

УДК 678.046/.047

Термостабильность полимерных композиций с модифицированным оксидом алюминия

С. А. Трифонов, А. А. Малыгин, А. К. Дьякова, Ж.-М. Лопез-Квеста, Н. Синозеро

СЕРГЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ТРИФОНОВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного технологического института (СПбГТИ, Технический университет). Область научных интересов: поверхность, наноструктуры, химическое модифицирование, термостабильность полимерных материалов.

АНАТОЛИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ МАЛЫГИН — профессор, доктор химических наук, проректор по научной работе СПбГТИ. Область научных интересов: химия поверхности, молекулярное наслаивание и функциональные покрытия, нанотехнологии.

АННА КОНСТАНТИНОВНА ДЬЯКОВА — аспирант СПбГТИ. Область научных интересов: модифицирование полимерных материалов, термостабильность полимеров и композитных материалов.

ЖОЗЕ-МАРИЯ ЛОПЕЗ-КВЕСТА (J.-M. LOPEZ-CUESTA) — доктор философии по химии Центра материалов Алесской высшей национальной политехнической и горной школы (Франция). Область научных интересов: полимерные композиты, нанонаполнители.

НИКОЛЯ СИНОЗЕРО (N. CINAUSERO) — дипломированный инженер Центра материалов алесской высшей национальной политехнической и горной школы (Франция). Область научных интересов: получение и свойства полимерных композитов.

190013 Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д.26, СПбГТИ, тел. (812)316-46-48, факс (812)316-46-57, E-mail malygin@lti-gti.ru; trifonov@lti-gti.ru

Введение

Использование неорганических наполнителей позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов. Их введение в полимеры приводит к появлению различных взаимодействий на границе раздела «полимер-наполнитель», существенно влияющих на механические, физико-химические, в том числе и термоокислительные, свойства композиционного материала [1, 2]. При регулировании свойств полимерных материалов необходимо принимать во внимание химический состав наполнителя и величину его удельной поверхности. В последнее время в качестве функциональных добавок в полимерную матрицу вводят наночастицы различной химической природы [3, 4]. Обладая большой удельной поверхностью, они активно взаимодействуют с полимером с образованием химических связей, которые ограничивают подвижность различных фрагментов полимера.

Особый интерес представляет химическая модификация наполнителей, значительно расширяющая их функции в композиционных материалах. При выборе

способов модифицирования существенное значение имеют равномерность распределения функциональных добавок на поверхности, прочность их связи с поверхностью, возможность получения сложных структур. Формирование на поверхности наполнителей группировок, ингибирующих термоокислительные процессы, приводит к заметному улучшению стабильности композиционного материала [2, 5]. При получении композита необходимо учитывать, что применение различных химических приемов не должно приводить к существенному изменению дисперсности наполнителей, к агрегации наночастиц.

В настоящее время одним из перспективных способов химического модифицирования поверхности твердых тел является метод молекулярного наслаивания (МН) [6, 7]. Метод обеспечивает равномерность покрытия всей активируемой поверхности вводимыми наночастицами, их прочную связь с поверхностью, точность задания состава на молекулярном уровне.

В работе представлены результаты исследований термоокислительной деструкции и горючести полимерных

композиционных материалов (пенопласт марки ПЭН-И на основе эпоксидно-новолачного блок-сополимера, полиметилметакрилат), наполненных оксидом алюминия и продуктами модифицирования его поверхности элементсодержащими группами.

Методика эксперимента

В качестве наполнителей полимерных композиций использовали оксиды алюминия различной дисперсности со средним размером частиц ~100 мкм и 13 нм (марка Aerioxide AluC фирмы «Degussa»). Их удельная поверхность — 25 ± 3 и 100 ± 3 м²/г соответственно, была измерена по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «СОРБИ® N.4.1.».

