УДК 678.019.31; 620.178.74; 691.175.2
DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-43-48

*М. Х. Дхайбе¹, М. Ф. Табше¹, М. А. Хатиб¹, М. Максуд¹,
Н. В. Сидоренко², Б. А. Бураков², Е. С. Бочкарев², О. О. Тужииков²*

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

¹ Ливанский университет естественных наук (Триполи, Ливан)

² Волгоградский государственный технический университет Волгоград, Россия

E-mail: w_tovn@mail.ru

В работе исследованы процесс отверждения, физико-механические свойства и скорость линейного распространения пламени олигомер-полимерных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с растворенным в ней ПВХ наполненными вольфраматами калия и кальция отвержденных полиамином. Показано, что применение вольфрамов металлов позволяет увеличить некоторые физико-механические свойства и снизить скорость линейного распространения пламени.

Ключевые слова: вольфраматы, наполнители, эпоксидная смола, поливинилхлорид, скорость линейного распространения пламени.

Полиэфирные смолы дают возможность получения широкого спектра деталей, обладающих высокими триботехническими свойствами, хорошим соотношением прочности к весу, что делает их ценными материалами для ряда конструкторских решений. Однако одной из важных проблем изделий на основе эпоксидных смол является их высокая горючесть и хрупкость. Устранение указанных недостатков возможно рядом рецептурных приемов, либо разработкой олигомер-полимерных композиций [1–3]. Ранее авторами были исследованы олигомер-полимерные композиции на основе эпоксидной смолы, содержащей растворенный в ней поливинилхлорид (ПВХ) и сополимер винилацетата и винилхлорида (А-15-О), исследованы их физико-механические свойства и влияние растворенного полимера на горючесть отвержденных материалов [4]. Полученные материалы, несмотря на хороший уровень стойкости к ударному воздействию, обладают относительно невысоким сопротивлением к действию огня. Этот недостаток частично компенсирован введением неорганических наполнителей. Дополнительный анализ ряда работ, посвященных

повышению негорючести эпоксидных смол за счет введения экологичных неорганических наполнителей [5–7], показал перспективность данного направления. Из литературных данных известно, что в качестве антипиренов, также могут выступать соли вольфрамов [8]. Однако в литературе недостаточно исследовано влияние солей вольфрамов на физико-механические характеристики и горючесть олигомер-полимерных композиций.

Исходя из этого, цель работы – изучить влияние вольфрамов калия и кальция на отверждение, физико-механические характеристики и стойкость к линейному горению наполненных ими олигомер-полимерных композиций на основе раствора ПВХ в эпоксидной смоле ЭД-20.

Экспериментальная часть

Авторами исследовались олигомер-полимерные композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с растворенным ПВХ в ней в количестве 5 % масс, наполненные вольфраматами калия и кальция.

Рецептуры исследованных композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы исследуемых композиций

Состав	1	2	3	4	5	6	7
ЭД-20	100	100	100	100	100	100	100
ДБФ	10	10	10	10	10	10	10
ПВХ	5	5	5	5	5	5	5
ПЭПА	10	10	10	10	10	10	10
K ₂ WO ₄	-	7,5	15	20			
CaWO ₄	-	-	-	-	7,5	15	20

Растворение ПВХ в эпоксидной смоле проводили действием на смесь микроволнового излучения 750 Вт в течение 600 с при температурах не выше 130 °С. В полученный раствор после охлаждения последовательно вводили наполнитель и затем отвердитель ПЭПА.

Исследование отверждения композиций проводили по изменению ее диэлектрических свойств с применением измерителя иммитанса Е7-25 в разработанной ячейке емкостью 10 Ф. Полученную смесь после добавления отвердителя перемешивали в течение 4 минут, устанавливали в измерительную ячейку и выдерживали дополнительно 1 минуту. Измерения проводили в течение 24 часов. По истечении времени измерения композицию дополнительно прогревали при температуре 80 °С 2 часа и измеряли последнее значение диэлектрических свойств, которое использовалось в расчетах как максимальное значение показателя.

