

*А.Н. Григоренко, к.т.н., доцент, НУГЗУ,
А.Н. Пышняк, курсант, НУГЗУ*

ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

(представлено д-ром техн. наук Киреевым А.А.)

Представлены результаты исследования состава летучих продуктов термической деструкции эпоксиполимеров пониженной горючести. Установлено характер влияния используемых антипирена и наполнителя на состав продуктов термической деструкции.

Ключевые слова: эпоксиполимер, термодеструкция.

Постановка проблемы. Горение и тление полимерных материалов определяется процессами, происходящими при их термической и термоокислительной деструкции. Горение полимеров в присутствии замедлителей горения сопровождается параллельно-последовательными процессами превращения полимеров, наполнителей, антипиренов и продуктов их взаимодействия. Наличие огромного числа различных продуктов деструкции и взаимодействия как в конденсированной, так и в газовой предпламенной области, чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования и создание теорий процессов горения полимеров, которые учитывали бы химические и другие особенности конкретных систем [1].

Поэтому исследования, направленные на изучение состава летучих продуктов разложения эпоксиполимеров пониженной горючести в условиях термического воздействия, представляют огромный интерес.

Анализ последних достижений и публикаций. Изучение процессов термической и термоокислительной деструкции эпоксиполимеров пониженной горючести и дымообразования [2-4] дали представление о влиянии различных добавок на горючесть, дымообразование и механизмы снижения дымообразования эпоксиполимеров. Было установлено [4], что стойкость к термической и термоокислительной деструкции эпоксиполимеров в присутствии дымоподавляющих добавок оксидов металлов зависит от их кислотно-основных свойств и связана с их способностью к нейтрализации кислых продуктов разложения.

Постановка задачи и ее решение. Для более полного понимания химических процессов, происходящих при термическом и термоокислительном превращении эпоксиполимеров в карбонизованные продукты, влияние различных добавок на эти процессы, необходимо знать состав летучих продуктов деструкции.

В качестве объектов исследования использовали композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденные отвердителем

аминного типа (композиция ЭП), наполненные аммофосом, аммофосом и железоксидным наполнителем (ОЖАН). Минеральный состав использованных наполнителей представлен в табл. 1.

Табл. 1. Минеральный состав наполнителей

Наполнитель	Минеральный состав, %
Аммофос	Основной компонент – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и небольшие количества $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MgNH_4PO_4 , CaHPO_4
Железоксидный наполнитель (ОЖАН)	SiO_2 – 3,2; Al_2O_3 – 10,5; Fe_2O_3 – 74,0; TiO_2 – 3,6; CuO – 2,6; Na_2O – 0,03

Для определения состава продуктов термического разложения эпоксиполимеров пониженной горючести были проведены газохроматографические исследования.

Для получения газообразных продуктов термической деструкции использовали специальное оборудование на базе трубчатой электрической печи с терморегулятором, которая обеспечивает температуру до 800°C с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$.

Анализ проб проводили на газовом хроматографе 6890 N фирмы Agilent.

Условия анализа:

- детектор-катарометр. Температура детектора 250°C ;
- газ-носитель – гелий, расход 60 мл/мин;
- колонка – PLOT HP-MOLSIV, длиной 15 м. Программируемая температура колонки $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 50°C до 200°C ;
- величина дозы 0,25 мл.

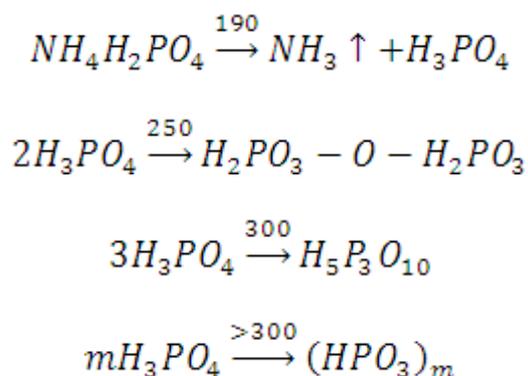
Расчет концентраций компонентов проводили методом нормирования площадей пиков. Образцы газов вводили непосредственно в дозатор хроматографа вытеснением из герметичных бутылок солевым раствором.

Результаты газохроматографического анализа представлены в табл. 2.

Табл. 2. Состав продуктов термической деструкции эпоксиполимеров

Компонент	Количество продуктов термической деструкции, мг/г					
	При 400°C			При 750°C		
	ЭП	ЭП: аммо-фос	ЭП: аммо-фос: ОЖАН	ЭП	ЭП: аммо-фос	ЭП: аммо-фос: ОЖАН
Оксид углерода	91,3	58,3	58,3	65,4	89,3	89,3
Диоксид углерода	229,3	215,5	215,5	371,7	398,6	398,6
Углеводороды насыщенные, C_1 - C_{10}	3,6	11,6	11,6	0,6	0,5	0,5
Бензол	0,8	0,9	0,08	0,07	0,08	0,9
Ацетон	0,22	0,19	0,19	0,03	0,02	0,02
Алифатические амины	0,02	0,03	0,03	-	-	0,06
Потеря массы, %	$83,5 \pm 7,1$	$84,5 \pm 8,1$	$67,3 \pm 6,1$	$90,5 \pm 6,5$	$88,9 \pm 7,2$	$88,9 \pm 8,4$

