

O. KIRRET, H. ZAHN, R. HACK

DIE THERMOANALYSE (DTA, TG) VON FLAMMWIDRIGEN UND FLAMMFESTAUSGERÜSTETEN CHEMIEFASERN

Mit dem starken Eindringen der synthetischen Chemiefasern in das Textilgebiet gewann das Problem des Flammenschutzes für diesen Fasersektor schnell an Bedeutung. Um die Flammwidrigkeit zu steigern, wurde zuerst hochtemperaturbeständige aromatische Polyamidfaser Nomex synthetisiert. Durch Polykondensation von 1,3-Phenylendi-amin mit Isophthalsäure entsteht ein aromatisches Polyamid. Nomex ist nicht nur hervorragend chemisch widerstandsfähig, sondern verträgt Temperaturen bei 175 °C bis 1000 St. ohne nennenswerten Festigkeitsverlust. Nomex ist schwer entflammbar, zer- setzt sich bei 370 und verkohlt bei 400 °C (nicht schmelzend).

Kevlar ist eine Polyaramidfaser (Poly-1,4-phenylenterephthalamid), ein aromatisches Polyamid mit hoher Wärmefestigkeit (85% der Normalfestigkeit nach 48 h Einwir- kung von 175 °C). Kevlar ist schwer entflammbar.

Qiana ist ein alicyclisches Polyamid aus der Dodecandisäure mit 4,4-Diamino-di- cyclohexylmethan polykondensiert. Qiana ist nicht besonders flammwidrig [1].

Um Entflammbarkeit zu steigern, werden thermostabile Faserstoffe aus anorga- nischen und organischen Polymeren hergestellt, wobei verschiedene Flammenschutzmittel, wie Metalloxide, Metallchloride, phosphororganische, Phosphorhalogen-, Phosphorstick- stoffverbindungen usw. als Zusätze verwendet werden.

Für die technischen Zwecke werden Glas-, Kohlenstoff- und Graphitfasern sowie keramische Faser verwendet.

Elementaranalysen von Chemiefasern (C, H, N)

Faserstoff	Elementaranalysen %			100 - (H + C + N)
	N	C	H	
Nomex T 450 Du Pont Aromatische Polyamidfaser	11,40	68,15	4,59	15,86
Kevlar Du Pont Aromatische Polyaramidfaser (Poly- <i>p</i> - phenylenterephthalamid)	11,62	70,14	4,60	13,64
Qiana Du Pont Alicyclische Polyamidfaser	6,59	71,78	10,83	10,80
Orlon Type 775 Du Pont Flammfeste Polyacrylnitrilfaser	15,10	55,42	5,79	23,69
Verel Eastman DDIF Modifizierte Polyacrylnitrilfaser	12,26	48,96	4,70	34,00
Modacrylic SEF Monsanto Modifizierte Polyacrylnitrilfaser (selbst- entlöschend)	15,32	51,24	4,60	28,84

In unserer Arbeit wurden thermostabilisierte und flammfestausgerüstete aromatische Polyamidfasern (Nomex, Kevlar), alicyclische Polyamidfaser (Qiana), flammfeste Polyacrylnitrilfaser (Orlon Type 775 Du Pont), selbstentlöschende Verel- und Modacrylfaser untersucht. In der Tabelle sind die Elementaranalysen der untersuchten Fasern gegeben. Die Elementaranalysen wurden mit Hilfe von Hewlett-Packard-Analysator 185 durchgeführt.*

Zu unserer Verfügung stand eine Thermowaage der Firma Mettler Instrumente AG. Damit bestand die Möglichkeit, gleichzeitig TG- und DTA-Messungen durchzuführen. Die Thermogramme wurden mit einem Dreikanal-Schreiber 900 TARKAN der Firma W + W Electronic Inc. aufgezeichnet.

