

Воспламеняемость и дымообразующая способность эпоксидных композиционных материалов

Часть I

В.А. Ушков¹, О.Л. Фиговский², А.В. Копытин¹, Е.А. Шувалова¹

¹*“National Research Moscow State University of Civil Engineering”, Moscow, Russia*

²*International Nanotechnological Research Center “Polymate”, Migdal Ha-Emeq, Israel*

Аннотация: Рассмотрено влияние содержания и химической природы минеральных наполнителей, фосфор- и хлорсодержащих пластификаторов, бромсодержащих антипиренов и производных ферроцена на термостойкость, воспламеняемость и дымообразующую способность композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров. Установлено, что фосфатные пластификаторы практически не влияют на горючесть эпоксидных полимеров, но снижают дымообразующую способность композитов. Показано, что при степени наполнения менее 45% мас. химическая природа минеральных наполнителей незначительно влияет на воспламеняемость эпоксидных композитов. При этом коэффициент дымообразования в режиме пиролиза и плазменного горения композитов линейно снижается с ростом содержания наполнителей. Выявлено, что химическая природа ароматических броморганических антипиренов аддитивного типа практически не влияет на горючесть эпоксидных композитов. Установлено, что производные ферроцена по эффективности снижения дымовыделения превосходят ферроцен. Приводятся основные эксплуатационные свойства и показатели пожарной опасности разработанных авторами эпоксидных композиционных материалов пониженной горючести. Выявлена корреляция кислородного индекса с предельной концентрацией кислорода, теплотой сгорания и критической плотностью теплового потока воспламенения композитов.

Ключевые слова: бромсодержащий антипирен, воспламеняемость, горючесть, дымообразующая способность, композиты, наполнители, пластификатор, производные ферроцена, эпоксидные олигомеры.

Строительная индустрия является крупнотоннажным потребителем диановых эпоксидных олигомеров, что обусловлено широким диапазоном технологических, физико-механических, теплофизических и физико-химических свойств материалов на их основе и относительно доступной сырьевой базой для их синтеза [1-3]. Эпоксидные олигомеры применяют в качестве связующих при производстве угле-, базальто- и стеклопластиков, композитной арматуры, разнообразных химически стойких покрытий, полимеррастворов и полимербетонов для ремонта и усиления строительных конструкций,

пенопластов, клеев и монолитных покрытий пола [4-14]. Эпоксидные олигомеры применяют, как правило, в виде многокомпонентных композиций, содержащих кроме эпоксидных смол и отвердителей, различные пластификаторы, наполнители, пигменты, антипирены, синергисты и другие функциональные добавки.

Более широкое применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидных олигомеров в строительной индустрии сдерживают их повышенная пожарная опасность [15-18]. Поэтому установление влияния содержания и химической природы исходных компонентов на основные показатели пожарной опасности эпоксидных ПКМ позволит целенаправленно регулировать воспламеняемость, горючесть и дымообразующую способность таких материалов.

Объектом настоящего исследования являлись ПКМ на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), содержащие в качестве отверждающего агента промышленные марки алифатических аминных отвердителей: полиэтиленполиамин (ТУ 2413-357-00203447-99), диэтилентриамин (ТУ 6-02-914-86), триэтилентетрамин (ТУ 6-09-11-2119-93), имидазолины марок УП-0640, УП-0641 и УП-0642 (ТУ 6-05-241-514-87) и моноцианэтилдиэтилентриамин УП-0633М (ТУ 2494-552-00203521-99). Для повышения упруго-эластичных характеристик композитов применяли низкомолекулярные бутадиен-нитрильные карбоксилатные каучуки марок СКН-18-1А, СКН-26-1А (ТУ 38.303-01-41-92), фосфатные пластификаторы: ди-(2-этилгексил)-фенилфосфат, дифенил-(2-этилгексил)фосфат, трифенилфосфат, дифенилкрезилфосфат, дифенил-(п-третбутил)фенилфосфат (ТУ 6-06-241-92), трихлорэтилфосфат (ТУ 2493-319-05763441-2000), дифенилизопропилфенилфосфат (ТУ 6-05-211-1211-80) и трихлорпропилфосфат (ТУ 2493-513-05763441-2007), трихлордифенил и хлорпарафин марки Парахлор-380 (ТУ 2493-005-13164401-92), содержащий 54-57 % хлора. В качестве тонкодисперсных (3-25 мкм) минеральных наполнителей использовали оксиды и гидроксиды металлов, гетит, маршалит, андезит

кварцевый песок и гидратсодержащие минералы. Теплофизические свойства использованных минеральных наполнителей приведены в табл. 1. Молярная масса, плотность (ρ), молярная теплоемкость (c_p) и теплопроводность (λ) при 200 и 300К наполнителей получены из работы [19]. Термические свойства использованных гидратсодержащих минералов и разлагающихся минеральных наполнителей приведены в табл. 2, 3.

Таблица 1 - Теплофизические свойства неорганических наполнителей

Наполнитель	Молярная масса, кг/моль	ρ , $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$	λ , $\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{К}}$	c_p , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$	$c_{уд}$, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$
Sb ₂ O ₃	0,292	5190	-	111,79	0,38
CuO	0,080	6450	1,01	42,30	0,53
Fe ₂ O ₃	0,160	5250	-	113,91	0,71
SiO ₂	0,060	2650	14,3 (300К)	44,60	0,74
Al ₂ O ₃	0,102	3970	58 (300К)	79,03	0,78
CaCO ₃	0,100	2710	0,92	81,85	0,82
MgO	0,040	3580	58 (300К)	37,24	0,93
CaO	0,056	3370	9 (700К)	42,05	1,29

Для снижения горючести эпоксидных ПКМ применяли промышленные марки бромсодержащих антипиренов, отходы производства тетрабромдифенилолпропана и синтезированные броморганические соединения (табл. 4), а в качестве дымоподавителей - производные ферроцена (табл. 5). Редант-1 представляет собой продукт бромирования 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этилена (C₁₄H₈Cl₄). Бромирование C₁₄H₈Cl₄ проводили в дихлорэтаноле в присутствии порошкообразного железа (катализатор). Отходы производства тетрабромдифенилолпропана (ОПД) представляют собой смолообразный продукт, содержащий 45-55% брома. С целью утилизации отходов и более полного использования дефицитного и дорогостоящего брома ОПД обрабатывали избытком эпихлоргидрина в присутствии катализатора – триэтилбензиламмоний хлорида. Эпоксидированный продукт, содержал 8-11% эпоксидных групп и 40-45% брома. Для сравнения применяли микрокапсулированные декабромдифенилоксид, хладон-114Б и четырёххлористый углерод с диаметром

частиц 50-400 мкм. В качестве оболочки микрокапсул использован эпоксидный полимер ЭД-20, ароматический полиамид, поливиниловый спирт и сополимер стирола с N(2,4,6-трибромфенил)-малеинимидом.

