

6. Barsukov V.Z., Khomenko V.G., Chivikov S.V., Barsukov I.V., Motronyuk T.I. On the faradaic and non-faradaic mechanisms of electrochemical processes in conducting polymers and some other reversible systems with solid-phase reagents// Electrochim. Acta.-2001.- v.46.- pp. 4083 – 4094.
7. Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Компьютерное материаловедение. т.1. Атомно-молекулярный уровень. - М.: Научный мир, 1999. - с.544

Надійшла 01.09.2010

УДК 678.5.046

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ И КОИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА НА СТОЙКОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.А. ЯКОВЛЕВА, Е.Ю. СПИРИНА, Ю.В. ПОПОВ, А.В. КОНДРАТЕНКО

Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры

В.З. БАРСУКОВ, В.Г. ХОМЕНКО

Киевский национальный университет технологии и дизайна

Исследована устойчивость коинтеркалированных соединений графита (КСГ), а также эпоксиполимеров, наполненных этими графитами, к термоокислительной деструкции. Установлено, что введение КСГ в состав эпоксидных композиций приводит к смещению температуры максимума экзотермического эффекта на 50-60 °С в область больших температур и увеличению выхода коксового остатка при 600 °С на 10 % по сравнению с композициями, наполненными интеркалированными графитами

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) широко используются во вспучивающихся покрытиях для огнезащиты строительных конструкций [1]. Однако, разнообразие физических и химических свойств коинтеркалированных соединений графита (КСГ) открывает более широкую область для создания вспучивающихся огнезащитных материалов с регулируемыми свойствами [2].

Изучению процессов взаимодействия углеродных материалов, в том числе и КСГ, с кислородом воздуха в условиях высокой температуры посвящены многочисленные работы в связи с их большим практическим значением [3]. В частности, гетерогенное окисление нелетучего коксового остатка (беспламенное горение) представляет серьезную опасность с точки зрения возможности распространения пожара [4].

Объекты и методы исследования

В последнее время большое внимание уделяется формированию состава и свойств ИСГ в тройных системах [5]. В частности, в работе [6] описан электрохимический способ получения коинтеркалированных соединений графита (КСГ) в системе графит - H_2SO_4 - H_3PO_4 . Такие КСГ используются в качестве материалов для огнезащитных покрытий с антипиреновыми свойствами. Электрохимический синтез КСГ экологически менее вреден, но существуют трудности осуществления электрического контакта между множеством частиц графита в насыпных или суспензионных анодах, механического разрушения монолитных графитовых анодов, большого расхода электроэнергии, поэтому

химический способ, несмотря на присущие ему недостатки, широко используют в промышленности [7]. Поэтому в качестве объектов исследования нами были выбраны полученные химическим методом (Ch) синтеза образцы графита, интеркалированных серной кислотой (S), и образцы, коинтеркалированные смесью серной и фосфорной кислот (SP), в присутствии окислителей бихромата калия (бхк) – ChS-бхк и ChSP-бхк, а также персульфата калия (пск) – ChS-пск и ChSP-пск. Исходным служил графит марки ГСМ – 2.

Для определения коэффициента вспучивания осуществляли термическую обработку ИГ ударным нагревом (внесением в прогретую до температуры 800 °С муфельную печь и выдерживанием в течение 1 мин). Способность вспучиваться при нагревании количественно выражали коэффициентами вспучивания: $K_{v1} = \rho^{TRG} / \rho^{ГСМ-2}$ – отношением насыпных плотностей вспученного и исходного графита и $K_{v2} = \rho^{TRG} / \rho^{ИГ}$ – отношением насыпных плотностей вспученного и интеркалированного графита соответственно.

Представлялось важным изучение физико-химических свойств и химии поверхности интеркалированных графитов, так как они определяют все процессы, протекающие на границе раздела полимер-наполнитель, начиная от диспергируемости в эпоксидном связующем и заканчивая тепловыми или механическими разрушениями. Исследование проводилось методом ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры исследуемых веществ получали на спектрофотометре Nicolet380 в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Благодаря сочетанию уникальных адгезионно-прочностных и механических свойств эпоксидных композиций, отверждающихся при стандартной и пониженной температурах в отсутствии растворителей, они являются наиболее перспективным материалом для защиты строительных конструкций от пожара и коррозии в процессе эксплуатации.

