

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

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И СТРУКТУРЫ КОКСОВЫХ ОСТАТКОВ ПОЛИЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ИХ ГОРЮЧЕСТЬ

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

Исследован процесс карбонизации полимеров на примере эпокси-фенольных связующих. Установлено, что условиям интенсивного прохождения пиролитических реакций способствует присутствие в матричной системе сопряженных ароматических (нафталиновых) радикалов. Соотношение С/Н в прококсованном слое подтверждается данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: соотношение С/Н, пористость, проницаемость, коксовый остаток, горючесть.

Постановка проблемы. Известно, что появление кокса на поверхности полимеров под действием мощных источников излучения затрудняет выход продуктов пиролиза в зону газофазной реакции и в целом способствует снижению горючести материала. С точки зрения создания материалов с низкой горючестью перспективным является образование в ходе начального пиролиза пенококсов, обладающих достаточной целостностью [1]. Такой изолирующий слой с малым числом трещин и эрозийных сколов должен способствовать предотвращению подачи горючего вещества в зону смешивания с окислителем. С другой стороны, материалы, склонные к карбонизации в условиях пожара также способны образовывать защитный слой. Однако, в ряде случаев применение огнетушащих составов не способствует полному прекращению реакции горения [2]. Под коксовым слоем при достаточном содержании в полимере атомарного кислорода интенсивно (в кинетическом режиме) наблюдается беспламенное горение. В лучшем случае такой процесс заканчивается потерей материалом функциональных характеристик. В условиях же пониженного теплоотвода может возобновиться пламенное горение. Поэтому, при разработке полимерных материалов с пониженной горючестью одним из вопросов является учет характерных особенностей образующегося коксового слоя на их поверхности.

Анализ последних исследований и публикаций. Эпоксидные полимеры относятся к группе материалов, которые при горении проявляют склонность к интрамолекулярному отщеплению соответствующих атомов или групп [3]. При этом в ходе реакций циклизации, конденсации или рекомбинации образуются нелетучие карбонизованные продукты.

Чем интенсивнее проходит превращение полимеров в карбонизированные продукты, тем более неупорядоченным и пористым становится коксовый слой. Кроме этого большое значение имеет его элементный состав. В данном случае имеется ввиду соотношение С:Н. Было показано [4], что с уменьшением данного соотношения при диффузионном горении карбонизированный слой выгорает с более высокой скоростью. В конечном итоге, структура волны горения в газовой фазе будет определяться тем, какие продукты и с какой скоростью они диффундируют и проникают в газовую фазу через карбонизированный слой.

Постановка задачи и ее решение. Задачей данной работы является исследование пористости карбонизированного слоя полиэпоксидов для оценки ее влияния на целостность и проницаемости полимеров для горючих жидкостей и газов в условиях диффузионного горения.

При исследовании использовали системы на основе эпоксидной смолы ЭД-20, бромсодержащий эпоксидиановый олигомер марки УП-631, а также синтезированный авторами нафталинсодержащий эпоксидный олигомер.

Карбонизированный пористый материал получали при нагревании вышеуказанных (сшитых) связующих при 550°C в течение 20 минут. Активную пористость образцов определяли методом пропитки, который основан на измерении массы насыщенного образца и количества вытесненной им жидкости. Проницаемость прококсованных образцов определяли по зависимости изменения скорости движения раствора глицерина в воде с известной вязкостью через слой карбонизированного остатка от избыточного давления.

Для измерения скорости горения кварцевую трубку с прококсованным материалом размещали вертикально. Нижний торец ее погружали в жидкость. Установленный образец поджигали сверху и фиксировали количество сгоревшей жидкости во времени.

Для расчета скорости движения жидкости по пористому карбонизату использовали следующее выражение

$$V = \frac{KS}{\eta L} \Delta p - \rho g L, \quad (1)$$

где V – объемная скорость движения жидкости; K – константа Дарси; Δp – перепад давления на уровне пористого материала; L, S – длина и площадь коксового слоя; η, ρ – вязкость и плотность раствора глицерина в воде; g – ускорение силы тяжести.

