

*С. ВИЛКОВА, Серафима АРТЕМЕНКО, М. ТЮГАНОВА,
Айли КОГЕРМАН, О. КИРРЕТ, Э. ХЕЙНСО*

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АНТИПИРЕНА В ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКНАХ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Установлено [1-5], что огнезащищенные вискозные волокна, применяемые в качестве армирующей системы, эффективно ингибируют горение композиционных материалов (КМ).

Значительный вклад в химию и технологию модифицирования химических волокон с целью придания им огнестойкости внес З. А. Роговин [6]. Однако вопросы влияния строения антипиренов и механизма разложения ими химических волокон изучены недостаточно. В стадии разработки находятся также вопросы придания КМ негорючести путем армирования огнезащищенными волокнами [5].

В данной работе изучен ряд огнезащищенных тканей (ОЗТ) — вискозных волокон с антипиренами различного химического состава, оценена их способность к снижению горючести и дымообразования, а также определены физико-механические свойства КМ.

Для модификаций вискозной ткани (или волокна) использовали: 1) диаммонийдифосфат $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ОЗТ-1); 2) трикрезилфосфат $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ (ОЗТ-2); 3) антипирен М-1 (ОЗТ-3) и 4) диамидометилфосфонат $\text{CH}_3\text{PO}(\text{NH}_2)_2$ с хлористым аммонием (ОЗТ-4). Антипирены вводили, пропитывая ткани (волокна) их 7—20%-ными водными растворами при комнатной температуре до 2,5—3%-ного содержания фосфора на сухой ткани. В качестве сшивающих агентов использовали мочевины или раствор формалина; термообработку вели при 130—140°C в течение 5—10 мин. В качестве связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-20, отверждаемую полиэтиленполиамином (1:10 по массе). КМ, армированные вискозными тканями или волокнами в виде холста, получали способом прессования при 90° и давлении 8—10 МПа с дополнительной термообработкой в течение 2 ч при 100°.

Горючесть оценивали по кислородному индексу (КИ), потерям массы по методике «Огневая труба» и дымообразованию в камере, описанной в [4].

В связи с тем, что процесс горения тесно связан с процессом деструкции полимерных материалов, изучали термоокислительную деструкцию огнезащищенных тканей и КМ на их основе методом термogravиметрического анализа на дериватографе при скорости нагревания 10°/мин, навеска 200 мг. Количественный состав газообразных продуктов пиролиза волокон и КМ определяли методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии (СПГХ) в токе гелия при длительности экспозиции 15 с и повышении температуры через каждые 10° [7].

У всех ОЗТ проявляются при деструкции общие закономерности, вне зависимости от состава антипиренов: максимальная температура

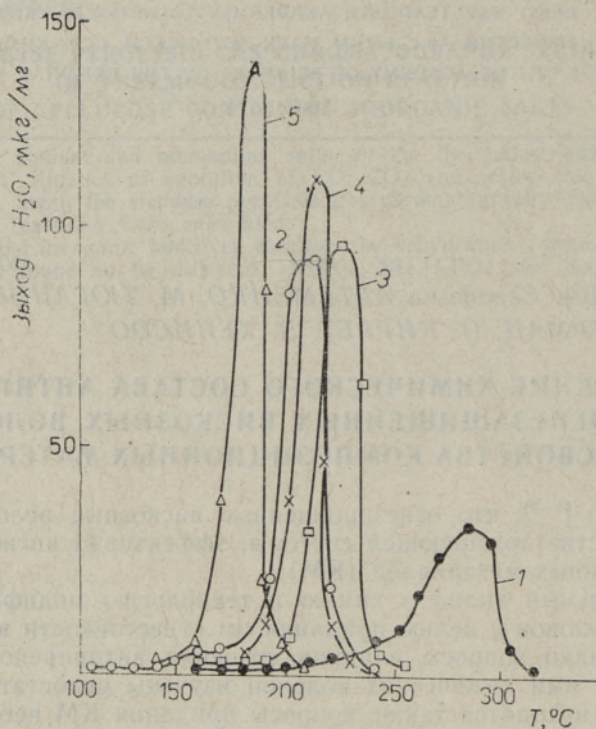


Рис. 1. Выход воды при пиролизе вискозной ткани (1), ОЗТ-1 (2), ОЗТ-3 с различным количеством антипирена М-1 (3, 4) и ОЗТ-4 (5).

