

А.Н. Григоренко, к.т.н., доцент, НУГЗУ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИПИРЕНОВ,
МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И
ДЫМОПОДАВЛЯЮЩИХ ДОБАВОК НА
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ**

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

В работе исследовано влияние антипиренов, дисперсных минеральных наполнителей и дымоподавляющих добавок на технологические и эксплуатационные свойства эпоксиполимеров.

Ключевые слова: наполненный эпоксиполимер, термомеханические свойства, эксплуатационные свойства.

Постановка проблемы. На сегодня огромное значение для различных отраслей промышленности и строительства имеют полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров. Это связано с тем, что они обладают рядом ценных свойств: высокой прочностью, низкой теплопроводностью, химической стойкостью и устойчивостью к действию атмосферных осадков, высокой адгезией, а также способностью к отверждению при комнатной и повышенной температурах без выделения побочных продуктов. Трудногорючие эпоксидные композиционные материалы возможно также использовать для огнезащиты строительных конструкций и инженерных коммуникаций. Для этого в их состав вводятся антипирены и другие добавки.

Однако для решения вопросов, связанных с созданием трудногорючих композиционных материалов практически отсутствуют данные о влиянии дисперсных минеральных наполнителей на эксплуатационные свойства эпоксиполимеров.

Анализ последних достижений и публикаций. Эксплуатационные характеристики эпоксиполимеров в значительной степени определяются технологическими свойствами полимерного связующего, процессами структурирования, адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз полимер-твердое тело, межмолекулярным взаимодействием и другими факторами [1].

Для снижения горючести и дымообразования при горении эпоксиполимеров в их состав вводят антипирены и дымоподавляющие добавки. В работе [2] было показано, что использование в качестве наполнителей железоалюминиевых оксидов (ОЖАН), активированной при температуре обработки 1003-1053 К базальтовой чешуи (АБЧ), моноаммонийфосфата (МАФ) и дымоподавляющих добавок (оксид ванадия (V), оксид меди (II), оксид цинка (II) и бентонит) обеспечивает получение трудногорючих материалов с умеренным дымообразованием.

Природа добавок, вводимых в полимерную матрицу, влияют на процесс формирования сетчатого эпоксиполимера и, следовательно, на его структуру и весь комплекс эксплуатационных характеристик [3]. Для эпоксиполимеров изменение температуры стеклования может происходить в любую сторону в зависимости от комплекса физических, физико-химических, химических взаимодействий, действующих на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Более полную информацию о структуре наполненной полимерной сетки дает величина модуля упругости в высокоэластическом состоянии, а также концентрация узлов химической сетки или обратной ее величины молекулярной массы межузлового фрагмента M_c , которую определяют по результатам термомеханических исследований.

Постановка задачи и ее решение. В связи с этим представляют интерес исследования влияния антипиренов, минеральных дисперсных наполнителей и дымоподавляющих добавок на термомеханические и эксплуатационные свойства эпоксиполимеров.

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденные отвердителем аминного типа. Для снижения горючести и дымообразования использовались минеральные дисперсные наполнители железоалюминиевые оксиды, активированная базальтовая чешуя, моноаммонийфосфат, оксид ванадия (V), оксид меди (II), оксид цинка (II) и бентонит.

Изменение структуры модифицированных эпоксиполимеров изучали методом термомеханического анализа. Исследования проводили на консистометре Хепплера при одноосном сжатии под нагрузкой 50 Н. Скорость нагрева – 1,5-2°С/мин. Испытания осуществляли на цилиндрических образцах диаметром и высотой 10 мм. Измеряли деформацию, развивающуюся при нагревании образца.

По данным термомеханических исследований определяли температуру стеклования (T_c), равновесный модуль высокоэластичности (E_∞) и молекулярную массу фрагмента цепи между узлами сетки (M_c) по методикам [4, 5].

В результате исследований изучено влияние наполнителей различной природы (АБЧ, ОЖАН, МАФ) на структурные параметры полимерной сетки рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из представленных данных, введение антипиренирующей добавки МАФ и термообработанной чешуи АБЧ практически не влияет на T_c наполненного эпоксиполимера. Наполнители АБЧ и МАФ в свою очередь характеризуется наибольшим интервалом перехода наполненного полимера в высокоэластическое состояние (ΔT), это свидетельствует о более сильном адсорбционном взаимодействии на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Как видно из табл. 1. при использовании МАФ длина межузлового фрагмента мало изменя-

ется, а при введении поверхностно активного АБЧ его величина увеличивается почти в 1,2 раза, при введении ОЖАН эта величина уменьшается в 2,3 раза.

