

## В МИРЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Юнусова Ильсияр Габдульбаровна,**

**Некрасова Карина Вадимовна,**

*10 класс, МБОУ «СОШ № 24»,*

*г. Казань, Республика Татарстан;*

**Дудина Екатерина Сергеевна,**

*6 курс, ФГБОУ ВО «КНИТУ»*

*Руководители: Баширова Н. Н., учитель биологии и химии,*

*Черезова Е. Н., профессор ФГБОУ ВО «КНИТУ»*

### **ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ АНТИПИРЕНА ТРИХЛОРЭТИЛФОСФАТА И ЦИКЛОКАРБОНАТНОГО МОДИФИКАТОРА В ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**Аннотация.** Изучена эффективность действия антипирена трихлорэтилфосфата и циклокарбонатного модификатора, полученного на базе эпоксидированного соевого масла, в эпоксиуретановых полимерных материалах. Показано, что циклокарбонатный модификатор позволяет получить полужёсткие пенополимеры с хорошими физико-механическими свойствами. Композиции, содержащие трихлорэтилфосфат, характеризуются как «средней воспламеняемости», в то время как пеноматериалы на основе ЭД-20 имеют уровень воспламеняемости, характеризующийся как «легковоспламеняемый». Санитарно-гигиенические показатели пенополимеров соответствуют нормативам по индексу токсичности, укладываются в норматив по запаху; не превышают ограничения по насыщению среды аммиаком и формальдегидом.

**Ключевые слова:** эпоксидные полимеры, эпоксиуретановые полимеры, антипирены, циклокарбонат эпоксидированного соевого масла.

Одним из критических факторов, оказывающих влияние на принципиальную возможность эксплуатации (особенно в закрытых помещениях) полимерных материалов являются противопожарные характеристики материала. С введением в действие в 2008 году Федерального закона № 123 [1] задачи по снижению горючести полимерных материалов выходят на главные роли при разработке новых материалов.

Для повышения огнестойкости используются как физическое наполнение минеральными добавками (например, гидроксидом алюминия, гидроксидом магния), P-, N-, B-, галогенсодержащими органическими соединениями, так и химическая модификация с введением в структуру полимера атомов галогенов, фосфора или бора [2, 3]. Эти подходы применимы и к пеноматериалам, в том числе на основе эпоксиполимеров [4, 5]. Следует указать, что области использования

## В МИРЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

пенополимеров, в том числе эпоксидных, расширяются. При этом для придания им эластичности в состав полимерной композиции вводят уретановые фрагменты [6-11]. Для этого используют изоцианатные олигомеры, что не всегда экологично. Вместе с тем известно, что в качестве источника полиуретановых фрагментов могут использоваться циклокарбонты, которые при взаимодействии с аминами образуют уретановые связи.

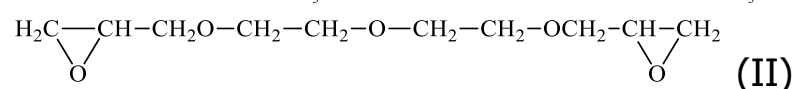
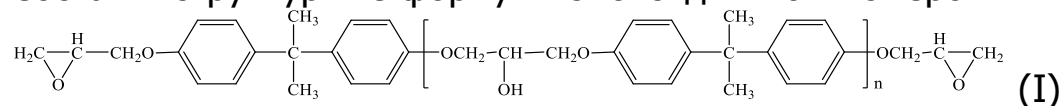
Учитывая, что для отверждения эпоксидных олигомеров без подвода тепла используются органические амины, является целесообразным использование циклокарбонатов для модификации свойств эпоксидных полимеров.

В качестве цели работы определено повышение пожаробезопасности эпоксидуретановых полимерных материалов путем использования фосфор-хлорсодержащих антипиренов. В качестве источника образования уретановых групп в полимерной матрице рассматривались циклокарбонатсодержащие олигомеры, полученные на основе возобновляемого источника - эпоксидированного соевого масла [12].