Известно, что воспламенение полимеров начинается с интенсивного термического разложения, а самовоспламенение обусловлено процессами термической деструкции полимеров и термоокислительной деструкции (ТОД) продуктов термического разложения и поверхностного слоя полимера, поэтому исследование стойкости к ТОД эпоксидных полимерных материалов является важным для прогнозирования их горючести и оценки пожароопасности [8].

Термический анализ наполнителей и эпоксиполимеров проводили на дериватографе Ф. Паулик, Д. Паулик и Л. Эрдей [9], который позволяет регистрировать следующие характеристики: изменение массы (ТГ-кривые), скорость изменения массы (ДТГ) и скорость нагрева (Т).

Дериватограммы снимались в интервале температур 293-1273 К при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха. Чувствительность: ДТГ – 1/10; ТГ – 7 мг.

В качестве полимерной матрицы для исследования стойкости к ТОД использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20, отвержденный бинарным отвердителем аминного типа, состоящим из моноцианэтилдиглицилтриамина марки УП-0633М, смеси 2-диметиламинометилфенола и 2,6-бис(диметиламинометил)фенола переаминированной этилендиамином марки АФ-2. Исследовались образцы эпоксиполимеров, содержащих моноаммонийфосфат (МАФ) (23 масс.ч. на 100 масс.ч. ЭД-20), а также то же количество МАФ и различные виды ИСГ и КСГ, описанные выше, в количестве 10 масс.ч.

Постановка задачі

Таким образом, целью работы являлось изучение влияния стойкости к термоокислительной деструкции КСГ и ИСГ в зависимости от способа их получения, а также эпоксиполимерных композиционных материалов, наполненных этими графитами.

Обсуждение результатов

При получении эпоксидных материалов с использованием КСГ важно знать их коэффициент вспучивания [10]. По коэффициенту вспучивания можно судить о степени окисления интеркалированных графитов. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты вспучивания ИСГ и КСГ

Образец	$K_v, 1$	$K_v, 2$
ChS-пск	8,79	5,62
ChSP-пск	6,02	3,45
ChS-бхк	33,71	19,59
ChSP-бхк	44,57	25,89

Как видно из таблицы 1, образцы, полученные в присутствии окислителя – персульфата калия ChSP-пск и ChS-пск имеют значительно меньший коэффициент вспучивания, чем полученные – в присутствии окислителя – бихромата калия, так как персульфат калия слабый окислитель.

Причем K_v коинтеркалированного образца ChSP-бхк при 800 °С увеличивается по сравнению с интеркалированным только серной кислотой образцом ChS-бхк, а коинтеркалированный образец ChSP-пск имеет меньший K_v , чем ChS-пск при 800 °С, так как он менее окисленный по сравнению с образцом, полученным в присутствии бихромата калия ChSP-бхк, и, соответственно содержит меньше серы и фосфора.

Химические свойства поверхности графитов определялись методом ИК-спектроскопии с пробами исходного графита (ГСМ-2) и КСГ, полученных с использованием различного вида окислителя в интеркалирующей смеси (ChSP-пск и ChSP-бхк) (рис. 2).

Сначала рассмотрим ИК-спектр исходного графита. Широкая полоса поглощения с максимумом 3418,91 см^{-1} обусловлена симметричными и антисимметричными колебаниями групп –ОН на поверхности графита, а полоса с максимумом 1636,12 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям этих же групп. Полосы с максимумами 1001,21 см^{-1} и 1095,30 см^{-1} относятся, вероятно, к валентным колебаниям связи С–О, где кислород связан с водородом в группу –ОН. Полоса с максимумом 1401,77 см^{-1} обусловлена, по-видимому, валентными колебаниями углеродного скелета графита, которая, как правило, проявляется с малой интенсивностью, а полосы с максимумами 474,71 см^{-1} и 619,61 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям этой же связи. Небольшие пики 2854,09 см^{-1} и 2922,51 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи С–Н на краях поверхности чешуек графита.

