

СИНТЕЗ ПОЛИТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ

2. Проведена реакция поликонденсации трифенилбората с триоксиметиленом, в результате которой получен политрифениловый эфир борной кислоты.

3. Подтверждена структура трифенилбората методами ИК- и ЯМР ^1H - спектроскопии.

4. Установлена структура полимера на основе данных ЯМР ^1H – спектроскопии.

5. Исследованы различные отвердители для политрифенилового эфира борной кислоты и режимы процесса отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов А.М. Ленский М.А. Синтез термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы. Тез. II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», СПб, 2006.
2. Nord-Aviation Societe Notionale de Constructions Aeronautiques: DE-AS 1816241, 1968.
3. Holchst A.G.: DE-OS 2 436 358, 1974.
4. Dynamit Nobel AG: DE-OS 2 214 821, 1974.
5. Dynamit Nobel AG: DE-PS 1233 606, 1960.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОРСОДЕРЖАЩЕЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

О.М. Михальцова, М.А. Ленский, А.М. Белоусов, Е.С. Ананьева

Исследована борсодержащая фенолформальдегидная смола, установлена термостойкость смолы методом ДТА, кроме того проведены физико-механические испытания данной смолы на ударную вязкость и изгиб.

Широкое внедрение синтетических материалов во все отрасли промышленности является существенным элементом научно-технической революции. В этом процессе одной из ведущих ролей является развитие производства полимеров с высокой термостойкостью.

Примером таких соединений являются борорганические полимеры. Их появление стало возможным на основе развития органической химии бора.

Борорганические полимерные соединения привлекли внимание многих исследователей ряда стран. В результате этого появилось большое количество публикаций, описывающих синтезы и свойства разнообразных борорганических соединений, в том числе полимеров [1].

В работе [2] описан синтез борорганического полимера – политрифенилбората, как возможного связующего фрикционных компо-

зиций, работающих в высоконагруженных узлах трения. В связи с этим, представляется интересным исследование термостойких и физико-механических характеристик полученного продукта.

Для установления возможной термостойкости политрифенилбората был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА).

Одним из основных методов термического анализа является дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет выявить фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании и охлаждении по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения, что обуславливает широкое распространение данного метода. Также этот метод имеет большое значение для описания сложных физико-химических процессов, протекающих при высоких температурах, так как примене-

ние других методов анализа затруднено или не всегда невозможно.

Термостойкость органических соединений ограничивается температурой 600 °С, так как при этой температуре начинают разрушаться С—С связи органических соединений. Метод ДТА основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и эталона, инертного в заданном диапазоне температур. Регистрируемым параметром является разность температур образца и эталона, измеряемая при нагревании или охлаждении с постоянной скоростью. При проведении ДТА, тепловой эффект регистрируется по оси ординат, температура – по оси абсцисс. Тепловой эффект окисления (разложения) исследуемого вещества определяется как разность температур образца исследуемого вещества и инертного эталона ($DT = T_{\text{образца}} - T_{\text{эталона}}$). Для подтверждения термостойкости полученного в вышеупомянутой работе полимера был проведен ДТА образцов самого полимера (таблица 2) и отвержденного эпоксидной смолой ЭД-22 в массовом соотношении (1:1) полимера (таблица 3). Сами кривые ДТА представлены на рис. 1.

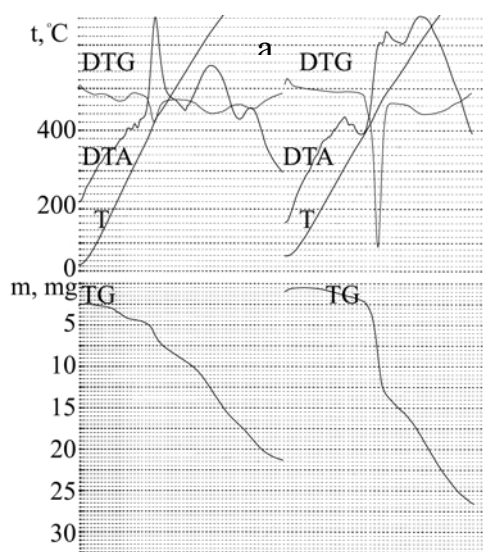


Рисунок 1 – ДТА политрифенилбората (а) и отвержденного политрифенилбората (б)

Кроме того, также необходимо провести физико-механические испытания образцов содержащих полимер для исследования соответствия требованиям, предъявляемым к фрикционным материалам. Для этого были проведены испытания на ударную вязкость и изгиб образцов содержащих в качестве модификатора вышеупомянутый борорганический полимер.

