Пожаробезопасные вспененные эпоксидные полимеры

А. С. Мостовой, П. Н. Буненков, Л. Г. Панова

Разработаны новые составы для создания пожаробезопасных вспененных эпоксидных полимеров. Выбраны метод совмещения компонентов, технология и параметры вспенивания при получении пеноэпоксидов. Установлена взаимосвязь структуры пеноэпоксида с количеством введенного газообразователя — карбоната аммония. Проведена комплексная оценка физико-химических, теплофизических и механических свойств пожаробезопасных вспененных эпоксидных полимеров в зависимости от типа и количества замедлителей горения — полифосфата аммония и тетрафторбората аммония.

Ключевые слова: вспененные эпоксидные смолы, газообразователь, модификация, замедлители горения, карбонат аммония, структура, свойства.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), содержащие в составе газовую фазу, называют газосодержащими или газонаполненными. Для них характерны: низкая плотность, хорошие тепло- и звукоизоляционные свойства; их используют: для снижения массы изделия; тепло-, хладо- и звукоизоляции, амортизации и вибродемпфирования (в касках, шлемах, рукавицах для работы с отбойными молотками), фильтрации, разделения, поглощения жидкостей и газов, скрепления сыпучих материалов, для удержания влаги в почве, декоративной отделки, упаковки, а также для получения исходных заготовок при создании новых многостадийных технологий. Наиболее активно такие материалы используют в качестве вибро- и звукоизоляционных, поскольку структурная гетерофазность является основой их способности к вибропоглощению. Акустические свойства пенопластов зависят от свойств матрицы, вида и морфологии наполнителей, условной плотности материала и параметров внешнего энергетического поля [1].

Эпоксидные пены, как правило, жесткие и их часто используют, когда к изделиям предъявляют требования повышенной термостойкости, стойкости к растворителям, адгезии более высокой, чем у полиуретановых пен, регулируемое вспенивание. Эпоксидные пены и их производство экологично. Преимуществом эпоксидных смол является и широкое разнообразие самих смол, сшивающих агентов, которые могут быть использованы для получения конечного продукта с требуемыми свойствами [1].

Однако, не смотря на разнообразие положительных свойств, для вспененных эпоксидных полимеров, как, впрочем, и для многих вспененных ПКМ, характерен такой недостаток, как легкая воспламеняемость и высокая горючесть. Это фактор значительно ограничивает области использования обсуждаемых материалов.

Цель работы — создания новых составов пожаробезопасных вспененных эпоксидных полимеров.

Объекты и методы исследования

Составы разрабатывали на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93). В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа — полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85). В качестве химического газообразователя — карбонат аммония (КА), способный при температуре 60 – 80 °С распадаться с образованием NH_3, CO_2 и H_2O.

Для снижения горючести разрабатываемых составов использовали полифосфат аммония (АРР-2) и тетрафторборат аммония (ТФБА). Выбор этих соединений обусловлен наличием в их составе ингибиторов горения: азота и фосфора в АРР-2 и азота, фтора и бора в ТФБА, способных структурировать эпоксидный полимер при воздействии повышенных температур и способствовать увеличению выхода карбонизованных структур [2 – 5]. Азот, фтор и бор

являются синергетиками, усиливающими эффективность фосфора и оказывают самостоятельное влияние на физико-химические процессы при термолизе и горении. Кроме того, APP-2 снижает дымообразование и ингибирует коррозию перерабатывающего оборудования [2, 4].

В работе определяли следующие свойства исследуемых составов: водопоглощение [ГОСТ 20869-75] — для определения водопоглощения применяют: весы с погрешностью не более 0,01 г, воду дистиллированную по ГОСТ 6709-72; сосуд цилиндрический диаметром 120 мм и высотой 240 мм; прибор для измерения образцов с погрешностью не более 0,1 мм, рамку прямоугольную из нержавеющей стали по ГОСТ 5632-72 для выдержки образцов в воде и гидростатического взвешивания; чтобы исключить всплывание образцов, к рамке прикрепляют грузы массой 125 г; влагопоглощение [ГОСТ 17177-94] — для определения влагопоглощения применяют: весы с погрешностью не более 0,01 г, воду дистиллированную по ГОСТ 6709-72; сосуд цилиндрический диаметром 120 мм и высотой 240 мм; рамку прямоугольную из нержавеющей стали по ГОСТ 5632-72 для выдержки образцов над водой; кажущуюся плотность [ГОСТ 409-77]; прочность при сжатии [ГОСТ 23206-78] — испытания образцов проводили на универсальной электромеханической испытательной машине WDW-5E компании “Time Group Inc.”, Китай, при скорости испытания 20 мм/мин; теплопроводность и термическое сопротивление — на приборе ИТП-МГ4 “100” по ГОСТ 7076-99; потерю массы образца при поджигании на воздухе [2, 4, 5]; изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием дериватографа системы “Паулик – Паулик – Эрдей” фирмы MOM марки Q-1500D, [ГОСТ 29127-91].

