

*К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, к.х.н., доцент, профессор каф., НУГЗУ*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ КОКСУЮЩИХСЯ
ПОЛИЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ
СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА КИСЛОРОДНЫЙ ИНДЕКС В
УСЛОВИЯХ АВТОКЛАВНО-ВАКУУМНОГО ФОРМОВАНИЯ**
(представлено д-ром техн. наук Ключкой Ю.П.)

Исследован процесс формования полимеров на примере эпоксиэфирных связующих. Установлено, что кислородный индекс стеклопластиков на основе изученных связующих зависит от параметров его формования. Разработана регрессионная модель.

Ключевые слова: соотношение С/Н, коксовый остаток, кислородный индекс, условия формования.

Постановка проблемы. В настоящий момент использования стеклопластиковых систем на основе полимерных связующих промышленности и строительстве приняло массовый характер. Вместе с тем, исходя из условий эксплуатации изделий из стеклопластиков, к ним выдвигаются все более жесткие требования в плане их работоспособности. Одним из основных требований является снижение ряда 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. Преимущества этих смол выражены в достаточной технологичности при их получении, высоких показателях адгезии, термо- и теплоустойкости, стойкости к агрессивным средам.

Известно, что при производстве стеклопластиков методом автоклавно-вакуумного формования варьируется температура и давление формования, что существенно влияет на физико-химические характеристики конечных изделий [1, 2].

Так, в работах [3-6] указана связь параметров изготовления полимерных композиционных материалов и их горючести.

Однако, ряд вопросов остается до сих пор не ясен. А именно, характер влияния параметров автоклавно-вакуумного формования композитов на их воспламеняемость.

Анализ последних исследований и публикаций. Полученные результаты по определению кислородного индекса для сшитых полимеров и композитов свидетельствуют о существенном влиянии на кислородный индекс как направления процесса горения, так и толщины, а следова-

тельно и параметров изготовления образцов. Так, для пленочных образцов полиэпоксидов самые высокие его значения наблюдаются при горении в направлении сверху вниз. Это объясняется (самостоятельное горение небольших по размеру образцов) действием конвективных потоков тепла от пламени. При этом пламя охватывает значительную часть поверхности и прогревает образец в данной зоне; теплопотери из кромки пламени в этом случае минимальны. Кислородный индекс уменьшается в среднем на 3,5-4,5 единицы. При увеличении толщины образца наблюдалось его интенсивная карбонизация, что влияло на теплообмен при воспламенении. Значения кислородного индекса при этом возрастали.

Постановка задачи и ее решение. Задачей данной работы является исследование параметров формования стеклопластика на основе эпоксидированных динафтолов для оценки их влияния на параметры формования.

Процесс формования проводился следующим образом. Для изготовления препрегов (слойпрегов) применяли стеклоткань марки Т-10 (ГОСТ 17653-88), которую перед применением предварительно отжигали при температуре 350°C в термошкафу в течении не менее одного часа.

Пропитанные слои стеклоткани кроили вдоль направления преимущественного армирования по размерам технологической оснастки, набирали в пакет и помещали в вакуумный чехол.

Полученный материал (препрег) перерабатывали в изделие в виде листа методом автоклавно-вакуумного формования.

При таком виде производства для систем эпоксидированных олигомеров, отвержденных отвердителями фенольного типа время конверсии эпоксидных групп в режиме ступенчатого отверждения традиционно составляет 2 часа при температуре 100°C (до гелеобразования), а на последующей ступени также 2 часа при варьируемой для различных полимеров температуре.

Исходя из изложенных предпосылок, для получения изделий с оптимальными прочностными характеристиками формование проводилось со следующими значениями указанных параметров:

избыточное давление в атоклаве – $(0,4 \pm 0,2)$ МПа;

температура отверждения связующего при формовании – (140 ± 20) °С.

Для установления входных параметров формования композита для получения оптимальных физико-механических характеристик проведено планирование полного факторного эксперимента. Проведено кодирования факторов, установлены уровни варьирования, определены звездные точки (табл. 1).

Испытания по определению кислородного индекса проводились согласно ГОСТ 12.1.044-89* и ГОСТ 21793-76* «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса».

Табл. 1. Кодирование факторов эксперимента

Интервал варьирования и уровень факторов	Давление (x_1), МПа	Температура (x_2), °С
Нулевой уровень $x_i = 0$	0,4	140
Интервал варьирования δ_i	0,2	20
Нижний уровень $x_i = -1$	0,2	120
Верхний уровень $x_i = +1$	0,6	160
Звездные точки max	0,6	160
Звездные точки min	0,2	120

Для испытания отбирали десять образцов, которые не имели вздутий, трещин, сколов, раковин, зазубрин и заусенцев.

Размеры образцов имели 80x10x4,5 мм (согласно табл. 1 ГОСТ 21793-76*).

Так как образцы на воздухе не горели, то испытания начинали при концентрации кислорода 25%.

Определенная объемная доля кислорода в смеси кислорода и азота обеспечивается соотношением между расходами каждого газа, суммарный расход которых должен создать скорость потока смеси в трубе 4 ± 1 см/с.

В течение не менее 30 с систему продували газовой смесью, затем в течение не более 30 с с короткими перерывами примерно через каждые 5 с воздействовали пламенем горелки на верхний конец образца до его загорания.

Во время горения образца концентрацию кислорода не изменяли. Кислородный индекс (КИ) в процентах вычисляли по формуле

$$\text{КИ} = \frac{V_k \cdot V_a}{V_a} \quad (1)$$

где V_k – объемный расход кислорода, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$; V_a – объемный расход азота, $\text{дм}^3/\text{мин}$ или $\text{см}^3/\text{с}$.