Приготовление образцов наполненного пенопласта марки ПЭН-И осуществляли следующим образом: исходный или модифицированный наполнитель вводили в композицию, содержащую эпоксидную и новолачную смолы, триэтанолламин, пенорегулятор и порофор; тщательно перемешивали в шаровой мельнице и вспенивали при температуре 105 ± 5 °С в течение 6 часов [8]. Степень наполнения для всех композиций составляла 16% (масс.). При увеличении концентрации оксида алюминия наблюдается резкое ухудшение физико-механических характеристик пенопласта (кажущаяся плотность, предел прочности при сжатии, ударная вязкость).

Образцы композиционных материалов на основе полиметилметакрилата (ПММА) марки Altuglas V 825T получали смешением измельченных гранул полимера с исходным или модифицированным оксидом алюминия на установке «Naake PolyLab» при температуре 225 °С. Степень наполнения для всех композиций составляла 5% (масс.), время смешения 10 мин.

Модифицирование поверхности наполнителя осуществляли методом МН. Установка проточного типа включала систему осушки газа-носителя (воздух), емкости с низкомолекулярными реагентами, стеклянный реактор с косвенным обогревом и систему адсорберов для поглощения газообразных продуктов реакции [5]. В качестве модифицирующих реагентов использовали хлориды фосфора (PCl₃) и титана (TiCl₄). Синтез элементсодержащих группировок на поверхности оксида алюминия проводили при температуре 200 ± 10 °С и влажности газа-носителя по точке росы не более -50 °С. Для замещения хлорид-ионов на ОН-группы в составе поверхностных структур оксид алюминия обрабатывали парами воды. Содержание модификаторов в наполнителях определяли по известной фотоколориметрической методике [9].

Горючесть образцов пенопласта марки ПЭН-И размером 150×35×10 мм оценивали по времени зажигания, длительности самостоятельного горения образца и потере массы при горении (метод «огневая труба») [10]. Термостабильность композиционных материалов на

основе полиметилметакрилата исследовали в динамических условиях методом термогравиметрического анализа на установке «TGA 92 16.18 SETARAM» в атмосфере воздуха при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин в диапазоне температур 30—700 °С. Масса навески составляла 10—20 мг. Испытание на горючесть исходного ПММА и композитов на его основе осуществляли в коническом калориметре по методу [11]. Образцы в виде пластин размером 100×100×4 мм выдерживали в постоянном внешнем тепловом потоке интенсивностью 35 кВт·м⁻² при температуре около 650 °С. Данный метод позволяет определять максимальное Q_{max} и общее $Q_{общ}$ тепловыделение полимерного материала при горении.

Регистрацию ИК-спектров** исходного и модифицированных образцов оксида алюминия проводили в диапазоне длин волн 400—4000 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре марки ФСМ 1201. По данным ИК-спектроскопии и химико-аналитических исследований судили о составе и строении привитых элементсодержащих структур. ИК-спектроскопические исследования коксовых остатков полимерных наполненных композиций после их выдержки при 650 °С были проведены на ИК-Фурье спектрометре «BRUKER IFS66» с применением приставки «golden gate» в диапазоне 400—4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ [12].

Обсуждение результатов

Для приготовления композитов на основе ПММА были получены образцы нанодисперсного оксида алюминия после одного и двух циклов обработки парами хлорида фосфора и воды. В табл. 1 представлены химический состав и удельная поверхность исходного и модифицированных наполнителей.

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением числа циклов обработки концентрация фосфора в образцах возрастает почти в 1,5 раза. Следует отметить, что синтез фосфорсодержащих структур методом МН на поверхности Al₂O₃ не приводит к существенному увеличению размера наночастиц, о чем свидетельствуют близкие значения удельной поверхности исходного и модифицированного образцов.

Таблица 1

Химический состав и удельная поверхность наполнителей

Образец	Количество циклов обработки PCl ₃ и H ₂ O	Содержание фосфора, ммоль/г	Удельная поверхность, м ² /г
Al ₂ O ₃	0	0	100
Al ₂ O ₃ -P	1	0,37	98
Al ₂ O ₃ -PP	2	0,55	100

* Исследования термостабильности и горючести проводили в Ecole des Mines d'Alès (Франция).

