

Е особенности его влияния на процесс ТОД ПЭО, по всей вероятности, связаны с наличием в его структуре длинного алифатического фрагмента, а сильный антиоксидантный эффект дигидрохверцетина – с большим полем полисопряжения, что позволяет удерживать образующиеся при ТОД перекисные радикалы, препятствуя развитию разветвленной цепной реакции.

БИЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сарнер С.* Химия ракетных топлив. – М.: Мир, 1969.
2. *Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С.* Пироэлектрические свойства полиэтиленоксида // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 6.
3. *Jacobson J., Smith L.* Biochemistry and physiology of Taurine and Taurine derivatives, Phys.Rev.48. – 1968.
4. *Тюкавкина Н.А., Колесник Ю.А., Руленко И.А.* Дигидрохверцетин как антиоксидант // Тез. докл. П Росс. нац. Конгресса «Человек и лекарство». – М., 1995. – С. 295.
5. *Дэвис М., Дж. Остин Д. Патридж.* Витамин Е. Химия и биохимия. – М.: Мир, 1999.
6. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Заикова Г.Е. – СПб.: НОТ, 2008.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.П. Савостьянов.

Зархина Татьяна Сидоровна – Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; e-mail: zarkhina@mail.ru; 119991, Москва, ул. Косыгина 4; тел.: 84959397104; к.х.н.; с.н.с.

Аксенова Надежда Анатольевна – e-mail: naksenova@mail.ru; тел.: 84959397395; к.х.н.; с.н.с.

Соловьева Анна Борисовна – e-mail: anna@chph.ras.ru; тел.: 84959397395; д.х.н.; зав. лабораторией.

Тимашев Петр Сергеевич – Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; e-mail: timashev.peter@inbox.ru; 140700, г. Шатура Московской области, ул. Святоозерская, 1; тел.: 84992693482; к.х.н.; с.н.с.

Zarkhina Tatiana Sidorovna – Semenov Institute of Chemical Physics RAS; e-mail: zarkhina@mail.ru; 4, Kosigina street, Moscow, 119991, Russia; phone: +74959397104; cand. of chem. sc.; senior researcher.

Aksenova Nadezda Anatol'evna – e-mail: naksenova@mail.ru; phone: +74959397395; cand. of chem. sc.; senior researcher.

Solovieva Anna Borisovna – e-mail: anna@chph.ras.ru; phone: +74959397395; dr. of chem. sc.

Timashev Piotr Sergeevich – Institute of problem of Laser and Information Technologies RAS; e-mail: timashev.peter@inbox.ru; 1, Svyatoozerskaya street, Shatura, Moskovskaya obl., 140700, Russia; phone: +74992693482; cand. of chem. sc.; senior researcher.

УДК 678.5

А.С. Мостовой, Л.Г. Панова, А.А. Санукова, Е.В. Плакунова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГОРЕНИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Целью данной работы являлось повышение показателей механических свойств эпоксидных композитов в сочетании с хорошими теплофизическими свойствами и пониженной горючестью. Для получения эпоксидных композитов с повышенной эластичностью, большей жизнеспособностью и повышенной ударной прочностью в качестве отвердителя использовали низкомолекулярный полиамид марки ПО-300. Методами термогравиметрического анализа и высокотемпературного пиролиза установлено влияние пластификатора

антипирена трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) на показатели пиролиза и горения эпоксидного композита. В результате проведенных исследований были разработаны эпоксидные композиции, содержащие 30 масс.ч. ТХЭФ с высокими физико-механическими свойствами, которые не поддерживают горение на воздухе и относятся к трудносгораемым материалам.

Эпоксидный олигомер; отвердители; модификация; снижение горючести; эластические свойства.

A.S. Mostovoy, L.G. Panova, A.A. Sanukova, E.V. Plakunova

STUDY OF PYROLYSIS AND COMBUSTION PROCESSES OF MODIFIED EPOXY RESINS

Improving of mechanical properties of epoxy composites combined with good thermophysical properties and low flammability were aim of this work. To get the epoxy composites with enhanced flexibility, greater vitality and improved impact strength as a hardener used low molecular weight polyamide grade PO-300. The influence of flame retardant and plasticizer - trichlorethylphosphate on the pyrolysis and combustion of epoxy composite it was established using the methods of thermogravimetric analysis and high-temperature pyrolysis. Epoxy composites with high physical-mechanical properties that do not support combustion in air, and are nonflammable materials, containing 30 pbw trichlorethylphosphate, were developed.

Epoxy oligomer; hardeners; modification; reduction of flammability; elastic properties.

Использование эпоксидных смол в различных отраслях техники в качестве клеев, защитных покрытий, в том числе огне- и коррозионностойких, компаундов и связующих в производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ) предопределяет поиск новых компонентов ПКМ для обеспечения эпоксидным композитам комплекса свойств, удовлетворяющих требованиям большинства отраслей промышленности [1].

Обладая комплексом положительных свойств, эпоксидные смолы имеют существенные недостатки – высокие горючесть и жесткость [1].

