

УДК 541.64.678.7 : 678.4.94 : 536.46

*Л. ПАНОВА, Серафима АРТЕМЕНКО, Айли КОГЕРМАН,
С. КОНОНЕНКО, Л. СКРЕБНЕВА, О. КИРРЕТ*

О ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ

Перспективность применения химических волокон в качестве армирующих систем при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) конструкционного и строительного назначения не вызывает сомнений [1, 2]. Расширить области применения таких ПКМ возможно приданием им пониженной горючести, меньшей токсичности продуктов разложения, повышенной термостойкости, жесткости, прочности при растяжении и сжатии. Этот комплекс ценных специфических свойств может быть достигнут путем применения модифицированных волокон.

Данная статья и посвящена решению этих вопросов. В целях снижения горючести ПКМ использовались армирующие волокна, модификация которых проводилась различными Р, N, Cl-содержащими соединениями — антипиренами. Для улучшения физико-механических свойств ПКМ модификацию капрона осуществляли новолаком на стадии синтеза поликапроамида.

При исследовании горения полимеров особенно важно всестороннее изучение стадий процесса, в которых происходят фазовые и химические превращения веществ. Общая картина процесса горения может быть составлена на основе изучения массовых скоростей пиролиза и горения, выхода карбонизированного остатка, состава газов пиролиза и др. При определении рациональных областей применения эпоксидных ПКМ, армированных капроном, модифицированным новолаком, необходимо знать их устойчивость к действию температур широкого диапазона и токсичность продуктов деструкции.

Изучение пиролиза проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе системы «Paulik-Paulik-Erdei» в среде воздуха при скорости нагрева 10°/мин.

Состав газов пиролиза изучали методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии (СПГХ) в среде гелия в интервале температур 373—873 К. Показатели горючести оценивали по ГОСТу 12.1.044-84. Поверхностную структуру кокса изучали на растровом электронном микроскопе РЭМ-200.

Исследованные образцы ПКМ получены методом компрессионного прессования при температуре 365 ± 5 К для эпоксидных и при 423 ± 5 К для фенольных материалов, при давлении 8 МПа и продолжительности прессования 3 мин/мм толщины образца.

Для модификации вискозных волокон (ВВ) в целях снижения горючести использовали:

- полифосфат аммония (ОЗВ-1);
- фосфорнокислую соль полиэтиленполиамиона, количество антипирена на волокне составляло 25,3% мас. (ОЗВ-2) и 30,5% мас. (ОЗВ-3);
- диамидометилфосфонат (ОЗВ-4);
- триоксиметилфосфин (ОЗВ-5);
- фослон А (ОЗВ-6);
- фосфолан (ОЗВ-7).

Данные термогравиметрического анализа волокон и полимерных композиционных материалов на их основе

Материал	Коксовый остаток, %					
	373 К	473 К	573 К	673 К	773 К	873 К
Волокна						
ВВ исходное	94,5	91,2	47,1	24,5	13,6	5,0
ОЗВ-4	100	89,0	46,0	39,0	31,0	26,0
ОЗВ-5	98,6	98,0	53,5	46,8	43,0	36,4
ОЗВ-6	92,3	90,5	52,5	33,0	28,0	20,5
Композиционные материалы						
ВВ исходное + ЭД-20	97,5	95,9	71,2	41,3	35,5	23,5
ОЗВ-4 + ЭД-20	97,5	94,0	63,0	55,3	42,7	28,5
ОЗВ-5 + ЭД-20	98,5	95,0	70,5	50,0	41,0	29,5
ОЗВ-6 + ЭД-20	99,0	95,4	62,0	49,0	39,0	28,5

Изучение процессов, протекающих в конденсированной фазе, методом ТГА показало, что антипирены активизируют основную стадию термоокислительной деструкции волокон. В результате начальная температура и температура завершения процесса термоллиза сдвигаются в область более низких температур на 40—60 К по сравнению с наблюдавшимися для исходного волокна. Вместе с тем деструкция модифицированных волокон протекает с несколько меньшими скоростями и после завершения основной стадии термоллиза (~623 К) характеризуется повышенным выходом коксового остатка (КО) (табл. 1).

