

*О.М. Григоренко, к.т.н., доцент, НУЦЗУ*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТАБІЛЬНОСТІ ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ ЗІ ЗНИЖЕНИМ ДИМОУТВОРЕННЯМ

(представлено д.т.н. Андроновим В.А.)

Досліджено вплив димопригнічуючих добавок на горючість, температуромасові характеристики і ефективні кінетичні параметри процесів термічної і термоокиснювальної деструкції наповненої епоксидної композиції.

**Ключові слова:** епоксидний полімер, кисневий індекс, термодеструкція.

**Постановка проблеми.** Епоксидні полімерні матеріали знаходять широке застосування в різних галузях народного господарства. Однак, епоксидні полімери, разом з корисними якостями, мають і ряд істотних недоліків. Вони, як і більшість полімерних матеріалів, характеризуються недостатньою пожежною безпекою і термостійкістю. Одним із шляхів усунення зазначених недоліків є використання дисперсних мінеральних наповнювачів і різних добавок. З їх допомогою регулюють в'язкість, швидкість затвердіння епоксидних композицій, підвищують їх хімічну стійкість і водостійкість та інші експлуатаційні властивості [1].

Однак, до теперішнього часу явно недостатньо даних для розуміння впливу хіміко-мінералогічного складу наповнювачів і добавок на термостабільність епоксидних матеріалів та їх горючість.

**Постановка завдання та його вирішення.** Метою даного дослідження є визначення впливу димопригнічуючих добавок на характеристики процесу термоокиснювальної деструкції наповнених епоксидних полімерів.

У якості об'єктів дослідження використовували композиції на основі епоксидного олігомеру ЕД-20, отвердлі моноціанетилдиетилентриаміном марки УП-0633М. Для зниження горючості використовували моноамонійфосфат (МАФ) та активовану базальтову луску (АБЛ). Як димопригнічувачі застосовували тетрафенілолово, трифенілхлоридсвинцю, кальцит, оксид ванадію (V), оксид міді (II), оксид цинку (II) і марганець.

Деструкція в переважній більшості випадків супроводжується виділенням летючих продуктів, внаслідок чого відбувається зменшення маси досліджуваних полімерів. Це явище лежить в основі різних видів термогравіметричного аналізу (ТГА). Метод заснований на визначенні втрати маси полімерами в процесі їх піролізу з певною вимірюваною швидкістю внаслідок випаровування низькомолекулярних фрагментів ланцюга або газоподібних продуктів [2].

Термоокиснювальну деструкцію вивчали за допомогою диференційно-термічного (ДТА) і термогравіметричного (ТГ) методів аналізу на

дериватографі системи Ф. Паулік і Л. Ердей (Угорщина) в інтервалі температур 293-873 К при швидкості нагріву 10 град/хв. в атмосфері повітря. Під час проведення експерименту визначали такі характерні температурні точки, як температура початку розкладання ( $T_{пр}$ ), температурне положення амплітуди максимумів на кривій ДТА, швидкість розкладання ( $\Delta m/\Delta t$ ), а також величину коксового залишку ( $M_{кз.}$ ). Експериментальні ТГ криві використовували для розрахунку формальних макроскопічних параметрів процесів: – значення ефективної енергії активації ( $E_{ЕФ}$ ) з уточненням функції глибини розкладання й порядку реакції ( $n$ ).

У свою чергу зразки композиції (розміром 120×10×4 мм) піддавали термолізу в атмосфері повітря при контакті з розпеченим (до 1223 К) селітовим стрижнем протягом трьох хвилин на установці GA 600 R8 і визначали середню швидкість втрати маси. Для порівняльної оцінки епоксидних композицій в режимі полум'яного горіння користувалися методом кисневого індексу (КІ).

Результати дослідження горючості наповнених епоксидних полімерних матеріалів представлені в табл. 1.

**Табл. 1. Показники горючості епоксидних композиційних матеріалів**

Наповнювач (в кількості 30 % від маси)	Кисневий індекс	Швидкість втрати маси, мг/с
Без наповнювача	19	12,7
МАФ	30,5	1,59
АБЛ	22	0,96

З табл. 1 видно, що при введенні наповнювачів в полімерну матрицю найбільше значення кисневого індексу досягається в присутності азото-фосфорвмісної добавки МАФ, що проявляє властивості антипірену, її застосування дозволяє отримувати самозагасаючі полімерні матеріали зі значенням кисневого індексу більше 26 – 27%. При введенні інертного наповнювача АБЛ величина КІ підвищується не суттєво. Однак, введення інертного наповнювача АБЛ в полімерну матрицю дозволяє значно знизити швидкість втрати маси при контакті з розпеченим стрижнем, що очевидно пов'язано з його лускоподібною будовою і кислотно-основними властивостями [3].

В результаті дериватографічних досліджень були визначені деякі температурно-масові характеристики і розраховані ефективні кінетичні параметри процесів, які наведено в табл. 2.