Снизить жесткость эпоксидных матриц можно заменой отвердителя. Нами показано [2], что применение полиамидного отвердителя марки ПО-300 обеспечивает получение композиций с повышенной эластичностью, большей жизнеспособностью, сравнительно малой усадкой, коррозионной стойкостью и повышенной ударной прочностью

У отвержденных ПО-300 эпоксидных составов устойчивость к изгибающим и ударным нагрузкам возрастает в 3–4 раза при одной и той же степени отверждения, в сравнении с композитом, отвержденным полиэтиленполиамином (ПЭПА), табл. 1.

Таблица 1

Свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	КИ, % об
100ЭД-20+15ПЭПА	17	3	19
100ЭД-20+40ПО-300	76	13	20
100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300	Не разрушаются*	34	30
Аналоги			
100ЭС+30Ангидридный отвердитель (Hardener НУ 2203) +50Неорг. наполн. (Швейцария)	125	15	22
100ЭС+20Тальк+30Ангидридн. Отвердитель (Россия)	55	9	23

* – прогиб на 1,5 толщины образца

Для снижения горючести эпоксидных полимеров, относящихся к классу карбонизирующихся материалов, но имеющих легкую воспламеняемость и высокую горючесть, в качестве замедлителей горения эффективнее использовать фосфорсодержащие соединения, инициирующие процессы карбонизации [3]. В связи с этим, в исследованиях применялся трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), который, кроме того, хорошо совмещается с эпоксидным олигомером с образованием гомогенного состава, пластифицирует его и повышает эластичность композиции.

Методом термогравиметрического анализа установлено, что пиролиз ТХЭФ происходит в температурном интервале близком к температуре разложения эпоксидного полимера (табл. 2). Это обеспечит эффективное влияние продуктов разложения ТХЭФ на деструкцию эпоксидной композиции, что и доказано проведенными исследованиями. А также при пиролизе образуется С1, который попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения [3].

При введении ТХЭФ увеличивается выход карбонизованных структур. Такие изменения в конденсированной и газовой фазах уменьшают возможность воспламенения (табл. 2) и материал переходит в класс трудносгораемых.

При горении скорость нагрева поверхности полимера может превышать 300 град/мин. Поэтому для описания процессов термической деструкции полимеров, протекающих при горении, недостаточно данных, получаемых при разложении полимерных материалов при низких скоростях нагрева (данные термогравиметрического анализа).

Таблица 2

Физико-химические свойства компонентов и эпоксидного композита

Состав композиции, мас. ч	Начальная температура пиролиза, °С	Выход карбонизованных структур, % масс	Потери массы при поджигании на воздухе, %	КИ, % объем
100ЭД-20+40ПО-300	210	40 (390 °С)	73	20
ТХЭФ	160	55 (390 °С)	-	-
100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300	180	65 (345 °С)	1,8	30

В связи с этим в исследованиях применялся метод высокотемпературного пиролиза. Установка для изучения процессов высокотемпературного пиролиза позволяет проводить процесс в малых объемах полимера ($2-5 \cdot 10^{-3}$ г) при высокой мощности теплового потока, синхронно регистрируя при этом изменение массы полимера во времени и температуру на поверхности полимера при температуре эксперимента 700 °С. Исследован высокотемпературный пиролиз эпоксидного полимера, отвержденного 40 мас. ч ПО-300 как непластифицированного, так и пластифицированного 30 мас. ч ТХЭФ.

На основании полученных данных высокотемпературного пиролиза установлена зависимость потерь массы образца (%) от времени (сек) (рис. 1) и зависимость изменения температуры поверхности полимера (°С) от времени (сек), (рис. 2), при температуре эксперимента равной 700 °С. Также была получена зависимость скорости потерь массы полимера (%/сек) от температуры полимера (рис. 3).

Из рис. 1–3 видно, что за одно и то же время, состав, содержащий ТХЭФ, имеет меньшие потери массы (рис. 1, кр.2), меньшую температуру поверхности (рис. 2, кр.2) и меньшую скорость потери массы (рис. 3, кр.2) по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером. Это также объясняет большую устойчивую композицию, содержащую ТХЭФ, при горении.

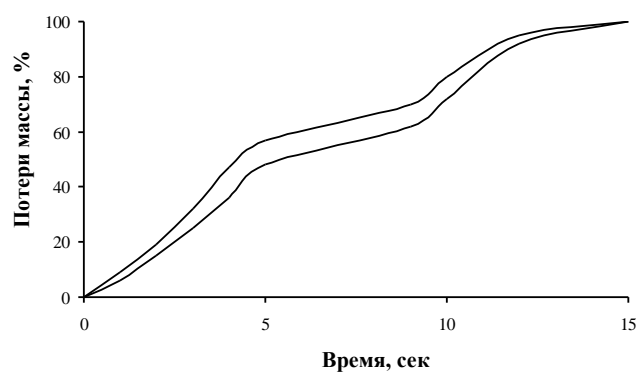


Рис. 1. Зависимость потери массы образца (%) от времени (сек), мас. ч: 1 – 100ЭД-20+40ПО-300; 2 – 100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300

