

2. Бендат Дж. Прикладной анализ случайных данных / Дж. Бендат, А. Пирсол–М.: Мир– 1989– 540 с.
3. Федер Е. Фракталы – М.: Мир– 1991– 254 с.
4. Бутаков В., Граковский А.. Оценка уровня стохастичности временных рядов произвольного происхождения при помощи показателя Херста // Computer Modelling and New Technologies– 2005–Vol. 9–No. 2– PP. 27–32
5. Bendat J., Piersol A. Random data. Analysis and Measurement Procedures– New York: John Wiley & Sons, Inc.–1986–640 p.
6. Peters E. Chaos and Order in the Capital Markets. A New View of Cycles, Prices, and Market Volatility– New York: John Wiley & Sons, Inc.–1996–288p.
7. Williams B. Trading Chaos. Applying Expert Techniques to Maximize Your Profits– New York: John Wiley & Sons, Inc.–1998–251p.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Бухарева П.Б. , Назаренко О.Б., Висак П.М.
Томский политехнический университет

Полимерные материалы находят широкое применение в промышленности и быту благодаря таким свойствам как малая плотность, высокая прочность, химическая стойкость, легкость обработки и др. Объем мирового производства полимеров возрастает с каждым годом. В 2013 г. мировое производство полимеров составило 245 млн. т, в России по данным Росстата было произведено 6241 тыс. т. Существенным недостатком полимерных материалов и изделий из них является повышенная горючесть.

С ростом потребления полимеров связано увеличение числа пожаров и материального ущерба от них [1, 2]. Пожары, обусловленные горением полимерных материалов, приводят к человеческим жертвам, наносят большой ущерб отраслям экономики, а также оказывают существенное негативное влияние на окружающую среду в результате загрязнения продуктами горения и пиролиза, несгоревшими горючими веществами, огнетушащими средствами [3]. При горении полимеров в результате термического разложения образуются такие токсичные газообразные продукты как монооксид углерода СО, диоксид углерода СО₂, формальдегид, вода, метан, этилен, пропилен и др. Основной перенос загрязнителей при пожаре происходит по воздуху. В результате естественных процессов загрязняющие вещества могут переходить из одной среды в другую, оседать на поверхность суши и водоемов и т. д.

Уменьшение воспламеняемости и горючести полимеров является актуальной проблемой, одним из направлений решения которой является введение в полимеры замедлителей горения – антипиренов. Использование традиционных галогенсодержащих антипиренов (соединений брома и хлора) может привести к образованию особо опасных и стойких токсикантов, например, фосгена, цианистых соединений, диоксинов, обладающих канцерогенным действием [4]. Поэтому современные исследования направлены на поиск и разработку экологически безопасных антипиренов.

Целью настоящей работы является исследование влияния борной кислоты, используемой в качестве наполнителя для снижения горючести, на выход газообразных продуктов термоокислительной деструкции эпоксидных композитов.

Материалы и методы исследований. Образцы эпоксидных полимеров получали на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отверждение которой проводили с помощью полиэтилполиамиона (ПЭПА). В качестве наполнителя использовали высокодисперсный порошок борной кислоты (размер частиц менее 40 мкм). В работе исследовали

термические характеристики и летучие продукты двух образцов: отвержденной эпоксидной смолы (Э₀) и образца, наполненного борной кислотой с концентрацией 10 мас. % (ЭБ₁₀). Анализ газообразных продуктов, выделяемых при нагревании до 800 °С исследуемых образцов, выполняли с помощью газоаналитической системы на основе квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 Aeolos, подключенного к термоанализатору STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия). Скорость нагревания в воздухе составляла 10 °С/мин. Исходная масса образцов – ~5 мг.

Результаты и обсуждение. Результаты масс-спектрометрических измерений для ионов с массовыми числами $m/z = 28$; 30 и 44, которые свидетельствуют о выделении ионов монооксида углерода $[CO]^+$, формальдегида $[CH_2O]^+$ и диоксида углерода $[CO_2]^+$, представлены на рис. 1. Для анализа влияния наполнителя на выход летучих продуктов деструкции взяли основные компоненты.

