

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

СНИЖЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ, СКЛОННЫХ К КАРБОНИЗАЦИИ

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

Исследован процесс карбонизации полимеров на примере эпокси-фенольных связующих. Показано наличие взаимосвязи между интенсивностью пиролитических превращений и показателями пожарной опасности полимеров. Установлено, что условиям интенсивного прохождения пиролитических реакций способствует присутствие в матричной системе сопряженных ароматических (нафталиновых) радикалов. Соотношение С/Н в прококсованом слое подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: карбонизация, скорость деструкции, потеря массы, кислородный индекс, температура воспламенения.

Постановка проблемы. В настоящий момент применение полимерных материалов в промышленности 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 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. Преимущество этих смол выражены в достаточной технологичности при их получении, высоких показателях адгезии, термо- и теплостойкости, 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 пониженными показателями пожарной опасности 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 работе [4] указана связь кислородного индекса (одного из показателей пожарной опасности полимеров) с количеством выхода коксового остатка при термодеструкции полимера.

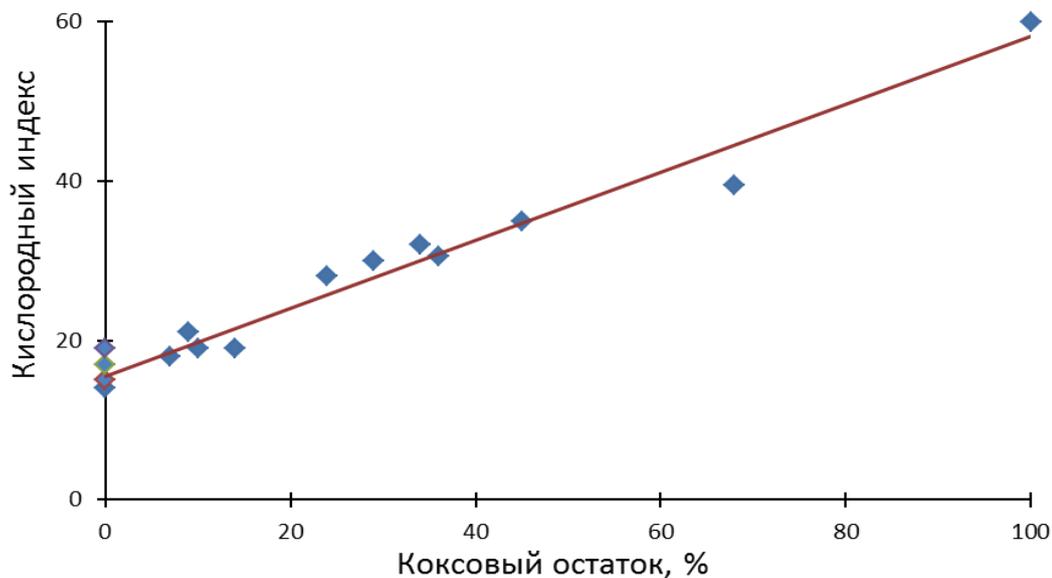


Рис. 1. Зависимость кислородного индекса полимеров от выхода коксового остатка при пиролизе: 1 – полиформальдегид; 2 – полиэтилен, полипропилен; 3 – полистирол, полиизопрен; 4 – полиамид; 5 – целлюлоза; 6 – поливиниловый спирт; 7 – полиэтилентерефталат; 8 – полиакрилонитрил; 9 – полифениленоксид огнезащищенный; 10 – поликарбонат; 11 – номекс огнезащищенный; 12 – полисульфон; 13 – кинол (фенолформальдегидный полимер); 14 – полиимид; 15 – углерод

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 [5] 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. В связи с этим представляло интерес рассмотреть процесс карбонизации сшитых полиэпоксидов, образующихся на стадии его термической и термоокислительной деструкции.

