

*П.А. Билым, канд. хим. наук, доцент кафедры, УГЗУ,  
А.П. Михайлюк, канд. хим. наук, доц., профессор кафедры, УГЗУ,  
К.А. Афанасенко, адъюнкт УГЗУ*

## **ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ГОРЮЧЕСТЬ СТЕКЛОПЛАСТИКА**

(представлено доктором хим. наук В.Д. Калугиным)

В работе проведены исследования физико-механических характеристик и показателей горючести стеклопластиков на основе полиэпоксидов. Установлено, что в зависимости от соотношения компонентов связующего эксплуатационные показатели композиционного материала изменяются. В частности показано, что с повышением прочностных показателей стеклопластика скорость распространения пламени по его поверхности в условиях самостоятельного горения резко увеличивается.

**Постановка проблемы.** Возможность использования полимерных материалов в электротехнике, транспорте и строительстве во многом зависит от их горючести. Для обеспечения пожарной безопасности полиэпоксидных пресс-материалов в их состав обычно вводят олигоэпоксиды с пониженной горючестью или смолы с антипиренами. Однако такие соединения в большинстве случаев снижают уровень технологичности, что влечет за собой явное ухудшение физико-механических свойств материала и негативным образом отражается на ресурсе сохранения требуемого уровня функциональных характеристик в процессе эксплуатации готовых изделий. Таким образом, для традиционных полимерных и композиционных материалов весьма трудно осуществить подбор компонентов и тем самым сбалансировать его допустимую горючесть и прочность. Для решения такого рода проблемы следует обращаться к нетрадиционным методам модификации полимерных систем с дальнейшим набором экспериментальных данных (характеристик) и их проверки.

**Анализ последних исследований и публикаций.** По имеющимся литературным сведениям одним из направлений, качественно изменяющим механизм зажигания полимерного материала и его последующего горения, является присутствие в органической основе системы полисопряженных ароматических колец. По своему действующему началу они способствуют, в первую очередь, повышению временного интервала задержки зажигания, благодаря интенсивной

---

---

карбонизации исходного материала [1]. Объяснением этому является формальная зависимость, предложенная Грасси и сотр. [2]: чем выше карбонильный индекс исходной полимерной системы, тем более стойким является материал к возгоранию.

Ранее нами были получены полимерные системы на основе олигоэпоксидов нафталинового ряда, которые без введения дополнительных добавок, приводящих, как правило, к резкому ухудшению всего комплекса эксплуатационных свойств, обеспечивали достаточный уровень технологичности стеклопрепрегов [3]. В результате были получены пресс-материалы с пониженной горючестью, которым соответствовали умеренные значения кислородного индекса, сравнительно низкие значения распространения пламени по поверхности и продолжительности самостоятельного горения [4]. Несмотря на это остается открытым вопрос о сочетании основных прочностных показателей композитов и показателей их горючести в зависимости от соотношения олигомерных компонентов полимерной основы стекло армированного композита. Важность этого вопроса обусловлена тем, что в присутствии любого наполнителя (имеется в виду упрочняющий наполнитель - стеклоткань) неизбежно наблюдается избирательная адсорбция компонентов полимерного связующего. Вследствие этого нарушается расчетная стехиометрия, и подбор компонентов осуществляют эмпирическим путем.

**Постановка задачи и ее решение.** В настоящей работе приводятся результаты исследований влияния количественного соотношения олигомерных компонентов на комплекс эксплуатационных свойств и характеристик горючести стеклопластика.

