

П.А. БИЛЫМ, канд. хим. наук, УГЗУ, г. Харьков

ГОРЮЧЕСТЬ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, СОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДИРОВАННЫЙ ДИНАФТОЛ

Визначені основні технологічні та експлуатаційні характеристики зв'язуючого для високомодульних склопластиків. В якості модифікуючого додатку розглянутий епоксидований діоксидінафтол, який забезпечує підвищену динамічну пружність, помірну теплостійкість та знижену горючість анізотропного склопластику. Знайдена кореляція між втратою маси при самостійному горінні та релаксаційними характеристиками композиту.

Basic technological and operational characteristic of binding for high-module fibreglasses are determine. Epoxy dioxydinaphthol was determined in act of modifying additive determine. It provides high dynamical elasticity, good temperature constancy and low combustibility of anisotropic fiberglass. Correlation between weight loss in alone burning and relaxation characteristic of composite is found.

Горючість епоксидних полимеров, как и других высокомолекулярных соединений, в основном зависит от их химического строения. В частности, на эту характеристику существенным образом может влиять доля ароматических звеньев в сетке полиэпоксида. Ранее было установлено, что при дополнительном введении в исходное связующее реакционноспособных нафталенсодержащих олигомеров наблюдались определенные изменения защитных характеристик у отвержденных полиэпоксидов [1].

Целью работы являлось изучение модифицирующего действия диглицидилового эфира динафтола на горючість и релаксационные характеристики епоксифенольной системы и стеклопластика на ее основе.

Предварительное эпоксидирование динафтола осуществляли прямым взаимодействием последнего с двухкратным мольным количеством эпихлоргидрина. Полученный расплав переосаждали из тетрагидрофурана в дистиллированную воду, экстрагировали в кипящей воде на протяжении 24 часов и сушили при 20 °С до постоянного веса. Целевой продукт представляет собой аморфный порошок с температурой размягчения 50 – 60 °С, который растворяется в ацетоне, спиртах и легко совмещается с эпоксидиановым олигомером.

В качестве основы полимерного связующего использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (э.ч. = 21,8) в которую дополнительно вводили эпоксидированный динафтол. Систему отверждали новолачной фенолоформальдегидной смолой марки СФ-010 в присутствии ускорителя отверждения – N,N-диметилбензиламина. Предварительно компоненты связующего растворяли в спирто-ацетоновой смеси и наносили на предварительно подготовленную (отожженную) стеклоткань марки Т-10. После просушивания образцы слойпрега кроили, набирали в пакет (препрег), помещали в вакуумный мешок и формовали автоклавно-вакуумным способом по следующему технологическому режиму: разрежение в вакуумном чехле – 0,08 МПа, избыточное давление в автоклаве – 0,3 МПа, режим отверждения – 80 °С – 1 час, 100 °С – 1 час, 140 °С – 4 часа. Блочные образцы получали путем заливки в открытую форму, выдерживали в течение суток (до частичного испарения спиртово-ацетоновой смеси) после чего отверждали по режиму, который отвечал условиям формования в автоклаве. При этом степень отверждения полиэпоксида составляла более 95 % (по данным ИК-спектроскопии зольного остатка).

Горючесть литых образцов и композита оценивали методом огневых испытаний в керамической реакционной камере согласно ГОСТ 12.1.044-89 п.4.3.4.1. Потерю массы образцов, которые исследовались, фиксировали после влияния открытого пламени на протяжении 5 минут от газовой горелки и прохождения самостоятельного горения (или тления) до полного остывания образца до комнатной температуры. Динамические механические испытания проводили на обратном крутильном маятнике в режиме вынужденных резонансных колебаний в диапазоне частот 20 – 200 Гц.

Плотность сшивки сетчатого полиэпоксида условно оценивали по величине равновесного значения динамического модуля сдвига в высокоэластическом состоянии. Время релаксации τ_α определяли по значению резонансной частоты, которая отвечает максимуму механических потерь в области α -перехода. Температуру стеклования (T_c) полимеров определяли по экспериментальным данным изменения теплоемкости на калориметре ДСМ-2М при скорости нагрева образца 8 град/мин. Температурный интервал термоокислительной деструкции определяли по кривым ДТА (скорость нагрева – 1,5 град/мин.) и ТГ (скорость нагрева – 10 град/мин.), соответственно. Измерения проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей.

По данным термический анализ установлен, что интервал активации отверждения исходного эпоксида фенольной смолой отвечает области 85 – 95 °С. В случае же использования модификатора (эпоксицированного динафтола) область эффективного отверждения смещается в сторону повышенных температур в среднем на 15 °С.

Согласно данным динамической ТГА в воздушной среде 10 %-ная потеря в весе для всех отвержденных полиэпоксидов наблюдается при достижении 250 °С, что свидетельствует о подобном характере термоокислительной деструкции на ее начальной стадии.

В работе [2] было установлено, что повышению интенсивности горения полиэпоксидов благоприятствует степень их неполного отверждения. Это в свою очередь дает основание предполагать, что на протяжении процесса диффузного горения полиэпоксидов может оказывать влияние структура сетки, степень межмолекулярного взаимодействия в объеме связующего и молекулярная подвижность сегментальных фрагментов сшитого реактопласта. Перечисленные характеристики проявляются в макроскопическом масштабе, прежде всего, в релаксационных свойствах полимера.

