от обратной температуры.

Считали, что увеличение энергии активации свидетельствует об уменьшении константы скорости протекания реакции термической деструкции. Экспериментально доказано, что для термического разложения эпоксикомпозитов, наполненных частицами СП, при содержании  $q=20$  масс.ч., необходима наибольшая энергия активации из всех исследуемых материалов (табл.3), что свидетельствует об устойчивости физико-химических связей влиянию температуры.

В дальнейшем определяли энергию активации КМ, наполненных частицами КК, по формулам (1-3), приведенным выше.

Расчет энергии активации КМ позволяет констатировать, что для термического разложения эпоксикомпозитов, наполненных КК ( $q=60$  масс.ч.), необходима наибольшая энергия активации из всех исследуемых материалов (табл.3).

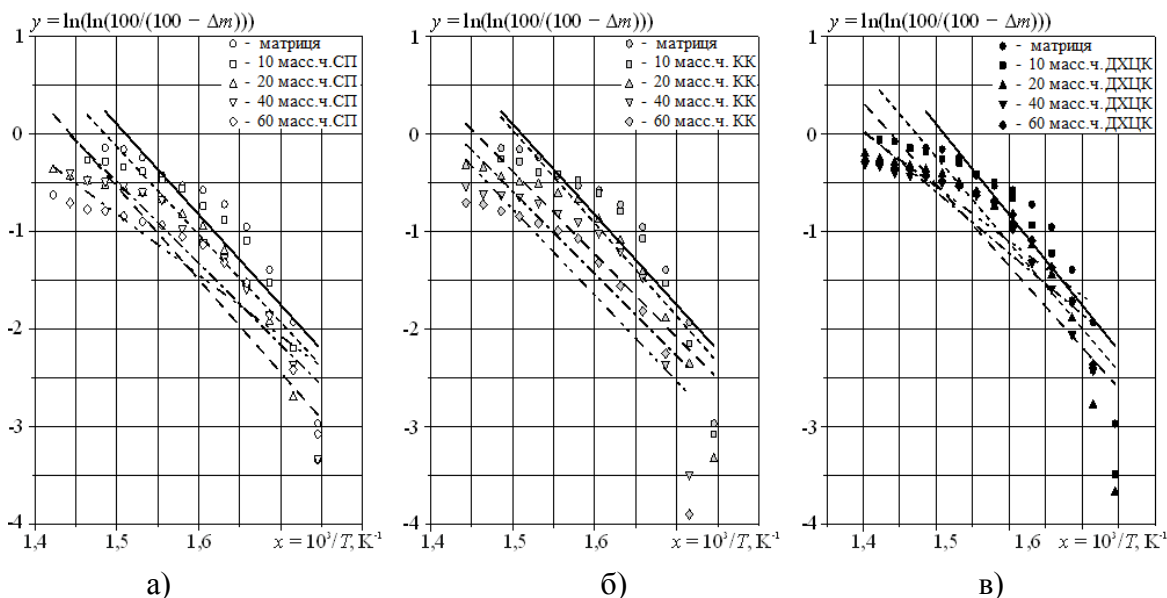


Рис.6. Графическая зависимость скорости деструкции КМ с частицами мелкозернистых наполнителей от обратной температуры: а) частицы СП; б) частицы КК; в) частицы ДХЦК.

На завершающем этапе определяли энергию активации КМ, наполненных частицами ДХРН, по формулам (1-3), приведенным выше.

Анализ результатов расчета позволяет констатировать, что среди всех исследуемых материалов с частицами ДХЦК максимальными показателями энергии активации отличается композит при содержании наполнителя в количестве  $q=10...20$  масс.ч. (табл.3). Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования композитов с частицами ДХЦК методами ДТА и ТГА. Это свидетельствует о том, что при термической деструкции наибольшей устойчивостью химических связей отличаются композиты именно с таким содержанием частиц.

Таким образом, на основе результатов исследования установлено, что энергия активации, необходимая для начала реакции термической деструкции наполненных мелкозернистыми частицами композитов, обусловлена устойчивостью химических связей влиянию температуры.

На основе проведенных исследований эпоксидных композитов с мелкозернистыми частицами различной физической природы можно утверждать, что материал с содержанием УК ( $q=60$  масс.ч.) характеризуется согласованной динамикой свойств и высокими показателями теплофизических характеристик в комплексе (теплостойкость по Мартенсу, термический коэффициент линейного расширения, температура стеклования, усадка, термостойкость, энергия активации).

## ВЫВОДЫ

По результатам испытаний теплофизических свойств эпоксикомпозитов с использованием современных методов исследования (ДТА, ТГА) можно констатировать следующее.

1. Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлена термостойкость композитных материалов, которая характеризует конечную температуру потерь массы. Доказано, что наибольшей термостойкостью характеризуются композиты с частицами карбоната кальция, конечная температура потерь массы которых наибольшая и составляет  $T_k = 739$  К, что на 61,4 К больше чем  $T_k$  матрицы.

2. Дополнительно установлено, что композиты с частицами карбоната кальция характеризуются наименьшей относительной потерей массы –  $\varepsilon_m = 42,0\%$ , что свидетельствует о повышенной степени сшивания композита. То есть, полученные результаты дают возможность утверждать, что частицы углеродного кальция при оптимальном содержании  $q = 60$  масс.ч. ингибируют термическую деструкцию, и являются антипиренами, что позволяет дополнительно улучшать показатели ударной вязкости, уменьшить хрупкость композита, повысить показатели прочности на изгиб и жесткость.