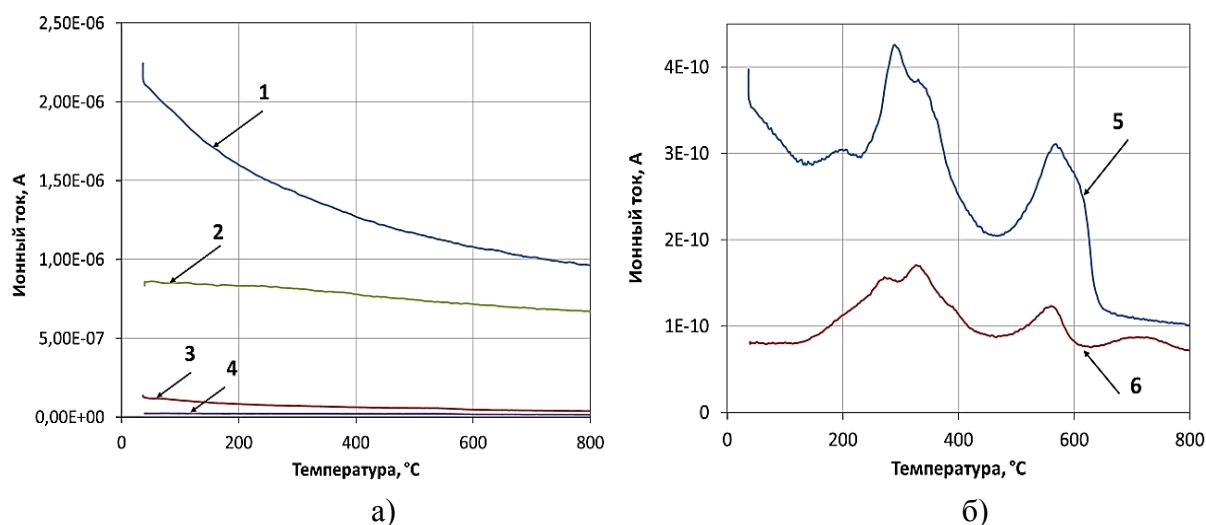


Рис. 1. Масс-термограммы газов, выделяющихся при нагреве ненаполненного образца (1, 3, 5) и наполненного образца (2, 4, 6): а) для ионов с $m/z = 28$ (1, 2) и 44 (3, 4); б) для ионов с $m/z = 30$ (5, 6)

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что введение в эпоксидную матрицу порошка борной кислоты в качестве наполнителя уменьшает интенсивность выделения летучих продуктов деструкции эпоксидных образцов. Для молекулярных ионов $[CO]^+$ и диоксида углерода $[CO_2]^+$ на масс-термограммах наблюдаются интенсивные фоновые сигналы, интенсивность которых для наполненного образца в 2–2,5 раза ниже, чем для ненаполненного образца. Анализ интенсивности ионного тока для молекулярного иона формальдегида $[CH_2O]^+$ показал, что его выделение при деструкции образцов происходит в три стадии. В табл. 1 представлены результаты анализа, согласно которым введение борной кислоты в эпоксидный полимер приводит к снижению температуры первого максимума выделения иона с массовым числом $m/z = 30$ на 16 °С и уменьшению величины ионного тока на всем интервале температур в 2,3–2,7 раза.

Таблица 1. Интенсивность ионного тока для газообразного продукта деструкции с массовым числом $m/z = 30$

Образец	Стадия 1		Стадия 2		Стадия 3	
	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	I, A	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	I, A	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	I, A
Э ₀	288	$4,26 \cdot 10^{-10}$	330	$3,86 \cdot 10^{-10}$	568	$3,11 \cdot 10^{-10}$
ЭБ ₁₀	272	$1,57 \cdot 10^{-10}$	330	$1,7 \cdot 10^{-10}$	560	$1,23 \cdot 10^{-10}$

На рис. 2 представлены зависимости изменения массы и тепловых эффектов образцов от температуры при их нагревании. Результаты термического анализа образцов представлены в табл. 2. Термоокислительная деструкция протекает в три стадии с выделением тепла на каждой из них. Наибольшее количество тепла при нагреве образцов выделяется на второй и третьей стадиях, соответствующих окислению углеродного остатка.

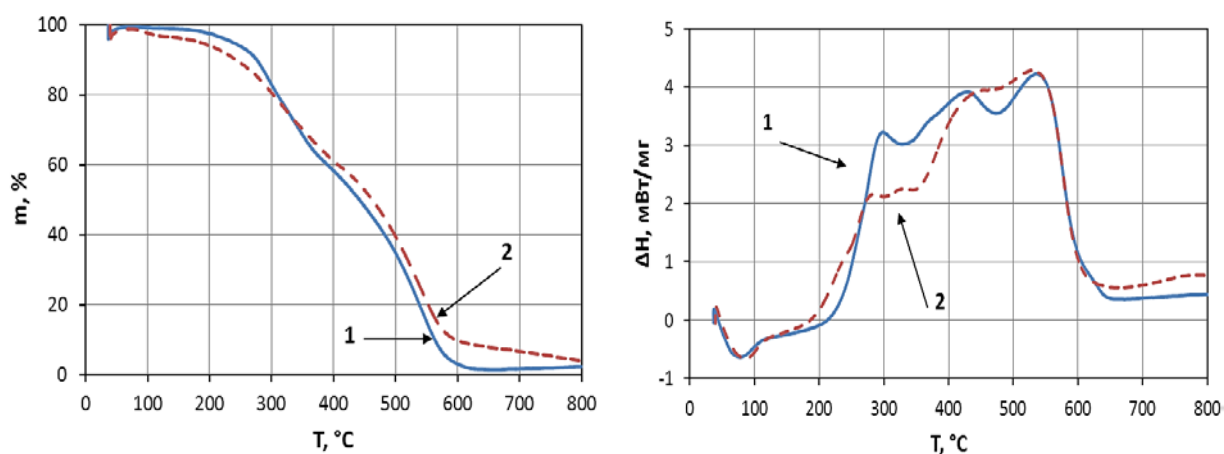


Рис. 2. Результаты термического анализа для образцов Э₀ (1) и ЭБ₁₀ (2): а) зависимость изменения массы образцов от температуры; б) ДСК-зависимость

