

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»**

«НОБЕЛЕВСКИЕ НАДЕЖДЫ КНИТУ – 2019»

Номинация «Полимеры»

Научно-исследовательская работа

«Снижение горючести эпоксидных полимеров путем модифицирования
композиций N-,P-содержащими олигомерами»

Выполнил: Ахатов Амирабдалла Рамильевич

ученик 10 «Б» класса Газпром-класса

Лицея-интернат для одаренных детей с углубленным изучением химии

(филиал ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

п. Дубровка, Республика Татарстан

Научные руководители:

д.х.н., профессор каф. ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ» Черезова Елена Николаевна

аспирант кафедры ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ» Дудина Екатерина Сергеевна

Казань, 2019

Оглавление

	Стр.
Введение	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Горючесть полимеров	5
1.2 Пути снижения горючести полимеров	5
1.3 Антипирены: классификация и механизм их действия	8
2 Экспериментальная часть	13
2.1 Характеристика исходных веществ	13
2.2 Приготовление полимерных композиций	14
2.3 Синтез N-,P-содержащего антипирена на основе продукта деструкции полиуретана	14
2.3 Методы и методики испытаний	15
3 Результаты эксперимента и их обсуждение	17
3.1 Влияние модификатора на горючесть эпоксиполимера	17
3.2 Влияние модификатора на количество гель-фракций в эпоксиполимере	18
3.3 Влияние модификатора на набухание эпоксиполимеров в агрессивных средах	20
4 Выводы	22
5 Список использованных источников	23
Приложение	24

Введение

В современных технологиях строительства и других областях промышленности все больший удельный вес занимают изделия из полимерных материалов. К этим материалам в соответствии с Федеральным законом № 123 [1] предъявляются жесткие требования по пожаробезопасности, т.к. полимеры, в том числе эпоксидные, относятся к группе горючих материалов.

Для снижения пожароопасности полимерных материалов используют минеральные наполнители [2]. Их существенным недостатком является необходимость введения в полимерную композицию в количестве 50-60 % от массы полимера, что часто сопровождается ухудшением эксплуатационных свойств полимерного изделия. Среди органических антипиренов наиболее эффективными являются галогенсодержащие органические соединения. Их количество в полимерном изделии должно составлять порядка 10-20%мас. Однако Hal-содержащие антипирены при горении образуют ядовитые газы. Это объясняет сокращение объемов их использования в полимерных продуктах. К более безопасным для человека антипиренам относят N-,P-содержащие соединения. Однако их ассортимент ограничен. Сказанное выше указывает на существование потребности в создании и расширении использования N-,P-содержащих антипиренов. При этом в условиях рыночной конкуренции разрабатываемые антипирены не должны существенно повышать стоимость полимерного материала при сохранении требуемого качества.

Целью работы является разработка нового эффективного N-,P-содержащего антипирена на базе отходов производств полиуретанового полимера, снижающего горючесть эпоксидных полимеров.

Изучение научных публикаций показало, что N-содержащие соединения могут быть получены на основе отходов полиуретана путем его термической или химической деструкции под действием органических кислот (ацидолиз), спиртов (алкоголиз), аминов (аминолиз), амидов (амидолиз).

Для снижения пожароопасности эпоксидных полимеров наиболее приемлемыми методами являются аминолит или амидолит, позволяющие ввести в состав деструктата макисмальное количество атомов азота (аминных и амидных групп).

Также известно, что NH- группы вступают во взаимодействие с P-содержащими соединениями по реакции Кабачника-Филдса, что позволяет получить N-,P-содержащие соединения, потенциально способные выполнять функции антипиренов.

Изложенное выше определило задачи работы:

1. Провести поиск и анализ литературы о механизме действия антипиренов и методах исследования их эффективности.
2. Определить влияние N-,P-содержащего антипирена на горючесть полимерного покрытия в соответствии с ГОСТ 28157-89 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» и с ГОСТ 30244-94 «Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть».
3. Определить влияние N-,P-содержащего антипирена на количество золь-фракции полимерного покрытия.
4. Определить влияние N-,P-содержащего антипирена на кислото-, влагостойкость полимерного покрытия в соответствии с ГОСТ 12020-2018 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред».

1. Литературный обзор

1.1 Горючесть полимеров

Горение – быстрый экзотермический процесс окислительно-восстановительного превращения топлива, в частности полимера, протекающий в большинстве случаев с образованием пламени [3, 4].

