

УДК 541.678.686.01

*П.А. Билым, канд. хим. наук, доцент, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, канд. хим. наук, доц., профессор, НУГЗУ,
К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,
Ю.И. Калябин, преподаватель, НУГЗУ*

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИНАФТОЛОВ НА СОХРАНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ РАЗВИТИЯ СТАНДАРТНОГО ПОЖАРА

(представлено д-ром техн. наук Кривцовой В.И.)

По данным огневых испытаний стеклопластиков на основе ряда глицидиловых эфиров динафтолов установлено, что потеря их текущей прочности определяется параметрами химической сетки и проявляется благодаря реализации в области высокоэластического состояния оптимальной плотности упаковки макромолекул.

Ключевые слова: стеклопластик, огневые испытания, текущая прочность, плотность упаковки макромолекул.

Постановка проблемы. Известно, что основные физико-механические свойства полимерных композиционных материалов при изменении температуры определяются особенностями химического строения исходных компонентов. Естественно, что наряду с другими особенностями немаловажное влияние на прочность матричного связующего и в целом композиционного материала должно оказывать положение функциональных групп в ароматическом ядре исходных нафтилглицидиловых эфиров. Следует отметить, что последние зарекомендовали себя в качестве основы матричного связующего при разработке композитов с повышенным пределом огнестойкости [1].

Анализ последних исследований и публикаций. Сведения о комплексном *исследовании показателей прочности полимерных композитов в условиях развития пожаров* представлены в ряде публикаций и касаются в основном изучения стеклопластика на основе 4,4'-диглицидиловый эфир – 1,1'-динафтола (I) [2-4]. Однако общее представление о характере изменения прочности материала при огневых испытаниях возможно получить только при рассмотрении изомерного ряда соединений близких по химическому составу к предложенному эпоксидированному динафтолу.

Постановка задачи и ее решение. С учетом перечисленных особенностей рассмотрим задачу по оценке сохранения прочности

композитов в условиях развития пожара на основе изомерного ряда эпоксицианированных динифтолов.

Для решения поставленной задачи авторами дополнительно были синтезированы и апробированы близкие по химическому строению к указанному соединению диглицидиловые производные на основе 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтила (I I) и 4,4'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (I I I).

Объектами исследования служили стеклоармированные композиты на основе полиэпоксидов сетчатого строения из соответствующего диглицидила и отвердителя - новолачной фенолоформальдегидной смолой марки СФ-010, взятых в соотношении 100:60 и отвержденных в условиях автоклавного формования по режиму: 100 °С – до гелеобразования + 140 °С – 2 часа + 180 °С – 2 часа.

Тепловое воздействие на образец проводили в испытательной огневой печи по методике, в соответствии с ДСТУ Б.В.1.1-4-98. Испытаниям были подвергнуты образцы стеклопластика в виде двухсторонней лопатки с длинной рабочей части 30 мм и сечением 5·5 мм². Стеклопластики испытывались при растяжении в условиях ползучести при постоянных начальных значениях механических нагрузок.

Для снятия ИК-спектров пробы матричного связующего отбирали с внутренней зоны стеклопластикового образца и измельчали в агатовой ступке с обезвоженным порошком КВг. Внутренняя зона стеклопластика была обозначена между вторым и третьим слоем стеклоткани и составляла по расстоянию от нагреваемой поверхности образца около 2 мм. Разделение стеклоткани проводили путем раскола стеклопластика вдоль слоев. Для этого предварительно перед формованием листовых образцов с его торцов вкладывали микрораспорки из фторопласта. ИК-спектры снимали на спектрофотометре и анализировали по характеристическим полосам поглощения [5].

Плотность (удельный вес) образцов полимера измеряли методом гидростатического взвешивания.

Коэффициент молекулярной упаковки K при нормальных условиях рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{V_{\text{собств}}}{V_{\text{ист}}} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/\rho}, \quad (1)$$

где ΔV_i – инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; M – молекулярная масса повторяющегося звена; ρ – плотность полимера; N_A – число Авогадро. Инкременты ΔV_i рассчитаны, исходя из значений молекулярных радиусов атомов и длин связей [6].