** Исследования осуществляли на базе ЦКП «Химическая сборка наноматериалов» СПбГТИ (ТУ).

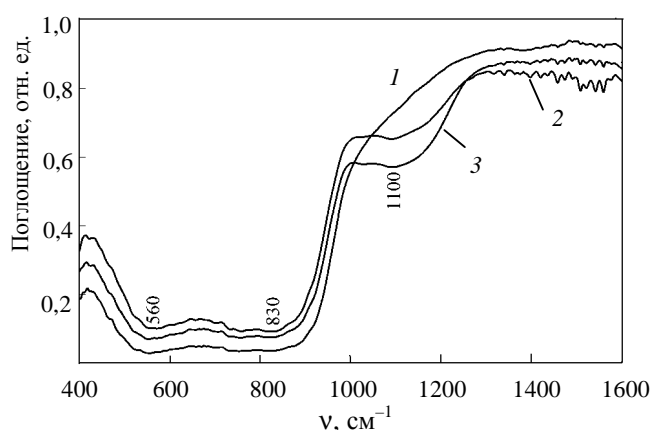


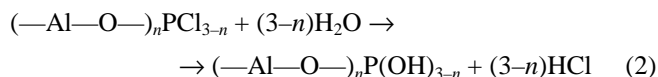
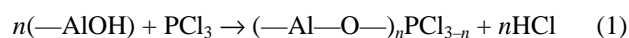
Рис. 1. ИК-Фурье спектры исходного и модифицированного оксида алюминия:

1 — Al₂O₃; 2 — Al₂O₃-P; 3 — Al₂O₃-PP

На рис. 1 приведены ИК-Фурье спектры исходного и модифицированного Al₂O₃. В спектре исходного наполнителя присутствуют полосы поглощения в области 560 см⁻¹ и 830 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связи Al—O (рис. 1, кривая 1) [13]. Обработка оксида алюминия парами PCl₃ приводит к появлению широкой полосы поглощения в области 1100 см⁻¹, характеризующей, согласно [13], валентные колебания P—O связи в фосфате алюминия, и свидетельствующей о химической прививке элементоксидных группировок к поверхности. Следует отметить, что с увеличением концентрации модификатора интенсивность данного пика возрастает (рис. 1, кривые 2, 3).

На основании результатов химико-аналитических и спектроскопических исследований и литературных дан-

ных [7] можно представить присоединение фосфорсодержащих структур к поверхности наполнителя следующими схемами:



В табл. 2 представлены результаты испытаний на горючесть образцов пенопласта марки ПЭН-И, наполненных оксидом алюминия с фосфор- и титаносодержащими группами на поверхности.

Как видно из данных табл. 2, введение оксида алюминия, модифицированного соединениями фосфора и титана, снижает горючесть материала (образцы 2, 3). При этом эффективность добавки Al₂O₃ с титаноксидными структурами на поверхности (образцы 3, 4) выше, чем у образцов с фосфоркислородным покрытием. Несколько иная картина влияния на горючесть наблюдается при введении титан- и фосфорсодержащих добавок непосредственно на поверхность пенопласта путем обработки его парами PCl₃ или TiCl₄. Испытания на горючесть показали более высокую эффективность ингибирующего действия фосфороксидных структур, введенных в поверхностный слой полимера. После проведения однократной обработки парами PCl₃ до содержания фосфора в образцах — 0,1% (масс.), время зажигания составило 10 с, время самостоятельного горения — 55 с, потеря массы при горении — 8,6% (масс.) (образец 5). Синтез титаноксидных группировок на поверхности ненаполненного материала (образец 6) не оказывает никакого влияния на его горючесть, которая близка к исходному образцу.