Таблица 2. Термические свойства гидратсодержащих минералов

Показатели	Лимонит	Серпентин	Концентрат вермикулитовой руды
Температура, °С начала интенсивного разложения	229	555	41
максимальной скорости разложения	305	709	185
Максимальная скорость разложения, %/мин	0,92	1,77	0,25
Потеря массы при 600 °С, %	5,8	12,5	10,2

Таблица 3. Термические свойства разлагающихся минеральных наполнителей

Показатели	Наполнители			
	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	CaCO ₃	MgCO ₃
Температура °С начала интенсивного разложения, максимальной скорости разложения	233 308	332 379	620 729	197 438
Максимальная скорость разложения, %/мин.	5,27	6,80	5,02	5,97
Теплота разложения, кДж/кг	963,2	1093,0	-	300,9
Теплоемкость, кДж/(кг·К), при температуре, °С				
40	1,49	1,57	1,20	2,14
80	1,60	2,10	1,43	2,78
120	1,75	2,21	1,54	2,78
200	2,00	2,10	1,65	-

Таблица 4. Физико-химические свойства синтезированных броморганических антипиренов

Показатели	Марка антипирена				
	Редант 1	Редант 1-2	Редант 2-1	Редант 3	Редант 2
Концентрация, %					

брома	45,5	66,0	44,0	47,5	7,3
хлора	22,5	15,5	26,5	25,5	15,0
Температура плавления, °С	232	230	228	193	217
Теплота плавления, кДж/кг	31,7	30,8	31,9	28,9	19,7
Максимальная скорость разложения, %/мин	15,3	23,2	25,2	24,1	20,5

Таблица 5. Физико-химические и термические свойства производных ферроцена

Показатели	Производные ферроцена					
	Ферроцен	α -оксиэтил-ферроцен	Ацетил-ферроцен	Диацетил-ферроцен	Полимер ди(α -оксиизопренил)-ферроцен	Ферроцен дикарбоновая кислота
Содержание железа, %	30,12	24,53	24,12	20,28	20,98	20,38
Температура, °С						
плавления	173	75	85	128	300	240
начала интенсивного разложения	148	128	100	157	340	219
максимальной скорости разложения	199	177	150	211	465	248
Максимальная скорость разложения, %/мин.	22,3	12,5	25,8	27,9	29,9	77,8
Теплоемкость, при 40°С, Дж/(кг·°С)	2,56	1,34	1,02	1,95	-	-
Теплота плавления, кДж/кг	51,0	91,2	-	97,0	-	-

Термический анализ наполнителей, антипиренов, производных ферроцена и эпоксидных композиций на воздухе и в токе азота проводили с помощью автоматизированной модульной термоаналитической системы «DuPont-9900» при скорости нагрева 10 град/мин. Кислородный индекс (КИ), температуры воспламенения (T_v) и самовоспламенения (T_{cv}), коэффициент дымообразования (D_m) в режиме пиролиза и пламенного горения, критическую плотность теплового потока воспламенения ($q_{кр}$) эпоксидных связующих и ПКМ на их основе определяли по ГОСТ 12.1.044-89*. Предельную концентрацию кислорода ($c_{пр}$) и скорости распространения пламени ($V_{рп}$) по горизонтальной поверхности ПКМ изучали по методике [20].

Наличие в диановых смолах эпоксидных (1-24 %) и гидроксильных (0,2-10 %) функциональных групп позволяет отверждать их различными классами органических, неорганических и элементоорганических соединений. Изменения химическую природу отвердителей можно целенаправленно регулировать технологические свойства и получать эпоксидные полимеры с высокими прочностными и адгезионными характеристиками, тепло- и водостойкостью, стойкостью к действию агрессивных сред. В строительстве для производства эпоксидных ПКМ чаще всего используют алифатические ди- и полиамины, придающие им высокую химическую стойкость.

Химическая природа аминных отвердителей определяет структуру трехмерной сетки эпоксидного полимера и оказывает существенное влияние на технологические и физико-механические свойства композитов [21, 22]. Установлено, что химическая природа аминных отвердителей практически не влияет на воспламеняемость и дымообразующую способность эпоксидных композиций: КИ равен 21,2 – 23,1%, а $s_{пр}$ – 26,5-29,7%, D_m в режиме пиролиза и пламенного горения составляет 530-960 и 430-540 м²/кг соответственно (табл.6). При этом $s_{пр}$ более чувствительна к химическому строению аминных отвердителей. Разница между значениями $s_{пр}$ и КИ превышает 28%, что связано с большими теплотерями при распространении пламени по горизонтальной поверхности композитов. $V_{рп}$ эпоксидных композиций возрастает с 0,17 – 0,20 мм/с при концентрации кислорода ($[O_2]$) в потоке окислителя, равной 30%, до 0,32 – 0,69 мм/с при $[O_2] = 45\%$ (рис. 1). Минимальные значения указанных показателей реализуются у эпоксидных композитов отвержденных стехиометрическим содержанием диэтилентриамин. С ростом содержания полиэтилениполиамин (ПЭПА) в связующем возрастает не только степень отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20, но и повышаются КИ и дымообразующая способность связующих (рис. 2). Поэтому выбор отвердителей следует проводить в основном исходя из требуемых технологических и эксплуатационных показателей эпоксидных композитов.

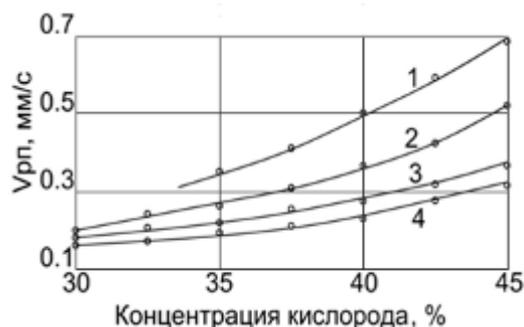


Рис.1 - Зависимость скорости распространения пламени по горизонтальной поверхности эпоксидных композиций от концентрации кислорода в потоке окислителя и природы аминного отвердителя: 1 – полиэтиленполиамин; 2 – УП-633М; 3 – триэтилтетрамин; 4 – диэтилтриамин.

