

Львівський державний університет ім. І.Франка

на правах рукопису

Гнатишин Сергій Ярославович

**КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕРМІЧНОЇ
ДЕСТРУКЦІЇ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

02.00.04 - фізична хімія

Автореферат

Дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Львів - 1996

АВ 34.060

Дисертація є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Львівського державного університету ім.І.Франка

Наукові керівники:

доктор хімічних наук, професор Солтис М.М.

кандидат хімічних наук, доцент Загордонський В.П.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ

1. доктор хімічних наук, професор Макітра Р.Г.

(Відділення фізичної хімії і технології горючих копалин ІФХ ім. Л.В. Писаржевського НАН України)

2. кандидат хімічних наук, доцент Янчук О.М.

(кафедра фізичної та неорганічної хімії, Луцький державний університет).

Провідна установа :

державний університет "Львівська Політехніка"

Захист відбудеться 20 вересня 1996 року в 15¹⁵ год. на засіданні Спеціалізованої Вченої Ради Д 04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті ім. І.Франка (290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6).

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім.І.Франка (вул. Драгоманова 5).

Автореферат розіслано 20 жовтня 1996 року

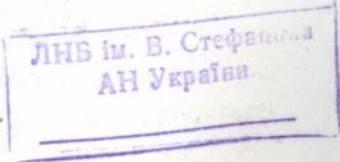
Вчений секретар спеціалізованої ради

І.Р.Мокра

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00739999 (3)



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність проблеми. Широке застосування полімерів як в техніці, так і в побуті зумовлює значний інтерес до процесів, що лежать в основі їх переробки та перетворень, які виникають під час їх експлуатації. Одним з таких процесів є процес деструкції в умовах дії високих температур. Тому дослідження кінетичних закономірностей термічної деструкції просторово зшитих полімерів має надзвичайно важливе значення як з наукової, так і практичної точки зору. Таке дослідження не тільки дає змогу пояснити поведінку полімерів в умовах дії високих температур і допомагає у відборі найбільш придатного типу з існуючих вже матеріалів, але й, що деколи навіть суттєвіше, дає можливість передбачити структуру і шляхи створення нових матеріалів із заданими властивостями.

Мета роботи. Дослідження кінетики та механізму термічної деструкції епоксидних композитів, розробка методики оцінки кінетичних параметрів термічної деструкції, дослідження впливу наповнювачів на кінетичні закономірності деструкції та термічну стабільність епоксидних композитів.

Наукова новизна. Розроблено новий підхід до оцінки кінетичних параметрів термічної деструкції просторово-зшитих полімерів. Вивчено вплив природи та структурної організації полімерної матриці на кінетичні закономірності термічної деструкції епоксидних композитів та запропоновано структурно-топологічну схему механізму цього процесу. Встановлено кінетичні особливості та механізм початкових стадій термічної деструкції епоксидної матриці. Досліджено вплив високодисперсних наповнювачів на закономірності термічної деструкції та термічну стабільність композиційного матеріалу.

Практична цінність. Створено пакет програм для обробки термогравіметричних даних та розрахунку кінетичних і актива-

ційних параметрів процесу термічної деструкції просторово-зшитих полімерів. Результати дослідження дають змогу прогнозувати поведінку епоксидних полімерів в умовах теплових навантажень. Запропоновано використання приведеної температури для оцінки термічної стабільності епоксидних композитів. Показано можливість застосування високодисперсних наповнювачів для регулювання властивостей композиційних матеріалів.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на I симпозиуму хімічної комісії НТШ, присвяченого пам'яті академіка Р.Кучера, 18-20 березня 1993 р. - Львів; на науковій конференції "Стан та перспективи розвитку хімічної науки та промисловості в Західному регіоні України", присвяченій 150-річчю "Львівської Політехніки" 17-19 травня 1994 р. - Львів; Міжнародному симпозиумі "Полімери на межі розділу фаз", Жовтень 25-29 1994 р. - Львів; 47-й Науково-технічній конференції Українського державного Лісотехнічного університету 24-27 січня 1995 р. - Львів; науково-практичній конференції "Львівські хімічні читання", 26 травня 1995 р. - Львів; науково-технічній конференції "Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні" 12-17 вересня 1995 р. - Львів; Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні", 1-3 листопада 1995 р. - Харків.

Основні результати представлені до захисту:

- новий підхід до аналізу результатів дослідження кінетики термічної деструкції просторово-зшитих полімерів методом динамічної термогравіметрії та методика розрахунку кінетичних і активаційних параметрів цього процесу;
- кінетичні закономірності деструкції епоксидних полімерів як функція природи полімерної матриці;
- закономірності кінетики та механізм початкових стадій термічної деструкції полімерної матриці;

- особливості впливу природи та вмісту наповнювача на кінетику процесу термічної деструкції та термічну стабільність епоксидних композитів;
- метод оцінки термічної стабільності композиційних матеріалів на основі просторово-зшитих полімерів;
- схема структурно топологічного механізму деструкції епоксидних полімерів.

Аналіз літературних даних, експериментальні роботи по дослідженню кінетичних закономірностей термічної деструкції епоксидних полімерів з різною природою структурних фрагментів полімерної матриці та наповнених епоксидних композитів, оцінка кінетичних параметрів, термічної стабільності епоксидних композитів та обговорення результатів проведені автором дисертації самостійно згідно з вказівками наукового керівника.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з 7 розділів, висновків і списку цитованої літератури. Робота викладена на 162 сторінках машинописного тексту, містить 52 рисунки, 35 таблиць, 4 додатки та список літератури із 198 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ.

Кінетичні закономірності термічної деструкції епоксидних композитів.

Проаналізована література з питань термічної деструкції та стабілізації епоксидних композитів, особливостей формування структури та властивостей просторово-зшитих епоксидних матриць, впливу наповнювачів на структуру та властивості композиційного матеріалу. Обговорено відомі механізми термічної деструкції епоксидних матриць. Показано, що механізм та кінетика термічної деструкції просторово-зшитих полімерів досліджена недостатньо. Приведені в літературі значення кінетичних і активіційних параметрів процесу термічної деструкції просторово-

зшитих полімерів мають протирічливий характер, також відсутні єдині підходи до оцінки термічної стабільності полімерних матеріалів.

