

*К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,  
П.А. Билым, к.х.н., доцент, ХНАГХ,  
А.П. Михайлюк, к.х.н., доцент, профессор кафедры, НУГЗУ*

## **К ВОПРОСУ О КАРБОНИЗАЦИИ И ПОТЕРЕ МАССЫ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭПОКСИДОВ ПРИ ЛИНЕЙНОМ НАГРЕВЕ**

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

Исследованы закономерности карбонизации полиэпоксидов с различной сетчатой структурой, на основе отверждающих реагентов кислотного и основного типа. Показано влияние исходной структуры на характер термохимических превращений, протекающих на стадии низкотемпературной карбонизации полиэпоксидов.

**Ключевые слова:** карбонизация, скорость деструкции, потеря массы.

**Постановка проблемы.** Применение полимерных материалов в промышленности выдвигает все более жесткие требования к их работоспособности под действием интенсивных тепловых потоков. Одним из основных требований является повышение термостойкости и снижение показателей пожарной опасности полимеров, применяемых во всех отраслях промышленности и строительства.

В качестве сырьевых материалов (компонентов) при получении связующих для пластмасс, углеграфитовых материалов и слоистых пластиков чаще всего используют эпоксидные смолы. Для получения материалов с заданными свойствами необходимо знание механизма процесса деструкции, а также карбонизации эпоксидов, структуры и свойств образующихся карбонизированных продуктов. Такая постановка проблемы предопределяет возможность получения материалов с пониженными показателями пожарной опасности без применения антипиренов и антиоксидантов.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Изучению этих вопросов с применением современных методов исследования посвящено значительное количество работ [1-5]. Однако, несмотря на многочисленные исследования механизма карбонизации сетчатых полиэпоксидов, многие вопросы остаются до сих пор неясными. Это в первую очередь относится к взаимосвязи сетчатой структуры исходного полимера со структурой и свойствами карбонизированного продукта. Так в работах [6, 7] было показано, что использование нафталиновых производных кислотного (ангидрид) или основного (амин) типа в качестве сшивающих агентов эпоксидных смол обеспечивает при соответствующих условиях синтеза получение материалов с повышенной термостойкостью и умеренными прочностными свойствами. Кроме этого было показано, что при избытке нафталинового производного и более длительного периода термообработки при повышенной темпе-

ратуре образуется достаточно плотная сетчатая структура с низким выходом золь-фракции.

**Постановка задачи и ее решение.** В связи с этим представляло интерес рассмотреть процесс карбонизации сшитых полиэпоксидов, образующихся на стадии его термической и термоокислительной деструкции.

В качестве объектов исследования были использованы 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола; бромсодержащая эпоксидная система; 2,2'-диглицидилового эфира 1,1'-динафтола; 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтолметила.

Процесс низкотемпературной карбонизации полиэпоксидов характеризовали по данным термического анализа и термохимического исследования при нагреве со скоростью 2,5 град/мин и постоянной нагрузке 10,5 кг/см<sup>2</sup>. Термический анализ проводили на дериватографе модификации «Q» при скорости нагрева 10 град/мин в токе аргона и на воздухе. Состав выделяющихся газообразных продуктов определяли на хроматографе ХЛ-4.

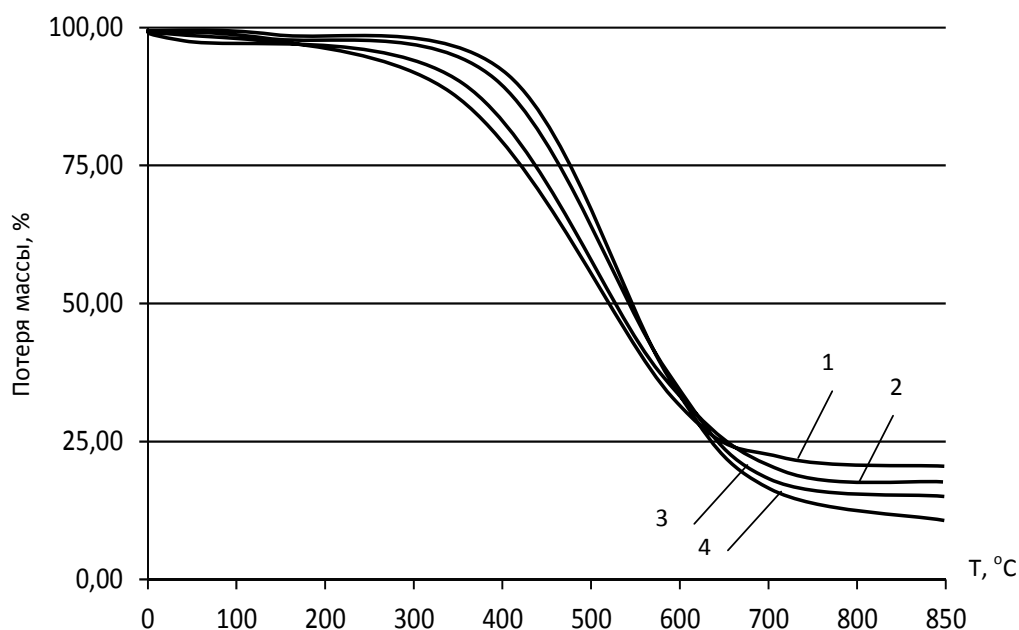
Сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что более термостабильным из полученных полимеров в инертных условиях оказался материал на основе 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола (рис. 1). Последнее в значительной степени объясняется улучшенным сочетанием физических и химических контактов, реализуемых на топологическом уровне полимерной сетки. В то же время у бромсодержащей эпоксидной системы плотность сшивки несомненно выше, что оказывает негативное влияние на формирование комплекса теплофизических характеристик.