3. Установлены концентрации рассматриваемых наполнителей, при которых наблюдается термическое разложение эпоксикомпозитов и имеет место наибольшая энергия активации. Для композиционных материалов, наполненных частицами соевитового порошка, концентрация составляет  $q = 20$  масс.ч., для карбоната кальция –  $q = 60$  масс.ч. и для дихлоризоцианурата кальция –  $q = 10 \dots 20$  масс.ч.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. *The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers* // Journal of Adhesion. – 2010. – Vol.86. – Pp.726-741.
2. Prabhu T.N., Demappa T., Harish V. *Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites* // OSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC). – 2012. – Vol.2. – Iss.1. – Pp.39-44.
3. Низина Т.А. Кисляков П.А., Кузнецов Н.М. *Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами* // Строительство, архитектура, дизайн, 2009. – Вып.1(5). – С.23-32.
4. Букетов А.В., Браило Н.В., Сапронов О.О., Яцюк В.Н. *Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы* // Механика композиционных материалов и конструкций – 2014. – №4. – С.164-172.
5. Jung-il K., Kang P.H., Nho Y.C. *Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature* // J. Appl. PolySci., 2004. – Vol.92. – Iss.1. – Pp.394-401.
6. Buketov A.V., Saproнов O.O., Brailon M.V. *Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-*

- component bidisperse filler // Strength of Materials. – 2014. – Vol.46. – No.5. – Pp.717-721.*
7. Buketov A.V., Sapronov O.O., Aleksenko V.L. *Epoxy nanocomposites: monograph.* – Kherson: KSMA, 2015. – 184 p.
  8. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. *Оценки усиления при наполнении эпоксидных связующих наноразмерными частицами различной природы. Компьютерные прогнозы // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №1. – С.32-57.*
  9. Яновский Ю.Г., Никитина Е.А., Никитин С.М., Карнет Ю.Н. *Квантово-механическое моделирование взаимодействий в межфазных слоях наномодифицированных клеевых композиций // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №4. – С.675-685.*
  10. Broido A. *A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // J. Polym. Sci, Part A-2. – 1969. – Vol.7. – Iss.10. – Pp.1761-1773.*

## REFERENCES

1. Brooker R.D., Kinloch A.J., Taylor A.C. *The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers.* Journal of Adhesion, 2010, Vol.86, Pp.726-741.
2. Prabhu T.N., Demappa T., Harish V. *Thermal degradation of HDPE short fibers reinforced epoxy composites.* OSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC), 2012, Vol.2, Iss.1, Pp.39-44.
3. Nizina T.A., Kislyakov P.A., Kuznetsov N.M. *Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами [Experimental study of elastic-strength properties of epoxy composites modified nanoparticles].* Stroitelstvo, arkhitektura, dizain, 2009, Iss.1(5), Pp.23-32.
4. Buketov A.V., Brailo N.V., Sapronov O.O., Yatsyuk V.N. *Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы [Investigation of the effect of 2-methyl-2-thiocyanato-3-(4-thiocyanatophenyl) propioamide on the structure and properties of the epoxy matrix].* Механика композиционных материалов и конструкций, 2014, No.4, Pp.164-172.
5. Jung-il K., Kang P.H., Nho Y.C. *Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature.* J. Appl. PolySci., 2004, Vol.92, Iss.1, Pp.394-401.
6. Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V. *Investigation of the physico-mechanical and thermophysical properties of epoxy composites with a two-component bidisperse filler.* Strength of Materials, 2014, Vol.46, No.5, Pp.717-721.
7. Buketov A.V., Sapronov O.O., Aleksenko V.L. *Epoxy nanocomposites: monograph.* – Kherson: KSMA, 2015. – 184 p.
8. Yanovskiy Yu.G., Nikitina E.A., Nikitin S.M., Karnet Yu.N. *Otsenki usileniya pri napolnenii epoksidnykh svyazuyushchikh nanorazmernymi chastitsami razlichnoi prirody. Komp'yuternye prognozy [Estimates gain when filled epoxy binder nanoparticles of different nature. Computer forecasts].* Механика композиционных материалов и конструкций, 2014, Vol.20, No.1, Pp.32-57.
9. Yanovskiy Yu.G., Nikitina E.A., Nikitin S.M., Karnet Yu.N. *Kvantovo-mekhanicheskoe modelirovanie vzaimodeistvii v mezhfaznykh sloiakh*



*nanomodifitsirovannykh kleevykh kompozitsii [Quantum-mechanical modeling of interactions in the interphase layers of nano-modified adhesive compositions]. Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktсии, 2014, Vol.20, No.4, Pp.675-685.*

10. Broido A. *A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data.* J. Polym. Sci, Part A-2, 1969, Vol.7, Iss.10, Pp.1761-1773.

*Поступила в редакцию 29 мая 2016 года.*

---

Сведения об авторах:

Букетов Андрей Викторович – д.т.н., проф., зав.каф. Эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [buketov@tstu.edu.ua](mailto:buketov@tstu.edu.ua)

Сапронов Александр Александрович – к.т.н., ст. преподаватель каф. Эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [sapronov.a2012@yandex.ru](mailto:sapronov.a2012@yandex.ru)

Акимов Александр Викторович – ст. преподаватель каф. Эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [akimoffsasha@hotmail.com](mailto:akimoffsasha@hotmail.com)

Браило Николай Владимирович – к.т.н., старший преподаватель каф. Эксплуатации судовых энергетических установок и общинженерной подготовки, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [mv-brailo@yandex.ua](mailto:mv-brailo@yandex.ua)

Зинченко Дмитрий Александрович – асп. каф. Технической механики, инженерной и компьютерной графики, Херсонская государственная морская академия, г. Херсон, Украина; e-mail: [denim102@bk.ru](mailto:denim102@bk.ru)