Ушков В.А., Лологаев М.-Б.С.

Влияния вида и содержания антипиренов на горючесть полимерных материалов на основе эпоксидных олигомеров

НИУ МГСУ
(Россия, Москва)

doi: 10.18411/sr-10-06-2019-22

idsp: sciencerussia-10-06-2019-22

Аннотация

Широкое применение полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров в строительной индустрии сдерживает их повышенная пожарная опасность. Поэтому, меняя соотношение антипиренов, и сам исходный компонент, наблюдаем как изменяются основные показатели пожарной опасности эпоксидных полимерных композиционных материалов и это позволит целенаправленно регулировать воспламеняемость, горючесть и дымообразующую способность материалов.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы (ПКМ), пенопласт, эпоксидный олигомер, смола, антипирен, Полиэтиленполиамины (ПЭПА).

Быстрый рост объемов производства и применения пенопластов на основе термопластичных и термореактивных полимеров в строительстве обусловлен их низкой плотностью, превосходными изолирующими свойствами, способностью поглощать энергию (включая удар, вибрацию звук) и создавать ощущение комфорта в жилых помещениях. Пенопласты могут быть изготовлены практически из любого полимера, выбор которого зависит требуемых эксплуатационных свойств и экономичности процесса производства теплоизоляционных изделий.

Эпоксидные пены низкой вязкости нашли широкое применение как заливочный компаунд для электронного оборудования. Эпоксидные пены большой вязкости используются как объемные опоры, часто они применяются совместно со слоистыми пластиками, создавая многослойную конструкцию. Они могут быть также использованы как теплоизоляционные покрытия.

Объектом исследования в работе являлись эпоксидные пенопласты на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10587-84).

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что термостойкость и горючесть исследованных эпоксидных пенопластов практически не зависит от природы аминного отвердителя. Температура начала интенсивного разложения ($T_{нр}$), составляет 230-240°C, а максимальная скорость разложения наблюдается при температуре 330-340°C. С ростом скорости нагрева образцов с 10 до 20°C/мин $T_{нр}$ пенополиэпоксидов закономерно возрастает – с 240 до 250°C. Влияние химической природы отвердителей на кислородный индекс (КИ) эпоксидных пенопластов показано ниже:

ДЭТА	- 19,3%;	УП-0640	- 19,7%;
ПЭПА	- 19,5%;	УП-0641	- 19,2%;

С увеличением содержания полиэтилениполиамины ПЭПА в исходной композиции с 8 до 15 мас.ч. концентрация оксидов углерода в продуктах пиролиза эпоксидных пенопластов при температуре 450-750°C практически не изменяется и составляет

(об.%)	СО/СО ₂
450°C	– 0,25-0,26/0,4-0,46;
600°C	– 0,7-1,0/8,0-13,0 ;
750°C	– 0,2-0,25/16,5-17,0;

Максимальный выход СО реализуется при температуре 600°C. Эпоксидные пенопласты относятся к материалам с высокой дымообразующей способностью ($D_{\max} > 500 \text{ м}^2 / \text{кг}^{-1}$).

С точки зрения снижения горючести пенопластов целесообразно использовать органические эфиры ортофосфорной кислоты и жидкие хлорированные парафины. Выбор хлорпарафинов в качестве гидрофобно-пластифицирующих агентов обусловлен тем, что они являются слабо полярными веществами, имеющими полярную группу хлора и неполярный углеводородный скелет. Это позволяет им хорошо совмещаться со смолой ЭД-20 с образованием однородной композиции. В результате проведенных исследований установлено, что фосфатные пластификаторы и хлорированные парафины (Парахлор-380) практически не влияют на технологические свойства пенополиэпоксидов: время старта равно 160-180 с., продолжительность вспенивания 14-18 мин., температура в блоке не превышает 40°C. Вместе с тем они снижают вязкость исходной композиции, что приводит к ухудшению структуры пен, и, следовательно, повышению водопоглощения пенопластов. При этом горючесть исследованных пенополиэпоксидов практически не зависит от природы фосфатного пластификатора (КИ равен 19,7-21,2%, критическая плотность теплового потока воспламенения 21-23 КВт/м²). Это позволяет сделать вывод о том, что эфиры ортофосфорной кислоты являются малоэффективными антипиренами эпоксидных композиций. Из исследованных органических эфиров ортофосфорной кислоты наибольшим пластифицирующим эффектом обладает дифенил (2-этилгексилсил) фосфат (таблица 1), имеющий хорошую совместимость с эпоксидным олигомером.