Эндотермический эффект на кривой ДТА (см. рис. 1) для эпоксиаминного образца не сопровождается заметной убылью массы, что позволяет предположить развитие реакции с разрывом полимерной цепи, без выделения летучих продуктов, с дальнейшим поликонденсационным уплотнением. В то же время для этого материала ход кривых ДТА при нагреве в окислительной среде не имеет существенных отличий от эпоксиангидридной системы.

Компонентный состав газообразных продуктов карбонизации испытуемых полиэпоксидов представлен главным образом водородом и метаном (табл. 1). В газах карбонизации эпоксиамина преобладает водород, в то время как для эпоксиангидрида наряду с водородом в газах характерно наличие значительных количеств метана. По-видимому, в процессе нагрева последнего возможно частичное разрушение ароматических колец с выделением углеводородных газов. Величины эффективной энергии активации, вычисленные в области термогравиметрических экстремумов, малы и не превышают 30 ккал/моль, что также подтверждает поликонденсационный характер термохимических превращений, протекающих при нагреве этих образцов.

Термохимические превращения, происходящие в процессе нагрева полиэпоксидов до 700°C, приводит к формированию высокомолекулярных плотных структур твердых остатков – карбонизатов. При

температурах около  $700^{\circ}\text{C}$  эти процессы заканчиваются и получают развитие реакции поликонденсационного синтеза.



**Рис. 1** – Потеря массы связующих при линейном нагреве со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ : 1 – 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола; 2 – бромсодержащая эпоксидная система; 3 – 2,2'-диглицидилового эфира 1,1'-динафтола; 4 – 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтолметила.

**Табл. 1** – Характеристики процесса деструкции полиэпоксидов

Полиэпоксид	Область максимальной скорости деструкции, $^{\circ}\text{C}$	Количество коксового остатка, %
4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола	270-590	22
Бромсодержащая эпоксидная система	280-680	19
2,2'-диглицидилового эфира 1,1'-динафтола	320-700	14
4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтолметила	330-720	12

В тоже время в ИК-спектрах представленных композиций термообработанных до  $600^{\circ}\text{C}$ , существенных отличий обнаружено не было. Сохранились все основные полосы поглощения, характерные для исходного полимера. Следовательно, в этом случае структурные преобразования в этой области температур сильно заторможены.

**Выводы.** На примере четырех типов эпоксидных связующих показано влияние исходной структуры сетки на характер термохимических превращений, протекающих на низкотемпературной стадии карбонизации. В процессе нагрева сшитых полимеров в присутствии конденсированных фрагментов формируется качественно новая структура. Образование последней, связано с процессами дегидрирования, что сопровождается внутримолекулярной и межмолекулярной циклизацией. Процесс носит стадийный характер и имеет место в инертной среде.

В окислительной среде процесс вырождается, что соответствует резкому снижению выхода коксового остатка. Нам представляется, что образование плотных, прококсованных продуктов деструкции в окислительной среде для 4,4'-диглицидилового эфира-1,1'-динафтола достигается расположением.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. - 446с.
2. Берлин А.А. Карбонизация феноло-формальдегидных смол резольного типа / А.А. Берлин, А.С. Фиалков, Г.И. Цвелиховский // Пластические массы, 1965, №3, С. 44-47.
3. Кодолов В.И. О термоллизе нафталина в присутствии фосфорсодержащих соединений / В.И. Кодолов, В.И. Постугар, С.И. Алямовский // Журнал физической химии, 1979, т.33, № 4, С. 944-947.
4. Акутин М.С. Исследование гетерогенной реакции образования первичных продуктов присоединения при получении фенолоформальдегидных и нафтил-фенолоформальдегидных олигомеров / М.С. Акутин, В.А. Реутский, И.И. Журавлева // Высокомолекулярные соединения, 1982, т.23, № 6, С.1258-1264.
5. Басс С.И. Стабилизация отвержденных резольных смол соединениями с системой сопряжения / С.И. Басс, А.А. Берлин, В.В. Яркина, Л.М. Свинач // Пластические массы, 1984, №4, С.16-19.
6. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения // Под ред. Е.Б. Тростянской, М.: Химия, с. 240.
7. Кодолов В.И., Горючесть и огнестойкость полимерных материалов, М.: Химия, 1976, с. 108.

nuczu.edu.ua

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

### **До питання про карбонізацію та втрату маси сітчастих полімерів при лінійному нагріві**

Досліджені закономірності карбонізації поліепоксидів з різною сітчастою структурою, на основі затверджуючих реагентів кислотного та основного типу. Показаний вплив вихідної структури на характер термохімічних перетворень, що протікають на стадії низькотемпературної карбонізації поліепоксидів.

**Ключові слова:** карбонізація, швидкість деструкції, втрата маси.

K.A. Afanasyenko, F.P. Mikhailuk, P.A. Bilim

### **Influence of polymeric connective, inclined to intensive chark formation, on indexes of combustibility of composition materials**

Combustibility of pellicle composition materials is investigational on the basis of epoxy connective in maximum on the concentration of oxygen terms. Influence of concentration of oxygen is studied on speed of distribution of flame at different directions of burning. It is set that in maximum and near on the concentration of oxygen terms stalling mass speed of burning down of compos is determined the his carbonating degree at the independent burning and, accordingly, output of coke remain.

**Keywords:** speed of burning, oxygen index, mass speed of burning down.