

*Серафима АРТЕМЕНКО, Светлана КОНОНЕНКО,
О. КИРРЕТ, Айли КОГЕРМАН*

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ КАПРОНОМ

Установлено [1, 2], что армирование эпоксидных композиционных материалов (КМ) капроном, модифицированным новолаком, повышает жесткость, термостойкость, устойчивость к действию растягивающих, сжимающих и ударных нагрузок. Армирование КМ обычным немодифицированным капроном не дает такого результата. Для определения рациональной области применения КМ, обладающего комплексом улучшенных свойств, необходимо было определить его устойчивость к действию температур широкого диапазона и токсичность продуктов деструкции.

Это и послужило задачей исследования, результаты которого излагаются в данной работе. Исследование проводили методами динамического термогравиметрического анализа (DTA, DTG, TG) на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» и ступенчатой пиролизической газовой хроматографии (СПГХ). Газообразные продукты пиролиза (CO , NH_3 , CO_2 и H_2O) определяли на хроматографе «Хром-31». Для этого образец (2 мг) подвергали ступенчатому пиролизу в пиролизаторе с платиновой спиралью с выдержкой 15 с при температурах 250, 300, 350, 400 и 500 °С.

Содержание ϵ -капролактама в продуктах пиролиза образцов определяли в области температур 300—550° со ступенчатым повышением температуры через каждые 20°. ϵ -Капролактама отделяли от других продуктов пиролиза и определяли количественно в колонке из нержавеющей стали, длиной 2 м, диаметром 4 мм, с хроматон-н-супером и нанесенными на него 5% версамида 900 при температуре 200°. Скорость газа-носителя (аргон) 50 мл/мин, хроматограф «Вырухром» с пламенно-ионизационным детектором. Для исследования использовали стандартное капроновое волокно (исходное), а также модифицированное новолачным феноло-формальдегидным олигомером (5 масс.%) и на их основе — эпоксидные КМ (содержание волокнистого наполнителя — 50 масс.%). По данным термогравиметрического анализа, термостойкость эпоксидных КМ различна и зависит от химического состава армирующих волокон (присутствия новолака).

На термограмме (рис. 1, кривая 1), характеризующей поведение ненаполненной эпоксидной смолы ЭД-20, отмечен экзотермический пик, обусловленный процессом дополнительного отверждения связующего, а при высокой температуре, 200° и более, — химическими превращениями (изомеризацией эпоксигрупп в карбонильные и термической полимеризацией по эпоксидным группам) [3]. По данным TG (рис. 1, кривая 1; табл. 1) и хроматограмм продуктов пиролиза (табл. 2), при температуре ниже 250° деструкция материала практически не происходит. При 300° и выше начинается область интенсивной потери массы, обусловленной протеканием таких эндотермических реакций, как раз-

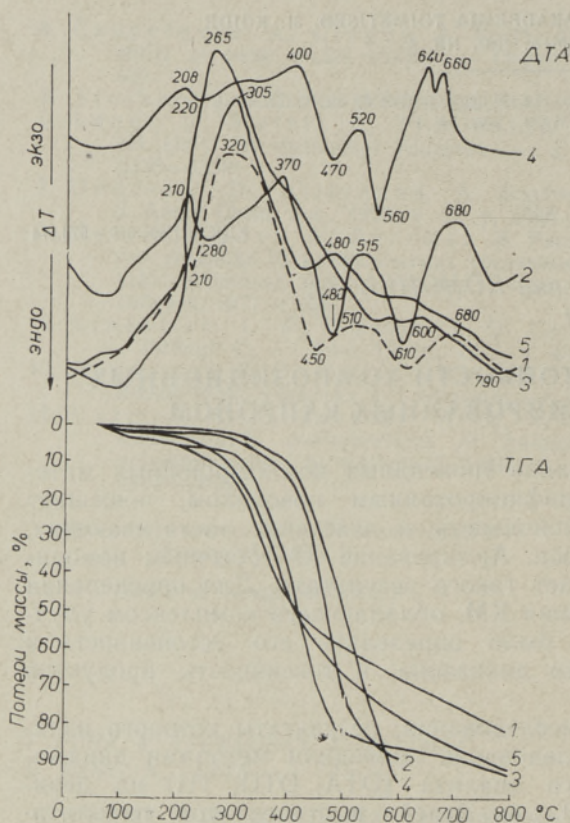


Рис. 1. Термогравиметрический анализ капроновых волокон и эпоксидных композиционных материалов на их основе. 1 — ненаполненная отвержденная смола ЭД-20; 2, 3 — стандартное капроновое волокно и КМ на его основе; 4, 5 — модифицированное новолоком капроновое волокно и КМ на его основе.