Значения коэффициента молекулярной упаковки при температурах ниже и выше температуры стеклования проводили по формулам, непосредственно вытекающих из соотношения (1):

$$K(T) = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{MV_g [1 + \alpha_G (T - T_g)]}; \quad \text{при } T < T_g \quad (2)$$

$$K(T) = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{MV_g [1 + \alpha_L (T - T_g)]}; \quad \text{при } T > T_g \quad (3)$$

где V_g – удельный объем полимера при температуре стеклования T_g ; α_G , α_L – коэффициенты объемного расширения полимера соответственно ниже и выше температуры стеклования.

На рис. 1 приведена зависимость разупрочнения плоских образцов стеклотектолитов под действием постоянной нагрузки при нарастании температуры в режиме стандартного пожара. Как показывает график, разупрочнение этих материалов при растяжении не является линейной функцией от температуры.

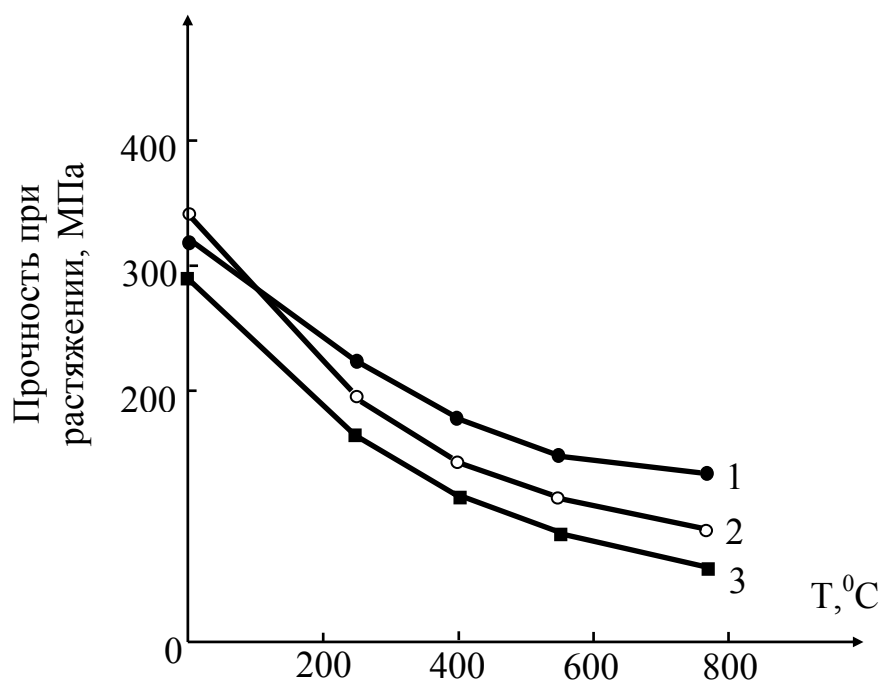


Рис. 1 - Зависимость текущей прочности образцов стеклопластиков от уровня начального постоянного напряжения при растяжении в условиях нарастания температуры по стандартному режиму развития пожара. Связующее на основе диглицидилового эфира: 4,4'-дигидрокси-1,1'-динафтила (I)– 1, 4,4'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (II)– 2 и 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтила (III) - 3

Однако, несмотря на близкий характер снижения прочности материалов с повышением температуры можно наблюдать некоторые особенности. Так, если исходная прочность повышается при использовании диглицидилового связующего в ряду (III) – (I) – (II), то по достижении 800 °С последовательность показателей текущей прочности изменяется и соответствует ряду (I) > (II) > (III).

Известно, что у коксующихся материалов при температурах превышающих температуру начальной стадии разложения сохранение прочности происходит благодаря некоторому возрастанию соответствующего показателя коксового остатка. Поскольку изомерные фрагменты исходных связующих по химическому составу близки, то следует ожидать и образования в полимере однотипных по составу термостабильных участков пиролизованного остатка. Естественно, с увеличением его доли запас прочности в материале должен сохраняться. Однако, исходя из данных спектрального анализа (рис. 2),

