

6. Порядок применения, транспортирования, хранения и проверки качества пенообразователей для тушения пожаров (Инструкция). – М.: ВНИИПО, 1989. – 28 с.
7. Порядок применения пенообразователей для тушения пожаров: Инструкция. – М.: ВНИИПО, 1996. – 28 с.
8. Інструкція про порядок застосування і випробування піноутворювачів для пожежогасіння. К.: МВС України, 1999. – 31 с.
9. Антонов А.В., Боровиков В.О., Турчин А.І. Дослідження щодо розроблення водних і водопінних вогнегасних речовин з розширеним температурним діапазоном застосування // Науковий вісник УкрНДІПБ, 2003. – №1(7). – С. 81-89.
10. Билкун Д.Г., Пешиков В.В. Неорганические соли в составе пенообразователей // Пожаротушение: Сб. науч. тр. – М.: ВНИИПО, 1985. – С. 87-92.
11. Білошицький М.В., Антонов А.В., Боровиков В.О. Дослідження з розробки рецептури піноутворювача на основі альфаолефінсульфонатів натрію // Науковий вісник УкрНДІПБ: Науковий журнал. – К.: УкрНДІПБ, 2000. – №1-2. – С. 22-26.
12. Підвищення якості піноутворювачів типу “Сніжок” / Светлов Є.Я., Боровиков В.О., Антонов А.В. та ін. // Науковий вісник УкрНДІПБ: Науковий журнал. – К.: УкрНДІПБ, 2002. – №6. – С. 194-204.
13. Пешиков В.В., Пузако М.В., Билкун Д.Г. Повышение огнетушащей эффективности пенообразователей с помощью полиэтиленполиаминов // Средства и способы пожаротушения: Сб. науч. тр. – М.: ВНИИПО, 1988. – С. 67-72.
14. Пешиков В.В. Водопенные средства тушения // Юбилейный сборник трудов ВНИИПО. – М.: ВНИИПО, 1997. – С. 362-372.
15. ДСТУ 3789-98 Піноутворювачі загального призначення для гасіння пожеж. Загальні технічні вимоги і методи випробувань.
16. ТУ 38.607-22-31-91 Пенообразователь ПО-6К. Технические условия.
17. Шароварников А.Ф. Противопожарные пены. Состав, свойства, применение. – М.: Знак, 2000. – 464 с.

УДК 678.686:746.523

*О.І. Лавренюк, к.т.н. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності),  
В.В. Кочубей, к.х.н., доц. (Національний університет „Львівська політехніка”),  
В.М. Баланюк, к.т.н. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності),  
О.Д. Лінинська, Н.О. Бутиліна, к.х.н. (Національний університет „Львівська  
політехніка”)*

### **ОЦІНКА ТЕРМОСТАБІЛЬНОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ**

Методами диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів досліджений вплив полівінілпіролідону на термічну стабільність композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. Розраховані кінетичні та термодинамічні параметри термолізу, проведений їх порівняльний аналіз.

Матеріали на основі епоксидних смол посідають значне місце серед полімерів відповідного призначення завдяки комплексу цінних властивостей, які дають змогу використовувати їх у різних галузях промисловості. Порівняно з іншими смолами

(наприклад, акриловими, фенольними, поліестерними) епоксидні олігомери мають ряд суттєвих переваг [1]:

- рідкі епоксидні смоли та їх затверджувачі утворюють малов'язкі системи, які легко піддаються обробці;

- структурування епоксидних олігомерів відбувається при температурах від 5°C до 180°C;

- на відміну від фенольних смол, під час тверднення яких виділяється вода, та акрилових чи поліестерних смол, в яких відбувається перегрупування та переорієнтація при переході з рідкого в гелеподібний стан, що супроводжується значною усадкою, епоксидні смоли характеризуються малою усадкою при твердненні;

- висока адгезія до твердих поверхонь забезпечується наявністю полярних груп у структурі епоксидних смол;

- епоксидні матеріали характеризуються високими діелектричними властивостями;

- затверділі епоксидні смоли мають високу стійкість до дії лугів і задовільну – до дії кислот. Вони стійкі в атмосфері хімічних підприємств, ґрунті, прісній і морській воді, в умовах дії органічних розчинників і реагентів.

