

УДК 620.197.6 : 678.043

О.І. Лавренюк, к.т.н.,
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ВПЛИВ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ГОРЮЧІСТЬ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ

Розглянута проблема зниження горючості композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Проведено комплексне дослідження впливу дисперсних наповнювачів, зокрема каоліну, на фізико-механічні властивості та пожежонебезпечність матеріалів на основі модифікованих полівінілпіролідом епоксиамінних композицій.

Ключові слова: фізико-механічні властивості, горючість, пожежонебезпечність, каолін, епоксиамінні композиції.

Постановка проблеми. Пожежі, викликані горінням полімерних матеріалів, щорічно наносять великих матеріальних втрат, в них гинуть тисячі людей [1]. Тому в світовій практиці постійно ведеться пошук шляхів зниження горючості полімерів і зменшення виділення диму і токсичних продуктів при їх горінні.

На сьогоднішній день в різних галузях промисловості широко використовуються полімерні матеріали на основі епоксидних смол. Порівняно з іншими смолами (наприклад, акриловими, фенольними, поліестерними) епоксидні олігомери мають ряд суттєвих переваг: рідкі епоксидні смоли та їх затверджувачі утворюють малов'язкі системи, які легко піддаються обробці; структурування епоксидних олігомерів відбувається при температурах від 5°C до 180°C. На відміну від фенольних смол, під час тверднення яких виділяється вода, та акрилових чи поліестерних смол, в яких відбувається перегрупування та переорієнтація при переході з рідкого в гелеподібний стан, що супроводжується значною усадкою, епоксидні смоли характеризуються малою усадкою при твердненні. Епоксиполімери мають високу адгезію до твердих поверхонь, що забезпечується наявністю полярних груп у структурі епоксидних смол. Епоксидні матеріали характеризуються високими діелектричними властивостями; затверділі епоксидні смоли мають високу стійкість до дії лугів і задовільну – до дії кислот. Вони стійкі в атмосфері хімічних підприємств, ґрунті, прісній і морській воді, в умовах дії органічних розчинників і реагентів. Однак їм притаманні такі недоліки як підвищена горючість і димоутворююча здатність, що часто обмежує їх застосування.

Аналіз останніх досягнень і публікацій. Одними з перспективних шляхів зниження горючості епоксидних полімерних матеріалів є їх модифікація сполуками, що містять галогени, фосфор, азот, а також введення в полімерну матрицю наповнювачів [2].

З галогенвмісних антипіренів для зниження горючості композиційних матеріалів на основі епоксидних олігомерів використовують хлоровані парафіни, гексабромбензол, декабромдифеніл, пентабромтолуол, октабромдифенілоксид, пентабромфеноксібензол, тетрабром(хлор)бісфенол А, пентабром- і трибромфенол, тетрахлорфталевий ангідрид, дибромбутендіол і дибромнеопентилгліколь. Їх використовують в поєднанні зі Sb_2O_3 чи органічними фосфатами (крезилдифеніл-, трибутил-, три(β -хлоретил)-, триізопропілфеніл-фосфат). Ефективними є ізопропілтри(діоктилпірофосфат)титанат, хлорований поліфосфат, ефіри фосфонові кислоти.

Серед неорганічних сполук для зниження горючості епоксидних полімерів найчастіше застосовують $Al(OH)_3$, амонію фторборат, барію метаборат, цинку борат і амонію ортофосфат.

В роботі [3] показана перспективність застосування оксидів перехідних металів, зокрема ZnO , V_2O_5 , CuO , для зниження горючості композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Зазначено [4], що такі оксиди металів змінної валентності як MnO_2 , Fe_2O_3 і

особливо CuO зменшують вихід карбон оксиду в продуктах розкладу і димоутворюючу здатність епоксидних полімерів в режимі піролізу. Сполуки ванадію (ванадій оксид, ванадій хлорид, ванадієва бронза, кобальт ванадат) підвищують термостійкість полімерів, знижують інтенсивність екзоефектів окислення та сприяють зменшенню виходу горючих продуктів піролізу. Високу ефективність мають сумішеві антипірени, а саме суміші фенол-формальдегідних полімерів, затверджених уротропіном в присутності тризаміщеного амоній фосфату і ванадієвої бронзи.