Таблица 6. Горючесть и дымообразующая способность эпоксидных композиций, содержащих 43% мас. андезита

Отвердитель	Содержание отвердителей, мас. ч.	Кислородный индекс, %	Предельная концентрация кислорода, %	Скорость распространения пламени, мм/с, при концентрации O ₂ в потоке окислителя, %		Коэффициент дымообразования, м ² /кг, в режиме	
				35	45	пиро-лиза	горения
Полиэтиленполиамин	8/12	<u>23</u>	26,9/28,3	<u>0,26</u>	<u>0,48</u>	<u>630</u>	<u>500</u>
		<u>22,1</u>		—	<u>0,69</u>	<u>700</u>	<u>520</u>
Диэтилтриамин	8/12	<u>22,8</u>	29,3/27,7	<u>0,17</u>	<u>0,41</u>	<u>660</u>	<u>540</u>
		<u>22,9</u>		<u>0,17</u>	<u>0,32</u>	<u>580</u>	<u>510</u>
Триэтилтетрамин	8/12	<u>23,7</u>	28,7/29,6	<u>0,2</u>	<u>0,41</u>	<u>890</u>	<u>540</u>
		<u>22,8</u>		<u>0,17</u>	<u>0,37</u>	<u>670</u>	<u>470</u>
Моноцианэтил-диэтилтриамин марки УП-0633М	12/20	<u>22,5</u>	30,9/28,3	<u>0,25</u>	<u>0,50</u>	<u>730</u>	<u>500</u>
		<u>22,1</u>		<u>0,20</u>	<u>0,47</u>	<u>530</u>	<u>470</u>
Полиаминоалкилими - дазолины марок: УП-0640	14/20	<u>21,6</u>	27,9/26,5	<u>0,26</u>	<u>0,51</u>	<u>630</u>	<u>440</u>
		<u>21,2</u>		<u>0,21</u>	<u>0,50</u>	<u>860</u>	<u>480</u>
УП-0641	18/22	<u>22,2</u>	28,5/28,0	<u>0,22</u>	<u>0,50</u>	<u>870</u>	<u>460</u>
		<u>23,1</u>		<u>0,18</u>	<u>0,49</u>	<u>960</u>	<u>490</u>
УП-0642	20/30	<u>24,6</u>	29,2/29,7	<u>0,16</u>	<u>0,26</u>	<u>860</u>	<u>540</u>
		<u>23,1</u>		<u>0,15</u>	<u>0,29</u>	<u>960</u>	<u>430</u>

Примечание - Содержание диоктилфталата – 8,6% мас.

При разработке слабогорючих эпоксидных композитов важное значение имеет знание закономерностей высокотемпературного пиролиза и горения эпоксидных полимеров. Изучению деструкции густосетчатых полимеров посвящены работы [23, 24]. Влияние различных факторов на кинетику и механизм термоокислительной деструкции эпоксидных полимеров до настоящего времени с необходимой полнотой не установлено из-за многообразия схем, используемых для описания процессов пиролиза таких полимеров. Термический пиролиз эпоксидных полимеров является автокаталитическим радикально-цепным процессом. Механизм разложения эпоксидных олигомеров состоит из нескольких стадий, включая отрыв концевых групп олигомера и образование радикалов, их изомеризацию с выделением акролеина и гидроксила, или распад на формальдегид и новый радикал. Кроме того происходит и разрыв связей между атомами углерода в алифатических участках цепей эпоксидного олигомера с образованием летучих продуктов с низкой молекулярной массой. В твёрдых продуктах деструкции эпоксидных олигомеров наблюдается образование термостойких конденсированных ароматических систем с двойными сопряжёнными связями [23].

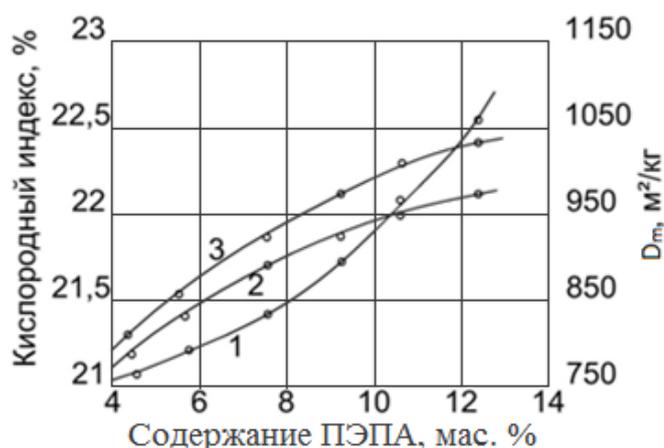


Рис.2 – Зависимость кислородного индекса и коэффициента дымообразования эпоксидного полимера ЭД-20 от содержания ПЭПА: 1 – кислородный индекс; 2 – D_m в режиме пламенного горения; 3 – D_m в режиме пиролиза

Термоокисление эпоксидных полимеров сопровождается образованием гидропероксидов, на процесс накопления которых влияет строение полимерной

сетки. Концентрация и химическая природа последних определяет скорость термоокислительной деструкции эпоксидных композиций. При этом температура начала интенсивного разложения ($T_{нр}$) эпоксидных полимеров, отвержденных ароматическими аминами, значительно выше, чем при использовании алифатических аминов. Это обусловлено ингибирующим влиянием промежуточных продуктов разложения ароматических аминов [23]. В условиях высокотемпературного воздействия и кислородной среды в неизотермическом режиме нагрева характер термоокисления эпоксидных композиций изменяется не только в зависимости от их структуры, но и от скорости нагрева образцов [24].

Эффективным методом повышения деформационно-прочностных показателей эпоксидных композитов является их модификация различными соединениями. В качестве модификаторов используют хорошо совместимые с эпоксидными олигомерами хлор- и фосфорсодержащие пластификаторы, трихлордифенил (ТХДФ) и жидкие хлорированные парафины марок парахлор-380 и ХП-470, а также ограниченно совместимые с ними синтетические каучуки с концевыми карбоксильными, гидроксильными и аминными группами. Пластификаторы снижают вязкость эпоксидных связующих, повышают гибкость и подвижность макромолекул, уменьшают напряженность трехмерной структуры полимера. Для модификации эпоксидных ПКМ чаще всего применяют бутадиеновые и бутадиен-нитриловые каучуки с молекулярной массой от 3000 до 4000 с концевыми и с распределенными карбоксильными группами.

Показано, что низкомолекулярные органические соединения повышают воспламеняемость и дымообразующую способность эпоксидных композитов. Фосфатные пластификаторы повышают КИ и $T_{св}$ эпоксидных связующих с 22,1 и 470 °С до 23,1-24,5% и 500...510 °С соответственно, снижают $q_{кр}$ с 11,7 до 9,2-10,7 кВт/м². Низкая эффективность промышленных марок фосфатных пластификаторов обусловлена их высокой горючестью (КИ пластификаторов равен 23,1...26,4% по сравнению с 22,1...22,3% для полимера ЭД-20). При этом

по эффективности пламягасящего действия трихлорэтил(пропил)фосфаты превосходят арил- и алкилфосфаты [25].