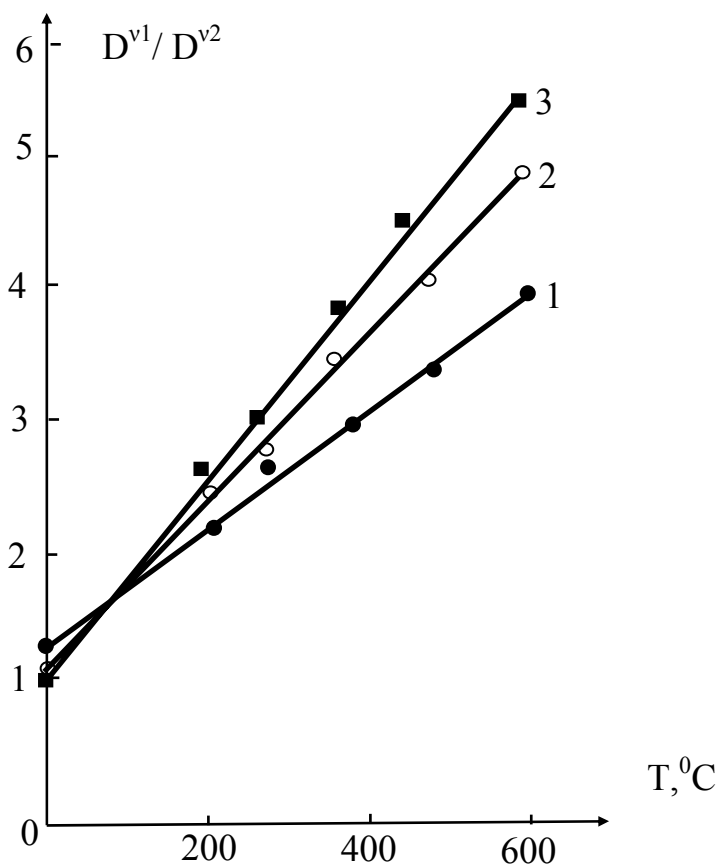


Рис. 2 – Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения D^{v2}/D^{v2} от нарастания температуры в режиме стандартного пожара. Связующее на основе диглицидилового эфира: 4,4'-дигидрокси-1,1'-динафтила (D^{1610}/D^{820}) – 1, 4,4'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана (D^{1620}/D^{810}) – 2 и 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтила (D^{1600}/D^{810}) – 3

доля материала перешедшего в пиролизованый продукт для исследуемых матричных полимерных систем не соответствует показателям их текущей (остаточной) прочности (см. рис. 1).

Рассматривая достигаемую степень пиролитических превращений в стеклопластике, как результат одновременного протекания процессов термической и термоокислительной деструкции, следует учитывать также фактор структурных превращений. Дело в том, что режимы нарастания температуры в условиях развития пожара по сравнению с низкоскоростными (стандартными) условиями нагрева характеризуется менее высоким выходом летучих продуктов, что в свою очередь увеличивает пористость и количество трещин в образце. При этом снижаются стойкость прококсованного материала к термоокислению и его механические и упругие характеристики.

Естественно, что более плотный и упорядоченный карбонизованный полимер пространственного строения в результате пиролитических превращений можно получить из нативного сетчатого полимера с повышенным уровнем молекулярной упаковки. На это указывают ряд сообщений в которых рассматривались процессы коксообразования и внутримолекулярных изменений в густосшитых полимерах [7-9]. Если предположить, что плотность полимера растет и соответственно выше становится коэффициент молекулярной упаковки, то и повышается вероятность «атаки» химически активными свободными радикалами соседних межузельных цепей с образование более плотноупакованных плоских монослоев углеродных атомов. Свидетельством этому является корреляция между расчетными значениями коэффициента молекулярной упаковки блочных полимеров в высокоэластическом состоянии представленного ряда диглицидовых эфиров динафтилов (см. рис 3) и показателями остаточной прочности стеклопластиковых образцов на их основе (см. рис.1).

