



УДК 564

РАЗРАБОТКА ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОТХОДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

THE DEVELOPMENT FIRE-RESISTANT POLYMER FROM WASTES AND STUDY THEIR CHARACTERISTIC

Рустамов Уктам Икрамович

старший преподаватель кафедры
градостроительства и городского хозяйства,
Ташкентского архитектурно строительного института
bjd1962@mail.ru

Аташов Ажинияз Шаниязович

ассистент кафедры экологии,
Каракалпакского госуниверситета имени Бердак

Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович

профессор кафедры
строительных материалов и химии,
Ташкентского архитектурно строительного института

Аннотация. В работе рассмотрены некоторые аспекты синтеза и применения новых полифункциональных модификаторов на основе фосфорсодержащих соединений полученных на основе фосфоритов Центральных Кизилкумов и третичных фосфинов. Изучены некоторые прикладные свойства новых модификаторов. Показано, что полимеры благодаря своим уникальным свойствам находят применение во всех областях народного хозяйства, однако широкомасштабное применение полимерных материалов сдерживают ряд серьезных недостатков, такие как горючесть, растворимость, низкая термо- и огнестойкость, неустойчивость к воздействию агрессивных сред, насекомых и т.д.

Ключевые слова: горение, антипирен, огнестойкость, отход, потеря массы, коксовый остаток, деструкция, стабилизация, термостойкость.

Rustamov Uktam Ikramovich

Senior Lecturer, Department
of Urban Planning and Municipal Economy,
Tashkent Architectural
and Construction Institute
bjd1962@mail.ru

Atashov Ajiniyaz Shaniyazovich

Assistant of the Department Ecology,
Karadalkpak State University
named after Berdak

Mukhamedgaliev Bakhtiyor Abdukadirovich

Professor of the Department
of Building Materials and Chemistry,
Tashkent Architecture
and Construction Institute

Annotation. In work are considered some aspects of the syntheses and using new polyfunctionals modifier on base phosphor containing join got on base phosphorits Central Kizilkum and tertiary phosphors'. Studied some applied characteristic new modifier. It is shown that polymers due to its unique characteristic find using in all area public facilities, however more mashtabing using polymeric material restrain the row serious defect such as combustibility, solutions, low thermo- and flammability, vagary to influence of the aggressive ambiences, insect and etc. For prevention said defect are used basically lighten stabilizers, modifiers, antipirens, antioxidants.

Keywords: combustion, antipiren, flammability, departure, loss of the mass, coke remainder, destruction, stabilization, thermostabilisation.

В настоящее время благодаря стремительному развитию производства строительных и древесных материалов и широкому применению материалов на их основе, ущерб, наносимый пожаром жизни человека, стал проблемой первостепенной важности. Развитие градостроительства невозможно без использования древесных и полимерных материалов, в особенности материалов с пониженной горючестью [1–2].

Пожаром называют неконтролируемое горение, развивающееся во времени и пространстве, опасное для людей и наносящее материальный ущерб. Пожарная и взрывная безопасность – это система организационных и технических средств, направленная на профилактику и ликвидацию пожаров и взрывов.

Пожары на промышленных предприятиях, на транспорте, в быту представляют большую опасность для людей и причиняют огромный материальный ущерб. Поэтому вопросы обеспечения пожарной и взрывной безопасности имеют государственное значение.

В этом аспекте актуальным является проблема синтеза и применения фосфорсодержащих полимеров, содержащих в своем составе наряду с атомом фосфора и атомы галоида, а также другие функциональные группы, что придает к целевому продукту ряд ценных и уникальных свойств. Действие фосфорсодержащих антипиренов проявляется в твердой фазе (в зоне пиролиза и поверхностной зоне), в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксования [2].

Анализ большого числа экспериментальных и теоретических данных по снижению горючести полимеров [2–3], дает возможность приблизиться к пониманию фундаментальных аспектов этого явления.



В этом контексте нами были исследованы физико-химические свойства (температура разложения материалов) синтезированных полимерных антипиренов, поскольку, зная их, можно приближенно определить степень участия этих антипиренов в процессах, протекающих в зоне пиролиза и в поверхностной зоне горения материала [4]. Высокая эффективность ингибирования горения достигается при правильном подборе и введении в защищаемый материал тех или иных антипиренов, их совместимостью, растворимостью, температурами плавления, разложения антипирена, а также температурами разложения материалов.

