

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСТАТКОВ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

(представлено д-ром техн. наук Киреевым А.А.)

Исследован процесс горения полимеров на примере эпоксифенольных связующих. Установлено, что условиям интенсивного прохождения пиролизических реакций способствует присутствие в матричной системе сопряженных ароматических (нафталиновых) радикалов. Установлены массовые и линейные скорости горения.

Ключевые слова: соотношение С/Н, коксовый остаток, горючесть, массовая скорость выгорания, линейная скорость горения.

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 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. Преимущества 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.

Изучению этих вопросов с применением современных методов исследования посвящено значительное количество работ [1, 2]. Так, в работе [3] указана связь интенсивности карбонизации ряда эпоксидных связующих на характеристические температуры воспламенения стеклопластиков. Однако, ряд вопросов остается до сих пор не ясен. А именно, характер влияния интенсивности и степени карбонизации полиэпоксидов на скорости горения стеклопластиков на их основе.

Анализ последних исследований и публикаций. Эпоксидные полимеры относятся к группе материалов, которые при горении проявляют склонность к интрамолекулярному отщеплению соответствующих ато-

мов или групп. 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, что с уменьшением данного соотношения при диффузионном горении карбонизированный слой выгорает с более высокой скоростью. При этом характеристики полиэпоксидов (температура воспламенения) растут.

Постановка задачи и ее решение. Задачей данной работы является исследование параметров горения полиэпоксидов для оценки эффективности использования нафталенсодержащих связующих в стеклопластиках со сниженными показателями пожарной опасности.

С точки зрения оценки пожароопасности материала, содержащего нафталеновые фрагменты, необходимо было проведение сравнительных испытаний на исследование скорости и степени выгорания с близким ему по значению кислородного индекса стеклопластиком. Для этого был выбран аналог – стеклопластик на основе известной смесевой системы эпоксидных олигомеров: эпоксидианового и бромсодержащего. Образцы поджигались и горели при предельном содержании кислорода в кислородно-азотной смеси 27 об.%. При этом скорость распространения пламени на пределе затухания ($v_{кр}$) имеет конечное значение, отличное от нуля и определяется теплофизическими свойствами системы. С помощью этой величины, а также степени выгорания (ϵ) можно вычислить критическую массовую скорость горения [4]

$$\dot{m}_{кр} = v_{кр} \cdot \epsilon \cdot \rho, \quad (1)$$

где ρ – плотность полимера (связующего).

Степень выгорания принимали равной суммарной потере массы при 800°C в токе заданной кислородно-азотной смеси. Из рис. 1 видно, что критическая массовая скорость горения для связующего на основе эпоксидированного динафтола приблизительно в 1,3 раза ниже по сравнению с бромсодержащим.

С увеличением объемной доли кислорода массовые (эффективные) скорости выгорания резко повышаются. Причем для пластика на основе бромсодержащего связующего этот процесс проходит более интенсивно.

Обработка данных с достаточной вероятностью позволяет получить линейную зависимость массовых скоростей выгорания исследуемых матричных систем (табл. 1).

Табл. 1. Параметры функциональных зависимостей

№ зависимости	Уравнение модели	Средняя ошибка аппроксимации \bar{A} , %
1	$y = 23,25 \cdot x - 10,32$	0,1
2	$y = 14,15 \cdot x - 4,45$	2,2

