

СВЯЗЮЩИЕ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ С ПОНИЖЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ

Для обеспечения приемлемых показателей пожарной опасности стеклопластиков предложены к использованию связующие на основе эпоксицианированных динафтолов. Исследован процесс карбонизации полимеров на примере предложенных связующих и его влияние на некоторые показатели пожарной опасности.

Ключевые слова: карбонизация, скорость термодеструкции, потеря массы, кислородный индекс, температура воспламенения.

К.А. Afanasenko, P.A. Bilym

BINDERS FOR FIBERGLASS WITH REDUCED FIRE HAZARD INDEXES

It is proposed to use binders based on epoxidized dinaphthol for use in fiberglass to ensure their acceptable fire hazard indexes. It is investigated process of polymers carbonization on the example of the proposed binding and its effect on polymers fire hazard indexes.

Key words: carbonation, thermo destruction rate, weight loss, oxygen index, the ignition temperature.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 13 октября 2014 г.

Введение. В настоящий момент применение полимерных материалов в промышленности и строительстве приняло массовый характер. Вместе с тем, исходя из условий эксплуатации изделий из стеклопластиков, к ним выдвигаются все более жесткие требования по снижению показателей пожарной опасности полимеров, применяемых во всех отраслях промышленности и строительства.

В качестве сырьевых материалов (компонентов) при получении связующих для слоистых пластиков чаще всего используют эпоксидные смолы. Достоинства этих смол: технологичность их изготовления, высокие показатели адгезии, термо- и теплостойкости, стойкости к агрессивным средам.

Для получения материалов с заданными свойствами необходимо знание механизма процесса деструкции, а также карбонизации эпоксидов, структуры и свойств образующихся карбонизированных продуктов. Такая постановка проблемы предопределяет возможность получения материалов с пониженными показателями пожарной опасности без применения антипиренов и снижающих горючесть наполнителей.

Изучению этих вопросов с применением современных методов исследования посвящено значительное количество работ [1-7].

В работе [4] указана связь кислородного индекса (одного из показателей пожарной опасности полимеров) с количеством выхода коксового остатка при термодеструкции полимера.

Однако, ряд вопросов до сих пор не ясен. Это, в первую очередь, относится к взаимосвязи сетчатой структуры исходного полимера со структурой и свойствами карбонизированного продукта, а также зависимости показателей горючести стеклопластиков от интенсивности их карбонизации. В работе [5] показано, что структура кокса (пористость и проницаемость), скорость коксообразования, а также некоторые показатели горючести зависят от соотношения атомов углерода и водорода в молекуле связующего.

В связи с этим было принято решение рассмотреть процесс карбонизации сшитых полиэпоксидов, образующихся на стадии его термической и термоокислительной деструкций.

Анализ процесса коксования и структуры связующих для полимерных композиционных материалов

В качестве объектов исследования, на основании степени их горючести и процента выхода коксового остатка при линейном нагреве [6], были использованы 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола; бромсодержащая эпоксидная система; 2,2'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола; 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтолметила. Количественные показатели элементного анализа в представленных связующих показаны в табл. 1. Как видно из представленных данных, соотношения содержания водорода и углерода в пластиках достаточно высоко.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели эпоксидированных динафтолов

| Олигомер | Предполагаемая брутто-формула | Элементный анализ | | |
|--|-------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | | С | Н | О* |
| 4, 4'-диглицидиловый эфир-1, 1'-динафтола (I) | $C_{26}H_{22}O_4$ | $\frac{76,97}{78,39}$ | $\frac{4,94}{5,53}$ | $\frac{18,09}{16,08}$ |
| | | | | |
| 2, 2'-диглицидиловый эфир-1, 1'-динафтола (II) | $C_{26}H_{22}O_4$ | $\frac{75,87}{78,39}$ | $\frac{4,82}{5,53}$ | $\frac{19,31}{16,08}$ |
| | | | | |
| 4, 4'-диглицидиловый эфир-1, 1'-динафтолметила (III) | $C_{27}H_{24}O_4$ | $\frac{77,04}{78,64}$ | $\frac{4,98}{5,83}$ | $\frac{17,98}{15,53}$ |
| | | | | |

* – найдено по разности

Линейный нагрев представленных связующих позволяет сделать предположение, что наименьшей интенсивностью деструкции при температурном воздействии будет обладать 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола (рис. 1).

Однако, в отличие от линейной деструкции, показатели деструкции в условиях, приближенных к развитию пожара, несомненно, будут отличаться. В связи с этим были проведены исследования ИК-спектров деструктировавших в этих условиях связующих.