В таблице 1. приведены некоторые свойства синтезированных полимерных антипиренов. Известно [4], что существенное влияние на диффузионные процессы оказывает физическая структура полимера и такие свойства, как плотность, кристалличность, растворимость, набухаемость и другие, которые являются проявлениями физической структуры. Физическая структура обусловлена химическим строением полимера, его составом и способом получения, она зависит от сил межмолекулярного взаимодействия и представляет собой наиболее выгодное по плотности упаковки образование из макромолекул в данных условиях.

Таблица 1 – Некоторые свойства полимерных антипиренов

Полимер	Содержание, %		Тпл, °С	Плотность, г/см ³	Молекулярная масса
	Р	Галогена			
ЭХГ : ТФФ	8,74	14,60	155	1,399	51·10 ⁴
ЭХГ : ТФФИТ	6,80	10,01	146	1,374	44·10 ⁴
МАХ : ТФФ	8,07	20,82	178	1,309	34·10 ⁴
МАХ : ТФФИТ	10,01	15,17	158	1,420	30·10 ⁴
АБ : ТФФ	7,44	22,14	149	1,380	14·10 ⁴
ПБ : ТФФ	8,07	19,89	169	1,369	20·10 ⁴

При вычислении параметра растворимости обычно используют степень набухаемости, представляющего собой функцию энергии когезии. Наименьшие значения энергии когезии приходятся на алифатические группы, причем они еще меньше для узлов разветвления.

Представляет интерес тот факт, что в ряду галогенсодержащих групп энергия когезии уменьшается при переходе от Вг к Сl, что соответствует изменению горючести в этом ряду.

Так, известно, что присутствие брома в полимере более эффективно содействует уменьшению горючести, чем такое же количество хлора.

В дальнейших экспериментах нами систематически исследованы механизмы образования фосфополиолов на основе фосфорсодержащих соединений, полученных на основе фосфоритов Центральных Кизилкумов (ФЦК) с рядом галоидсодержащими мономерами, такими как эпихлоргидрин и метакрилоилхлорид. Данная работа посвящена применению синтезированных фосфорсодержащих полимеров в качестве полифункционального модификатора, способствующего предотвращению характерных к низкомолекулярным модификаторам качеств.

За рубежом наиболее широкое применение для получения защитных покрытий, стойких к действию различных агрессивных сред и атмосферных условий, находят эпоксидные материалы.

Нами проведены изучение защитных свойств эпоксидных покрытий с учетом скорости отверждения, а также полиметилметакрилата (ПММА) водо-и химостойкости, адгезионной прочности, термо- и огнестойкости в зависимости от химического состава, режима формирования, условий эксплуатации.

В качестве объекта исследования использовали композиции на основе модифицированной эпоксидной смолы марки ЭД-20. Частоту поперечных связей изменяли путем введения в смолу отвердителей и модификаторов различной химической структуры. Отверждение проводили при комнатной температуре. Для изучения остаточных напряжений был использован метод упругой балки. Стойкость полимера к растрескиванию под действием остаточных напряжений оценивали с помощью условного коэффициента напряженного состояния (КНС), который показывает, какую часть составляет остаточные напряжения от предела прочности данного материала при растяжении. В качестве модификатора были использованы фосфорсодержащие полимеры, полученные спонтанной полимеризацией эпихлоргидрина и метакрилоилхлорида с фосфористой кислотой, полученной на основе ФЦК [5]. Состав и характеристики изучаемых эпоксиполимеров при комнатной и температуре эксплуатации приведены в таблице 2.

Исследование возникновения и кинетики роста остаточных напряжений в отверждающихся композициях показало, что усадочные напряжения незначительны, возрастают медленно и быстро релаксируют.



Таблица 2 – Физико-механические характеристики композиции на основе ЭД-20

Состав полимера	Колич. модификатора вес., %	Остаточные напряжения, Кгс/см ²	Предел прочности при растяжении, Кгс/см ²	Химстойкость, %	Время отверждения, мин.
ЭД-20+УП649	–	18,5	119	19,6	30
ЭД-20+ПЭПА	–	18,5	164	21,9	35-40
ЭД-20+ФСП№1	0,5	17,0	231	3,64	20
ЭД-20+ФСП№2	0,5	18,7	192	1,4	15

Примечание: ФСП № 1 – полимер на основе эпихлоргидрина и фосфористой кислоты;
ФСП № 2 – полимер на основе метакрилоилхлорида и фосфористой кислоты.