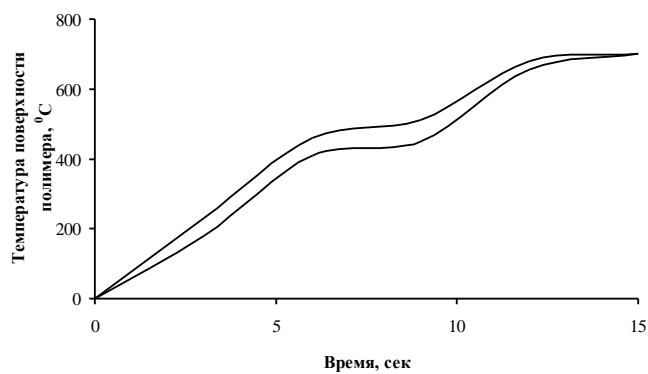


Рис. 2. Зависимость изменения температуры поверхности полимера (°C) от времени (сек), мас. ч: 1 – 100ЭД-20+40ПО-300; 2 – 100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300

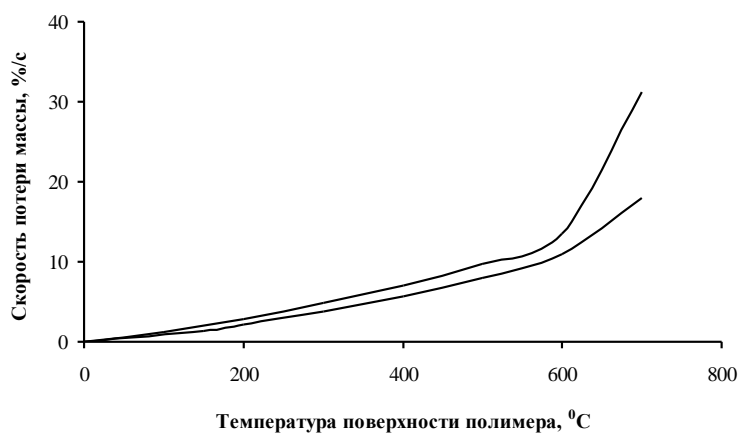


Рис. 3. Зависимость скорости потери массы полимера (%/сек) от температуры полимера, мас. ч: 1 – 100ЭД-20+40ПО-300; 2 – 100ЭД-20+30ТХЭФ+40ПО-300

Установленное влияние пластификатора-антипирена ТХЭФ на процессы высокотемпературного пиролиза подтверждается показателями горючести материала.

С введением в состав эпоксидной композиции ТХЭФ в количестве 30 мас. ч значительно с 73 до 1,8 % сокращаются потери массы при поджигании на воздухе, а кислородный индекс (КИ) возрастает с 20 до 30 % объемных (табл. 2). Таким образом, эпоксидные композиты, содержащие 30 мас. ч ТХЭФ, не поддерживают горение на воздухе и относятся по показателям воспламеняемости и горючести к трудносгораемым материалам.

Сравнение разработанных составов с существующими аналогами показывает, что разработанные составы имеют более высокие физико-механические свойства и являются менее горючими (табл. 1). А также немало важным фактором является то, что использование в качестве отвердителя низкомолекулярного полиамида марки ПО-300, являющегося менее токсичным, в отличие от других применяемых отвердителей, например алифатических или ароматических аминов [2], делает привлекательным разработанные составы с экологической точки зрения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г.* Новые эпоксидные композиции на основе полититанатов калия // Пластические массы. – 2012. – № 3. – С. 33-35.
2. *Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г.* Модифицированные эпоксидные смолы как перспективные связующие полимерных композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2011. – № 2. – С. 34-37.
3. *Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г.* Разработка новых пожаробезопасных эпоксидных композитов с повышенным комплексом механических свойств // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И.Вернадского. Спецвыпуск (43)/2012. – С. 37-40.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н. В.Г. Крупкин.

Мостовой Антон Станиславович – Энгельский технологический институт, филиал ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технологический университет им. Гагарина Ю.А.; e-mail: Mostovoy19@rambler.ru; 413100, Саратовская обл., г. Энгельс, площадь Свободы, 17; тел.: 88453568618; кафедра химической технологии; аспирант.

Панова Лидия Григорьевна – e-mail: xt@techn.sstu.ru; кафедра химической технологии; д.х.н.; профессор.

Санукова Анастасия Александровна – кафедра химической технологии; студентка.

Плакунова Елена Вениаминовна – кафедра химической технологии; к.т.н.; доцент.

Mostovoy Anton Stanislavovich – Engels Technological Institute (branch) Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A., e-mail: Mostovoy19@rambler.ru; 17, Liberty Square, Engels, Saratov region, 413100, Russia; phone: +78453568618; chair of chemical technology; postgraduate student.

Panova Lidiya Grigor'evna – e-mail: xt@techn.sstu.ru; chair of chemical technology; dr. of chem. sc.; professor.

Sanukova Anastasiya Alexandrovna – chair of chemical technology; student.

Plakunova Elena Veniaminovna – chair of chemical technology; cand. of eng. sc.; associate professor.