основной стадии деструкции ОЗТ снижается, температурный интервал разложения сужается и потери массы уменьшаются по сравнению с теми же показателями для исходной вискозной ткани (табл. 1). Причем температура начала стадии термического разложения неоднозначна: T_n для ОЗТ-1 и ОЗТ-4 на 20—40° ниже, а для ОЗТ-2 и ОЗТ-3 на 10° выше, чем для немодифицированной ткани. По-разному ведут себя ОЗТ и при более высоких температурах, в области полной потери массы. Так, для ОЗТ-2 при температурах выше 450° потери массы больше, чем у вискозной ткани, и температура полной потери массы самая низкая. Для ОЗТ-3 и ОЗТ-4 характерны большой углеродный остаток и высокая температура полной потери массы. Эти ткани имеют

Таблица 1

Термогравиметрический анализ вискозных тканей, модифицированных различными по строению антипиренами

Материал	Показатели основной стадии деструкции				Температурный интервал стадии деструкции	Суммарные потери массы, %	Углеродный остаток при 600 °С, %	Температура полной потери массы, °С
	$T_n - T_{макс}$, °С	Потери массы, %	$T_{макс} - T_n$, °С	Потери массы, %				
Вискозная ткань	210—312	49	312—360	8	150	57	10	675
ОЗТ-1	170—250	40	250—280	15	110	55	17	740
ОЗТ-2	220—300	23	300—330	15	110	38	4	630
ОЗТ-3	220—260	27	260—300	4	80	31	26	900
ОЗТ-4	190—240	24	240—280	14	90	38	25	900

наилучшие с точки зрения огнезащиты характеристики: пониженные на 50—70° температуры основной стадии термической деструкции и повышенный на 15—16% выход углеродного остатка.

По данным СПГХ, дегидратация вискозных волокон в присутствии антипиренов сдвигается на 50—100° в сторону более низкой температуры и протекает с большим по сравнению с немодифицированной тканью выходом воды (рис. 1). При этом наибольшее количество воды выделяется при пиролизе ОЗТ-3 и ОЗТ-4, что и обуславливает их меньшую горючесть (табл. 2).

Однако эффект модифицирования вискозного волокна может снижаться в композиции со связующим. Это отмечено для антипирена М-1 (табл. 3), который снижает горючесть вискозного волокна, но в композиции со связующим его эффективность понижается. Модифицированные волокна ОЗТ-1 и ОЗТ-4 в композициях со связующим прояв-

Таблица 2

Данные ступенчатой пиролизной газовой хроматографии вискозных материалов и КМ на их основе

Материал	КИ	H ₂ O		CO ₂		CO	
		мкг/мг	T _{макс.} , °C	мкг/мг	T _{макс.} , °C	мкг/мг	T _{макс.} , °C
Вискозная ткань	22,0	151,3	282	128,6	283	57,7	280
ОЗТ-1	46,5	214,9	206	145,8	200	7,4	—
ОЗТ-3а	41,0	215,0	223	72,8	225	18,8	—
ОЗТ-3б	49,5	192,3	210	59,4	210	15,0	210
ОЗТ-4	57,0	228,6	180	62,8	180	2,8	—

Композиционные материалы

Вискозная ткань / ЭД-20	22,0	203,0	290	69,3	290	85,7	—
ОЗТ-3/ЭД-20а	28,5	211,6	245	72,2	255	89,3	—
ОЗТ-3/ЭД-20б	33,0	207,4	240	70,7	240	87,5	240
ОЗТ-4/ЭД-20	41,0	209,0	175	71,0	—	88,0	—

Таблица 3

Свойства композиционных материалов, армированных огнезащищенными вискозными волокнами

Армирующий материал	Содержание в композиции P/N, %	КИ *	Потери массы при сжигании на воздухе, %	Дымообразование		Изменение физико-механических показателей, % от исх.			Водопоглощение, %
				Кол-во дыма и газообразных продуктов, %	Оптическая плотность	напряжения при изгибе	напряжения при растяжении	ударная вязкость	
Вискозная ткань	—	22,0/22,6	86	77,6	1,23	—	—	—	3,8
ОЗТ-1	1,24/5,15	36,1/32,5	12,5	60,9	0,45	—15	—10	+15	10,1
ОЗТ-2	1,05/2,30	33,5/33,0	9,8	64,5	1,10	—17	—50	+38	3,5
ОЗТ-3	1,00/3,35	28,5/32,1	73,3	84,1	1,45	+52	+5	+45	3,6
ОЗТ-4	1,17/3,01	39,0/37,2	9,0	65,8	0,64	—10	—10	+25	3,7

* Данные в знаменателе рассчитаны исходя из количества отдельных компонентов и аддитивности их свойств (для эпоксидной смолы ЭД-20 КИ=22).

