

*П.А. Билым, канд. хим. наук, доцент, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, канд. хим. наук, доц., профессор, НУГЗУ,
К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,
В.В. Олейник, канд. тех. наук, доц., нач. каф. НУГЗУ*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТЕКЛОПЛАСТИКАХ ПРИ ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ ПОЖАРА

(представлено д-ром физ-мат. наук Созником А.П.)

По данным радиометрических исследований в исследуемых связующих стеклопластика при тепловом воздействии на них пожара в условиях его развития найдены общие закономерности образования и гибели стабильных органических радикалов, контролируемых скоростью пиролитических превращений.

Ключевые слова: стеклопластик, огневые испытания, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), пиролитические превращения.

Постановка проблемы. Известно, что условия пиролитических превращений и, в особенности, такие, как скорость нагрева образцов стеклопластика до температур, имеющих место при экстремальных ситуациях (например, при пожаре), могут существенным образом влиять на направленность, глубину термохимических реакций и на качественные характеристики образующегося «перерожденного» материала [1]. При этом в связующем стеклопластиков одновременно протекают процессы деструкции и реакции конденсации, приводящие к образованию пиролизированных полимеров в твердой матрице которых присутствуют, как правило, стабилизированные органические радикалы. Исследование закономерностей накопления этих центров при пиролизе полимеров позволяет оценить скорость и степень деструкции, что косвенным образом дает представление о степени коксования полимерного материала [2].

Анализ последних исследований и публикаций. В ряде публикаций отмечается, что при определенной температуре деструкции для коксующихся полимерных материалов концентрация регистрируемых парамагнитных центров достигает максимума [3-5]. С другой стороны известно, что механизм образования первичных фрагментов обуглероженного остатка предполагает непосредственное участие органических радикалов в реакциях дегидрирования полициклических структур с образованием полисопряженных ароматических соединений. При этом жесткость макромолекул полисопряженных сис-

тем и их способность к образованию прочных донорно-акцепторных ассоциатов обуславливает их повышенную термостойкость и термостабильность, а также отсутствие или ограниченное проявление высокоэластичности полимерного материала, что положительным образом влияет на повышение его предела огнестойкости на начальных стадиях развития пожара [6].

Постановка задачи и ее решение. В связи с особенностями поведения полимерных материалов при экстремальных тепловых воздействиях в работе поставлена задача по определению динамики образования парамагнитных центров при деструкции сетчатых полимеров в условиях нарастания температуры на начальной стадии развития пожара.

Объектами исследований служили призматические образцы стеклопластиков длиной не менее 100 мм при поперечном сечении 10x10 мм. После огневой обработки в режиме стандартного пожара при времени экспозиции 5, 10 и 15 минут образцы извлекались из огневой печи, охлаждались до комнатной температуры и помещались на хранение в эксикатор. Перед проведением радиоспектрометрических измерений с поверхности образцов удаляли закоксованный слой, разрезали в поперечном направлении и с образовавшейся поверхности снимали препарированный материал для исследований. Для этого первоначально на токарном станке при помощи резца удаляли часть внутреннего слоя с образцов стеклопластика, а затем тщательно его измельчали в агатовой ступке. Полученный порошок засыпали в открытые стеклянные ампулы, которые устанавливали в спектрометр для исследований. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре. Концентрацию парамагнитных центров определяли относительным методом с применением эталонных образцов. В качестве внешнего эталона использовали дифенилпикрилгидразил.

Независимо от вида применяемого связующего в стеклопластике на начальной стадии развития пожара при температуре до 580⁰С, что соответствует 5 минутной экспозиции, в спектре ЭПР регистрируются симметричные сигналы шириной 750-800 А/м (рис. 1. а, б, кривые 1, 1').

Увеличение времени экспозиции в огневой печи приводит к сужению сигналов и повышению их интенсивности, очевидно, за счет обменного спин-спинового взаимодействия, которое начинает существенно проявляться при повышении концентрации парамагнитных центров. Величина g-фактора таких сигналов незначительно зависит от строения видоизменяющихся макромолекул и условий деструкции и составляет 2,0021-2,0039.

Полученные данные позволяют предположить, что наблюдаемые сигналы ЭПР вызваны общими для всех исследуемых сетчатых

полимеров фрагментами – ароматическими ядрами. Большое время «жизни» парамагнитных центров подтверждает их связь со стабилизированными ароматическими углеродными радикалами. Так, при хранении в течении месяца образцов деструктурированных композитов при 20-25 °С концентрация в них парамагнитных центров изменялась на 3-5 %, а форма сигнала осталась прежней.