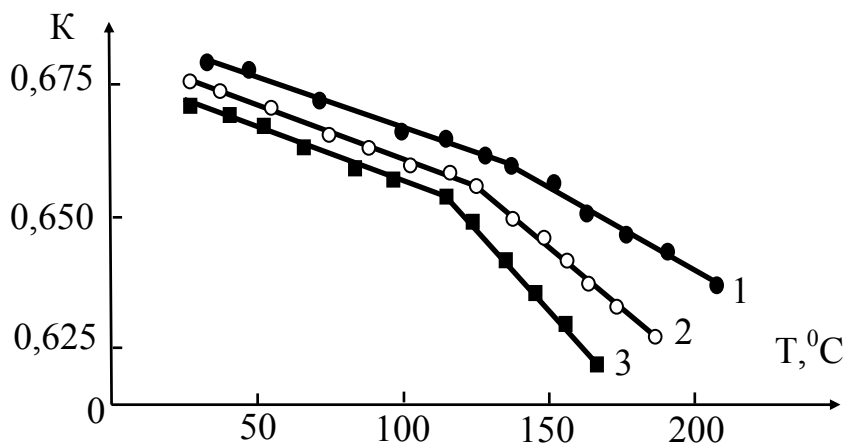


Рис. 3 – Зависимость коэффициента молекулярной упаковки полиэпоксидов. Связующее на основе диглицидилового эфира: 4,4'- дигидрокси – 1,1'- динафтила – 1, 4,4'-дигидрокси-1,1'-динафтилметана – 2 и 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтила – 3

Выводы.

1. Наблюдаемая степень снижения текущей прочности композитов на основе диглицидиловых эфиров динафтилов при нарастании температуры в условиях развития стандартного пожара определяется параметрами их химической сетки и проявляется благодаря реализации в области высокоэластического состояния оптимальной плотности упаковки звеньев.

2. Несомненным является то, что пространственная структура сетчатого полиэпоксида, ее совершенность (отсутствие дефектов различного типа), плотность и природа мостичных связей в сетке при прочих равных условиях теплового воздействия являются решающими факторами в формировании углеродной макромолекулярной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Билым П.А. Диглицидиловые эфиры динафтола и полиэпоксида на их основе / П.А. Билым // Вестник НТУ «ХПИ»: Сб. научн. трудов. – Харьков, 2005. - № 14. – С. 155 – 159.

2. Пат. U 200803048 Украина, МПК⁷ C 08 J 5/00. Стеклопластик / Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В., заявитель и правообладатель Университет гражданской защиты Украины. - № 200803048, – заявл. 11.03.2008, опубл. 15.08.08, Бюл. № 23.

3. Билым П. А. Закономерности разупрочнения конструкционных стеклопластиков в условиях нарастания температуры в режиме стандартного пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2009. – № 25. – С. 24 – 29.

4. Билым П.А. Характер изменения динамического модуля сдвига стеклопластика при нагреве в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2008.- № 24. – С. 16-21.

5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами – М. : ИЛ, 1963. – 590 с.

6. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев – М.: Химия, 1983. – 248 с.

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

8. Димитренко Ю.И. Механика композиционных материалов при высоких температурах / Ю.И. Димитренко – М.: Машиностроение, 1997. – 367 с.

9. Берлин А.А. Карбонизация феноло-формальдегидных смол резольного типа / А.А. Берлин, А.С. Фиалков, Г.И. Цвелиховский и др. // Пластмассы, 1970. - № 3. – С. 44 – 48.

П.А. Білим, О.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко, Ю.І. Калябін

Вплив хімічної ізомерії гліцидилових ефірів дінафтолів на збереження міцності композитів в умовах розвитку стандартної пожежі.

За даними вогневих випробувань склопластиків на основі ряду гліцидилових ефірів дінафтолов встановлено, що втрата їх поточної міцності визначається параметрами хімічної сітки і проявляється завдяки реалізації в області високоеластичного стану оптимальної щільності упаковки макромолекул.

Ключові слова: склопластик, вогневі випробування, поточна міцність, щільність упаковки макромолекул.

P.A. Bilym, O.P. Mikhayluk, K.A. Afanasenko, U.I. Kalyabin

Influence of chemical isomerism hitsydylovyh esters dinaftoliv to preserve the strength of composites in the development of a standard fire.

According to Fire Testing of fiberglasses based on a number glicidil dynaftolov esters showed that the loss of their current strength is determined by chemical parameters and the grid is shown through the implementation of elastic optimal packing density of macromolecules.

Keywords: fiberglass, fire test, the current strength, packing density of macromolecules.