Таблица 7. Воспламеняемость и дымообразующая способность пластифицированного эпоксидного полимера ЭД-20

Марка пластификатора	КИ, %	$T_{св}$, °С	$V_{рп}$, мм/с, при [O ₂] в окислителе, %		D_m , м ² /кг, в режиме	
			35	45	пиролиза	пламенного горения
-	22,1	470	0,42	0,69	980	990
Трифенилфосфат	<u>22,9</u>	<u>510</u>	<u>0,40</u>	<u>0,91</u>	<u>1040</u>	<u>850</u>
	<u>24,1</u>	<u>510</u>	<u>0,37</u>	<u>0,83</u>	<u>1010</u>	<u>800</u>
Дифенилкрезилфосфат	<u>22,7</u>	<u>510</u>	<u>0,52</u>	<u>0,88</u>	<u>1020</u>	<u>870</u>
	<u>22,6</u>	<u>510</u>	<u>0,57</u>	<u>1,16</u>	<u>970</u>	<u>820</u>
Дифенил (2-этилгексил) фосфат	<u>22,6</u>	<u>500</u>	<u>0,34</u>	<u>0,71</u>	<u>910</u>	<u>970</u>
	<u>22,9</u>	<u>500</u>	<u>0,38</u>	<u>0,77</u>	<u>640</u>	<u>840</u>
Дифенилизопропилфенилфосфат	<u>23,2</u>	<u>490</u>	<u>0,35</u>	<u>0,68</u>	<u>960</u>	<u>880</u>
	<u>24,0</u>	<u>500</u>	<u>0,30</u>	<u>0,71</u>	<u>900</u>	<u>770</u>
Дифенил-(п-третбутил)фенилфосфат	<u>22,3</u>	<u>490</u>	<u>0,34</u>	<u>0,72</u>	<u>940</u>	<u>920</u>
	<u>23,6</u>	<u>500</u>	<u>0,34</u>	<u>0,71</u>	<u>870</u>	<u>780</u>
Ди(2-этилгексил)-фенилфосфат	<u>22,1</u>	<u>480</u>	<u>0,35</u>	<u>0,69</u>	<u>920</u>	<u>960</u>
	<u>23,6</u>	<u>480</u>	<u>0,34</u>	<u>0,71</u>	<u>650</u>	<u>870</u>
Трихлорпропилфосфат	<u>23,1</u>	<u>500</u>	<u>0,35</u>	<u>0,71</u>	<u>1000</u>	<u>920</u>
	<u>24,0</u>	<u>510</u>	<u>0,36</u>	<u>0,69</u>	<u>610</u>	<u>930</u>
Трихлорэтилфосфат	<u>25,5</u>	<u>510</u>	<u>0,43</u>	<u>0,67</u>	<u>1050</u>	<u>820</u>
	<u>26,0</u>	<u>510</u>	<u>0,42</u>	<u>0,72</u>	<u>1080</u>	<u>790</u>

Примечание - В числителе содержание пластификаторов равно 8,3% мас., в знаменателе – 15,4% мас.

Химическая природа фосфатных пластификаторов существенно влияет на дымообразующую способность эпоксидных ПКМ [25]. Величина D_m в режиме пиролиза и пламенного горения эпоксидного полимера, содержащего 8,3–15,4 % мас. фосфатных пластификаторов, снижается с 980 и 990 м²/кг до 640–910 м²/кг и 770–850 м²/кг соответственно (табл.7).

Трихлордифенил (ТХДФ) практически не влияет на горючесть эпоксидных полимеррастворов, но значительно повышает их дымообразующую способность (табл. 8). С ростом содержания трихлордифенила в эпоксидных композициях (до

12 % мас.), модифицированных каучуком СКН-26-1А, КИ и $c_{пр}$ полимеррастворов возрастают соответственно с 20,2 и 31,6% до 21,7 и 34,8%, $q_{кр}$ увеличивается с 13,4 до 15,1 кВт/м², а $T_{св}$ и $T_{в}$ повышаются лишь на 10°С. При этом ТХДФ вносит аддитивный вклад в дымообразующую способность эпоксидных композитов: D_m в режиме пиролиза и пламенного горения линейно растет с 270 и 530 до 810 и 750 м²/кг соответственно. Оптимальным содержанием ТХДФ в эпоксидном связующем является 8-10 % мас. Зависимость $V_{рп}$ эпоксидных композиций, пластифицированных трикрезилфосфатом и трихлордифенилом от $[O_2]$ в потоке окислителя приведена на рис.3.

Таблица 8. Воспламеняемость и дымообразующая способность эпоксидных полимеррастворов, модифицированных трихлордифенилом

Показатели	Содержание ТХДФ, мас.%				
	-	2,2	4,3	8,3	12,0
Температура, °С					
воспламенения	300	300	310	310	310
самовоспламенения	470	470	480	480	480
Кислородный индекс, %	20,2	20,3	20,9	21,6	21,7
Предельная концентрация кислорода, %	31,6	32,2	33,1	33,9	34,8
Критическая плотность теплового потока воспламенения, кВт/м ²	13,4	13,4	14,4	14,4	15,1
Скорость распространения пламени, мм/с, при $[O_2]$ в потоке окислителя					
35	0,30	0,30	0,27	0,23	0,15
45	0,52	0,52	0,47	0,36	0,3
Коэффициент дымообразования, м ² /кг, в режиме					
пиролиза	270	380	460	630	810
пламенного горения	530	560	620	670	750

Примечание - Содержание диабазовой муки и синтетического каучука СКН-26-1А в исходной композиции равно соответственно 45 и 4,5% мас.

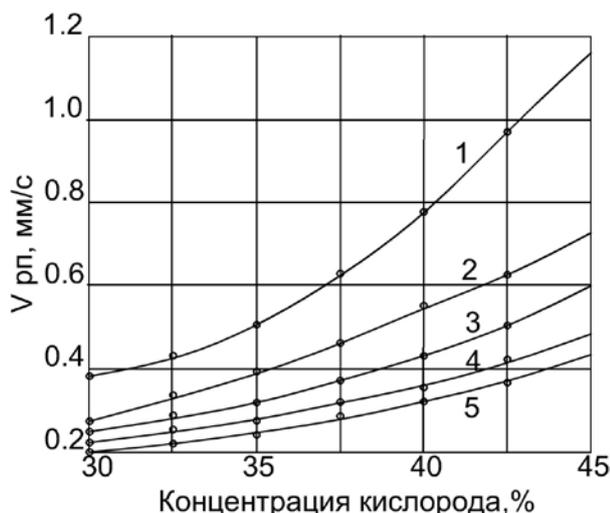


Рис.3 - Зависимость $V_{рп}$ эпоксидных композиций от концентрации кислорода в потоке окислителя: 1 - полимер ЭД-20 с 15,4% мас. трикрезилфосфата; 2 - полимер ЭД-20; 3 - композиция с 8,3% мас. ТХДФ; 4 - композиция с 15% мас. ТХДФ; 5 - композиция, содержащая 8,3% мас. ТХДФ и 43% мас. Al_2O_3 .

Хлорпарафин марки Парахлор-380 позволяет получать слабогорючие эпоксидные полимеррастворы с КИ = 32...34% и $T_{св} = 500...510^{\circ}C$. Так, например, КИ эпоксидного композита, наполненного андезитом (45 % мас.), и содержащего 4,4 % мас. Парахлор-380 в сочетании с 2,2 мас.% Sb_2O_3 , равен 29,1%. При получении аналогичного значения КИ полимеррастворов, модифицированных бутадиен-нитрильным каучуком марки СКН-26-1А, содержание Парахлор-380 повышается до 11,7% мас. Хлорсодержащие пластификаторы при их содержании до 8 % мас. повышают прочность и модуль упругости при растяжении полимеррастворов с 11 и 600 МПа до 13...16 и 730...860 МПа соответственно. Оптимальным содержанием хлорсодержащих пластификаторов в полимеррастворах является 10...15% мас. по отношению к эпоксидному олигомеру ЭД-20. При этом реализуются не только высокие физико-механические свойства и химическая стойкость эпоксидных полимеррастворов, но и пониженная горючесть.

