

УДК 614. 84

*А.Н. Григоренко, кандидат техн.наук, доцент, доцент кафедры*  
Национальный университет гражданской защиты Украины, г.Харьков

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЫМОПОДАВЛЯЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ

Для управления процессами замедления горения и дымообразования необходимо понимание общих закономерностей физико-химического процесса преобразования исходного и модифицированного полимерного материала в конечные продукты сгорания. Однако кинетика и механизм процесса разложения и газификации, в частности эпоксиполимеров в присутствии дымоподавляющих добавок в условиях повышенных температур в большинстве случаев не установлены [1]. Известно, что образование горючих газов обусловлено протеканием одновременно термического и термоокислительного разложения полимерного материала при горении [2]. Поэтому исследования направленные на изучение влияния дымоподавляющих добавок на процессы преобразования в конденсированной фазе эпоксиполимеров в условиях термического и термоокислительного влияния являются актуальными.

В качестве объектов исследования использовали композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденные отвердителем марки УП-0633М. Для снижения горючести использовались минеральные дисперсные наполнители, содержащие азот и фосфор. В результате получили эпоксидную композицию ЭКПГ. В качестве дымоподавляющих добавок использовали (10 масс.ч.) оксид меди (II), оксид цинка (II), оксид ванадия (V) и бентонит (материал на основе глины с процентным содержанием по массе:  $\text{SiO}_2$ –72,5;  $\text{TiO}_2$ –0,27;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –14,45;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –1,23;  $\text{CuO}$ –1,5;  $\text{MgO}$ –2,8;  $\text{K}_2\text{O}$ –0,29;  $\text{Na}_2\text{O}$ –1,55).

Термоокислительную деструкцию изучали с помощью дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) методов анализа в атмосфере воздуха и в инертной среде в интервале температур 20 - 600°C при скорости нагрева 10 град/мин.

Во время исследования определяли такие характерные температурные точки, как температура начала разложения ( $T_{\text{НР}}$ ), температурное положение амплитуды максимумов на кривой ДТА, скорость разложения ( $\Delta m / \Delta \tau$ ), а также величину коксового остатка ( $M_{\text{КО}}$ ). Экспериментальные ТГ кривые использовали для расчетов значения эффективной энергии активации ( $E_{\text{ЕФ}}$ ) с уточнением функции глубины разложения и порядка реакции (n) [3].

Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процесса термической и термоокислительной деструкции представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 - Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процесса термической деструкции ЭКПГ с добавками

Композиция	$T_{НР}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}^1, ^\circ\text{C}$	$\Delta m/\Delta t, \text{мг}\cdot\text{мин}^{-1}$	$n_1$	$E_{\text{эф}}^1, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$M_{\text{КО}}, \%$
ЭКПГ	135	290	6,1	1	40,67	27,1
ЭКПГ+CuO	140	322	11,7	1	64,06	16,6
ЭКПГ+ZnO	155	352	16,02	1	88,19	6,3
ЭКПГ+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120	326	9,83	1	45,39	6,9
ЭКПГ+бентонит	85	330	11,6	1	78,93	8,3

Таблица 2 - Характерные параметры термогравиметрической кривой ЭКПГ с добавками (деструкция в атмосфере азота)

Параметры ТГ кривой	ЭКПГ + добавка (10 масс.ч.)				
	ЭКПГ	ЭКПГ +CuO	ЭКПГ +ZnO	ЭКПГ +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ЭКПГ +бентонит
Температура разложения:					
$\tau_0$	135	140	155	120	85
$\tau_{10}$	185	200	215	198	132
$\tau_{50}$	315	325	350	312	310
Потеря массы при определенной температуре:					
$B_{573}$	54,2	71,5	63,6	56,6	63,2
$B_{673}$	41,5	23,1	17,5	21	16,2
$B_{773}$	35,7	18,4	8,4	14,5	10,8
$B_{873}$	27,1	16,6	6,3	6,9	8,3

В результате термодеструкции образца исходного полимера выход коксового остатка составляет 27,1 %. На начальной стадии процесса термодеструкции для всех образцов наблюдаются эндотермические тепловые эффекты, связанные с испарением воды. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению аммофоса при температуре 150–190°C.

