

УДК 678.01:536.468

**ВЛИЯНИЕ
БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Т.В. Мельникова, О.Б. Назаренко

Томский политехнический университет

E-mail: olganaz@tpu.ru

Мельникова Татьяна Вячеславовна, студентка кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: tatkamel93@mail.ru

Область научных интересов: анализ пожаровзрывоопасных свойств веществ и материалов, горение и взрыв.

Назаренко Ольга Брониславовна, д-р техн. наук, профессор кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ. E-mail: olganaz@tpu.ru

Область научных интересов: физика и химия нанопорошков, анализ пожаровзрывоопасных свойств веществ и материалов.

Снижение горючести полимерных материалов является серьезной проблемой, требующей решения. В работе представлены результаты исследования влияния борной кислоты, используемой в качестве наполнителя, на горючесть эпоксидных полимеров. Проведены экспериментальные исследования по определению группы горючести и температуры воспламенения образцов эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной полиэтиленполиамидом, и эпоксидного полимера, наполненного высокодисперсными порошками борной кислоты с концентрацией 10 мас. %. Установлено, что все исследованные образцы относятся к группе горючих материалов средней воспламеняемости. Применение порошков борной кислоты в качестве наполнителя эпоксидного полимера не приводит к изменению группы горючести, но оказывает положительное влияние на пожароопасные характеристики эпоксидного полимера: время достижения максимальной температуры воспламенения наполненного образца увеличилось на 53 с, максимальная температура газообразных продуктов горения уменьшилась на 97 °С, а температура воспламенения увеличилась на 30 °С.

Ключевые слова:

Эпоксидная смола, наполнитель, борная кислота, горючесть.

Введение

Эпоксидные смолы используются в различных отраслях промышленности и в быту: для изготовления и ремонта деталей, в качестве компонента клеев и замазок, красок и покрытий, заливочных, герметизирующих и пропиточных компаундов и т. д. [1–3]. Широкому применению этих материалов способствует уникальное сочетание свойств: легкость отверждения, низкая вязкость, малая усадка, высокая адгезионная способность, высокие механические и электроизоляционные свойства, химическая стойкость, универсальность.

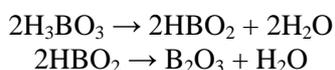
Основным недостатком полимерных материалов, в том числе и эпоксидных смол, является их повышенная пожарная опасность. С ростом потребления полимеров связывают увеличение числа пожаров и материального ущерба от них [4, 5]. Поэтому проблема снижения горючести и воспламеняемости полимеров является актуальной.

Под горючестью понимается способность материалов к возгоранию при воздействии источника зажигания и самостоятельному горению. Классификационной характеристикой способности веществ и материалов к горению, согласно ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов», является группа горючести. Для оценки группы горючести также используется такой показатель, как температура воспламенения, т. е. наименьшая температура вещества, при которой оно выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение.

Снижение горючести полимеров достигается использованием следующих методов: химическое модифицирование полимеров, введение наполнителей, антипиренов, нанесение огне-

защитных покрытий [4, 6–8]. Наполнители приводят к изменению характера процесса деструкции полимера при нагревании или блокированию процесса горения негорючими или ингибирующими веществами [4].

Борная кислота является одним из известных замедлителей горения [6] и используется для модифицирования изделий из древесины, бумаги, хлопка и целлюлозы. При нагреве полимера горение замедляется в результате эндотермических реакций выделения и испарения воды и охлаждения зоны горения:



Образующийся при этом оксид бора создает на горячей поверхности полимера защитную стеклоподобную пленку, которая затрудняет диффузию горючих газов в пламя.

Целью данной работы являлась оценка влияния высокодисперсных порошков борной кислоты, используемых в качестве наполнителей, на характеристики горючести эпоксидных полимеров.

Методики экспериментальных исследований

Для оценки горючести образцов использованы стандартные методики экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов и температуры воспламенения твердых веществ и материалов согласно ГОСТ 12.1.044-89.