Bedingungen der Thermoanalyse

Einwaage:	bei einzelnen Faserproben gegebene Fadenstücke sind 2—3 mm lang
Atmosphäre:	Stickstoff (Strömungsgeschwindigkeit 30 ml/min)
Temperaturbereich:	bis 875 °C
Aufheizraten:	°C/min sind bei einzelnen Thermoanalysen (DTA, TG) gegeben

Auf den Abbildungen stellen die DTA-Kurven die thermischen Prozesse dar (exo- und endothermische), die beim Aufheizen von Chemiefasern vorkommen. Die TG-Kurven stellen den thermischen Abbau der Chemiefasern in Prozenten dar.

Nomex (Einwaage 32,0 mg; Aufheizrate 20 °C/min)

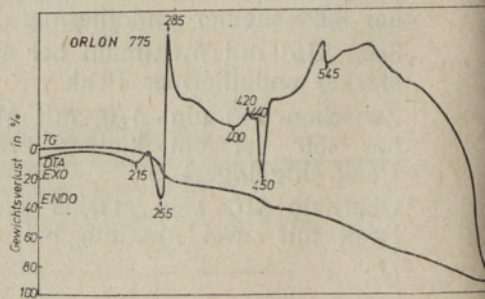
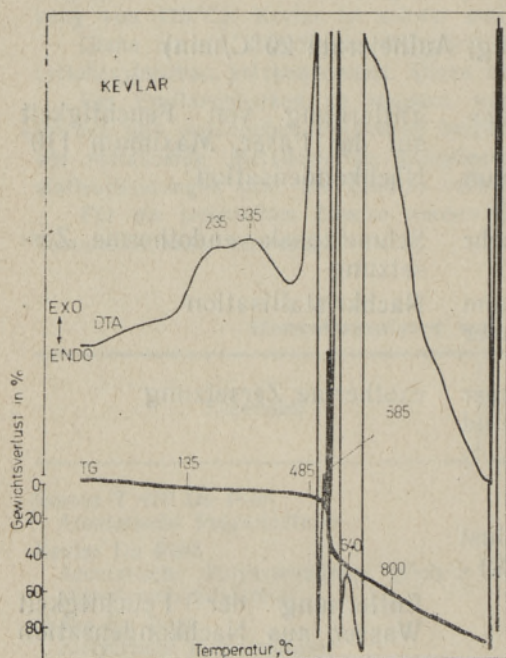
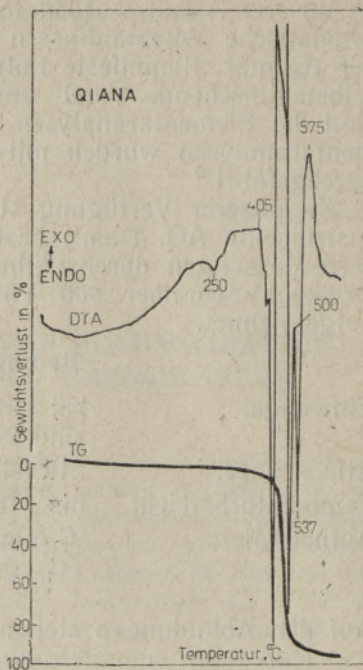
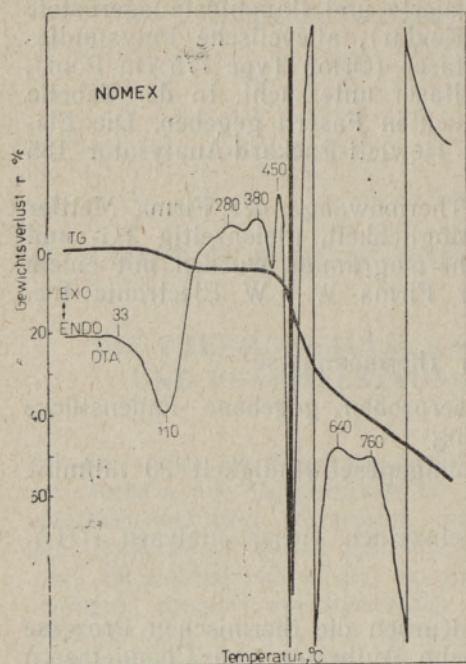
DTA:

