

Разработка светопрозрачных пожаробезопасных конструкций и состава на основе эпоксидных олигомеров

Лещенко А.С., к.т.н. доц. Бурмистров И.Н., д.х.н. проф. Панова Л.Г.
 Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
 тел./факс: (8453)95-35-53, les-alisa@yandex.ru

Аннотация. Разработаны составы с эпоксидными матрицами для клеевых прослоек в многослойном пожаробезопасном стекле, обеспечивающие светопрозрачным строительным конструкциям класс огнестойкости Е-60 I-45, при наличии трех полимерных слоев. Методом ИКС установлен химический состав смол и химизм их отверждения триэтилентетрамином. Исследованием кинетики и степени отверждения выбрано рациональное количество отвердителя.

Ключевые слова: светопрозрачные пожаробезопасные строительные конструкции, эпоксидные смолы, замедлители горения, кинетика отверждения, показатели горючести, класс огнестойкости.

При создании светопрозрачных пожаробезопасных многослойных стекол используются различные полимерные и гелевые составы [1-3]. Для расширения ассортимента используемых составов нами применялись эпоксидные смолы импортного производства марки DER и Ероху, так как выпускаемые в России эпоксидные смолы имеют желтоватый оттенок. Выбор эпоксидных олигомеров связан с их способностью формировать карбонизованные слои при воздействии повышенных температур, что обеспечит теплозащитные свойства разрабатываемым многослойным конструкциям.

Химический состав смол определен методом ИКС, рисунок 1.

В неотвержденных DER и Ероху олигомерах, как показано на примере смолы DER (рисунок 1, кр.2) отмечено наличие колебаний СН связей: ароматического кольца – 3055 см^{-1} , групп CH_2 – 2967 см^{-1} и CH_3 – 2928 и 2872 см^{-1} , а также валентных колебаний: связи С – О фенольного кольца – 1246 см^{-1} , эпоксидного кольца – 1607 и 1510 см^{-1} . Химический состав соответствует диановому эпоксидному олигомеру. Отсутствие четко выраженных валентных колебаний ОН группы свидетельствует о низкой молекулярной массе олигомера.

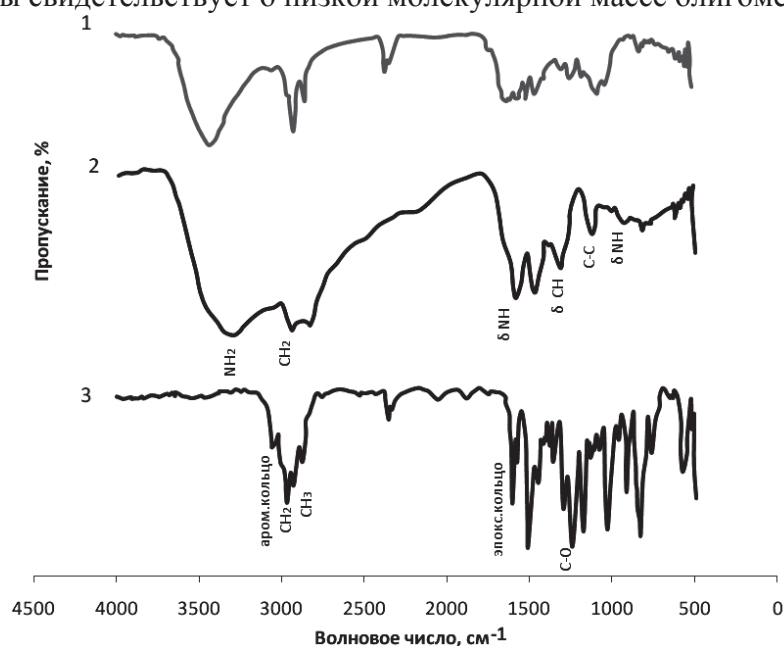


Рисунок 1. ИКС для составов: 1 – DER +ТЭТА; 2 – DER неотвержденная; 3 – ТЭТА

В отвержденном ТЭТА эпоксидном полимере проявляются валентные колебания гидроксильных групп (3427 см^{-1}), образовавшихся в результате раскрытия эпоксидного кольца и при этих же длинах волн имеются колебания связи NH. Отмечены существенно меньшие пики деформационных колебаний всех присутствующих в полимере групп и практически полное отсутствие колебаний эпоксидного кольца ($1296, 913, 831\text{ см}^{-1}$), рис. 1 кр.1.

