

УДК 541.124

УДАРОПРОЧНОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОРГАНОБЕНТОНИТА

© 2025 г. Ю. М. Евтушенко¹, С. Х. Тоиров^{1,*}, А. И. Александров¹, В. Г. Шевченко¹

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 14.11.2024 г.

Поступило 16.12.2024 г.

После доработки 25.02.2025 г.

Принято к публикации 04.03.2025 г.

Впервые установлен максимальный синергетический эффект снижения горючести эпоксидной смолы по кислородному индексу с использованием нестехиометрической смеси меламина и гидрофосфата аммония. Синергетика смеси обусловлена образованием термостойких керамоподобных структур в результате термодеструкции компонентов. В настоящей работе впервые установлен эффект увеличения стойкости до $(80 \pm 10)\%$ к импульсным нагрузкам с последующим быстрым разрушением (реологический взрыв) для полимерного композита на основе отвержденной эпоксидной смолы с 20%-м содержанием фосфор-азотсодержащих антипиренов (P,N-антипиренов) за счет введения 0.5–1.5% наночастиц органобентонита. Впервые зафиксировано, что импульсы электрического тока, возникающие при сверхбыстром разрушении композита без наночастиц органобентонита, отличаются по частотным характеристикам от композита с введенными наночастицами органобентонита. Для композита без наночастиц органобентонита фиксируется одна полоса радиочастотного излучения с максимумом при 2.4 МГц, а для композита с введенными наночастицами органобентонита — полосы радиочастотного излучения с максимумами при 2.4, 20.9 и 25.3 МГц. Предложен вероятный механизм наблюдаемого эффекта.

Ключевые слова: композит, полимер, механическая, активация, частота, ток

DOI: 10.31857/S2686953525010077, **EDN:** AVXQWD

Снижение горючести эпоксидных смол — одно из важнейших направлений исследований в области трудногорючих полимерных композиционных материалов [1–3]. Для этой цели используются антипирены различной природы, в том числе в составе отвердителей эпоксидных смол, а также различные наполнители [4, 5]. Но использование реакционноспособных антипиренов, как правило, приводит к ухудшению физико-механических и электрофизических свойств композитов. Поэтому преимущественно используют дисперсии нереакционноспособных антипиренов в эпоксидной смоле. Особое внимание исследователей привлекают нереакционноспособные фосфор-азотсодержащие антипирены (P,N-антипирены), которые могут проявлять синергетический эффект снижения горючести соответствующих композиционных материалов [6, 7].

Нами получены и изучены нестехиометрические P,N-антипирены на основе механических смесей меламина (МЕЛ) и диаммоний гидрофосфата (ДАГФ). В качестве критерия синергетического эффекта использовано определение кислородного индекса (КИ) эпоксидно-диановой смолы (176–188 г/экв.), содержащей 20 мас. % антипирена с различным соотношением МЕЛ и ДАГФ, в качестве отвердителя использовали триэтилентетрамин (рис. 1). Композиции отверждали при температуре окружающей среды при содержании 10 мас. % триэтилентетрамина по отношению к эпоксидной смоле и кондиционировали в течение 72 ч.

Оптимальное массовое соотношение компонентов антипирена МЕЛ : ДАГФ = 2 : 3 дает максимальный синергетический эффект соответствующего композита по КИ. Категория стойкости к горению ПВ-0 (ГОСТ 28779) достигается при содержании антипирена 15–18 мас. %.

Однако использование реакционноспособных антипиренов в той или иной степени также приводит к ухудшению физико-механических