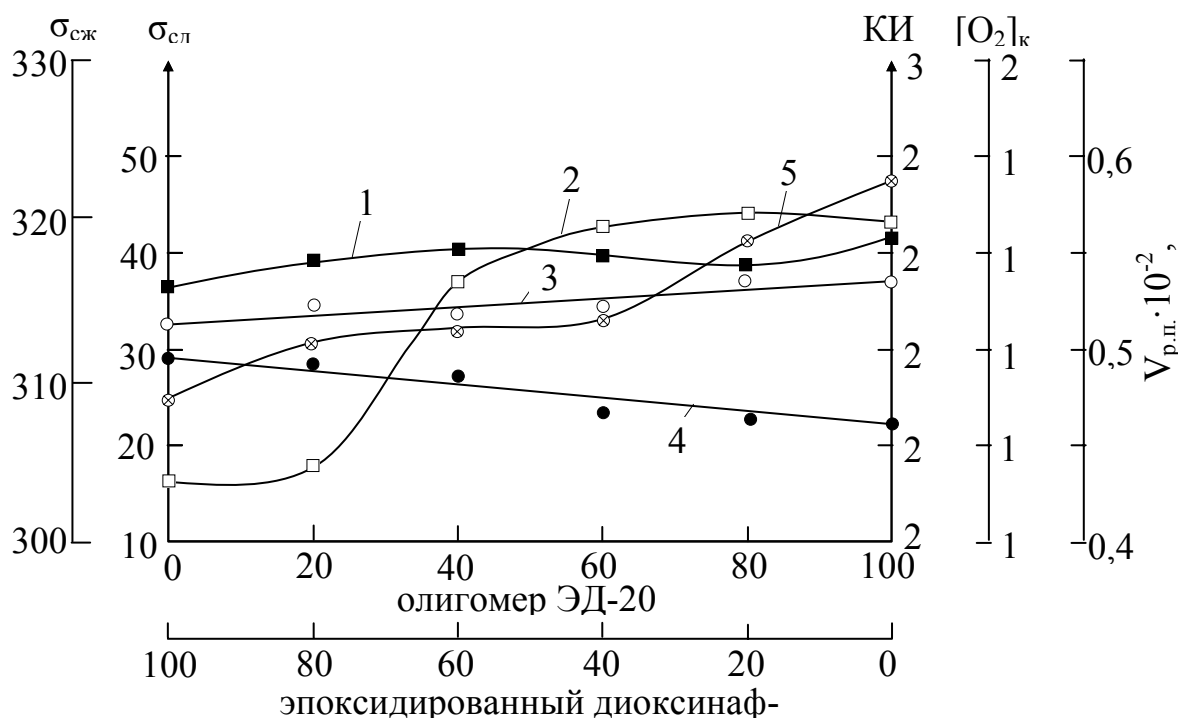
В качестве объектов исследования выбраны стеклопластики на основе традиционного полиэпоксифенольного связующего и экспериментального состава, где в качестве олигомерного компонента использовали эпоксицианированный диоксидинафтил. Полуфабрикат (препрег) изготовляли методом нанесения (налива) эпоксидного олигомера-отвердителя из спиртово-ацетоновой смеси. В качестве сшивающего агента использовали фенольную новолачную смолу марки СФ-010. Образцы стеклопластиков получали методом автоклавно-вакуумного формования на основе карамелизированной стеклоткани марки Т-10 в режиме:

- разрезание в вакуумном чехле – 0,08 МПа;
- давление в автоклаве (давление формования) - 0,4 МПа;
- температурный режим формования - 100°C/2час.+140°C/2час.

Кислородный индекс (КИ) образцов определяли согласно ГОСТ 12.1.044-89. Скорость распространения пламени измеряли на установке по определению КИ. Образец размерами 40x120 мм, закрепленный в стальной рамке, размещали вертикально. Дозировку

газов (азот, кислород) в реакционный объем регулировали с помощью капиллярных реометров. Воспламенение образцов осуществляли от электрической спирали путем касания стеклопластика в течение 30 секунд. При исследовании изучали два вида горения образца: сверху вниз и снизу вверх. В последнем случае определяли величину критической концентрации кислорода  $[O_2]_{кр}$ , что соответствовала минимальной его концентрации, при которой наблюдалось устойчивое горение. При горении образцов сверху вниз регистрировали скорость распространения пламени на фиксированном расстоянии (50-100мм) при предельной концентрации кислорода в потоке окислителя. Расстояние фиксировали с помощью лазерных уровнемеров.

Прочностные характеристики (разрушающее напряжение при сжатии и межслоевом сдвиге) стеклопластиков определяли по стандартным методикам.



**Рисунок – Зависимости: разрушающего напряжения при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ) – 1 и межслоевом сдвиге ( $\sigma_{сл}$ ) – 2; КИ – 3; предельного КИ ( $[O_2]_{кр}$ ) – 4 и скорости распространения пламени по поверхности ( $V_{р.п.}$ ) – 5 от соотношения олигомеров в матричном связующем стеклопластика**

Как видно из экспериментальных данных, представленных на рисунке, показатели горючести и физико-механические характеристики изменяются от весового соотношения компонентов связующе-

---

---

го. Наиболее чувствительным из показателей горючести при самостоятельном горении является скорость распространения пламени по образцу. Она существенно снижается при уменьшении доли эпокси-дианового олигомера в реакционной системе матричного связующего. Причем, эффект снижения скорости распространения пламени по образцу более выражен для стеклопластика на основе нафталинового связующего. Следует отметить, что достигаемый результат по снижению скорости распространения пламени по поверхности не согласовывается с показателем кислородного индекса, величина которого должна также снижаться. Дело в том, что при горении в среде, обогащенной кислородом, скорость распространения пламени растет. Этот факт общеизвестен и имеет ряд практических подтверждений для полимерных и композиционных материалов [5-7]. Исходя из ранее полученных экспериментальных данных, у нафталенсодержащего связующего проявляется сравнительно высокая склонность к карбонизации перед фронтом пламени. В свою очередь это может обеспечивать более эффективный отвод тепла не только по связующему, но и при условии сохранения адгезионного контакта с наполнителем, по стекловолокну. Однако такое предположение нельзя считать вполне корректным, поскольку немаловажную роль могут играть процессы излучения от пламени, приводящие к дополнительной потере тепла [8].

