

2. Atcheson B., Ihrke I., Heidrich W., Tevs A., Bradley D., Magnor M., Seidel H.-P.: Time-resolved 3d capture of non-stationary gas flows// ACM Transactions on Graphics –2008– V.27– Issue 5 – Article number 132

ТЕРМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Мельникова Т.В., Назаренко О.Б., Висак П.М.
Томский политехнический университет

Эпоксидные смолы относятся к группе термореактивных полимеров и обладают высокой адгезионной способностью, химической стойкостью, водостойкостью, хорошими механическими и электрическими свойствами, благодаря чему они находят широкое применение в промышленности, в том числе в качестве клеев и покрытий. Недостатком эпоксидных полимеров является повышенная горючесть. Для снижения горючести в полимеры вводят замедлители горения органической и неорганической природы [1]. Мелкодисперсные металлические порошки (алюминия, меди, железа, вольфрама) применяют в качестве наполнителей эпоксидного клея для повышения его теплопроводности и обеспечения отвода тепла в случае склеивания конструктивных элементов нагревательной аппаратуры [2, 3].

Целью данной работы являлось исследование влияния нанопорошка алюминия на термическую стабильность и механическую прочность эпоксидных композитов.

Материалы и методы исследований. Для получения эпоксидных композитов использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20, отверждение проводили с помощью полиэтиленполиамина, а в качестве наполнителя – нанодисперсный порошок алюминия (НП Al) и высокодисперсный порошок борной кислоты. Концентрация НП Al составляла 5 мас. %, борной (ортоборной) кислоты (H_3BO_3) – 10 мас. %. НП Al был получен методом электрического взрыва проводников в атмосфере водорода [4]. Состав полученных образцов представлен в табл. 1. Полученные образцы эпоксидных композитов, а также исходные вещества исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu XRD-7000), сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-7500FA, TM-3000), ИК-спектроскопии (Nicolet 5700), термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (SDT Q600). Тестирование физико-механических свойств полученных композитов проводили с помощью универсальной испытательной машины GOTECH AI-7000M.

Таблица 1. Состав эпоксидных композитов

№	Образец	ЭД-20, мас. %	Al NP, мас. %	H_3BO_3 , мас. %
1	Э0	100	0	0
2	ЭА	100	5	0
3	ЭАБ	100	5	10
4	ЭБ	100	0	10

Результаты и обсуждение. Согласно данным РФА в НП Al присутствует только фаза металлического алюминия, рентгенофаморфные фазы оксидов при помощи РФА не определяются. В процессе пассивирования воздухом непосредственно после получения на поверхности частиц НП Al формируется аморфная оксидно-гидроксидная защитная оболочка, которая предохраняет наночастицы алюминия от дальнейшего окисления при хранении. Методом ИК-спектроскопии выявлено наличие оксидно-гидроксидных функциональных групп на поверхности частиц НП Al [4].

Микрофотографии порошков, используемых в качестве наполнителей эпоксидной смолы, представлены на рис. 1. Частицы НП Al (рис. 1, а) имеют сферическую форму с гладкой поверхностью и размер $\sim 130\text{--}150$ нм и $0,5\text{--}10$ мкм. Частицы порошка борной кислоты имеют размер менее 40 мкм и представляют собой чешуйчатые кристаллы, состоящие из плоских слоев толщиной приблизительно 100 нм (рис. 1, б).

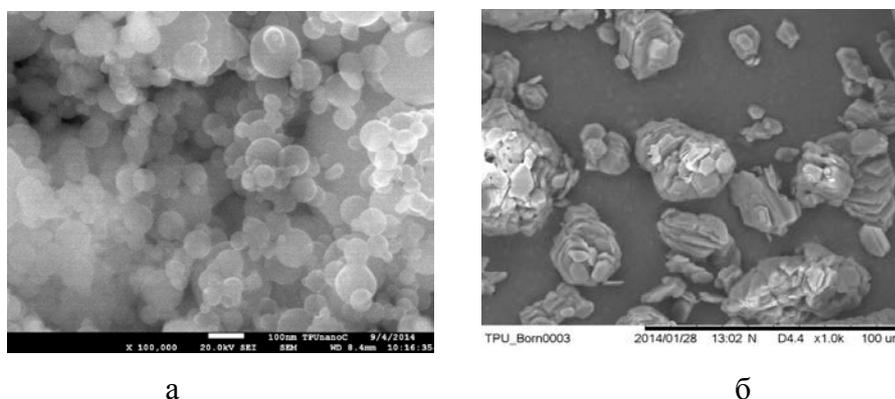


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошка алюминия (а) и борной кислоты (б)

Термическая стабильность полученных образцов исследована в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха в диапазоне температур $20\text{--}1000$ °С. Результаты термического анализа представлены на рис. 2 и в табл. 2.

