

*Н.В. Саєнко, к.т.н., доцент, ХНУБА,
Р.О. Биков, к.т.н., асистент, ХНУБА,
У. Муратов, студент, ХНУБА*

ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ БРОМВМІСНИХ АНТИПІРЕНІВ ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ СКЛОПЛАСТИКІВ ІЗ МІНІМАЛЬНИМ ЗНИЖЕННЯМ ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

(представлено д.т.н. Кіреєвим О.О.)

Досліджено вплив бромвмісних антипіренів на горючість модифікованих епоксидних композицій та склопластиків на їх основі. Показано, що застосування бромвмісних антипіренів дозволяє збільшити кисневий індекс полімерної композиції та склопластиків на її основі при незначному зниженні міцнісних характеристик.

Ключові слова: епоксидна композиція, бромвмісний антипірен, кисневий індекс, міцність при вигині.

Постановка проблеми. Одним із пріоритетних напрямків науки й промисловості є широке впровадження в усі сфери народного господарства полімерних матеріалів, які мають комплекс цінних властивостей: високі міцнісні характеристики, низьку щільність, корозійну стійкість, технологічність і володіють невеликими виробничими витратами при виготовленні матеріалів і покриттів. На їхній основі створюються нові композиційні матеріали, які здатні замінити метали, сплави й природні матеріали.

Полімерні композиційні матеріали на основі епоксидних смол, що містять волокнистий наповнювач, набули широкого поширення в якості конструкційних матеріалів самого різного призначення. Введення волокнистого наповнювача значно підвищує міцність і твердість, а також дозволяє змінювати в заданому напрямку електричні, теплофізичні та інші властивості композиту і домагатися їх оптимального співвідношення, що визначається експлуатаційними вимогами до матеріалу.

Основним недоліком практично усіх полімерних композиційних матеріалів є їх горючість, що обмежує області їх застосування.

Будучи органічними по своїй природі, полімерні матеріали представляють високий потенціал для виникнення й поширення пожежі, а також прояву небезпечних факторів пожежі, що приводять до загибелі людей і матеріальних збитків. Горіння полімерних матеріалів, що є домінуючим процесом переважної більшості сучасних пожеж, являє собою складне явище, що включає в себе елементи тепло – і масообміну, газової динаміки, хімічної кінетики реакцій у конденсованій й газовій фазах, а так само на границі їх розділу, масштабні й інші фактори. Пожежна небезпека полімерних матеріалів і покриттів визначається наступними характеристиками: горючістю, димоутворенням при тлінні та горінні, ток-

сичністю продуктів горіння й піролізу.

Велика різноманітність полімерних матеріалів по хімічній будові, комбінації з іншими матеріалами при цільовому використанні, різноманіття фізичних форм при тому самому складі визначають специфіку виникнення, розвитку й наслідків пожеж за участю полімерних матеріалів.

Аналіз процесу горіння, дозволяє зрозуміти й можливі шляхи зниження горючості полімерного матеріалу. Слід зазначити, що в більшості випадків неможливо досягнути того, щоб органічний полімер став абсолютно негорючим матеріалом і не горів в інтенсивному вогні (пожежі). Однак більшість пожеж виникає від малокалорійних джерел тепла й вогню – сигарет, сірників, короткого замикання.

Тому однією з проблем є зниження горючості полімерів, інтенсивності їх загоряння та поширення полум'я.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Методи зниження горючості полімерних, в тому числі епоксидних композиційних матеріалів засновані на наступних принципах [1-3]:

1. Фізичні засоби:

- уповільнення підведення тепла до полімерного матеріалу;
- охолодження зони горіння в результаті збільшення фізичних потоків тепла в навколишнє середовище;
- погіршення умов переносу реагентів до фронту полум'я;
- зрив полум'я потоком газу;
- вплив акустичного, гравітаційного полів і ін.

2. Хімічні засоби:

- зміна будови і структури полімерної речовини, складу і співвідношення компонентів матеріалів, що призводить до зміни кінетики і механізму хімічних реакцій розкладання полімерів, займання і горіння горючих продуктів, до інгібування цих реакцій;
- вплив на полум'я хімічних реагентів – інгібіторів газофазних реакцій горіння.

Одним з найбільш поширених, ефективних і економічних методів отримання полімерних матеріалів з пониженою горючістю є використання антипіренів – речовин, що знижують горючість [4, 5]. Використовуються наступні види антипіренів: галоген-, фосфор, бор і азотовмісні сполуки; оксиди, солі і комплексні сполуки різних металів; органічні сполуки, до складу яких входить кілька гетероатомів.