Эти данные позволяют предполагать, что антипирены изменяют механизм разложения ВВ, при этом создаются условия для преимущественного протекания процесса дегидратации с изменением соотношения между летучими продуктами деструкции и КО. Выход КО увеличивается, а в составе летучих продуктов возрастает доля CO_2 , H_2O , за счет чего горючесть волокон снижается.

У ПКМ, армированных огнезащищенными волокнами, выход КО также возрастает после завершения основной стадии разложения. Кроме того, в присутствии антипиренов изменяется структура образовавшегося кокса. Для материалов, армированных неогнезащищенным ВВ, характерна однородная структура кокса, в которой волокно и полимерная матрица отдельно не различаются (рис. 1, а) и, наоборот, в структуре кокса ПКМ, армированного ОЗВ-6, волокно четко сохраняет свою структуру, при этом коксовый слой значительно увеличивается (рис. 1, б), что препятствует выходу горючих продуктов из зоны пиролиза.

Увеличение выхода CO_2 и H_2O в процессе дегидратации подтверждается данными СПГХ. Дегидратация всех исследуемых огнезащищенных гидратцеллюлозных волокон смещается на 30—100 К в сторону более низких температур и протекает с большим выходом воды, чем дегидратация немодифицированных волокон (табл. 2). Выделение горючего газа СО из первых четырех типов огнезащищенных волокон (ОЗВ-1—ОЗВ-4) значительно уменьшается против его выхода из исходного волокна, а из ОЗВ-6 и ОЗВ-7 соответствует последнему. Однако эффект от модификации волокон антипиренами снижается в композициях со связующим. Для ПКМ, армированных огнезащищенными волокнами, существенного увеличения H_2O и снижения выхода СО не отмечено.



Рис. 1. Структура кокса эпоксидных ПКМ, армированных исходным (а) и огнезащищенным (б) вязким волокном.

Большее влияние оказывают антипирены на изменение температурного режима дегидратации ПКМ.

Анализ данных СПГХ (табл. 2), определяющих эффект влияния антипиренов на изменение количества летучих продуктов и температуры дегидратации, показал, что выход H_2O при дегидратации огнезащищенных волокон определяется не количеством антипирена на волокне, а химической природой антипирена. Так, волокна ОЗВ-1, ОЗВ-2, ОЗВ-6 и ОЗВ-7, несмотря на различное содержание антипиренов (от 20 до 44% мас.), имеют почти одинаковые значения ΔV_{H_2O} . Более того, эффект влияния одного и того же антипирена фосфорнокислой соли полиэтиленполиаминна на выход воды с увеличением его количества с 25,3 до 30,5% на волокне снижается с +42,0 до +27,0 для ОЗВ-2 и ОЗВ-3 соответственно. Однако температура дегидратации с возрастанием количества антипирена на волокне снижается с 496 К для ОЗВ-2 до 483 К для ОЗВ-3.

Эффект влияния антипирена, % от данных для немодифицированного вискозного волокна

Материал	H ₂ O		CO ₂		CO		Привес антипирена, % мас.	ДКИ
	ΔV	ΔT	ΔV	ΔT	ΔV	ΔT		
Волокна								
ОЗВ-1	+42,4	-26,6	+13,4	-29,3	-86,6	—	44,5	+102,0
ОЗВ-2	+42,0	-20,9	-43,7	-20,5	-70,0	—	25,3	+78,2
ОЗВ-3	+27,0	-25,6	-54,8	-25,8	-73,8	—	30,5	+115,2
ОЗВ-4	+51,1	-36,2	-51,6	-36,5	-94,8	—	36,1	+147,8
ОЗВ-6	+42,4	-9,0	-25,0	-3,0	-0,02	-3,0	20,0	+8,0
ОЗВ-7	+41,9	-4,5	-17,0	-16,1	-21,7	-12,1	20,0	—
Композиционные материалы								
ОЗВ-2+ЭД-20	+4,2	-15,5	+8,0	-12,0	+4,2	—		+29,5
ОЗВ-3+ЭД-20	+2,2	-17,2	+4,0	+17,2	+2,2	—		+50,0
ОЗВ-4+ЭД-20	+2,9	-39,6	+2,4	—	+3,0	—		+16,4
ОЗВ-6+ЭД-20	+11,3	-7,3	-8,1	—	+14,9	—		+24,6