Вязкость разрушения композиционного материала (КМ) характеризует его устойчивость к распространению трещин и зависит от следующих факторов: прочности и диаметра волокон, прочности, предельного удлинения и вязкости разрушения матрицы, прочности связи на границе раздела и структуры армирования КМ. Низкая вязкость разрушения полимерных связующих обуславливает низкую трещиностойкость композитов на их основе, и, так как вязкость разрушения КМ определяет его долговечность, поиск путей её повышения является главной задачей инженера-технолога.

Таблица 1
Состав эпоксидного связующего

Наименование компонентов	Весовые части
Смоляная часть ЭД-22 100 (ТУ 2384-008-002-03306-95)	100
Отвердитель изо – МТГФА (ТУ 6-09-3321)	75
Ускоритель УП - 606/2 (ТУ 6-020981735-96)	3

Таблица 2
ДТА политрифенилбората

№ стадии	$T_{\text{НИР}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{МАКС}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{К}}, ^\circ\text{C}$	Степень разложения образца $\eta, \%$	Степень разложения на каждой стадии, $\%$
I	100	-	180	2,52	2,52
II	180	-	280	8,77	6,25
III	280	320	370	11,59	3,18
IV	370	420	440	23,84	11,89
V	440	-	560	37,65	13,81
VI	560	630	800	95,34	57,69

Примечание. Несгоревший остаток 4,66 %

Таблица 3
ДТА отвержденного политрифенилбората

№	$T_{\text{НИР}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{МАКС}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{К}}, ^\circ\text{C}$	Степень раз. образца $\eta, \%$	Степень раз. на каждой стадии, $\%$
I	150	300	380	5,60	5,60
II	380	460	480	48,60	43,00
III	480	490	560	59,80	11,12
IV	560	600	740	98,10	38,30

В настоящее время известны следующие методы модификации матриц, позволяющие повысить вязкость разрушения и трещиностойкость композиционного материала:

1) пластификация, т.е. введение пластификаторов - низкомолекулярных соединений, термодинамически совместимых с полимером;

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОР-СОДЕРЖАЩЕЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

2) эластификация: создание блок-сополимеров с сочетанием в строении макромолекулы эластичных и жёстких звеньев;

3) введение термопластичных добавок: создание гетерогенных композиций матричной структуры, представляющих собой стеклообразную непрерывную фазу с диспергированной в ней в небольшом количестве эластичной или пластичной фазой;

4) структурообразование в матрице;

5) введение жёсткого наполнителя.

Первые четыре способа химических модификаций приводят к снижению термо- и теплостойкости как самого связующего, так и КМ в целом. Последний же способ модификации структуры является предпочтительным, т.к. позволяет увеличить вязкость разрушения без снижения термоустойчивости материала.

Механические свойства модифицированных полимеров зависят от характеристик обеих фаз образующейся гетерофазной системы наполнителя (размер частиц, их объемная доля, распределение частиц по размерам, однородность распределения наполнителя по объему системы, модуль упругости эластомера), матричного полимера (пластичность, способность к деформационному упрочнению), а также от адгезионного взаимодействия на межфазной границе полимер - модификатор.

Поверхностная энергия разрушения и, следовательно, устойчивость к распространению трещин отверждённых эпоксидных смол сравнительно мала. Обычно она лежит в пределах от 80 до 250 Дж/м². Введение части и наполнителя в хрупкие полимеры препятствует росту трещин. При этом возрастание устойчивости к распространению трещин в абсолютных значениях может быть не очень большим, однако, вследствие низкой поверхностной энергии разрушения не наполненных полимеров при наполнении она может возрасти в 2–3 раза, что имеет большое практическое значение.

Основной целью эксперимента является исследование влияния природы и степени наполнения ультрадисперсного наполнителя на структурообразующие процессы в полимерном материале.