Однак матеріалам на основі епоксидних смол притаманні такі недоліки як крихкість, низька стабільність адгезійного зв'язку в агресивних середовищах, відносно невисока теплостійкість, що призводить до різкого зниження міцності при температурах, близьких до температури склування полімеру. Окрім того, епоксиполімери, як і більшість полімерних матеріалів, завдяки вуглеводневій будові ланцюга, є горючими. Зростання вимог безпеки в багатьох сферах життєдіяльності вимагає розроблення і швидкого впровадження у виробництво негорючих або важкогорючих матеріалів, тобто таких, що важко займаються та самостійно не підтримують горіння, а також не поширюють полум'я шляхом розбризкування, скапування, стікання розплаву та ін.

Зміна властивостей епоксидних композицій з метою зменшення або усунення наведених вище недоліків досягається як структурним різноманіттям епоксидних олігомерів і затверджувачів для них, так і легкістю їх хімічної модифікації завдяки високій реакційній здатності та великій кількості функційних груп різного типу. Один із варіантів вирішення цих питань запропоновано в роботах [2-4]. Зокрема показано, що використання полівінілпіролідону (ПВП) як модифікатора епоксиамінних композицій дає змогу одержати матеріали з підвищеною міцністю та адгезійними властивостями, покращеною пластичністю, підвищеною водо- та хімічною стійкістю. Щодо впливу даного модифікатора на термостабільність та горючість композицій на основі епоксидних смол, то в літературних джерелах відсутні такі дані. Тому метою подальших досліджень є проведення комплексної оцінки пожежної небезпечності розроблених матеріалів.

Дана робота присвячена вивченню особливостей термоокисної деструкції матеріалів на основі модифікованих ПВП епоксиамінних композицій. Об'єктами досліджень були: епоксидіановий олігомер ЕД-20 з молекулярною масою 350-400, композиція на основі ЕД-20 та ПВП, а також затверділі поліетиленполіаміном (ПЕПА) матеріали на основі чистої ЕД-20 та модифікованої ПВП.

Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи Ф.Паулік, Й.Паулік і Л.Ердей, який дає можливість для зразка одночасно визначити втрату маси (термогравіметричний ТГ) та теплові ефекти (диференційно-термічний аналіз ДТА) термолізу. Дослідження здійснювали в динамічному режимі в атмосфері кисню. Як еталон використовували прожарений алюміній оксид. Нагрівання проводили зі швидкістю 1,25°C/хв. та 5°C/хв., наважка становила в середньому 200 та 500 мг, чутливість каналу за шкалою ТГ – 200 та 500 мг, а за шкалою ДТА – 100 мкВ для вихідних композицій та для затверділих матеріалів відповідно. Зразки в процесі проведення дериватографічного аналізу нагрівали до температури 500°C.

За результатами термогравіметричного аналізу (рис. 1 а) розклад смоли ЕД-20 відбувається впродовж трьох стадій. Втрата маси зразка на першій стадії спостерігається в температурному інтервалі 257–350°C і становить 29%. Екзотермічний ефект на цій стадії, згідно з даними кривої ДТА (рис. 1 б), проявляється в межах 300–350°C. Появу екзо ефекту на першій стадії можна пояснити ізомеризацією епоксидних груп смоли ЕД-20 в карбонільні та спиртові групи з подальшою деструкцією макромолекулярного ланцюга з утворенням летких продуктів [5].

На другій стадії, в інтервалі температур 350–450°C, відбувається більш глибока деструкція полімерного ланцюга. Ця стадія супроводжується значною втратою маси зразка, яка становить 38%.

На третій стадії, при температурі вищій за 450°C, відбувається згоряння кінцевих продуктів розкладу, чому відповідає поява екзотермічного ефекту на кривій ДТА.