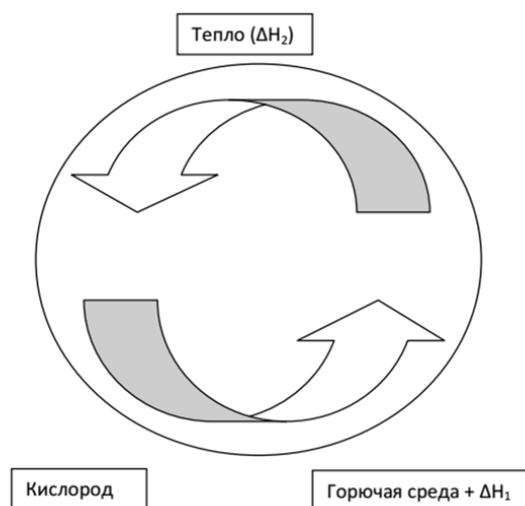


Рисунок 1 – Цикл горения

Для инициирования и поддержания процесса горения необходимо наличие следующих элементов – тепла, горючей среды, кислорода. Для инициирования горения необходимо тепло (ΔH_1) и кислород. Когда горение начнётся, тепло будет высвобождаться (ΔH_2). Выделяющееся в результате окислительно-восстановительных реакций тепло, не успевая отводиться

в окружающую среду, разогревает реагирующую систему и увеличивает скорость горения (рис. 1). Ожидаемыми продуктами горения в идеальных условиях будут диоксид углерода и вода:



В случае неполного сгорания часто образуется монооксид углерода и низкомолекулярные или олигомерные вещества.

1.2 Пути снижения горючести полимеров

Все способы снижения горючести полимеров в большей или меньшей степени связаны с изменением переноса тепла в системе. Чтобы снизить горючесть, необходимо воздействовать на процесс горения и в

конденсированной, и газовой фазах. Для снижения скоростей реакций, происходящих в газовой фазе и поддерживающих процесс горения, можно [5]:

- уменьшать концентрацию горючих газов, используя полимеры или добавки, разлагающиеся с выделением негорючих и малогорючих продуктов;
- ингибировать добавками или фрагментами полимерных цепей реакции, ответственные за разветвление цепного процесса горения, химическим воздействием на активные центры пламени;
- дезактивировать активные центры путём их столкновения с аэрозольными частицами, образующимися при газификации и горении полимерных материалов;

Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: газообразным веществам (горючим и негорючим); твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным).

Для замедления или подавления процесса, происходящего в конденсированной фазе и приводящего к газификации полимера, можно:

- применять полимеры с повышенной термической стабильностью, например, полимеры с ароматическими или гетероциклическими звеньями в основной цепи, либо модифицировать полимеры, создавая сшитые структуры;
- использовать добавки, уменьшающие количество газообразных продуктов деструкции, например, направляющие процесс деструкции по пути образования нелетучего карбонизованного остатка;
- вводить добавки, разлагающиеся с поглощением тепла.

Разрыв цикла горения возможен также на поверхности раздела между конденсированной и газовой фазами в результате изменения массо- и теплообмена между этими фазами. Это достигается предварительным нанесением на поверхность защитного покрытия (или образованием защитного поверхностного слоя в ходе термического разложения полимерного материала). Покрытия могут быть трудновоспламеняемыми или негорючими,

предотвращающими воспламенение основного полимерного материала, или теплоизолирующими. Основное назначение покрытий – ослаблять воздействие на материал обратного теплового потока от пламени.

В разработке полимерных материалов пониженной горючести в настоящее время можно выделить следующие направления [6]:

1. Синтез негорючих полимеров. Достигнуты определённые успехи в синтезе неорганических и элементоорганических полимеров, огнестойкость которых выше, чем огнестойкость органических. Однако области применения этих материалов на данном этапе ограничивают недостаточная сырьевая база и связанный с этим недостаточный объём производства таких полимеров. Применение таких полимеров ограничивают также трудности синтеза и переработки их в изделия, высокая стоимость.

2. Химическое модифицирование полимеров. Повышение огнестойкости органических полимеров может быть достигнуто за счёт проведения галогенирования, фосфорилирования и других процессов карбонизации, графитизации и т.д. Химическое модифицирование традиционных промышленных полимеров может быть объёмным или поверхностным, затрагивающим лишь поверхностные слои полимерного материала. К химическому модифицированию отнесено использование реакционноспособных антипиренов, которые включаются в молекулярную структуру конечного продукта в результате совместных полиреакций с исходным мономером. Модификацию часто осуществляют в процессе синтеза полимера. При этом либо используют другие сомомеры при проведении реакций полимеризации, либо из одних и тех же исходных мономеров, но с применением других катализаторов и условий получают полимеры с иной природой химических связей.

3. Применение наполнителей. В производстве многих видов полимерных материалов пониженной горючести используют наполнители, как активного типа, так и неактивные. Это направление снижения горючести неприменимо для разработки таких видов материалов, как органические стекла, пленки и волокна. Введение негорючих наполнителей в полимеры позволяет снизить содержание

горючей составляющей материала, повлиять на теплофизические характеристики последнего и на условия тепло- и массообмена при горении. Для этой цели кроме дисперсных наполнителей (мел, песок) могут применяться и волокнистые (стеклянные волокна, асбест). Обычно для снижения горючести материала наполнители вводят в большом количестве (> 20 мас. %).