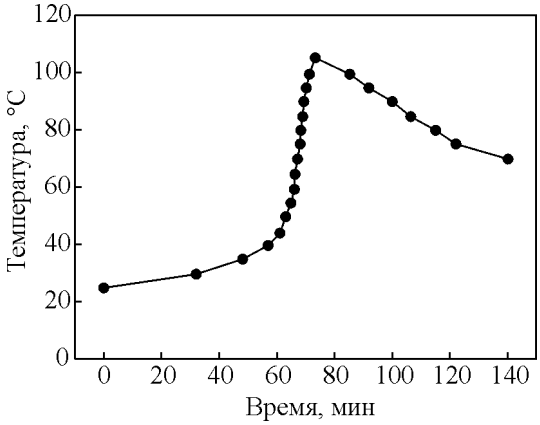

Рис. 1. Кинетика отверждения вспененного эпоксидного полимера.

Результаты экспериментов и их обсуждение

При выборе режима вспенивания для состава 100ЭД-20 + 15ПЭПА + 2АУ, масс.ч., были использованы несколько способов получения вспененных материалов.

В первом способе получения вспененных материалов все компоненты (эпоксидный олигомер, отвердитель и газообразователь — КА) смешивали и помещали в ограничительную форму без предварительного нагрева. Анализ кинетики отверждения

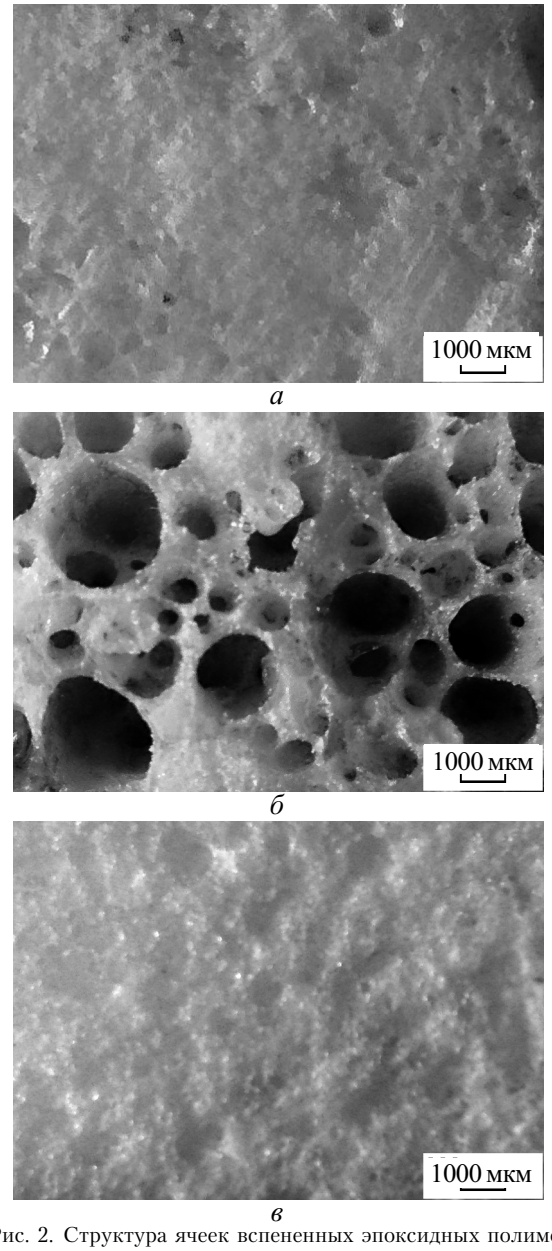

Рис. 2. Структура ячеек вспененных эпоксидных полимеров, полученных способами 2 – 4 (*а* – *в*, соответственно): *а*, *в* — преимущественно с закрытыми порами; *б* — преимущественно с открытыми порами.