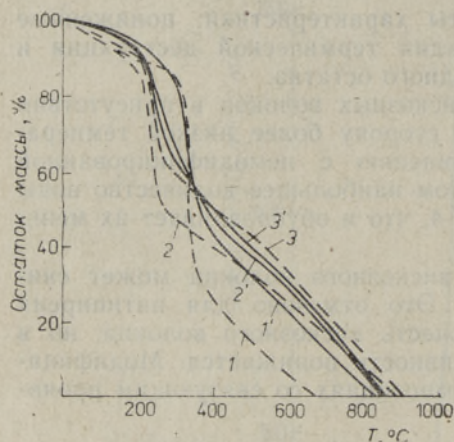


Рис. 2. Потери массы вязкого волокна (1) и КМ на его основе (1'), ОЗТ-4 и КМ (2, 2'), ОЗТ-3 и КМ (3, 3') по данным термогравиметрического анализа.

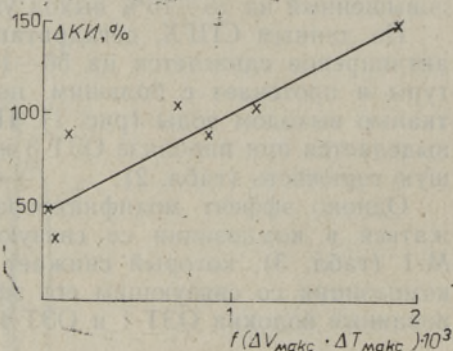


Рис. 3. Взаимосвязь КИ с показателями стадии дегидратации материалов на основе огнезащитных вязких волокон.

ляют синергический эффект. Такие результаты свидетельствуют, что устойчивость к горению КМ определяется не столько огнестойкостью отдельных компонентов, сколько их взаимным влиянием.

Подтверждают сказанное и данные по дымообразованию КМ. Модификация вязкой ткани фосфоразотсодержащими соединениями состава ОЗТ-1, ОЗТ-2 и ОЗТ-4 приводит к заметному снижению дымообразования и оптической плотности дыма при сгорании КМ. Это свидетельствует о том, что большая часть карбонизированного углерода остается в коксовом остатке, а меньшая уносится продуктами деструкции в газовую фазу. Для систем с ОЗТ-3 показатели дымообразования и плотности дыма выше, чем для немодифицированной композиции, т. е. зависят они от механизма пиролиза материалов в присутствии антипирена.

По основным показателям — разрушающему напряжению при изгибе и растяжении — свойства КМ ухудшаются вследствие снижения прочности вязкой ткани в результате модификации (разрывная нагрузка снижается на 10—35%). Исключение составляют КМ на основе ОЗТ-3, их прочность при изгибе и ударная вязкость возрастают на 45—50%, несмотря на снижение прочности ткани за счет модификации. По-видимому, антипирен М-1, имеющий реакционноспособные функциональные группы, взаимодействует со связующим, выполняя тем самым роль антипирена многофункционального действия. Водопоглощение увеличивается только у КМ, модифицированных диаммонийдифосфатом, и остается неизменным у остальных исследованных модификаций.

Для выяснения причин снижения эффективности действия антипирена М-1 в композиции с эпоксидной смолой был проведен термогравиметрический анализ различных по горючести КМ: на основе немодифицированного вязкого волокна и модифицированных М-1 (ОЗТ-3) и диамидометилфосфонатом (ОЗТ-4). Результаты анализа показывают, что в области температур выше 400° потери массы у КМ на основе ОЗТ-4 заметно меньше, а у КМ на основе ОЗТ-3 значительно больше, чем у армирующего волокна (рис. 2).

О различном механизме действия антипиренов в волокне и КМ свидетельствуют результаты СПГХ (табл. 2). Как видно, действие фос-

фторазотсодержащих соединений в волокне проявляется в снижении температуры дегидратации, повышении выхода воды и снижении содержания горючего газа СО. Для КМ не отмечается изменений выхода H_2O и СО, снижается лишь температура дегидратации по сравнению с КМ на основе исходной ткани. В общем случае прослеживается корреляция между изменениями ΔKI , выходом воды ΔV_{\max} и ΔT_{\max} дегидратации (рис. 3). При пиролизе эпоксидных композиций, содержащих ОЗТ-4 и немодифицированную ткань, ΔT_{\max} дегидратации составляет 115° , тогда как при пиролизе самих тканей ΔT_{\max} меньше -100° . И наоборот, при пиролизе эпоксидных композиций, содержащих ОЗТ-3, ΔT_{\max} составляет $45-50^\circ$, т. е. меньше, чем при дегидратации самих тканей, у которых ΔT_{\max} равняется $60-70^\circ$.

