

ЗАСТОСУВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ

В роботі наведені основні відомості про пожежонебезпечність епоксиполімерів та представлені теоретичні узагальнення щодо основних способів зниження їх горючості. Наведено результати експериментальних досліджень впливу мармурової крихти на горючість та фізико-механічні властивості матеріалів на основі модифікованих полівінілпіролідом епоксиамінних композицій. На основі одержаних даних розроблені рецептури композицій на базі епоксидних смол для одержання матеріалів з пониженою горючістю та поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: епоксиамінна композиція, горючість, пожежна небезпечність, фізико-механічні властивості, мармурова крихта.

Постановка проблеми. Завдяки специфічним і, одночасно, майже універсальним властивостям епоксидні смоли набули значення особливого класу матеріалів з надзвичайно широкими можливостями застосування. Структура використання епоксидних смол у всіх провідних країнах приблизно однакова: основна частка – 40-60% використовується для створення захисних покриттів, 20-25% – заливних герметизуючих компаундів в електромашинобудуванні, електроніці, радіотехніці, 9-15% – зв'язних в армованих композитах конструкційного призначення, решта – клеїв та полімербетонів.

На основі епоксидних смол створюють найбільш міцні армовані матеріали і конструкційні клеї для космічної техніки, авіації та суднобудування. Електроізоляційні, антикорозійні та інші захисні епоксидні покриття за комплексом властивостей не мають собі рівних. Умонолітнення електротехнічного обладнання (трансформаторів, двигунів, електромагнітів, дроселів, кабельних муфт, високовольтних вводів та ін.) епоксидними компаундами з метою захисту від зовнішнього впливу (герметизації) здійснило переворот в електромашинобудуванні: двигуни здатні працювати сотні годин навіть якщо вони занурені в агресивні рідини, маса і розміри трансформаторів знижуються до 50%, забезпечується їх робота при високих (до 170°C) температурах. Інше призначення епоксидних компаундів: виготовлення литих виробів (відливок), технологічного оснащення та інструментів, станин прецезійних верстатів (токарних, фрезерних та ін.), ін'єкцій тріщин, заповнення пустот у виробках і будівельних конструкціях з метою ремонту і підсилення, влаштування наливних покриттів підлог з особливо високими вимогами до властивостей [1].

З розвитком техніки і промисловості епоксидні смоли і матеріали знаходять все нові галузі застосування, причому, як правило, не уступають вже зайняті позиції іншим новим матеріалам.

У всіх випадках застосування епоксидних смол в промисловості і будівництві першочергову роль відіграють конструкційні характеристики матеріалів, що створюються на їх основі. Основний ефект застосування епоксидних полімерів обумовлений їх властивостями як унікального адгезиву: висока адгезія практично до всіх твердих і еластичних матеріалів (крім неполярних полімерів), добрий баланс сил адгезії і когезії, легкість тверднення при кімнатній температурі і нижче, мала усадка під час затверднення, відсутність виділення продуктів конденсації. На особливу увагу заслуговує вдале поєднання хімічної стійкості, опору дифузійній проникності, деструкуючій дії зовнішнього агресивного середовища і добрих електроізоляційних показників з технологічністю вихідних смол і композицій на їх основі. Висока технологічність епоксидних смол значною мірою обумовлена доброю термодинамічною сумісністю їх з затвердниками і з багатьма видами низькомолекулярних і олігомерних продуктів.

Однак, вони мають ряд суттєвих недоліків. Це недостатня пластичність, відповідно високі внутрішні напруження, низька стабільність адгезійного зв'язку в агресивних середовищах, низька стійкість до удару, відносно невисока теплостійкість та, найголовніше, підвищена пожежна небезпечність.