данного состава (рис. 1), показал, что после начала эксперимента около 60 минут не наблюдается процесса структурообразования, а затем отмечен быстрый рост температуры, сопровождающий процесс отверждения. В процессе отверждения за счет экзотермичности процесса достигается температура 108 °С, обеспечивающая возможность разложения газообразователя. Вспенивание протекает в частично отвержденной системе, вследствие чего пеноэпоксид получается с высокой кажущейся плотностью (> 700 кг/м^3).

По второму способу получения вспененных материалов после совмещения компонентов состав заливали в форму, которую помещали на 60 минут в термопечь. Нагрев композиции проводили до температуры 50 ± 5 °С. Затем форму извлекали из печи и в этом случае вспенивание, отверждение проходит без дополнительного нагрева. Образуется преимущественно структура ячеек с закрытыми порами (рис. 2*а*).

Видимо нагрев происходит с такой скоростью, что скорость нарастания вязкости отверждаемой смолы превышает скорость разложения газообразователя, что обеспечивает получение преимущественно закрытой структуры ячеек.

При использовании третьего способа после совмещения олигомера и газообразователя состав заливали в форму и проводили нагрев состава в термопечи до температуры 90 ± 5 °С. В этом случае происходит разложение газообразователя и вспенивание. После достижения температуры 90 °С форму извлекали из термопечи, вводили отвердитель, и отверждение происходило при снижении температуры до температуры окружающей среды. Образуется преимущественно открытая пористая структура ячеек (рис. 2*б*), так как газы, удаляясь при отверждении из стенок ячеек, разрушают их.

Четвертый способ заключался в том, что все компоненты состава совмещали, заливали в форму и помещали ее на 60 минут в термопечь, нагретую до температуры 50 ± 5 °С. Процессы вспенивания и отверждения протекали одновременно. При этом преимущественно образуется структура ячеек с закрытыми порами (рис. 2*в*). Как и в случае использования второго способа формования, нагревание происходит с такой скоростью, что нарастание вязкости отверждающейся смолы несколько превышает разложение газообразователя, что обеспечивает получение преимущественно закрытой структуры ячеек.

Таблица 1

Зависимость кажущейся плотности от условий формования пеноэпоксида состава, масс.ч.: 100ЭД-20+2КА+15ПЭПА

Способы получения вспененного эпоксидного полимера	Кажущаяся плотность, кг/м^3	Коэффициент вариации, %
1	777	2,3
2	539	3,5
3	287	5,5
4	170	1,2

Анализ кажущейся плотности полученных составов показал (табл. 1), что в зависимости от способа проведения процесса получаются вспененные полимеры с различной кажущейся плотностью — от легких (≈ 170 кг/м^3) до тяжёлых (> 700 кг/м^3).

Исходя из простоты совмещения компонентов, возможности получать вспененные полимеры с равномерными свойствами (табл. 1), одновременно проводить процессы вспенивания и отверждения, четвертый способ наиболее оптимален и поэтому выбран для дальнейших исследований.

Так как на структурообразование материала влияет количество газообразователя, то его содержание варьировали от 1 до 5 масс.ч. (табл. 2). Процессы газообразования с увеличением КА протекают более интенсивно, уменьшается содержание полимерной фазы, снижается кажущаяся плотность γ с 255 до 61 кг/м^3, увеличиваются водо- (W_v и W_s) и влагопоглощение (B) (табл. 2), что свидетельствует о более высоком содержании пор в материале.