Ще одним напрямком зниження горючості епоксидних композиційних матеріалів є застосування мікрокапсульованих трихлоретил- і три(дибромпропіл)фосфату, хладонів чи карбон хлориду. Як оболонку використовують желатин, полівініловий спирт чи полікарбамід. Механізм дії мікрокапсульованих антипіренів полягає не лише у флегматизації полум'я та інгібуванні газофазних реакцій, а й інтенсивному виносі матеріалу при наближенні джерела запалювання.

Органічні волокнисті наповнювачі збільшують горючість матеріалів на основі епоксидних смол. Використання ж термостійких важкогорючих волокон із ароматичних поліамідів, поліімідів і поліімідоамідів, поліоксидіазолів чи целюлозних волокон, модифікованих фосфоромісними антипіренами, дозволяє одержати вогнезахисті матеріали.

Однак, як свідчать літературні дані, зниження горючості епоксидних матеріалів часто супроводжується погіршенням їх технологічних і експлуатаційних властивостей. В зв'язку з цим виникає проблема створення негорючих чи зниженої горючості полімерних матеріалів на основі епоксидних смол, які не поступалися б за фізико-механічними властивостями своїм горючим аналогам.

Постановка задачі та її розв'язання. Метою роботи є розробка реакційноздатних композицій на основі епоксидних смол та дослідження їх горючості і фізико-механічних властивостей.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття. Для досліджень була вибрана епоксидна смола ЕД-20, модифікована полівінілпіролідоном (ПВП). Як наповнювач використовували каолін. Затвердження композицій проводили поліетиленполіаміном (ПЕПА) протягом 2 годин при кімнатній температурі з подальшою термообробкою 3 години при температурі 90°C . Адгезійну міцність зв'язку сталь – полімерне покриття, скло – полімерне покриття при нормальному відриві визначали методом “грибків” за ГОСТ 14760-69, поверхневу твердість – на консистометрі Хеплера, ударну в'язкість – на електронному маятниковому копрі за ГОСТ 4647-80. Горючість композиції оцінювали методом “керамічної труби” (ГОСТ 12.1.044-89). Для випробувань використовували зразки матеріалу розміром $150 \times 60 \times 5$ мм. Підготовлені зразки витримували у вентильованій сушильній шафі при температурі $(60 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ не менше 20 год., потім охолоджували до температури навколишнього середовища, не виймаючи їх із шафи. Випробування зразків проводили у скло-тканинному мішечку. Температуру займання визначали на приладі ОТП за ГОСТ 12.1.044-89.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Вивчали зміну властивостей епоксиамінних композицій від вмісту наповнювачів при оптимальному, визначеному в попередніх дослідженнях, вмісті ПВП 3 мас. ч. [5-7]. Відомо, що при введенні наповнювачів відбувається їх седиментація, а це негативно впливає на формування однорідних композитів, що в кінцевому результаті призводить до погіршення їх властивостей. Основною умовою стійкості до седиментації є висока дисперсність і участь частинок у броунівському русі. З метою досягнення рівномірного розподілу частинок в композиції використовували полідисперсний наповнювач, гранулометричний склад якого приведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Гранулометричний склад наповнювача

Розмір частинок, мм	0,05	0,1	0,16	0,2	0,315	0,4	0,63
Вміст наповнювача, %	1,97	6,07	8,60	32,72	19,80	16,88	13,96

Експериментально встановлено, що наповнення полімерної матриці невеликою кількістю дисперсних частинок каоліну мало впливає на адгезійну міцність при рівномірному відриві (рис.1). Зокрема, при вмісті каоліну в композиції 15 мас. ч. міцність при відриві становить 59,14 МПа, тоді як для ненаповненої композиції ця величина сягає значень майже 65,8 МПа. Із подальшим збільшенням вмісту наповнювача відбувається поступове перенаповнення системи та погіршення структуроутворення композита. Ймовірно, умови взаємодії макромолекул в'язучого з наповнювачем погіршуються, внаслідок чого зменшується товщина межових прошарків [8], що запобігає формуванню ґраткових структур наповнювача у покритті, а відповідно, і зменшується когезійна міцність матеріалу. Крім того, в таких композиціях кількість рідкої фази недостатня для рівномірного змочування усіх частинок, вміст полімеру в поверхневих шарах незначний, що теж є причиною зменшення адгезії.