Прослеживается корреляция между кислородным индексом (КИ), выходом воды и температурой дегидратации (рис. 2). Эти данные свидетельствуют, что применяемые антипирены изменяют механизм разложения ВВ, способствуя протеканию его по реакции дегидратации, что приводит к снижению выхода горючих продуктов, увеличению выхода КО и изменению его структуры, а следовательно, и к снижению горючести волокон и ПКМ на их основе. Поэтому все исследованные антипирены могут использоваться для снижения горючести ПКМ. Технологически более просто осуществляется получение модифицированных волокон ОЗВ-4—ОЗВ-7.

При армировании ПКМ полиакрилонитрильными волокнами (ПАН) к задаче снижения горючести материала добавляется задача уменьшения выхода токсичных газов пиролиза, в частности HCN. В этом плане большими преимуществами обладают волокна, полученные методом химической модификации, например, привитые сополимеры целлюлозы и ПАН волокна [3]. Нами для армирования фенольной смолы применялись волокна, представляющие собой сополимер акрилонитрила (60% мас.) с винилхлоридом (40% мас.) — АН/ВХ.

Для определения влияния регулярности строения полимера применялась также гибридная армирующая система — механическая смесь, содержащая одинаковое с сополимерным волокном количество акрилонитрила (60% мас.) и винилхлорид (40% мас.), из полиакрилонитрильного и поливинилхлоридного волокон (ПАН/ПВХ).

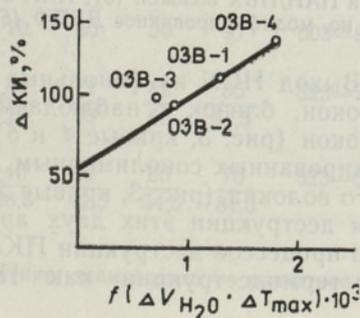
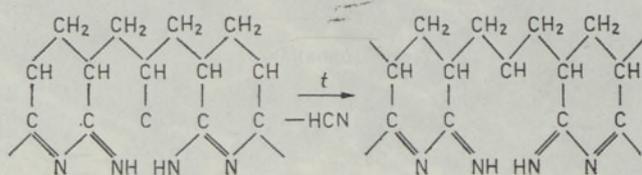
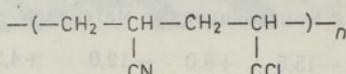


Рис. 2. Взаимосвязь кислородного индекса с показателями дегидратации.

Сополимерное АН/ВХ волокно дает даже бóльший выход HCN, чем волокно из гомополимера ПАН (рис. 3). Это можно объяснить тем, что при нагревании ПАН волокон наряду с химическими процессами происходят сложные структурные превращения, в результате которых выделение HCN в интервале температур 473—673 К осуществляется в основном из незациклизованных участков цепи с образованием двойных связей по реакции:



Введение хлорвинильных групп в макромолекулу ПАН



препятствует циклизации вследствие появления несопряженных нитрильных групп. Это вызывает увеличение количества незациклизованных участков, в связи с чем выход HCN возрастает.

При пиролизе механической смеси ПАН/ПВХ волокон выход HCN уменьшается примерно в 6 раз по сравнению с АН/ВХ волокном при одинаковом содержании в них акрилонитрила. В этой армирующей системе возможно каталитическое влияние ПВХ на ускорение циклизации ПАН, а также взаимодействие выделяющихся при разложении компонентов смеси газов пиролиза.