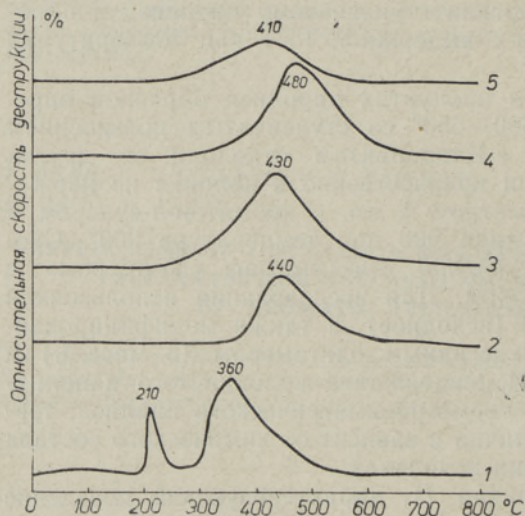


Рис. 2. Термогравиметрический анализ капроновых волокон и КМ на их основе — кривые DTG; обозначения см. рис. 1.

ложение и улетучивание продуктов (CO , CO_2 , NH_3 , H_2O). На термограмме КМ, армированного стандартным капроновым волокном (рис. 1, кривая 3), отмечается аналогичный экзотермический пик, максимум которого сдвинут в область более высоких температур на 55° (320 вместо 265°), но не связан со значительной потерей массы (рис. 1, кривая 3; табл. 1). При 450° наблюдается деструкция КМ, сопровождающаяся потерей массы $\sim 63\%$ при максимальной температуре деструк-

Таблица 1

Данные термогравиметрического анализа

| Материал | Потери массы при T °C, % | | | | | | | Характеристика температурной области интенсивной потери массы | | | | | |
|--|--------------------------|------|------|------|------|------|------|---|--|-----------------------|---|-----------------------|---------------------------------|
| | 250 | 300 | 350 | 400 | 430 | 450 | 500 | 600 | T _{начала} T _{макс} °C | Потери массы, % | T _{макс} T _{конца} °C | Потери массы, % | Суммарные потери массы, % |
| Незаполненная эпоксидная смола ЭД-20 | 8 | 14 | 25 | 47 | 54 | 55 | 59 | 66 | 210—360 | 25 | 360—470 | 29 | 54 |
| Исходное капроновое волокно | 2,5 | 4 | 5 | 13 | 21 | 63 | 75 | 97 | 320—440 | 37 | 440—640 | 58 | 95 |
| Модифицированное капроновое волокно | 2 | 2,5 | 4,0 | 10 | 18 | 30 | 50 | 97 | 330—480 | 44 | 480—670 | 52 | 96 |
| КМ на основе стандартного волокна | 3 | 6 | 13 | 38 | 63 | 71 | 82 | 85 | 250—430 | 63 | 430—500 | 15 | 78 |
| | 5,25 | 9 | 15 | 26 | 37,5 | 59 | 66 | 81,5 | | | | | |
| КМ на основе модифицированного волокна | 4 | 9 | 18 | 40 | 55 | 62 | 68 | 76 | 250—410 | 42 | 410—480 | 18 | 60 |
| | 5 | 8,25 | 14,5 | 28,5 | 36 | 42,5 | 54,5 | 81,5 | | | | | |

Примечание: числитель — экспериментальное значение, знаменатель — расчетное значение.