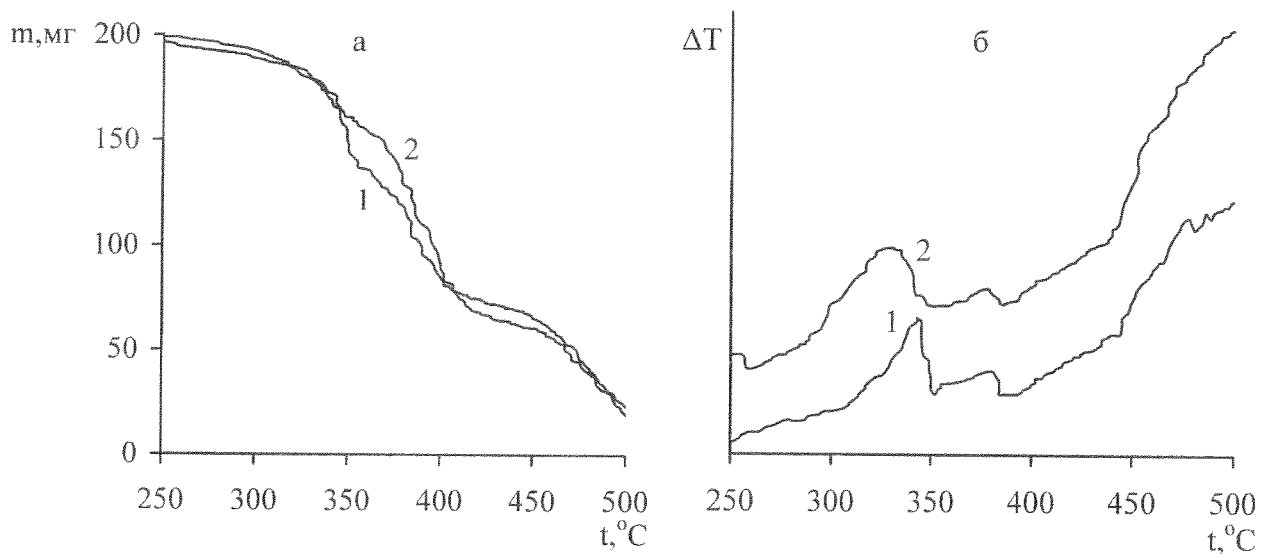


Рис. 1. Криві ТГ (а) та ДТА (б) 1 – епоксидіанового олігомеру, 2 – композиції на основі ЕД-20 та ПВП

Деструкція зразка композиції на основі ЕД-20 та ПВП, одержаної після змішування компонентів і витримки при температурі 90°C протягом 2 годин, має подібний характер до вихідної епоксидної смоли (рис. 1). Перша стадія супроводжується появою екзотермічного ефекту, який проявляється в межах 290–352°C. Він відповідає процесу руйнування фрагментів макромолекул ПВП, що містяться в структурі з зародженням активних частинок та руйнуванням незв'язаних епоксидних груп ЕД-20 [6]. Втрата маси на цій стадії становить 19%.

Згідно з даними термогравіметричного аналізу початок деструкції композиції на першій стадії термолізу зміщений в бік вищих температур у порівнянні зі зразком чистої смоли і характеризується менш інтенсивною втратою маси на цій стадії. Ці дані свідчать про утворення в композиціях нових термостійких структур, що відбувається, ймовірно, завдяки хімічній взаємодії компонентів композиції.

Друга стадія термолізу перебігає в інтервалі температур 353–455°C. Вона супроводжується інтенсивною втратою маси зразка ( $\Delta m=50\%$ ) і відповідає процесу глибокої деструкції макромолекулярного ланцюга.

Завершенню процесу термоокисної деструкції відповідає третя стадія, яка починається при температурі вищій за 455°C і супроводжується екзо ефектом на кривій ДТА.

Практичний інтерес викликають результати впливу ПВП на термостійкість затверділої композиції. Автори роботи вивчали термічну стійкість смоли ЕД-20, затверділої ПЕПА при температурі 90°C протягом 2 годин, та композиції з вмістом ПВП 3 мас. ч., затверділої за таким же температурним режимом (рис. 2).