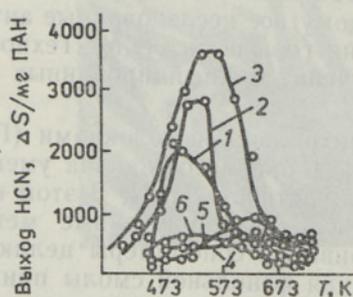


Рис. 3. Выход HCN из вискозных волокон и из ПКМ на их основе: ПАН волокно (1); АН/ВХ волокно (2), ПКМ на основе АН/ВХ волокна (3); механическая смесь ПАН/ПВХ волокон (4), ПКМ на основе смеси ПАН/ПВХ волокон (5); ПАН волокно, модифицированное ДБФФ (6).

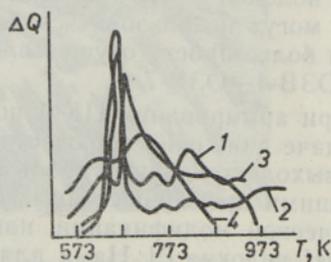


Рис. 4. Кривые ДТА: ПВХ волокно (1), механическая смесь ПАН/ПВХ волокон (2), ПАН волокно (3), сополимерное АН/ВХ волокно (4).

Выход HCN из фенольных ПКМ, армированных смесью ПАН/ПВХ волокон, близок к наблюдаемому при пиролизе армирующей смеси волокон (рис. 3, кривые 4 и 5). В то же время выход HCN из ПКМ, армированных сополимерным АН/ВХ волокном, выше, чем из армирующего волокна (рис. 3, кривые 2 и 3). Это объясняется различным химизмом деструкции этих двух армирующих систем, приводящим к различию процессов деструкции ПКМ на их основе. По данным ДТА (рис. 4), при термодеструкции как ПАН, так и смеси ПАН/ПВХ волокон в

области одних и тех же температур наблюдается экзопик, характерный для процесса циклизации ПАН [4]. У сополимерного АН/ВХ волокна в области этих же температур наблюдается эндопик, характерный для процесса дегидрохлорирования, а экзопик, соответствующий циклизации, смещается в область более высоких температур. А так как деструкция фенольной смолы происходит при более высоких температурах по сравнению с АН/ВХ волокном, то выделяющийся в процессе дегидрохлорирования HCl, накапливаясь в объеме материала, может приводить к деполимеризации ПАН и повышению выхода HCN по сравнению с наблюдаемыми только из АН/ВХ волокна. Таким образом, не только химический состав армирующих волокон, но и строение макромолекулы оказывает влияние на токсичность и горючесть ПКМ на их основе. Так, температура пламени эпоксидных ПКМ на основе АН/ВХ волокон на 40 К выше температуры пламени ПКМ, армированных смесью ПАН/ПВХ волокон (1453 К для АН/ВХ и 1413 К для ПАН/ПВХ). У ПКМ на основе смеси ПАН/ПВХ волокон ниже массовые скорости пиролиза и больше выход КО. Например, при 673 К: массовые скорости для АН/ВХ — $0,65 \text{ с}^{-1}$, для ПАН/ПВХ — $0,4 \text{ с}^{-1}$; КО — 47,0 и 56,0% соответственно.

Эффективным способом снижения количества выделяющейся HCN является также модификация ПАН волокна дибромпропилфосфатом (ДБПФ) (рис. 3, кривая б). Применение ДБПФ уменьшает линейную скорость распространения пламени с 1,2 до 0,8 мм/с (при 60%-ном содержании кислорода), снижает потери массы при горении и увеличивает КИ.

Ранее установлено, что армирование эпоксидных ПКМ капроном, модифицированным новолаком, повышает жесткость, устойчивость к действию сжимающих, растягивающих и ударных нагрузок по сравнению с немодифицированным капроном [5]. Изучение термоустойчивости и состава газов пиролиза нами осуществлялось методами ТГА и СПГХ соответственно (табл. 3 и 4). До температуры 523 К деструкции материала не происходит. Область интенсивной потери массы начинается с 573 К и выше. По данным СПГХ, при 573 К из исходного капронового волокна выделяется вода в результате разрыва конечных групп макро-