Используя данное уравнение можно определить константу Дарси, определив предварительно скорость горения раствора глицерина по фиксированной высоте прококсованного образца. Первоначально было обнаружено, что при изменении высоты коксового слоя

скорость выгорания жидкости не меняется. Как видно из данных, представленных в табл. 1, значения константы Дарси для исследуемых карбонизатов лежат в пределе 260-480 и имеют удовлетворительное соответствие с их активной пористостью. При этом следует отметить, что для представленного ряда карбонизатов максимальные значения характеристической проницаемости и активной пористости соответствуют коксовому остатку на основе нафталинового производного. Следовательно, данный полиэпоксид имеет наиболее благоприятные условия для фильтрационного горения - догорания материала в диффузионной области. Если предположить, что внутри образца имеется достаточное количество недоотвержденного связующего (повышенное содержание золь-фракции), то не исключено интенсивное прохождение вязких жидкостей по карбонизированному слою. Вследствие капиллярных сил они способны оказаться в зоне газификации топлива и принимать непосредственное участие в реакции горения материала. В связи с этим проводилась оценка влияния толщины карбонизированного слоя на горючесть полимеров при участии вязких жидкостей.

Табл. 1. Некоторые характеристики исследуемых коксовых остатков

Исходный олигомер (система)	Пористость (активная), %	К	$V \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{с}$	Элементное соотношение, С:Н
ЭД-20	27	420	6,9	49
ЭД-20 + УП-631	17	260	4,1	42
Эпоксидированный динафтол	31	480	7,8	68

Так, в ходе эксперимента было установлено, что при толщине кокса 0,5 см фторполимер при температуре 60°C имеет вязкость 1700 сП и горит. При понижении температуры до 40°C вязкость повышается до 7200 сП и горение прекращается. Соблюдение закона Дарси позволяет предсказать пути снижения горючести карбонизирующихся полимеров. В частности, необходимо стремиться к тому, чтобы образующийся на поверхности карбонизированный слой имел низкую пористость, проницаемость, а продукты пиролиза – повышенную вязкость.

Как видно из данных элементного анализа (табл. 1), введение в структуру нафталиновых радикалов оказывает заметное влияние на степень обуглероживания коксового остатка. Несмотря на то, что данные по соотношению С:Н могут быть несколько завышены по сравнению с системой ЭД-20+УП-631, факт ароматизации продукта пиролиза для данного случая не вызывает сомнений. В тоже время по пиролитической устойчивости последний не имеет существенных преимуществ по сравнению с бромсодержащей системой.

Для описания физико-химических характеристик коксовых остатков полиэпоксидных систем проводилась интерпретация и сопоставление с данными элементного анализа ИК-спектров коксовых остатков (рис. 1). В ИК-спектрах наряду с полосами, относящимися к колебаниям связей в алифатических участках, наблюдаются полосы поглощения, характерные для ароматических структур (820, 880, 1490 и наиболее интенсивная - при 1600 см^{-1}). Эти данные описывают некоторые стороны механизма ранних стадий карбонизации при термическом дегидрировании эпоксидных полимеров. В случае традиционного эпоксидианового олигомера возникают блоки сопряженных структур, переходящие в конденсированные ароматические структуры при взаимодействии их с блоками соседних молекулярных цепей. В отличие от этого нафталинсодержащее связующее уже содержит ароматические «заготовки» в виде конденсированных систем, что и обуславливает относительно высокую долю атомарного углерода в карбонизированном остатке.