На первом этапе определяли влияние эпоксицированного динафтола на вязкоупругие свойства связующего. Установлено, что для литых образцов при введении эпоксицированного динафтола наблюдается повышение температуры стеклования, плотности сшивки и определенный спад динамического модуля упругости в области стеклообразного состояния (рис. 1) Тенденция, которая наблюдается, имеет удовлетворительное согласие с представлением о степени физического взаимодействия со-

седних элементов цепей сетчатой структуры в стеклообразном состоянии. Традиционно считают [3], что уменьшение расстояния между химическими узлами в эпоксидном полимере с повышенной плотностью сшивки приводит к снижению числа физических контактов. В нашем случае наличие объемных нафталиновых фрагментов в модификаторе снижает эффект физического структурирования в объеме полимерного связующего. Однако, не смотря на очевидное снижение энергии когезионного взаимодействия между структурными элементами эпоксифенольного полимера и, соответственно, понижение его динамической упругости, наблюдалось также резкое снижение горючести материала.

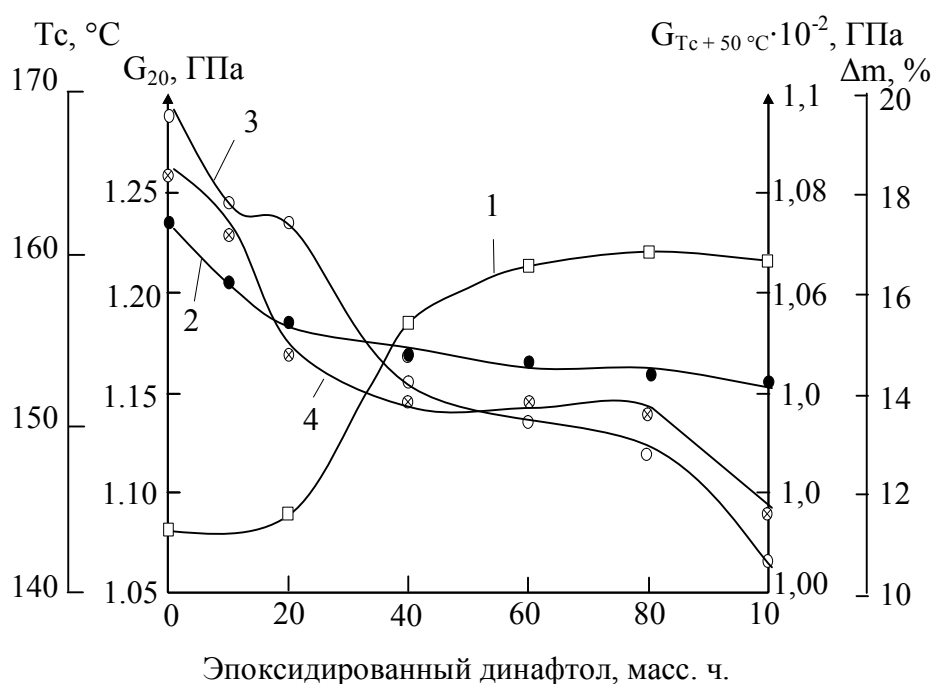


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования (T_c) – 1, динамического модуля сдвига при 20°C (G_{20}) – 2, динамического модуля сдвига в высокоэластическом состоянии ($G_{T_c+50^\circ\text{C}}$) – 3 и потери массы в условиях самостоятельного горения (Δm) – 4 от количества вводимого эпоксицированного динафтола в эпоксицидную систему

Итак, уменьшение вклада в пространственное структурирование за счет повышения количества узлов разветвлений является недостаточным условием для реализации энергии когезии макроцепей, которые оказывают содействие повышению горючести. Увеличение содержания нафталинового агента сшивки более 20 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксицианового олигомера сопровождается более заметным фактическим

снижением плотности сшивки и „стеклообразного” модуля. С другой стороны, наблюдается повышение температуры стеклования, а также более резким снижением горючести. Последнее обстоятельство, целиком определяется увеличением ароматических фрагментов, встроенных в сетку полиэпоксида [4]. Не исключено, что в данном случае при отверждении имеют место реакции циклизации, которые обуславливают образование «неэффективных» фрагментов сетчатой структуры. Поэтому, связующее, с содержанием реагента нафталинового типа более указанного количества, не желательно использовать в качестве полимерной связки стеклопластика.

Следовательно, по уровню технологичности и показателю модуля упругости композиция с содержанием нафталинового агента до 20 масс. ч. ближе всего подходит к типу „оптимального связующего” [5]. Основное его преимущество заключается в том, что в этом случае в композите можно реализовывать повышенную степень наполнения и при этом более полно использовать прочность волокна. В результате на основе предложенного связующего были изготовлены монолитные образцы стеклопластика. При объемном содержании стеклоткани в композите близкой к 65 % образцы не содержали заметных дефектов.