Математическую обработку полученных результатов измерения проводили по формуле:

$$X_a = \frac{C_i - C_{a \min}}{C_{a \max} - C_{a \min}}$$

где, C_i – текущее значение диэлектрической характеристики отверждаемого материала; $C_{a \max}$ – максимальное значение измеряемой характеристики отвержденного материала; $C_{a \min}$ – минимальное значение характеристики отверждаемого материала.

Определение твердости по Бринеллю проводили в соответствии с ГОСТ 9012-59.

Анализ ударной вязкости образцов проводили по ГОСТ 19109-84. Испытание по Изоду с надрезом.

Исследование композиций на статический изгиб проводили в соответствии с ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010).

Термогравиметрические исследования композиций проводили на дериватографе Q-1000 по ГОСТ 9.715-86.

Определение температуры размягчения образцов смолы проводили по ГОСТ 15088-2014. Метод Вика.

Определение стойкости к горению проводили в соответствии с ГОСТ 28157-89.

Обсуждение результатов

Влияние типа наполнителя и его количества на процессы отверждения олигомер-полимерных композиций в присутствии полиэтиленполиамин (ПЭПА) оценивали по изменению диэлектрических свойств отверждаемого образца [9]. Результаты математической обработки полученных измерений отображены на рис. 1 и 2.

Введение вольфрамов калия и кальция в композиции на основе раствора ПВХ в ЭД-20 не оказывает значительного влияния на динамику изменения диэлектрических свойств материала на начальном этапе отверждения. При этом необходимо отметить, что присутствие растворенного ПВХ в олигомер-полимерной системе оказывает значительное влияние на диэлектрические свойства ненаполненного материала, вероятно за счет формирования дополнительной сшитой структуры ПВХ-ПЭПА. Особенно это заметно на исследуемом ненаполненном образце, у которого глубина процесса отверждения при комнатных температурах имеет относительно меньшие значения, не достигая 40 %. Отмечается также размытие об-

Рис. 1. Динамика отверждения композиций ЭД-20 с растворенным ПВХ в присутствии вольфрамата калия:
1 – 0 % масс.; 2 – 7,5 % масс.; 3 – 15 % масс.; 4 – 20 % масс.

Рис. 2. Динамика отверждения композиций ЭД-20 с растворенным ПВХ в присутствии вольфрамата кальция:
1 – 0 % масс.; 2 – 7,5 % масс.; 3 – 15 % масс.; 4 – 20 % масс.

ласти гелеобразования наполненных систем (рис. 2). Вероятно, это связано с пространственными затруднениями структурообразования, вызванного присутствием большего количества наполнителя. Формирование независимой полимерной сетки отвержденного ПВХ в присутствии отвердителей аминного типа возможно только при температурах выше 80 °С, в условиях дополнительного прогрева. Данный факт был описан ранее авторами [10] и подтвержден в работе [4] при исследовании отверждения наполненных гидроксисиликатами металлов растворов ПВХ в эпоксидной смоле ЭД-20.

Результаты исследований свойств отвер-

жденных наполненных и ненаполненной полимерных композиций представлены на рис. 3. Видно, что наполнение вольфраматами до 20 % композиций на основе растворов ПВХ в эпоксидном олигомере ЭД-20 незначительно сказывается на твердости отвержденных образцов. Отмечено, что наполнение 7,5 % масс вольфраматами кальция увеличивает разрушающее усилие при статическом изгибе более чем на 15 %. Однако увеличение содержания наполнителя до 20 % масс. приводит к снижению показателя на 40 % по сравнению с ненаполненными материалами; сопротивление наполненных материалов ударным нагрузкам при этом увеличивается на 64 %.

Термическую устойчивость отвержденных полимерных композиций исследовали с применением термогравиметрии. Результаты математической обработки результатов испытаний представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что температура 10 % потери массы образцов, наполнен-

ных вольфрамом калия, практически не отличаются от ненаполненных образцов. Дальнейшие этапы термодеструкции наполненных образцов характеризуются повышенными значениями температур и увеличенным коксовым остатком, что определяется температурами разложения наполнителя в том числе.