Сопоставление экспериментальных показателей физико-механических характеристик и горючести указывает на то, что варьирование количества компонентов в допустимых пределах, обусловленных технологией их получения, приводит к антибатной зависимости данных показателей. Так, несмотря на заметное снижение скорости распространения пламени при сохранении показателей КИ, физико-механические свойства резко ухудшаются. В особенности это касается показателей разрушающего напряжения при межслоевом сдвиге, где превалирующая роль отводится адгезионному контакту на границе раздела связующее - стекловолокно. Последний, всецело определяется структурой (плотностью сшивки) пространственной трехмерной сетки связующего. Поскольку степень сшивки при избытке нафталинового связующего заметно уменьшается (растет концентрация свободных эпоксидных групп в полимере), то и сетка получается более разрыхленной, что не позволяет ей выполнять функции достаточно упругого тела, обеспечивающего совместную с волокном работу, противодействующую разрушению. Эта упрощенная закономерность относится не только к стеклопластикам, но и к большинству других видов композиционных материалов.

С другой стороны, скорость распространения пламени по образцу, определяется долей образованных в структуре полимера поли-

---

---

сопряженных фрагментов до прохождения волны горения [9]. Так, с увеличением доли свободных или связанных нафталиновых группировок в матричном связующем, следует ожидать повышение степени карбонизации материала в области прогретого слоя от фронта распространения пламени. Подготовленная таким образом к горению область к-фазы, включая и поверхностный слой, при горении увеличивает выход коксового остатка. В тоже время состав летучих продуктов изменяется: уменьшается горючая составляющая полимерного связующего. В свою очередь это приводит к уменьшению количества передаваемого тепла от пламени на поверхность материала, что в целом сказывается на снижении скорости пламени в условиях самостоятельного горения.

**Выводы.** По результатам проведения физико-механических исследований и испытаний на горючесть полиэпоксидных стеклопластиков установлены области проявления оптимальных показателей данных эксплуатационных характеристик в зависимости от соотношения компонентов связующего. При допустимых в технологическом соотношении количествах компонентов не удастся получить стеклопластик с пониженной горючестью, обладающий в тоже время улучшенными прочностными характеристиками. Очевидно, для получения материала, сочетающего эти два комплексных показателя, следует идти или по пути интегральной модификации - дополнительному введению традиционных эпоксидных олигомеров, в частности, бромсодержащих, или разработки (синтеза) новых нафталенсодержащих олигомерных систем. Последнее направление является более продуктивным, поскольку при разработке композитов ограничиваются меньшим количеством исходных компонентов, что положительным образом отражается на уровне технологии производства, качестве и воспроизводимости основных эксплуатационных показателей получаемых изделий из композиционных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. Горение коксообразующих полимерных систем// Успехи химии, 1999, № 7, т. 68. С. 663-673
2. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.- 446с.
3. Положительное решение на выдачу декларационного патента по заявке № и 200803048, МПК (2006) С08J 5/00 от 15.08.08. Стеклопластик / Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В. (Украина). УГЗУ.- Заявл. 11.03.2008.

---

4. Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А. Предельные скорости горения и выгорание стеклопластиков на основе коксующихся связующих // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2008.- Вып. 23. С.56-62.

5. Воробьев В.И., Бычихина Л.В. Базенкова Е.Н., Перов В.В. Предельные скорости горения полимерных пленочных материалов // Высокомолекулярные соединения, 1984, № 10, т. 26, С.2181-2185.

6. Халтуринский Н.А., Берлин А.А. Закономерности макрокинетики пиролиза полимеров // Успехи химии, 1983, т.52, вып. 12, С 2019-2038.

7. Халтуринский Н.А., Лалаян В.М., Берлин А.А. Особенности горения полимерных композиционных материалов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.- 1989.- т. 34, № 5.- С. 560-566.

8. Фитцджеральд Р.П., Брюстер М.К. Горение слоевых топлив (обзор). 2. Теоретические исследования // Физика горения и взрыва.- 2006.- № 1.- С. 3-25.

9. Рашковский С.А. Нестационарное горение слоевых конденсированных систем. Параллельное горение компонентов // Физика горения и взрыва, 2003.-т.39, № 2.- С. 75-85.  
nuczu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 25.09.2008 г.