### Экспериментальная часть

Характеристики *эпоксидных олигомеров* (ЭО) представлены в таблице 1.

Состав и структурные формулы эпоксидных олигомеров:



Монофункциональный глицидиловый эфир смеси C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> алифатических спиртов (III) [13].

Триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола (IV) [14].

Таблица 1.

**Характеристика используемых эпоксидных олигомеров**

Название эпоксидного олигомера	Наименование показателя			ГОСТ, ТУ
	Массовая доля эпоксидных групп, %	Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с	Массовая доля летучих веществ, % мас.	
ЭД-20 (I)	22,2	18	0,1	ГОСТ 10587-84
ДЭГ-1 (II)	32,5	0,02	1,1	ТУ 2225-673-11131395-2010
LGE (III)	15,4	0,01	0,01	(HJ EPIOL - ME 101, Hajin Chemtech)
Лапроксид-703, (IV)	14,2	0,12	н/д	ТУ 2226-029-10488057-98

## В МИРЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

*Циклокарбонатсодержащий олигомер (ЦКСМ-50)* - продукт карбонизации эпоксицирированного соевого масла с конверсией эпоксидных групп (ЭГ) уровня 50%. В данной работе выполняет функцию структурного модификатора, ответственного за образование гидроксипуретановых фрагментов в полимерной матрице при взаимодействии с аминным отвердителем. Методика синтеза ЦКСМ-50 приведена в работе [12].

*Пенорегулятор\_\_Пента-483* (ТУ 2483-026-40245042-2004. ООО «ПЕНТА-91»). Оксикалкенорганосилоксановый блоксополимер.

*Отвердитель АФ-2* (ТУ 2494-052-00205423-2004). Смесь аминифенолов. Вязкая жидкость от насыщенно-желтого до темно-коричневого цвета.

*Трихлорэтилфосфат (ТХЭФ.* ОАО «Химпром» Новочебоксарск). Низковязкая маслянистая жидкость. Содержание фосфора – 10-11% мас. Содержание хлора – 37-38% мас. Вязкость 38-42 мПа·с при 25 °С.

*Приготовление полимерных композиций.* Ингредиенты композиции (эпоксидный олигомер, отвердитель АФ-2, пенорегулятор, антипирен) смешивали посредством верхнеприводного перемешивающего устройства с пропеллерной мешалкой (300-900 об/мин) в течение 30-300 сек и оставляли до полного ее отверждения. Расчет % вспенивания проводился по следующей формуле:  $\% \text{вспенивая} = \frac{V_i}{V_{\text{эталона}}} * 100$ ,  $V = S * h$ , где  $S$  –

площадь дна формы образца, мм<sup>2</sup>;  $h$  – высота пены, мм;  $V_{\text{эталона}}$  – объем образца без пенорегулятора;  $V_i$  – объем любого из следующих образцов.

*Модуль упругости* определялся по ГОСТ 9550-81.

*Определение кажущейся плотности* осуществлялось в соответствии с ГОСТ Р ЕН 1602-2008 «Метод определения кажущейся плотности».

*Пожаробезопасность* пеноматериалов оценивалась при участии ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория по РТ», включала в себя оценку группы воспламеняемости (пункт 4.3 ГОСТ 12.1.044-89).

*Санитарно-гигиеническая оценка* пеноматериалов проводилась при участии аккредитованного испытательного центра ФС по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека ФБУ здравоохранения «Центр гигиены и эпидемиологии в РТ» в соответствии с нормативным документом «Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) от 28 мая 2010 г., №299».

## В МИРЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Основные результаты работы

Для получения газонаполненных полимеров с лучшим распределением по объему и размеру пор был использован кремнийорганический пенорегулятор Пента-483. Было установлено, что оптимальное содержание Пента-483 составило 3-5 мас. % по отношению к эпоксидному олигомеру, а скорость перемешивания компонентов 300-600 об/мин (рис. 1). При этом объема полимера увеличивается более чем в 3 раза, по сравнению с композицией, не содержащей пенорегулятор, без снижения её прочностных показателей. Сравнительные характеристики свойств пенополимеров представлены в таблице 2.