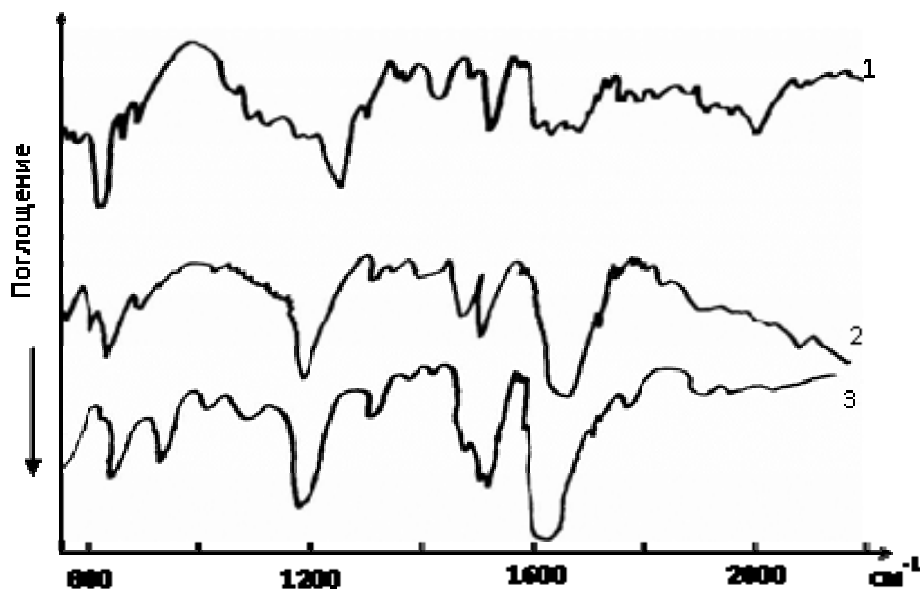


Рис. 1. Инфракрасные спектры коксовых остатков полиэпоксидных связующих: 1 – эпоксидиановый олигомер; 2 – эпоксидиановый + бром содержащий; 3 – нафталинсодержащий

На рентгенограммах представленных систем соответственно обнаружены расхождения по интенсивностям неупорядоченной структуры прококсованных образцов. Данный метод имеет невысокую точность, однако для исходных образцов близкого строения его можно использовать. Причем, если не рассматривать диффузионные максимумы при больших углах рассеивания, достоверность метода повышается. Сравнение площадок аморфной части рентгенограмм (заштрихованная часть рисунка 2) в диапазоне 0-25 град показывает, что для нафталинового связующего степень ароматичности для неупорядоченной

структуры его карбонизированного остатка значительно выше, чем у представленных аналогов.