За температур вищих за 150-170°C розпочинається розклад епоксидних полімерів, а за температури 400°C вони займаються. Лінійна та масова швидкості горіння полімерів дорівнюють відповідно 3,5-4 мм/хв. і 7,8 г/с·м³. Температура поверхні під час горіння епоксидних полімерів сягає 500-530°C, температура полум'я – 950-970°C. Залежно від природи вихідних реагентів, які використовують для синтезу олігомерів, а також кількості і природи затверника, кисневий індекс епоксидних полімерів коливається в межах 19,8-34,7%. Горять вони з утворенням кіптяви [2, 3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій засвідчив, що одним із найпоширеніших способів зниження горючості епоксиолімерів є застосування інертних чи хімічно активних антипіренів. Але на практиці здебільшого використовують антипірени на основі сполук фосфору, нітрогену, бору, сульфуру і галогенів, які дають змогу сповільнювати окремі стадії горіння [4-6]. Однак такі антипірени мають ряд суттєвих недоліків: вони леткі, розчиняються в розчинниках, екстрагуються водою тощо. Використання їх негативно впливає на міцність полімерів. Тому постійно актуальними є дослідження, пов'язані з розробкою способів зниження пожежної небезпечності епоксидних композиційних матеріалів за умови збереження на належному рівні експлуатаційних характеристик.

В цьому аспекті практичний інтерес представляє використання поліморфних модифікацій кальцій карбонату, а зокрема арагоніту, кальциту та фатериту, з метою зниження горючості композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Такий вибір обумовлений, насамперед, тим, що кальцій карбонат, виступаючи в ролі наповнювача, знижуватиме вміст горючої складової композиції. Окрім того, на нагрівання наповнювача затратитиметься додаткове тепло. З іншого боку, за умови виникнення горіння епоксиолімерного матеріалу кальцій карбонат при нагріванні в полум'ї спроможний розкладатися з утворенням кальцій оксиду та карбон (IV) оксиду $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$, що може супроводжуватися самозгасанням композиції. Кальцій карбонат дешевий та доступний, широко розповсюджений в природі і є головною складовою вапняку, крейди, мармуру тощо. Традиційно кальцій карбонат застосовують в медицині, косметичній та харчовій промисловості, сільському господарстві, в будівництві, лакофарбовій промисловості.

На сьогодні відомості, що безпосередньо торкаються використання кальцій карбонату для зниження пожежної небезпечності епоксиолімерних матеріалів, в літературних джерелах відсутні. Тому **метою роботи** була розробка композицій на основі епоксидних смол з добавками кальцій карбонату та визначення його впливу на горючість та експлуатаційні властивості одержаних матеріалів.

Виклад основного матеріалу. Об'єктом досліджень була епоксидіанова смола марки ЕД-20, модифікована полівінілпіролідом (ПВП), за оптимального, визначеного в попередніх дослідженнях, вмісту останнього 3 мас. ч. Для зниження горючості використовували мармурову крихту, основою якої є перекристалізований кальцит CaCO_3 , гранулометричний склад якої наведено в таблиці 1. Затверднення композицій проводили поліетиленполіаміном (ПЕПА) протягом 2 годин за кімнатної температури з подальшою термообробкою 3 години при температурі 90°C.

Таблиця 1

Гранулометричний склад мармурової крихти

Розмір частинок, мм	0,05	0,1	0,16	0,2	0,315	0,4
Вміст, %	3,35	9,42	18,83	58,59	7,46	2,35

Адгезійну міцність зв'язку сталь – полімерне покриття при нормальному відриві визначали методом “грибків” за ГОСТ 14760-69, поверхневу твердість – на консистометрі Хеплера. Горючість композиції оцінювали методом “керамічної труби” (ГОСТ 12.1.044-89). Для випробувань використовували зразки матеріалу розміром 150×60×5 мм. Випробування зразків проводили у скло-тканинному мішечку. Температуру займання визначали на приладі ОТП за ГОСТ 12.1.044-89.

Експериментально встановлено, що наповнення композицій мармуровою крихтою дає змогу значно підвищити адгезійну міцність покриттів на основі таких композицій (таблиця 2). Це пояснюють підвищеною адсорбцією молекул зв'язного під час полімеризації в присутності дрібнодисперсного наповнювача [7]. Однак у випадку малого вмісту мармурової крихти (15 мас. ч. на 100 мас. ч. зв'язного) кількість частинок в одиниці об'єму композиції є недостатньою для максимального структурування і адгезійна міцність зменшується. В разі збільшення вмісту цього наповнювача в композиції (30-60 мас. ч.) зростає адгезійна міцність внаслідок збільшення кількості частинок в одиниці об'єму і, відповідно, кількості контактів між ними, що сприяє коагуляційному структуроутворенню в системі.