В качестве объектов исследования на основании степени их горючести и процента выхода коксового остатка при линейном нагреве [6] 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. Количественные показатели элементного анализа в представленных связующих показан в таблице 1. Как видно из представленных данных, соотношение содержания водорода и углерода в пластиках достаточно высоко.

Табл. 1. Некоторые физико-химические показатели эпоксицированных динафтолов

Олигомер	Предполагаемая брутто-формула	Элементный анализ		
		С	Н	О*
4, 4'-диглицидиловый эфир-1, 1'-динафтола (I)	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{76,97}{78,39}$	$\frac{4,94}{5,53}$	$\frac{18,09}{16,08}$
2, 2'-диглицидиловый эфир-1, 1'-динафтола (II)	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{75,87}{78,39}$	$\frac{4,82}{5,53}$	$\frac{19,31}{16,08}$
4, 4'-диглицидиловый эфир-1, 1'-динафтол-метила (III)	$C_{27}H_{24}O_4$	$\frac{77,04}{78,64}$	$\frac{4,98}{5,83}$	$\frac{17,98}{15,53}$

Примечание: * – найдено по разности.

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 (рис. 2).

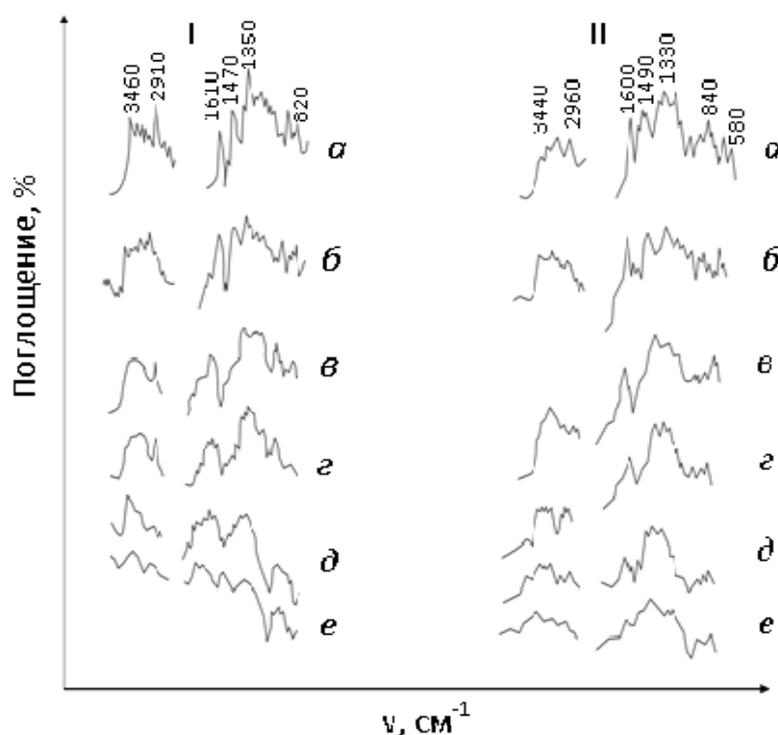


Рис. 2. ИК-спектры полимерных связующих в процессе карбонизации (связующее на основе диглицидилового эфира динафтола – I; на основе бром содержащего связующего – II): а – 20°C (исходные), б – 200°C, в – 300°C, г – 400°C, д – 500°C, е – 600°C

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 [7]. 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 характеристических температур стандартными методами испытаний (таблица 2).

Температуры воспламенения и возгорания полимеров (как блочных так и пленочных образцов) показывают существенное преимущество (отличие температуры воспламенения на 7,7 %) нафталенсодержащих связующих по сравнению с известными промышленными аналогами, применяемых для использования в стеклопалстиковых системах с пониженной горючестью.