Zwischen 35 und 150° breiter endothermer Peak	Entfernung von Feuchtigkeit auf der Faser, Maximum 110°
Zwischen 280 und 380° mit Maximum bei 332° kleiner endothermer Peak	Nachkondensation
380—510° mit Maximum bei 495° sehr starker endothermer Peak	Schmelzpeak, endotherme Zersetzung
Zwischen 440 und 470° mit Maximum bei 450° ist ein kleiner exothermer Peak eingelagert	Nachkristallisation
Oberhalb 510° sehr starker exothermer Peak mit zwei Maxima bei 640 und 760°	exotherme Zersetzung

TG:

	Gewichtsverlust (gesamt, %)	
25 bis 280°	4,4	Entfernung der Feuchtigkeit
Bis 340°	5,0	Wasser aus Nachkondensation
Bis 440°	5,9	
Bis 560°	30,0	endothermer Abbau
Bis 800°	46,6	exotherme Zersetzung
Bis Endtemperatur	58,4	„

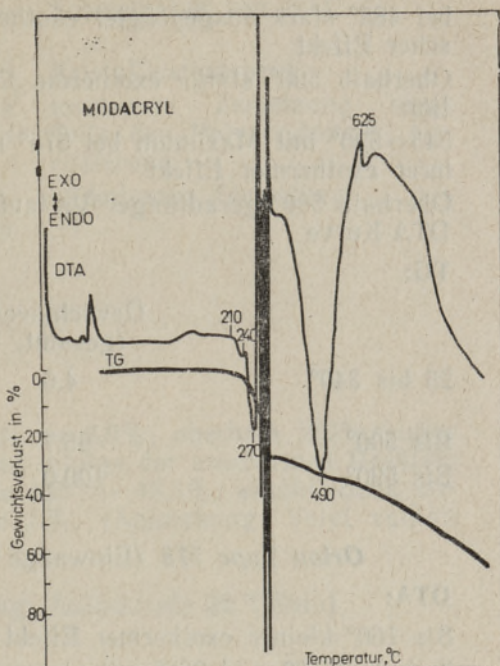
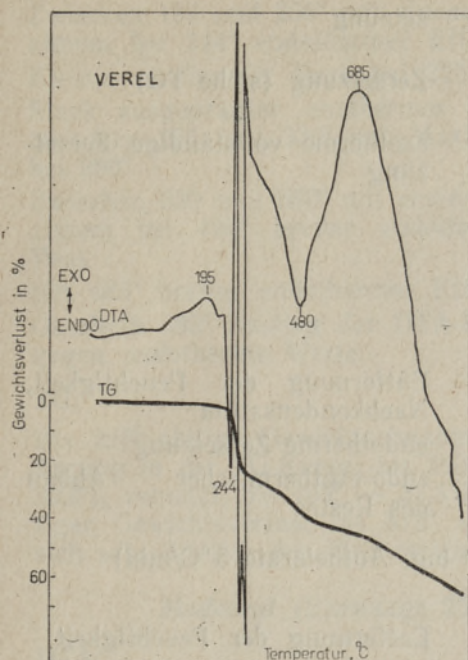
* Reet Soosalu danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.



Kevlar (Einwaage 14,2 mg; Aufheizrate 20 °C/min)

DTA:

Zwei kleine endotherme Peaks bei 235 und 335°; oberhalb 475° starker exothermer Peak mit Maximum bei 585°; kurze Spitze in Richtung endo



Die DTA- und TG-Kurven der flammwidrigen und flammfestausgerüsteten Chemiefasern.

(605°); exothermer spitzer Peak mit Maximum bei 610°; sehr starker exothermer Peak oberhalb 620° mit Maximum bei 640°, der danach langsam und breit zu endothermen Werten aufsteigt.