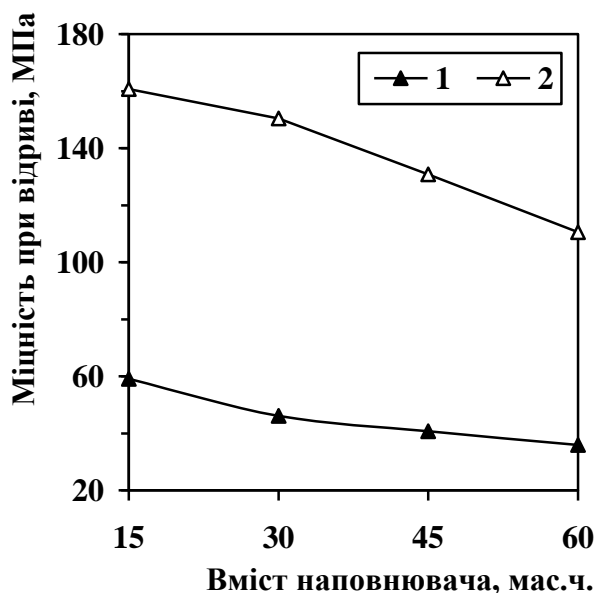


Рисунок 1 – Залежність адгезійної міцності модифікованих епосиамінних композицій від вмісту наповнювача (1 - сталевий підкладка; 2 - скляний підкладка).

На адгезійну міцність наповнених композицій значною мірою впливає природа підкладки. Так, наприклад, адгезійна міцність покриття, нанесених на сталеву підкладку, є суттєво нижчою за адгезійну міцність покриття до скляної підкладки. Причому в обох випадках композиції характеризуються найвищою адгезією при вмісті наповнювача 15 мас. ч. на 100 мас. ч. в'язучого. Це пояснюється певною спорідненістю між матеріалом наповнювача і підкладки і можливою взаємодією (як фізичною, так і хімічною) між інгредієнтами композиції та наповнювача в умовах затвердження покриття.

Введення наповнювача викликає зростання поверхневої твердості та ударної в'язкості. Наведені дані (рис. 2) свідчать про те, що найвищу поверхневу твердість (78,97 МПа) мають покриття на основі композицій з вмістом каоліну 60 мас. ч., а це майже в 4 рази більше, ніж для ненаповнених композицій, поверхнева твердість яких становить 21,18 МПа.

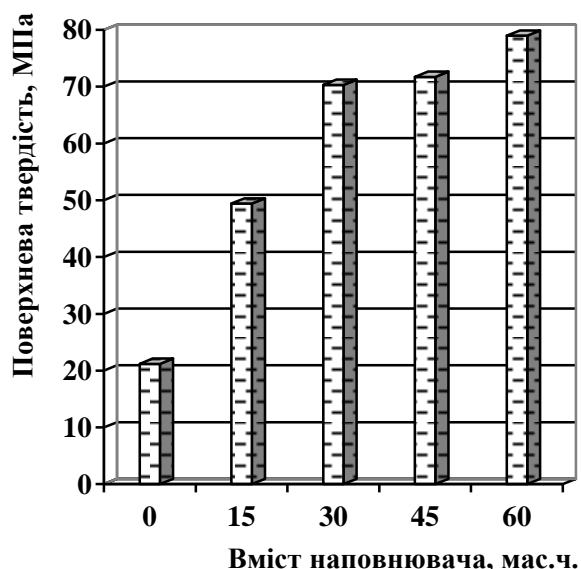


Рисунок 2 – Залежність поверхневої твердості модифікованих епоксидних композицій від вмісту наповнювача.

Встановлено, що найбільшою ударною в'язкістю характеризуються композити, що містять 30 мас. ч. каоліну на 100 мас. ч. в'язучого (таблиця 2). Значення ударної в'язкості для такої композиції підвищується на 50% в порівнянні з ненаповненою композицією. Це пояснюється умовами проходження фізико-хімічних процесів при формуванні епоксидних композиційних матеріалів, при якому характерний рівномірний розподіл наповнювача в композиті [9].