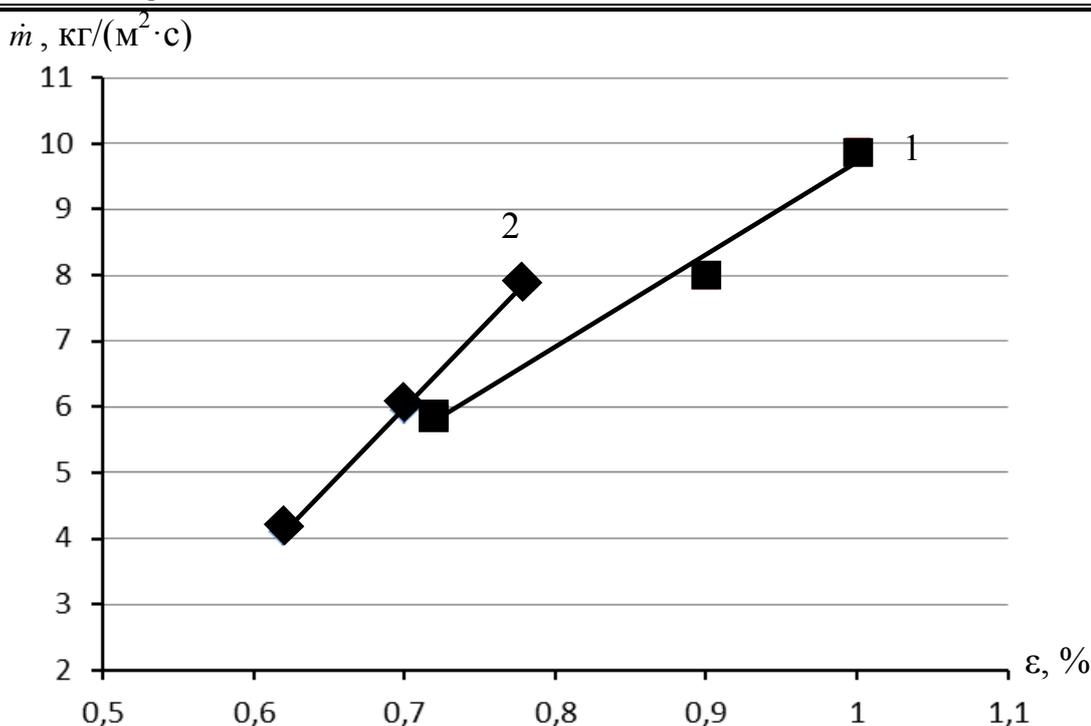


Рис. 1. Зависимость «эффективной» массовой скорости горения от степени выгорания (коксового остатка) для стеклопластиков на основе бромсодержащей эпоксидной системы (1) и эпоксицированного динафтола (2)

Установлено, что скорость распространения пламени при горении испытуемых образцов также увеличивается с ростом концентрации кислорода в окружающей среде, причем в этом случае зависимости описываются уравнением: $v_{p.п.} = k [O_2]^n$, где k и n – константы. Вместе с этим, по абсолютной величине значения ($v_{p.п.}$) при концентрациях кислорода выше 27% имеют близкие значения, что в конечном итоге отражает сохранение параметров k и n для данных полимеров. Последние, по данным [5], отражают влияние свойств материала на скорость распространения пламени. Так, показатель степени (n) связывают с теплотой сгорания, а коэффициент пропорциональности (k) – со скоростью прогрева материала в предпламенной зоне. Эта скорость определяется соотношением тепла, поступающего на единицу поверхности и рассеиваемого во внутрь полимера. Так как тепловые характеристики исходных полиэпоксидов практически совпадают, то и доли тепла, что тратятся на прогрев «нетронутого» слоя стеклопластика при распространении по нему волны горения, должны быть также равны.

Такое заключение допустимо только для материалов (в частности, армированных) с относительно высокой теплопроводностью при рассмотрении их в качестве термически тонких материалов. Что касается массовых скоростей выгорания, то их величины для представленных стеклопластиков допустимо сопоставлять с количеством коксового остатка, образованного при самостоятельном горении материалов. Однако следует отметить, что такое сравнение не является вполне корректным, поскольку нахождение истинной массовой скорости выгорания полимера возможно только при условии его горения в диффузионно-

кинетическом режиме. Последний реализуется в районе носика пламени, где массовая скорость выгорания пропорциональна массовой скорости горения, перемешанной газовой смеси продуктов разложения полимера с окислителем при стехиометрическом соотношении.