4. Нанесение огнезащитных покрытий. Назначение огнезащитных покрытий состоит в уменьшении вероятности возгорания защищаемого объекта при воздействии огня. Огнезащитные покрытия находят применение в промышленном и гражданском строительстве, в производстве транспортных средств для предотвращения возгорания изделий из древесины, древесноволокнистых плит, пластиков.

5. Применение антипиренов. Применение антипиренов является распространенным и эффективным способом снижения горючести полимерных материалов. Наряду с реакционноспособными антипиренами широко используют инертные или, как их часто называют, антипирены аддитивного типа. Они механически совмещаются с полимерным субстратом.

6. Комбинация различных способов.

1.3 Антипирены: классификация и механизм их действия

Антипирены (АП) – это вещества, которые влияют на химию процессов в конденсированной или газовой фазе, или на поверхности раздела фаз [7, 8].

Антипирены делят на три большие группы:

1. Добавки, химически взаимодействующие с полимером.
2. Интумесцентные (вспучивающиеся) добавки.
3. Добавки, механически смешиваемые с полимером (инертные).

На рисунке 2 представлена схема мирового потребления антипиренов [9, 10, 11, 12].



Рисунок 2 – Мировое потребление антипиренов, %

Добавки первого типа применяются, в основном, для реактопластов (эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных и т.п. смол). Для эпоксидных смол лучшей системой признаны органические соединения фосфора. Эти соединения встраиваются в химическую сетку реактопластов и не ухудшают физико-механических свойств изделий.

Добавки второго типа останавливают горение полимера на ранней стадии, то есть на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов. Идея защиты материала от огня путем образования на его поверхности коксовой «шапки» была доведена до логического конца, когда стали разрабатываться и применяться так называемые вспучивающие покрытия. Эти покрытия при воздействии огня образуют пористый пенокок, увеличивая толщину в десятки раз. Образующий кокс имеет низкую теплопроводность и какое-то время защищает основной материал или конструкцию от теплового потока. Вспучивающие покрытия представляют собой сложные композиции, состоящие из полимерного связующего и целого ряда добавок для обеспечения вспенивания, необходимой вязкости и быстрой карбонизации при нагреве. Таким образом, интумесцентный процесс заключается в комбинации коксообразования и вспенивания поверхности горящего полимера. Образующийся вспененный ячеистый коксовый слой,

плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени (рис. 3).

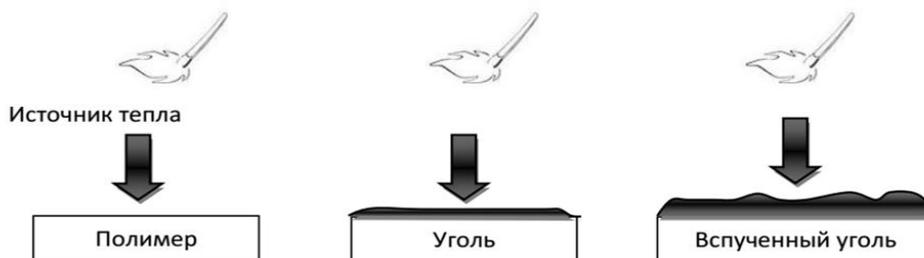


Рисунок 3 – Уголь и разбухание при нагревании

Добавки третьего типа применяются для термопластов, реактопластов и эластомеров. Инертные антипирены способны экстрагироваться водой или моющими средствами, склонны к миграции, выпотеванию из материала. В процессе старения горючесть таких материалов возрастает. Эти недостатки являются причиной наблюдающейся тенденции к некоторому сокращению объема потребления инертных антипиренов по сравнению с реакционноспособными.

С наилучшей стороны в качестве антипиренов зарекомендовали себя соединения, содержащие элементы V и VII групп таблицы Менделеева; наиболее эффективны соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы.

По механизму действия антипирены подразделяют на три группы:

1. Антипирены, ингибирующие радикальноцепные процессы в газовой фазе.
2. Антипирены, разлагающиеся с выделением негорючих газов (замедление горения обусловлено снижением температуры полимерного материала и разбавлением горючих продуктов пиролиза негорючими).
3. Антипирены образующие защитные плёнки и катализирующие процесс образования пиролизных продуктов (кокса).