В таблице 3 представлены используемые рецептуры, а в таблице 4 характеристика полученных по ним полимерных пен.

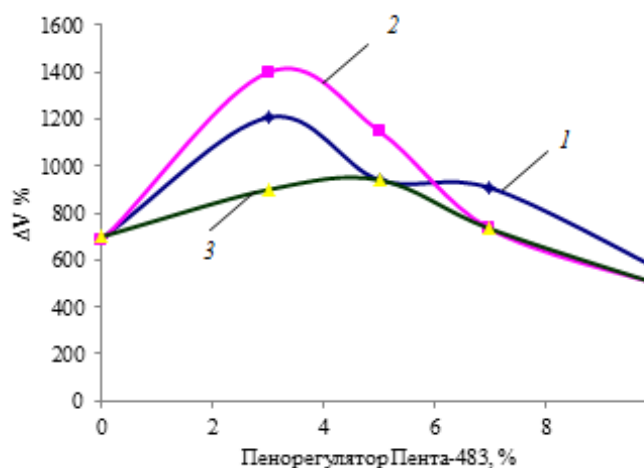


Рисунок 1 – Влияние количества пенорегулятора Пента-483 на изменение объема пенополимера при скорости вращения мешалки (об/мин): 300 (1), 600 (2), 900 (3) (базовая композиция ЭД-20:АФ-2=10:3)

Таблица 2.

Сравнение свойств пен, полученных без пенорегулятора и с его участием

Содержание Пента-483, %	% вспенивания	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность на сжатие при 10% деформации, МПа
0	360	270	0,18
3	1420	68	0,20

T – 23 °C; Интенсивность перемешивания – 600 об/мин; время смешения – 90 сек.

Таблица 3.

### Рецептуры полимерных композиций

Рецептура, №	Рецептуры полимерных композиций				
	ЭД-20/АЭО	ЦКСМ-50	АФ-2	ПАВ	ТХЭФ
1	90/0	10	29,8	3,9	-
2*	80/10	10	31,2	3,9	-
3*	70/20	10	32,6	4,0	-

## В МИРЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

4**	70/20	10	27,5	3,8	-
5***	70/20	10	27,9	3,8	
6*	70/20	10	32,6	3,9	5,3

\* – В роли алифатического эпоксидного олигомера используется ДЭГ-1

\*\* – В роли алифатического эпоксидного олигомера используется LGE

\*\*\* – В роли алифатического эпоксидного олигомера используется Лапроксид-703

Замена ~11% базового олигомера ЭД-20 на активный разбавитель (на примере ДЭГ-1, рецептура №2, табл. 4) недостаточна для получения полужестких пен. Желаемый результат достигается при увеличении доли замещения до уровня 20%, причем такая дозировка подходит для всех трех рассматриваемых алифатических эпоксидных олигомеров.

Таблица 4.

Характеристика полимерных пен, полученных по рецептурам, приведенным в таблице 3

Рецептура, №*	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Модуль упругости, МПа	Характеризация пены по размерам пор и равномерности распределения
1	130	80	> 90% объема средняя
2	150	96	> 80% объема средняя
3	190	146	> 90% объема средняя
4	180	154	> 90% объема средняя
5	210	116	> 80% объема средняя
6	210	142	> 60% объема средняя

Далее была рассмотрена рецептура, отличающаяся добавкой промышленного антипирена ТХЭФ. Выявлено, что применение ТХЭФ мало сказывается на прочностных характеристиках пенополимера (таблица 4).

Таблица 5.