Таблица 2

Потеря массы образца в зависимости от температуры

Образец	T10 %, °C	T30 %, °C	T50 %, °C	T70 %, °C	T90 %, °C	Коксовый остаток, % масс.
ЭД-20_ПВХ	253	303	423	532	620	0,02
K ₂ WO ₄ 7.5	254	324	438	522	639	7,8
K ₂ WO ₄ 15	252	335	440	528	719	9,3
K ₂ WO ₄ 20	249	336	439	521	708	9,8
CaWO ₄ 7.5	260	322	455	544	640	7,3
CaWO ₄ 15	266	331	466	557	660	7,9
CaWO ₄ 20	268	347	465	539	-	13,6

Из результатов исследований, приведенных на рис. 4, видно, что введение в эпоксидную смолу, содержащую растворенный ПВХ, вольфрамов металлов приводит к увеличению те-

плотности по методу Вика. При этом максимальное значение достигается при наполнении вольфрамом калия 20 % масс., увеличивая показатель на 11 градусов.

Рис. 4. Влияние количества наполнителя на температуру размягчения композиций:
1 – ЭД-20 ПВХ; 2 – K₂WO₄ 7.5; 3 – K₂WO₄ 15; 4 – K₂WO₄ 20; 5 – CaWO₄ 7.5; 6 – CaWO₄ 15; 7 – CaWO₄ 20

Антиципирующую активность наполнителей в составах полимерных композиций исследовали по скорости распространения пламени. На рис. 5 представлены результаты исследований отвержденных наполненных (2–7) и ненаполненного (1) образцов. Из результатов видно, что наполнение вольфраматами металлов приводит к снижению скорости линейного распространения пламени, однако полного затухания

образцов не происходит. Скорость распространения пламени снижается на 30 % и не зависит от количества вольфрамов в исследуемом диапазоне наполнения.

Таким образом, в результате проведенных исследований, изучены особенности процесса отверждения олигомер-полимерных композиций на основе раствора ПВХ в эпоксидной смоле ЭД-20 в присутствии отвердителя аминного типа.

Рис. 5. Скорость распространения пламени образцами отвержденного исходного и наполненного полимера:

1 – ЭД-20 ПВХ; 2 – K_2WO_4 7.5; 3 – K_2WO_4 15; 4 – K_2WO_4 20; 5 – $CaWO_4$ 7.5; 6 – $CaWO_4$ 15; 7 – $CaWO_4$ 20

Показано влияние неорганического наполнителя композиций на динамику процессов отверждения, физико-механические свойства композиций. Определено, что наполнение полимер-олигомерных композиций вольфраматами металлов оказывает незначительное влияние на динамику отверждения, увеличивает коксовый остаток отвержденных образцов благодаря термостойкости наполнителя. Наблюдаемый антипирирующий эффект проявляется в снижении скорости распространения пламени, однако не приводит к полному затуханию материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Борисов, С. В. Изучение олигомер-полимерных композиций на основе фосфорхлорсодержащего диметакрилата / С. В. Борисов и др. // Сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – 2017. – С. 116.
2. Цветников, А. К. Триботехнические композиции на основе олигомер-полимерных фторсодержащих матриц / А. К. Цветников и др. // Горная механика. – 2008. – № 8. – С. 76–81.
3. Яруллин, А. Ф. Покрытия на основе олигомер-полимерных комплексов с электрофизическими свойствами / А. Ф. Яруллин и др. // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – № 12. – С. 26–32.
4. Тужиков, О. О. Влияние термоэластопластов на свойства олигомер-полимерных композиций / О. О. Тужиков и др. // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – С. 113–120.
5. Тужиков, О. О. Исследование влияния гидроксисиликатов переходных металлов на свойства полимерных композиций на основе смолы ЭД-20 / О. О. Тужиков и др. // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – Т. 13. – С. 85–87.
6. Акимов, А. В. Исследование горючести и воспламеняемости защитных покрытий для элементов энергетиче-

ских установок / А. В. Акимов // НАУКОВИ НОТАТКИ : межвуз. сб. – 2016. – № 56. – С. 7–13.