Обґрунтовано доцільність дослідження кінетики термічної деструкції епоксидних композитів, що безпосередньо пов'язано з прогнозуванням часу надійної експлуатації полімерних виробів, пошуком шляхів створення термічно стійких матеріалів та удосконаленням переробки та утилізації полімерних відходів.

Об'єкти і методи дослідження.

Наведено фізико-хімічні характеристики вихідних компонентів епоксидного композиційного матеріалу. Подано опис процедури та умов одержання епоксидного композиту. Термогравіметричне дослідження кінетики термічної деструкції епоксидних композитів проводили за допомогою дериватографа Q-1500D. Термогравіметричні дослідження проводили в трьох режимах: динамічному (ДТГА), ізотермічному (ІТГА) та квазірівноважному (КТГА). Досліджено вплив факторів, які визначають характер термогравіметричних кривих, їх точність і відтворюваність. На основі цих досліджень вибрано умови проведення термогравіметричних експериментів.

Вивчення природи хімічних перетворень в епоксидній матриці під час її термічної деструкції проводились методом ІЧ-спектроскопії з допомогою ІЧ-спектрографа марки "Specord-80".

Дослідження мікрогетерогенної структури епоксидного композиту проводилось методом малокутового розсіювання рентгівського проміння на порошковому дифрактометрі HZG-4A.

Усі розрахунки були проведені на ПЕОМ IBM PC/AT за спеціально розробленими програмами обробки результатів термогравіметричних і ІЧ-спектроскопічних досліджень, та пакету програм для розрахунку кінетичних і активаційних параметрів термічної деструкції епоксидних полімерів.

Модельовання кінетики термічної деструкції просторово-зшитих полімерів.

Результати експериментальних досліджень термічної деструкції просторово-зшитих епоксидних полімерів однозначно вказують на складний характер цього процесу. Спроби застосування відомих методів (Фрімена-Керрола, Райха, Ліпскіса) для розрахунку кінетичних і активаційних параметрів процесу деструкції привели до одержання аномально високих кінетичних порядків реакції та неоднозначностей в інтерпретації результатів кінетичних досліджень. В зв'язку з цим проведено математичне моделювання кінетики процесу термічної деструкції епоксидних полімерів. Виявлено, що форма кривих швидкості втрати маси (ДТГ-кривих) пов'язана із величиною порядку реакції (n), а їх висота і температурне положення - величинами енергії активації (E_a) та предекспонентного фактора (A). Показано, що вплив параметрів A і E_a є взаємопротилежним і виражається в існуванні "компенсаційного" ефекту. Цей ефект полягає у тому, що збільшення енергії активації при одночасному збільшенні предекспонентного фактора майже не впливає на висоту і температурне положення ДТГ-максимуму, що зумовлює закорельованість параметрів при їх розрахунку шляхом обробки експериментальних кривих. В наслідок існування "компенсаційного" ефекту розрахунок кінетичних і активаційних параметрів процесу деструкції за допомогою традиційних підходів характеризується значними похибками. Тому з метою усунення впливу "компенсаційного" ефекту розрахунок параметрів A , E_a , n запропоновано використання системи нелінійних рівнянь (1), яка включає додатковий параметр, а саме ширину ДТГ-максимуму на половині його висоти ($H_{1/2}$). Розроблено програму для знаходження розв'язку системи рівнянь (1) за допомогою ітераційної процедури, результатом якої є уточненні кінетичні і

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\text{макс}} &= \frac{A}{q} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{\text{макс}}}\right) \cdot (1 - \alpha_{\text{макс}})^n \\ T_{\text{макс}} &= \sqrt{\frac{E_a q (1 - \alpha_{\text{макс}})}{nR \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\text{макс}}}} \end{aligned} \right. \quad (1)$$

$$H_{1/2} = f_2\left(A, E_a, n, \text{при умо ві } \frac{d^2\alpha}{dT^2} = \min\right) - f_1\left(A, E_a, n, \text{при умо ві } \frac{d^2\alpha}{dT^2} = \max\right)$$

де $(d\alpha/dT)_{\text{макс}}$ - висота ДТГ-максимуму; $T_{\text{макс}}$ - температура ДТГ-максимуму; $\alpha_{\text{макс}}$ - втрата маси при $T_{\text{макс}}$; q - швидкість нагріву; R - газова стала.

активаційні параметри процесу термічної деструкції. Порівняння результатів застосування розробленої програми та відомих методів (Фрімена-Керрола, Ліпскіса) до обробки модельних кривих одностадійного процесу деструкції показало, що розроблений метод дозволяє уникнути похибок пов'язаних з "компенсаційним" ефектом і характеризується більшою точністю в оцінці кінетичних і активаційних параметрів.

Виходячи з очевидної складності процесу термічної деструкції епоксидних композитів неможливим є описання всього масиву експериментальних даних одним кінетичним рівнянням. Тому запропоновано розглядати процес деструкції як сукупність "квазіелементарних" стадій, які характеризуються своїми кінетичними і активаційними параметрами. Швидкість такого процесу можна описати рівнянням:

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\text{заг}} = \sum_{i=1}^L \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i = \eta_i \sum_{i=1}^L k_i \prod_j (1 - \alpha_j)^{n_j} \quad (2)$$

де L - кількість "квазіелементарних" стадій; η_i - вклад "квазіелементарної" стадії у загальний процес; k_i - константа швидкості i -ї стадії, $k_i = A_i/q \cdot \exp(-E_{a_i}/RT)$; j - номери речовини, n_j - порядок реакції за j -ю речовиною.