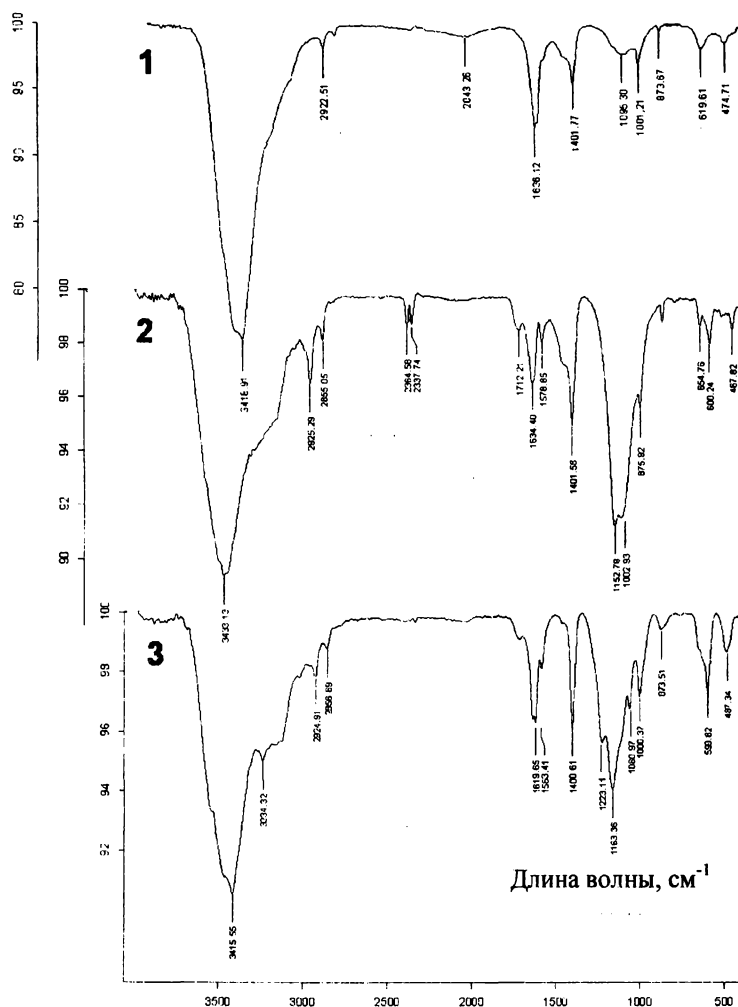


Рис. 2. ИК-спектры графитов: 1 – ГСМ-2, 2 – ChSP-пск, 3 – ChSP-бхк

Главное отличие исходного графита (ГСМ-2) и коинтеркалированного заключается в появлении очень сильной полосы поглощения с максимумом $1002,93$ и $1152,79\text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям (ν_3) группы PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , соответственно, имеющих одинаковую тетраэдрическую симметрию. Кроме того, в низкочастотной области ИК-спектра на фоне малоинтенсивных деформационных колебаний углеродного скелета графита четко проявляются полосы поглощения более интенсивных колебаний других групповых частот (ν_4) групп SO_4^{2-} и PO_4^{3-} - $600,24\text{ см}^{-1}$ и $654,76\text{ см}^{-1}$.

Все это свидетельствует о прохождении процесса интеркалирования при обработке графита растворами серной и фосфорной кислот.

ИК-спектр КСГ- ChSP-бхк отличается от ИК-спектра ChSP-пск некоторым смещением пика сильной полосы поглощения валентных колебаний групп $-OH$ на поверхности графита в сторону меньших частот (с $3433,13\text{ см}^{-1}$ до $3415,55\text{ см}^{-1}$) и появлением на широкой полосе пика $3234,32\text{ см}^{-1}$, что

свидетельствует об увеличении групп –ОН, участвующих в водородной связи. Это можно объяснить увеличением их общего количества на поверхности коинтеркалированного графита, что подтверждается увеличением величины полосы поглощения деформационных колебаний групп –ОН и смещением также в сторону более низких частот (с $1634,40\text{ см}^{-1}$ до $1619,65\text{ см}^{-1}$).

Полоса поглощения группы SO_4^{2-} на ИК-спектре ChSP-бхк расщеляется, вероятно, вследствие понижения симметрии, на две – $1163,36\text{ см}^{-1}$ и $1223,11\text{ см}^{-1}$. Более четко проявляются полосы других групповых частот (SO_4^{2-}) $487,34\text{ см}^{-1}$ (ν_2) и $599,82\text{ см}^{-1}$ (ν_4).

