

МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННО ВЫПУСКАЕМЫХ РОССИЙСКИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

В настоящее время в различных отраслях техники особо важное значение приобретают материалы на основе сетчатых полимеров, благодаря их высокой твердости, химической и термической стойкости, низкой деформируемости под нагрузкой. По объему производства, степени потребления и качественным показателям ведущее место среди них занимают эпоксидные связующие [1, с. 39].

Совокупный мировой выпуск эпоксидных олигомеров на данный момент, по разным оценкам, составляет от 1,4 до 1,7 млн. т/год. Ведущими производителями этих продуктов являются компании Dow Chemical (США), Hexion (Международный концерн). Россия же, к сожалению, утратила завоеванные позиции на рынке этих материалов, не создав ни одной выпускаемой в промышленном масштабе новой марки эпоксидной смолы после распада СССР. По ориентировочным данным, Россия ежегодно импортирует 25-30 тыс.т. базовых эпоксидных смол. Многочисленные отечественные потребители вынуждены применять зарубежные аналоги отечественных смол. Поэтому создание в России нового производства эпоксидных смол на современном научно-техническом уровне является актуальной задачей. Сложностью на пути ее решения является отсутствие научно-технической базы [2, с. 12-16].

В связи с этим, разработке новых полимерных составов на основе модифицированных эпоксидных смол, обеспечивающих сочетание высоких механических свойств с хорошими теплофизическими свойствами и пониженной горючестью, посвящена данная работа.

Для решения поставленной проблемы в качестве модифицирующих добавок применялись: пластификатор-антипирен трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) и полититанаты калия.

Нами разработана, запатентована и осуществлена в промышленном масштабе технология производства полититанатов калия с $n=4$ и $6-8$. [3]

Полититанаты калия (ПТК) представляют собой продукт с общей формулой $K_2O \cdot nTiO_2$ с различным соотношением оксидов калия и титана (n изменяется в пределах от 1 до 11) и, соответственно, с различной структурой и свойствами [4, с. 717].

Использованные в работе ПТК с $n=4-6$ имеют чешуйчатую структуру и размер частиц 40-60 нм в толщине и 100-200 нм в диаметре.

Для снижения горючести эпоксидных полимеров, относящихся к классу карбонизирующихся материалов, в качестве замедлителей горения эффективнее использовать фосфорсодержащие соединения, инициирующие процессы

карбонизации. В связи с этим, в исследованиях применялся ТХЭФ, содержащий в своем составе ингибиторы горения, такие как Р и Сl, оказывающие влияние на процессы структурирования полимера при воздействии на него повышенных температур, что позволяет нивелировать недостатки эпоксидных полимеров – их легкую воспламеняемость и высокую горючесть [1, с. 39-40].

Пиролиз ТХЭФ происходит в температурном интервале близком к температуре разложения эпоксидного полимера, что обеспечит эффективное влияние продуктов его разложения на деструкцию эпоксидной композиции.

При введении ТХЭФ увеличивается выход карбонизованных структур, а также при пиролизе образуется Сl, который попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения. Такие изменения в конденсированной и газовой фазах проявляется в процессе горения. Образцы не поддерживают горение на воздухе и относятся по показателям, характеризующим процессы воспламенения и горения, к трудногораемым материалам.

Анализ физико-механических свойств показал, что при введении в эпоксидный олигомер ТХЭФ увеличивается (в 2 раза) разрушающее напряжение при изгибе и увеличивается (2,6 раза) ударная вязкость (табл.1).

Введение в малых количествах (0,1 масс.ч.) ПТК в пластифицированную эпоксидную композицию приводит к возрастанию разрушающего напряжения при изгибе (на 62 %), ударной вязкости (на 38 %), твердости (на 31 %), теплостойкости, кроме того, при таком малом содержании ПТК повышается кислородный индекс (КИ) с 27 до 29 % объемных, что подтверждает влияние ПТК на структуру эпоксидного полимера (табл.1).

Проведенные исследования показали возможность направленного регулирования физико-механических, физико-химических свойств эпоксидных композитов, за счет изменения рецептурного состава композиционного материала, с приданием ему комплекса новых свойств.

Таблица 1

Свойства эпоксидных полимеров

Состав композиции, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА, масс.ч.	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа	КИ, % объемных
100ЭД-20	17	3	110	19
100ЭД-20+30ТХЭФ	34	8	80	27
70ЭД-20+30ТХЭФ+0,1ПТК	55	11	105	29

Литература

1. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы. 2003. №2. с. 39-40.
2. А.Д. Еселев. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра / А.Д. Еселев, В.А. Бобылев // Лакокрасочная Промышленность. 2009. № 9. с. 12-16.

3. Гороховский А.В., Олифиренко В.Н., Палагин А.И., Панова Л.Г., Бурмистров И.Н. Способы получения кристаллических титанатов калия. Патент № 236609 от 10.09.2009 г.
4. Гороховский А.В., Фернандез-Фуэнтес А., Панова Л.Г. Наноразмерные материалы – прекурсоры в синтезекерамических композитов. Сборник тезисов докладов. Т 1., М.: Роснано. 2008. с 717-718.