Для снижения горючести пенопластов на основе реакционно способных олигомеров предложено использовать в качестве антипирена соединения, разлагающиеся при нагревании с выделением азота и вызывающие флегматизацию пламени, например, N, N' – динитрозо пентаметилентетрамина (порофор марки ЧХЗ-18) [95]. Однако в эпоксидных пенопластах порофор ЧХЗ-18 имеет низкую эффективность. При введении до 11 мас.% порофора КИ повышается с 19,5 до 23,1 % и незначительно возрастает плотность (с 165 до 192 кг/м³, сопровождающееся значительным увеличением прочности (разрушающее напряжение при сжатии повышается с 1,28 до 2,24 МПа) пенополиэпоксидов. Аналогичный эффект достигается и при использовании 10 мас.% микрокапсулированных антипиренов (четырёххлористого углерода или хладона марки П 4В-2 с диаметром частиц < 160 мк (оболочка капсулы – поливиниловый спирт): кислородный индекс равен 22,7-23,5 % плотность 218-236 кг/м³ разрушающее напряжение при сжатии 1,75-2,1 МПа.. Снижение горючести эпоксидных композиций в присутствии микрокапсулированных антипиренов обусловлено эффектом диспергирования полимера и сбиивании пламени в результате разрывов микрокапсул

Таблица 1

*Горючесть и физико-механические свойства пластифицирующих
эпоксидных пенопластов*

Показатели	Пластификатор				
	Трихлорпропил-фосфат	Дифенил (2-этил гексил) фосфат	Ди(2- этил-гексил-фенил-фосфат	Дифенил(изопропил)-фосфат	Трикрезил-фосфат
Плотность, кг/м ³	195	201	200	220	229
Температура начала интенсивного разложения, °С	217	-	215	-	224
Кислородный индекс, %	21,2	19,7	19,5	19,8	19,7

Примечание: содержание пластификатора 10 мас.ч.

Более высокую активность эффективность пламягасящего действия проявляют бромсодержащие антипирены аддитивного типа. Данные таблицы 2 показывают, что исследованные антипирены незначительно снижают термоокислительную стабильность пенополиэпоксидов. Термогравиметрические кривые эпоксидных пенопластов пониженной горючести приведены на рисунке 1. Высокой эффективностью пламягасящего действия обладает хлорированный парафин марки Парахлор-380. Механизм ингибирования горения пенополиэпоксидов в его присутствии сводится к флегматизации пламени и снижению концентрации активных радикалов ($H^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$ и $O^{\bullet}$) за счет их взаимодействия с HCl , продуктом дегидрохлорирования хлорпарафинов. При этом КИ возрастает до 25%, а $d_{кр}$ равно 18,3-19,3 кВт/м². С увеличением содержания хлорпарафина в исходной композиции с 5 до 20 мас.ч. время старта и продолжительность вспенивания практически не изменяется и составляет соответственно 170-180 с и 14-18 мин. Парахлор-380 повышает деформативные характеристики и снижает водопоглощение пенополиэпоксидов. Причем по водостойкости пенопласты, пластифицированные хлорпарафином превосходят пенополиэпосиды, модифицированные другими типами соединений, кроме МИС.

Таблица 2

Горючесть эпоксидных пенопластов

Показатели	Наименование антиперена				
	Гекса – бром- бензол	Тетра- бромци- фенил пропан	Тетра- бромфта- левый ан- гидрид	Гекса бром- цик лододе- кан	2,4,6 три- бром-малени- мид
Плотность, кг/м ³	157	149	144	137	140
Кислородный индекс, %	24,7	25,1	24,3	24,8	25,3
Температура, °С самовоспаления	490	480	470	460	490
начала интенсивного разло- жения	213	216	225	218	210
максимальной скорости разложения	315	321	325	317	335

Основные физико-механические свойства ППЭ, содержащие 10-20 мас.ч. Парахлор или 10 мас.ч. дифенил(2-этилгексил) фосфата приведены ниже:

	Парахлор-380 / фосфатный пластификатор
плотность, кг/м ³	- 230-270 / 220-240;
разрушающее напряжение при сжатии, МПа	- 3,2-3,5 / 3,8-4,15;
водопоглощение, мас. %	
через 1 сутки	- 6,2-6,8 / 8,7-9,3;
через 3 сутки	- 6,8-7,7 / 11,8-12,1;
кислородный индекс, %	- 22,8-24,7/ 22,1-22,6;

Следует отметить, что Парахлор-380 незначительно снижает термостойкость пенополиэпоксидов (температура 10%, потери массы снижается с 320 до 290°C) и практически не влияет на выход оксидов углерода при пиролизе образцов ППЭ в интервале температур 450-750°C. С ростом температуры пиролиза происходит закономерное увеличение выхода CO и CO₂. Так, например, при содержании Парахло-308 равном 20 мас.ч. концентрация оксида и диоксида углерода возрастает соответственно с 0,025 до 0,4 объемн. % при 450°C до 2,25 и 15,5 объемн. % при 750°C. При этом максимальный выход CO, как и у исходного пенополиэпоксида, наблюдается при 600°C. Эпоксидные пенопласты, пластифицированные Парахлор-380 относятся к материалам с высокой дымообразующей способностью ($d_{max} > 500 \text{ м}^2/\text{кг}^{-1}$). Дополнительное введение в ком-