Были также изучены процессы ТОД графитов.

На рис. 1 приведены кривые термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) исходного графита (кривая 1) и ИГ (кривые 2-5) на воздухе.

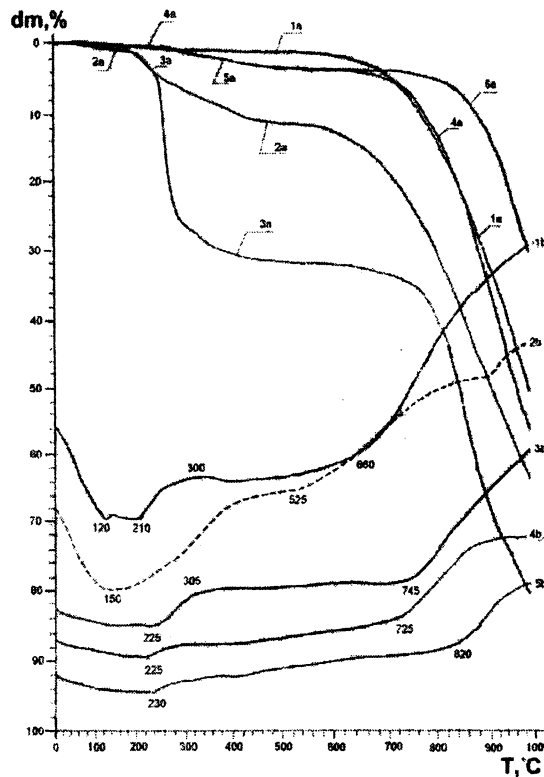


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) при термической деструкции исходного графита ГСМ-2 – 1 и интеркалированных графитов ChS-бхк – 2, ChSP-бхк – 3, ChS-пск – 4, ChSP-пск – 5

По экспериментальным ТГ и ДТА кривым были рассчитаны температурно-массовые характеристики процесса ТОД графитов ($T_{нач1}$ – температура начала разложения, $T_{нач2}$ – температура начала окисления, T_{max} – температура максимальной потери массы, $M_{КО}$ – выход коксового остатка, M_0 – масса остатка), а также эффективные энергии активации процесса ($E_{эфф}$) и максимальные скорости разложения ($\Delta m/\Delta t$). Расчетные данные представлены в табл.2.

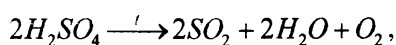
Таблица 2. Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процесса ТОД используемых графитов

Стадия процесса ТОД	Характеристики	№ образца				
		1	2	3	4	5
		ГСМ-2	ChS-бхк	ChSP-бхк	ChS-пск	ChSP-пск
I	Температурный интервал, °С	30-600				
	$T_{нач1}$, °С	-	190	213	307	338
	T_{max} , °С	-	230	256	-	-
	$\Delta m / \Delta \tau$, мг/мин	-	0.90	6.53	-	-
	$E_{эфф}$, кДж/моль	-	108.6	252.2	-	-
	M_o , %, при $T=600$ °С	98.2	86.5	65.8	95.5	95.5
II	Температурный интервал, °С	600-900				
	$T_{нач2}$, °С	660	525	745	725	820
	T_{max} , °С	950	890	825	920	965
	$\Delta m / \Delta \tau$, мг/мин	1.80	3.15	2.70	3.60	2.03
	$E_{эфф}$, кДж/моль	112.0	351.6	117.7	239.9	382.3
	$M_{ко}$, %, при $T=900$ °С	68.5	48.25	20.35	63.55	84.25

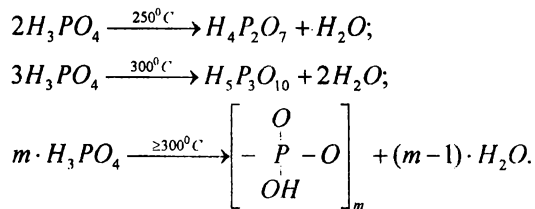
Анализируя данные на рисунке 1 и в таблице 2, можно отметить, что потеря массы исходного графита ГСМ-2 начинается при 650 °С и проходит в одну стадию с постоянной скоростью вплоть до 950-1000 °С. Коксовый остаток при 900 °С составляет 68,5%. Этот процесс сопровождается значительным экзотермическим эффектом, и, поэтому, можно сделать вывод, что потеря массы исходного образца связана с окислением графита и выделением газообразных продуктов реакции окисления. Эффективная энергия активации процесса окисления графита составляет 112 кДж/моль.