Таблиця 2 – Вплив наповнювача на ударну в'язкість композицій

Вміст наповнювача, мас ч.	0	15	30	45	60
Ударна в'язкість, кДж/м ²	3,40	4,85	5,10	4,64	4,38

Отже, наповнення каоліном модифікованих ПВП епоксидних матеріалів дозволяє підвищити міцнісні характеристики, що є передумовою їх використання як компаундів різноманітного призначення поряд з захисними покриттями та герметиками, шпаклівками чи, навіть, преміксами.

В результаті визначення показників пожежної небезпечності епоксидних полімерів встановлено, що час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння зразка на основі модифікованої полівінілпіролідом епоксидної композиції з додатками каоліну (при його оптимальному вмісті) суттєво зростає порівняно з композицією без наповнювача і становить 275 с. Введення каоліну дозволяє підвищити температуру займання матеріалу на 10°C. Втрата маси зразка на основі наповненої композиції не перевищує 60%, а максимальний приріст температури менший 60°C, що дає можливість віднести матеріал до групи важкогорючих за ГОСТ 12.1.044-89.

При дії полум'я пальника спостерігали горіння зразка на основі наповненої композиції, однак після видалення зразка з полум'я самостійне горіння не підтримувалось. Натомість в місці дії полум'я на поверхню зразка спостерігалось утворення карбонізованого шару піни.

Результати досліджень матеріалів на основі ненаповнених композицій свідчать про те, що такі матеріали належать до горючих, середньої займистості, час досягнення максимальної

температури газоподібних продуктів горіння лежить в межах 0,5-4 хвилини. При дослідженні такої композиції відбувалося займання і подальше горіння зразка.

Таблиця 3 – Показники пожежної небезпечності матеріалів на основі епоксидних смол

Показники пожежної небезпечності	композиція без наповнювача	композиція, наповнена каоліном
Температура реакційної камери до введення зразка, °С	200	200
Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, °С	850	252
Час досягнення максимальної температури, с	150	275
Втрата маси зразка, %	89	42
Температура займання, °С	290	300

Висновки. Отже, на основі отриманих даних можна зробити висновок, що наповнення каоліном модифікованих полівінілпіролідом епоксидних композицій, сприяє зниженню пожежної небезпечності та покращенню фізико-механічних властивостей матеріалів на їх основі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Асеева Р.М., Заиков Г.Е. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
2. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / Берлин А.А. // СОЖ. – 1996. – №9. – С.57-63.
3. Яковлева Р.А. Влияние добавок на процессы термоокислительной деструкции наполненных эпоксиполимеров / Р.А.Яковлева, А.Н.Григоренко, А.М.Безуглый // Вісник КНУТД. – 2005. – Вип.5(25), Т.2. – С.192-196.
4. Пожарная опасность строительных материалов / [А. Н. Баратов, Р. А. Андрианов, А. Я. Корольченко и др.] под ред. А. Н. Баратова. – М: “Стройиздат”, 1988. – 380с.
5. Вплив полівінілпіролідону на структурування епоксидних композицій / Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Молчан О.В., Суберляк О.В. // Вісник НУ “Львівська політехніка”. – 2002. – №447. – С.71-73.
6. Направленное модифицирование эпоксидных смол / Лавренюк Е.И., Суберляк О.В., Гуменецкий Т.В., Лининская Е.Д. // Материалы Девятой Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры 2005”. – Москва-Черноголовка-Одесса. – 2005. – С.319.
7. Фізико-механічні властивості епоксидних покриттів, модифікованих полівінілпіролідом / Суберляк О.В., Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Лінинська О.Д. // Материалы Двадцать пятой Юбилейной международной конференции “Композиционные материалы в промышленности”. – Киев. – 2005. – С.456-458.
8. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях // Физическая химия полимерных композиций / Липатов Ю.С. – К.: Наукова думка, 1974. – С.3-17.
9. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксидних композитних матеріалів / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182с.