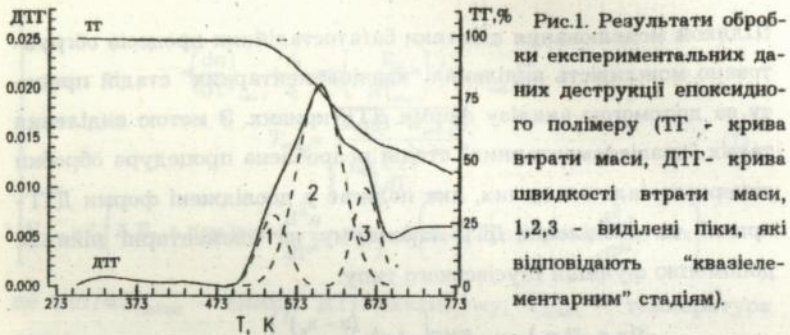
Шляхом моделювання кінетики багатостадійних процесів обґрунтовано можливість виділення "квазіелементарних" стадій процесу за допомогою аналізу форми ДТГ-кривих. З метою виділення таких "квазіелементарних" стадій розроблена процедура обробки експериментальних даних, яка полягає у дослідженні форми ДТГ-кривої та розділенні ДТГ-максимуму на елементарні піки за допомогою функцій гаусівського типу:

$$f(x, x_0, H, y_0) = y_0 \cdot \text{EXP} \left(-\text{Ln}2 \cdot \frac{(x - x_0)^2}{H^2} \right) \quad (3)$$

$$H = \begin{cases} h' & \text{при } x < x_0 \\ h'' & \text{при } x \geq x_0 \end{cases}$$

x_0 - положення піку, що відповідає температурі максимуму піка $T_{\text{макс}}$, h', h'' - ліва та права півширина піку на половині його висоти відповідно, y_0 - висота піка або максимальне значення швидкості процесу $(d\alpha/dT)_{\text{макс}}$.

Вважається, що кожен виділений пік на ДТГ-кривій відповідає окремій "квазіелементарній" стадії процесу деструкції, яка характеризується своїм набором кінетичних і активаційних параметрів. Розроблена програма розділення *SPLIT-DTG* включає перевірку цілісності ДТГ-максимуму, а також баготократне уточнення параметрів використовуючи алгоритм наближення даних довільними параметризованими функціями. Результати обробки експериментальних даних за програмою *SPLIT-DTG* наведені на рис. 1 для ДТГ-кривої термічної деструкції епоксидного полімеру на основі ЕД-20. Відношення площі кожного виділеного піку до загальної площі ДТГ-кривої становить вклад відповідної "квазіелементарної" стадії у загальний процес деструкції. З врахуванням таких вкладів були одержані відповідні табульовані ТТ- і ДТГ-криві виділених стадій, шляхом обробки яких розраховано параметри A_i, E_{a_i}, n_i .



Усі вище приведені етапи розрахунку кінетичних та активаційних параметрів виділених "квазіелементарних" стадій, включаючи обробку та знаходження температурних параметрів кінетичних кривих оформлені у вигляді пакету програм "ЕРОХУ". Застосування пакету програм "ЕРОХУ" для обробки термогравіметричних даних деструкції зразків епоксидного полімеру ЕД-20:ПЕПА, одержаного при стехіометричному співвідношенні епоксидних і аміньних груп показало, що відносна похибка визначення параметрів термодеструкційного процесу не перевищує 5%.

Вплив природи полімерної матриці на кінетичні закономірності термодеструкції епоксидних композитів.

Проведені дослідження кінетики термічної деструкції епоксидних полімерів на основі ЕД-20 і ПЕПА одержаних при різному співвідношенні компонентів олігомерної суміші. Кінетичні криві деструкції зразків цих полімерів наведені на рис 2. Обробка одержаних результатів з використанням пакету "ЕРОХУ" та аналіз розрахованих кінетичних та активаційних параметрів показали, що при відхиленні співвідношення функціональних груп в вихідній олігомерній композиції від стехіометричного посилюється асиметрія ДТГ-максимуму, змінюється розподіл вкладів "квазіелементарних" стадій у загальному процесі та значення набору кінетичних і активаційних параметрів цих стадій.

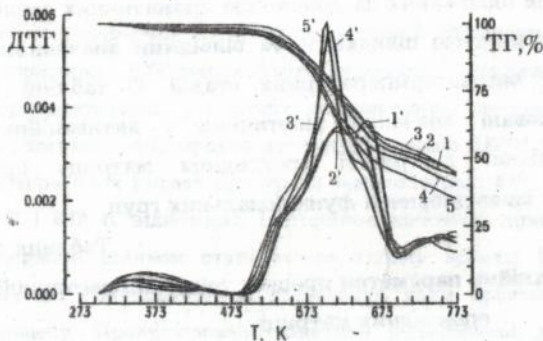


Рис. 2. ТГ- і ДТГ-криві деструкції полімерів при різному співвідношенні ЕД-20 : ПЕПА (1,1' - 94:6, 2,2' - 90:10, 3,3' - 88:12, 4,4' - 86:14; 5,5' - 82:18 мас.%) відпо-відно.

Виявлено, що введення надлишкової кількості амінних груп приводить до суттєвого зростання швидкості деструкції та пониження енергії активації стадії, що вносить основний вклад у загальний процес деструкції.

Вивчено особливості термічної деструкції епоксидного композиту в залежності від природи епоксидного олігомеру та отвердника. На рис. 3 наведено кінетичні криві деструкції епоксидних композитів на основі епоксиолігомерів різної природи.

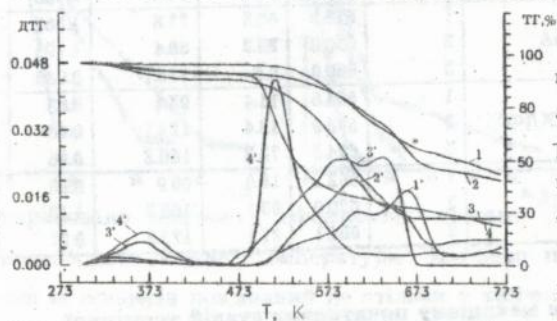


Рис. 3. ТГ- і ДТГ-криві деструкції полімерів з різною природою олігомерного компонента : 1,1' - Е-40, 2,2' - ЕД-20, 3,3' - УП-655, 4,4' - ДЕГ-1 відповідно.