Але введення добавок, що знижують пожежну небезпеку полімерних матеріалів, звичайно має й негативну сторону: приводить до погіршення фізико-механічних, діелектричних і інших експлуатаційних і технологічних властивостей, підвищенню вартості матеріалу, погіршенню екології.

Тому досі актуальною є задача аналізу можливості застосування антипіренів, в тому числі бромвмісних, в полімерне зв'язуюче для склопластиків із мінімальним зниженням їх експлуатаційних властивостей.

Постановка завдання та його вирішення. Метою даної роботи є визначення впливу бромвмісних антипіренів на горючість та експлуата-

ційні властивості полімерних зв'язуючих для склопластиків.

В якості показника горючості був обраний кисневий індекс (КІ). Кисневий індекс використовують при розробці полімерних композицій зниженої горючості і контролі ступеня горючості пластмас (ДСТУ 12.1.044-89, п. 4.14).

Склопластики виготовлялися на основі склотканини марки Т-10 (ГОСТ 17653-88), яка проходила попередню термічну підготовку, в якості отверджувача епоксидної композиції на основі смоли ЕД-20 використовували поліетиленполіамін А марки ПЕПА.

В якості досліджуваних бромвмісних антипіренів використовували: тетрабромбісфенол-А (ТВВРА) та декабромдіфенілоксид (DBDPO) (рис. 1).

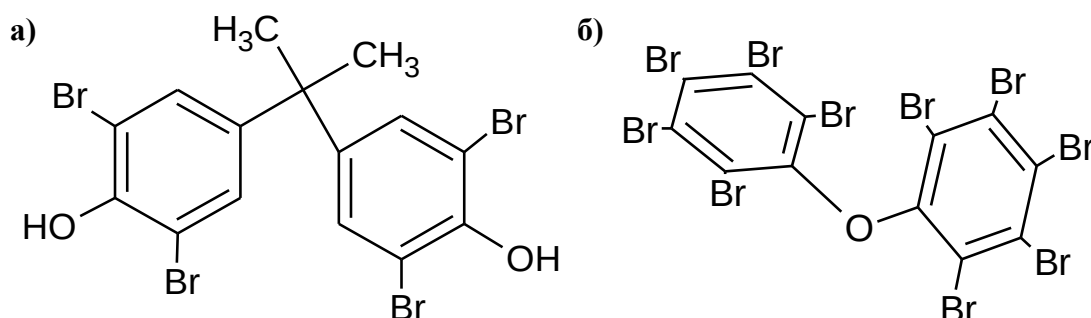


Рис. 1. Структурні формули антипіренів: а) тетрабромбісфенол-А (ТВВРА); б) декабромдіфенілоксид (DBDPO)

Твердіння склопластику при частковій взаємодії бромвмісних антипіренів з полімерною матрицею проводили при підвищених температурах за наступним режимом:

- змішування ЕД-20, отверджувача та антипіренів проводилося при температурі сумішевої системи 100°C;
- просочування склотканини отриманою композицією;
- формування композиції: до желатинізації при 100°C протягом 2 год та протягом 10 год при 160°C.

Вплив бромвмісних антипіренів на величину кисневого індексу та міцність при вигині досліджуваних епоксиолімерних композицій наведено в табл. 1.

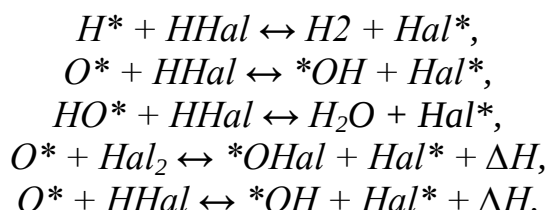
Аналіз даних, наведених в табл. 1, показує, що при введенні до епоксиолімерного в'язучого бромвмісних антипіренів дозволяє підвищити кисневий індекс розроблених матеріалів при збереженні міцності просоченого склопластику.

При використанні DBDPO (вміст броду в якому не нижчій за 80%), спостерігається більш інтенсивне підвищення кисневого індексу при меншій кількості антипірену у порівнянні з ТВВРА (вміст броду в якому не нижчій за 55%), але при подальшому збільшенні кількості антипіренів відбувається більш суттєве підвищення кисневого індексу модифікованого полімеру, що пов'язано з різним механізмом їх взаємодії з епоксидіановою смолою та різною температурою деструкції.