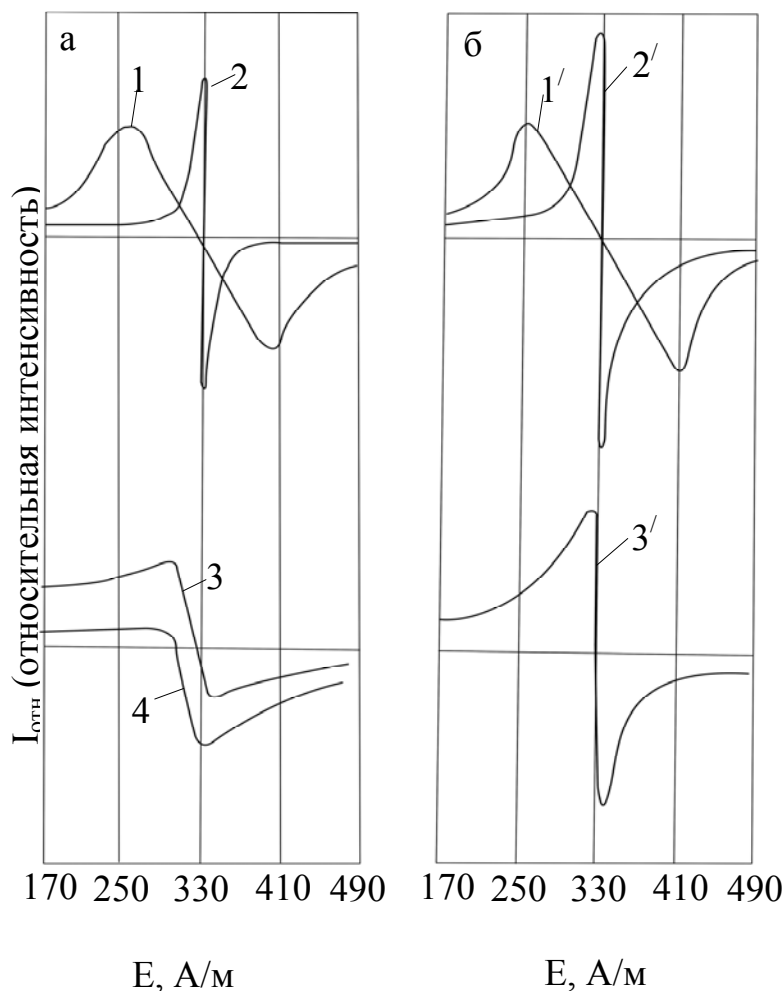


Рис. 1 – Спектры ЭПР связующих, подверженных тепловому воздействию в режиме развития стандартного пожара: 1, 1' - 5 мин. (570 °С); 2, 2' - 10 мин. (680 °С); 3, 3' - 15 мин. (740 °С); 4 – графит. Образцы для испытаний порошкообразных связующих: а – на основе диглицидилового динафтола, б – бромсодержащего связующего

На протяжении начальной стадии развития пожара регистрируются описанные сигналы ЭПР, однако кривые зависимости их концентрации от времени имеют максимумы (рис. 2). Полученная зависимость свидетельствует о том, что количество органических радикалов при данном тепловом воздействии уменьшается: либо за счет реакций рекомбинации, либо реакций дегидрирования (диспро-

порционирования). В последнем случае имеют в виду реакцию отщепления водорода от полициклических структур, которые в ходе такого превращения переходят в устойчивое состояние [4]. Об этом свидетельствует плавное понижение интенсивности симметричных сигналов ЭПР и их вырождение в несимметричные сигналы. Спектры ЭПР такого типа наблюдались ранее для электронов проводимости в металлах [7]. Характер кривых 3 и 3' на рис. 1 свидетельствует о том, что $T_d/T_p \rightarrow 0$, где T_d – время диффузии электрона сквозь спин-слой, а T_p – время спин-решеточной релаксации. Аналогичный сигнал имеет, например, графит марки СС-4 (рис. 1, кривая 4).

Появление в деструктурируемом полимере сигнала ЭПР, представленного кривыми 3 и 3' на рис. 1, связано с началом превращения сетчатой структуры полимера в полициклические углеродные конденсированные системы полимерного остатка и далее в графитоподобный материал. Причем, материал на основе эпоксицианированного динафтола имеет повышенную склонность к пиролизическим превращениям с образованием частично карбонизированного полимера пространственного строения.