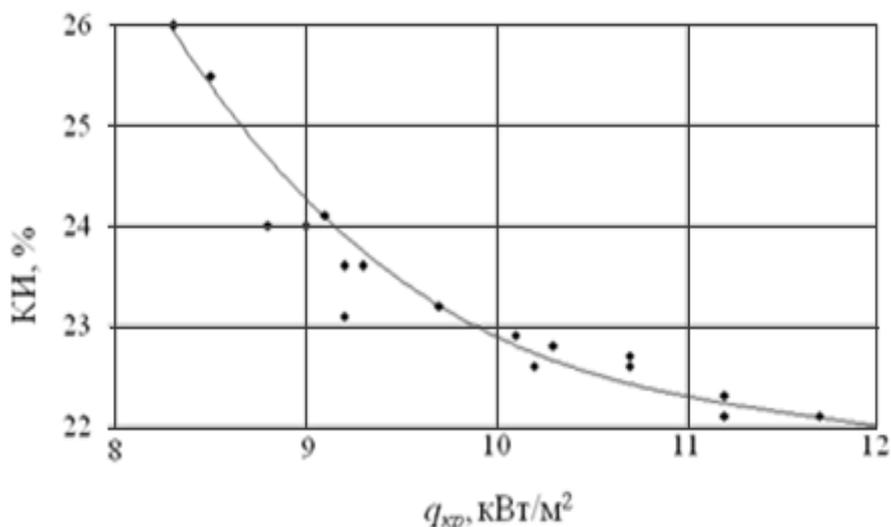


Рис. 4 - Корреляция критической плотности теплового потока воспламенения и кислородного индекса пластифицированного полимера ЭД-20

Существенное влияние на структуру эпоксидных полимеров оказывают тонкодисперсные минеральные наполнители [26, 27]. В качестве примера в табл.9, 10, показано влияние минеральных наполнителей на показатели пожарной опасности эпоксидных полимеррастворов. Установлено, что при степени наполнения менее 45 % мас. химическая природа наполнителей практически не влияет на пожарную опасность эпоксидных композитов: КИ равен 19,8 – 22,9%, T_B – 280-310°C, $T_{св.}$ – 480-520°C, а $q_{кр.}$ – 10,6-14,3 кВт/м². D_m в режиме пиролиза и пламенного горения равен 630-840 и 350-540 м²/кг соответственно. При этом значения КИ эпоксидных композитов хорошо коррелируют с величиной $q_{кр}$ (рис. 4). Кислородный индекс пластифицированных эпоксидных композитов, наполненных (30/50 % мас.) природными минералами приведен ниже:

	КИ, %:
серпентин ($X_{2-3}Si_2O_5(OH)_4$, где X=Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni, Al, Zn, Mn)	– 24,6/29,2;
концентрат вермикулитовой руды	– 25,1/30,5;
лимонит (Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O)	– 25,2/33,5.

Таблица 9 – Показатели пожарной опасности эпоксидных композитов

Наполнители	Показатели							
	$T_{св.}$, °C	КИ, %	$c_{нд}$, %	$q_{кр.}$, кВт/м ²	V_{pn} , мм/с, при [O ₂] в окислителе, %		D_m , м ² /кг, в режиме	
					35	45	пиролиза	горения

—	470	19,3	20,1	10,3	0,41	0,74	1470	800
CaO	480	21,2	26,8	11,7	0,25	0,46	520	350
CaCO ₃	495	20,5	25,3	11,4	0,23	0,51	790	390
Ca(OH) ₂	480	20,1	24,0	11,2	0,30	0,56	410	290
MgO	490	20,6	25,6	11,7	0,25	0,45	720	400
Al ₂ O ₃	490	20,1	23,5	10,8	0,24	0,39	800	460
Ba(OH) ₂	480	22,1	30,2	14,3	0,10	0,29	650	370
CuO	480	19,8	21,2	10,6	0,25	0,40	590	480
Fe ₂ O ₃	500	22,9	26,7	-	0,25	0,49	760	500
Sb ₂ O ₃	510	20,6	25,4	11,2	0,13	0,61	630	470

Примечание - Содержание наполнителей равно 43,5 % мас., пластификатора (диоктилфталата) – 8,7 % мас.

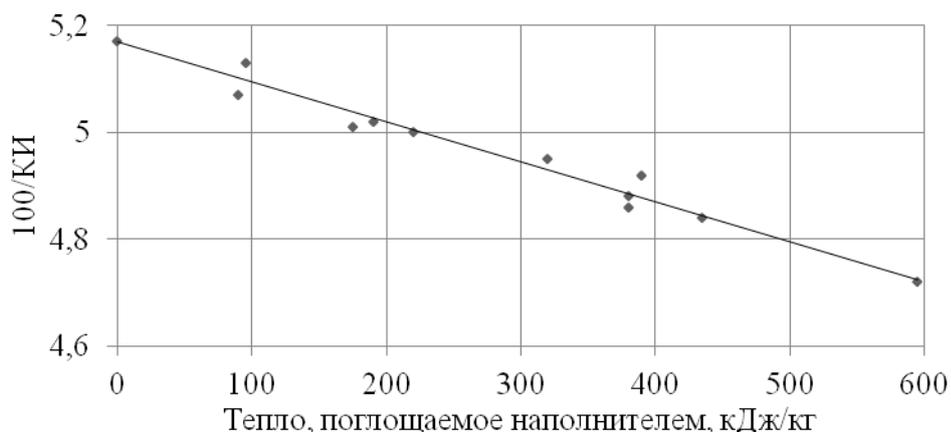


Рис. 5 - Зависимость КИ эпоксидных композитов от показателя $k \cdot q_n$ неразлагающихся наполнителей

Высокая эффективность лимонита ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) обусловлена высокой концентрацией оксида железа. Поэтому лимонит целесообразно применять при разработке слабогорючих полимеррастворов, предназначенных для устройства монолитных покрытий пола в помещениях АЭС.

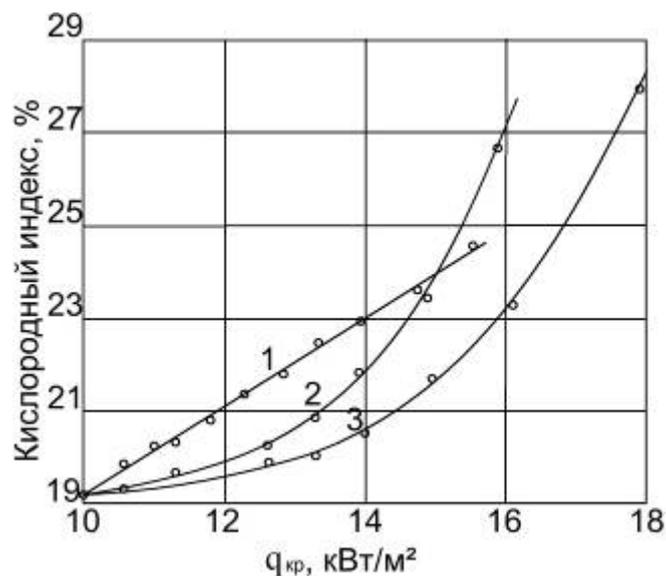


Рис.6 – Зависимость КИ от $q_{кр}$ эпоксидных композитов: 1 - неразлагающиеся наполнители; 2 - $Mg(OH)_2$; 3 - $Al(OH)_3$.

