

УДК 678:614.841.34

Е.И. Лавренюк, Б.М. Мыхаличко**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОЛЯМИ D-МЕТАЛЛОВ САМОЗАТУХАЮЩИЕ ЭПОКСИАМИННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Рассмотрена проблема снижения горючести композиционных материалов на основе эпоксидных смол. Предложен новый способ снижения пожарной опасности эпоксидных композиционных материалов, который осуществляется введением некоторых солей d-металлов в полимерную матрицу. Эффект снижения горючести эпоксиаминных композиций реализуется за счет образования достаточно прочных координационных связей, возникающих между атомами металла негорючей неорганической соли и атомами азота аминного отвердителя. Разработаны эпоксидные композиционные материалы с пониженной пожарной опасностью и улучшенными эксплуатационными характеристиками. Проведена комплексная оценка пожароопасности разработанных материалов.

Пожароопасность; эпоксиаминные материалы; соли переходных металлов; координационные связи.

E.I. Lavrenyuk, B.M. Mykhalitchko**SELF-EXTINGUISHING EPOXY-AMINE COMPOSITE MATERIALS, MODIFIED BY D-METALS' SALT**

The problem of reducing the flammability of composite materials based on epoxy resins. A new method for reducing fire hazard epoxy composites which is introducing some d-metal salts in a polymer matrix. The effect is to reduce the flammability of epoxy-amine compositions realized through the formation of sufficiently strong coordination bonds that occur between atoms of non-combustible inorganic metal salts and nitrogen atoms of the amine hardener. Developed epoxy composites with low fire hazard and improved performance. The complex assessment of fire risk is fabricated.

Fire hazard; of epoxy-amine materials; salts of transition metals; coordination bonds.

Одним из приоритетных заданий современного материаловедения является разработка и внедрение в производство эпоксидных композиционных материалов с повышенным уровнем пожарной безопасности. Поскольку достичь эффекта абсолютной негорючести органических полимеров невозможно, то очень важно снизить уровень горючести эпоксидных материалов, замедлить воспламеняемость, распространение пламени, ужесточить условия для горения (повысить значения температур воспламенения, потока энергии и т.д.) [1].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что работы в этом направлении ведутся давно [2–4]. Однако на сегодняшний день производство таких материалов недостаточно. В первую очередь это связано с тем, что введение добавок, снижающих пожарную опасность эпоксидных полимерных материалов, обычно приводит к ухудшению физико-механических, диэлектрических, теплофизических и других технологических и эксплуатационных свойств. В этом аспекте постоянно актуальными являются исследования, связанные с разработкой способов снижения пожарной опасности эпоксидных композиционных материалов при сохранении на надлежащем уровне эксплуатационных характеристик. Немаловажен вопрос о доступности замедлителей горения, экономических аспектах их производства и применения.

Среди современных методов решения поставленной задачи является применение активных антипиренов, которые могут взаимодействовать физически либо химически как с эпоксидными смолами, так и отвердителями. Такими активными антипиренами, способными стремительно снижать горючесть эпоксиаминных

композиционных материалов, могут быть соли некоторых *d*-металлов, что находят практическое применение в разнообразных сферах от сельского хозяйства, строительства к медицине и пищевой промышленности. Благодаря высокой склонности солей переходных металлов к комплексообразованию, эффект снижения горючести эпоксиаминных композиций реализуется за счет образования достаточно прочных координационных связей между атомами металла негорючей неорганической соли и атома азота аминного отвердителя.

В связи с ограничением литературных данных, которые непосредственно касаются использования солей металлов для снижения пожарной опасности эпокси-полимерных материалов, целью работы была разработка композиций на основе оксидных смол с добавками солей некоторых *d*-металлов и определения их влияния на пожароопасность, технологические и эксплуатационные свойства полученных материалов.

В качестве полимерной матрицы использовали оксидный олигомер марки ЭД-20, отвержденный полиэтиленполиамином при стехиометрическом соотношении олигомера и отвердителя. Показатели пожарной опасности эпоксиполимеров определяли по ГОСТ 12.1.044-89. Горючесть композиции оценивали методом “керамической трубы”. Для испытаний использовали образцы материала размером 150×60×5 мм. Испытания образцов проводили в мешочках из стеклоткани. Скорость распространения пламени по образцу, расположенному в горизонтальном направлении, определяли по ГОСТ 28157-89.

