

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОВЫШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова

*Энгельсский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический
университет имени Ю.А. Гагарина», г. Энгельс*

Рецензент д-р техн. наук, доцент С.В. Арзамазцев

Ключевые слова и фразы: замедлители горения; модификация; полититанаты калия; снижение горючести; физико-химические и механические свойства; эпоксидные смолы.

Аннотация: Исследована возможность комплексного использования трихлорэтилфосфата и полититанатов калия в качестве модифицирующих добавок для эпоксидных композитов.

Проведенные исследования показали возможность направленного регулирования физико-механических, физико-химических свойств эпоксидных композитов за счет изменения рецептурного состава композиционного материала с приданием ему комплекса новых свойств.

В настоящее время в различных отраслях техники особо важное значение приобретают материалы на основе сетчатых полимеров благодаря их высокой твердости, химической и термической стойкости, низкой деформируемости под нагрузкой. По объему производства, степени потребления и качественным показателям ведущее место среди них занимают эпоксидные связующие [5].

Использование эпоксидных смол в различных отраслях техники в качестве клеев, огне- и коррозионностойких покрытий, компаундов и связующих в производстве композиционных материалов предопределяет поиск новых модифицирующих добавок для обеспечения эпоксидным композитам пониженной горючести и высоких деформационно-прочностных свойств, удовлетворяющих требованиям большинства отраслей промышленности [5].

Мостовой Антон Станиславович – аспирант кафедры «Химическая технология», e-mail: Mostovoy19@gambler.ru; Плакунова Елена Вениаминовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология»; Панова Лидия Григорьевна – доктор химических наук, профессор кафедры «Химическая технология», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина», г. Энгельс.

Для решения поставленной проблемы в качестве модифицирующих добавок применялись: пластификатор-антипирен трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) и полититанаты калия. В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применялся полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Нами разработана, запатентована и осуществлена в промышленном масштабе технология производства полититанатов калия с $n = 4$ и $n = 6, \dots, 8$ [3].

Полититанаты калия (ПТК) представляют собой продукт с общей формулой $K_2O \cdot nTiO_2$ с различным соотношением оксидов калия и титана ($n = 1, \dots, 11$) и соответственно с различной структурой и свойствами [4].

Использованные в работе ПТК, а также ПТК, интеркалированные ионами никеля (ПТК(Ni)) с $n = 4, \dots, 6$ имеют чешуйчатую структуру и размер частиц 40...60 нм в толщине и 100...200 нм в диаметре.

Для снижения горючести эпоксидных полимеров, относящихся к классу карбонизирующихся материалов, в качестве замедлителей горения эффективнее использовать фосфорсодержащие соединения, инициирующие процессы карбонизации [1]. В связи с этим в исследованиях применялся ТХЭФ, содержащий в своем составе ингибиторы горения, такие как Р и Р1, оказывающие влияние на процессы структурирования полимера при воздействии на него повышенных температур, что позволяет нивелировать недостатки эпоксидных полимеров – их легкую воспламеняемость и высокую горючесть [5].

Пиролиз ТХЭФ происходит в температурном интервале, близком к температуре разложения эпоксидного полимера, что обеспечивает эффективное влияние продуктов его разложения на деструкцию эпоксидной композиции.

При введении ТХЭФ увеличивается выход карбонизованных структур, а также при пиролизе образуется Р1, который, попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения. Такие изменения в конденсированной и газовой фазах проявляются в процессе горения. Образцы не поддерживают горение на воздухе и относятся по показателям, характеризующим процессы воспламенения и горения, к трудногораемым материалам.

Для снижения горючести эпоксидных полимеров огромную роль играют свойства кокса. В связи с этим исследовали теплозащитные свойства кокса на лазерной установке, в качестве источника излучения применялся углекислотный лазер с длиной волны 10,6 мкм, диаметром пучка 12 мм и мощностью излучения 10 Вт/см².

На рисунке 1 приведены кривые изменения температуры (на тыльной стороне образца) во времени – для эпоксидной смолы, отвержденной 15 масс. ч. ПЭПА и пластифицированной различным количеством (10, 20 и 30 масс. ч.) ТХЭФ.

Вид кривой 1, характеризующей теплозащитные свойства кокса немодифицированного эпоксидного полимера, свидетельствует о том, что формирование кокса происходит медленно, а сам кокс, образующийся в результате реакции, обладает низкими теплозащитными свойствами (температура на тыльной стороне образца через 150 с – 387 К).

При введении в композицию ТХЭФ характерны более высокие скорости формирования и роста кокса.

Уменьшение температуры на тыльной стороне образца свидетельствует о том, что теплозащитные свойства образующихся коксов значительно выше. Это связано с изменением структуры кокса, (рис. 2). При сгорании образцов, не содержащих в составе ТХЭФ, кокс имеет однородную структуру, не разделяющуюся без разрушения, а образцы, содержащие ТХЭФ при сгорании, образуют кокс, на поверхности которого формируется «шапка» пенококса высокой пористости, легко отделяющаяся из-за наличия газовой прослойки между основной частью кокса и пенококса. Образование газовой прослойки связано с большой вязкостью пиролизующейся модифицированной композиции, затрудняющей выход газов пиролиза.