Обеспечение пожарной безопасности многослойных стекол достигается за счет создания пожаробезопасных слоев между силикатными стеклами. С этой целью в эпоксидный олигомер вводили замедлитель горения – трифенилфосфат, выбор которого связан с растворимостью в олигомере, с наличием в нем ингибитора горения – фосфора и способностью образовывать прозрачные растворы с эпоксидным олигомером.

Анализ спектра трифенилфосфата показал наличие в нем валентных колебаний СН групп (3060 см^{-1}), связи P=O (1293 см^{-1}) и P-O-C (1231 см^{-1}), валентных колебаний C-O фенольного кольца (4183 см^{-1}), а также скелетных колебаний ароматического кольца (1589 и $1488, 1772$ и 690 см^{-1}). Трифенилфосфат чувствителен к влаге, о чем свидетельствует колебание гидроксильных групп (3414 см^{-1}), в его составе отсутствующих. Связи P=O и

P-O-C сохраняются в отвержденном эпоксидном полимере.

Трифенилфосфат может реагировать с эпоксидным олигомером в процессе отверждения при трансэтерификации, в которой участвуют образующиеся гидроксильные группы. Реакция идет по следующей схеме:



Реакция может продолжаться до выделения всех трех молекул фенола, которые в свою очередь могут реагировать с эпоксидным олигомером или ускорять реакцию.

Участие ТФФ в процессе отверждения предопределило необходимость исследования кинетики отверждения олигомера и его влияния на этот процесс, рис.2, а также выбора количества отвердителя.

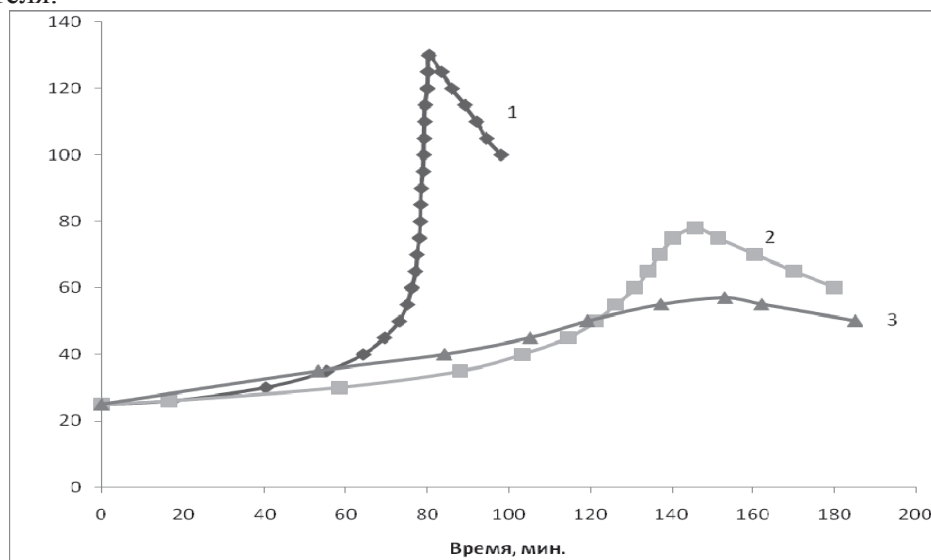


Рисунок 2. Кинетика отверждения составов: 1-100 DER+15ТЭТА; 2-100DER+15 ТЭТА+33ТФФ; 3-100ЭД+15ТЭТА+50ТКФ+33ТФФ