Показано, що введення ароматичних фрагментів (Е-40, ЕД-20) приводить до підвищення характеристичних температур та пониження швидкості деструкції. Деструкція зразків на основі аліфатичних олігомерів ДЕГ-1 та УП-655 характеризується значно нижчими енергіями активації та більшими швидкостями процесу. Використання ароматичних отвердників також суттєво змінює характер кінетичних кривих деструкції. Термічна

деструкція зразків одержаних за допомогою ароматичних амінів характеризується нижчою швидкістю та більшими значеннями енергії активації високотемпературних стадій. В таблиці 1. наведено розраховані значення кінетичних і активаційних параметрів термічної деструкції епоксидних матриць при стехіометричному співвідношенні функціональних груп.

Таблиця 1.

Кінетичні і активаційні параметри процесу термічної деструкції епоксидних матриць.

Епоксидний олігомер	Отвердник	№ стадії	T _{макс} , К	Вклад процесу %	Енергія активації, кДж/моль	Порядок реакції
ЕД-20	ПЕПА	1	546.0	14.3	78.7	0.616
		2	607.5	52.7	101.1	1.064
		3	660.9	33.0	149.6	0.830
Е-40	ПЕПА	1	544.0	15.4	95.4	0.96
		2	602.1	66.5	114.5	1.21
		3	659.0	18.1	151.2	0.68
УП-665	ПЕПА	1	528.0	17.3	74.6	0.731
		2	584.0	52.1	98.6	1.292
		3	641.4	30.6	140.0	0.700
ДЕГ-1	ПЕПА	1	515.5	68.3	77.3	1.362
		2	550.2	23.2	88.4	1.195
		3	580.0	8.5	113.1	0.935
ЕД-20	ДАДХДФМ	1	534.6	11.4	93.4	0.83
		2	573.0	16.4	122.7	0.93
		3	624.3	72.2	160.2	0.85
ЕД-20	МФДА	1	562.3	15.8	90.9	0.93
		2	620.0	53.1	168.2	1.13
		3	654.1	31.1	173.6	0.97

Дослідження механізму початкових стадій термічної деструкції епоксидних полімерів ЕД-20 та ДЕГ-1.

З метою встановлення механізму термодеструктивного процесу, особливо його початкових стадій на яких в найбільшій мірі повинні проявитись особливості хімічної природи полімерної матриці було проведено вивчення процесу термічної деструкції епоксидних полімерів ЕД-20 та ДЕГ-1 методом ізотермічної

термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Виходячи з температурного положення ДТГ-максимумів виділених "квазіелементарних" стадій термодеструкції, уточнених за допомогою методу квазірівноважної термогравіметрії, процес деструкції зразків ДЕГ-1 і ЕД-20 вивчався в ізотермічних умовах при трьох температурах: 498, 518, і 553 К та 533, 583 і 633 К відповідно. Ізотермічні кінетичні криві деструкції були одержані шляхом ступінчатого нагріву зразків із витримкою при заданій температурі до досягнення умов практичного припинення процесу. Проаналізовано кінетику ізотермічної деструкції епоксиполімерів і встановлено, що з кінетичної точки зору втрата маси на початкових стадіях може бути описана сукупністю двох паралельних процесів. На рис. 4 наведено експериментальні дані ізотермічної кінетики термодеструкції зразків епоксиполімерів ДЕГ-1 та ЕД-20 в координатах рівняння першого порядку.

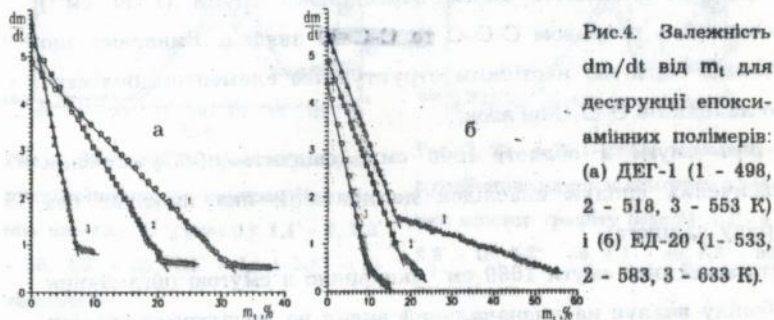


Рис.4. Залежність dm/dt від m_1 для деструкції епоксиполімерів: (а) ДЕГ-1 (1 - 498, 2 - 518, 3 - 553 К) і (б) ЕД-20 (1 - 533, 2 - 583, 3 - 633 К).

Розраховано значення ефективних констант швидкостей цих процесів для кожної температури. Зроблено припущення, що один із процесів пов'язаний не стільки з хімічними перетвореннями полімерної матриці, скільки з дифузією продуктів деструкції з об'єму зразка в газову фазу.

Застосування ІЧ-спектроскопії до вивчення термодеструкції в залежності від температури та тривалості термообробки плівок епоксидних полімерів ДЕГ-1 та ЕД-20 дозволили зробити висновки відносно хімізму перетворень, які мають місце на початкових стадіях процесу. На рис. 5 наведено залежність оптич-

ної густини деяких характеристичних смуг поглинання від температури термообробки (1 год.) епоксиполімерів ДЕГ-1 та ЕД-20.

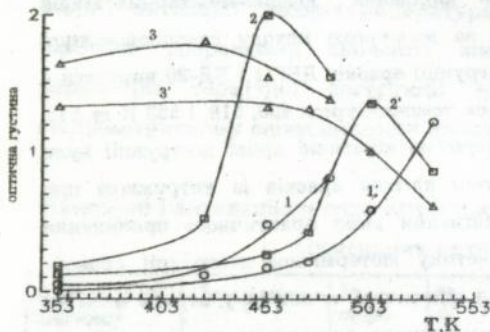


Рис. 5 Інтенсивності характеристичних смуг поглинання карбонільного (1,1'), олефінового (2,2') та ефірного (3,3') зв'язків в залежності від температури обробки для зразків епоксиполімерів ДЕГ-1 та ЕД-20 відповідно.