Значительное снижение пожарной опасности эпоксидных композитов наблюдается при содержании минеральных наполнителей более 50 % мас. (рис.7,8). С увеличением их содержания до 61 % мас. КИ полимеррастворов вырастает до 29,9% (рис.7), T_v – до 290-320°C, $T_{св}$ – до 490...520 °C (рис.9), $q_{кр}$ линейно повышается с 10,3 до 12,2...18,5 кВт/м² (рис.10), а D_m в режиме пиролиза и пламенного горения снижается с 1470 и 800 м²/кг до 460-550 и 190-250 м²/кг соответственно (рис.11). Следует отметить, что коэффициент дымообразования в режиме пиролиза и пламенного горения при содержании наполнителей более 20 % мас. линейно снижается с ростом степени наполнения композиции и незначительно зависит от химической природы используемых наполнителей (рис.11).

Зависимость КИ эпоксидных полимеррастворов от содержания неразлагающихся тонкодисперсных минеральных наполнителей можно представить в виде уравнения: $КИ=19,3+vc^a$, где коэффициенты v и a для андезита, мела и Al_2O_3 равны 0,9, 0,14, 0,05 и 0,39, 0,57, 0,74 соответственно. Для наполнителей, разлагающихся в условиях горения полимеррастворов, КИ равен: $КИ=19,3+vc^{-1}$, где коэффициенты v и a для $Al(OH)_3$ и $Mg(OH)_2$ равны 0,597, 0,387 и 0,059, 0,069 соответственно. При этом маршалит незначительно повышает, а

гетит и лимонит снижают термостойкость полимеррастворов (табл.11), что обусловлено, по нашему мнению, как различной устойчивостью наполнителей к действию повышенных температур, так и различной концентрацией гидроксильных групп на их поверхности [28].

Таблица 10 - Горючесть и дымообразующая способность эпоксидных полимеррастворов

Показатели	Минеральные наполнители						
	Мел	Диабаз	Гетит	Кварцевый песок	Андезит	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃
Температура, °С воспламенения	280	290	290	290	290	300	310
самовоспламенения	480	480	500	480	480	500	520
Кислородный индекс, %	19,8	20,4	21,5	21,6	21,8	22,1	22,3
Критическая плотность теплового потока воспламенения, кВт/м ²	10,6	11,2	12,4	12,7	12,8	13,2	14,3
Коэффициент дымообразования, м ² /кг, в режиме пиролиза	790	840	760	840	740	730	740
пламенного горения	390	440	500	540	450	360	360

Примечание - Содержащие минеральных наполнителей равно 43,5% мас.

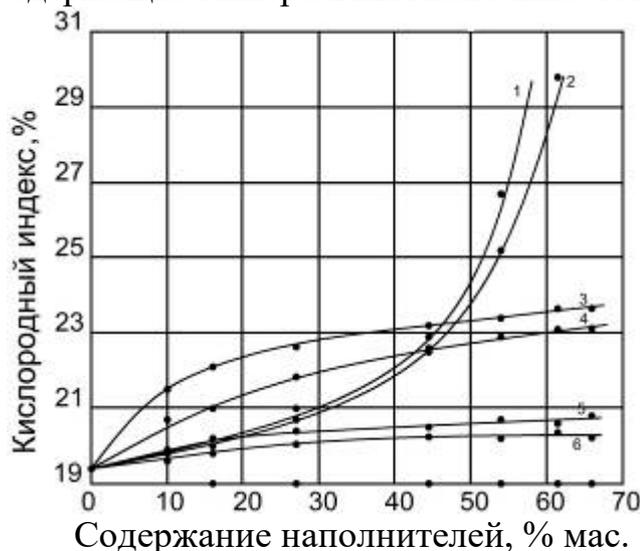


Рис.7 - Зависимость кислородного индекса эпоксидных полимеррастворов от химической природы и содержания минеральных наполнителей: 1 - Mg(OH)₂; 2 - Al(OH)₃; 3 - андезит; 4 - гетит; 5 - CaCO₃; 6 - Al₂O₃.



Рис.8 - Зависимость кислородного индекса эпоксидных полимеррастворов от содержания природных минералов: 1 – лимонит; 2 – серпентин.

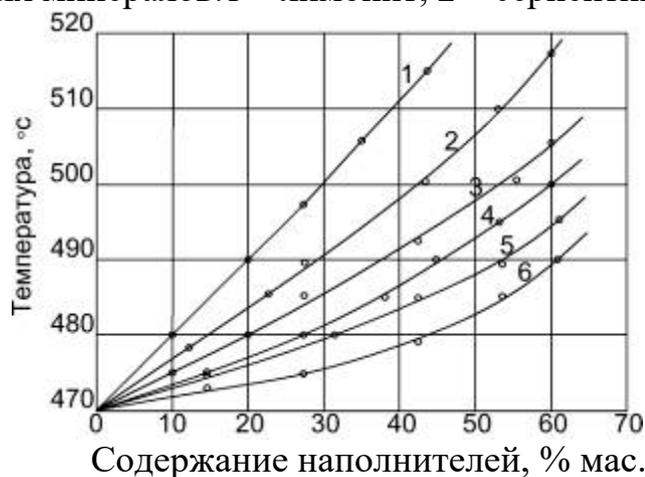
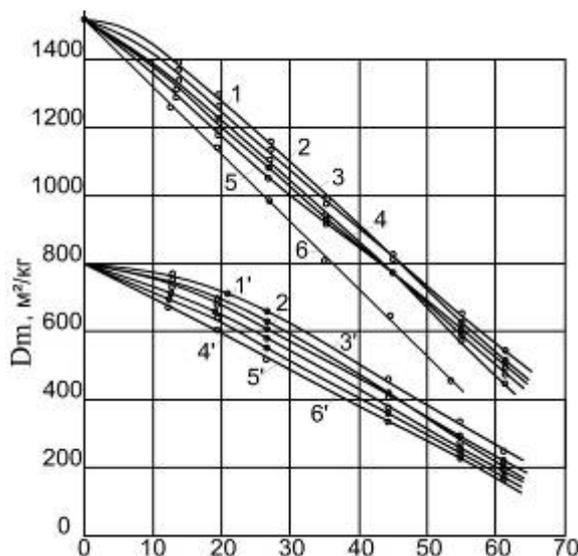


Рис.9 - Зависимость температуры самовоспламенения эпоксидных полимеррастворов от содержания минеральных наполнителей: 1 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 2 – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 3 – MgO ; 4 – Al_2O_3 ; 5 – CaCO_3 ;



Рис.10 - Зависимость критической плотности теплового потока воспламенения эпоксидных полимеррастворов от содержания минеральных наполнителей: 1- $\text{Al}(\text{OH})_3$; 2- $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 3- CaCO_3 ; 4-гипс; 5- MgO ; 6-андезит.