Выход легких продуктов пиролиза капроновых волокон и КМ на их основе

| Вещество | Т, °С | Выход, $\mu\text{г}/\text{мг}$ | | | |
|--|-------|--------------------------------|---------------|---------------|----------------------|
| | | СО | NH_3 | CO_2 | H_2O |
| Исходное капроновое волокно | 250 | — | — | — | — |
| | 300 | — | — | — | 4,80 |
| | 350 | 3,5 | 2,68 | 2,0 | 5,93 |
| | 400 | 17,2 | 17,4 | 70,2 | 25,0 |
| Модифицированное капроновое волокно | 250 | — | — | — | — |
| | 300 | — | — | — | — |
| | 350 | — | сл. | — | — |
| | 400 | 15,54 | 17,01 | 63,58 | 21,51 |
| Ненаполненная смола | 250 | — | — | — | — |
| | 300 | 3,0 | 2,48 | — | 1,47 |
| | 350 | 20,17 | 17,47 | сл. | 21,49 |
| | 400 | 15,96 | 15,10 | 4,52 | 10,33 |
| | 500 | 36,63 | 16,31 | 9,36 | 20,08 |
| КМ на основе обычного капрона | 250 | — | — | — | — |
| | 300 | — | — | — | сл. |
| | 350 | 10,40 | 13,03 | сл. | 69,04 |
| | 400 | 30,27 | 30,68 | 22,13 | 115,24 |
| | 500 | 40,36 | 23,59 | 22,56 | 114,52 |
| КМ на основе модифицированного волокна | 250 | — | — | — | — |
| | 300 | — | — | — | 18,19 |
| | 350 | — | — | — | 26,79 |
| | 400 | сл. | сл. | сл. | 44,89 |

ции 430°. Причем, если деструкция ненаполненной системы протекает ступенчато в две стадии с максимальной скоростью при 210 и 360°, то КМ деструктирует в пределах 430° (рис. 2, кривые 1, 3).

Сравнение термограмм КМ и капронового волокна (рис. 1, кривые 2, 3) свидетельствует о том, что основные характеристики процесса термоокислительной деструкции КМ определяются свойствами волокна; экзотермический эффект капронового волокна по абсолютному значению меньше, чем у КМ, и сдвинут на 50° в область более высоких температур.

По данным пиролитической газовой хроматографии (табл. 2), сама капроновая нить при 300° начинает выделять воду в результате разрыва концевых групп, а при 350° и выше происходит выделение других легких продуктов пиролиза (СО, CO_2 , NH_3). Разница температур максимальных скоростей деструкции капрона и КМ на его основе составляет 10° (рис. 2), при этом потери массы у капронового волокна — 40% при 440°, а у КМ на его основе — 63% при 430° (рис. 1, кривые 2, 3).

На термограмме капронового волокна, модифицированного новолаком (рис. 1, кривая 4), экзотермический эффект, соответствующий процессу термоокислительной деструкции достигает максимума при 400°. Согласно данным ПГХ (табл. 2), под влиянием этой температуры начинается выделение газообразных продуктов деструкции (СО, CO_2 , NH_3 , H_2O); при максимальной скорости деструкции и температуре 480° потери массы составляют 48% (рис. 1, кривая 4). При использовании модифицированного капронового волокна в отличие от обычного капрона уменьшено общее количество газообразных продуктов пиролиза, в частности, уменьшились одновременно выход воды в интервале тем-

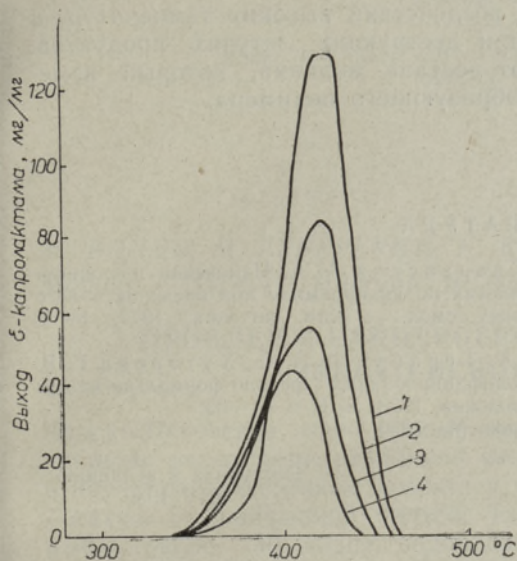


Рис. 3. Зависимость выхода ϵ -капролактама в процессе пиролиза капроновых волокон и КМ на их основе от состава волокон (метод СПГХ). 1 — исходное капроновое волокно; 2 — модифицированное новолаком волокно; 3 — КМ на основе стандартного и 4 — модифицированного капрона.

