

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ДИНАФТОЛОВ В СТЕКЛОПЛАСТИКАХ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

(представлено д.т.н. Киреевым А.А.)

Для обеспечения пониженной горючести стеклопластиков для применения в них предложены к использованию связующие на основе эпоксидированных динафтолов. Исследован процесс карбонизации полимеров на примере предложенных связующих. Показано наличие взаимосвязи между интенсивностью пиролитических превращений и горючестью полимеров. Установлено, что условиям интенсивного прохождения пиролитических реакций способствует присутствие в матричной системе ароматических радикалов. Использование предложенных связующих позволяет получить трудногорючий трудновоспламеняемый материал.

Ключевые слова: скорость термической деструкции, карбонизация, ДТА, кислородный индекс, горючесть.

Постановка проблемы. 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 в плане их пожарной опасности. Одним из основных требований является снижение горючести полимеров, применяемых во всех отраслях промышленности и строительства.

В качестве сырьевых материалов (компонентов) при получении связующих для слоистых пластиков чаще всего используют эпоксидные смолы. Преимущество этих смол выражены в достаточной технологичности при их получении, высоких показателях адгезии, термо- и теплоустойкости, 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 пониженной горючестью без применения антипиренов и снижающих горючесть наполнителей.

Анализ последних исследований и публикаций. Изучению этих вопросов с применением современных методов исследования посвящено значительное количество работ [1-3].

Так, в работах [4, 5] указана связь горючести (кислородного индек-

са, дымообразующей способности и других показателей) 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. Так в работе [6] было показано, структура кокса (пористость и проницаемость), скорость коксообразования, а также некоторые показатели горючести зависят от соотношения содержания атомов углерода и водорода в молекуле связующего.

Постановка задачи и ее решение. Целью данной работы является изучение возможности применения коксующихся полиэпоксидных связующих для стеклопластиков пониженной горючести.

В качестве объектов исследования на основании степени их горючести и процента выхода коксового остатка при линейном нагреве [7] 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.

Линейный нагрев представленных связующих позволяет сделать предположение, что наименьшей интенсивностью деструкции при температурном воздействии будет обладать 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола. Показатели деструкции представленных связующих показаны в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики процесса деструкции полиэпоксидов

| Полиэпоксид | Область максимальной скорости деструкции, °С | Количество коксового остатка, % |
|--|--|---------------------------------|
| 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола | 270-590 | 22 |
| Бромсодержащая эпоксидная система (ЭД-20 + УП-631) | 280-680 | 19 |
| 2,2'-диглицидилового эфира 1,1'-динафтола | 320-700 | 14 |
| 4, 4'-диглицидилового эфира-1, 1'-динафтолметила | 330-720 | 12 |

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.

Анализ ИК-спектров полимерных связующих, термообработанных при характеристических температурах, позволил сделать вывод о том, что термообработка до 600°С сопровождается повышением ароматичности структуры полимера. Для сопоставления степени карбонизации предлагаемого связующего рассматривалось относительное изменение оптических плотностей поглощения полос 1600 (1610) и 820 (840) см⁻¹, ответственных соответственно за валентные колебания ароматических колец и деформа-

ционные колебания монозамещенных бензольных колец (табл. 2).

Следует отметить, что основная особенность в ИК-спектре полимера на основе эпоксицированного динафтола проявляется в области $1630-1670 \text{ см}^{-1}$, что соответствует колебанию указанных групп соединений.

Было проведено исследование степени изменения соотношения ароматичности связующих при их термической обработке в условиях нарастания температуры (табл. 2).

Табл. 2. Изменение соотношения оптических плотностей для связующих при нарастании температуры

| Температура, °С | 0 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Бромсодержащее связующее | 1,212 | 1,402 | 1,901 | 2,098 | 2,219 | 2,803 |
| 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола | 1,398 | 2,251 | 2,852 | 3,096 | 3,451 | 4,002 |

Согласно полученным данным, доля сопряженных структур у композита на основе эпоксицированного динафтола в пределах исследованного интервала выше, нежели у промышленного аналога в 1,4 раза.

Согласно степени изменения данного соотношения при нарастании температуры, доля сопряженных структур у композита на основе эпоксицированного 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 [8]. 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.

Для подтверждения влияния интенсивности карбонизации на горючесть полимерных материалов и определения общих тенденций были проведены испытания по определению показателей горючести стандартными методами испытаний (табл. 3).