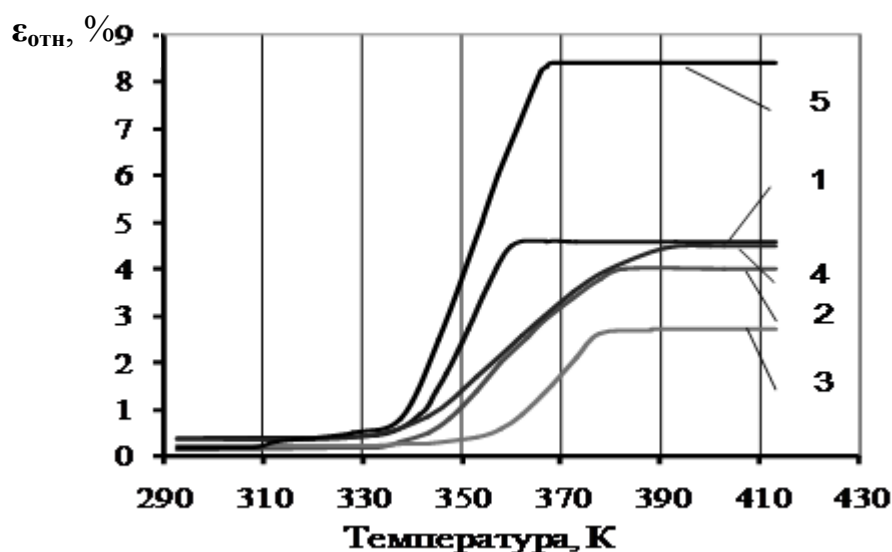


Рис. 1. Термомеханические кривые эпоксиполимеров: ненаполненная композиция (1), композиции при введении 15 масс.ч. наполнителя: МАФ (2), ОЖАН (3), АБЧ (4) и совместное введение МАФ и АБЧ (23:15) (5)

Табл. 1. Физические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров в зависимости от природы наполнителей

№	Состав композиции, масс.ч.	T_c , К	ΔT ($T_{вэ}-T_c$), К	$\epsilon_{отн}$, %	E_∞ , Мпа	M_c , кг/моль
1.	Ненаполненная (ЭП)	338	28	4,6	8,48	280,8
2.	(ЭП):МАФ=15	343	53	4,0	9,04	277,5
3.	(ЭП):ОЖАН=15	357	25	2,6	14,07	117,5
4.	(ЭП):АБЧ=15	338	55	4,5	8,67	333,4
5.	МАФ:АБЧ=23:15(ЭКПГ)	338	29	8,4	4,50	1210,0

Известно, что если есть сильные связи полимера и наполнителя, межфазный слой имеет более высокую температуру стеклования T_c и температура стеклования композиции будет выше. Эта закономерность наблюдается при введении наполнителя ОЖАН в количестве 15 масс.ч. в полимерную матрицу.

Введение совместного сочетания МАФ и АБЧ приводит к значительному повышению величины относительной деформации в высокоэластическом состоянии. Молекулярная масса сегмента повышается в 4 раза по сравнению с ненаполненной композицией и в 3,6 раза по сравнению с другими наполнителями.

Термомеханические свойства наполненных эпоксиполимеров также изучались в зависимости от природы вводимой дымоподав-

ляющей добавки. Данные исследований, физические свойства и структурные параметры наполненных эпоксиполимеров представлены на рис. 2 и в табл. 2.