Табл. 2. Температуры воспламенения и возгорания исследуемых полимерных композитов

Основа полимерного связующего для стеклопластика	Температура воспламенения, °С *	Температура возгорания монослоя, °С **	Температура возгорания стеклопластика, °С ***
Эпоксидированный динафтол	515	570-580	820-870
Смесевая система: эпоксидиановый олигомер ЭД-20 + бросодержащий олигомер	475	520-550	790-840

Примечание:

- * – испытания по ГОСТ 12.1.044-89*.
- ** – на установке по определению КИ.
- *** – испытания в огневой печи по режиму развития стандартного пожара.

Возможное объяснение повышения температуры воспламенения предлагаемого связующего объясняется сочетанием в себе эндотермические и экзотермические гомогенных процессов в конденсированной фазе (полимерное связующее) и химических превращений в газовой фазе. Причем, решающим моментом для достижения воспламенения является установление критической скорости газофазной реакции в слое газа, прилежащем к поверхности твердого образца. То есть наличие достаточного слоя прококсованного остатка попросту блокирует диффузию летучих продуктов деструкции полимера к зоне реакции, тем самым повышая температуру воспламенения материала.

Для осуществления газофазного воспламенения важное значение имеет скорость образования горючих продуктов и их диффузии в объем окружающей среды. Полимерный материал воспламеняется при критической скорости выделения горючих газов пиролиза. Развитие самоускоряющейся реакции воспламенения сопровождается изменением знака градиента температуры в газовой фазе вблизи поверхности. Момент воспламенения отвечает условию равенства тепловыделения за счет газофазной реакции местным тепловым потерям.

Выводы. На примере четырех типов эпоксидных связующих показано влияние интенсивности коксообразования на характеристические температуры воспламенения полимерных композиционных материалов. В процессе нагрева сшитых полимеров в присутствии конденсированных фрагментов формируется качественно новая структура, которая препятствует разогреву нижестоящих слоев, не подвергшихся деструкции и препятствует диффузии летучих продуктов в зону возникновения горения.

Нам представляется, что образование плотных, прококсованных продуктов деструкции в окислительной среде для 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола позволяет снизить ряд показателей пожарной опасности стеклопластиков на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басс С.И. Стабилизация отвержденных резольных смол соединениями с системой сопряжения / С.И. Басс, А.А. Берлин, В.В. Яркина, Л.М. Свинач // 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. 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.
6. 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.
7. Афанасенко К.А. К вопросу о карбонизации и потере массы

сетчатых полиэпоксидов при линейном нагреве / К.А. Афанасенко, П.А. Билим, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: НУГЗУ, 2013. – Вып. 33. – С. 13-17.

nuczu.edu.ua

К.А. Афанасенко, П.А. Билим, О.П. Михайлюк

Зниження показників пожежної небезпеки полімерних композиційних матеріалів шляхом застосування зв'язуючих, що схильні до карбонізації

Досліджений процес карбонізації полімерів на прикладі епоксифенольних зв'язуючих. Показана наявність взаємозв'язку між інтенсивністю піролітичних перетворень та показниками пожежної небезпеки полімерів. Встановлено, що умовам інтенсивного проходження піролітичних реакцій сприяє наявність в матричній системі сполучених ароматичних (нафталінових) радикалів. Співвідношення C/H в прококсованому шарі підтверджено даними ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова: карбонізація, швидкість деструкції, кисневий індекс, температура спалахування.

K. Afanasyenko, A. Mikhailuk, P. Bilim

Decline of polymeric composition materials fire hazard indexes by application of connective, inclined by carbonating

The process of carbonating of polymers is investigational on the example of epoxyphenol connective. The presence of intercommunication is rotined between intensity of pyrolytical transformations and polymer's fire hazard indexes. It is set that being in the matrix system of attended aromatic (naphthalene) radical is instrumental in the terms of the intensive passing of piroliticheskikh reactions. Correlation of C/H in a carbonated layer is confirmed given to IR-spectroscopy.

Keywords: burning speed, thermal destruction speed, mass speed of burning down, oxygen index, combustion temperature.