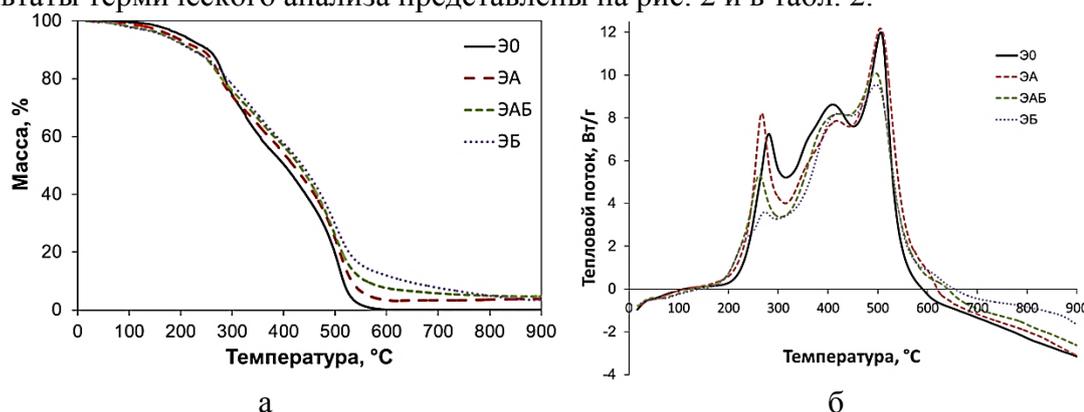


Рис. 2. Результаты термического анализа: а) ТГ зависимость; б) ДСК зависимость

Термическая деструкция исследованных образцов происходит в три стадии. На первых двух стадиях происходит формирование карбонизованного остатка, на третьей стадии происходит его окисление [5, 6]. Температура начала деструкции, за которую приняли температуру, при которой происходит 5%-ная потеря массы образцов ($T_{5\%}$), для всех наполненных образцов ниже, чем у исходного эпоксидного полимера (табл. 2). Из анализа зависимости изменения массы образцов от температуры (рис. 2, а) видно, что введение наполнителей в эпоксидную смолу приводит к увеличению потери массы при нагревании образцов до 280 °С в результате выделения и испарения воды и сорбированных газов. Ортоборная кислота H_3BO_3 разлагается последовательно с образованием метаборной кислоты HBO_3 и оксида бора B_2O_3 . При нагревании нанодисперсных металлов происходит десорбция паров воды и газов, адсорбированных на поверхности частиц ($\sim 2,5\text{--}3$ мас. %) [4]. Испарение воды снижает температуру образцов, что приводит к замедлению процесса деструкции и увеличению их термической стабильности при температуре выше 280 °С.

Таблица 2. Результаты термического анализа

№	Образец	$T_{5\%}$, °С	$T_{50\%}$, °С	$T_{\text{max}1}$, °С	$T_{\text{max}2}$, °С	$T_{\text{max}3}$, °С	$M_{\text{ост}}$, мас. %

1	Э0	204	402	281	410	506	0,2
2	ЭА	181	419	267	417	504	3,4
3	ЭАБ	170	429	262	420	495	7,6
4	ЭБ	167	436	271	416	495	11,9

Температура, при которой потеря массы составляет 50 % ($T_{50\%}$), для наполненного НП А1 образца на 18 °С выше, чем для исходного эпоксидного полимера. Остаточная масса при 600 °С ($M_{ост}$) составляет 3,4 %, в то время как ненаполненный образец разлагается практически полностью. Влияние высокодисперсных порошков борной кислоты на термическую стойкость эпоксидных композитов изучено ранее [7]. Совместное использование НП А1 и борной кислоты приводит к улучшению показателей: температура 50 %-ной потери массы на 28 °С выше, чем у ненаполненного образца, а остаточная масса составила 7,6 %.

Зависимости ДСК всех исследованных образцов характеризуются наличием трех максимумов тепловыделения, значения температур которых представлены в табл. 2. Введение наполнителей приводит к уменьшению температуры максимумов первого и третьего экзотермических эффектов (T_{max1} и T_{max3} , соответственно) по сравнению с исходным эпоксидным полимером, хотя для наполненного НП А1 образца изменение T_{max3} практически не заметно. Температура максимума второго экзотермического эффекта (T_{max2}) для всех наполненных образцов выше, чем у исходного эпоксидного полимера.