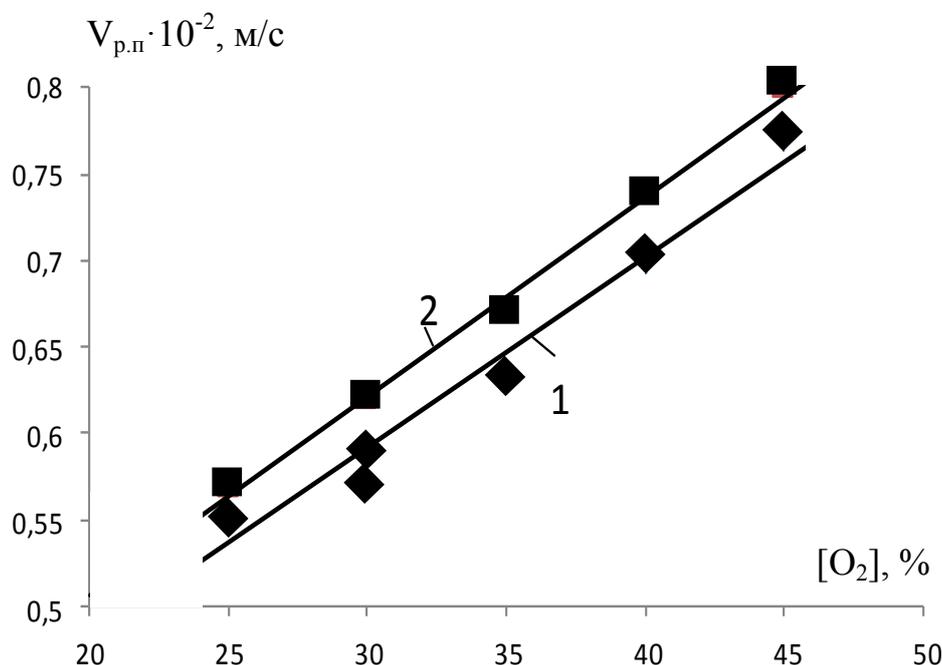


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации кислорода для стеклопластиков на основе бромсодержащей эпоксидной системы (2) и эпоксицированного динафтола (1)

Таким образом, в условиях самостоятельного горения полимерных композиционных материалов решающую роль играют термохимические превращения за счет прогрева материала в предпламенной зоне. Отличительной особенностью исследуемых материалов является их различная склонность к пиролизическим превращениям, что влияет на характер горения. Установлено, что в условиях горения при соответствующих предельных концентрациях кислорода, главным образом может быть снижена массовая скорость выгорания композита. Упрощенным объяснением этому является повышенный выход коксового остатка, что свойственно связующему на основе эпоксицированного динафтола. Вместе с этим величины скорости распространения пламени для исследуемых композитов, на пределе их концентраций кислорода в окружающей среде, практически совпадают.

Что касается распространения пламени по поверхности композитов в условиях развития пожара, то исходя из общепринятых моделей (РП) Де Риса, а также Ластрина [6] можно заключить, что с повышением температуры возгорания материала скорость распространения пламени по его поверхности должна уменьшаться. Это относится как к термически тонким — монослойным образцам, так и к термически толстым — образцам стандартного размера, при условии, что пламя распространяется по горизонтальной поверхности материала или по вертикальной: сверху — вниз.

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.

На примере бромсодержащего и нафталенсодержащего связующего показано влияние интенсивности и скорости коксообразования на массовую скорость выгорания и линейную скорость распространения пламени в стеклопластиках на основе указанных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. – 446 с.
2. 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.
3. Афанасенко К.А. Связующие для стеклопластиков с пониженными показателями пожарной опасности // Интернет-журнал "Технологии техносферной безопасности" (<http://ipb.mos.ru/ttb>), 2014, № 6 (58).
4. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Борис Вениаминович Канторович – М.: АН СССР, 1958. – 402 с.
5. Халтуринский Н.А. Особенности горения полимерных композиционных материалов / Н.А. Халтуринский, В.М. Лалаян, А.А. Берлин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989, т. 34, № 5. – С. 560-566.
6. Lastrina F.N., Magee R.S., McAlevy R.F. III. – In: 13th Symposium (Intern.) on Combustion. – Pittsburg: Combust. Inst., 1971. – P. 935-946.

К.А. Афанасенко, О.П. Михайлюк, В.О. Липовий

Дослідження впливу залишків піролітичних перетворень поліепоксидних зв'язуючих на швидкість розповсюдження полум'я

Досліджено процес горіння полімерів на прикладі епоксифенольних зв'язуючих. Встановлено, що умовам інтенсивного проходження піролітичних реакцій сприяє присутність в матричній системі сполучених ароматичних (нафталинових) радикалів. Встановлені масові та лінійні швидкості горіння.

Ключові слова: співвідношення С/Н, коксовий залишок, масова швидкість вигорання, лінійна швидкість горіння.

K.A. Afanasyenko, A.P. Mikhailuk, V.A. Lipovoy

Research of polyepoxy binder pyrolytic transformation remains influence on flame spread

It is investigated polymers burning 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, the coke rest, mass burning, linear flame spread.