З отриманих результатів видно, що деструкція ненаповнених полімерів відбувається в дві стадії. Перша стадія відповідає інтенсивному розкладанню полімеру і пов'язана в основному з термічними перетвореннями в полімерного ланцюга, супроводжується вона порівняно невеликим екзотермічним ефектом. Невисоке тепловиділення вказує на те, що в цьому температурному інтервалі протікають переважно термічні процеси і їх пов'язують зазвичай з гомо– і гетеролітичній розривом найменш слаб-

ких зв'язків полімерної матриці, дегідратацією чи дегалогенуванням[3]. Втрата маси на цій стадії досягає 20 – 25%, а енергія активації, як видно з табл. 2, становить від 25,13 (для наповненої епоксидної композиції з добавкою CuO) до 42,13 кДж/моль (з добавкою тетрафенілолово).

**Табл. 2. Горючість, температурно-масові характеристики і ефективні кінетичні параметри процесів термічної і термоокиснювальної деструкції наповненої епоксидної композиції з димопригнічуючими добавками**

Добавка	KI, %	T <sub>пр</sub> , К	T <sup>1</sup> <sub>max</sub> , °C	$\Delta m/\Delta t$ , мг·хв <sup>-1</sup>	n <sub>1</sub>	E <sup>1</sup> <sub>Еф</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>	T <sup>2</sup> <sub>max</sub> , °C	$\Delta m/\Delta t$ , мг·хв <sup>-1</sup>	n <sub>2</sub>	E <sup>2</sup> <sub>Еф</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>	M <sub>кз</sub> , %
Без добавки	25,5		558				783				19
CuO	22,5	393	553	4,25	2	25,13	778	2,55	1	52,76	8,8
ZnO	19,5	403	543	4,25	2,8	31,72	798	2,55	1	58,69	8,8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,5	403	563	5,1	2,5	40,36	798	3,4	1	81,43	11,6
CaCO <sub>3</sub>	19,5	413	548	5,1	2,8	39,23	808	4,25	1	102,37	7,6
Mn	19,5	378	563	4,25	2	26,33	858	2,55	1	367,25	8,2
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PbCl	19,5	393	558	5,1	1,9	29,79	783	2,55	1	52,7	4,2
Тетрафенілолово	19,5	386	563	6,8	2	42,13	833	3,4	1	174,73	2,5

Друга стадія – це термоокиснювальні процеси. На цій стадії втрачається близько 45% маси зразка полімеру при швидкості втрати маси від 2,55 до 4,25 мг/хв, а енергія активації становить від 52,7 до 367,25 кДж/моль. Велике значення енергії активації на другій стадії може свідчити про те, що процес термоокиснювальної деструкції закінчився з утворенням поризованного коксового залишку, який грає подвійну роль: по-перше, створюється теплоізоляційний бар'єр, що перешкоджає подальшому прогріванню полімеру і, по-друге, він же запобігає виходу продуктів піролізу в підготовчу зону полум'я.

Слід зазначити, що добавки, які використовуються нами з метою зниження димоутворювальної здатності, впливають на вихід карбонізованого залишку і швидкість втрати маси епоксиолімерів по-різному. Непрямим показником рівня димоутворення може служити коксовий залишок епоксиолімера і швидкості втрати маси зразка. При цьому спостерігається обернено пропорційна залежність. З цієї точки зору найбільш прийнятно використовувати в якості димопригнічувачів оксиди металів перехідною валентності, таких як оксид цинку (II), оксид міді (II) і оксид ванадію (V). Епоксиолімери, що містять в своєму складі тетрафенілолово і тріфенілсвінецхлорид, хоча і мають задовільні показники коксового залишку і втрати маси, можуть збільшувати токсичність композиції, оскільки містять фенольні групи, свинець і хлор.

**Висновки.** З огляду на результати досліджень можна припустити, що стійкість до термічного й термоокиснювального розкладання епокси-

полімерів у присутності металовмісних дымопригнічуючих добавок залежить від їхніх кислотно-основних властивостей і пов'язана зі здатністю до нейтралізації кислих продуктів розкладання. Зі збільшенням основності оксидів збільшується стійкість до термічної деструкції, підвищується швидкість розкладання й зменшується вихід карбонізованого залишку епоксиолімеру.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных материалов / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1988. – 340с.
2. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
3. Яковлева Р.А. Надання вогнестійкості деревині покриттями на основі епоксиолімерів / Р.А. Яковлева, Н.В. Дмитрієва // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2005. – №1. – С. 63–65.

*Получено редколлегией 12.10.2016*

А.Н. Григоренко

**Исследование термостабильности эпоксиполимеров с пониженным дымообразованием**

Исследование влияния дымоподавляющих добавок на горючесть, температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процессов термической и термоокислительной деструкции наполненной эпоксиаминовой композиции.

**Ключевые слова:** эпоксиполимер, кислородный индекс, термодеструкция.

О.М. Нрыгorenko

**Study the thermal stability of epoxy polymers with low smoke formation**

Research of influence of smoke-suppressive addition to flammability, temperature and mass characteristics of effective processes of kinetic parameters of thermal and thermo-oxidative degradation filled epoxy amine compositions.

**Keywords:** epoxy-polymer, oxygen index, term destruction.