Исследованные материалы различаются величиной остаточных напряжений, температуры стеклования, а также прочностными и адгезионными свойствами. Наименьшую скорость роста напряжений имеет полимер, отвержденный метафенилендиамином (МФДА) и полимерным модификатором, полученным на основе спонтанной полимеризации эпихлоргидрина с фосфористой кислотой, КНС у этой же композиции минимальный, т.е. полимер обладает большей скоростью растрескивания в изделии под действием остаточных напряжений.

Кроме того, введение полимерных модификаторов в состав композиции приводит к повышению физико-механических и технологических свойств композиции. Это связано, по-видимому, с тем, что при введении полифункционального модификатора на основе эпихлоргидрина с фосфористой кислотой, в результате реакций, протекающих в объеме полимера, модификатор сорбируется в дефектных участках, а также из-за совместимости с полимерной основой образуются более плотные сетчатые структуры.

Для сравнительного анализа модифицировали ПММА с высокомолекулярными и низкомолекулярными антипиренами. В качестве высокомолекулярных антипиренов применены полимеры, синтезированные на основе взаимодействия эпихлоргидрина (ФСП-1) и метакрилоилхлорида (ФСП-2) с фосфористой кислотой, а также для сравнительного анализа использовали промышленные низкомолекулярные антипирены – трикрезилфосфат (ТКФ) и трифенилфосфат (ТФФ).

В результате чего происходит диффузия молекул воды в образовавшиеся центры. Повышение водостойкости с введением высокомолекулярных антипиренов обеспечивается за счет термодинамической и кинетической совместимостью антипирена и ПММА, который приводит к достижению структурной однородности композиции. Не исключена возможность локализации молекул антипиренов также на поверхность раздела фаз. Косвенным подтверждением тому, что сорбция молекул воды протекает по границам структурных неоднородностей, служат эксперименты показывающие, что с увеличением размеров доменов объем поглощенной воды уменьшается.

Можно полагать, что процесс коалесценции по всей вероятности связан как с разрушением стенок полимерной матрицы, отделяющей частицы друг от друга. Последние в свою очередь инициируют процессы окислительной деструкции. Непосредственным подтверждением этого явления служит появление в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для СО- и ОН-групп. Косвенным подтверждением этого служит разница в ходе кривых набухания ПММА модифицированных высокомолекулярными антипиренами.

Таким образом, модифицированием полимерными антипиренами эпоксидной смолы ЭД-20 и ПММА достигается повышение прикладных характеристик, химо- и водостойкости, огне-и термостойкости промышленного полимера, снижается дымообразование при горении, что приводит к достижению колоссального экологического, социально и экономического эффекта, за счет сокращения применения низкомолекулярных, дорогостоящих, импортных модификаторов.

Литература:

1. Исмаилов Р.И. [и др.]. Антипирены: синтез, свойства и применение. – Т. Press-Stars, 2014. – С. 340.
2. Butler R.P., Barrie Y.A. Fire and flammability of a polymers // J. Pol. Sci. – 2013. – 23. – 315.
3. Вейтц В.Р. [и др.]. Горение и катализ // Коллоидный журнал. – 2009. – № 5. – С. 43–47.
4. Миркamilов Т.М., Мухамедгалиев Б.А. Полимерные антипирены. – Ташкент, 1996. – 278 с.
5. Мухамедгалиев Б.А. [и др.]. Снижение горючести полимеров // Журн. Пластмассы. – 1999. – № 7. – С. 42–43.

References:

1. Ismailov R.I. [et al.]. Antipyrène: synthesis, properties and application. - T. Press-Stars, 2014. – P. 340.
2. Butler R.P., Barrie Y.A. Fire and flammability of a polymers // J. Pol. Sci. – 2013. – 23. – 315.
3. Weitz V.R. [et al.]. Burning and catalysis // Colloidal journal. – 2009. – № 5. – P. 43–47.
4. Mirkamilov T.M., Mukhamedgaliev B.A. Polymer flame retardants. – Tashkent, 1996. – 278 p.
5. Mukhamedgaliev B.A. [and others]. Reduction of the polymer flammability // Zhurn. Plastics. – 1999. – № 7. – P. 42–43.