Параметры кинетики отверждения

Состав масс.ч.	Время гелеобразования, мин.	Максимальная температура отверждения, °С	Время отверждения, мин.
100 DER+ 15ТЭТА	79	130	80
100DER+15ТЭТА+33ТФФ	115	78	145
100DER+15ТЭТА+33ТФФ+50ТКФ	120	57	150

Введение ТФФ снижает функциональность молекулы эпоксидного олигомера и способствует образованию боковых цепей. При введении ТФФ увеличивается время жизнеспособности состава (см. рисунок 2), снижается максимальная температура отверждения и увеличивается время отверждения, табл.1.

Таблица 2

Параметры кинетики для эпоксидных олигомеров

Состав №	Точка гелеобразования, мин	Максимальная температура отверждения, °С	Время отверждения, мин	Скорость отверждения, мин ⁻¹
Параметры кинетики для смолы “Ероху”				
1	58	140	65	17
2	42	142	43	23
Параметры кинетики для смолы “DER”				
1	48	130	80	15
2	79	117	52	12

Существенно изменяется кинетика отверждения состава, содержащего одновременно ТФФ и трикрезилфосфат (ТКФ), рис.2, табл.1. Максимальная температура отверждения снижается до 57 °С, а формование сшитых структур начинается через 120 минут.

При выборе количества отвердителя исследована кинетика отверждения эпоксидного олигомера и рассчитаны параметры кинетики, таб. 2.

Увеличение содержания ТЭТА для отверждения исследуемых олигомеров связано с необходимостью повышения степени отверждения, табл. 3. С увеличением содержания отвердителя до 16,5 масс.ч. уменьшается жизнеспособность составов и сокращается время отверждения, при практически одинаковой для обоих составов температуре и степени отверждения.

Таблица 3

Выбор оптимального количества отвердителя

Состав композиции, масс.ч.		Степень отверждения*, % масс.
Эпоксидный олигомер	ТЭТА	
100	11,5	86,4 / 87,6
100	13,3	92,73 / 93,3
100	15,0	95,67 / 97,0
100	16,5	98,8 / 98,7

*Примечание: числитель – степень отверждения смолы Ероху, знаменатель – DER

Зависимость КИ от состава композиции

Состав композиции, масс. ч.				КИ, % об.
ЭД	ТФФ	ТКФ	ТЭТА	
100	50	33	15	26,5
100	67	33	15	29
100	83	33	15	30
100	100	33	15	31

Таблица 5

Свойства кокса

Состав	Плотность образцов, г/см ³	Температура обработки	Коксовый остаток, %	Кратность вспенивания
100ЭД+15ТЭТА	1,6	200	0,1	1
		400	40,4	12
		600	9,6	11
100ЭД+15ТЭТА+33ТФФ	1,3	200	0,5	1
		400	42	16
100ЭД+15ТЭТА+33ТФФ+33ТКФ	1,4	200	0,8	1
		400	42	11
100ЭД+15ТЭТА+33ТФФ+50ТКФ	1,5	200	0,9	1
		400	48	20

Образцы содержащие ТФФ при испытании на горючесть на воздухе не воспламеняются, а по показателю воспламеняемости - кислородному индексу (КИ) относятся к классу трудносгораемых, табл. 4.