Таблица 2. Результаты термического анализа

Образец	Стадия 1		Стадия 2		Стадия 3	
	Диапазон температур, °С	T _{макс} , °С	Диапазон температур, °С	T _{макс} , °С	Диапазон температур, °С	T _{макс} , °С
Э ₀	236–328	298	328–473	429	473–603	535
ЭБ ₁₀	196–345	284	345–467	430	467–600	530

Полученные результаты объясняются тем, что при деструкции наполненного образца происходит эндотермический процесс разложения борной кислоты с выделением и испарением в ходе эндотермической реакции воды и последующим образованием метаборной кислоты НВО₃ и оксида бора В₂О₃ [5, 6]. Это способствует охлаждению полимерной матрицы и разбавлению летучих продуктов деструкции полимера. По данным термического анализа температура начала деструкции наполненного борной кислотой образца на 40 °С ниже, чем исходного эпоксидного полимера. Увеличение выхода остатка наполненного образца ЭБ₁₀ по сравнению с ненаполненным образцом Э₀ свидетельствует о снижении количества газообразных продуктов. Остаточная масса образца с концентрацией наполнителя 10 мас. % при 600 °С составила 9,8 %, что на 6,8 % выше, чем для ненаполненного образца. Удельный тепловой эффект для образца Э₀ составил 15112 Дж/г, а для образца ЭБ₁₀ – 13086 Дж/г. Тепловой эффект первой стадии для наполненного образца в 1,5 раза меньше, чем для исходного эпоксидного полимера.

Заключение. В данной работе исследовано влияние высокодисперсных порошков борной кислоты, используемых в качестве наполнителя эпоксидной смолы, на газообразные продукты, образующиеся в процессе термоокислительной деструкции полимера. Влияние борной кислоты как наполнителя при нагревании эпоксидных композиций в воздухе до 800 °С проявляется в увеличении выхода остатка по окончании термоокислительной деструкции и в снижении количества летучих продуктов. Анализ газообразных продуктов термоокислительной деструкции свидетельствует о снижении образования в 2–2,4 раза таких токсичных газообразных продуктов как монооксид углерода СО, диоксид углерода СО₂, формальдегид СН₂О.

Работа выполнена с использованием оборудования Сетевого центра коллективного пользования ТПУ за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ ВИУ-ИНК-66-2014.

Список использованных источников

1. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушаков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов – М.: Стройиздат–1978 – 224 с.
2. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я. и др. Пожарная опасность строительных материалов – М.: Стройиздат–1988 – 380 с.
3. Исаева Л.К. Пожары и окружающая среда – Москва: Изд. Дом «Калан»– 2001 – 222 с.
4. Леонова Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов // Актуальные проблемы транспортной медицины – 2008 – № 3 (13) – С. 117–128
5. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов – М.: Химия–1980 – 274 с.
6. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты – М.: Техносфера–2011 – 688 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ИНДУКЦИИ САМОВОЗГОРАНИЯ ВЕЩЕСТВА ПО ПРОГНОЗНО-ЭКСТРАПОЛЯЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ НА ОСНОВЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТИ

Сечин А.И., Кырмакова О.С., Осипенко С.И.
Томский политехнический университет

Явление самовозгорания веществ и материалов можно определить как самопроизвольное возникновение горения вещества в отсутствие источника зажигания. Оно вызывает интерес ученых с конца 19-го века, и по сей день. Наибольшее внимание в настоящее время уделяется вопросам вычисления времени индукции процесса самовозгорания, что имеет практический интерес: предотвращение возникновения аварий на производстве. Наиболее подвергнуты влиянию данного процесса угледобывающая и углеперерабатывающая отрасли, а так же нефтяная и нефтеперерабатывающая. Их объединяет одно свойство перерабатываемых материалов: самовозгорание при определенных условиях [1, 2]. Как показывает анализ самовозгораний угольных объемов и отложений, процесс этот многофакторный, и один из основных факторов – время индукции процесса самовозгорания. Анализ же причин аварий, произошедших в резервуарных парках для хранения нефти и нефтепродуктов [1–3], позволил выявить, что порядка 40 % аварий происходят во время проведения зачистки и ремонта резервуаров, одной из причин которых является самовоспламенение нефтяных отложений, что и обуславливает актуальность рассматриваемого вопроса и необходимость более внимательного изучения. Наблюдения некоторых материалов, с позиций времени старения, показал, что их химическая активность не снижается, и они остаются в той же степени потенциальной опасности, что и были [4, 5].

Известно, что показатели пожаровзрывоопасности веществ и материалов определяются с целью получения исходных данных для разработки систем по обеспечению пожарной безопасности и взрывобезопасности [1, 2, 6]. Но разработчики нередко сталкиваются с ситуацией, когда недостаток физико-химических данных о веществе не позволяет провести расчетными методами комплексного анализа пожаровзрывоопасности того или иного вещества, обрабатываемого в технологическом процессе.