К первой группе относят галогенсодержащие антипирены, которые ингибируют горение в поверхностной и предпламенной зонах или служат источником негорючих летучих продуктов разбавителей горючей смеси (в средах с высоким содержанием горючего и кислорода). Галогеноводороды,

галогены, реже более сложные соединения, образующиеся из них при сравнительно низких температурах, взаимодействуют с активными радикалами $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{RO}\cdot$, что приводит к снижению скорости горения, вплоть до угасания пламени.

К антипиренам второй группы относятся гидроксиды алюминия, магния, соединения бора (тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ («бура»), борат цинка), силикаты, карбонаты (углекислый кадмий). Они разлагаются с выделением воды, углекислого газа, которые охлаждают и разбавляют пламя.

К третьей группе относят антипирены, механизм действия которых обусловлен преобладающим влиянием на процесс горения образующихся на поверхности защитных слоев. Эти слои состоят из нелетучих остатков (главным образом – окислов металлов), образующихся при разложении неорганических соединений. Антипирены, которые способны создавать плотные поверхностные защитные слои, создают своего рода физический барьер действию пламени на полимер, затрудняют диффузию горючих газов в пламя. К таким антипиренам относят бораты (метаборат бария ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), борат цинка, тетрафторборат аммония). Полифосфорные кислоты и ангидриды, образующиеся при горении полимеров, содержащих соединения фосфора, снижают кислородопроницаемость пеплококса, образующегося на поверхности горящего полимера, и тем самым замедляют горение. Примерами таких антипиренов являются диаммонийфосфат, магнийортофосфат и др.

Для защиты изделий из полимеров обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. Схематическое представление действия антипиренов приведено на рис. 4.

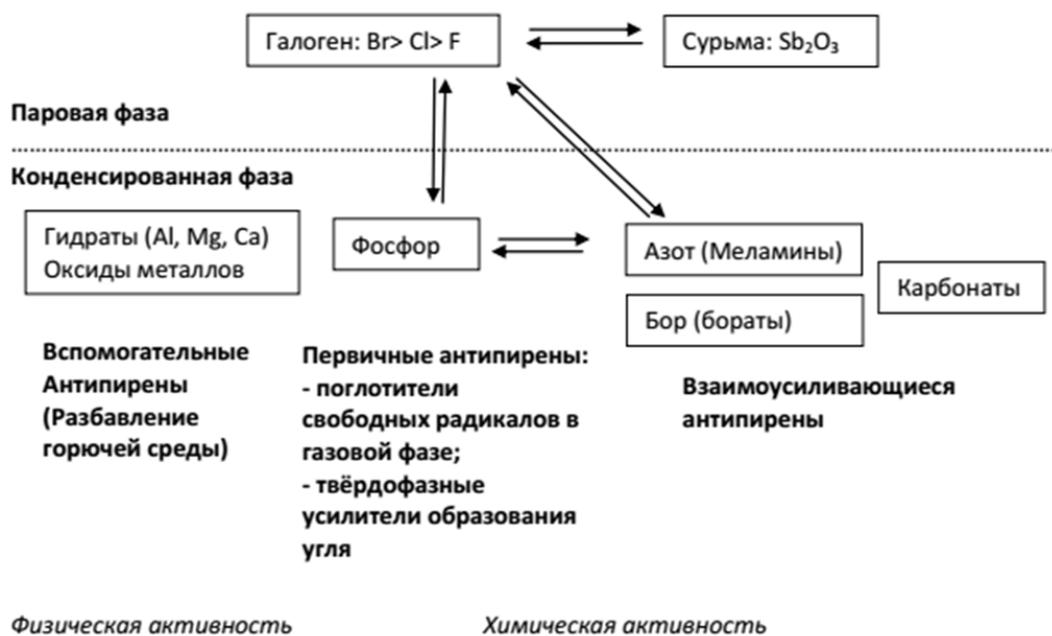


Рисунок 4 – Схематическое представление действия антипиренов в газовой (паровой) и конденсированной фазах

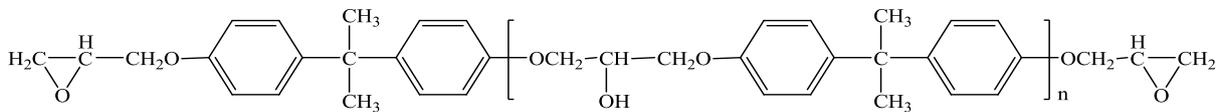
Заключение по литературному обзору.

Большинство из известных и применяемых отечественных огнестойких конструкционных материалов получено на основе негорючих или трудносгораемых полимеров. Использование сгораемых полимеров возможно только при условии введения в полимеры антипиренов или модифицировании полимерных материалов, если это приведет к улучшению эксплуатационных характеристик или по крайней мере к их сохранению. Несмотря на то, что работы по разработке эпоксидных полимеров с пониженной горючестью ведутся достаточно давно, вопрос остается открытым. А значит существует потребность в поиске новых модификаторов для эпоксидных полимеров, способных снизить горючесть. Немаловажен вопрос о доступности замедлителей горения, экономических аспектах их производства и применения. Поэтому перспективным будет являться использование полимерных отходов различных производств, в том числе полиуретанов. Актуальность работы по использованию полимерных отходов в качестве вторичного сырья усиливается также возможностью частичного решения экологических проблем.