Ход ТГ кривых для ИСГ - ChS-бхк и ChS-пск, а также КСГ - ChSP-пск и ChSP-бхк (кривые 2-5) свидетельствует о протекании процесса термоокислительного разложения в две стадии. На первом этапе в интервале 30-600 °С теряется до 34,2% массы у образца ChSP-бхк и процесс протекает с поглощением тепла, о чем свидетельствуют эндотермы с максимумами при температурах 150°, 225° и 230 °С (рис., ДТА). Обращают на себя внимания явные эндопики небольшой интенсивности при 225° и 230 °С (ДТА, кривые 3b, 5b) соответственно для образцов ChSP-бхк и ChSP-пск, что, по-видимому можно объяснить присутствием малолетучей фосфорной кислоты в составе графитов. Можно заметить значительное увеличение скорости потери массы, а также двухкратное увеличение эффективной энергии активации образца ChSP-бхк на первой стадии процесса разложения по сравнению с ChS-бхк.

Это, по-видимому можно связать с тем, что на первой стадии разложения происходит процесс вспучивания ИСГ и КСГ, в результате которого выделяются газообразные продукты реакции - водяные пары, остаточные гидраты серной кислоты и продукты ее разложения, которые получают по реакции:



а в случае образца ChSP-бхк наряду с разложением серной кислоты проходит также термическая дегидратация ортофосфорной кислоты с образованием соответственно дифосфорной, трифосфорной и полиметафосфорных кислот по схеме:



Наименьшая потеря массы при 600 °С до 4,5 %наблюдается у образцов ChS-пск и ChSP-пск с небольшими коэффициентами вспучивания. Таким образом, чем более окисленный графит, тем больше потеря массы на первой стадии процесса разложения, скорость потери массы и эффективная энергия активации.

После вспучивания (расширения) ИГ при температуре 600 °С и до 900 °С проходит вторая стадия, которая отличается интенсивной потерей массы, со скоростью в 1,5-2 раза большей по сравнению со скоростью разложения исходного природного графита ГСМ-2. На этой стадии теряется до 79,65 % массы у самого окисленного графита, коинтеркалированного серной и фосфорной кислотами, химическим методом в присутствии окислителя – бихромата калия (ChSP-бхк) и выход коксового остатка при 900 °С составляет 20,35 % (табл. 2). Суммарная энергия активации процесса окисления ИСГ и КСГ находится в пределах 240-350 кДж/моль, что в 2-3 раза превышает энергию активации неинтеркалированного графита. Наблюдаемое увеличение скорости процесса окисления интеркалированных графитов по сравнению с исходным графитом, очевидно, связано с большим количеством кислородсодержащих функциональных групп на поверхности КСГ (см. данные ИК-спектроскопии).

Можно заметить, что с увеличением степени окисления графита уменьшается выход коксового остатка на второй стадии окисления графитов, коксовый остаток образца ChSP-пск составляет 84,25 % и это в 4 раза больше, чем у образца ChSP-бхк.

Процесс окисления образца ChSP-пск, коинтеркалированного серной и фосфорной кислотами, начинается позже на 95 °С по сравнению с ChS-пск, интеркалированного серной кислотой, а образца ChSP-бхк - на 220 °С по сравнению с ChS-бхк.

Сдвиг температуры начала окисления $T_{нач2}$ на 95 °С в область более высоких температур коинтеркалированного графита ChSP-пск, полученного в присутствии окислителя – персульфата калия, приводит к увеличению коксового остатка при 900 °С приблизительно на 30 %, сдвиг же $T_{нач2}$ образца ChSP-бхк на 220 °С не приводит к увеличению коксового остатка, видимо, из-за наличия большого количества ионов SO_4^{2-} в составе графита ChSP-бхк (на ИК-спектре более четко проявляются полосы поглощения группы SO_4^{2-} , рис 2, кр. 3).

Таким образом, при внедрении фосфора в графит процесс его окисления начинается позже и это позволяет увеличить выход коксового остатка, повысить стойкость к окислению для того, чтобы процесс выгорания эпоксидных композиционных материалов, наполненных КСГ, сопровождался меньшим тепловыделением.