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия

*E-mail: sh.toirov@ispm.ru

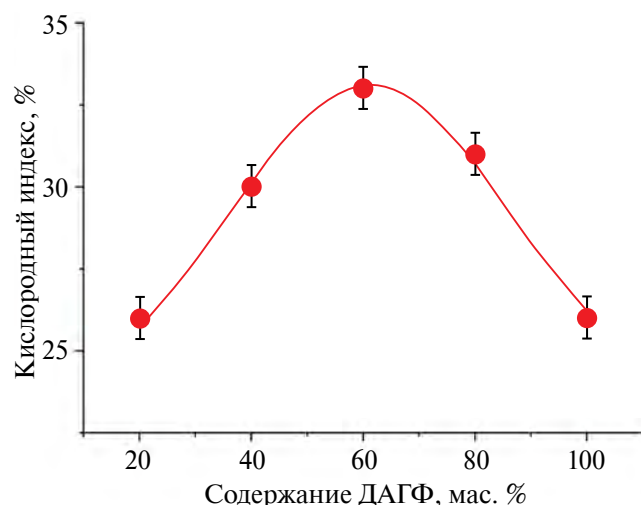


Рис. 1. Зависимость кислородного индекса композитов от содержания ДАГФ в антипирене (разброс данных не превышает 5%).

свойств композитов, по сравнению с ненаполненными системами [8, 9]. Особенно это проявляется в композициях “холодного” отверждения, когда дополнительная термостабилизация невозможна.

Известно, что введение наночастиц, в частности органобентонита, в ряде случаев позволяет существенно повысить физико-механические свойства полимерных композиционных материалов [3].

Целью настоящей работы является исследование изменения стойкости отвержденных эпоксидных смол с содержанием P,N-антипирена 20 мас. % (соотношение P,N-прекурсоров МЕЛ : ДАГФ = 2 : 3) и 0.5–1.5% наночастиц органобентонита (BYK Cloisite® 20A Nanoclay) к импульсным нагрузкам.

Для оценки устойчивости труднотгорючих композиционных материалов на основе эпоксидной смолы к динамическим нагрузкам использован метод реологического взрыва. Для исследования использовали специальную ячейку высокого давления, которая помещалась в машину сжатия ИС–500. Установка представляет собой ячейку, изолированную от прессового оборудования и состоящую из наковален Бриджмена; стальной обоймы и пуансонов, изолированных от обоймы, между которыми находится исследуемый образец, и изоляции, в которую вмонтирован планарный пьезодатчик для измерения давления на образец. Пуансоны через сопротивление нагрузки $R = 50$ Ом соединены с двухканальным цифровым осциллографом Tektronix MSO 200,

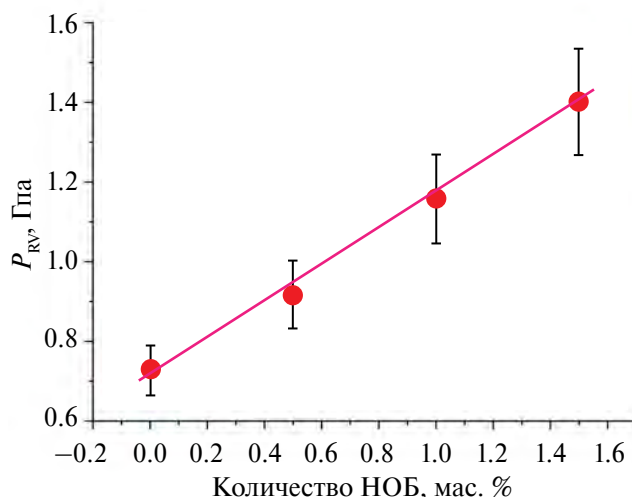


Рис. 2. Зависимость давления реологического взрыва P_{RV} от количества введенного органобентонита (каждой точке соответствует пять идентичных экспериментов, разброс данных не превышает 10%).

также к осциллографу подключен пьезодатчик. Ячейка позволяет регистрировать импульс тока $J(t) = RU(t)$, генерируемый электрической составляющей $E(t)$ электромагнитного излучения, возникающего в образце. Соответственно, на осциллографе регистрируются импульсы напряжения $U(t)$.

Суть эксперимента заключается в действии на образец одноосной нагрузки (скорость сдвигания 1.0 ГПа s^{-1}), которая приводит к реологическому взрыву (сверхбыстрому разрушению) при давлении P_{RV} [10, 11]. Анализ зависимости значения P_{RV} от количества введенной добавки нанокompозита — наночастиц органобентонита — (НОБ) показал, что введение до 1.5 мас. % НОБ приводит к увеличению P_{RV} на $(80 \pm 10)\%$, по сравнению с исходным композитом без добавки НОБ (рис. 2). Установка также позволяет регистрировать изменение напряжения $U(t)$, генерируемое протекающим по образцу током $J(t)$, в зависимости от физико-химических превращений, возникающих в образце при реологическом взрыве. Соответственно, на осциллографе фиксируется напряжение $U(t) = RJ(t)$ (сопротивление $R = 50$ Ом).