7. Cristiane M. Becker Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg–Al LDH composites // Cristiane M. Becker and etc. // Composites: Part A 42 (2011) – P. 196–202

8. Гончаров, А. И. Справочник по химии / А. И. Гончаров, М. Ю. Корнилов // Высшая школа, К.: 2-е издание перер. доп., 1978., С. 302

9. Белошенко, В. А. Использование метода измерения электрического сопротивления для контроля полноты отверждения полимерных композиций в изделиях / В. А. Белошенко, Г. Т. Евтушенко, Г. И. Свиридов, М. Г. Езюкова, В. С. Троицкий // Пластические массы. – 1991. – № 11. – С. 39–40

10. Уилки, Ч. Поливинилхлорид [текст] / под ред. Ч. Уилки, Дж. Саммерса, Ч. Дэниэлса; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 725 с.

REFERENCES

1. Borisov, S.V. Izuchenie oligomer-polimernykh kompozitsii na osnove fosforhlorsoderzhashchego dimetakrilata / Borisov S.V. i dr. // Sbornik trudov XII Mezhduнародnoy konferentsii po himii i fizikohimii oligomerov. 2017. S. 116
2. Cvetnikov, A.K. Tribotekhnicheskie kompozitsii na osnove oligomer-polimernykh ftorsoderzhashchih matric / Cvetnikov A.K. i dr. // Gornaya mekhanika. 2008. №8, S. 76–81
3. YArullin, A.F. Pokrytiya na osnove oligomer-polimernykh kompleksov s elektrofizicheskimi svoystvami / YArullin A.F. i dr. // Enciklopediya inzhenera-himika. 2012. № 12, S. 26–32.
4. Tuzhikov O.O. Vliyaniye termoeelastoplastov na svoystva oligomer-polimernykh kompozitsii / Tuzhikov O.O. i dr. // Izvestiya VolgGTU. 2018. № 4 (214). S. 113–120.
5. Tuzhikov, O.O. Issledovanie vliyaniya gidroksosilikatov perekhodnykh metallov na svoystva polimernykh kompozitsii na osnove smoly ED-20 / O. O. Tuzhikov i dr. // Izvestiya VolgGTU. 2014, T.13, № 22 - 85–87 S.
6. Akimov, A.V. Issledovanie goryuchesti i vosplamenyayemosti zashchitnykh pokrytij dlya elementov energeticheskikh ustanovok / A.V. Akimov // Mezhvuzovskij sbornik "NAUKOVI NOTATKI". L., 2016., № 56 – 7 – 13 S.

7. *Cristiane M. Becker* Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg–Al LDH composites // *Cristiane M. Becker and etc. // Composites: Part A* 42 (2011) – P. 196–202

8. *Goncharov, A.I.* Spravochnik po himii / A. I. Goncharov, M. YU. Kornilov // *Vysschaya shkola, K.: 2-e izdanie perer. dop., 1978., S. 302*

9. *Beloshenko, V.A.* Ispol'zovanie metoda izmereniya

elektricheskogo soprotivleniya dlya kontrolya polnoty otverzhdeniya polimernyh kompozitsij v izdeliyah / V. A. Beloshenko, G. T. Evtushenko, G. I. Sviridov, M. G. Ezyukova, V. S. Troickij // *Plasticheskie massy, 1991, № 11. – S. 39–40*

10. *Uilki, CH.* Polivinilhlorid [tekst] / pod red. CH. Uilki, Dzh. Sammersa, CH. Deniela; per. s angl. pod red. G. E. Zaikova. – SPb.: Professiya, 2007. – 725 s.

*M. H. Dkhaibe¹, M. F. Tabshe¹, M. A. Khatib¹, M. Maksud¹,
N. V. Sidorenko², B. A. Buravov², E. S. Bochkarev², O. O. Tuzhikov²*

INFLUENCE INORGANIC FILLERS ON THE PROPERTY OF OLIGOMER-POLYMER COMPOSITION

¹Lebanese University - Faculty of Science (Tripoli, Lebanon);

²Volgograd State Technical University (Volgograd, Russia)

Abstract. There were results of research on the influence of inorganic filler of tungstate on the curing process, stress-strain properties and fire resistance of oligomer-polymer composition based on epoxy resin ED-20 with PVC cured by polyamine in this paper. It's showed on the increase physical-mechanical property and fire resistant polymer compositions incorporated tungstate.

Keywords: tungstate, filler, epoxy resin, PVC, fire resistance, oligomer–polymer composition.