Содержание наполнителей, % мас.

Рис.11 - Зависимость дымообразующей способности эпоксидных полимеррастворов от содержания минеральных наполнителей: 1,2,3,4,5,6 – в режиме пиролиза; 1',2',3',4',5',6' – в режиме пламенного горения; 1, 1' – $Al(OH)_3$; 2, 2' – $CaCO_3$; 3, 3' – Al_2O_3 ; 4, 4' – Андезит; 5, 5' – SiO_2 ; 6, 6' – $Mg(OH)_2$.

Таблица 11 - Термостойкость эпоксидных полимеррастворов.

Показатели	Минеральные наполнители				
	–	Гетит	Маршаллит	$Al(OH)_3$	Лимонит
Температура, °С					
начала интенсивного разложения	262	250	264	266	240
10%-ной потери массы	268	277	284	278	268
максимальной скорости разложения на:					
1 стадии	289	265	292	299	263
2 стадии	525	553	463	480	476
Максимальная скорость разложения, %/мин, на:					
1 стадии	14,7	5,4	6,3	8,8	6,8
2 стадии	2,9	2,1	8,8	2,0	4,5
Потеря массы при 700°С, %	97,4	42,4	40,7	64,7	52,1

Примечание - Содержание наполнителей равно 52 % мас.

Продолжение работы опубликовано под тем же названием в следующем выпуске журнала [«Инженерный вестник Дона» № 1, 2017 г.](#)

Литература

1. Зайцев Ю.С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. - Киев: Наукова думка, 1990. - 200 с.
2. Кочнова З.Л., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. – М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2006. – 200 с.
3. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.З. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
4. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. – Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2010. – С. 278-296.
5. Баженов Ю.М. Энерго- и ресурсосберегающие материалы и технологии для ремонта и восстановления зданий и сооружений. - М.: Комтех-Принт, 2006. – 235 с.
6. Бормотов А.Н., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Данилов А.М., Соколова Ю.А. Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации. – М.: Изд. Палеотип, 2006. – 272 с.
7. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. под общей редакцией Берлина А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. – СПб.: Изд. Профессия, 2008. – 506 с.
8. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
9. Пахоренко В.А. Пластмассы в строительстве. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 349 с.
10. Степанова В.Ф., Степанов А.Ю., Жирков Е.П. Арматура композитная полимерная. – М.: ООО «Бумажник», 2013. – 200 с.
11. Строганов В.Ф., Строганов И.В. Эпоксидные полимерные композиции для строительных технологии // Строительные материалы, 2005, №1, С. 20-21.

12. Шаповалов В.М. Технология полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и изделий. – Минск: Белорусская наука, 2010. – 454 с.
13. Шилин А.А., Пшеничный В.А., Картузов Д.В. Внешнее армирование железобетонных конструкций композиционными материалами. – М.: Стройиздат, 2007. – 184 с.
14. Селяев В.П., Иващенко Ю.Г., Низина Т.А. Полимербетоны: – Саранск: Изд-во Мордов. университета, 2016. – 284с.
15. Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. и др.: под ред. А.Н. Проведникова. Полимерные материалы с пониженной горючестью: монография. – М.: Химия, 1989. – 224 с.
16. Karbhari, V., Chin, J., Hunston, D., Benmokrane, B., Juska, T., Morgan, R., Lesko, J., Sorathia, U., Reynaud, D. Durability Gap Analysis for Fiber-Reinforced Polymer Composites in Civil Infrastructure // J. Compos. Constr., 2003, Vol. 7, No. 3, 238-247.
17. Bakis, C., Bank, L., Brown, V., Cosenza, E., Davalos, J., Lesko, J., Machida, A., Rizkalla, S., Triantafillou, T. Fiber-Reinforced Polymer Composites for Construction – State-of-the-Art Review // J. Compos. Constr., 2002, Vol. 6, No. 2, 73-87.
18. Mouritz A.P. Gibson A.G. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Dordrecht: Springer, 2006. 400 p.
19. Физические величины: справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. под редакцией И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
20. Ушков В.А., Абрамов В.В., Лалаян В.М., Кирьянова Л.В. Слабогорючие эпоксидные полимеррастворы, используемые для восстановления и ремонта строительных конструкций // Пожаровзрывобезопасность, 2012, Том 21, №10, С. 36-40.

21. Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Буб Д.М. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров // Химия и химическая технология. – 2004. Том 57. – Выпуск 3. – С. 19-22.
22. Кандырин Л.Б. Саматадзе А.И., Суриков П.В., Кулезнев В.Н. Реологические особенности отверждения эпоксидных олигомеров триэтиленetetрамино и другими аминами // Пластические массы. – 2010. - №9. – С. 35-39.
23. Зархина Т.С., Зеленецкий А.Н., Зархин Л.С., Кармилова Л.В., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. Механизм термической деструкции низкомолекулярных соединений, моделирующих строение сетчатых полимеров на основе диэпоксидов и ароматических и алифатических аминов. //Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Том. XXIV. – Серия А. - №3. – С. 584-595
24. Шибряева Л.С., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Термоокислительная деструкция композиции на основе эпоксидного олигомера // Химическая физика. – 2014. – Том 33. - № 9. – С. 65-77.
25. Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность, 2013, Том 22, №10, С. 25-31.
26. Ушков В.А., Лалаян В.М., Ломакин С.М., Невзоров Д.И. О влиянии неразлагающихся наполнителей на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность, 2013, Том 22, №6, С. 33-37.
27. Ушков В.А., Лалаян В.М., Ломакин С.М., Невзоров Д.И. Горючесть и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов с разлагающимися минеральными наполнителями // Пожаровзрывобезопасность, 2013, Том 22, №8, С. 15-22.
28. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров: монография. – М.: Химия, 1989. – 192 с.

29. Халтуринский Н.А. О механизме действия галогенсодержащих ингибиторов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2009. - № 11. С. 22-30; № 12. – С. 30-37.
30. Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // Химическая физика. – 2008. – Том 27. - №6. – С. 73-84.
31. Ушков В.А., Абрамов В.В., Григорьева Л.С., Кирьянова Л.В. Термостойкость и пожарная опасность эпоксидных полимеррастворов // Строительные материалы, 2011, №12, С. 68-71.
32. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производных ферроцена. Горение перхлората аммония и ферроцена // Физика горения и взрыва. – 2014. – Том 50. - №1. – С. 59-8.
33. Авторское свидетельство СССР № 1627551//Бюл. Изобретений. – 1991. - №6. – С. 69.
34. Авторское свидетельство СССР №1680731// Бюл. Изобретений. – 1991. - № 36. С. 112.
35. Авторское свидетельство СССР №1548196// Бюл. Изобретений. – 1990. - № 9. С. 108.