При опытах на горючесть было установлено, что под действием открытого пламени из торца анизотропного образца в ряде случаев наблюдался эффект интенсивного выгорания связующего (эффект „фитиля”) [6]. Но, зависимости потери массы от содержания нафталинового реагента в композите и блочном образце носят антибатный характер. Это явление традиционно связывают с относительно высокой теплопроводностью волокна по отношению к связующему и различием в их температурных коэффициентов объемного расширения. Отслаивание связующего от стеклянной арматуры проходит на определенном расстоянии от фронта пламени, что и способствует дополнительному увеличению поверхности контакта с кислородом воздуха и более интенсивному выгоранию связующего. В таких условиях, вследствие разогрева полимера (связующего) в предпламенной зоне и в зоне распространения температурного градиента можно ожидать развитие крупномасштабных молекулярных движений.

Очевидно, что время прохождения релаксации на уровне сегмен-

тальной подвижности межузловых цепей будет оказывать содействие интенсивности снятия внутренних напряжений и тем самым, определять степень расслоения анизотропного материала. В результате расчетов времен релаксации и сопоставлением их с экспериментальными значениями потери массы при самостоятельном горении стеклопластиковых образцов была найдена корреляционная зависимость (рис. 2).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать определенные прогнозы относительно области использования связующего в зависимости от концентрации эпоксицианированного динафтола.

Так, для герметизирующих заливочных материалов, которые работают в условиях, где необходима повышенная теплостойкость, доля вводимого модификатора может быть сравнима с количеством эпоксицианианового олигомера.

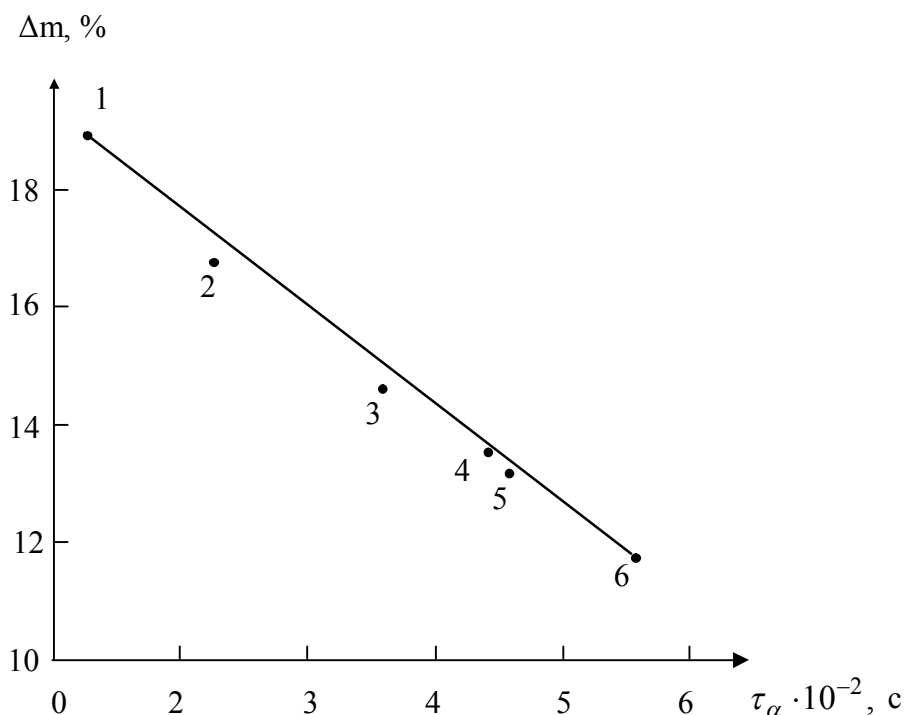


Рис. 2. Корреляционная зависимость между потерей массы при горении и временем релаксации в области стеклования для стеклопластиков при содержании эпоксицианированного динафтола в связующем на 100 масс. ч. ЭД-20, масс. ч. 10 – 1; 20 – 2; 40 – 3; 60 – 4; 80 – 5; 100 – 6.

Для стеклопластиков, которые подлежат большим механическим нагрузкам, эпоксидное связующее должно иметь уменьшенное содержание нафталенового реагента. В представленных вариантах реализуется оптимальный уровень снижения горючести материала.

Список литературы: **1.** У 200803048, МПК (2006) С08J 5/00. Стеклопластик: 200803048, МПК (2006) С08J 5/00 (Украина); *Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В.* УГЗУ. – Заявл. 11.03.2008; Опубл. 15.08.08. **2.** *Гибов К.М., Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А.* О роли конвективной тепловой энергии и кислорода в пламени при горении полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Т. (А) 20, № 12. – С. 2688 – 2693. **3.** *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 296 с. **4.** *Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А.* Основные закономерности зажигания гетерогенных систем при радиационно-конвективном теплообмене // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007. – Вып. 22. – С. 48 – 55. **5.** *Рогинский С.Л., Канович М.З., Кастунов М.А.* Высокопрочные стеклопластики. М.: Химия, 1979. – 142 с. **6.** *Кодолов В.И.* Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 163.

Поступила в редколлегию 10.11.08.