Характерные сигналы $U(t)$ в результате воздействия одноосной нагрузки от исходного композита и композита, содержащего 1.5 мас. % НОБ, регистрировали с помощью цифрового осциллографа. Для этих сигналов проведено преобразование Фурье, и получены частотные спектры, представляющие собой отдельные огибающие полосы (рис. 3). Видно, что сигнал от реологиче-

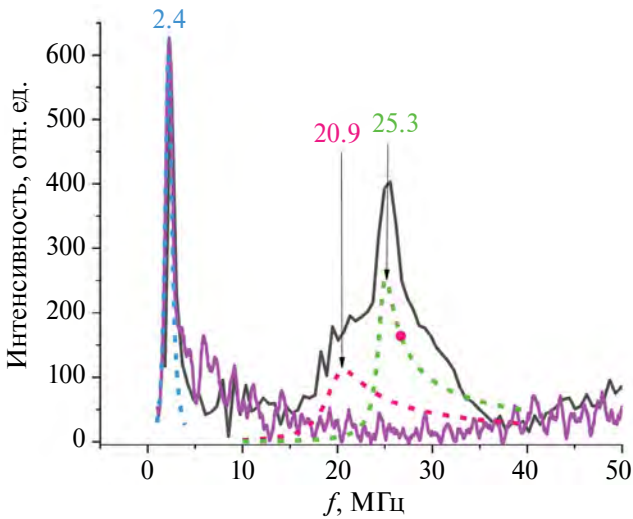


Рис. 3. Фурье-образы импульсов тока (огibaющие кривые) и их спектральный состав, полученный на основе формулы Гаврилика–Негами для полимерного композита (2.4 МГц) и для композита НОБ (2.4, 20.9, 25.3 МГц). Зеленая и красная штриховые линии – аппроксимация по формуле Гаврилика–Негами.

ского взрыва исходного композита отличается по структуре от импульса для композита с 1.5 мас. % НОБ. Фурье-анализ полученных электрических сигналов показал, что для композита без НОБ фиксируется только низкочастотная полоса от радиочастотного излучения при 2.4 МГц, а в образцах, содержащих НОБ, фиксируется дополнительный сигнал, состоящий из двух высокочастотных полос с максимумами при 20.9 и 25.3 МГц (указаны стрелками на рис. 3).

Данная схема измерений аналогична методу диэлектрической спектроскопии в режиме *time domain* [12], когда на образец подается ступенчатое напряжение, а далее сигнал подвергается преобразованию Фурье и результирующая частотная зависимость представляет собой спектр диэлектрических потерь $\epsilon''(\omega)$. В данном случае в роли ступенчатого напряжения (внешнее возмущение) выступает внешний механический импульс от реологического взрыва. Полагая, что частотные спектры (рис. 3) пропорциональны $\epsilon'(\omega)$, их можно анализировать, используя обобщенную диэлектрическую функцию Гаврилика–Негами [13]. Поскольку формализм описания спектров в рамках метода Гаврилика–Негами по формуле

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon}{\left[1 + \left(\frac{if}{f_0}\right)^a\right]^b}$$

(1)

справедлив для одиночной линии спектра независимо от того, принадлежит эта линия процессу излучения или поглощения, то отдельные полосы радиочастотного излучения были аппроксимированы по формуле (1). Результаты аппроксимации также приведены на рис. 3 в виде отдельных линий (даны пунктиром). Полученные при этом коэффициенты $\lg f_0$, $\Delta\epsilon$, a , b для полос соответствующих частот приведены в табл. 1 (f_0 – частота в максимуме полосы излучения, $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, где ϵ_s и ϵ_∞ – статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость соответственно, a и b – параметры симметричного и асимметричного уширения формы спектра). Также определены характерные значения времен релаксации максимумов полос излучения $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$.