Результаты дериватографических исследований в виде ТГ и ДТА при термоокислении эпоксидных полимеров на воздухе представлены на рис. 3 и 4.

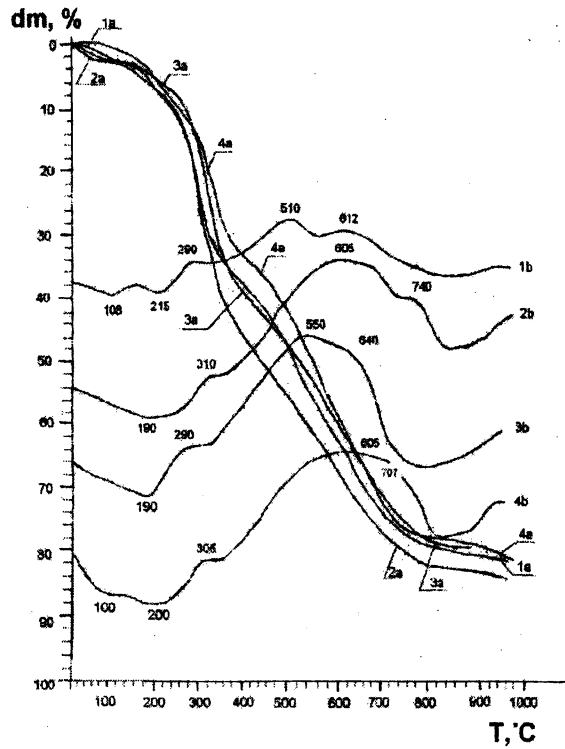


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) при термической деструкции эпоксиполимера, наполненного МАФ (1), МАФ+ГСМ-2 (2), МАФ+ChS-пск (3) и МАФ+ ChSP-пск (4)

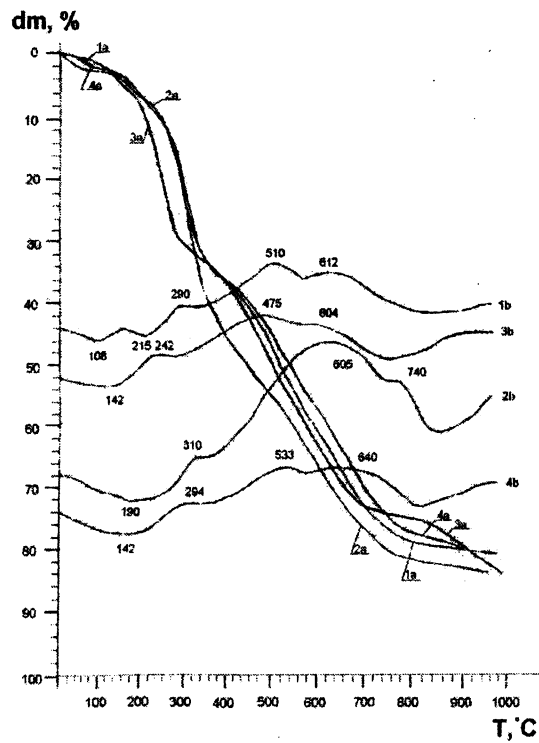


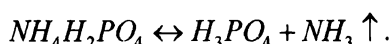
Рис. 4. Кривые ТГ (а) и ДТА (б) при термической деструкции эпоксиполимера, наполненного МАФ (1), МАФ+ГСМ-2 (2), МАФ+ChS-бхк (3) и МАФ+ ChSP-бхк (4)

В таблице 3 представлены температурно-массовые характеристики и эффективные энергии активации процессов термоокислительной деструкции указанных образцов эпоксиполимеров.