TG:

Gewichtsverlust
(gesamt, %)

25 bis 135°	4,9	Oberhalb 135° ist die TG-Kurve fast parallel zur Nulllinie zwischen 485 und 585° Sprung in der TG-Kurve Gewichtsabnahme in diesem Temperaturintervall 38,7% oberhalb 585° stetige Abnahme Kurvenverlauf gerade
Bis 485°	8,8	
Bis 585°	47,5	
Bis 800°	65,1	
Bis 880°	93,0	

Sprung in der TG-Kurve kann dem ersten stark exothermen Peak zwischen 475 und 610° zugeordnet werden; stetige Gewichtsabnahme; oberhalb 610° zweiter starker exothermer Peak.

Qiana (Einwaage 15,1 mg; Aufheizrate 20 °C/min)

DTA:

Bis 405° nur im Temperaturbereich um 250° kleiner endothermer Effekt	Schmelzbereich
Zwischen 405 und 500° mit Maximum	beginnende exothermische Zer-

bei 485° stark ausgeprägter exothermischer Effekt

setzung

Oberhalb 500° starke exotherme Reaktion

Zersetzung (siehe TG)

545—590° mit Maximum bei 575° mittlerer exothermer Effekt

exotherme vollständige Zersetzung

Oberhalb 590° geradliniger Verlauf der DTA-Kurve

TG:

	Gewichtsverlust (gesamt, %)	
25 bis 340°	4,6	Entfernung der Feuchtigkeit, Nachkondensation
Bis 500°	95,7	endotherme Zersetzung
Bis 590°	100,0	endo-exothermischer Abbau des Restes

Orlon Type 775 (Einwaage 27,0 mg; Aufheizrate 5°C/min)

DTA:

Bis 160° kleiner exothermer Effekt

Entfernung der Feuchtigkeit

Zwischen 160 und 265° mit einem Maximum bei 255° starker endothermer Effekt, darin zwischen 215 und 245°

Schmelzpeak des Polyacrylnitrils

mit Maximum bei 235° exothermer Effekt

Kristallisationsbereich

Zwischen 265 und 310° mit einem Maximum bei 285° ausgeprägter exothermer Peak

exotherme Zersetzung eines Teils des Polyacrylnitrils (siehe Pyrolyse-Gaschromatographie), Cyclisierung

Zwischen 440 und 460° liegt ein weiterer stark endothermer Effekt mit einem Maximum bei 450°, oberhalb 460° kleinere endotherme-exotherme Effekte

thermische Zersetzung mit steigender Temperatur

TG:

	Gewichtsverlust (gesamt, %)	
25 bis 225°	4,6	Entfernung der Feuchtigkeit
Bis 285°	23,1	exotherme Zersetzung unter Bildung von HCN
Bis 445°	37,0	endotherme Zersetzung
Bis 450°	41,7	„
Bis 640°	71,3	stetiger Abbau mit steigender Temperatur
Bis 880°	98,5	

Verel (PAC 35—80% + Polyvinylidenchlorid; Einwaage 20 mg; Aufheizrate 20°C/min)

DTA:

Bis 195° kleine endotherme Reaktion

Entfernung der Feuchtigkeit

Zwischen 195 und 250° mit einem Maximum bei 244° endothermer Effekt

Kleiner exothermer Peak bei 225°

Stark ausgeprägter exothermer Peak zwischen 250 und 330° mit Maximum bei 290°

Zwischen 330 und 550° mit einem Maximum bei 480° breiter endothermer Peak

Bei 685° breiter endothermer Effekt

Oberhalb 685° Anstieg der DTA-Kurve gegen endotherme Werte

TG:

Bis 225° stetige Gewichtsabnahme bis zu 3,0%; oberhalb 225° starker Sprung in der TG-Kurve; bis 290° sind infolge der exothermen Reaktion 30,0% zersetzt, bis 403° — 37,5%, bis 455° — 46,3%; anschließend stetiger Gewichtsverlust bis 875° auf 67,5%. (Anmerkung: Verel verhält sich sehr ähnlich der Modacrylfaser.)