Значения коэффициентов $\lg f_0$, $\Delta\epsilon$, a , b для функции Гаврилика–Негами позволяют построить кривые функций распределения времен диэлектрической релаксации $g(\tau)$ для соответствующих полос по формуле

$$g(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_0)^{ab} \sin(b\theta)}{\left[(\tau/\tau_0)^{2a} + 2(\tau/\tau_0)^a \cos(a\pi) + 1 \right]^{b/2}}, \quad (2)$$

где $\theta = \arctan \left| \frac{\sin(b\pi)}{(\tau/\tau_0)^a + \cos(a\pi)} \right|,$

частоты которых даны в табл. 1 и соответствуют полосам на рис. 4 (характерные значения времени релаксации в максимумах полос излучения $\tau_0 = 1/(2\pi f_0)$).

Установлено, что с введением НОБ положение максимума функции распределения низкочастотной полосы практически не изменяется, а каждая из высокочастотных полос спектра смещается более чем на порядок (рис. 4), что указывает на стабилизирующий эффект наночастиц.

Таблица 1. Данные соответствующих полос с максимумами при 2.4, 20.9 и 25.3 МГц

Частота излучения, МГц	$\lg f_0$	$\Delta\epsilon$	a	b	τ , нс
Исходный композит					
2.4	6.34	195.35	1.76	1.11	72.7
Композит + 1.5 мас. % НОБ					
2.4	6.34	195.36	1.76	1.11	72.7
20.9	7.29	49.42	1.88	0.57	8.16
25.3	7.39	62.53	1.96	0.55	6.48

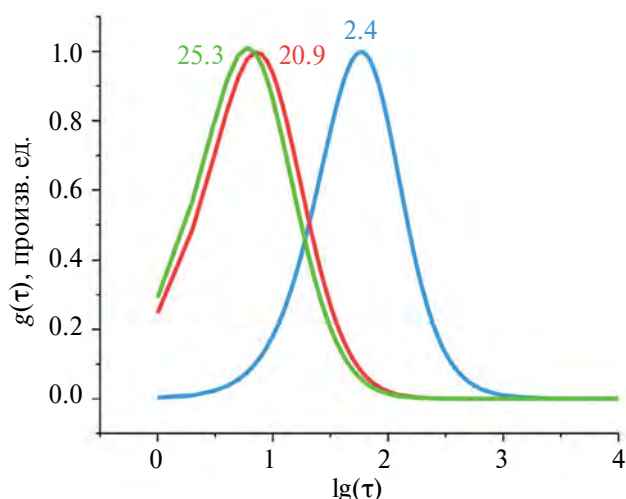


Рис. 4. Распределение времен диэлектрической релаксации $g(\tau)$ от $\lg(\tau)$ для функций Гаврилика–Негами, соответствующих пикам при 2.4, 20.9, 25.3 МГц (см. штриховые линии на рис. 3).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать заключение о том, что повышение стойкости композита к импульсным нагрузкам при введении НОБ связано с возникновением высокочастотных релаксационных процессов. Вероятно, до определенного предела нагрузки (до P_{RV}) введение НОБ реализует процессы, останавливающие рост трещин, а при достижении этого предела рост трещин растормаживается и трещины с НОБ в вершине реализуют сброс энергии в виде дополнительного высокочастотного радиоизлучения. Это предположение хорошо согласуется с работами [14, 15], в которых показано, что электромагнитные излучения от разрушаемых полимерных материалов обусловлены распространением микротрещин, возникающих из-за увеличения пластической деформации, и микротрещины создают заряды на стенках трещин, которые образуют диполи и их колебания, и перемещения испускают электромагнитное излучение.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код темы FFSM 2024-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhi M., Yang X., Fan R., Yue S., Zheng L., Liu Q., He Y. // Polym. Degrad. Stab. 2022. V. 201. 109976. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109976>