Из табл. 2 видно, что в режиме тления введение аммофоса заметно снижает содержание оксида углерода и немного диоксида углерода, что свидетельствует о повышении термоокислительной стабильности эпоксиполимера, оксид железа Fe_2O_3 , содержащийся в ОЖАН, не влияет на выход CO и CO_2 , но почти на порядок снижает содержание бензола, который является одним из основных источников дымов. Это, очевидно, связано с тем, что при введении Fe_2O_3 увеличивается термоокислительная стабильность эпоксидной матрицы и при $400^\circ C$ еще не затрагивается деструкции дифенилолпропанового фрагмента сетчатого полимера. Наличие в продуктах термоокислительной деструкции значительного количества не окисленных алифатических углеводородов в присутствии аммофоса свидетельствует о его термостабилизирующей функции, которая связана с образованием полифосфорных кислот из ортофосфорной кислоты по следующей схеме:



Полученные в результате разложения аммофоса полифосфорные кислоты образуют стеклоподобный или вязкий расплавленный поверхностный слой, который является физическим барьером для переноса тепла и кислорода к полимеру и диффузии продуктов деструкции.

Снижение содержания кислородсодержащих соединений (ацетон) говорит о том, что фосфорная кислота способствует реакциям дегидратации. Оксид железа незначительно влияет на выход летучих продуктов деструкции (за исключением бензола), следовательно, хотя он и относится к основным оксидам, не взаимодействует с ортофосфорной кислотой и не снижает ее термостабилизирующую функцию.

Учитывая результаты исследований термодеструкций [2-4] и анализа продуктов деструкции модифицированных эпоксидных композиций, можно отметить, что до $400^\circ C$ наблюдается образование преимущественно алифатических углеводородов, кислородсодержащих соединений (формальдегид, ацетон), алифатических аминов, оксидов азота и эти процессы проходят при невысоких эффективных энергиях активации. На этой стадии деструкция эпоксидной матрицы связана с разру-

шением кислородсодержащих и азотсодержащих группировок, таких как $C_{\beta}-C_{\alpha}N$, $C-O$, $C-N$, $C_{\beta}-C_{\alpha}O$.

Наиболее сложными по характеру протекания реакций, являются процессы деструкции, протекающие выше $350-400^{\circ}C$. На этом этапе происходит интенсивный разрыв всех связей основной цепи эпоксиполимера, что приводит к образованию большого числа низкомолекулярных продуктов, конденсирующихся при комнатной температуре (табл. 2), а также газообразных веществ. Газообразные продукты частично образуются в результате разрушения ароматических ядер. Однако, как видно из табл. 2, часть ароматических соединений в виде бензола попадает в газовую фазу, что является одной из основных причин повышения дымообразования в режиме горения ($750^{\circ}C$).

Вывод. Таким образом, было установлено, что на состав продуктов термической деструкции эпоксиполимеров пониженной горючести, содержащих аммофос, аммофос и ОЖАН, заметное влияние оказывают полифосфорные кислоты, образующиеся при разложении аммофоса. Полученные в результате разложения аммофоса полифосфорные кислоты образуют стеклоподобный или вязкий расплавленный поверхностный слой, который является физическим барьером для переноса тепла и кислорода к полимеру и диффузии продуктов деструкции. Влияние на продукты термического разложения оксида железа Fe_2O_3 сказывается в уменьшении содержания бензола – основного дымообразователя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова В.В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах / В.В. Богданова // Сборник статей по химии и химическим технологиям НИИ : Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – 2008. – Вып. 3. – С. 344-375.
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. Григоренко А.Н. Влияние металлсодержащих добавок на механизмы снижения дымообразования эпоксиполимерных композиций / А.Н. Григоренко // Проблемы пожарной безопасности. – 2012. – Вып. 31. – С. 155-159. – Режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol31/grigorenko.pdf>
4. Григоренко О.М. Дослідження впливу димопригнічуючих добавок на процеси термічної деструкції наповнених эпоксиполімерів [Електронний ресурс] / О.М. Григоренко, К.М. Карпець // Проблемы пожарной

безпеки. – 2014. – Вип. 35. – С. 50-60. – Режим доступу:
<http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol35/grigorenko.pdf>

О.М. Григоренко, О.М. Пишняк

Дослідження складу летких продуктів термічної деструкції епоксиполімерів зниженої горючості

Представлені результати дослідження складу летких продуктів термічної деструкції епоксиполімерів зниженої горючості. Встановлено характер впливу використуваного антипірену і наповнювача на склад продуктів термічної деструкції.

Ключові слова: епоксиполімер, термодеструкція.

A.N. Grigorenko, A.N. Pyshniak

Studies of volatile products of thermal degradation epoxy-polymers of low flammability

The results of studies of volatile products of thermal degradation epoxy-polymers of low flammability. The nature and impact of fire retardant filler used in the composition of the products of thermal degradation.

Keywords: epoxy-polymer, term destruction.