

*П.А. Билым, к.х.н., доцент, НУГЗУ,  
А.П. Михайлюк, к.х.н., профессор кафедры, НУГЗУ,  
А.В. Альбоцкий, к.в.н., зам. нач. кафедры, НУГЗУ,  
Ю.В. Калябин, преподаватель, НУГЗУ*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОКСУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НЕРАВНОМЕРНОМ НАГРЕВЕ**

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

По результатам исследований термохимических превращений коксующихся полимеров при нарастании температуры в условиях развития стандартного пожара установлено, что повышенные скорости нагрева олигомеров с сопряженными ароматическими фрагментами приводит к протеканию химических реакций с образованием высокомолекулярных продуктов коксования на более ранней стадии нагрева.

**Ключевые слова:** полимер, термохимические превращения, коксование.

**Постановка проблемы.** Полимерные материалы широко применяются в строительстве, машиностроении, авиастроении, ракетной и космической технике для изготовления элементов конструкций, подвергаемых тепловым воздействиям различной интенсивности. В условиях экстремальных тепловых воздействий, таких как, например, пожар, полимерные материалы оказываются весьма чувствительными к перепадам температур даже в пределах 30-40 °С, что характерно для начальных стадий его развития [1]. При этом характерными признаками кратковременного нагрева является неравномерность распределения температуры по объему конструкции (детали), возникновение в ней резких градиентов температуры и термических напряжений [2]. Температуры нагреваемой поверхности при этом могут достигать нескольких сотен градусов, а нагрев сопровождается разложением полимерного материала и другими химическими и физическими изменениями. Поэтому вопрос о характеристиках термостойкости указанных материалов, путях их улучшения представляется весьма актуальным.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Термохимические превращения коксующихся материалов, каковыми являются угли, при скоростном нагреве ( $10^3$ - $10^4$ ) достаточно полно освещены в работе [3]. Исследования при скоростях нагрева, соизмеримых со скоростью реализации любого акта первичного разложения органи-

ческого вещества, описаны в работе [4]. Основные причины изменения характера термогравиметрических кривых при увеличении скорости нагрева (при кратковременных испытаниях) приведены в монографии [5]. В большинстве применяемых методов используется довольно условный, искусственный режим нагрева – линейный нагрев образцов по следующему закону изменения температуры во времени:  $T=T_0+bt$ , что обычно не реализуется на практике. Это относится к методу Мартенса, термогравиметрическому анализу, термомеханическому методу, методам качественной калориметрии. Общие принятые характеристики термостойкости, определяемые этими методами, являются сравнительными и носят качественный характер. Их нельзя экстраполировать ни на длительные, ни на кратковременные тепловые воздействия. Такая экстраполяция лишена физического смысла и может привести к ошибкам. В то же время, ограничиваясь условиями нагрева в узком диапазоне температур и допуская при этом условия линейного нарастания температуры при последующем отключении нагрева, допустимо проводить исследования на термостойкость к условиям, приближенным к натурным испытаниям.