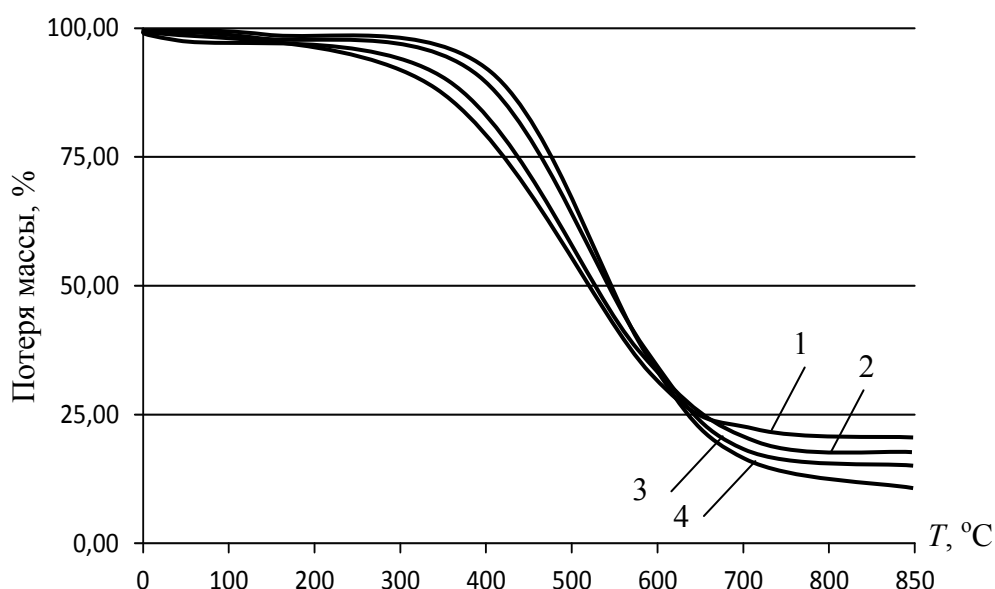


Рис. 1. Потеря массы связующих при линейном нагреве со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$:
 1 – 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола; 2 – бромсодержащая эпоксидная система;
 3 – 2,2'-диглицидилового эфира 1,1'-динафтола; 4 – 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтолметила

Анализ ИК-спектров полимерных связующих, термообработанных при характеристических температурах, позволил сделать вывод о том, что термообработка до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается повышением ароматичности структуры полимера (рис. 2). Для сопоставления степени карбонизации предлагаемого связующего рассматривалось относительное изменение оптических плотностей поглощения полос 1600 (1610) и 820 (840) см^{-1} , ответственных за валентные колебания ароматических колец и деформационные колебания монозамещенных бензольных колец.

Согласно степени изменения данного соотношения при нарастании температуры, доля сопряженных структур у композита на основе эпоксидированного динафтола значительно выше, нежели у промышленного аналога, что свидетельствует о более интенсивной карбонизации данных полимеров.

Кроме этого, сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что более термостабильным из полученных полимеров в инертных условиях оказался материал на основе 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола [7]. Последнее в значительной степени объясняется улучшенным сочетанием физических и химических контактов, реализуемых на топологическом уровне полимерной сетки. В то же время у бромсодержащей эпоксидной системы плотность сшивки выше, что оказывает негативное влияние на формирование комплекса теплофизических характеристик.

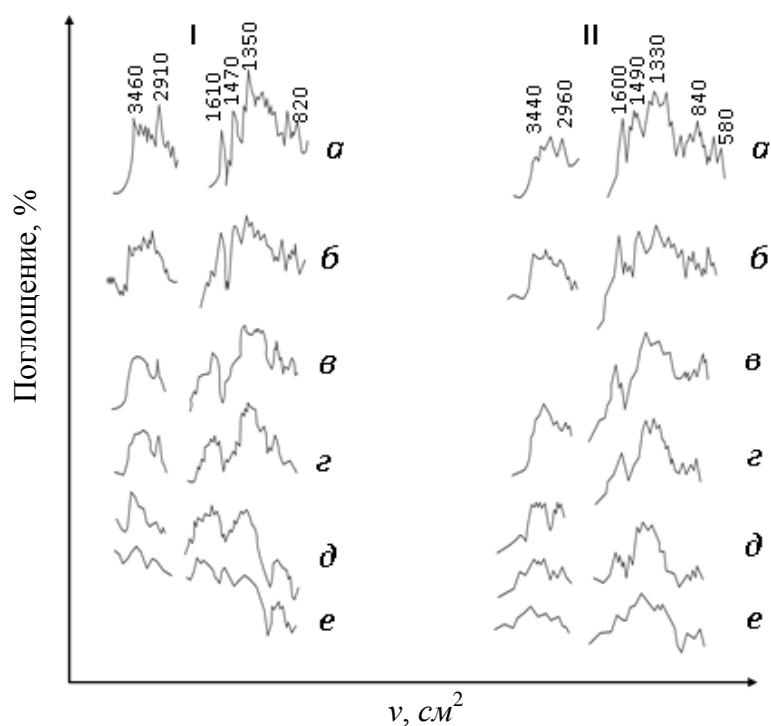


Рис. 2. ИК-спектры полимерных связующих в процессе карбонизации (связующее на основе диглицидилового эфира динафтола – I; на основе бром содержащего связующего – II):
a – 20 °С (исходные), *б* – 200 °С, *в* – 300 °С, *г* – 400 °С, *д* – 500 °С, *е* – 600 °С