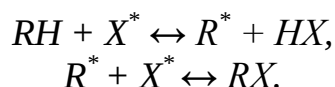
Табл. 1. Властивості епоксиполімерних композиційних матеріалів від впливу бромвмісних антипіренів

Склад композиції	Руйнуюче напруження при вигині, МПа	Твердість за Бригеллем, МПа	KI, % об.
100 ЕД-20	170	225	19
100 ЕД-20:			
1 мас.ч. ТВВРА	177	231	25
2 мас.ч. ТВВРА	180	235	29
3 мас.ч. ТВВРА	182	237	30
100 ЕД-20:			
1 мас.ч. DBDPO	174	227	27
2 мас.ч. DBDPO	170	226	28
3 мас.ч. DBDPO	167	220	26

Так DBDPO майже не взаємодіє з епоксидіановим олігомером, а температура його плавлення складає 300 °С, тоді як для полімерних композицій температура початку термічної деструкції складає близько 200 °С, тому на початкових стадіях в стадії інгібування горіння в передпоясній зоні приймає участь тільки не зв'язана бромідна кислота та невелика кількість бромідної кислоти, що утворюється під час деструкції DBDPO. Процес відбувається за наступним механізмом:



Внаслідок цих процесів відбувається зниження концентрації активних радикалів та температури (за рахунок ендотермії процесу) в зоні горіння. Але за рахунок більш пізнього утворення цих радикалів майже не відбувається їх взаємодія з леткими продуктами піролізу полімеру на початкових стадіях горіння, внаслідок чого, не дивлячись на те, що кількість галогенової похідної в DBDPO більша, його ефективність поступається ТВВРА, який завдяки наявності у складі гідроксильної групи може приймати участь в процесі полімеризації, а не зв'язаний антипірен завдяки меншій температурі плавлення (160⁰С), в більшій мірі взаємодіє з продуктами піролізу, внаслідок чого утворюються легкі бромвуглеводні, з невеликою температурою спалаху та самозаймання. За наступним механізмом:



Висновки. На прикладі епоксидної композиції на основі ЕД-20 показано можливість застосування бромвмісних антипіренів при виготовленні композиційних матеріалів із зниженою горючістю та дослідним

шляхом встановлено, що використання тетрабромбісфенолу-А у порівнянні з декабромдіфенілоксидом є більш ефективним, завдяки нижчій температурі його плавлення та частковій участі антипірену в процесі полімеризації з утворення бромепоксидів. При цьому вироби із отриманого склопластику мають задовільні міцнісні характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
2. Заиков Г.Е. Антипилены для полимерной промышленности / Г.Е. Заиков, М.И. Арцис // Химическая промышленность. – 2000. – № 5. – С. 50.
3. Принципы создания композиционных полимерных материалов / Ал.Ал. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Огимян, Н.С. Ениколопов; под ред. Л.И. Галицкой. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Яковлева Р.А. Влияние антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимерных материалов / Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина-Смилка, Н.В. Саенко и др. // Проблемы пожарной безопасности: сборник научных трудов. – 2011. – №. 29. – С. 175-181.
5. Попов Ю.В. Влияние строения бромсодержащих олигомеров и отвердителей на КИ эпоксиполимеров / Ю.В. Попов, В.М. Кузнецова, Б.М. Ткачук // Пластические массы. – 1985. – №2. – С. 60-61.

Отримано редколлегією 20.10.2016

Н.В. Саенко, Р.А. Быков, У. Муратов

Оценка возможности использования бромсодержащих антипиренов для снижения горючести стеклопластиков с минимальным снижением их физико-механических характеристик

Исследовано влияние бромсодержащих антипиренов на горючесть модифицированных эпоксидных композиций и стеклопластиков на их основе. Показано, что их использование позволяет увеличить значение кислородного индекса полимерной композиции и стеклопластика на ее основе при небольшом уменьшении прочностных характеристик.

Ключевые слова: эпоксидная композиция, бромсодержащий антипирен, кислородный индекс, прочность при изгибе.

N.V. Saienko, R.A. Bykov, U. Muratov

Assessing the possibility of the bromine-containing flame retardants use to reduce the fiberglass flammability with a minimum reduction in their physical and mechanical properties

The effect of the bromine-containing flame retardant flammability modified epoxy and fiberglass compositions based on them. It is shown that their use can increase the oxygen index of the polymer composition and fiberglass on its base with a slight decrease in strength characteristics.

Keywords: epoxy composition, bromine-containing flame retardant, oxygen index, flexural strength.