Таблица 2

Свойства вспененных эпоксидных полимеров

Состав (масс.ч.), отвержденный 15 масс.ч. ПЭПА	γ, кг/м^3	$\varphi_п$	$\varphi_г$	W_v, %	W_s, см^3/м^2	B, %	$G_{сж}$, МПа
100ЭД-20 + 1КА	255	21	79	2,1	63	0,50	2,0 ± 0,1
100ЭД-20 + 2КА	170	14	86	4,9	137	0,70	1,0 ± 0,05
100ЭД-20 + 5КА	61	5	95	5,2	188	0,84	0,6 ± 0,03
100ЭД-20 + 2КА + 10ТФБА	154	13	87	6,5	180	0,80	1,0 ± 0,05
100ЭД-20 + 2КА + 5АРР-2	194	16	84	4,9	68	0,60	1,2 ± 0,06
100ЭД-20 + 2КА + 10ТФБА + 5АРР-2	143	12	88	6,3	186	0,80	1,3 ± 0,065

Примечание: γ — кажущаяся плотность; $\varphi_п$ — содержание полимерной фазы, %; $\varphi_г$ — содержание газовой фазы, %; W_v — водопоглощение по отношению к первоначальному объему; W_s — водопоглощение по отношению к первоначальной полной поверхности; B — влагопоглощение; $G_{сж}$ — напряжение 10% сжатия.

Таблица 3

Физико-химические свойства вспененных эпоксидных композитов

Состав композиции, масс.ч., отвержденные 15 масс.ч. ПЭПА	Начальная температура деструкции, °С	Температурный интервал деструкции, °С	Выход карбонизованных структур, масс. % (при $T_к$, °С)
100ЭД-20	200	190	40 (390)
100ЭД-20 + 1КА	220	190	48 (410)
100ЭД-20 + 2КА	238	208	52 (450)
100ЭД-20 + 5КА	240	200	58 (440)
100ЭД-20 + 2КА + 10ТФБА	240	180	54 (420)
100ЭД-20 + 2КА + 5АРР-2	250	150	55 (400)
100ЭД-20 + 2КА + 10ТФБА + 5АРР-2	240	160	46 (400)

Примечание: $T_к$ — конечная температура основной стадии деструкции.

Таблица 4

Влияние наполнителей на показатели горючести вспененных эпоксидных полимеров

Состав композиции, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА, масс.ч.	Показатели горючести, определенные при поджигании образцов на воздухе		
	время поджигания, с	время самостоятельного горения, с	потери массы, %
100ЭД-20	6	>120	78
100ЭД-20 + 2КА	5	>120	68
100ЭД-20 + 2КА + 10ТФБА	7	120	42
100ЭД-20 + 2КА + 5АРР-2	10	110	9
100ЭД-20 + 2КА + 10ТФБА + 5АРР-2	15	80	7
100ЭД-20 + 2КА + 5АРР-2 Защитное покрытие (100ЭД-20 + 5АРР-2 + 15ПЭПА)	20	45	1,8
100ЭД-20 + 2КА + 10ТФБА + 5АРР-2 Защитное покрытие (100ЭД-20 + 5АРР-2 + 15ПЭПА)	15	65	4,3

Следовательно, изменяя содержание газообразователя в составе композиции можно направленно регулировать кажущуюся плотность и другие свойства материала. С ростом γ устойчивость материала к сжатию повышается (табл. 2), что возможно при низком содержании КА.

Из данных термогравиметрического анализа (табл. 3) следует, что с увеличением содержания КА в составе эпоксидного полимера повышается его термостойкость, что проявляется в смещении температурного интервала деструкции в область более высоких температур, при этом отмечено возрастание выхода карбонизованных структур с 40 до 58 %.

Полученные составы поддерживают горение на воздухе (табл. 4), поэтому в них дополнительно вводили соединения, способные структурировать эпоксидный полимер — ТФБА и АРР-2, которые не растворяются в исследуемом составе и одновременно выполняют роль наполнителя.

Анализ кажущейся плотности показал (табл. 2), что вероятнее всего ТФБА частично выполняет роль газообразователя, так как при его введении как индивидуально, так и совместно с АРР-2, кажущаяся плотность уменьшается от 170 до 143 и 154 кг/м^3, соответственно. В тоже время введение АРР-2 в количестве 5 масс.ч., повышает её на 24 кг/м^3, при этом отмечено снижение водопоглощения, особенно по отношению к первоначальной полной поверхности, что свидетельствует о снижении пористости образцов.