References

1. Zajcev Ju.S. Jepoksidnye oligomery i kleevyje kompozicii. [Epoxy oligomers and adhesive composition]. Kiev: Naukova dumka, 1990. 200 p.
2. Kochnova Z.L., Zhavoronok E.S., Chalyh A.E. Jepoksidnye smoly i otverditeli: promyshlennye produkty. [Epoxy resins and hardeners]. М.: ООО «Pejnt-Media», 2006. 200 p.
3. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdev Ju.Z. Jepoksidnye polimery i kompozicii. [Epoxy polymers and compositions]. М.: Himija, 1982. 232 p.
4. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmjan V.G. Polimernye kompozicionnye materialy. Prochnost' i tehnologija.

[Polymer composite materials. Strength and technology]. Dolgoprudnyj: Izd. Dom «Intellekt», 2010. pp. 278-296.

5. Bazhenov Ju.M. Jenergo- i resursosberegajushhie materialy i tehnologii dlja remonta i vosstanovlenija zdaniy i sooruzhenij. [Energy and resource efficient technologies for repair and restoration of buildings and structures]. M.: Komteh-Print, 2006. 235 p.

6. Bormotov A.N., Proshin A.P., Bazhenov Ju.M., Danilov A.M., Sokolova Ju.A. Polimernye kompozicionnye materialy dlja zashhity ot radiacii. [Polymeric composites for protection against radiation]. M.: Izd. Paleotip, 2006. 272 p.

7. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. i dr. pod obshej redakciej Berlina A.A. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tehnologii. [Polymeric composites: structure, properties, technology]. SPb.: Izd. Professija, 2008. 506 p.

8. Kryzhanovskij V.K., Burlov V.V., Panimatchenko A.D., Kryzhanovskaja Ju.V. Tehnicheskie svojstva polimernyh materialov.[Technical properties of polymeric materials]. SPb.: Professija, 2007. 240 p.

9. Pahorenko V.A. Plastmassy v stroitel'stve.[Plastic construction]. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2010. 349 p.

10. Stepanova V.F., Stepanov A.Ju., Zhirkov E.P. Armatura kompozitnaja polimernaja. [Polymer composite Valves]. M.: ООО «Bumazhnik», 2013. 200 p.

11. Stroganov V.F., Stroganov I.V. Stroitel'nye materialy, 2005, №1, pp. 20-21.

12. Shapovalov V.M. Tehnologija polimernyh i polimersoderzhashhih stroitel'nyh materialov i izdelij. [Polymer and polymer-containing technology and building materials and products]. Minsk: Belorusskaja nauka, 2010. 454 p.

13. Shilin A.A., Pshenichnyj V.A., Kartuzov D.V. Vneshnee armirovanie zhelezobetonnyh konstrukcij kompozicionnymi materialism. [External reinforcement of reinforced concrete structures by composite materials]. M.: Strojizdat, 2007. 184 p.

14. Seljaev V.P., Ivashhenko Ju.G., Nizina T.A. Polimerbetony [Polymer concretes]. Saransk: Izd-vo Mordov. universiteta, 2016. 284p.



15. Kopylov V.V., Novikov S.N., Oksent'evich L.A. i dr.: pod red. A.N. Provednikova. Polimernye materialy s ponizhennoj gorjuchest'ju: monografija. [Polymeric materials with low flammability: monograph]. M.: Himija, 1989. 224 p.
16. Karbhari, V., Chin, J., Hunston, D., Benmokrane, B., Juska, T., Morgan, R., Lesko, J., Sorathia, U., Reynaud, D. J. Compos. Constr., 2003, Vol. 7, No. 3, 238-247.
17. Bakis, C., Bank, L., Brown, V., Cosenza, E., Davalos, J., Lesko, J., Machida, A., Rizkalla, S., Triantafillou, T. J. Compos. Constr., 2002, Vol. 6, No. 2, 73-87.
18. Mouritz A.P. Gibson A.G. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Dordrecht: Springer, 2006. 400 p.
19. Fizicheskie velichiny: spravochnik. [Physical quantities: a guide]. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskij A.M. i dr. pod redakciej I.S.Grigor'eva i E.Z. Mejlihoва. M.: Jenergoatomizdat, 1991. 1232 p.
20. Ushkov V.A., Abramov V.V., Lalajan V.M., Kir'janova L.V. Pozharovzryvobezopasnost', 2012, Tom 21, №10, pp. 36-40.
21. Osipchik V.S., Gorbunova I.Ju., Kostromina N.V., Olihova Ju.V., Bub D.M. Himija i himicheskaja tehnologija. 2004. Tom 57. Vypusk 3. pp. 19-22.
22. Kandyrin L.B. Samatadze A.I., Surikov P.V., Kuleznev V.N. Plasticheskie massy. 2010.№9. pp. 35-39.
23. Zarhina T.S., Zeleneckij A.N., Zarhin L.S., Karmilova L.V., Prut Je.V., Enikolopjan N.S. Vysokomolekuljarnye soedinenija. 1982. Tom. XXIV. Serija A. №3. pp. 584-595
24. Shibrjaeva L.S., Gorbunova I.Ju., Kerber M.L. Himicheskaja fizika. 2014. Tom 33. № 9. pp. 65-77.
25. Ushkov V.A., Lalajan V.M., Nevzorov D.I., Lomakin S.M. O Pozharovzryvobezopasnost', 2013, Tom 22, №10, pp. 25-31.
26. Ushkov V.A., Lalajan V.M., Lomakin S.M., Nevzorov D.I. Pozharovzryvobezopasnost', 2013, Tom 22, №6, pp. 33-37.
27. Ushkov V.A., Lalajan V.M., Lomakin S.M., Nevzorov D.I. Pozharovzryvobezopasnost', 2013, Tom 22, №8, pp. 15-22.



28. Bryk M.T. Destrukciya napolnennyh polimerov: monografija. [Destruction of filled polymers: a monograph]. M.: Himija, 1989. 192 p.
29. Halturinskij N.A. Vse materialy. Jenceklopedicheskiy spravochnik. 2009. № 11. pp. 22-30; № 12. pp. 30-37.
30. Halturinskij N.A., Rudakova T.A. Himicheskaja fizika. 2008. Tom 27. №6. pp. 73-84.
31. Ushkov V.A., Abramov V.V., Grigor'eva L.S., Kir'janova L.V. Stroitel'nye materialy, 2011, №12, pp. 68-71.
32. Sindickij V.P., Chernyj A.N., Marchenkov D.A. Fizika gorenija i vzryva. 2014. Tom 50. №1. pp. 59-8.
33. Avtorskoe svidetel'stvo SSSR № 1627551. Bjul. Izobretenij. 1991. №6. p. 69.
34. Avtorskoe svidetel'stvo SSSR №1680731. Bjul. Izobretenij. 1991. № 36. p. 112.
35. Avtorskoe svidetel'stvo SSSR №1548196. Bjul. Izobretenij. 1990. № 9. p. 108.