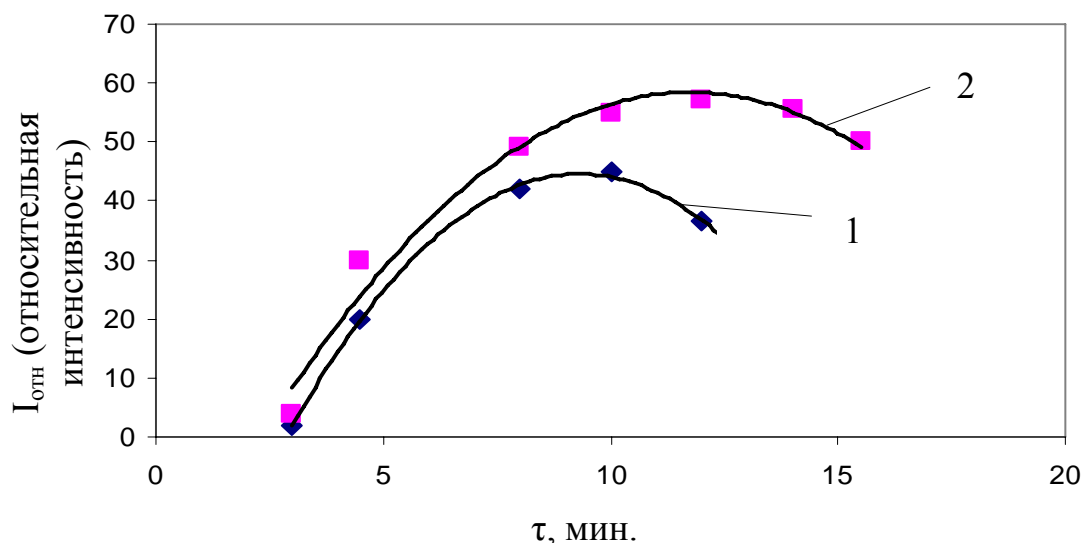


Рис. 2 – Зависимость интенсивности сигнала традиционной формы для связующих, подверженных тепловой обработке по режиму стандартного пожара. Образцы для испытаний порошкообразных связующих: 1 – на основе диглицидилового динафтола, 2 – бромсодержащего связующего

Полученные результаты согласуются с данными работы [8], согласно которым наибольшая концентрация парамагнитных центров в углеродных материалах совпадает с началом образования полисопряженных ароматических структур при 500-600⁰С и может быть объяснена наличием в системе стабильных органических радикалов,

а при более высоких температурах – дефектами структуры, сопровождающимися образованием электронов проводимости [9].

Увеличение максимума сигналов ЭПР традиционной формы, что характерно для бромсодержащей системы, свидетельствует о низкой термостабильности связующего. В тоже время, наличие несимметричного сигнала ЭПР (сигнала Дайсона [10]), свойственно для эпоксиафталеновой системы и указывает на повышенную склонность его к пиролитическим превращениям.

Выводы.

1. По данным радиометрических исследований найдены общие закономерности образования и гибели стабильных органических радикалов, контролируемых скоростью пиролитических превращений в исследуемых связующих.

2. Сопоставление интенсивности сигналов ЭПР и их формы позволяет отслеживать степень образования пиролизованного связующего в композите на начальных стадиях развития пожара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зинченко В.И. Исследование термохимического разрушения углефенольного композиционного материала в потоке высокотемпературного газа / В.И. Зинченко, В.В. Несмелов, А.С. Якимов // Физика горения и взрыва. – 1995. – № 1. – С. 80 – 88.

2. Михайлюк О.П. Зниження горючості полімерних матеріалів шляхом озонування / О.П. Михайлюк, П.А. Білим, К.А. Афанасенко // Проблеми пожарной безопасности: Сб. научн. трудов. – Харьков: УГЗУ. – 2007. – № 21. – С. 175 – 178.

3. Берлин А.А. Термостабильность олигомерных ариленов / А.А. Берлин, Г.В. Белова, В.А. Григоровская // Высокомолекулярные соедин. – 1970. – А, т. 12, № 10. – С. 2351 – 2361.

4. Нечволодов Е.М. Влияние термообработки на процесс горения эпоксиаминных полимеров / [Е.М. Нечволодов, А.Г. Гальченко, С.З. Роговина та ін.] // Химическая физика. – 1987. – т. 6, № 5. – С. 696 – 701.

5. Берлин А.А. Термоокислительная деструкция фенолоформальдегидного резина в изотермических условиях / А.А. Берлин, В.В. Яркина, А.П. Фирсов // Высокомолекулярные соедин. – 1968. – А, т. 10, № 9. – С. 2157 – 2166.

6. Берлин А.А. Химия полисопряженных систем / А.А. Берлин, М.А. Гейбрих. – М. : Химия, 1983. – 271 с.

7. Блюменфельд Л.А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский,

А.Г. Семенов. – Новосибирск : Изд-во Сибирского отделения АН СССР, 1962. – 240 с.

8. Котосонов А.С. Образование парамагнитных центров в фенолоформальдегидных смолах при нагреве / А.С. Котосонов // ДАН СССР. – 1971, т. 196, № 3. – С. 637.

9. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. / Д. Инграм. Пер. с англ. Под ред. Л.А. Блюменфельда. – М.: Мир. – 1991. – 245 с.

nuczu.edu.ua

П.А. Білим, О.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко, В.В. Олійник

Дослідження методом ЕПР піролітичних перетворень в склопластиках при теплових впливах пожежі.

За даними радіометричних досліджень в досліджуваних зв'язуючих склопластика при тепловому впливі на них пожежі в умовах її розвитку знайдені загальні закономірності утворення і загибелі стабільних органічних радикалів, що контролюються швидкістю піролітичних перетворень.

Ключові слова: склопластик, вогневі випробування, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), піролітичні перетворення.

P.A. Bilym, O.P. Mikhayluk, K.A. Afanasenko, V.V. Oleynik

Research by EPR method of pyrolytic transformations in fibreglasses with thermal influences of fire.

According to research explored radiometric binding fiberglass with thermal treatment of these fires in terms of its development found in the general regularities of formation and loss of stable organic radicals, controlled speed pyrolytic transformations.

Keywords: fiberglass, fire test, electronic paramagnetic resonance (EPR), pyrolytic conversion.