При анализе образцов вспененных эпоксидных составов, содержащих АРР-2 и ТФБА, методом ТГА установлено инициирующее действие АРР-2 и ТФБА на процесс разложения полимера в конденсированной фазе, проявляющееся в сужении температурного интервала термолиза (табл. 3). Основное их влияние проявляется в газовой фазе, так как при термолизе композиций, содержащих АРР-2 и ТФБА, образуется NH_3, который разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения, что подтверждается уменьшением выхода карбонизованных структур. Такие изменения в превращениях в конденсированной и газовой фазах уменьшают возможность воспламенения, что и проявляется в процессе горения (табл. 4).

Вспененные эпоксидные полимеры при поджигании на воздухе загораются через несколько секунд и имеют потери массы близкие к потерям чистой эпоксидной смолы. При введении в состав композиции 5 масс.ч АРР-2 или смеси наполнителей ТФБА и АРР-2 время самостоятельного горения снижается и существенно уменьшаются потери массы при поджигании на воздухе (табл. 4). При

Таблица 5

Теплопроводность эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Термическое сопротивление, ($м^2$·К)/Вт
100ЭД-20	0,134 ± 0,0040	0,111 ± 0,0030
100ЭД-20 + 5АРР-2	0,121 ± 0,0061	0,092 ± 0,0046
100ЭД-20 + 5АРР-2 + 10ТФБА	0,102 ± 0,0051	0,098 ± 0,0049
100ЭД-20 + 2КА + 5АРР-2	0,039 ± 0,0019	0,435 ± 0,0217
100ЭД-20 + 2КА + 5АРР-2 + 10ТФБА	0,035 ± 0,0017	0,486 ± 0,0243
Промышленно-выпускаемые аналоги		
Этал-ППЭ-407Н	0,06	—
Этал-ППЭ-407	0,05	—

нанесении на поверхность пеноэпоксида огнезащитного состава (100ЭД-20 + 5АРР-2 + 15ПЭПА), способствующего закрытию открытых пор, содержащих кислород воздуха, потери массы при поджигании на воздухе значительно снижаются (табл. 4), при этом кажущаяся плотность увеличивается на 56 кг/$м^3$. По величине потерь массы разработанные вспененные эпоксидные композиты относятся к классу трудносгораемых материалов [2].

В связи с тем, что разрабатываемые вспененные эпоксидные композиты планируется использовать в качестве теплоизоляции, в работе оценивали их теплопроводность и термическое сопротивление с использованием прибора ИТП-МГ4 “100” по ГОСТ 7076-99.

Из проведенных исследований следует, что разработанные вспененные эпоксидные композиты имеют более низкие значения коэффициента теплопроводности (0,035 – 0,039 Вт/(м·К)), в сравнении с теплоизоляционными свойствами промышленно-выпускаемых пеноэпоксидов (табл. 5) при одинаковой кажущейся плотности, отмечено значительное (более чем в 4 раза) повышение термического сопротивления.

Выводы

1. Исследованы различные технологические приемы введения газообразователя в состав эпоксидных композитов, выбран рациональный способ совмещения компонентов при создании вспененных эпоксидных полимеров.

2. Установлена и доказана взаимосвязь структуры вспененных полимеров со способами и параметрами вспенивания.

3. Выявлено влияние количества газообразователя на структуру и свойства вспененных полимеров.

4. Показана возможность повышения термостойкости и снижения пожарной опасности вспененных полимеров с использованием гибридных наполнителей.

5. Разработанные вспененные эпоксидные композиты соответствуют (и даже превосходят) по теплоизоляционным свойствам промышленно-выпускаемым пеноэпоксидам.

Литература

1. Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания. Под. ред. к.т.н. А.М. Чеботаря. СПб.: Профессия, 2009, 600 с.
2. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств. Перспективные материалы, 2014, № 1, с. 37 – 43.
3. Lijun Qian, Yong Qiu, Nan Sun, Menglan Xu, Guozhi Xu, Fei Xin, Yajun Chen. Pyrolysis route of a novel flame retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin. Polymer Degradation and Stability, 2014, no. 107, pp. 98 – 105.
4. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Разработка составов и исследование свойств пожаробезопасных эпоксидных компаундов. Дизайн. Материалы. Технология, 2012, № 5 (25), с. 135 – 137.
5. Мостовой А.С., Панова Л.Г., Санукова А.А., Плакунова Е.В. Исследование процессов при пиролизе и горении модифицированных эпоксидных полимеров. Известия Южного федерального университета. Технические науки, 2013, № 8 (145), с. 17 – 21.

