

*Ю.В. Попов, к.т.н., ст. науч. сотр., ХНУСА,
А.Н. Григоренко, к.т.н., доцент, НУГЗУ,
В.А. Пономарев, преподаватель, НУГЗУ*

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЗМЫ СНИЖЕНИЯ ДЫМООБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

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

На основании результатов проведенных исследований показаны возможные механизмы снижения дымообразования наполненных эпоксиполимерных композиций с добавкой оксида меди (II).

Ключевые слова: наполненный эпоксиполимер, дымообразование, термодеструкция.

Постановка проблемы. Горение и тление полимерных материалов сопровождается, как правило, выделением дыма, что значительно увеличивает опасность при пожарах. Количество дыма при горении полимерных материалов зависит от многих факторов. Основным является структура полимера, определяющая характер и механизм термического разложения при горении и пути превращения продуктов термической и термоокислительной деструкции. Однако до настоящего времени общая теория газофазного воспламенения и горения полимеров не разработана [1]. Поэтому представляют интерес исследования, направленные на изучение механизмов их дымообразования и горючести.

Анализ последних достижений и публикаций. При горении полимерных материалов, помимо внешних факторов, таких как температурный режим и механизм термического разложения, на образование частиц дыма влияет наличие в их составе различных наполнителей и добавок. В работе [2] приведены результаты исследований влияния металлсодержащих добавок на процессы термической и термоокислительной деструкции, воспламеняемость, горючесть, дымообразование и состав продуктов горения эпоксиполимеров. Показано, что введение оксидов переходных металлов в состав наполненных моноаммонийфосфатом эпоксиполимеров, в значительной мере изменяет ход как термической, так и термоокислительной деструкции, влияет на их горючесть и дымообразование. Однако все еще остается невыясненным механизмы снижения дымообразования.

Постановка задачи и ее решение. Установление закономерностей протекания термической и термоокислительной деструкции

наполненных эпоксиполимеров, а также механизмов дымообразования при их горении, является важной научно-практической задачей. Поэтому нами, на основании ранее проведенных испытаний [3], проведены исследования для установления характера протекания процессов горения наполненных моноаммонийфосфатом и металлсодержащими добавками эпоксиполимеров.

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденные отвердителем аминного типа. Для снижения горючести использовались минеральные дисперсные наполнители, содержащие азот и фосфор. В результате получили эпоксидную композицию ЭКПГ. Снижение дымообразования достигалось введением в состав ЭКПГ оксида меди (II), оксида цинка (II) и оксида ванадия (V) (10 м.ч.). Как показали предварительные исследования [3], наиболее эффективной с точки зрения пожарной опасности является добавка CuO .

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.

Кривые термоокислительного разложения и термической деструкции композиции ЭКПГ с добавкой оксида меди (II) (10 м.ч.) приведены на рис. 1.