Установлено, что существует корреляция между содержанием в композиции ТХЭФ (кислородный индекс (КИ), % объемных: 10 масс. ч. – 23; 20 масс. ч. – 25; 30 масс. ч. – 27) и теплозащитными свойствами коксов, образующихся при горении этих композиций. Чем выше теплозащитные свойства коксов, тем ниже горючесть композиции.

Анализ физико-механических свойств показал, что при введении в эпоксидный олигомер ТХЭФ увеличивается (в 2 раза) разрушающее напряжение при изгибе и увеличивается (2,3 раза) ударная вязкость (таблица).

Введение в малых количествах (0,1 масс. ч.) ПТК приводит к возрастанию твердости, теплостойкости, кроме того при таком малом содержании ПТК повышается кислородный индекс с 27 до 29–30 % объемных, что подтверждает влияние ПТК на структуру эпоксидного полимера (см. таблицу).

Свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции, отвержденной 15 масс. ч. ПЭПА, масс. ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа	КИ, % объемных
100ЭД-20	17	3	110	19
100ЭД-20+30ТХЭФ	34	7	80	27
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК	44	8	105	29
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК(Ni)	72	10	130	30

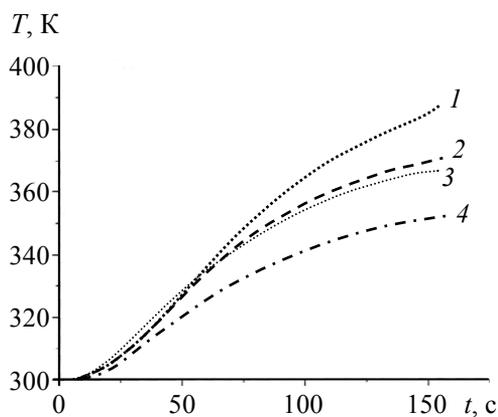


Рис. 1. Теплозащитные свойства кокса, масс. ч:

- 1 – 100ЭД-20+15ПЭПА;
- 2 – 100ЭД-20+10ТХЭФ+15ПЭПА;
- 3 – 100ЭД-20+20ТХЭФ+15ПЭПА;
- 4 – 100ЭД-20+30ТХЭФ+15ПЭПА

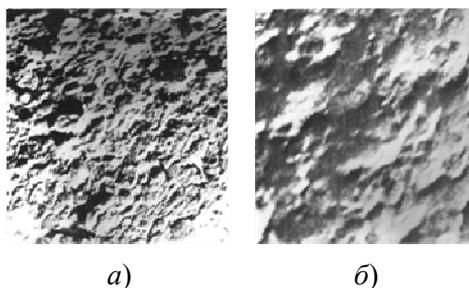


Рис. 2. Структура кокса:

- а – не модифицированного эпоксидного полимера;
- б – модифицированного ТХЭФ эпоксидного полимера

Более высокими прочностными показателями обладают эпоксидные композиты, наполненные ПТК(Ni), введение которых в эпоксидный композит повышает его устойчивость к изгибающим нагрузкам с 34 до 72 МПа, к удару – с 7 до 10 кДж/м² и приводит к увеличению твердости с 80 до 130 МПа (см. таблицу).

Проведенные исследования показали возможность направленного регулирования физико-механических, физико-химических свойств эпоксидных композитов за счет изменения рецептурного состава композиционного материала с приданием ему комплекса новых свойств.

Список литературы

1. Асеева, Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М. : Наука, 1981. – 280 с.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие / М.Л. Кербер [и др.] ; под ред. А.А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 557 с.

3. Пат. 2366609 Российская Федерация, МПК Р 01 G 23/00, Р 01 D 13/00. Способы получения кристаллических титанатов калия / Гороховский А.В., Олифиренко В.Н., Палагин А.И., Панова Л.Г., Бурмистров И.Н. ; патентообладатель Гороховский А.В. – № 2008121465/15 ; заявл. 27.05.2008 ; опубл. 10.09.2009, Бюл. № 25. – 15 с.

4. Гороховский, А.В. Наноразмерные материалы-прекурсоры в синтезе керамических композитов / А.В. Гороховский, А. Фернандез-Фуэнтес, Л.Г. Панова // Rusnanotech 08 : Международный форум по нанотехнологиям, 3–5 дек. : сб. тез. докл. – М., 2008. – Т. 1. – С. 717–718.

5. Плакунова, Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пласт. массы. 2003. – № 2. – С. 39–40.

Development of New Fireproof Epoxy Composites with Improved Complex of Mechanical Properties

A.S. Mostovoy, E.V. Plakunova, L.G. Panova

Engels Technological Institute (Affiliate) Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin

Key words and phrases: epoxy resins; flame retardants; modification; physicochemical and mechanical properties; polytitanate potassium; reduction of flammability.

Abstract: In this paper, complex use of trichlorethyphosphate and polytitanates potassium as modifying additives of epoxy composites has been studied.

Studies have shown the possibility of directed control of physicomechanical and physicochemical properties of epoxy composites, by changing the formulation of composite material, giving it a complex of new properties.

© А.С. Мостовой, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова, 2012