Співставлення одержаних даних для обох типів полімерів дало можливість встановити наступні загальні закономірності початкових стадій процесу деструкції :

- ріст інтенсивності смуги карбонільної групи (1730 см^{-1}) пов'язаний з розривом С-О-С зв'язків. Виявлено, що найбільш термічно нестійким структурним елементом полімерного ланцюга є С-О-С зв'язок;
- ріст смуги в області 1660 см^{-1} , свідчить про утворення ненасичених сполук внаслідок дегідратації, яка протікає без розриву ланцюга;
- стрімкий ріст смуги 1660 см^{-1} порівняно з смугою поглинання карбонілу вказує на визначальний вклад на початкових стадіях деструкції реакції утворення ненасичених сполук, хоч обидві реакції протікають паралельно.

Показно, що при дальшому підвищенні температури термічна деструкція відбувається за рахунок розриву С-С=О та С-N-С зв'язків. Аналіз ІЧ-спектів вказує, що процеси розриву С-О-С та С-N-С зв'язків протікають паралельно. Для полімеру на основі аліфатичної смоли ДЕГ-1, внаслідок великої лабільності його структурних ланок, протікання вище описаних процесів приводить до повного руйнування полімерного ланцюга, тому

вже при відносно низьких температурах досягається майже повна втрата маси. У випадку полімеру на основі ЕД-20 внаслідок малої рухливості ароматичних фрагментів деструкція сильно сповільнена процесами рекомбінації та циклізації.

Вплив наповнювачів на кінетичні закономірності термічної деструкції епоксидних композитів.

Досліджено кінетичні закономірності термічної деструкції зразків епоксидних композитів наповнених: TiO_2 , графітом, V_2O_5 . На рис. 6-8 наведені термогравіметричні криві деструкції наповнених епоксидних полімерів з різними вмістами наповнювача.

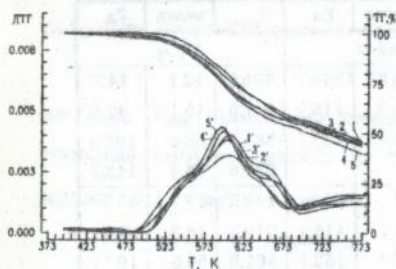


Рис. 6. ТГ- та ДТГ-криві термодеструкції епоксидних композитів з різним вмістом TiO_2 (мас.%): 1,1' - 0, 2,2' - 10, 3,3' - 30, 4,4' - 50 і 5,5' - 70 відповідно.

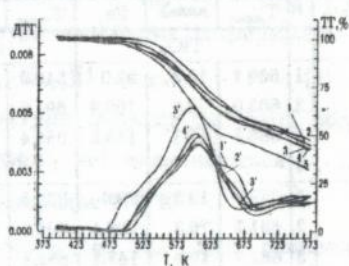


Рис. 7. ТГ- і ДТГ-криві термодеструкції епоксидних композитів з різним вмістом графіту (мас.%): 1,1' - 0, 2,2' - 10, 3,3' - 30, 4,4' - 40, 5,5' - 50 відповідно.

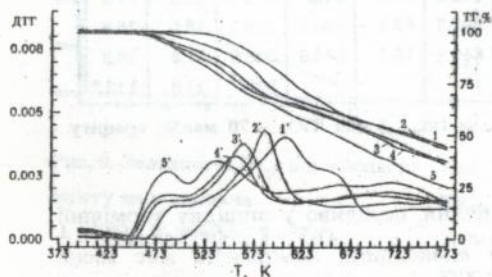


Рис. 8. ТГ- та ДТГ-криві термодеструкції епоксидних композитів з різним вмістом V_2O_5 (мас.%): 1,1' - 0, 2,2' - 10, 3,3' - 30, 4,4' - 40 і 5,5' - 60 відповідно.

Розраховано кінетичні та активаційні параметри стадій термічної деструкції зразків епоксидних композитів з різною природою та вмістом наповнювача (m , мас.%), результати розрахунку наведе-

ні в таблиці 2. Для зразків TiO_2 - та графітонаповнених епоксидних композитів для ступенів наповнення $m < 40$ мас.% характерно незначне пониження швидкості деструкції, при цьому значення енергії активації квазіелементарних стадій процесу практично не відрізняються від відповідних параметрів процесу деструкції ненаповненого епоксидного полімеру.

Таблиця 2.

Результати розрахунку характеристик процесу термічної деструкції епоксидних композитів з різною природою та вмістом наповнювача.

m , мас.%	N	T_{\max}	вклад	E_a	T_{\max}	вклад	E_a	T_{\max}	вклад	E_a
		TiO_2			графіт			V_2O_5		
10	1	539.7	15.3	92.3	540.9	16.4	96.5	495.5	12.1	74.3
	2	603.0	72.6	109.9	601.9	65.2	115.7	547.5	15.1	90.4
	3	663.4	12.1	148.9	656.4	18.4	153.7	583.7	56.4	108.3
	4							631.6	16.4	142.7
30	1	539.3	13.3	92.9	539.5	17.7	95.9	482.5	17.1	65.3
	2	601.7	76.3	106.4	598.5	64.1	116.4	519.3	16.3	90.4
	3	662.7	10.4	147.1	659.4	18.2	152.1	561.5	54.5	102.1
	4							616.8	12.1	132.1
40		537.8	14.2	86.6	539.0	19.9	91.6	478.7	19.3	62.6
		602.1	76.6	104.7	594.3	64.0	107.3	510.7	17.5	87.3
		656.4	9.2	136.8	649.9	16.1	146.7	553.8	55.8	99.2
m_{\max}	1	529.2	18.8	75.5	532.9	21.8	87.2	474.7	22.8	57.2
	2	596.5	72.8	105.3	593.3	63.1	105.8	499.6	18.9	75.8
	3	644.9	8.4	123.2	646.1	15.1	144.6	536.0	37.3	96.3
	4							580.7	21.0	113.2