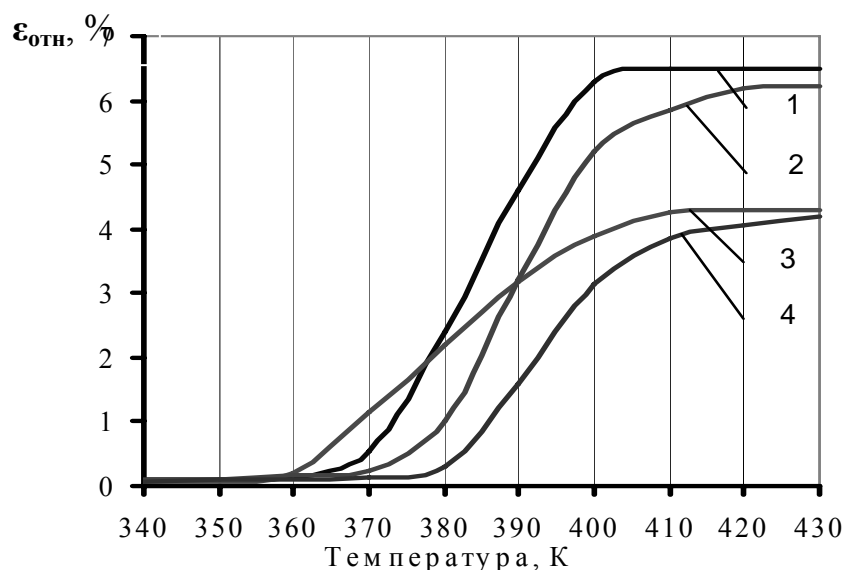


Рис. 2. Термомеханические кривые эпоксиполимеров в зависимости от природы вводимой добавки (10 масс.ч.): бентонит (1), CuO (2), V₂O₅ (3), ZnO(4)

Табл. 2. Физические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров в зависимости от содержания дымоподавляющих добавок

Состав композиции, масс.ч.	T _с , К	ΔT (T _{вэ} -T _с), К	ε _{отн} , %	E _∞ , Мпа	M _с , кг/моль
ЭКПГ+10 масс.ч. бентонита	374	43	6,5	9,0	742,0
ЭКПГ+10 масс.ч. CuO (ЭКПДГ)	377	46	6,2	9,0	775,7
ЭКПГ+10 масс.ч. V ₂ O ₅	362	60	4,3	14,0	509,1
ЭКПГ+10 масс.ч. ZnO	381	51	4,2	16,0	440,3

Как видно из рис. 2 и данных табл. 2, в рассматриваемых системах, при совместном использовании антипирена, наполнителя АБЧ и дымоподавляющей добавки, T_с почти всех композиций выше T_с не наполненной композиции, при этом образуется полимер с более сшитой структурой (особенно при введении бентонита и оксида меди (II)). Введение в полимерную матрицу дымоподавляющих добавок значительно повышают молекулярную массу межузлового фрагмента M_с и температуру области перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Выводы. В процессе исследований было установлено, что совместное введение в полимерную матрицу антипиренирующей добавки МАФ, термообработанной чешуи АБЧ и дымоподавляющей добавки в разной степени влияет на T_с эпоксиполимеров. Различное сочетание

действующих элементов МАФ:АБЧ и МАФ:ОЖАН позволяет регулировать физические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров. Это позволяет решить актуальную научно-практическую задачу создания огнезащитных покрытий на основе эпоксиполимеров с пониженным дымообразованием и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А.Я. Изменение реологических свойств в процессах образования и превращения полимеров / А.Я. Малкин // Успехи химии. – 1981. – Т. L, вып. 1. – С. 137 – 160.

2. Григоренко А.Н. Повышение эффективности противопожарной защиты древесины с использованием эпоксидных композиций с пониженным дымообразованием: дис. канд. тех. наук: 21.06.02 / Григоренко Александр Николаевич. – Харьков, 2007. – 161 с.

3. Заиков Г.Е. Замедлители процесса горения полимеров: Пятая Европейская конференция, Сопфорд, 1995 / Г.Е. Заиков, М.И. Арцис // Пластические массы. – 1996. – №6. – С. 43 – 44.

4. Парамонов Ю.М. Термомеханический анализ трехмерных эпоксиполимеров / Ю.М. Парамонов, Д.С. Вашево, В.Н. Артемов, М.К. Пактер // Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе. – М.: НИИТЭХим, 1981. – С. 37 – 45.

О.М. Григоренко

Дослідження впливу антипіренів, мінеральних наповнювачів і димознижуючих добавок на експлуатаційні властивості епоксиполімерів

У роботі досліджено вплив антипіренів, дисперсних мінеральних наповнювачів і димознижуючих добавок на технологічні та експлуатаційні властивості епоксиполімерів.

Ключові слова: Наповнений епоксиполімер, термомеханічні властивості, експлуатаційні властивості.

A.N. Grigorenko

Investigation of fire retardant, mineral fillers and low smoke additions to epoxy working characteristics

The influence of flame retardants, dispersed mineral fillers and low smoke additives on technological and working properties of epoxy.

Keywords: filled epoxy-polymer, thermomechanical properties, working characteristics.