По результатам проведенных исследований составлено уравнения регрессии зависимости кислородного индекса стеклопластика на основе эпоксицирированного динафтола от давления и температуры формования

$$\text{КИ} = -109,1926 + 18,4785p + 1,9448t + 0,0594pt - 65,2075p^2 - 0,007t^2. \quad (2)$$

Графическая интерпретация уравнения регрессии представлена на рис. 1.

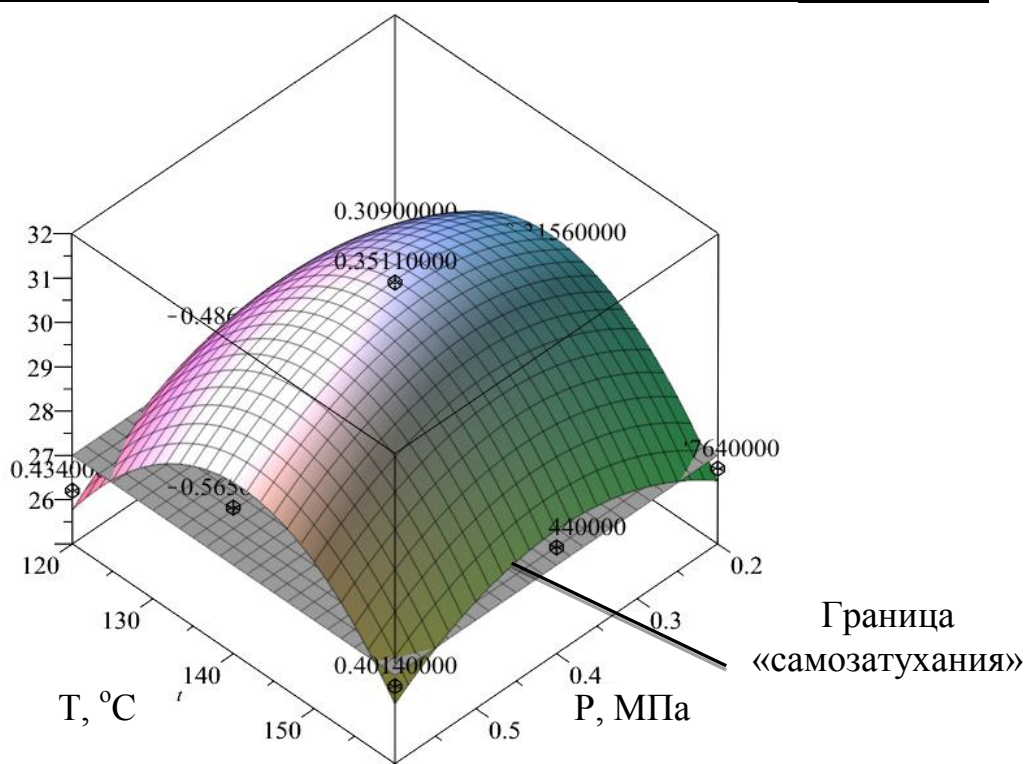


Рис. 1. Зависимость кислородного индекса от условий формования

Путем решения системы уравнений частных производных $\frac{\partial \text{КИ}}{\partial p}$ и $\frac{\partial \text{КИ}}{\partial t}$ (3) найден экстремум функции

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma}{\partial p} = 207,95 + 3,5625t - 1850p = 0; \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 39,8t + 3,5625p - 0,2924t = 0. \end{cases} \quad (3)$$

В точке $M(P=0,3806 \text{ МПа}; T=140,1 \text{ }^\circ\text{C})$ функция имеет максимум в указанных пределах.

Это означает, что максимальное значение кислородного индекса $\text{КИ}_{\max}=30,6$ (оптимум) достигается при формовании его при температуре $T=140,1 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении в автоклаве $P=0,381 \text{ МПа}$.

Выводы. На примере стеклопластика на основе нафталенсодержащего связующего показано влияние температуры и давления при автоклавно-вакуумном способе формования (изготовления) на величину кислородного индекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, А.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. – М.: Химия, 1990. – 240с.
2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Юрий Александрович Михайлин. – М.: Научные основы и технологии, 2008. – 822с.
3. Афанасенко К.А. Снижение показателей пожарной опасности полимерных композиционных материалов путем применения связующих, склонных к карбонизации [Елестронний ресурс] / К.А. Афанасенко, П.А. Билым, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 34. – С. 12-17. – режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol34/afanasenko.pdf>.
4. Лапицкий В.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков / В.А. Лапицкий, А.А. Крицук. – К.: Наук. думка, 1986. – 96 с.
5. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт, пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 446 с.

К.А. Афанасенко, О.П. Михайлюк

Дослідження впливу застосування поліепоксидних зв'язуючих, що кокуються, для склопластиків на кисневий індекс в умовах автоклавно-вакуумного формовання

Досліджено процес формовання склопластиків на прикладі епоксифенольних зв'язуючих. Встановлено, що кисневий індекс склопластиків на основі вивчених зв'язуючих залежить від параметрів його формування. Розроблено регресійну модель.

Ключові слова: співвідношення С/Н, коксовий залишок, кисневий індекс, умови формовання.

К.А. Afanasyenko, A.P. Mikhailuk

Research of Influence of coke polyepoxy binder for fiberglass's on oxygen index under autoclave-vacuum forming is

It is investigated fiberglass molding on an example the epoksyphenol binder. It is established that fiberglass oxygen index based on the study of the connection depends on the molding parameters. The regression model is developed.

Keywords: C/N ratio, the coke rest, oxygen index, molding parameters.