позицию синергистов (ферроцена и его производных) повышает КИ по 27% и снижает на 25-35% коэффициент дымообразования пенопластов

Рисунок 1. Термогравиметрические кривые эпоксидных пенопластов пониженной горючести: 1-без антипирена; 2- N(2,4,6-трибромфенил) – малеинимид; 3-гексабромциклододекан; 4-тетрабромдифенилолпропан; 5-хлорированный парафин марки «Парахлор -380».

Перспективным направлением снижения горючести эпоксидных пенопластов строительного назначения является использование в качестве антипиренов эпоксидированных отходов производства тетрабромдифенилолпропана. При содержании отходов более 17 мас. % кислородный индекс ППЭ превышает 27%. При этом с ростом содержания антипирена возрастают плотность и прочность пенополиэпоксидов (рисунок 2). По физико-механическим характеристикам ППЭ, модифицированный отходами производства тетрабромдифенилолпропана, уступает другим видам модифицированных пенопластов, но имеет значительно меньшую стоимость.

Положительный эффект достигается и при использовании в качестве антипирена фосфорсодержащих реакционноспособных олигомеров, например олигоэфирметакрилатов. При этом с ростом содержания фосфорсодержащего ОЭМ возрастают плотность и прочность пенопластов (рисунок 3.16), снижается их горючесть. Оптимальным содержанием ОЭМ является 25 мас.ч. Модифицирование эпоксидных олигомеров ОЭМ позволяет получать композиционные материалы с высокими физико-механическими свойствами. Основные эксплуатационные показатели разработанных модифицированных эпоксидных пенопластов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Физико-механические свойства и горючесть эпоксидных пенопластов строительного назначения

Показатели	Известный ППЭ марки ПЭТ-20	Исходный ППЭ на основе УП-0641	Модификатор			
			МИС	УП-563	Фосфорсодержащий ОЭМ	Отходы производства тетрабромдифенилолпропана
Плотность, кг/м ³	90-180	160-190	160-210	200-210	170-235	175-228
Водопоглощение за 24 часа, % объемн.	4,07-7,5	3,7-3,1	3,0-3,4	6,4-7,2	6,7-7,8	6,4-7,5
Кислородный индекс, %	18,7	19,4-19,6	19,7-20,1	21,3-21,5	27,2-28,5	28,4-29,2
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,046-0,58	0,052-0,054	0,051-0,054	0,054-0,056	-	0,052-0,058

Данные таблицы 3. показывают, что антипирены снижают физико-механические свойства и химическую стойкость пенополиэпоксидов. Наиболее перспективным видом пенопластов для получения на их основе композиционных теплоизоляционных материалов является ППЭ, модифицированный МИС.

Рисунок 2. Зависимость плотности и прочности эпоксидных пенопластов от содержания антипиренов: 1,1'-фосфорсодержащий ОЭМ; 2,2'-эпоксидированные отходы производства тетрабромдифенилпропана; 1,2-плотность; 1',2'-прочность

В результате экспериментальных исследований установлены количественные закономерности влияния вида и содержания антипиренов на горючесть полимерных материалов на основе эпоксидных олигомеров.

1. Ушков В.А., Абрамов В.В., Лалаян В.М., Кирьянова Л.В. Слабогорючие эпоксидные полимеррас-
творы, используемые для восстановления и ремонта строительных конструкций // Пожаровзрыва-
безопасность, 2012, Том 21, №10, С. 36-40.
2. Кочнова З.Л., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные про-
дукты. – М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2006. – 200 с.
3. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.З. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. –
232 с.
4. Зайцев Ю.С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.
5. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. под общей редакцией Берлина А.А. Полимер-
ные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. – СПб.: Изд. Профессия, 2008. –
506 с.
6. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства
полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
7. Пахоренко В.А. Пластмассы в строительстве. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 349 с.
8. Лукашова В.И., Крейнин О.Л., Бирганская Г.Б. и др. Применение аминимидазолинов в быстроот-
верждающихся эпоксидных композициях. Пласт.массы, 1987, №1, с. 46-47
9. Ушков В.А., Невзоров Д.И., Григорьева Л.С., Лалаян В.М. Влияние минеральных наполнителей на
воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных строительных материал
10. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности : Федеральный закон РФ № 123-ФЗ
от 22.06.2008.