References

1. Klempner D., SendijarevicV.Polymeric foams and foam technology. Hanser Gardener Publications, Inc., Cincinnati, 2 edition, April 2004, 584 p.
2. Mostovoi A. S., Plakunova E. V., Panova L. G. Razrabotka ognestojkix epoksidnyx kompozicij i issledovanie ix struktury i svojstv [Development of flame retardant epoxy composites and study of their structure and properties]. *Perspectivnye materialy — Advancedmaterials* (inRus), 2014, no. 1, pp. 37 – 43.
3. Lijun Qian, Yong Qiu, Nan Sun, Menglan Xu, Guozhi Xu, Fei Xin, Yajun Chen. Pyrolysis route of a novel flame

retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin. Polymer Degradation and Stability, 2014, no. 107, pp. 98 – 105.
4. Mostovoi A.S., Plakunova E.V., Panova L.G. Razrabotka sostavov i issledovanie svoistv pozharobezopasnykh epoksidnykh kompaundov [Compositions development and study of flameproof epoxy compositions properties]. *Dizajn. Materialy. Texnologiya — Desing. Materials. Technology* (in Rus), 2012, no. 5, (25), pp. 135 – 137.
5. Mostovoi A.S., Panova L.G., Sanukova A.A., Plakunova E.V. Issledovanie protsessov pri pirolize i gorenii modifitsirovannykh epoksidnykh polimerov [Study of pyrolysis and combustion processes of modified epoxyresins]. *Izvestiia Yuzhnogo federalnogo universiteta. Tekhnicheskie nauki — The News of Southern Federal University. Engineering sciences* (in Rus), 2013, no. 8, pp. 17 – 21.

Статья поступила в редакцию 16.07.2015 г.

Мостовой Антон Станиславович *— Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, площадь Свободы, д. 17), кандидат технических наук, заведующий лабораторией, специалист в области создания эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами и пониженной горючестью. E-mail: Mostovoy19@rambler.ru.*

Буненков Павел Николаевич *— Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, площадь Свободы, д. 17), студент 4 курса, специализируется в области создания вспененных эпоксидных композитов пониженной горючести.*

Панова Лидия Григорьевна *— Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (413100, Саратовская обл., г. Энгельс, площадь Свободы, д. 17), доктор химических наук, профессор, специалист в области разработки научных основ направленного регулирования структуры и свойств полимеров и композитов функционального назначения. E-mail: xt@techn.sstu.ru.*

Fireproof foam epoxy resin

A. S. Mostovoi, P. N. Bunenkov, L. G. Panova

The aim of this work is to develop new compositions to create of fireproof foamed of epoxy polymers. The method of combining the components, technology and parameters of the foaming for obtaining foamed epoxy polymers was selected. Dependence of structure of foamed epoxy resin on quantity entered blowing agent (ammonium carbonate) wasestablished. Comprehensive assessment of physical-chemical, thermal and mechanical properties of the fireproof foamed of epoxy polymers depending on the type and amount of flame retardant (ammonium polyphosphate and ammonium tetrafluoroborate) was conducted.

Keywords*:* Foamed of epoxy resin, blowing agent, modification, flame retardants, ammonium carbonate, structure, properties.

Mostovoy Anton *— Engels Technological Institute, branch of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Engels, Saratov region, Liberty Square, 17 Russia 413100). PhD (Eng), head of the laboratory, specialist in the field of creation of epoxy composites with high operational properties and reduced flammability. E-mail: Mostovoy19@rambler.ru.*

Bunenkov Pavel *— Engels Technological Institute, branch of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Engels, Saratov region, Liberty Square, 17 Russia 413100). 4th year student, specialized in the field of foamed epoxy composites reduced flammability. E-mail: xt@techn.sstu.ru.*

Panova Lidiya *— Engels Technological Institute, branch of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (Engels, Saratov region, Liberty Square, 17 Russia 413100). DrSci (chem), professor, specialist in the field of development of scientific foundations of the directed regulation of structure and properties of polymers and composites. E-mail:xt@techn.sstu.ru.*