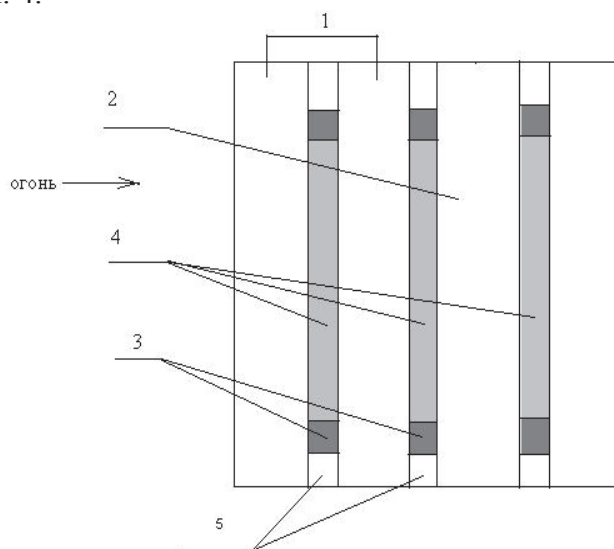


Рисунок 4. Образец многослойного стекла, изготовленного на основе разрабатываемого состава (100ЭД+15ТЭТА+50ТКФ+33ТФФ):

**1 – простое силикатное стекло; 2 – закаленное стекло; 3 – трубка ПВХ;
4 – состав; 5 – герметик «Пентаэласт-110»**

На теплоизолирующие свойства многослойных стекол, то есть показатель I, большое влияние оказывают свойства кокса, табл. 5.

С введением замедлителя горения увеличивается выход коксового остатка и повышается способность к вспениванию.

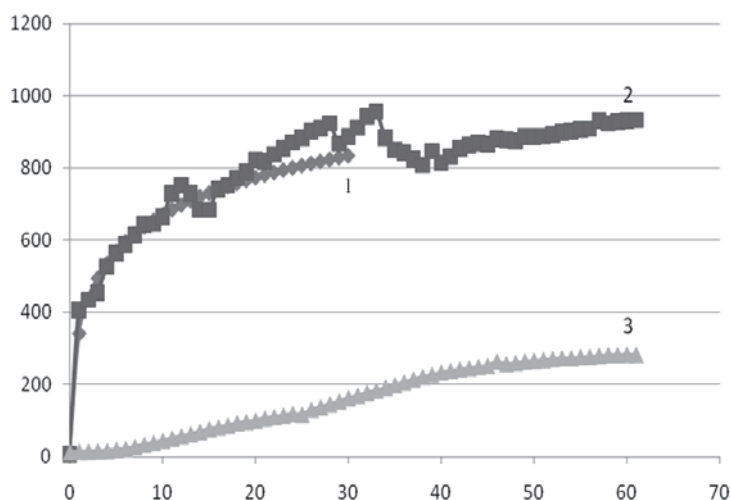
Еще одним требованием, предъявляемым к заливочным составам, является эластичность. Одним из показателей оценивающих эластические свойства является устойчивость к динамическому изгибу (ударная вязкость), табл. 6.

Таблица 6

Устойчивость образцов к удару

Состав	Состав композиции	Ударная вязкость, $a_{уд}$, кДж/м ²
100ЭД+15ТЭТА	100ЭД+15ТЭТА	7,0
100ЭД+15ТЭТА+33ТФФ+50ТКФ	100ЭД+15ТЭТА+50ТКФ+33ТФФ	33

Ударная вязкость, с введением в эпоксидный олигомер гибридных систем, повышается от 7 до 33 кДж/м².

**Рисунок 5. Температурные характеристики при испытании стеклоблока:**

1 – температура внутри печи по ГОСТ; 2 – температура внутри печи при испытаниях; 3 – температура наружного стекла

Строительные конструкции на основе разработанного состава с соотношением компонентов, масс.ч.: 100ЭД+15ТЭТА+50ТКФ+33ТФФ испытаны по ГОСТ 30247.0-94. Для испытаний было изготовлено многослойное стекло согласно ТУ 5271-002-40419855-2002 габаритными размерами Н*В=505*505 мм (Н-высота; В-ширина), см. рисунок 4. Стеклопакет помещался вертикально на отверстие печи, чтобы он полностью закрывал отверстие, образуя четвертую стенку печи. Температура внутри печи, в соответствии с ГОСТ, поднималась в течение 30 минут вдоль заданного градиента до 821 °С, рис. 5 кр.1, а максимальная температура испытаний 925 °С достигалась к 60-й минуте испытания. Термопары расположены внутри и на наружной поверхности стекла. Исследуемыми параметрами были Е – сохранность целостности конструкции и I – теплоизолирующая способность конструкции. Результаты испытаний для модифицированного состава приведены на рисунке 5.