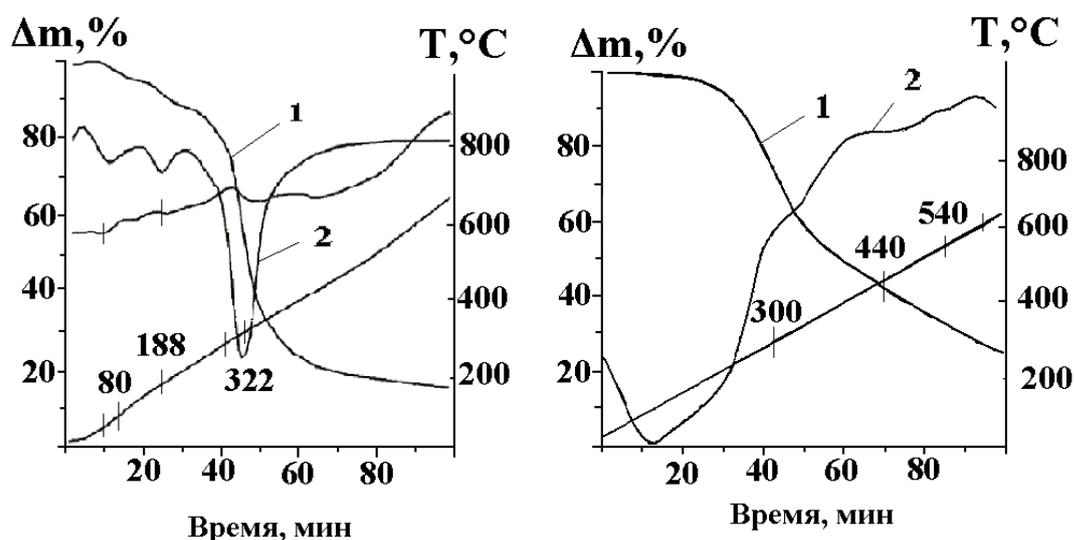


Рис. 1 – Кривые ТГ (1) и ДТА (2) при термической (а) и термоокислительной (б) деструкции эпоксиполимера ЭКПГ с добавкой CuO (10 мас.ч.)

Результаты исследования влияния металлсодержащих добавок в количестве 10 масс.ч. на 100 масс.ч. исходной композиции, на температуру воспламенения и самовоспламенения, коэффициент дымообразования и на величину кислородного индекса представлены в табл. 1. Там же представлены данные о влиянии добавок на скорость разложе-

ния, выход коксового остатка (по данным ТГА) при термической и термоокислительной деструкции и сумма негорючих газообразных продуктов ($\Sigma(N_2+CO_2)$) пиролиза эпоксидных композиций с добавками.

Таблица 1 – Влияние металлсодержащих добавок на показатели пожарной опасности и температурно-массовые характеристики ЭКПГ

Полимер	$T_{в.},$ °C	$T_{с.в.},$ °C	$D_m, \text{ м}^2/\text{кг}$		КИ, %	$T_{1\text{max}},$ (ТОД)		КО, % (ТД)	$\Sigma_{(N_2+CO_2)}$
			При тлении	При го- рении		$\frac{\Delta m}{\Delta t},$ $\frac{\text{мг}}{\text{мин}}$	$E_{\text{эф}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		
ЭКПГ	305	525	1300	580	31	13,4	62,6	27,1	-
ЭКПГ +ZnO	325	525	1370	710	23	7,0	45,9	6,3	76,5
ЭКПГ +CuO	305	545	1040	480	29	8,9	52,3	16,6	79,6
ЭКПГ +V ₂ O ₅	305	535	1310	600	28	8,3	61,79	6,9	77,1

Примечание: ТОД – термоокислительная деструкция в атмосфере воздуха; ТД – термическая деструкция в атмосфере азота.

Как видно из табл. 1, температура вынужденного воспламенения почти у всех эпоксиполимеров имеет одинаковое значение и мало зависит от химической природы добавок. Исключение составляет эпоксиполимер с ZnO, при введении которого $T_{с.в.}$ возрастает на 20°, что, очевидно, связано с наименьшей скоростью разложения данной композиции при термоокислительной деструкции в низкотемпературной области.

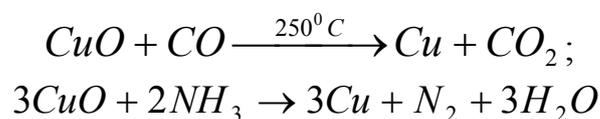
Для осуществления газофазного самовоспламенения большое значение имеет скорость образования горючих продуктов, их диффузия в окружающую среду и скорость их окисления. Как известно, для обычных полимеров с увеличением скорости образования горючих продуктов температура самовоспламенения снижается, однако, как видно из табл. 1, для эпоксидных композиций наполненных металлсодержащими добавками наблюдается противоположная зависимость, а именно с увеличением скорости потери массы и скорости окисления конденсированной фазы при термоокислительной деструкции, температура самовоспламенения композиций возрастает. Так как в исследуемых эпоксиполимерах нет антипирогенных элементов работающих в газовой фазе, то это можно объяснить только изменением соотношения продуктов деструкции в сторону образования большого количества негорючих газов (N_2, CO_2). Как это видно из табл. 1, по эффективности повышения температуры самовоспламенения эпоксидной композиции металлсодержащие оксиды можно расположить в следующей последовательности:



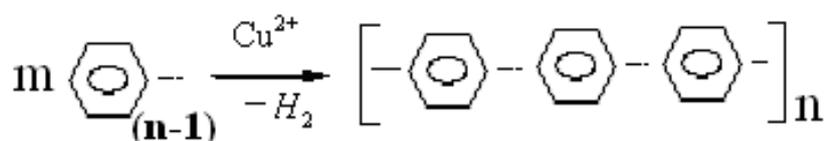
и эта последовательность совпадает с увеличением количества негорючих газов в продуктах термической деструкции.