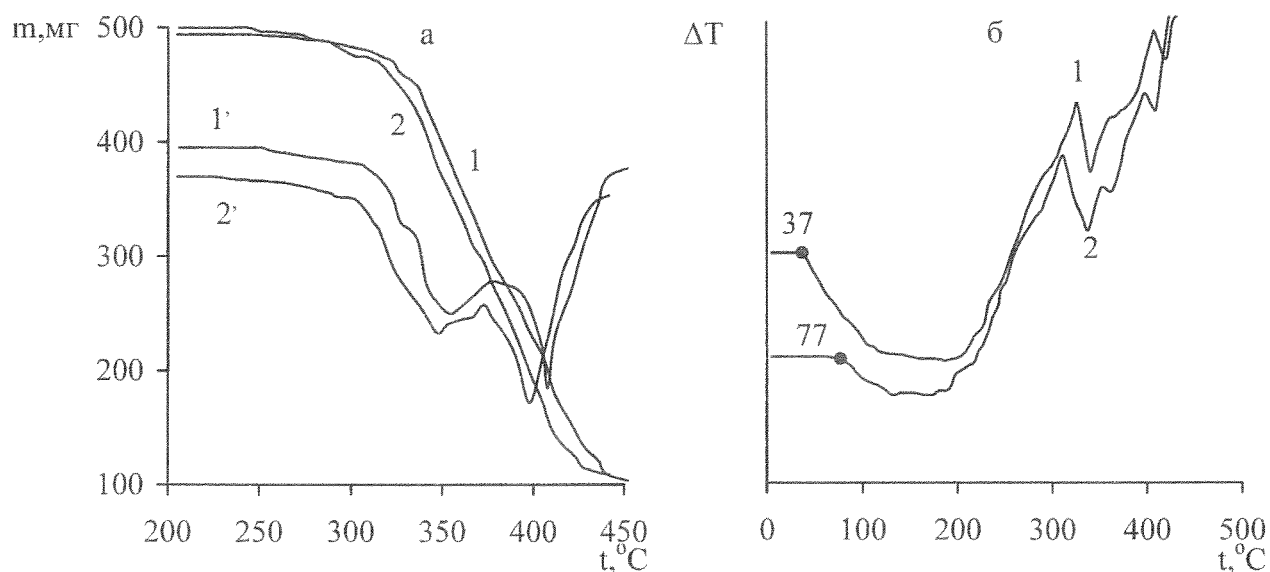


Рис. 2. Дані термогравіметричного (1, 2), диференційно-термогравіметричного (1', 2') (а) та диференційно-термічного (б) аналізів композицій на основі ЕД-20 і ПЕПА (1) та ЕД-20, ПВП і ПЕПА (2), затверділих при температурі 90°C протягом 2 годин

На кривих ДТА (рис. 2 б) композиції та смоли в низькотемпературних межах спостерігається поява глибокого ендотермічного ефекту, який зумовлений розм'якшенням полімерної структури. Цей процес не супроводжується втратою маси на кривій ТГ (рис. 2 а). Для зразка затверділої смоли ендопік проявляється в інтервалі температур 37–257°C, тоді як для епоксіамінної композиції модифікованої ПВП ендоефект з'являється в температурному інтервалі 77–218°C. Температура початку розм'якшення структури для модифікованої композиції порівняно з немодифікованою суттєво зміщена в бік вищих температур, що підтверджує її вищу теплостійкість. Даний факт є свідченням перебігу хімічної взаємодії між компонентами композиції, яка, очевидно, супроводжується зростанням ступеня зшивання.

Згідно з даними термолізу розклад затверділих смоли та композиції відбувається за подібним механізмом. За даними кривої ДТГ (рис. 2 а), перша стадія деструкції смоли спостерігається в межах температур 251–306°C, а композиції – в температурному інтервалі 233–292°C. Вона супроводжується незначною втратою маси на кривій ТГ і пов'язана із виділенням легких продуктів незв'язаних в тривимірну сітчасту структуру чи продуктів часткового окиснення. Цей процес супроводжується появою незначного екзоефекту на кривих ДТА (рис. 2 б).

Інтенсивна втрата маси зразка смоли при нагріванні до 500°C відбувається в температурному інтервалі 306–466°C, а композиції – в межах температур 292–442°C. На цій температурній ділянці відбувається основний процес термоокисної деструкції зразків, який протікає впродовж двох стадій. Температурні інтервали другої та третьої стадій деструкції зразків та кінетичні параметри процесу термолізу зразків, розраховані за даними термогравіметричного аналізу, на цих стадіях наведені в табл. 1. Розрахунок кінетичних параметрів здійснювали за методикою [7] із застосуванням програмного пакету MathCAD-7,0 на базі модифікованого кінетичного рівняння в комплексі з методом найменших квадратів:

$$\left(\frac{dW}{W_k dt}\right) = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln\left(1 - \frac{W}{W_k}\right) \quad (1)$$

де  $W$  – втрата маси зразка за температури  $T$ , визначена за кривою ТГ, мг;  $W_k$  – загальна втрата маси зразка на даній стадії, мг;  $T$  – абсолютна температура, К;  $E$  – енергія активації, кДж;  $n$  – порядок реакції;  $z$  – передекспоненційний множник;  $q$  – швидкість нагрівання зразка, град/с.

Ефективну константу швидкості розкладу розраховували за рівнянням Арреніуса:

$$k = ze^{\frac{E}{RT_{max}}} \quad (2)$$

де  $T_{max}$  – температура максимальної швидкості втрати маси зразка.

Правильність визначення кінетичних параметрів підтверджували шляхом теоретичного розрахунку координат кривої ТГ за рівнянням:

$$W = W_k \left(1 - e^{\frac{1}{1-n} \ln[1 - (1-n) \frac{zRT^2 e^{-\frac{E}{RT}}}{q(E+2RT)]}\right)} \quad (3)$$

Точність відтворення експериментальної кривої ТГ кривою, розрахованою за рівнянням (3), характеризувалась коефіцієнтом кореляції, який становив 0,99.