Санитарно-гигиеническое исследование образцов пенополимеров (Воздушная среда. Насыщенность 0,4м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, Т=20 °С. Экспозиция 24 часа)

Рец-ра, №	Определяемые показатели	Результаты исследований	Гигиенический норматив	Единицы измерения	ИД и методы исследования
3, 6	Аммик	Менее 0,01	Не более 0,04	Мг/м <sup>3</sup>	РД 52.04.186-89
	Формальдегид	Менее 0,001	Не более 0,01	Мг/м <sup>3</sup>	МУК 4.1.1045-01
	Индекс токсичности	95	От 80 до 120	%	МР №29 ФЦ/2688-2003

Проведённые испытания пожаробезопасности показали, что предлагаемые композиции с использованием ТХЭФ имеют уровень воспламеняемости, характеризуемый как «средний», в то время как пенома-

## **В МИРЕ ИССЛЕДОВАНИЙ**

териалы на основе ЭД-20 имеют уровень воспламеняемости, характеризуемый как «легковоспламеняемый». Применение ТХЭФ не повлияло на дымообразующую способность материалов.

Санитарно-гигиенические исследования пенополимеров показали, что все образцы соответствуют нормативам по индексу токсичности, укладываются в норматив по запаху; не превышают ограничения по насыщению среды аммиаком и формальдегидом (таблица 5).

Можно полагать, что рассмотренные полимерные композиции смогут найти применение в строительной области для теплоизоляции зданий, помещений, для заполнения пустотелых конструкций и т.д.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Федеральный закон № 123. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности.* – М., 2008. – 92 с.
2. *Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов.* – М.: Химия, 1980. – 274 с.
3. *Асеева, Р.М. Горение полимерных материалов.* – М.: Наука, 1981. – 280 с.
4. *Кругляков, П.М. Пена и пенные пленки.* – М.: Химия, 1990. – 425 с.
5. *Мошинский, Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители / Л.Я. Мошинский.* – Тель-Авив: АП ЛТД, 1995. – 370 с.
6. *Кадурина, Т.И. Эпоксиполиуретановые системы / Т.И Кадурина, С.И. Омельченко, В.Ф. Строганов.* – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 28 с.
7. *Зайцев, Ю.С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции/ Ю.С Зайцев.* – Киев: Наук. думка, 1990. – 200 с.
8. *Клемпер Д. Полимерные пены и технология вспенивания/ Д. Клемпер, В. Сендиджаревич.* – СПб.: Профессия, 2009. – 600 с.
9. *Строганов, В.Ф. Эпоксидные полимерные композиции для строительных технологий/ В.Ф. Строганов, И.В Строганов //Строительные материалы.* – 2005. – № 11.
10. *Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии – 2003 – №8. С. 170-173. [http://www.kit-e.ru/assets/files/pdf/2003\\_08\\_170.pdf](http://www.kit-e.ru/assets/files/pdf/2003_08_170.pdf)*
11. *Файнлейб, А. О современной классификации и способах получения полимерных пен. / А. Файнлейб, О. Пурикова, О. Григорьева, Л. Бардаш, А. Bismarck // Полімерний журнал.* – 2012. – Т.34. – №4. – С. 315-328.
12. *Милославский, Д.Г. Циклокарбонаты на основе эпоксидированных растительных масел /Д.Г.Милославский, А.Г. Лиакумович, и др. // Вестник Казанского технологического университета.* – 2013. – Т. 16. – № 9. – С. 138-141.
13. <http://all-epochy.ru/tablizi/akt-razbav.htm>
14. *Макромер. Каталог продукции для полимерной и технической химии /[http://www.macromer.ru/files/macro\\_ktl\\_2015\\_web\\_okonchatelniy\\_variant.pdf](http://www.macromer.ru/files/macro_ktl_2015_web_okonchatelniy_variant.pdf)*

**Благодарности.** Авторы благодарят к.т.н. Милославского Д.Г. за предоставленные образцы ЦКСМ, м.н.с. Медведеву К.А. за помощь при выполнении эксперимента.