Эта же последовательность наблюдается по эффективности снижения горючести (по КИ) и дымообразования при тлении и горении. Особенно интересно то, что при термодеструкции эпоксидной композиции, содержащей исследуемые оксиды, наблюдается обратно пропорциональная зависимость между коэффициентом дымообразования и коксовым остатком при пиролизе. Причем в присутствии кислорода воздуха эта зависимость не соблюдается из-за ингибирующего влияния O_2 на термоокислительные процессы.

Снижение дымообразующей способности эпоксиполимерных композиций пониженной горючести в присутствии CuO можно объяснить возможным его влиянием на снижение концентрации бензола в продуктах деструкции эпоксиполимеров. Можно предположить несколько путей уменьшения концентрации бензола, основного дымообразователя, один из путей, описанных в литературе, обусловлен адсорбцией бензола на чистой, неокисленной поверхности меди, с потерей ароматичности бензола [4]. Этот механизм вполне реален в силу того, что CuO легко восстанавливается при повышенных температурах в присутствии CO , NH_3 по следующей схеме:



Другой путь может быть связан с каталитическим влиянием оксида меди в виде иона Cu^{2+} (в кислой среде) на реакцию дегидрополиконденсации бензола с образованием полипарафенилена по схеме:



эти реакции ведут к повышению коксового остатка и уменьшению содержания бензола в продуктах горения и тления

Вывод. Таким образом, по сравнению с другими добавками, наиболее эффективной дымоподавляющей добавкой, не повышающей горючести эпоксиполимера, является CuO . Это связано с тем, что CuO , обеспечивает полноту сгорания летучих продуктов термической деструкции при высоком выходе карбонизированного остатка

ка. Механизм снижения дымообразования эпоксиполимерных композиций в присутствии CuO может быть связан с уменьшением выхода бензола и его гомологов в зону горения вследствие адсорбции бензола на поверхности меди или каталитическим влиянием оксида меди в виде иона Cu^{2+} на реакцию дегидрополиконденсации бензола с образованием полипарафенилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин – Л.: Химия, 1989. – 184 с.

2. Яковлева Р.А. Влияние добавок на процессы термоокислительной деструкции наполненных эпоксиполимеров / Р.А. Яковлева, А.Н. Григоренко, А.М. Безуглый // Вісник КНУТД. – 2005. – Вип. 5 (25). Т.2. – С. 192 – 196.

3. Яковлева Р.А. Пожежна небезпека епоксидних матеріалів, що містять оксиди перехідних металів / Р.А. Яковлева, О.М. Григоренко, А.В. Довбиш // Проблеми пожарной безопасности. – 2006. – Выпуск 20. – С. 266–271.

4. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык – М.: Химия, 1989. – 192 с.
nuczu.edu.ua

Ю.В. Попов, О.М. Григоренко, В.О. Пономарьов

Вплив металовмісних добавок на механізми зниження дымоутворення эпоксиполімерних композицій

На основі результатів проведених досліджень показані можливі механізми зниження дымоутворюючої здатності наповнених эпоксиполімерних композицій з добавкою міді (II).

Ключові слова: наповнений эпоксиполімер, дымоутворення, термодеструкція.

Y.V. Popov, O.M. Grigorenko, V.O. Ponomarev

Influence of metal-containing additions on smoking decline mechanisms of epoxy compositions

The possible smoke-generation decrease mechanisms of epoxy polymers by means of cuprum oxide (II) is offered on the basis of the conducted researches results.

Keywords: filled epoxy-polymer, smoke-generation, term destruction.