2 Экспериментальная часть

2.1 Характеристика исходных веществ

1. Смола эпоксидная ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Реакционноспособный олигомер на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана. Молекулярная масса ≈ 470 г/моль.



2. Отвердитель (аминофенол) АФ- 2. ТУ 2494-052-00205423-2004. Вязкая жидкость темно-коричневого цвета, нерастворим в воде.
3. Полиуретановый каучук на основе 2,4-толуилنديизоцианата (ТДИ), полиэтиленбутиленгликольадипината (ПБА), диметиололпропионовой кислоты.
4. Формальдегид (CH_2O) 37%-ой концентрации. Внешний вид: бесцветный газ с резким запахом. Хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях. ММ 30,03 г/моль. Тпл. минус 118°C . Ткип. минус 19°C .
5. Соляная кислота (HCl) 33,16%-ой концентрации. Представляет собой раствор хлороводорода (HCl) в воде, сильная одноосновная кислота. Внешний вид: бесцветная, прозрачная, едкая жидкость, «дымящаяся» на воздухе. Максимальная концентрация при 20°C равна 38% по массе, плотность такого раствора $1,19$ г/см³. ММ 36,46 г/моль. Тпл. минус 30°C . Ткип. 48°C .
6. Фосфористая кислота (H_3PO_3). Внешний вид: твердые, бесцветные гигроскопичные кристаллы хорошо растворимые в воде и спирте. Тпл. $70,1^\circ\text{C}$, Тразл. 100°C .

2.2 Приготовление полимерных композиций

Компоненты полимерной композиций взвешивали с точностью до 0,01 г. Сначала взвешивали ЭД-20 и N-,P-содержащий антипирен. Композицию перемешивали в течение 1 минуты, затем вводили отвердитель. Количество отвердителя рассчитывали исходя из стехиометрических соотношений реагирующих групп. После смешивания при комнатной температуре композицию наносили на фольгу тонким слоем для последующих испытаний на горючесть, термостабильность, стойкость к агрессивным средам и для проведения золь-гель анализа. По истечении 7 суток образец полимера подвергали испытаниям. Состав композиций и условия отверждения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Эпоксисаминные композиции, исследованные в ходе работы

№ композиции	Компоненты эпоксидной композиции, г (% мас. от ЭД-20)		
	ЭД-20	АФ-2	Модификатор (N-,P-содержащий антипирен)
1	10 (76,9)	3 (23,1)	-
2	10 (74,07)	3 (22,22)	0,5 (3,71)
3	10 (71,43)	3 (21,43)	1 (7,14)
4	10 (68,97)	3 (20,69)	1,5 (10,34)
5	10 (66,67)	3 (20,00)	2 (13,33)
6	10 (62,5)	3 (18,75)	3 (18,75)

2.3 Синтез N-,P-содержащего антипирена на основе продукта деструкции полиуретана

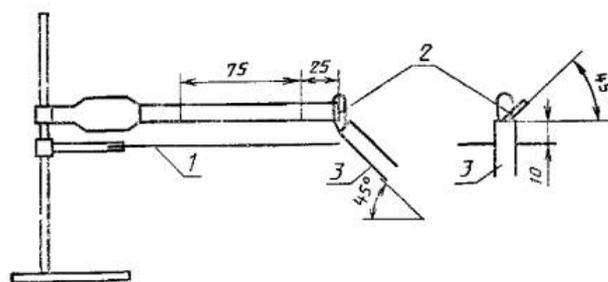
Синтез N-,P-содержащего антипирена проводили по методике, приведенной в работе [13], в две стадии. На первой стадии в ходе амидолиза отходов полиуретана получили олигомер с амидными группами, который на

следующей стадии подвергли фосфорилированию по реакции Кабачника-Филдса [14]. Фосфорилированный продукт амидолиза полиуретана представлял пастообразное вещество темно-коричневого цвета, который использовали в качестве антипирена для эпоксиаминной композиции.

2.4 Методы и методики испытаний

1. Горючесть определяли в соответствии с ГОСТ 28157-89 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» и с ГОСТ 30244-94 «Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть». Стандартный брусок (100×5×5 мм) из испытуемого материала укрепляли на штативе в горизонтальном положении и вносили его в пламя горелки на 1 мин. По истечении 1 мин кран горелки закрывали и отмечали время (сек) горения бруска вне пламени горелки. Схема установки показана на рисунке 5.