Таблиця 1

Кінетичні та термодинамічні параметри термолізу затверділих матеріалів

Кінетичні параметри	ЕД-20+ПЕПА		ЕД-20+ПВП+ПЕПА	
	стадія 2	стадія 3	стадія 2	стадія 3
Температурний інтервал, К	306-385	385-466	292-373	373-442
Температура максимальної швидкості втрати маси $T_{max}$ , К	622	675	609	671
Енергія активації $E$ , кДж	140	206	203	203
Передекспоненційний множник $z$ , $c^{-1}$	$1,01 \cdot 10^9$	$4,30 \cdot 10^{13}$	$4,62 \cdot 10^{14}$	$4,42 \cdot 10^{13}$
Порядок реакції $n$	0,85	1,43	1,34	1,39
Ефективна константа швидкості термодеструкції $k \cdot 10^3$ , $c^{-1}$	1,76	4,92	1,79	6,95

Температурні інтервали другої та третьої стадій процесу деструкції смоли, а також температури максимальної швидкості втрати маси зразків смоли на цих стадіях змінені в бік вищих температур. Константа швидкості процесу термолізу зразка затверділої ПЕПА смоли на другій та третій стадіях характеризується меншими значеннями порівняно із константами термоокисної деструкції композиції на цих стадіях. Отримані дані підтверджують вищу термічну стійкість смоли порівняно з композицією, нижча термостійкість якої, очевидно, пов'язана з наявністю незв'язаних у тривимірну сітку фрагментів макромолекул ПВП, здатних до швидкого термоокиснення.

На кривих ДТА зразків затверділої смоли і композиції в межах температур вищих за 300°C спостерігається поява трьох екзотермічних ефектів. Максимум першого екзоэффекту для зразка затверділої ПЕПА смоли відповідає температурі 327°C, а композиції – 312°C.

Другий екзоефект із невираженим максимумом для зразка затверділої смоли проявляється в інтервалі температур 341–378°C, а для композиції – в межах температур 338–367°C. Максимум третього екзотермічного ефекту для зразка смоли відповідає температурі 407°C, а для зразка композиції він проявляється при 398°C. Температурні інтервали трьох екзоефектів зразка затверділої смоли частково зміщені в бік більших температур, що додатково підтверджує її більшу термічну стійкість. Згідно з даними термогравіметричного аналізу механізм термоокисної деструкції зразків є однаковий. Появі першого екзоефекту відповідає втрата маси 13%, другому – 22%, третьому – 33%.

**Результати і висновки:** Таким чином, отримані дані диференційно-термічного аналізу додатково підтвердили перебіг процесу хімічної взаємодії між епоксидною смолою та ПВП, яка призводить до підвищення ступеня затвердіння й утворення тривимірної структури з підвищеною теплостійкістю.

Термоокисна деструкція зразків смоли і композиції з ПВП відбувається за подібним механізмом. Зразок композиції характеризується вищою теплостійкістю, оскільки температура початку розм'якшення матеріалу зміщена в бік вищих температур, однак має дещо нижчу термотривкість, завдяки здатності ПВП до окиснення при нижчих температурах.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ли Х., Невилл К. *Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ.* – М.: Энергия. 1973. – 416 с.
2. Декларацийний патент №64391А. Україна. МПК 7С08L63/00. Полімерна композиція для захисних покриттів / Суберляк О.В., Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Білий Л.М. – Заявл. 25.05.2003, №2003054724, Опубл. 16.02.2004, Бюл. №2. – 2с.
3. Лавренюк Е.И., Суберляк О.В., Гуменецкий Т.В., Лининская Е.Д. *Направленное модифицирование эпоксидных смол // Материалы IX Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры 2005". – Москва-Черноголовка-Одесса. – 2005. – С.319.*
4. Суберляк О.В., Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Лінинська О.Д. *Фізико-механічні властивості епоксидних покриттів, модифікованих полівінілпіролідом // Материалы XXV Юбил. междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности". – К. – 2005. – С.456-458.*
5. Коршак В.В. *Термостойкие полимеры.* – М.: Наука. – 1969. – 141 с.
6. Лавренюк О.І., Кочубей В.В., Гуменецький Т.В., Лінинська О.Д. *Термодеструкція модифікованого полівінілпіролідом епоксидного олігомера // Вісн. НУ "Львівська політехніка". – 2005. – №536. – С.269-272.*
7. Липскис А.Л., Квинкис А.В., Липскене А.М., Мачюлис А.Н. *Расчет кинетических параметров термической деструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Серия А. – Т. XVIII, №2. – С. 426-431.*