Полученные экспериментальные данные показыва-

Таблица 2

Результаты испытаний на горючесть наполненного пенопласта марки ПЭН-И

№	Способ введения огнегасящей добавки	Содержание в пенопласте, %(масс.)		Массовое соотношение элементов*	Характеристики горючести		
		P ⁵⁺	Ti ⁴⁺		Ti/Al	Время зажигания, с	Время горения, с
1	Образец без огнегасящей добавки	—	—	—	6,5	220	50,0
Модификация поверхности Al ₂ O ₃ :							
2	парами PCl ₃ и H ₂ O*	0,69	—	—	7	60	23,5
3	парами TiCl ₄ и H ₂ O	—	0,2	0,02	6	29	14,5
4	парами TiCl ₄ и H ₂ O	—	0,63	0,07	7	21	12,3
Модификация ПЭН-И							
5	парами PCl ₃ и H ₂ O	0,1	—	—	10	55	8,6
6	парами TiCl ₄ и H ₂ O	—	0,1	—	7	210	48,5
7	Объемное введение Al ₂ O ₃	—	—	—	6	103	55,6
8	Объемное введение TiO ₂	—	—	—	5	109	59,6
9	Введение механической смеси Al ₂ O ₃ -TiO ₂	—	—	0,07	6	92	45,2

ют, что при решении проблемы снижения горючести полимера необходимо учитывать не только химическую природу замедлителя горения, но и способ его введения в материал. Как известно [14], соединения фосфора при термическом воздействии катализируют процессы коксования и зауглероживания поверхности полимера. Существенное повышение термостабильности при введении фосфорсодержащей добавки в поверхностный слой обусловлено, согласно [15], «блокировкой» — повышенной локальной концентрацией фосфора на поверхности и снижением концентрации активных центров, ответственных за деструкцию. При тепловом воздействии, очевидно, резко возрастает скорость процессов коксообразования и структурирования в приповерхностном слое, что приводит к образованию защитного слоя с низкой теплопроводностью. Огнегасящее действие фосфорсодержащего оксида алюминия, по-видимому, аналогично действию фосфорсодержащих антипиренов. Однако эффективность коксообразования в поверхностном слое полимерной композиции в данном случае снижается вследствие затруднения диффузии модификатора из объема полимера к его внешней границе, что снижает локальную концентрацию замедлителя горения в поверхностном слое.

Иной механизм действия у замедлителей горения из оксидов переходных элементов, которые, как правило, катализируют процессы дегидратации [14]. Можно предположить, что равномерное распределение титансодержащего наполнителя в объеме полимера способствует активному выделению паров воды при горении в результате дегидратации материала по всему объему. За счет протекающих процессов происходит отвод тепла от поверхности пенопласта и разбавление горючих газов. Отсутствие эффекта снижения горючести при обработке пенопласта парами $TiCl_4$ и H_2O , по-видимому, связано с наличием титаноксидных группировок лишь на поверхности и, как следствие, незначительной концентрацией выделяющихся паров H_2O только за счет поверхностной дегидратации полимера.

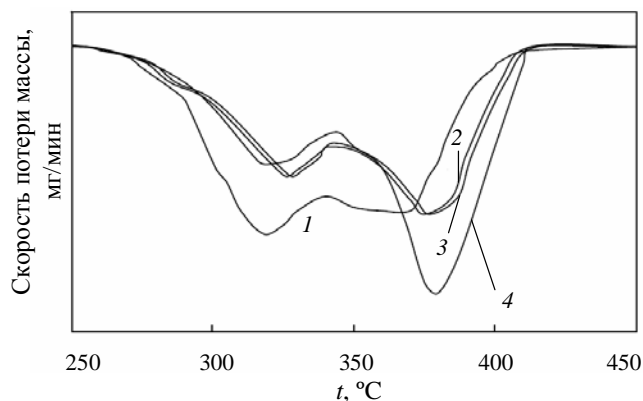


Рис. 2. Зависимость скорости изменения массы исходного и наполненных образцов ПММА от температуры:

1 — исходный ПММА; 2 — ПММА+ Al_2O_3 ;
3 — ПММА+ Al_2O_3 -P; 4 — ПММА+ Al_2O_3 -PP

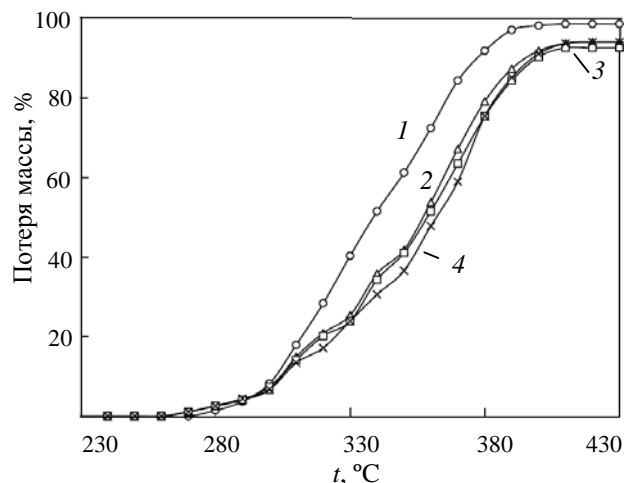


Рис. 3. Зависимость потери массы исходного и наполненных образцов ПММА от температуры:

1 — исходный ПММА; 2 — ПММА+ Al_2O_3 ;
3 — ПММА+ Al_2O_3 -P; 4 — ПММА+ Al_2O_3 -PP

В табл. 2 также представлены результаты сравнительной оценки горючести пенопласта марки ПЭН-И, наполненного оксидами титана, алюминия, их механической смесью, а также оксидом алюминия с титансодержащими структурами на поверхности. Объемное введение в материал исходных оксидов не повышает огнестойкости пенопласта (образцы 7, 8). Очень незначительный эффект снижения горючести наблюдается при введении механической смеси оксидов алюминия и титана, близкой по составу к модифицированному методом МН наполнителю (образец 9). Нанесение титаноксидных структур на развитую поверхность наполнителя и введение его в объем композиции способствует снижению времени самостоятельного горения и потери массы при горении полимера (образец 4).

Термоокислительная деструкция ПММА, согласно результатам термогравиметрических исследований, происходит в две стадии в интервалах 250—340 °C и 340—425 °C (рис. 2, кривая 1). Следует отметить, что введение наполнителя не влияет на характер разложения полимерного композита. На рис. 3 представлены зависимости потери массы исходного и наполненного ПММА от температуры. Введение в композицию наночастиц оксида алюминия приводит к незначительному повышению термостабильности полимера. При этом температура 50%-ной потери массы смещается в высокотемпературную область на 20 °C по сравнению с исходным материалом (кривая 2, рис. 3). Кроме того, наблюдается увеличение температуры максимальной скорости деструкции на обеих стадиях на 10—20 °C (кривая 2, рис. 2). Отмеченные изменения, вероятно, обусловлены взаимодействиями поверхности оксида алюминия с полимерными молекулами и структурированием наполненной системы [2]. Синтез фосфорсодержащих структур на поверхности наполнителя практически не влияет на термостабильность композиции, которая находится на уровне полимера с нанодисперсным Al_2O_3 .

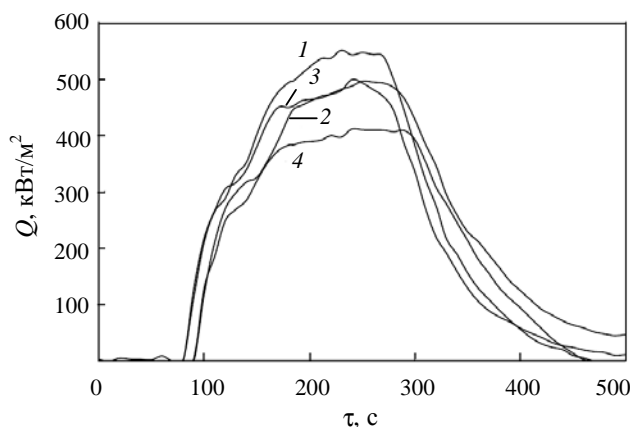


Рис. 4. Динамика тепловыделения ПММА и композитов на его основе:

1 — исходный ПММА; 2 — ПММА+Al₂O₃;
3 — ПММА+Al₂O₃-P; 4 — ПММА+Al₂O₃-PP

Возможно, это связано с тем, что концентрация фосфора в наполненных композитах крайне мала и составляет 0,05 и 0,09% (масс.) в зависимости от числа циклов обработки компонента парами PCl₃ (кривые 3, 4, рис. 3).

Химическое модифицирование поверхности оксида алюминия парами PCl₃ в большей степени влияет на горючесть полученных композиционных материалов. На рис. 4 представлена динамика тепловыделения образцов композитов на основе ПММА. Максимальное значение тепловыделения для исходного полимера составляет 550 кВт/м² (рис. 4, кривая 1). Введение немодифицированного оксида и наполнителя с содержанием фосфора 0,37 ммоль/г снижает данный параметр горючести до 500 кВт/м² (рис. 4, кривые 2, 3). Увеличение концентрации замедлителя горения в оксиде алюминия способствует дальнейшему снижению горючести композита. При этом максимум тепловыделения уменьшается в 1,35 раза (рис. 4, кривая 4) по сравнению с ненаполненным ПММА. Кроме того, значительно снижается и общее тепловыделение: с 199,8 МВт/м² в исходном полимере до 96,4 МВт/м² при введении оксида алюминия с содержанием фосфора 0,55 ммоль/г.

Снижение горючести наполненных образцов полимерного материала можно объяснить следующим образом. Деструкция полиметилметакрилата начинается с разрыва слабых связей, наличие которых обусловлено присутствием кислорода. В дальнейшем происходит разрыв связей основной полимерной цепи с выделением низкомолекулярных летучих продуктов. Разложение полимера идет практически нацело с образованием небольшого количества нелетучего остатка (кокса) [2]. Введение в композицию оксида алюминия может способствовать адсорбции продуктов разложения ПММА на поверхности нанодисперсного наполнителя [16], что снижает тепловыделение при горении композита. Как было отмечено ранее, ингибирующее действие соединений фосфора проявляется в основном в конденсированной фазе и связано с их каталитическим влиянием на

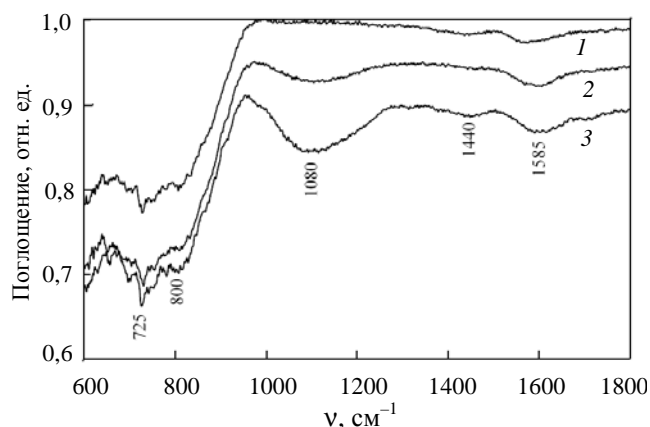


Рис. 5. ИК-Фурье спектры коксовых остатков наполненных композиций:

1 — Al₂O₃; 2 — Al₂O₃-P; 3 — Al₂O₃-PP

процессы коксообразования полимерных материалов. Присутствие замедлителя горения в наполненном ПММА, по-видимому, влияет на деструкцию полимера, а летучие продукты пиролиза участвуют в структурировании нелетучего остатка. При этом возможно образование стабильных органических фосфорных соединений [15], которые переходят в кокс и таким образом уменьшают горючесть ПММА.