Установка для испытания на горение горизонтально закрепленного образца



1 - металлическая (проволочная) сетка; 2 - образец; 3 - горелка

Рисунок 5 – Установка для определения горючести полимерных материалов

2. Стойкости к действию химических сред определяли по ГОСТ 12020-72 «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред» в 5%-ных водных растворах KOH и H₂SO₄. За результат испытания принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали ±10% относительно среднего результата. Степень набухания определяют отношением массы поглощенной полимером жидкости ($m-m_0$) к массе исходного полимера (m_0):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \%$$

3. Золь-гель анализ проводили по методике [15]. Количество гель-фракции определяли экстракцией образца полимера в течение 6 часов кипящим ацетоном в аппарате Сокслета с последующей сушкой до постоянной массы. Содержание гель-фракции рассчитывали по формуле:

$$\theta = 100 - \frac{(m_i - m_j)}{m_i} \times 100, \%$$

где m_i – масса образца эпоксидного полимера до экстракции; m_j – масса образца эпоксидного полимера после экстракции.

3 Результаты эксперимента и их обсуждение

Компоненты композиций, рассчитанные, исходя из стехиометрических соотношений реагирующих групп, и взвешенные с точностью до 0,01 г. наносили на фольгу тонким слоем для последующих испытаний на термостабильность, горючесть, стойкость к агрессивным средам и для проведения золь-гель анализа. Отверждение проводили при комнатной температуре. По истечении 7 суток образец полимера подвергали испытаниям. Состав композиций и условия отверждения представлены в таблице 2.

3.1 Влияние модификатора на горючесть эпоксиполимера

Исследование горючести эпоксиаминных композиций согласно ГОСТ 28157-89 показало, что введение N-,P-содержащего антипирена приводит к уменьшению времени остаточного горения и степени повреждения образца по длине S_L по сравнению с базовой эпоксиаминной композицией. Результаты исследования на горючесть базовой и модифицированных эпоксиполимеров представлены в таблице 3 и рисунке 6. По этим параметрам наиболее эффективным огнегасящим составом является композиция № 4, так как время горения вне пламени горелки составило 3 с при потере массы не более 10 % (таблица 3). Использование модификатора позволило понизить класс горючесть полимера: из группы «сильно горючие» (Г4) перевести в группу «умеренно горючие» (Г2) (таблица 3).

В процессе горения модифицированных эпоксиаминных композициях наблюдали вспучивание и увеличение длины образца, а также выделение густого белого дыма (композиция № 3, композиция № 4, композиция № 5, композиция № 6). Согласно литературным данным белый дым при горении говорит о том, что горит фосфор. Явление вспучивания на поверхности в процессе горения

происходит под действием одновременного вспенивания и карбонизации горячей модифицированной эпоксиаминной композиции. Впервые механизм огнезащиты посредством формирования коксообразной пены между пламенем и поверхностью полимерного материала объяснялся изолирующим барьерным действием пены [16].

Таблица 3 – Влияние количества N-,P-содержащего антипирена на время и путь горения эпоксиаминной композиции

№ ком	Состав композиции, масс.ч.			Время горения вне пламени горелки, с	Замечание	Группа горючести по ГОСТ 30244-94	Степень повреждения по длине S_L , %
	ЭД-20	АФ-2	N-,P-содержащий антипирен				
1	10	3	0	133	Сгорел	Г4	100
2	10	3	0,5	60	Сгорел	Г4	100
3	10	3	1	40	Затухание	Г3	25
4	10	3	1,5	3	Затухание	Г2	10
5	10	3	2	50	Затухание	Г3	33
6	10	3	3	45	Затухание	Г3	30



а) б) в) г)

Рисунок 6 – Образцы после испытаний на горючесть эпоксиполимера. Состав композиций (масс.ч.):

ЭД-20: АФ-2: N-,P-содержащий антипирен = 100: 30 : X, где X

а) 5; б) 10; в) 15; г) 0

3.2 Влияние модификатора на количество гель-фракций в эпоксиполимере

Одним из методов определения полноты отверждения полимерного материала является гель-золь анализ. Сущность данного анализа основывается на определении содержания золь-фракции в сшитом полимере. С повышением степени отверждения образцов, т.е. с увеличением плотности цепей сетки, содержание золь фракции должно уменьшаться. Наименьшее значение содержания золь-фракции среди образцов будет являться наилучшим показателем степени отверждения. Данные сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Влияние количества модификатора (N,P-содержащий антипирен) на содержание гель-фракции эпоксиаминной композиции

№ композиции	Соотношение компонентов в композиции, масс.ч.			Золь-фракция	Гель-фракция
	ЭД-20	АФ-2	N-,P-содержащий антипирен		
1	10	3	0	2,65	97,35
2	10	3	0,5	0,6	99,4
3	10	3	1	0,75	99,25
4	10	3	1,5	0,9	99,1
5	10	3	2	1,1	98,9
6	10	3	3	3,1	96,9