Введение в полимер бентонита и оксида меди (II) приводит повышению  $T_{\max}^1$  на 18°C, а при введении оксида цинка (II) и оксида ванадия (V) – на 28°C. Из этого можно сделать предположение, что эндотермические процессы разложения аммофоса компенсируются экзотермическими реакциями взаимодействия продуктов разложения аммофоса с добавками: учитывая химическую природу добавок, можно сделать предположение об образовании солеобразных соединений гидрофосфатов и ортофосфатов цинка и меди и о донорно-акцепторном взаимодействии сильнокислотных Льюистских центров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности бентонита и оксида ванадия (V) с аминами.

Дальнейшее повышение температуры приводит к протеканию процесса деструкции исходного полимера, где в интервале 230 – 330°C теряется до 40 % массы. Эта стадия проходит с максимальной скоростью 6,1 мг/мин в пределах 290°C (табл. 1). Процесс характеризуется невысокой эффективной энергией активации, которая равняется 40,7 кДж/моль.

Низкое значение энергии активации процесса термодеструкции обусловлено каталитическим влиянием ортофосфорной кислоты, которая образуется в результате разложения аммофоса. Как отмечено в ряде работ [4, 5] в присутствии ортофосфорной кислоты и продуктов ее преобразования, облегчаются пиролитические реакции дегидрирования и дегидратации, которые могут привести к вторичным реакциям структурирования.

С табл. 1 видно, что при введении всех добавок уменьшается выход коксового остатка при термодеструкции и эта величина зависит от характера и величины тепловых эффектов. С повышением экзотермического теплового эффекта, возрастает выход коксового остатка, за исключением образца наполненного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который имеет высокую окислительную способность и при высоких температурах может принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях [1] с нелетучими продуктами деструкции, приводящих к снижению коксового остатка.

Исследование влияния добавок на процессы термоокислительной деструкции эпоксиполимера в присутствии кислорода воздуха представлено в табл. 3 и 4.

Таблица 3 - Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процессов термоокислительной деструкции ЭКПГ с добавками

Композиция	T <sub>нр</sub> , °C	T <sup>1</sup> <sub>max</sub> , °C	Δm/Δt, мг·мин <sup>-1</sup>	n <sub>1</sub>	E <sup>1</sup> <sub>эф</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>	T <sup>2</sup> <sub>max</sub> , °C	Δm/Δt, мг·мин <sup>-1</sup>	n <sub>2</sub>	E <sup>2</sup> <sub>эф</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>	M <sub>кО</sub> , %
ЭКПГ	190	285	13,4	2,2	62,6	430	5,6	1	41,7	29,8
ЭКПГ+CuO	195	285	8,89	2,9	52,3	455	6,7	1	78	35,2
ЭКПГ +ZnO	190	305	7	2,2	45,9	530	3,5	1	102,1	36,4
ЭКПГ +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	190	290	8,3	3	61,8	505	4,1	1	67,95	44,8
ЭКПГ+ бентонит	180	255	7,78	4,4	52,5	480	3,2	1	29,5	35,2

Таблица 4 - Характерные параметры термогравиметрической кривой композиции ЭКПГ с добавками при термоокислительной деструкции

Параметры ТГ кривой	ЭКПГ + добавка (10 масс.ч.)				
	ЭКПГ	ЭКПГ +CuO	ЭКПГ +ZnO	ЭКПГ +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ЭКПГ +бентонит
Температура разложения:					
$\tau_0$	190	195	190	190	180
$\tau_{10}$	240	250	250	245	235
$\tau_{50}$	455	480	530	550	435
Потеря массы при определенной температуре:					
$V_{573}$	65,6	73,7	74,1	77,2	70
$V_{673}$	52,9	53,6	56,3	63,8	52,8
$V_{773}$	39,6	44,1	45,8	55,2	43,8
$V_{873}$	29,8	35,2	36,4	44,8	35,2