Введення мармурової крихти викликає зростання поверхневої твердості покриттів на основі розроблених композицій. Наведені дані (таблиця 2) свідчать про те, що найвищу поверхневу твердість (52,9 МПа) мають покриття на основі композицій з вмістом мармурової крихти 60 мас. ч., а це майже в 2,5 рази більше, ніж для ненаповнених композицій, поверхнева твердість яких становить 21,18 МПа.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості композицій

Вміст наповнювача, мас ч.	0	15	30	45	60
Міцність при відриві, МПа	4,9	4,1	9,0	13,0	14,9
Поверхнева твердість, МПа	21,18	27,94	34,22	42,97	52,9

В результаті визначення показників пожежної небезпечності епоксиполімерів (таблиця 3) встановлено, що максимальна температура газоподібних продуктів горіння зразка на основі модифікованої полівінілпіролідом епоксиамінної композиції з додатками 60 мас. ч. мармурової крихти становить 250°C, причому тривалість досягнення максимальної температури суттєво зростає порівняно з композицією без наповнювача. При введенні мармурової крихти температура займання матеріалу на основі розробленої композиції підвищується на 22°C порівняно з композицією без наповнювача і становить 312°C. Втрата маси зразка на основі наповненої композиції не перевищує 60%, а максимальний приріст температури менший за 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	наповнена композиція
Максимальний приріст температури, °C	650	50
Час досягнення максимальної температури, с	150	335
Втрата маси зразка, %	89	30
Температура займання, °C	290	312

Висновки. Результати проведених експериментальних досліджень свідчать про те, що наповнення мармуровою крихтою модифікованих полівінілпіролідом епоксиамінних композицій, сприяє зниженню пожежної небезпечності та покращенню фізико-механічних властивостей матеріалів на їх основі.

Література:

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / Хозин В.Г. – Казань: Изд-во ПИК “Дом печати”, 2004. – 446с.
2. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Асеева Р.М., Заиков Г.Е. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
3. Пожарная опасность строительных материалов / [Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я. и др.] под ред. Баратова А.Н. – М: Стройиздат, 1988. – 380 с.
4. Патент на корисну модель 8861 Україна, МПК C08L63/02, C08K3/16. Вогнестійка композиція / Лебедев С.В., Шандрук М.І., Зінченко О.В. та ін. – №u200502432; заявл. 17.03.2005; опубл. 15.08.2005, Бюл. №8.
5. Патент 2471830 RU, МПК C08L63/02, C08K13/02. Полимерная композиция / Соколов И.И., Долматовский М.Г., Шарова И.А., Лукина Н.Ф. – №2011127313/05; заявл. 04.07.2011.
6. Патент 2425078 RU, МПК C09D5/18, C09D163/02. Огнезащитная вспучивающая композиция / Амирова Л.М., Андрианова К.А., Амиров Р.Р., Рыбаков В.В., Овчинников Е.В. – №2009143214/05; заявл. 04.07.2011.
7. Букетов А.В. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів / Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182с.

Е.И. Лавренюк

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ

В работе приведены основные сведения о пожароопасности эпоксиполимеров и представлены теоретические обобщения, касающиеся основных способов снижения их горючести. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния мраморной крошки на горючесть и физико-механические свойства материалов на основе модифицированных поливинилпирролидоном эпоксисаминных композиций. На основе полученных данных разработаны рецептуры композиций на базе эпоксидных смол для получения материалов со сниженной горючестью и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: эпоксисаминная композиция, горючесть, пожароопасность, физико-механические свойства, мраморная крошка.

О.І. Lavrenyuk

APPLICATIONS OVER OF MINERAL FILLERS FOR DECLINE OF COMBUSTIBILITY OF EPOXY POLYMERS

The main result about the fire dangerousness of epoxy polymers and the theoretical generalizations according to the main ways of reduction the flammability are described and represented in this work. The results of experimental influence of investigation of marble crumb on flammability physical mechanic usage of materials in the bases of modified polyvinylpyrrolidone epoxiamine compositions are brought. According to these results the compositional receptions on the bases of epoxy resins for the products materials with fire retardant and with the better operating characteristics are maid.

Key words: epoxiamine compositions, flammability, fire dangerousness, physical mechanic usage, marble crumb.