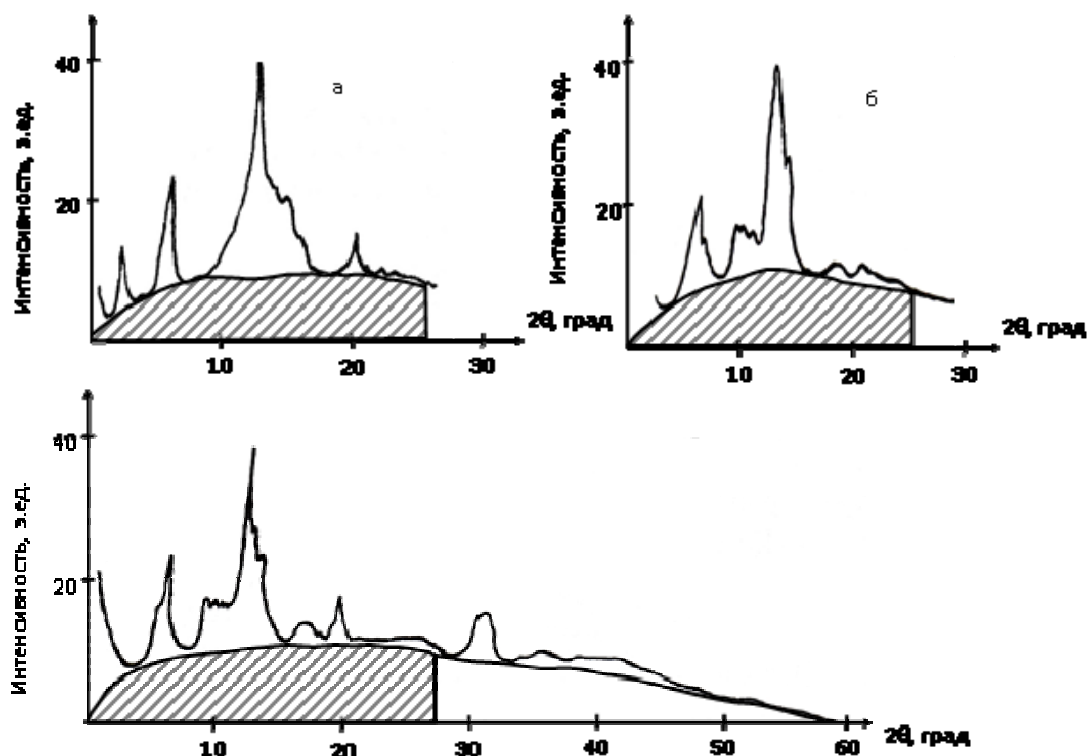


Рис. 2. Интенсивность рассеивания аморфной частью карбонизированных остатков (заштриховано). Образец: а) на основе эпоксидианового олигомера; б) на основе эпоксидианового + бромсодержащего олигомера; в) нафтагенсодержащего олигомера

Выводы. Процесс перехода от насыщенного полимера к полимеру с развитой системой сопряжения определяет поведение обуглероженного материала при его высокотемпературном пиролизе. Безусловно, это является решающим фактором, обеспечивающим термоустойчивость. Однако, даже для узкого ряда эпоксицированных связующих свойства карбонизированных продуктов существенно отличаются. В конечном счете пористость и проницаемость их карбонизированного слоя зависит от соотношения С/Н. Само собой разумеется, что подобное обстоятельство серьезным образом может отразиться на пламенном (фильтрационном) горении полимера. Однако, в конечном итоге, замедление или прекращение горения материала определяется кинетикой химических процессов, протекающих одновременно в газовой и конденсированной фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяченко Г.Н. Термическое деформирование неметаллических деструктурирующих материалов / Г.Н. Третьяченко, Л.И. Грачева. — К.: Наук. Думка, 1983. — 248 с.

2. Грачева Л.И. Термическое деформирование и работоспособность материалов тепловой защиты./ Людмила Ивановна Грачева – Киев: Наук. думка, 2006. – 294 с.

3. Билым П.А. Несущая способность стеклопластиков в условиях одностороннего нагрева в режиме медленно развивающегося пожара. / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2010. – Вып. 28. – С. 47-53.

4. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно / Юлия Александровна Горбаткина. – М.: Химия, 1987. – 192с.

К.А. Афанасенко, О.П. Михайлюк

Вплив будови та структури коксових залишків поліепоксидних зв'язуючих на їх горючість

Досліджено процес карбонізації полімерів на прикладі епоксифенольних зв'язуючих. Встановлено, що умовам інтенсивного проходження піролітичних реакцій сприяє присутність в матричній системі сполучених ароматичних (нафталинових) радикалів. Співвідношення С:Н в про коксованому шарі підтверджується даними ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: співвідношення С/Н, пористість, проникність, коксовий залишок.

К.А. Afanasyenko, A.P. Mikhailuk

The formation and structure of the coke remains polyepoxy binder influence on their combustibility

It is investigated polymers carbonization process on an example the epoksyphenol binder. It is established that conditions of intensive passing of pyrolytic reactions are promoted by presence at matrix system of the interfaced aromatic (naphthalenic) radicals. The C/H ratio in a coked layer is confirmed by data of IR-spectroscopy and the X-ray diffraction analysis.

Keywords: C/H ratio, porosity, permeability, the coke rest.