Для определения группы горючести было изготовлено три образца полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной полиэтиленполиамином (ПЭПА), и три образца эпоксидного полимера, наполненного высокодисперсным порошком борной кислоты с концентрацией 10 мас. %. Длина образцов составляла 60 мм, высота 150 мм, толщина 10 мм. Для определения температуры воспламенения было приготовлено шесть образцов эпоксидного полимера без наполнителя и шесть образцов с наполнителем (10 мас. %). Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 45 мм, масса каждого образца составляла 3 г (рис. 1).

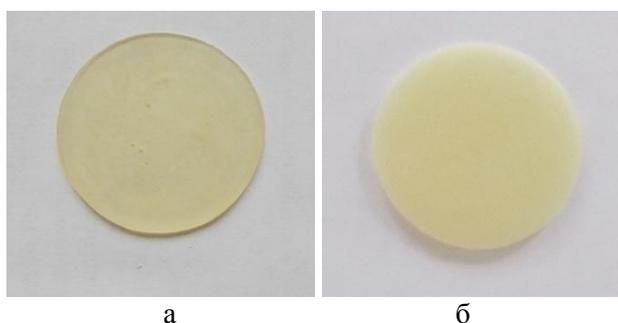


Рис. 1. Образцы эпоксидных полимеров для определения температуры воспламенения: *а* – без наполнителя; *б* – с наполнителем

Группу горючести определяли с помощью испытательной установки ОТМ «Керамическая труба», состоящей из керамической реакционной камеры, газовой горелки, механизма ввода образца с держателем, зонта, термоэлектрического преобразователя, электронного потенциометра КСП-4 для регистрации температуры, ротаметра. Испытания проводили в следующем порядке.

Образцы взвешивали на лабораторных весах ВЛКТ-500. Внутреннюю поверхность реакционной камеры перед испытанием покрыли алюминиевой фольгой толщиной не более 0,2 мм, которую по мере прогорания или загрязнения продуктами горения заменяли на новую. Исследуемый образец закрепляли в держателе. После включения прибора для регистрации температуры зажигали газовую горелку и регулировали с помощью ротаметра расход газа так, чтобы контролируемая в течение 3 мин температура газообразных продуктов горения составляла $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$. Держатель с образцом вводили в камеру за время не более 5 с и испытывали в

течение (300 ± 2) с или до достижения максимальной температуры отходящих газообразных продуктов горения материала, регистрируя при этом время ее достижения. После выключения горелки образец извлекали из камеры и взвешивали после остывания.

По результатам измерений рассчитывали максимальное приращение температуры Δt_{\max} и потерю массы образца Δm по формулам:

$$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_0, \quad (1)$$

где t_{\max} – максимальная температура газообразных продуктов горения образца, °С; t_0 – начальная температура испытания (200 °С);

$$\Delta m = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_n и m_k – масса образца до и после испытания, г.

По значениям максимального приращения температуры Δt_{\max} и потери массы Δm материалы имеют следующую классификацию:

- трудногорючие – $\Delta t_{\max} < 60$ °С и $\Delta m < 60$ %;
- горючие – $\Delta t_{\max} \geq 60$ °С или $\Delta m \geq 60$ %.

Горючие материалы подразделяют в зависимости от времени достижения максимальной температуры воспламенения τ :

- на трудновоспламеняемые – $\tau > 4$ мин;
- средней воспламеняемости – $0,5 \leq \tau \leq 4$ мин;
- легковоспламеняемые – $\tau < 0,5$ мин.

Определение температуры воспламенения эпоксидных полимеров проводили на установке ОТП, которая представляет собой вертикальную электропечь с двумя коаксиально расположенными цилиндрами из кварцевого стекла, держателя, контейнера для размещения образцов, электроспиралей для нагрева, газовой горелки, воздушного эжектора. Внутренний цилиндр служит рабочей камерой, в которой нагревают испытуемые образцы.