Влияние металлсодержащих добавок на термоокислительную деструкцию также зависит от их кислотно-основных свойств, но это влияние менее заметно, чем при термической деструкции. В ряду ZnO, бентонит, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> уменьшается основность оксидов и увеличивается электронно-акцепторная и протодонорная способность оксидов. Оксиды, которые находятся в начале ряда, имеют основные свойства и способны нейтрализовать каталитическое влияние ортофосфорной кислоты на процессы термоокислительной деструкции. С увеличением основности оксидов замедляется скорость разложения полимера и в такой же последовательности снижается энергия активации процесса (табл. 3) термоокислительной деструкции.

Введение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> практически не меняет скорости потери массы и энергии активации основного процесса (табл. 3.) термоокислительной деструкции исходного полимера. Это обстоятельство может служить основанием для предположения о незначительном расхождении в уровне горючести исходного полимера и наполненного V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, хотя на этой стадии в последнего заметно ниже скорость разложения и выход летучих продуктов (на 12%).

Высокотемпературная стадия проходит в более широком температурном интервале (360 – 600°C). Здесь протекают преимущественно окислительные процессы связанные с выгоранием нелетучих продуктов в кислороде воздуха, в отличие от термодеструкции, где максимальные тепловые эффекты начинались при температуре 450-500°C и были связаны с окислительно-восстановительными реакциями при участии оксидов металлов, в атмосфере воздуха они начинаются на 100° раньше.

Высокотемпературный процесс окисления в значительной мере определяет огнезащитные свойства исследованных материалов. Как правило, чем меньшая величина теплового эффекта и больше величина коксового остатка, тем более эффективен материал. Наименьший тепловой эффект

наблюдается у исходного полимера – максимальная скорость потери массы происходит при 430°C (табл. 3). При введении дымоподавляющих добавок наблюдается увеличение экзотермических эффектов, при этом пики максимальной скорости потери массы сдвигают в область более высоких температур. Наблюдается такая закономерность – чем больше основность оксида, тем больше сдвиг  $T_{\max}^2$  в высокотемпературную область, тем меньше скорость потери массы и тем больше энергия активации процесса (за исключением бентонита).

С табл. 3 также видно, что несмотря на разное влияние на температурно-массовые характеристики процесса в присутствии основных оксидов наблюдается одинаковый выход коксового остатка, который составляет 35 – 36% при 600°C и эта величина увеличивается по сравнению с исходным образцом на столько, на сколько увеличилась процентная концентрация добавки в композиции.

При введении кислотного оксида  $V_2O_5$  уменьшается величина теплового эффекта процесса и значительно возрастает коксовый остаток почти до 45%.

Учитывая результаты исследований можно предположить, что стойкость к термическому и термоокислительному разложению эпоксиполимеров в присутствии оксидов металлов зависит от их кислотно-основных свойств и связана с их способностью к нейтрализации кислых продуктов разложения. С увеличением основности оксидов увеличивается стойкость к термической деструкции, повышается скорость разложения и уменьшается выход коксового остатка эпоксиполимера. Во время термоокислительной деструкции эпоксиполимера в присутствии оксидов металлов наблюдается обратная зависимость – с увеличением основности снижается энергия активации и скорость разложения.

Установлено, что при термической деструкции эпоксиполимера с дымоподавляющими добавками максимальный выход коксового остатка (17 %) наблюдается в присутствии низкоосновного оксида меди (II), а при термоокислительной деструкции – при введении кислотного оксида  $V_2O_5$  (45 %).

### **Список литературы**

1. Моделирование горения полимерных материалов / В.К.Булгаков, В.И. Кодолов, А.М. Липанов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. – М.: Знание, 1981. – 84 с.
3. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / Брык М.Т. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
4. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Мадорский С.; пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
5. Чайлдс А. Фосфоросодержащие полимеры / А. Чайлдс, Х. Котс // Химия и технология полимеров.– 1965. – №4 – с. 14.