Модификация полимерного материала дисперсным наполнителем проводится с целью придания материалу специфических свойств. Достижению поставленной цели служит решение комплекса задач:

- варьированием степени наполнения, природой частиц определить оптимальное

содержание наполнителя, учитывая изменение механических свойств;

- экспериментально исследовать эффективность применяемого метода модификации;

- произвести выбор температурного режима отверждения.

Объектом исследования являются образцы эпоксидного связующего, модифицированного дисперсным наполнителем определенной природы с минимальной степенью наполнения и отвержденного в термошкафу при определенном температурном режиме. Компонентный состав связующего приведен в таблице 1.

В качестве дисперсного модификатора свойств связующего был выбран борполимерный порошок со степенью наполнения 0,25 % и 0,5 %.

Приготовление образцов связующего модифицированного дисперсными наполнителями осуществлялась следующим образом:

- рецептура связующего соответствует рецептуре предложенной в таблице 1;

- вводится дисперсный наполнитель — борполимерный порошок, объемное содержание которого варьируется в пределах 0,25 – 0,5 объемного процента; вся композиция аккуратно вручную перемешивается до равномерного распределения частиц по всему объему, что контролируется визуально;

- подготовленные формы выкладываются фольгой, в них выгружается подготовленная масса, толщина слоя не должна превышать 5 мм;

- форма устанавливается в термошкаф, где осуществляется отверждение связующего по схеме – выдержка в течении 30 минут при температуре равной 80 °С, нагрев до 100 °С и выдержка в течении 30 минут, нагрев до 150 °С и выдержка в течении 30 минут, охлаждение вместе с термошкафом;

- отвержденные образцы извлекаются из формы, шлифуются до определенной толщины.

Геометрия и форма образцов представлены на рис. 2.

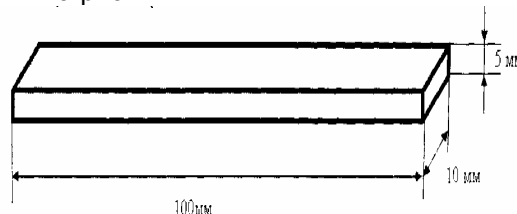


Рисунок 2 – форма образца для испытания

Данные по исследованию образцов на ударную вязкость представлены в таблице 4.

$$\alpha_1 = 160^\circ; Q = 0,1 \text{ кг}; L = 17 \text{ мм}$$

Таблица 4
Данные по исследованию образцов на ударную вязкость

№	Примечание	S, мм ²	$\alpha_2, ^\circ$	A, Дж/м ²
1	Чистое, выдержка смолы сутки. Образец сломался на ребре.	0,60	72	0,34
2	Содержание борполимера 0,25 %. Выдержка смолы сутки. Разлетелся на три части. Механизм разрушения хрупкий.	0,60	76	0,32
3	Содержание борполимера 0,5 %. Сломался на ребре. Распался на четыре части.	0,60	81	0,27
4	Содержание борполимера 0,5 %. Свежеприготовленное связующее.	0,80	90	0,20
5	Содержание борполимера 0,5 %. Свежеприготовленное связующее.	0,00	65	0,23
6	Содержание борполимера 0,5 %. Выдержка связующего три дня.	0,70	3	0,22

При испытании образцов на изгиб были исследованы следующие образцы:

- образцы содержащие чистое связующее;
- образцы с содержанием борполимера 0,25 %;
- образцы с содержанием борполимера 0,5 %.

Условия испытания: скорость испытания 32 мм/мин. Расстояние между опорами – 80 мм.

$$\sigma = (3Pl) / (2bh^2),$$

где P – нагрузка, Н; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, мм.

Результаты испытания представлены в таблице 5.

Из таблицы 2 видно, что предположительно на первой стадии разложения полимер начинает терять имеющуюся влагу при 100 °С. На второй из полимера удаляется часть содержащегося в нем фенола при 180 °С, а с 280 °С начинается разложение самого продукта и примесей, содержащихся в нем.

Начало интенсивного разложения основной части политрифенилбората (а именно 57,69 %) происходит при температуре 560 °С.

Несгоревший остаток (4,66 массовых %), скорее всего, является борным ангидридом, который образуется при сгорании органических соединений бора. Кроме того, на стенках платинового тигля образуется стеклоподобная твердая прозрачная масса, что также свидетельствует об образовании борного ангидрида.