Принцип работы установки ОТП основан на задании температурного режима в реакционной камере и воздействии пламени горелки, контроле температурных показателей после внесения в реакционную камеру исследуемого материала. В комплект установки также входят ротаметр, газовый баллон с пропан-бутановой смесью, секундомер, микрокомпрессор, зеркало для наблюдения за образцом во время испытаний. Для измерения температуры использовали термопары типа ТХА в комплекте с электронным потенциометром КСП-4.

При проведении испытаний реакционная камера нагревалась до температуры начала разложения исследуемого вещества. Контейнер с образцом помещали в реакционную камеру. Если при температуре испытания $t_{\text{исп}}$, определяемой по показаниям термоэлектрического преобразователя ТХА, образец воспламенялся, то испытание прекращали. Следующее испытание проводили с новым образцом при меньшей температуре. Если в течение 20 мин образец не воспламенялся или ранее этого времени полностью прекращалось дымовыделение, то испытание прекращали и в протоколе отмечали отказ.

Методом последовательных приближений, используя новые образцы и изменяя температуру испытания, определяли минимальную температуру, при которой за время выдержки в печи не более 20 мин образец воспламеняется и горит более 5 с после удаления горелки, а при температуре на 10 °С ниже воспламенение отсутствует. За температуру воспламенения исследуемых материалов приняты значения средних арифметических двух температур, отличающихся не более чем на 10 °С, при одной из которых наблюдается воспламенение трех образцов, а при другой – три отказа. Полученные значения округляются с точностью до 5 °С.

Результаты и их обсуждение

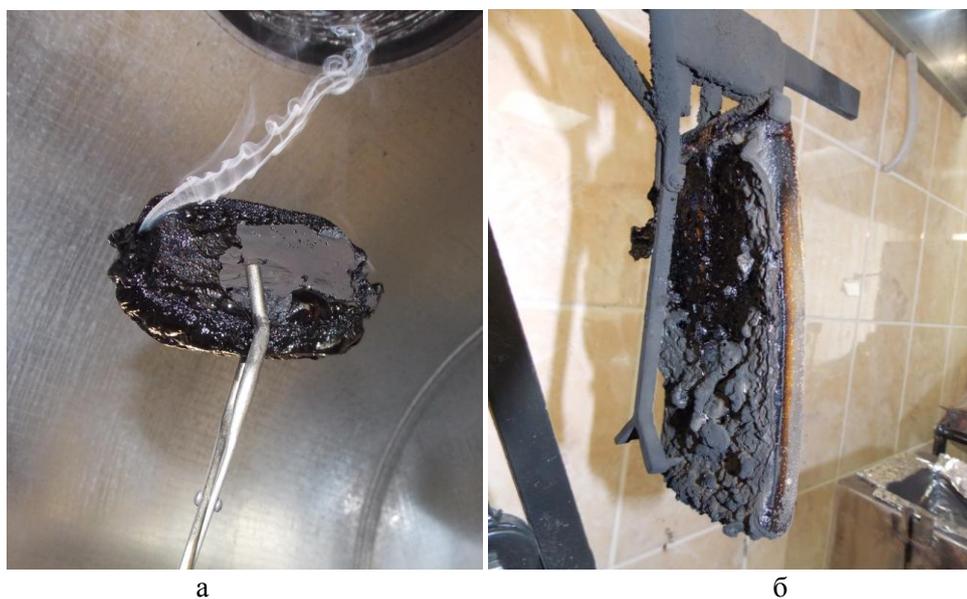
Результаты экспериментального определения группы горючести эпоксидных полимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты экспериментального определения группы горючести эпоксидных полимеров

Состав образца	№ образца	t_{0_2} , °С	t_{max} , °С	Δt_{max} , °С	τ , с	Δm , %
Эпоксидный полимер	1	201	640	439	198	47,6
	2	200	633	433	139	8,4
	3	200	638	438	164	29,1
Наполненный эпоксидный полимер	1	200	616	416	142	7,1
	2	204	379	175	300	11,6
	3	201	625	424	217	14,9