2. Kamalipour J., Beheshty M.H., Zohuriaan-Mehr M.J. // Iran J. Polym. Sci. 2021. V. 34. P. 3–27. <https://doi.org/10.22063/jipst.2021.1790>
3. Zaghioul M.M.Y., Zaghioul M.M.Y., Fuseini M. // Polym. Adv. Technol. 2023. V. 34. № 11. P. 3438–3472. <https://doi.org/10.1002/pat.6144>
4. Ткачук А.И., Терехов И.В., Афанасьева Е.А. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. № 3 (87). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-3-41-48>
5. Ткачук А.И., Афанасьева Е.А. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. № 4–5 (88). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-45-13-21>
6. Bifulco A., Vargneci C.-D., Rosu L., Mustata F., Rosu D., Gaan S. // Polym. Degrad. Stab. 2022. V. 200. 109962. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109962>
7. Барботько С.Л., Вольный О.С., Боченков М.М., Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Тужиков О.О., Буравов Б.А., Аль-Хамзави А., Тужиков О.И., Соснин Е.А., Палецкий А.А., Чернов А.А., Сагитов А.Р., Куликов И.В., Карпов Е.В., Трубочев С.А. // Химическая физика и мезоскопия. 2024. Т. 26. № 1. С. 69–84. <https://doi.org/10.62669/17270227.2024.1.7>
8. Evtushenko Yu.M., Goncharuk G.P., Grigoriev Yu.A., Kuchkina I.O., Shevchenko V.G. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021. V. 11. № 5. P. 65–75. <http://dx.doi.org/10.30791/1028-978X-2021-5-65-75>
9. Evtushenko Yu.M., Grigoriev Yu.A., Rudakova T.A., Ozerin A.N. // J. Coat. Techn. Res. 2019. V. 16. № 5. P. 1389–1398. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00221-6>
10. Александров А.И., Александров И.А., Прокофьев А.И. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 9–10. С. 630–633. <https://doi.org/10.7868/S0370274X13090105>
11. Александров А.И., Шевченко В.Г., Александров И.А. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 7. С. 43–47. <https://doi.org/10.21883/PJTf.2020.07.49220.18119>
12. Broadband dielectric spectroscopy. Kremer F., Schonhals A. (Eds.). New York: Springer International Publishing, 2003. 739 p.
13. Havriliak S., Negami S.A. // Polymer. 1967. V. 8. P. 161–216. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3)
14. Gade S., Weiss U., Peter M., Sause M. // J. Nondestr. Eval. 2014. V. 33. № 4. P. 711–723. <https://doi.org/10.1007/s10921-014-0265-5>
15. Dickinson J., Jensen L., Jahan-Latibari A. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. № 5. P. 1510–1516. <https://doi.org/10.1007/BF00563046>

IMPACT RESISTANCE OF EPOXY COMPOSITES OF REDUCED FLAMMABILITY WITH ORGANO Bentonite Nanoparticles

Yu. M. Yevtushenko^a, S. Kh. Toirov^{a, #}, A. I. Aleksandrov^a, V. G. Shevchenko^a

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin 14.11.2024.

^a*N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of the Russian Academy of Sciences,
117393 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: sh.toirov@ispm.ru*

For the first time, the maximum synergistic effect of reducing the flammability of epoxy resin according to the oxygen index was established using a non-stoichiometric mixture of melamine and ammonium hydrophosphate. The synergetics of the mixture is due to the formation of heat-resistant ceramic-like structures as a result of thermal degradation of the components. In the present work, the effect of increasing the resistance up to $(80 \pm 10)\%$ to impulse loads followed by rapid failure (mechanical or rheological explosion) was established for the first time for a polymer composite based on cured epoxy resin with 20% content of phosphorus-nitrogen-containing flame retardants (P,N-antipyrenes) due to the introduction of 0.5–1.5% organobentonite nanoparticles. It is also recorded that the electric current pulses arising from the ultrafast destruction of the “matrix” composite differ in frequency characteristics from the composite with the introduced nanoparticles of organobentonite. For a polymeric composite, one band of radio frequency radiation with a maximum at 2.4 MHz is fixed, and for a composite with introduced organobentonite nanoparticles, bands of radio frequency radiation with maxima at 2.4, 20.9 and 25.3 MHz. A probable mechanism of the observed effect is proposed.

Keywords: composite, polymer, mechanical, activation, frequency, current