Определение гель-фракции композиций, отвержденных без подвода тепла, показало, что при отверждении ЭД-20 при помощи АФ-2, введение модификатора N-,P-содержащего антипирена в количестве от 0,5 %масс. до 2 %мас. от ЭД-20 приводит к уменьшению золь-фракции на 30-40% по сравнению с базовой эпоксиаминной композицией. Дальнейшее увеличение модификатора (композиция № 6) приводит к снижению гель-фракции по сравнению с базовой композицией без антипирена. Это связано с тем, что при такой дозировке N-,P-содержащего антипирена аминных групп в системе становится больше, чем

эпоксидных, и соответственно увеличивается золь-фракция. Поэтому данный показатель можно будет нивелировать подбором отвердителя.

3.3 Влияние модификатора на набухание эпоксиполимеров в агрессивных средах

Образцы до значения постоянной массы выдерживались в кислой и щелочной средах. В течение 20 суток. Результаты анализа полимеров на стойкость к агрессивным водным средам различной pH представлены на рисунках 7-8.

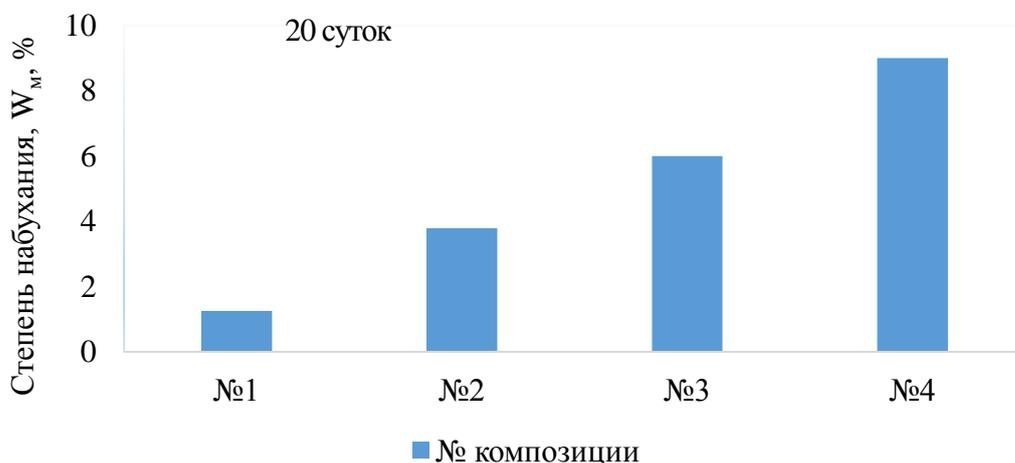


Рисунок 7 – Влияние N-,P-содержащего антипирена на степень набухания полимерного материала при экспозиции в 10 % растворе H_2SO_4 . Состав композиции: № 1 – ЭД-20+АФ-2; № 2 – ЭД-20+АФ-2+N-,P-содержащий антипирен 5 % мас. от ЭД-20; № 3 – ЭД-20+АФ-2+N-,P-содержащий антипирен 10 % мас. от ЭД-20; № 4 – ЭД-20+АФ-2+N-,P-содержащий антипирен 15 % мас. от ЭД-20