Высказанные предположения подтверждают результаты ИК-спектроскопии коксовых остатков наполненных образцов. Следует отметить, что потеря массы исходного ПММА при 650 °С составила ~100%. В ИК-спектре твердой фазы композиции с оксидом алюминия наблюдаются полосы поглощения в области 725 и 800 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями Al—O-связи (рис. 5). Присутствие фосфорсодержащих структур в коксовом остатке характеризуется наличием полосы в области 1080 см⁻¹, обусловленной валентными колебаниями P—O-связи (кривые 2, 3, рис. 5). Появление полосы поглощения при 1585 см⁻¹, а при увеличении содержания фосфора и полосы в области 1440 см⁻¹ (рис. 5, кривая 3) может быть обусловлено присутствием термостабильных ароматических соединений, участвующих в образовании кокса [17].

Термогравиметрические исследования остатков, полученных после калориметрических испытаний наполненных композиций при их прогреве до 1000 °С согласуются с данными ИК-спектроскопии. Потеря массы ПММА с оксидом алюминия, обусловленная полным разложением органической составляющей, составила 7,4% (масс.). Присутствие в композиции фосфорсодержащих структур вносит дополнительный вклад в формирование твердого остатка за счет образования при тепловом воздействии термостабильных ароматических фрагментов, о чем может свидетельствовать увеличение массовых потерь при 1000 °С до 9,4 и 14,2 % для полимеров, содержащих наполнитель (табл. 1).

Заключение

На примере изучения системы полимер — неорганический наполнитель показана возможность регулирования горючести и термостабильности полимерных композиционных материалов путем химического модифицирования поверхности наполнителя методом МН. При решении проблемы снижения горючести полимеров необходимо учитывать не только поверхность и химическую природу ингибиторов горения, но и способ их введения в полимерную матрицу. Показано, что более эффективное огнезащитное действие фосфорсодержащих добавок достигается при их введении в поверхностный слой пенопласта марки ПЭН-И и при объемном введении наполнителя — оксида алюминия с титаноксидными структурами на поверхности, что обусловлено различным механизмом огнегасящего действия оксидных соединений фосфора и титана. Химическая прививка фосфорсодержащих группировок к поверхности оксида алюминия способствует снижению общего тепловыделения наполненных образцов ПММА в 1,5—2,0 раза, в зависимости от содержания замедлителя горения в композиции. Результаты ИК-спектроскопических исследований и испытаний на горючесть свидетельствуют об участии фосфорсодержащих компонентов в структурировании и коксообразовании композиционных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-81010).

ЛИТЕРАТУРА

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981, 736 с.
2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989, 192 с.
3. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: Якутский филиал изд-ва Наука, 2003, 224 с.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, 672 с.
5. Трифонов С.А., Малков А.А., Малыгин А.А. Ж. прикл. химии, 2000, № 4, с. 659—664.
6. Малыгин А.А. Там же, 1996, т. 69, № 10, с. 1585—1593.
7. Malygin A.A., Malkov A.A., Dubrovenskii S.D. Adsorption on new and modified inorganic sorbents. V. 99. Studies in Surface Science and Catalysis. Eds. A. Dabrowsky, V. A. Tertykh. Amsterdam: Elsevier, 1996, p. 213.
8. ТУ-05-5088-76. Пенопласт термореактивный ПЭН-И (полуфабрикат порошковый).
9. Шарло Г. Методы аналитической химии: Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М.: Химия, 1969, 1115 с.
10. ГОСТ 17088-71. Пластические массы. Методы определения горючести.
11. ISO 5660-1:2002. Reaction-to-fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1. Heat release rate (cone calorimeter method), 43 p
12. Walls D.J. Appl. spectrosc., 1991, v. 45, № 7, p. 1193—1198.
13. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1981, 146 с.
14. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980, 224 с.
15. Трифонов С.А., Малыгин А.А. Пласт. массы, 1997, № 5, с. 37—39.
16. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, 280 с.
17. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1971, 263 с.