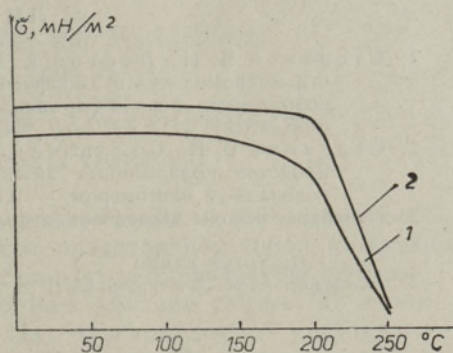


Рис. 4. Изменение прочности КМ, армированных модифицированными и немодифицированными капроновыми волокнами, при разных температурах. 1 — КМ на основе стандартного и 2 — модифицированного капрона.

ператур 250—400° (табл. 2) и количество ядовитых газов (СО). Анализ результатов таблицы 2 показывает, что новолачная фенолформальдегидная смола ингибирует разрыв амидных связей в процессе пиролиза и выступает в качестве термостабилизатора. Добавка новолака снижает и общий выход ϵ -капролактама как для модифицированного капронового волокна, так и для КМ на его основе ~ на 30%, без изменения температуры начала и конца выхода и температуры максимального выхода (рис. 3).

В результате использования капронового волокна, модифицированного новолаком, для армирования связующего повышается термостойкость КМ, выражающаяся в том, что если КМ на основе стандартного капрона сохраняет прочность при температуре до 150°, то на основе модифицированного капрона допустимый температурный интервал сдвигается в область 200° (рис. 4). При этом потери массы модифицированного КМ при 500° составляют 68%, а немодифицированного КМ в тех же условиях — 82% (рис. 1, кривые 3, 5). Весьма существенно и то, что состав газов пиролиза модифицированного КМ при нагревании вплоть до 400° характеризуется отсутствием токсичных примесей СО и NH_3 , в то время как в продуктах пиролиза КМ, армированного стандартным волокном, содержится значительное количество токсичных и горючих компонентов — СО и др. (табл. 2). Заметно уменьшается и количество выделяющегося ϵ -капролактама, особенно в пределах 350—450°. Отклонение от аддитивности (табл. 1) потерь массы может быть обусловлено иницирующим влиянием волокна на деструкцию системы в области температур 350—500°.

Суммируя результаты, можно прийти к выводу, что химические волокна не только изменяют скорость и глубину отверждения связующего на стадии формирования КМ, но и влияют на стабильность

свойств сформированного КМ при воздействии высоких температур, а также на состав выделяющихся при деструкции летучих продуктов. Характер этого влияния зависит от состава волокна, который изменяется на стадии синтеза волокнообразующего полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов В. Н., Долгов А. В., Сперанский А. А. Изменение подвижности макромолекул в аморфных областях поликапроамида при введении в него новолачных феноло-формальдегидных смол. — Хим. волокна, 1977, № 4, с. 31—32.
2. Степанов В. Н., Сперанский А. А., Герасимов Л. С., Хутарева Г. В. Свойства полиамидных нитей, модифицированных феноло-формальдегидным новолачным олигомером. — Хим. волокна, 1978, № 6, с. 51—53.
3. Новейшие методы исследования полимеров. М., 1960.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
9/IV 1982

*Serafima ARTEMENKO, Svetlana KONONENKO,
O. KIRRET, Aili KOGERMAN*

KAPRONIGA ARMEERITUD KOMPOSITSIOONIMATERJALIDE TERMOSTABIILSUSE SUURENDAMINE

Kapronkiududega armeeritud epoksükompositsioonide uurimisel DTA, DTG, TG ja astmelise pürolüüsigaasikromatograafia meetodil selgus, et novolakiga modifitseeritud kaproni lisamine suurendab oluliselt kompositsioonimaterjali termostabiilsust ja vähendab lenduvate mürgiste gaaside hulka.

*Serafima ARTEMENKO, Svetlana KONONENKO,
O. KIRRET, Aili KOGERMAN*

IMPROVEMENT OF THERMOSTABILITY OF CAPRON-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS

In this work, the thermostability of capron-reinforced epoxy compositions has been investigated by using DTA, DTG, TG and stepwise pyrolysis—gas chromatographic methods. It has been demonstrated that addition of novolac modified capron to epoxy compositions markedly increases the thermostability of the materials and reduces the content of volatile toxic gases.