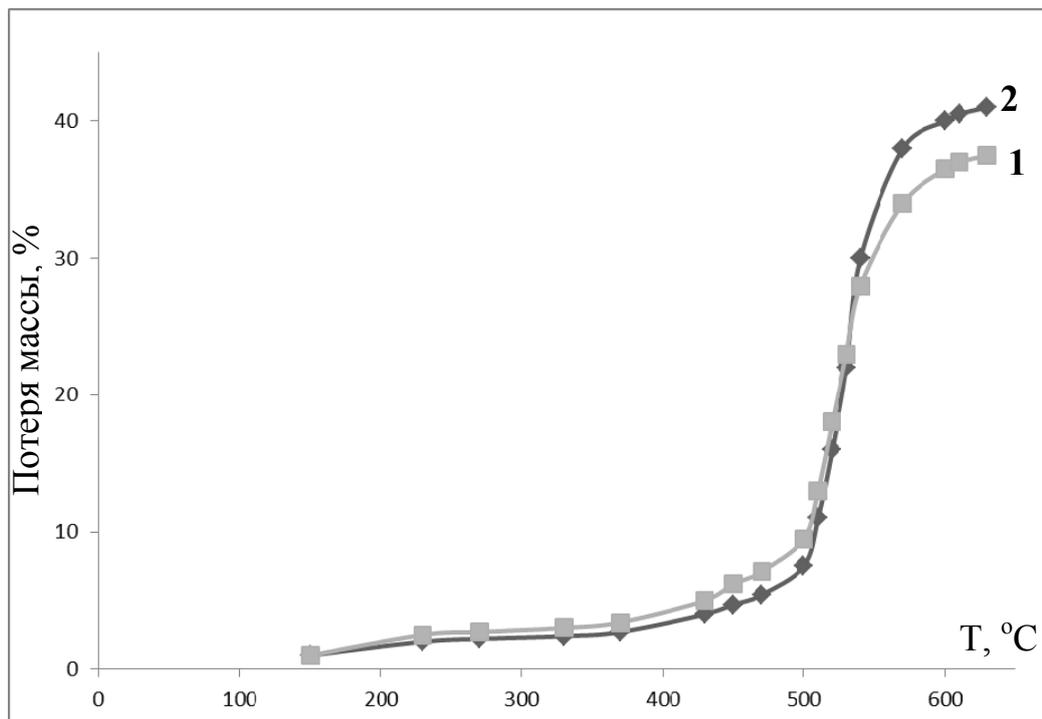
**Постановка задачи и ее решение.** В связи с характерным поведением коксующихся полимеров при нагреве, что обусловлено образованием различных газообразных, жидких и твердых веществ, в работе поставлена задача оценить интенсивность прохождения термохимических превращений при нарастании температуры в условиях развития стандартного пожара.

В качестве объекта исследования использовали полиэпоксиды, отличающиеся основным структурным фрагментом олигомерной цепи: диановый и на основе нафталенового производного [6]. Испытания проводились на дериватографе системы МОМ с одновременной фиксацией температуры, тепловых эффектов и потери массы на автоматических весах. Образец вносили в предварительно разогретую печь до 750 °С. После закрывания печи нагрев отключали, что давало возможность осуществить температурный режим нагрева навески по режиму стандартного пожара в течение 10 минут до температуры ~ 600 °С.

Анализ термогравиметрических кривых, полученных в условиях нагрева стандартного пожара (на начальной стадии) (рис. 1), свидетельствует о том, что примерно до 400 °С состав полимера практически не влияет на общий выход летучих веществ. Однако в интервале 450 - 510 °С тип полимера начинает оказывать заметное влияние на выход летучих веществ. Причем, для полимера на основе дианового олигомера выход летучих веществ больше. Начиная от 510 и до 600 °С наблюдается обратная зависимость: полимер на основе нафталенового производного имеет более высокий выход летучих веществ. Наблюдаемые различия выхода летучих веществ не связаны с теплотехническими явле-

ниями, поскольку навеска и дисперсность испытуемого материала одинакова, а являются следствием различия механизма термохимических превращений указанных полимеров при идентичных условиях нагрева. Изучению влияния нагрева на поведение кривых разложения высокомолекулярных систем на основе углей различного типа посвящена работа [7], в которой была обнаружена аналогичная картина.

Имеющиеся в литературе данные по термическому анализу [5, 7] свидетельствуют о том, что при высоких скоростях нагрева имеет место большая выраженность экстремальных точек на кривых термогравиметрии. В соответствии с проведенным опытом, повышенный темп нагрева материала влияет на перераспределение жидкоподвижной его части и твердого остатка при термической деструкции коксующихся полимеров. Было установлено, что с переходом от дианового олигомера к нафталеновому производному растворимость полученных продуктов коксования материала несколько снижается, что говорит о том, что образующиеся продукты коксования являются более высокомолекулярными. Это становится понятным, если учесть, что увеличение скорости нагрева инициировало для систем на основе олигомеров с сопряженными ароматическими фрагментами развитие реакций деструкции с более высокими энергиями активации [8].