Физико-механические испытания на изгиб проводились по стандарту ISO 178:2010 трехточечным методом. Результаты, полученные после проведения физико-механических испытаний, представлены в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что наполненные образцы имеют более высокие механические показатели, чем исходный эпоксидный полимер.

Таблица 3. Физико-механические показатели образцов

Образец \ Показатель	Э0	ЭА	ЭАБ	ЭБ
Модуль упругости при изгибе, МПа	570	1248	1380	902
Максимальная нагрузка, кгс	8,9	11,9	11,1	8,7
Предел прочности при изгибе, МПа	36	51	37	290

Для всех наполненных образцов наблюдается увеличение модуля упругости при изгибе по сравнению с исходным эпоксидным полимером. Модуль упругости наполненного НП А1 образца в 2,2 раза выше, а в случае комбинации НП А1 и борной кислоты – в 2,4 раза выше, чем у ненаполненного образца.

Заключение. В данной работе изучены термические характеристики при нагреве эпоксидных композитов, наполненных нанодисперсным алюминием и борной кислотой, с помощью метода термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также определена их прочность на изгиб. Введение в эпоксидную матрицу всех наполнителей приводит к улучшению механических и термических характеристик. Наилучшие термические характеристики получены для эпоксидного композита, наполненного борной кислотой. Сочетание таких наполнителей как нанодисперсный алюминий и борная кислота приводит к выгодному улучшению как термических, так и механических характеристик. Введение в полимер нанодисперсных частиц алюминия обеспечивает формирование мелкокристаллической и менее дефектной структуры полимера, приводит к снижению кинетической подвижности макромолекул, что наряду с такими факторами как наличие поверхностных оксидно-гидроксидных

соединений и высокое значение теплопроводности алюминия приводит к установленным в работе эффектам. Полученные результаты могут быть использованы при разработке полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы с улучшенными термическими и механическими свойствами.

Работа выполнена с использованием оборудования Сетевого центра коллективного пользования ТПУ за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ ВИУ-ИНК-66-2014.

Список использованных источников

1. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов – М.: Химия–1980 – 274 с.
2. Абелиов Я.Л. Наполнители для теплопроводящих клеев // Клеи. Герметики. Технологии – 2005 – № 8 – С. 26–27
3. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: ПИК «Дом печати»– 2004 – 446 с.
4. Амелькович Ю.А., Назаренко О.Б., Сечин А.И. Контроль термической устойчивости нанодисперсных металлов // Контроль. Диагностика – 2013 – № 13 – С. 192–195
5. Kandola V.K., Biswas B., Price D., Horrocks A.R. Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin // Polymer Degradation and Stability – 2010 – V. 95 – P. 144–152
6. Rallini M., Natali M., Monti M., Kenny J.M., Torre L. Effect of alumina nanoparticles on the thermal properties of carbon fibre-reinforced composites // Fire and Materials – 2014 – V. 38 – P. 339–355
7. Амелькович Ю.А., Назаренко О.Б., Мельникова Т.В. Оценка влияния наполнителя на термическую стабильность эпоксидных композитов // Контроль. Диагностика – 2014 – № 13 – С. 46–50

АКУСТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ПАРАМЕТРОВ КОАКСИАЛЬНЫХ ОТВЕРСТИЙ ПО МОДУЛИРОВАННОМУ ОПТИЧЕСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ

*Абросимов И.Н., Лебедев М.Б., Николаев П.Н., Точинский Е.Г., Усачев Е.Ю.
МГТУ «МИРЭА»*

Данная работа посвящена попытке создания методики контроля параметров коаксиальных отверстий, основанной на измерении резонансных частот колебательных систем. Указанные методы широко применяются в качестве метрологических стандартов частоты, фазы, времени, а также для регистрации других физических величин. Указанный подход успешно использовался в технологических процессах вибрационной доводки коаксиальных отверстий, динамического центрированием вала, в приводах вращения и поступательного перемещения и уменьшения трибологических шумов при движении [1, 2, 3]. Уменьшение указанных шумов происходит в результате перехода от непрерывного контактирования цилиндрических поверхностей к циклическому только в фазе вибрационного сжатия в интервале времени, много меньшего периода колебаний.

Изделия с коаксиальной геометрией используются при решении различных технических задач. Они применяются в качестве резонаторов и фильтров для оптических, радиотехнических и акустических колебаний и для формирования аэродинамических и гидродинамических потоков. Более серьезные требования предъявляются к кинематическим устройствам с коаксиальной геометрией, в которых с цилиндрической поверхностью взаимодействуют не вышеуказанные волновые поля и кинетические потоки, а происходит контактное взаимодействие кинематической пары вал-отверстие. К