Несгоревший остаток 1,90 % от массы всего отвержденного образца.

Из таблицы видно, что на второй стадии при температуре 380 °С начинается интенсивное разложение предположительно отвердителя (ЭД-22). Разложение же самого полимера происходит при 560 °С, так же как и в предыдущем случае и продолжается до 600 °С.

Таким образом можно сделать вывод о том, что отвержденный образец сохраняет прежнюю термостойкость, что и требовалось проверить.

Анализ данных таблицы 4 по исследованию образцов на ударную вязкость показывает, что введение в состав связующего борполимера в количестве 0,25 % при испытании образцов суточной выдержки по сравнению с чистым связующим не приводит к значительным изменениям угла отклонения маятника и, как следствие, приложенной работы, а увеличение содержания борполимера в образцах до 0,5 % приводит к снижению приложенной работы.

Таблица 5
Результаты испытания образцов, содержащих борполимер на изгиб

Содержание борполимера в образце	P, Н	Bh ²	$\sigma_{и}$
-	5	90	13,33
0,25 %	5	235	5,11
0,25 %	7	284,35	5,91
0,25 %	7	283,92	5,92
0,5 %	45	203,28	53,13
0,5 %	35	262,70	31,98
0,5 %	55	430,53	30,66

Из таблицы 5 видно, что при введении борполимера в количестве 0,25 % происходит снижение прочности на изгиб примерно в 2 раза. Однако при увеличении содержания полимера в смоле до 0,5 % прочность на изгиб увеличивается примерно в 3 – 4 раза.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОР-СОДЕРЖАЩЕЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Из всего вышеперечисленного можно сделать следующие основные выводы:

1. Проведен ДТА борсодержащей фенолформальдегидной смолы и отвержденной смолы, в результате которого установлено, что начало интенсивного разложения основной части полимера происходит при 560 °С.

2. Установлено, что ведение в состав связующего борполимера в количестве 0,25 % при испытании образцов суточной выдержки по сравнению с чистым связующим не приводит к значительным изменениям угла отклонения маятника при испытаниях на ударную вязкость и, как следствие, приложенной работы, а увеличение содержания борполимера в образцах до 0,5 % приводит к снижению приложенной работы.

3. Установлено, что при введении борполимера в количестве 0,25 % происходит снижение прочности на изгиб примерно в 2 раза. Однако при увеличении содержания полимера в смоле до 0,5 % прочность на изгиб увеличивается примерно в 3 – 4 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975.
2. Белоусов А.М., Ленский М.А. Синтез термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы. Тез. II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах, СПб, 2006.

АММИАКАТЫ БОРОГИДРИДА МАГНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА

Г.Г. Сакович, Р.Г. Никитин

Изучены кинетические особенности процессов термического разложения аммиакатов борогидрида магния различного состава. Показана перспективность использования указанных соединений при создании химических автономных генераторов чистого водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Использование водорода в качестве энергоносителя представляет собой более сложную проблему, чем использование всех других известных видов возобновляемых источников энергии.

Следующая проблема связана с транспортировкой и хранением водорода в газообразном, сжиженном или связанном состоянии. Очевидно, что первые два способа, хотя и не очень удобны, но все же приемлемы в небольших по мощности стационарных или даже автономных энергетических установках.

Учитывая его физико-химические свойства, в частности низкий молекулярный вес, высокую теплотворную способность, экологическую безопасность при сжигании. Разработка составов для автономных энергетических установок представляет несомненный интерес. Таким образом, связанный водород, по-видимому, пока остается наиболее перспективным для решения проблемы хранения

водорода в целом. Что позволит исключить проблему транспортировки и хранения водорода в целом.

Молекулярные гидриды металлов (2,3 группы) обладают уникальными свойствами, которые обусловлены как очень высоким содержанием водорода, так и его высокой плотностью в связанном состоянии (в некоторых случаях более чем в два раза превосходящей плотность жидкого водорода).

Среди потенциальных источников водорода, которые могут применяться в технологии топливных элементов или иных автономных устройствах, представляют несомненный интерес в качестве перспективного способа получения чистого водорода являются аммиакаты борогидридов легких металлов на сегодняшний день не имеют конкурентов по его массовому содержанию, в ряде случаев по параметрам выделения и по соотношению массовое содержание водорода – плотность.