**Рис. 1 – Термогравиметрические кривые полимерных образцов на основе эпоксидного олигомера: дианового – 1, нафталенового производного – 2**

Таким образом, повышенные скорости нагрева полимера, которые могут быть реализованы в условиях пожара, способны сдвигать протекающие при этом химические реакции в область больших соотношений деструкция – синтез. Это может иметь не только научное, но и большое практическое значение при разработке полимерных материалов с заданными огнезащитными свойствами, позволяющими сохранять их работоспособность (огнестойкость) для несущих элементов конструкций.

**Выводы.** 1. Природа высокомолекулярных соединений обуславливает при их нагреве одновременное протекание сложных превращений, которые характеризуются деструкцией больших молекул и синтезом новых продуктов (коксование) на основе образующихся фрагментов. Поскольку реакции деструкции сопровождаются большими величинами энергии активации по сравнению с реакциями структурирования, при быстром нагреве, что имеет место в условиях пожара, в реакции деструкции вовлекается большое количество веществ до того, как протекнут или начнут протекать реакции синтеза (коксования).

2. Наличие сопряженных ароматических фрагментов в исходном олигомере обеспечивает увеличение количества жидкоподвижных продуктов терморазложения, которые становятся более высокомолекулярными на более ранних стадиях нагрева в имитируемых условиях пожара.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Билым П.А. Изменение прочности и деформирование конструкционных стеклопластиков при нагреве в условиях развития стандартного пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2009. – Вып. 26. – С. 18 - 24.

2. Грачева Л.И. Термическое деформирование и работоспособность материалов тепловой защиты / Людмила Ивановна Грачева. – К. : Наукова думка, 2006. – 294 с.

3. Агроскин А.А. Химическая технология угля/Александр Александрович Агроскин. –М.: Углетехиздат, 1954. – 252 с.

4. Скляр М.Г. Интенсификация коксования и качество кокса/Михаил Григорьевич Скляр. –М.: Металлургия, 1976. – 256 с.

5. Грязнов Н.С. Основы теории коксования/Николай Семенович Грязнов. –М.: Металлургия, 1976. – 312 с.

6. Патент U 200803048, МПК (2006) C08J 5/00. Стеклопластик: 200803048, МПК (2006) C08J 5/00 (Украина), Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В. УГЗУ. – Заявляя. 11.03.2008. Опубл. 15.08.08.

7. Фитцджеральд Р. П. . Горение слоевых топлив (обзор). 2. Теоретические исследования / Р. П. Фитцджеральд, М. К. Брюстер // Физика горения и взрыва. – 2006, № 1. – С. 3 – 25.

puszu.edu.ua

П.А. Білим, О.П. Михайлюк, О.В. Альбошій, Ю.В. Калябін

**Дослідження термохімічних перетворень полімерів, що коксуються, при нерівномірному нагріві**

За наслідками досліджень термохімічних перетворень полімерів, що коксуються, при наростанні температури в умовах розвитку стандартної пожежі встановлено, що підвищені швидкості нагріву олігомерів із зв'язаними ароматичними фрагментами приводить до протікання хімічних реакцій з утворенням високомолекулярних продуктів коксування на ранішій стадії нагріву.

**Ключові слова:** полімер, термохімічні перетворення, коксування.

P.A. Bilym, A.P. Mikhailuk, O.V. Alboshiey, U.V. Kalabin

**Investigation of thermochemical conversions of cokings polymer cements at uneven heating**

On consequences investigations of thermochemical conversions of cokings polymer cements at the buildup of temperature it is set in the conditions of development of standard fire, that with the attended aromatic fragments brings turbo speeds over of heating of oligomers to flowing through of chemical conversions with formation of high molecular products of coking on more early stage of heating.

**Keywords:** polymer cement, thermochemical conversions, coking.