Определение характеристических температур связующих и композиционных материалов

Для подтверждения влияния интенсивности карбонизации на горючесть полимерных материалов и определения общих тенденций были проведены испытания по определению характеристических температур стандартными методами испытаний (табл. 2).

Температуры воспламенения и возгорания полимеров (как блочных так и пленочных образцов) показывают существенное преимущество (отличие температуры воспламенения на 7,7 %) нафталенсодержащих связующих, по сравнению с известными промышленными аналогами, применяемых для использования в стеклопалстиковых системах с пониженной горючестью.

Таблица 2

Температуры воспламенения и возгорания исследуемых полимерных композитов

| Основа полимерного связующего для стеклопластика | Температура воспламенения, °С* | Температура возгорания монослоя, °С** | Температура возгорания стеклопластика, °С*** |
|--|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| Эпоксидированный динафтол | 515 | 570-580 | 820-870 |
| Смесевая система: эпоксидиановый олигомер ЭД-20 + бросодержащий олигомер | 475 | 520-550 | 790-840 |

* – испытания по ГОСТ 12.1.044-89*;

** – на установке по определению КИ;

*** – испытания в огневой печи по режиму развития стандартного пожара

Возможное объяснение повышения температуры воспламенения предлагаемого связующего объясняется сочетанием в себе эндотермических и экзотермических гомогенных процессов в конденсированной фазе (полимерное связующее) и химических превращений в газовой фазе. Причём, решающим моментом для достижения воспламенения является установление критической скорости газофазной реакции в слое газа, прилежащем к поверхности твердого образца. То есть наличие достаточного слоя прококсованного остатка попросту блокирует диффузию летучих продуктов деструкции полимера к зоне реакции, тем самым повышая температуру воспламенения материала.

Для осуществления газофазного воспламенения важное значение имеет скорость образования горючих продуктов и их диффузии в объём окружающей среды. Полимерный материал воспламеняется при критической скорости выделения горючих газов пиролиза. Развитие самоускоряющейся реакции воспламенения сопровождается изменением знака градиента температуры в газовой фазе вблизи поверхности. Момент воспламенения отвечает условию равенства тепловыделения за счёт газофазной реакции местным тепловым потерям.

Выводы

На примере четырёх типов эпоксидных связующих показано влияние интенсивности коксообразования на характеристические температуры воспламенения полимерных композиционных материалов. В процессе нагрева шитых полимеров в присутствии конденсированных фрагментов формируется качественно новая структура, которая препятствует разогреву нижестоящих слоёв, не подвергшихся деструкции, и препятствует диффузии летучих продуктов в зону возникновения горения.

На основе проведенных испытаний можно сделать вывод, что образование плотных, прококсованных продуктов деструкции в окислительной среде для 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола позволяет снизить ряд показателей пожарной опасности стеклопластиков на его основе.

Литература

1. *Басс С.И., Берлин А.А., Яркина В.В., Свинар Л.М.* Стабилизация отверждённых резольных смол соединениями с системой сопряжения // Пластические массы. 1984. № 4. С. 16-19.
2. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.
3. *Берлин А.А., Фиалков А.С., Цвелиховский Г.И.* Карбонизация феноло-формальдегидных смол резольного типа // Пластические массы. 1965. № 3. С. 44-47.
4. *Берлин А.А.* Горения полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Пластические массы. 1996. № 9. С. 57-63.
5. *Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А.* Исследование пористости, проницаемости и структуры коксовых остатков полиэпоксидных связующих // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. Харьков: УГЗУ, 2008. Вып. 23. С. 48-56.
6. *Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А.* Предельные скорости горения и выгорания стеклопластиков на основе коксуемых связующих // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. Харьков: УГЗУ, 2008. Вып. 23. С. 40-47.
7. *Афанасенко К.А., Билым П.А., Михайлюк А.П.* К вопросу о карбонизации и потере массы сетчатых полиэпоксидов при линейном нагреве // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. Харьков: НУГЗУ, 2013. Вып. 33. С. 13-17.