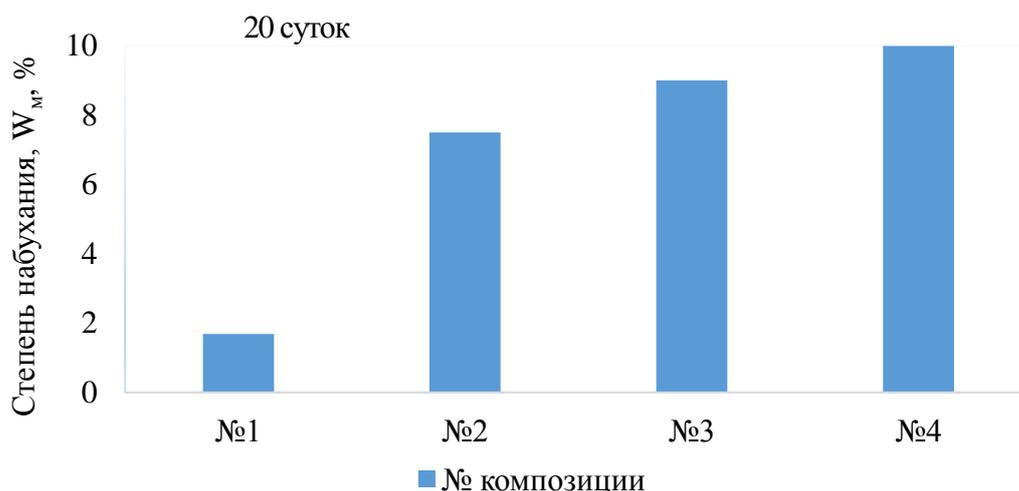


Рисунок 8 – Влияние N-,P-содержащего антипирена на степень набухания полимерного материала при экспозиции в 10 % растворе КОН. Состав композиции: № 1 – ЭД-20+АФ-2; № 2 – ЭД-20+АФ-2+N-,P-содержащий антипирен 5 % мас. от ЭД-20; № 3 – ЭД-20+АФ-2+N-,P-содержащий антипирен 10 % мас. от ЭД-20; № 4 – ЭД-20+АФ-2+N-,P-содержащий антипирен 15 % мас. от ЭД-20

Как видно, использованный в составе эпоксиполимера N-,P-содержащий антипирен увеличивает степень набухания полимера в кислой и щелочной средах на 9 % по сравнению с базовой композицией. Данный показатель также можно будет нивелировать подбором структуры и количества отвердителя.

Выводы

1. По реакции Кабачника-Филдса был получен N-,P-содержащий антипирен на основе продукта амидолиза полиуретанового каучука.
2. Установлено, что введение в состав эпоксиаминного полимера N-,P-содержащего антипирена приводит к уменьшению степени повреждения по длине и времени горения вне пламени горелки по сравнению с базовой композицией. По этим параметрам наиболее эффективным огнегасящим составом является композиция № 4 (ЭД-20: АФ-2: N-,P-содержащий антипирен= 10: 3: 1,5, масс.ч.), так как время горения вне пламени горелки составило 3 с при потере массы не более 10 %. Использование модификатора позволило понизить класс горючести полимера: из группы «сильно горючие» (Г4) перевести в группу «умеренно горючие» (Г2).
3. Экспериментальные данные показали, что при добавлении синтезированного N-,P-содержащего антипирена в состав эпоксиполимера в количестве от 0,5 %мас. до 2 %мас. от ЭД-20 приводит к уменьшению золь-фракции на 30-40% по сравнению с базовой эпоксиаминной композицией.
4. N-,P-содержащий антипирен увеличивает степень набухания полимера в кислой и щелочной средах на 9 % по сравнению с базовой композицией. Данный показатель можно будет нивелировать подбором структуры и количества отвердителя.

Список использованных источников

1. [<http://legalacts.ru/doc/FZ-Teh-reglament-o-trebovanijah-pozharnoj-bezopasnosti/>]
2. Маер Р.Д., Цвайфель Х., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник. СПб.: Профессия, 2010.
3. [<http://libraryno.ru/1-process-goreniya-teorgorandbax/>]
4. Цвайфель Х. Добавки к полимерам / Х.Цвайфель, Р.Д.Маер, М.Шиллер. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.
5. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980.274 с.
6. [<http://www.chemitradition.ru/cholits-143-1.html>]
7. [<https://plastinfo.ru/information/articles/49>]
8. <https://cyberleninka.ru/article/n/zamedliteli-goreniya-dlya-polimerov>
9. [<http://plastichelper.ru/syre/prochee-syre/106?start=1>]
10. [<http://www.polybum.com/material/dobavki/antipir/2/>]
11. [<http://chem21.info/info/962219/>]
12. [<http://works.doklad.ru/view/tWIVM1uUgLg/all.html>]
13. Садыкова Л.Ш. Продукты амидолиза полиуретанов, деструктурированные-капролактамом и их применение: дисс. к.х.н., Казань, 2011.
14. Галкин В.И., Черкасов Р.А. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии, 1998, С. 940-968.
15. Рабек, Я.Ф. Экспериментальные методы в химии полимеров / Я.Ф. Рабек в 2 –х частях. Пер.с англ. – М.: Мир, 1983.
16. Фазуллина Р.Н. (Сабирзянова Р.Н.). Вспучивающие антипирены – новые методы придания огнестойкости текстильным материалам / Р.Н. Файзулина (Р.Н. Сабирзянова), И.В. Красина // Вестник Казанский технологический университет. – 2014. – № 16. – С. 16-19.

Приложение



Рис.9. Проверка горючести брусков полимеров



Рис.10. Образцы после испытания на горючесть



Рис.11. Подготовленные формы для заливки полимерной композиции



Рис.12. Полученные образцы после отверждения



Рис.13. Закладка образцов в Сокслет



Рис.14. Установка Сокслета



Рис.15. Извлечение образцов из Сокслета



Рис.16. Сушка образцов после экстракции



Рис.17. Подготовка образцов на определение степени набухания



Рис.18. Взвешивание образцов на определение степени набухания