Таблица 3. Температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процессов термоокислительной деструкции оксидных композиций, наполненных МАФ и добавками графита

Стадия процесса ТОД	Характеристики	Композиция ЭД-20+Л-503+УПМ+АФ-2+МАФ+Графит					
		Без добавки	ГСМ-2	ChS-пск	ChSP-пск	ChS-бхк	ChSP-бхк
I	Температурный интервал, °С	20-400					
	$T_{нач1}$, °С	157	120	170	160	158	143
	T_{max} , °С	293	300	318	312	233	300
	$\Delta m/\Delta \tau$, мг/мин	4,5	4,5	3,38	6,08	3,37	4,95
	$E_{эфф}$, кДж/моль	94,98	83,01	72,23	134,2	68,0	142,4
	$M_{ко}$, %, при $T=600$ °С	39,6	33,4	41,5	43,5	38,3	42,95
II	Температурный интервал, °С	400-900					
	T_{max} , °С	500	595	578	615	523	527
	$\Delta m/\Delta \tau$, мг/мин	1,55	1,35	2,03	1,35	1,12	1,35
	$E_{эфф}$, кДж/моль	57,5	56,49	110,31	194,32	35,5	93,8
	$M_{ко}$, %, при $T=800$ °С	20,9	18,0	21,25	22,0	23,9	21,7

Для всех эпоксиполимеров, наполненных МАФ, начало заметной потери массы (крив. а, рис. 3 и 4) совпадает с эндотермическим эффектом при температуре 142-215 °С, который обусловлен процессом плавления и разложения МАФ и скорее всего по следующей схеме:



Однако, эндотермический эффект эпоксиполимеров, наполненных ChS-бхк и ChSP-бхк, наблюдается при 142 °С, тогда как эндотермические эффекты образцов полимера, наполненных ChS-пск и ChSP-пск, смещаются в область более высоких температур и составляют 190° и 200 °С. Это объясняется тем, что температура начала процесса разложения графитов ($T_{нач1}$), полученных в присутствии окислителя – бихромата калия ниже, чем окисленных с помощью персульфата калия графитов - ChS-пск и ChSP-пск (табл. 2).

Первая стадия протекает в интервале 220-400 °С с максимумом при 290-310 °С для всех образцов и проходит с высокой, но с различной скоростью потери массы. Из таблицы 3 видно, что на первой стадии процесса максимальная скорость потери массы наблюдается у образцов, наполненных графитами КСГ - ChSP-пск и ChSP-бхк и она почти в 2 раза выше чем у образцов, наполненных только ИСГ - ChS-пск и ChS-бхк.

Необходимо отметить, что в присутствии МАФ, а также коинтеркалированных фосфорной и серной кислотами графитов и продуктов их разложения (фосфорных кислот), первая стадия характеризуется более высоким значением эффективной энергии активации процесса по сравнению с исходным полимером (без МАФ) и интеркалированными только серной кислотой графитами, так, наблюдается увеличение $E_{эф}$ с 94,98 кДж/моль до 134,2 и 142,4 кДж/моль для ChSP-пск и ChSP-бхк

соответственно. В результате этого, выход коксового остатка при 600 °С повышается до 43,5 и 42,95 % для ChSP-пск и ChSP-бхк, и это на 10 % больше, чем у ненаполненного полимера. Эти данные свидетельствуют о явном изменении механизма процесса деструкции на первой стадии под влиянием КСГ. Иными словами, на первой стадии при температурах 220-400°С происходит термостабилизация эпоксидной матрицы при введении графитов и МАФ.

Термостабилизирующее влияние графитов, по-видимому, обусловлено частичной нейтрализацией аммиака, выделяющегося при разложении МАФ, фосфорными кислотами, внедренными в графит.

Начиная с температуры 320 °С и до 500 °С, для всех эпоксиполимерных образцов на ТГ-кривой наблюдается замедление скорости потери массы. Однако ТГ-кривая на этом участке для эпоксиполимера ChSP-пск сдвинута на 80 °С в область более высоких температур по сравнению с полимером, наполненным ChSP-пск и на 130 °С по сравнению с полимером ГСМ-2. Такой значительный сдвиг в этом интервале температур связан скорее всего с процессом вспучивания интеркалированного графита, который, как видели ранее, начинается при температуре 338 °С (табл. 2). Этот процесс продолжается вплоть до температуры 600 °С. Форма кривой ДТА в этой области температур указывает на то, что процесс разложения сопровождается окислительными процессами (экзотермический эффект при 305 °С). Термоокислительный характер разложения особенно ярко проявляется в присутствии природного графита, о чем свидетельствует крутой подъем кривой ДТА начиная с 310 °С. Такой же эффект проявляется и для ChSP-бхк, его ТГ-кривая на этом участке сдвинута на 40 °С в область более высоких температур по сравнению с полимером, наполненным ChS-бхк и на 100 °С по сравнению с полимером ГСМ-2. Меньший сдвиг для ChSP-бхк объясняется, по-видимому, более низкой температурой начала разложения данного графита – 213 °С.