На первом этапе исследований установлена возможность сочетания компонентов композиции в одной системе. Апробированы разные варианты предварительной обработки исходных веществ и поэтапность смешивания компонентов композиции. Это дало возможность выбрать оптимальный технологический режим приготовления композиции, который обеспечивает получение однородных за структурой, с глянцевой поверхностью, эстетично привлекательных материалов.

Результаты проведенной комплексной оценки пожароопасности разработанных композиционных материалов показали (табл. 1), что введение даже незначительного количества соли (всего 5 мас. ч на 100 мас. ч связующего) позволяет существенно снизить пожарную опасность оксидных композиционных материалов. В частности, температура воспламенения такого материала в сравнении с выходным возрастает на 15 °С и составляет 335 °С. Хотя полученный материал за группой горючести принадлежит к горючим материалам средней воспламеняемости, однако максимальная температура газообразных продуктов горения снижается на 160 °С по сравнению с материалом без добавления соли *d*-металла. Потеря массы образца составляет 79,5 %, а скорость горения образца расположенного в горизонтальном положении – $0,32 \cdot 10^{-3}$ м/с. При этом физико-механические и технологические свойства материалов не ухудшаются.

Таблица 1

Пожароопасные свойства эпоксиполимеров

Показатели свойств композиций	Исходная композиция	Модифицированная композиция
Максимальное приращение температуры Δt_{\max} , °С	667	491
Потеря массы образца Δm , %	89,0	79,2
Группа горючести	горючие, средней воспламеняемости	
Скорость горения образца в горизонтальном положении, м/с	$0,54 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$
Температура воспламенения, °С	320	335

Вследствие оптимизирования рецептуры получено эпоксиаминные композиционные материалы, максимальное приращение температуры которых не превышает 60 °С, а потеря массы не превышает 60 %, что дает возможность отнести их к группе трудногорючих материалов. При действии пламени горелки на поверхность образца, пламя не распространяется, а самозатухает до достижения нулевой отметки. В месте воздействия пламени наблюдалось образование карбонизированного слоя пены.

Таким образом, процесс связывания негорючей неорганической соли с горючим органическим веществом прочными координационными связями в момент образования комплекса, можно рассматривать как один из решающих этапов антипиренового воздействия солей переходных металлов на горение азотсодержащих полимеров [5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57-63.
2. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1978. – 224 с.
3. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
4. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я. и др. Пожарная опасность строительных материалов / Под ред. Баратова А.Н. – М: Стройиздат, 1988. – 380 с.
5. Годованец Н.Н., Мыхаличко Б., Щербина О., Винявская Г. Влияние процесса комплексобразования на снижение горючести анилина в солянокислом водном растворе хлорида меди (I) // Пожарная безопасность. – 2010. – № 4. – С. 70-76.

Статью рекомендовал к опубликованию к.х.н., доцент Т.В. Семенистая.

Лавренюк Елена Ивановна – Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности; e-mail: olaw@ukr.net; 79007, Украина, г. Львов, ул. Клепаровская, 35; тел.: +380676764364; кафедра процессов горения и общей химии; к.т.н.; доцент.

Мыхаличко Борис Миронович – кафедра процессов горения и общей химии; д.х.н.; профессор.

Lavrenyuk Elena Ivanovna – Lviv State University of Life Safety; e-mail: olaw@ukr.net; 35, Kleparivska street, Lviv, 79007, Ukraine; phone: +380676764364; the department of combustion and general chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.

Mykhalitchko Boris Myronovych – the department of combustion and general chemistry; dr. of chem. sc.; professor.

УДК 678

Д.Л. Фомин, Л.А. Мазина, Т.Р. Дебердеев

ВЛИЯНИЕ ПОЛИОЛОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ Пониженной ПОЖАРООПАСНОСТИ

Исследовано влияние полиолов на технологические характеристики и показатели пожароопасности кабельных ПВХ-пластикатов. Показано, что полиолы способствуют увеличению термостабильности кабельного пластика и не оказывают заметного влияния на дымовыделение при его тлении и горении. Среди исследованных образцов смесь сложных эфиров пентаэритрита проявляет наибольшую эффективность в повышении термостабильности ПВХ-пластиката, способствует улучшению его морозостойкости, не ухудшая при этом характеристики пожаробезопасности материала.

Поливинилхлоридные пластикаты; борат цинка; полиолы; термостабильность; дымовыделение.