* максимальний вміст наповнювача (m_{\max}) для TiO_2 - 70 мас.%, графіту - 50 мас.%, V_2O_5 - 60 мас.%

Для високих ступенів наповнення, особливо у випадку термічної деструкції TiO_2 -наповнених епоксидних композитів має місце значне збільшення швидкості деструкції та пониження відповідних значень енергій активації квазіелементарних стадій процесу, що пов'язано із збільшенням дефектності полімерної матриці при

введенні значної кількості наповнювача. Знайдено, що вплив V_2O_5 на кінетичні закономірності епоксидних композитів має специфічний характер, який проявляється у збільшенні кількості квазіелементарних стадій, зміщенні температурного інтервалу області швидкої деструкції в сторону низьких температури та суттєвому зменшенні значень енергії активації відповідних квазіелементарних стадій процесу.

Термічна стабільність епоксидних композитів.

Для оцінки термічної стабільності епоксидних композитів запропоновано використовувати параметр $T_{пр}$, який можна розрахувати на основі термогравіметричних даних за формулою :

$$T_{пр} = T_{поч} + (T_{кін} - T_{поч})(1 - \alpha_{773}) \quad (3)$$

де $T_{поч}$, $T_{кін}$ відповідно температури початку та кінця області максимальної швидкості деструкції, які визначаються із ДТГ-кривої, α_{773} - втрата маси, що відповідає 773 К.

На рис. 9 наведено залежність $T_{пр}$ для епоксидних композицій з різною природою та об'ємним вмістом наповнювача.

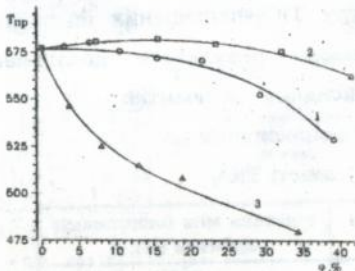


Рис. 9. Залежність $T_{пр}$ від об'ємного вмісту наповнювача:

1 - TiO_2 , 2 - графіт, 3 - V_2O_5 .

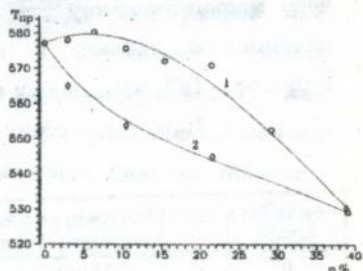


Рис. 10. Залежність $T_{пр}$ від вмісту TiO_2 для різного порядку змішування: 1 - смола + TiO_2 + отвердник; 2 - отвердник + TiO_2 + смола.

Показано, що суттєве пониження термічної стабільності V_2O_5 може бути пов'язане із каталітичним впливом V_2O_5 на процес термічної деструкції епоксидної матриці. У випадку малих

вмістів графіту та TiO_2 термічна стабільність епоксидного композиту дещо покращується, що пов'язано з формуванням регулярнішої структури полімерної матриці при малих вмістах наповнювача. Погіршення термічної стабільності епоксидних композитів при високих ступенях наповнення пов'язане із збільшенням дефектності полімерної матриці, як результат розпушуючого впливу великої концентрації частинок наповнювача. На рис. 10 наведено залежність $T_{\text{пр}}$ від вмісту TiO_2 для зразків приготованих за різним порядком змішування. Наведені дані вказують на явне погіршення термічної стабільності полімеру проготованого за зворотнім способом змішування (крива 2), що може бути пов'язано з формуванням дефектної полімерної матриці як результат блокування частини NH_2 -груп отвердника поверхнею наповнювача.

Аналіз одержаних даних виявив, що термічна стабільність наповнених композитів в першу чергу пов'язана із впливом наповнювача на структурну організацію полімерної матриці. Методом малокутового розсіювання рентгенівських променів вивчено мікрогетерогенну структуру TiO_2 -наповнених епоксидних матриць. В таблиці 3 наведено результати дослідження структури TiO_2 -наповнених епоксидних композитів.

Параметри структури епоксидних матриць
при різному вмісті TiO_2 .

м TiO_2 , мас.%	кут (2θ) дифракційного максимуму, град	відстань між площинами відбиття (D), Å
0	18.491	58.9
10	18.486	59.0
20	18.382	59.3
30	18.214	59.9
40	17.328	62.9
50	17.043	64.0
60	15.414	69.2
70	14.930	72.9

Показано, що при збільшенні вмісту TiO_2 зростає відстань між площинами відбивання паракристалічної структури епоксидної матриці, що корелює із зміною енергії активації відповідних квазіелементарних стадій деструкції зразків TiO_2 -наповнених епоксидних композитів (рис.11).

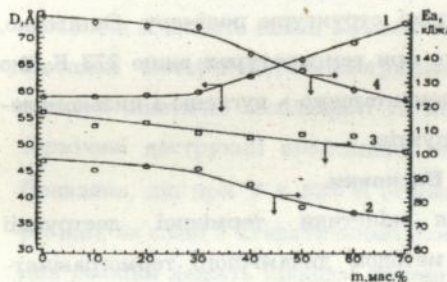
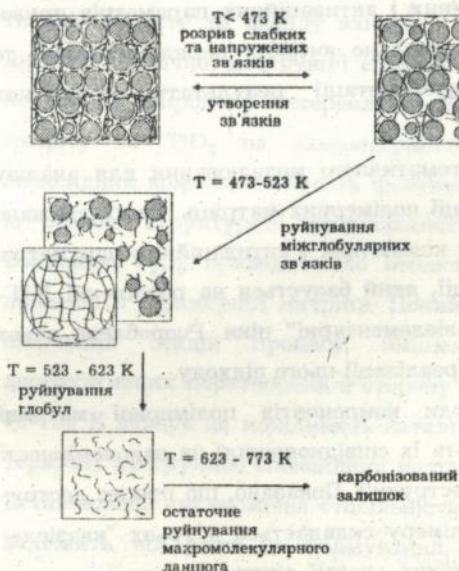


Рис.11. Залежність міжглобулярної відстані (1) та енергій активації (2,3,4) квазіелементарних стадій процесу деструкції епоксидного композиту від вмісту TiO_2 .