По значениям максимального приращения температуры Δt_{max} и потери массы Δm исследуемые образцы могут быть отнесены к горючим материалам, для которых по ГОСТ 12.1.044-89 $\Delta t_{max} \geq 60$ °С. В зависимости от времени достижения максимальной температуры воспламенения τ образцы могут быть отнесены к материалам средней воспламеняемости. Тем не менее влияние наполнителя – борной кислоты с концентрацией 10 мас. % – проявляется в увеличении времени достижения максимальной температуры воспламенения в среднем на 53 с. При этом максимальная температура газообразных продуктов горения образцов эпоксидных полимеров с наполнителем снижается на 97 °С по сравнению с образцами без наполнителя. Это свидетельствует о положительном влиянии введения борной кислоты в эпоксидный полимер на пожароопасные характеристики полимеров.

Следует отметить и особенности самого процесса горения. При горении эпоксидного полимера без наполнителя образец очень быстро вспыхивает и трудно поддается тушению. На рис. 2 изображены фотографии остатков образцов после испытаний на определение группы горючести. Сравнивая два образца, можно сделать вывод, что образец с наполнителем является более устойчивым к горению.

**Рис. 2.** Фотографии образцов эпоксидных полимеров после горения: *а* – без наполнителя; *б* – с наполнителем

Результаты экспериментального определения температуры воспламенения эпоксидных полимеров представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов позволил определить температуру воспламенения для исследуемых образцов, которая составила 285 °С для эпоксидного полимера без наполнителя и 315 °С для наполненного образца.

Таблица 2. Результаты экспериментального определения температуры воспламенения эпоксидных полимеров

Состав образца	№ образца	$t_{\text{исп.}}^{\circ\text{C}}$	Результат испытания	Особенности испытания
Эпоксидный полимер	1	230	Отказ	Дымовыделение
	2	260	Отказ	Наблюдается дымовыделение, образец треснул, потемнение цвета
	3	280	Отказ	Наблюдается дымовыделение, заметное потемнение
	4	285	Воспламенение	–
	5	317	Воспламенение	При 307 °С образец начинает издавать треск, наблюдается кратковременное возгорание при 310 °С
	6	316	Воспламенение	При 305 °С образец начинает издавать треск
Наполненный эпоксидный полимер	1	285	Отказ	Дымовыделение
	2	300	Отказ	Дымовыделение
	3	310	Отказ	Дымовыделение
	4	320	Воспламенение	При температуре 290 °С наблюдается кратковременное возгорание
	5	323	Воспламенение	При 300 °С наблюдается кратковременное возгорание
	6	332	Воспламенение	Температура вспышки 305 °С. Образец лопается при 230 °С

Заключение

В работе проведена оценка влияния высокодисперсных порошков борной кислоты, используемых в качестве наполнителей, на характеристики горючести эпоксидных полимеров. Определена группа горючести эпоксидных полимеров без наполнителя и с наполнителем (10 мас. %). Все исследуемые образцы являются горючими материалами средней воспламеняемости. В то же время при горении наполненного эпоксидного полимера время достижения максимальной температуры воспламенения увеличивается, а максимальная температура газообразных продуктов горения снижается. Это свидетельствует о положительном влиянии введения борной кислоты в эпоксидный полимер на пожароопасные характеристики полимеров. Температура воспламенения наполненных образцов на 30 °С выше аналогичного показателя для эпоксидного полимера без наполнителя. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об эффективности использования высокодисперсных порошков борной кислоты как наполнителя эпоксидных полимеров с целью улучшения пожароопасных характеристик.

Работа выполнена с использованием оборудования Томской лаборатории судебной экспертизы Минюста России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
2. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
3. Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии. – 2003. – № 8. – С. 170–173.
4. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1978. – 224 с.
5. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я. и др. Пожарная опасность строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 380 с.
6. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
7. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 63 с.
8. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.

Поступила 18.12.2014 г.