Табл. 3. Показатели горючести и критические показатели горения стеклопластиков на основе эпоксидных связующих (монослойные образцы)

| Исходный олигомер (смола) | Группа горючести | | $V_{кр} \cdot 10^2$, м/сек (горение сверху вниз) |
|---|---|---------------------------------|---|
| | По максимальному приращению Δt и Δm | По времени достижения t_{max} | |
| ЭД-20 + УП-631 (бром-содержащий) | горючий | средней воспламеняемости | 0,58 |
| 4,4' – диглицидиловый эфир – 1,1' – динафтола | трудногорючий | трудновоспламеняемые | 0,55 |

Исходя из указанных данных и интерпретации максимального приращения температуры вместе с временем достижения максимальной температуры было проведено сравнение показателей горючести композиционного материала на основе предлагаемого связующего и промышленного стеклопластика. В результате показано, что предлагаемые стеклопластики относятся к труднгорючим трудновоспламеняемым веществам и по линейной скорости распространения пламени превосходят промышленные аналоги.

Выводы. На примере четырех типов эпоксидных связующих показано влияние интенсивности коксообразования на горючесть полимерных композиционных материалов.

На основе проведенных испытаний можно сделать вывод, что образование плотных, прококсированных продуктов деструкции в окислительной среде для 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола позволяет снизить его горючесть и определить его как труднгорючий трудновоспламеняемый материал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басс С.И. Стабилизация отвержденных резольных смол соединениями с системой сопряжения / С.И. Басс, А.А. Берлин, В.В. Яркина, Л.М. Свинар // 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. Карбонизация феноло-формальдегидных смол резольного типа / А.А. Берлин, А.С. Фиалков, Г.И. Цвелиховский // Пластические массы, 1965. – №3. – С. 44-47.
4. Берлин А.А. Горения полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / А.А. Берлин // Пластические массы, 1996. – №9. – С. 57-63.
5. Григоренко А.Н. Исследование влияния дымоподавляющих добавок на процессы термической деструкции наполненных эпоксиполимеров / А.Н. Григоренко // Обеспечение пожарной и промышленной безопасности: Сб. науч. тр. – Кокшетау: КТИ МЧС Республики Казахстан, 2014. – Вып. 15. – С. 31-35.
6. Билым П.А. Исследование пористости, проницаемости и структуры коксовых остатков полиэпоксидных связующих / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2008. – Вып. 23. – С. 48-56.
7. Билым П.А. Предельные скорости горения и выгорания стеклопластиков на основе коксующихся связующих / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2008. – Вып. 23. – С. 40-47.
8. Афанасенко К.А. К вопросу о карбонизации и потере массы сетча-

тых полиэпоксидов при линейном нагреве / К.А. Афанасенко, П.А. Билым, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: НУГЗУ, 2013. – Вып. 33. – С. 13-17. Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol33/afanasenko.pdf>.

Получено редколлегией 15.03.2017

К.А. Афанасенко, О.П. Михайлюк, О.М. Роянов

Дослідження можливості використання зв'язуючих на основі епоксидованих дінафтолів в склопластиках із зниженою горючістю

Для забезпечення зниженої горючості склопластиків для використання в них запропоновані зв'язуючі на основі епоксидованих дінафтолів. Досліджений процес карбонізації полімерів на прикладі запропонованих зв'язуючих. Показано наявність взаємозв'язку між інтенсивністю піролітичних перетворень та горючістю полімерів. Встановлено, що умовою інтенсивного проодження піролітичних реакцій сприяє присутність в матричній системі ароматичних радикалів. Використання запропонованих зв'язуючих дозволяє отримати важкогорючий матеріал.

Ключевые слова: швидкість термічної деструкції, карбонізація, ДТА, кисневий індекс, горючість.

K. Afanasenko, A. Mihaylyuk, A. Royanov

Study of the application possibility of binding-based epoxydated dinaphthols in reduced fire danger fiber reinforced plastics

For use in industry and construction fiberglass needs to ensure compliance not only with the required operating characteristic, but also their satisfactory fire safety. It is proposed to use binders based on epoxidized dinaphthol for use in fiberglass to ensure their acceptable fire hazard indexes. The process of carbonization of polymers on the example of the proposed binder is investigated. Shown a interdependence between the intensity of pyrolytic reactions and polymers fire hazard indexes. Found that the conditions of intense transmission of pyrolytic reactions promoted by the presence in the matrix system of conjugated aromatic (naphthalene) radicals. The C/H ratio in carbonated layer was confirmed by IR spectroscopy.

Keywords: thermal destruction rate, carbonation, DTA, oxygen index, the flammability.