Modacryl (Einwaage 23,1 mg; Aufheizrate 20°C/min)

DTA:

Bis 210° praktisch keine Reaktion

Kleiner exothermer Effekt bei 240°

Zwischen 210 und 290° mit Maximum bei 270° mittlerer endothermer Effekt

Oberhalb 290 bis 355° mit Maximum bei 315° sehr stark ausgeprägter exothermer Peak

Starker endothermer Effekt zwischen 355 und 625°

Schmelzpeak von PAC

Kristallisationspeak

exotherme Zersetzung eines Teils des Polyacrylnitrils, Cyclisierung

endotherme Zersetzung

Kristallisationspeak

Schmelzbereich des Polyacrylnitrils

exotherme Zersetzung eines Teils des Polyacrylnitrils

endothermer Abbau

TG:

Die Faser ist thermisch sehr stabil, bis 240° ist lediglich ein Gewichtsverlust von 3,5% festzustellen, gleichzeitig mit dem Schmelzen beginnt endotherme Zersetzung, die bei 291° schon 17,5% ausmacht. Bei 291° fällt mit der sehr stark exothermen Reaktion ein sprunghafter Gewichtsabfall bis 30,5% zusammen. Die thermische Stabilität kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Faser bis 625° nur einen Gewichtsverlust bis 42,9% bei einer stark endothermen Reaktion erleidet. Bis zur Endtemperatur sind nur 64,5% zersetzt.

Die experimentelle Arbeit wurde am Lehrstuhl der Textilchemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Aachen, BRD, durchgeführt.

Technische Hochschule Aachen
Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 23. Febr. 1979

LITERATUR

1. Koch, P.-A. Faserstofftabellen, Polyamidfasern, Frankfurt/Main, 1976, S. 35.

*O. KIRRET, H. ZAHN, R. HACK***TULEKINDLATE JA TULEKINDLAKS MUUDETUD KEEMILISTE KIUDUDE
TERMILINE ANALÜÜS**

On kirjeldatud kahe termilise analüüsi meetodi — diferentsiaaltermilise analüüsi ja termogravimeetria rakendamist tulekindlate keemiliste kiudude uurimisel. Diferentsiaaltermiline analüüs võimaldab uurida kõrgmolekulaarsete ühendite sulamis- ja kristallisatsiooniprotsesse, polümerisatsiooni- ja polükondensatsioonireaktsioone, termilist lagunemist, dehüdratatsiooni, üleminekut ühest kristallimodifikatsioonist teise ja klaasilisest olekust amorfseks. Termogravimeetria abil saab iseloomustada kõrgmolekulaarse ühendi keemilist struktuuri, muutusi füüsilises struktuuris, kvalitatiivset lagunemist olenevalt temperatuurist, vee ja teiste lahustite sorptsiooni-desorptsiooni, termilist püsivust, süttimist ja tulekindluse mehhanisme.

*O. КИРРЕТ, Х. ЦАН, Р. ХАК***ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ДТА И ТГ) ОГНЕСТОЙКИХ И
ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН**

Дифференциальный термический анализ позволил изучить следующие свойства высокомолекулярных соединений (в нашем случае огнестойких и огнезащищенных волокон): процессы плавления и поликонденсации, термическая деградация, дегидратация, переход из одной фазы кристаллизации в другую, переход из стеклообразной формы в аморфную.

С помощью термогравиметрии (ТГ) охарактеризованы такие свойства высокомолекулярных веществ, как химическая структура, изменения в физической структуре, количественная деградация в зависимости от температуры, сорбция и десорбция воды и других растворителей, термостойкость, воспламенение и механизм огнестойкости.