Это значит, что антипирен с диамидометилфосфонатом эффективен как в волокне, так и в КМ на его основе, а действие антипирена М-1 в композиции со связующим значительно подавляется по сравнению с его влиянием на пиролиз вискозного волокна, что и сопровождается незначительным повышением огнестойкости таких КМ — КИ снижается до $28,5-33,0$, а потери массы возрастают до 73% (табл. 3). Поэтому для придания огнестойкости КМ с ОЗТ требуется применение антипиренов многофункционального действия, эффективных как на волокне, так и в композициях со связующим. Из исследованных наиболее перспективна вискозная ткань (волокно), модифицированная диамидометилфосфонатом, который при содержании $2,87\%$ Р и $6,10\%$ N придает КМ повышенную ударо- и огнестойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Тюганова М. А., Роговин З. А. Трудногораемые армированные полимерные материалы. — Пластмассы, 1978, № 5, 23—25.
2. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А. Влияние огнезащитенных волокон на горение композиционных материалов. — Высокомолекул. соединения, 1983, Б25, № 4, 276—277.
3. Артеменко С. Е., Вилкова С. А., Тюганова М. А., Халтуринский Н. А., Роговин З. А. Авт. свид. № 697531. — Бюл. изобр., 1979, № 42, 43.
4. Вилкова С. А., Панова Л. Г., Вилков В. А., Артеменко С. Е., Вилесова М. С. Влияние ингибиторов на процесс горения полиакрилонитрильных материалов. — Ж. прикл. хим., 1983, № 5, 1107—1111.
5. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Когерман А. Р., Хейнсоо Э. Ю., Крулль М. А. Исследование влияния огнезащитенных вискозных тканей на процесс горения эпоксидных органопластиков. — Высокомолекул. соединения, 1980, А22, № 5, 1071—1077.
6. Тюганова М. А., Кольев М. А., Кочаров С. А. Огнезащитенные текстильные материалы. — Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1981, 26, № 4, 61—68.
7. Heinsoo, E., Kogerman, A., Kirret, O., Coupek, J., Vilkova, S. Stepwise pyrolysis-gas chromatography of viscose fibres. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, N 2, 131—139.

Саратовский политехнический институт

Поступила в редакцию
15/XII 1983

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

*S. VILKOVA, Serafima ARTJOMENKO, M. TJUGANOVA, Aili KOGERMAN,
O. KIRRET, E. HEINSOO*

**SÜTTIMISKINDLATES VISKOOSKIUDUDES SISALDUVA ANTIPÜREENI
KEEMILISE KOOSTISE MÕJU
KOMPOSITSIOONIMATERJALIDE OMADUSTELE**

On uuritud mitmesuguseid erineva koosseisuga fosforit sisaldavate antipüreenidega modifitseeritud viskooskiude ja hinnatud nende toimet kompositsioonimaterjalide põlevusele, suitsumoodustusele ja füüsikalise-mehaanilistele omadustele. Pürolüüsigaasikromatograafiameetodil on määratud kergete pürolüüsiproduktide (H_2O , CO , CO_2) eraldumistemperatuur erinevaid antipüreene sisaldavate viskooskiudude ja kompositsioonimaterjalide pürolüüsil. On toodud korrelatsioonid hapnikuindeksi ja dehüdratatsioonireaktsiooni parameetrite vahel ning selgitatud välja kõige perspektiivsema kompositsioonimaterjali koosseis.

*S. VILKOVA, Serafima ARTYOMENKO, M. TYUGANOVA,
Aili KOGERMAN, O. KIRRET, E. HEINSOO*

**EFFECT OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF ANTIPYRENES
PRESENT IN FLAMEPROOF VISCOSE FIBRES
ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS**

In this work different viscose fibres modified with phosphorus-containing antipyrenes as well as their effect on the flammability, smoke formation and physico-chemical properties of composite materials have been investigated.

By the pyrolysis gas chromatographic method antipyrene-containing viscose fibres and composite materials have been studied in order to identify light pyrolysis products (H_2O , CO , CO_2) and establish their temperature dependence. The correlations between oxygen index and parameters of dehydration reactions are presented. The most advantageous composite materials have been defined.