На основі аналізу всього масиву одержаних даних запропоновано схему структурно-топологічного механізму термічної деструкції епоксидних композитів, яка наведена на рис. 12.



Згідно цієї схеми спочатку відбувається розрив найслабших і найнапруженіших міжвузлових зв'язків. Далі підвищення температури супроводжується переходом полімеру в в'язкотекучий стан, де основний вклад в процес деструкції вносять реакції розриву С-О-С

Рис. 12. Схема структурно-топологічного механізму термічної деструкції епоксидних композитів.

зв'язку та дегідратації. Поступовий розрив міжглобулярних зв'язків приводить до переходу полімеру в рідкий стан, де з деяким запізненням паралельно до розриву міжглобулярних зв'язків, відбувається руйнування мікроглобулярних утворень. Підвищення температури до 623-773 К приводить до повного зруйнування мікроглобулярної структури полімеру. Остаточна, повна деструкція проходить при температурах вище 773 К, що приводить до утворення елементарного - вуглецю і низькомолекулярних газоподібних продуктів.

Висновки.

1. Проведено дослідження кінетики термічної деструкції епоксидних композитів методом динамічного термогравіметричного аналізу. Показано, що асиметрична форма одержаних кінетичних кривих є наслідком складності і багатостадійності досліджуваного процесу, а застосування традиційних методів оцінки кінетичних і активаційних параметрів приводить до одержання аномально високих порядків реакції та неоднозначності в інтерпретації результатів кінетичних досліджень.
2. Застосовано метод математичного моделювання для аналізу кінетики термодеструкції полімерних матриць. Запропоновано новий підхід до оцінки кінетичних і активаційних параметрів процесу термодеструкції, який базується на розділенні ДТГ-кривих на окремі "квазіелементарні" піки. Розроблено пакет програм "ЕРОХУ" для реалізації цього підходу.
3. Вивчено вплив природи компонентів полімерної матриці (олігомера, отвердника та їх співвідношення) на закономірності протікання термічної деструкції. Показано, що процес деструкції епоксидного полімеру складається з трьох "квазіелементарних" стадій. Значення енергії активації відповідно для кожної виділеної стадії становлять: 1 - 93,8 кДж/моль, 2 -

- 114,5 кДж/моль, 3 - 151,2 кДж/моль, причому порядок реакції для всіх стадій процесу близький до одиниці. Введення надлишкової кількості амінних груп приводить до зростання швидкості деструкції. Збільшення вмісту ароматичних фрагментів приводить до зменшення швидкості процесу і його зміщення в область більш високих температур.
4. Методом ізотермічної термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії вивчено кінетичні особливості та механізм початкових стадій термічної деструкції епоксидних полімерів ДЕГ-1 та ЕД-20. Показано, що при $T \leq 523$ К основний вклад вносять хімічні реакції, зв'язані з аліфатичними ланцюгами полімеру. В основі цих реакцій лежать процеси розриву С-О-С зв'язку і дегідратації ланцюга, які супроводжуються накопиченням в системі ненасичених сполук.
 5. Досліджено вплив високодисперсних наповнювачів: діоксиду титану, графіту та оксиду ванадію (V) на кінетичні закономірності термічної деструкції епоксидних композитів. Показано, що в широкому інтервалі ступенів наповнення вплив графіту та TiO_2 на закономірності термічної деструкції епоксидних композитів носить фізичний характер і зв'язаний із зміною структурної неоднорідності полімерної матриці. Введення V_2O_5 приводить до інтенсифікації деструктивних процесів в полімерній матриці. Пониження енергій активації виділених стадій процесу, зміщення області глибоких деструктивних перетворень в сторону низьких температур на 70-100 К вказує на можливість каталітичного впливу V_2O_5 на термічну деструкцію епоксидних матриць.
 6. Встановлено, що термічна стабільність епоксидних композитів залежить від умов їх формування, природи структурного фрагменту полімерної матриці, природи та вмісту наповнювача. Введення ароматичних фрагментів у структуру полімер-

ної матриці приводить до покращення термічної стабільності композиційного матеріалу. Показано, що термічну стабільність можна регулювати шляхом введення наповнювачів. Знайдено, що для малих ступенів наповнення TiO_2 та графітонаповнених композитів характерно покращення термічних властивостей в порівнянні з ненаповненим полімером. Введення оксиду ванадію (V) приводить до різкого пониження термічної стабільності епоксидних матриць, що пов'язано із зміною механізму процесу термічної деструкції.

7. Методом малокутового розсіювання рентгенівських променів встановлено, що епоксидна матриця характеризується мікрогетерогенною структурою. Оцінено розміри областей мікрогетерогенності та показано, що введення наповнювача (TiO_2) при вмістах >40 мас.% приводить до суттєвого збільшення рівня мікрогетерогенності. Виявлено, що існує кореляція між ступенем мікрогетерогенності полімерної матриці та закономірностями термічної деструкції епоксидного композиту. На основі одержаних результатів досліджень запропоновано схему структурно-топологічного механізму деструкції.