При огневом воздействии на одну из сторон стеклоблока полимерный слой вспенивается, коксует, формируя непрозрачные теплоизолирующие слои, которые ограничивают тепловое воздействие на последующее стекло, отсекая тепловой поток.

Следовательно, установлено, что исследуемые олигомеры Ероху и DER соответствуют по химическому составу эпоксидному олигомеру ЭД-20. Изучена кинетика отверждения, что позволяет выбрать количество отвердителя. Доказана возможность создания составов, относящихся к классу трудносгораемых материалов, обеспечивающих получение многослойных строительных конструкций с классом защиты Е-60 I-45.

Литература

1. Egin Yu.S A study of the polymerisation temperature of hydrogel and the properties of the co-polymers synthesized / Burmistrov I.N.; Kolesnichenko N.A.; Panova L.G. // International Polymer Science and Technology – 2009. – Volume 36. -No.4. - P.53-56.
2. Бурмистров И.Н. Анализ взаимодействия компонентов в заливочных гидрогелях / Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - №11. - С.26-29.
3. Бурмистров И.Н., Определение оптимального значения времени полимеризации акриловой кислоты в составе гидрогеля для огнезащитных прослоек в пожаробезопасном стекле / Егина Ю.С., Панова Л.Г.// Пластические массы. - 2009. - № 1. - С. 18-19.

Исследование влияния катализатора на процесс получения биодизеля сверхкритическим метанолом

Чл.-корр. РАН, д.т.н. проф. Систер В.Г., к.т.н. доц. Иванникова Е.М.,
к.т.н. ст. препод. Киршанкова Е.В.

Университет машиностроения

8 (499) 267-19-70, vgs001@mail.ru, iegh510@yandex.ru, evk-mknt@rambler.ru

Аннотация. Рассмотрены различные способы получения биодизельного топлива: в присутствии гомогенных катализаторов, в присутствии гетерогенных катализаторов, в сверхкритическом метаноле. Экспериментально подтверждено, что процесс получения метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в сверхкритическом метаноле по селективности, съему целевого продукта и стабильности процесса во времени может конкурировать с каталитическими методами. Исследована эффективность применения катализатора при переэтерификации рапсового масла в сверхкритическом метаноле при следующих параметрах процесса: температура 300 °С, давление 300 атм, объемная доля масла 0,5. Определено, что в течение первого часа после подачи реагентов в реактор в присутствии катализатора TiO_2/Ti концентрация МЭЖК в масляном слое продуктов реакции больше, чем в некатализируемой реакции. Однако, приблизительно через час после начала процесса активность катализатора резко снижается, и выход МЭЖК становится меньше, чем без катализатора. Посредством масс-спектрального анализа продукта, экстрагированного с поверхности катализатора, выявлено образование в процессе переэтерификации малолетучих и малорастворимых веществ, блокирующих активные центры катализатора. Кроме того, обнаружено снижение каталитической активности в результате частичного разрушения поверхностного слоя TiO_2 . Установлено, что помывка отработанного катализатора смесью растворителей с последующим прокаливанием при 350 °С позволяет в значительной степени восстановить активность катализатора.

Ключевые слова: биодизель, переэтерификация, катализатор, сверхкритические режимы.

Введение

Быстрое сокращение ресурсов ископаемого энергетического сырья заставляет интенсивно осваивать возобновляемые энергетические ресурсы, среди которых первое место по объемам потребления возобновляемой энергии занимает растительная биомасса. В настоящее время за счет топливно-энергетических ресурсов (ТЭР), произведенных из биомассы, в развитых странах покрывается 35 % энергопотребления. Большинство технологий получения возобновляемых энергетических ресурсов основано на использовании растительных масел из биомассы и само неочищенное растительное масло иногда тоже называют “биодизелем”,