Вторая стадия процесса проходит в интервале температур 500-800 °С. К началу второй стадии потери массы наполненного эпоксиполимера составляют 44-54 %. Процессы, происходящие на этой стадии, можно отнести преимущественно к термоокислительному разложению карбонизованного каркаса эпоксиполимера. На кривых ДТА для всех образцов в области температур 500-800 °С имеются по два ярко выраженных экзотермических пика, свидетельствующие об окислительном характере процесса разложения эпоксиполимера. Пики с максимумами при 510 и 612 °С наблюдаются у ненаполненного графитами полимера (рис. 3, 4, кр. 1b). Добавление ИСГ и КСГ приводит к сдвигу этих пиков в область более высоких температур. Особенно это заметно для образцов ChS-пск и ChSP-пск с максимумами при 550°, 640°, 605° и 707 °С (рис. 3, кр. 3b, 4b), таким образом температура максимума экзотермического эффекта ChSP-пск начинается на 55 °С позже, чем у ChS-пск.

Как видно из табл. 3, для образцов полимеров, наполненных ChSP-бхк и ChSP-пск, скорость потери массы на второй стадии процесса замедляется до 1,35 мг/мин, а эффективная энергия активации процесса повышается в 2-4 раза по сравнению с исходным полимером и составляет 93,8 и 194,32 кДж/моль. Видно, также, что в присутствии ChSP-бхк и ChSP-пск кривые потери массы сдвигаются в область более высоких температур (на 20° и 40 °С) по сравнению с полимером, наполненным только МАФ. Происходит дальнейшее снижение скорости процесса окисления и выход коксового остатка при 800 °С возрастает до 21,7 % и 22 % соответственно.

Выводы

1. Установлено, что температура начала окисления коинтеркалированных графитов ChSP-пск и ChSP-бхк сдвигается на 95-220 °С в область более высоких температур по сравнению с интеркалированными графитами ChS-пск и ChS-бхк соответственно.
2. Показано, что введение КСГ в состав оксидных композиционных материалов приводит к смещению температуры максимума экзотермического эффекта на 50-60 °С в область больших температур и увеличению массы остатка при 600 °С на 10% по сравнению с полимерами, наполненными ИСГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Страхов В., Гаращенко А. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования // Строительные материалы. – 2002. – №6. – С.2-5.
2. Авдеев В.В. Энергоэффективные технологии получения интеркалированного графита для различных отраслей промышленности // Российский фонд технологического развития. 2005. – Вып. 7. – С. 4-8.
3. Яковлева Р.А., Попов Ю.В., Спирина Е.Ю., Кондратенко А.В. Стойкость к термоокислительной деструкции коинтеркалированных соединений графита. // Науковий вісник будівництва. – 2009. – Вип. 54 – С.367-373.
4. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
5. Сорокина Н.В. Интеркалированные соединения графита с кислотами: синтез, свойства, применение: автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. хим. наук: спец. 02.00.01 «Неорганическая химия» / Н.В. Сорокина. – Москва, 2007. – 46 с.
6. Лешин В.С., Сорокина Н.Е., Авдеев В. В. Электрохимический синтез коинтеркалированных соединений внедрения в системе графит - H₂SO₄ - H₃PO₄. // Электрохимия. – 2005. – Т.41 – №5. – С.651-655.
7. Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. Технологические аспекты синтеза солей графита (обзор) // ЖПХ. 1994. – Т.67. – Вып. 2. – С. 204 – 211.
8. Селиванов С.Е., Омеляненко Е.В., Шишко Л.С. Кинетика термической и термоокислительной деструкции отвержденной эпоксидной композиции и стеклопластика // Коммунальное хозяйство городов. – 2002. – №43. – С.94-98.
9. Paulik F. Derivatography. A complex method in thermal analysis / F. Paulik, K. Paulik, L. Erdey. – Jalanta, 1966, – №10. – P. 1405 – 1430.
10. Тительман Г.И., Печкин С.В., Гельман В.Н. Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит – кислота в условиях ударного и линейного нагрева // Химия твердого топлива. – 1991. – №4. – С. 79-84.

Надійшла 30.08.2010