Основний зміст роботи опубліковано:

1. В.П. Закордонський, О.М. Оленюк, С.Я. Гнатишин Застосування диференціальної термогравіметрії для вивчення кінетики термічної деструкції епоксидних полімерів. //Вісник Львівського університету. Серія хімічна. Вип. 32. 1992. С. 68-73.
2. V.P. Zakordonsky, S.Y. Hnatyshin, M.N.Soltys. Formal kinetic analysis of thermal destruction process of epoxy resins. part 1. Ukrainian Polymer Journal №1-2 1994. P. 39-48.
3. Гнатишин С.Я., Закордонський В.П., Владацький Р.Б. Вплив природи наповнювача на термостабільність епоксиамінних

- полімерів// Сб. Нове в технології лісової та деревообробної промисловості./ Львів-Харків. - 1994. - С. 361-367.
4. M.N. Bratychak, N.I. Berezovska, S.Y. Gnatyshin Вієроху cooligomer on the base of divinyl and isoprene, and particularities of structure formation of epoxypolyester compositions in its presence. // Доповіді НАН УССР. Серія Б. 1995. №2. С. 104-105.
 5. V.P.Zakordonsky, S.Y.Hnatyshin, M.N.Soltys. Formal kinetic analysis of thermal destruction process of epoxy resins. part 2.//Polymer Ukrainian Journal. 1995 (in press).
 6. V.P.Zakordonsky, S.Y.Hnatyshin, M.N.Soltys. Regularities of thermal destruction of filled epoxy polymers. // Composites Interfaces. 1995 (in press).
 7. Гнатишин С.Я. Застосування термогравіметричного аналізу для визначення кінетичних параметрів процесу піролізу деревини. // Збірник Львівського Лісотехнічного університету, Львів, 1995. С. 121-125.
 8. Гнатишин С.Я. Адсорбційні ефекти та їх вплив на термічну стабільність епоксамінних полімерів. // Вісник Львівського університету. Серія хім. Вип. 35. 1995. С. 19-24.
 9. В. Закордонський, М. Солтис, С. Гнатишин. Структурно-топологічні аспекти термодеструкції просторово зшитих полімерів.// Тези доповідей I симпозіуму хімічної комісії НТШ, присвяченого пам'яті академіка Р.Кучера, 18-20 березня 1993 р.- Львів, 1993. - С.31.
 - 10.Закордонський, С. Гнатишин. Вплив природи полімерної матриці на термічну стабільність композиційних матеріалів на основі епоксидних смол. // Тези наукової конференції "Стан і перспективи розвитку хемічної науки та промисловості в Західному регіоні України", 17-19 травня 1994р.- Львів, 1994.- С. 110.

11. Hnatyshin, V.P. Zakordonskiy, M.M. Soltys. The regularities of the thermal destruction of the epoxy polymers filled by the titanium dioxide. // International symposium "polymers at the phase boundary", October 25-29 1994.- Lviv, 1994.- P.83.
12. Гнатишин С.Я., Закордонський В.П., Складанюк Р.В. Особливості термодеструкції епоксидних матриць в ізотермічних умовах. // Тези доповідей науково-технічної конференції "Перспективи розвитку промисловості пластмас в Україні", 12-17 вересня 1995.- Львів, 1995. - С. 82.

АННОТАЦИЯ

Гнатишин С.Я. Кинетические закономерности термической деструкции эпоксидных композитов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Львовский государственный университет им. И. Франко, Львов, 1996. Защищается 12 научных работ, которые содержат результаты исследования кинетических закономерностей термической деструкции эпоксидных композиционных материалов.

Исследована кинетика термической деструкции эпоксидной полимерной матрицы в зависимости от природы ее составляющих компонентов. На основе результатов математического моделирования процесса деструкции пространственно-зшитых полимеров разработан новый подход к оценке кинетических и активационных параметров. Составлен пакет программ для анализа данных, полученных методом динамического терогравиметрического анализа. Изучены закономерности кинетики процесса деструкции эпоксидной матрицы в изотермических условиях. Методом ИК-спектроскопии установлен механизм начальных стадий деструкции. Исследованы закономерности термической деструкции и термической стабильности эпоксидных композитов

в зависимости от природы наполнителя и степени наполнения. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучена микрогетерогенная структура эпоксидной матрицы и установлена корреляция между степенью микрогетерогенности и закономерностями термической деструкции. На основе полученных данных предложена схема структурно-топологического механизма деструкции эпоксидных композитов.

SUMMARY

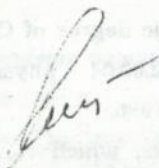
Hnatyshin S.Y. Kinetic regularities of thermal destruction of epoxy composites.

Thesis for scientific degree of Candidate of Chemical Science with specialization of 02.00.04 - physical chemistry, I. Franko Lviv State university, Lviv, 1996.

12 scientific works, which contain the results of study of kinetic regularities of thermal destruction of epoxy composites are presented to defend. The kinetic of thermal destruction of epoxy polymeric matrix was studied within the dependence from the nature of its components. New approach to the estimation of kinetic and activation parameters of thermal destruction process was developed on the base of results of mathematics modeling of destruction process of dimensional cured polymers. The program package for the analysis of dynamic thermogravimetric data and calculation of kinetic and activation parameters was elaborated. The particularities of destruction of epoxy matrix was studied in the isothermal conditions. The mechanism of initial stage of thermal destruction of epoxy matrix was ascertained by IR-spectroscopy. The kinetic regularities of epoxy composites was also studied as function of nature and content of filler. It was studied the dependence of thermal stability of epoxy composite from the nature and content of its components. The microheterogeneous

structure of epoxy matrix was studied by the method of low angle x-ray diffraction. It was found the correlation between the degree of microheterogeneity and kinetic regularities of thermal destruction. On the base of obtained results was developed the scheme of structure-topological mechanism of thermal destruction of epoxy composites.

Ключові слова : термогравіметричний аналіз, кінетика термодеструкції, механізм термодеструкції, епоксидний полімер, компо-зиційний матеріал.



200.Н.С.В.Н.

Підлясно до друку 16.02.96. Формат 60x84/16. Папір друк.№1.
Друк.офсети. Умови.друк.арк.1,8. Умови.фарб.вІдб.1,8.
Обл.вид.арк.2,0. Тираж 100. Замовлення 38.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І.Франка. 290602 Львів, вул.Університетська, 1.

4428

AB 34.060