Таблица 3

Данные термогравиметрического анализа

Материал	Потери массы, %							$T_{\text{нач}}-T_{\text{конеч}}$
	523 К	573 К	623 К	673 К	723 К	773 К	873 К	
Незаполненная эпоксидная смола ЭД-20	8	14	25	47	55	59	66	483—743
Исходное капроновое волокно	2,5	4	5	13	63	75	97	593—913
Модифицированное капроновое волокно	2	2,5	4,0	10	30	50	97	603—943
Композиционный материал на основе исходного волокна	$\frac{3}{5,25}$	$\frac{6}{9}$	$\frac{13}{15}$	$\frac{38}{26}$	$\frac{71}{59}$	$\frac{82}{66}$	$\frac{85}{81,5}$	523—773
Композиционный материал на основе модифицированного волокна	$\frac{4}{5}$	$\frac{9}{8,25}$	$\frac{18}{14,5}$	$\frac{40}{28,5}$	$\frac{62}{42,5}$	$\frac{68}{54,5}$	$\frac{76}{81,5}$	523—683

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

Выход летучих продуктов пиролиза из капроновых волокон и композиционных материалов на их основе, мкг/мг

Материал	T, К	CO	NH ₃	CO ₂	H ₂ O
Ненаполненная эпоксидная смола ЭД-20	523	—	—	—	—
	573	3,0	2,48	—	1,47
	623	20,17	17,47	следы	21,49
	673	15,96	15,10	4,52	10,33
	773	36,63	16,31	9,36	20,08
Исходное капроновое волокно	523	—	—	—	—
	573	—	—	—	4,80
	623	3,5	2,68	2,0	5,93
	673	17,2	17,4	70,2	25,0
Модифицированное капроновое волокно	523	—	—	—	—
	573	—	—	—	—
	623	—	следы	—	—
	673	15,54	17,01	63,58	21,51
Композиционный материал на основе исходного волокна	523	—	—	—	—
	573	—	—	—	следы
	623	10,40	13,03	следы	69,04
	673	30,27	30,68	22,13	115,24
	773	40,36	23,59	22,56	114,52
Композиционный материал на основе модифицированного волокна	523	—	—	—	—
	573	—	—	—	18,19
	623	—	—	—	26,79
	673	следы	следы	следы	44,89

молекулы поликапроамида. При более высоких температурах (623 К и выше) происходит выделение других летучих продуктов (CO, CO₂, NH₃) пиролиза. Введение немодифицированного капрона в смолу инициирует процесс разложения связующего, так как экспериментальные потери массы ПКМ при всех исследуемых температурах превышают расчетные (табл. 3). Этот вывод подтверждается данными СПГХ (табл. 4). Так, ПКМ на основе исходного волокна только при температуре 623 К имеют выходы CO, NH₃ и CO₂, соответствующие аддитивным значениям. Однако выход воды и при этой температуре выше расчетного. С повышением температуры пиролиза (~673 К) выход летучих продуктов (за исключением CO₂) превышает расчетные значения в 2—6 раз (табл. 4).

Модифицированный новолаком капрон термически более устойчив, чем исходный. Экзотермический эффект, соответствующий процессу термоокислительной деструкции модифицированного капрона, достигает максимума при 673 К, и под влиянием этой температуры, по данным СПГХ, начинается выделение газообразных CO, NH₃, CO₂ и H₂O. Из модифицированного капрона и ПКМ на его основе меньше выделяется газообразных продуктов разложения, в частности, одновременно уменьшаются выходы воды в интервале температур 523—673 К и горючего CO. Добавка новолака снижает и общий выход ε-капролактама, как для модифицированного волокна, так и для ПКМ на его основе, — на 30% по сравнению с исходным волокном без изменения

температурного режима (рис. 5). Эти два факта свидетельствуют о том, что новолачная фенолоформальдегидная смола выступает в качестве термостабилизатора, ингибируя разрыв амидных связей в процессе пиролиза.

Модифицированное волокно и ПКМ на его основе во всем исследованном интервале температур имеют потери массы меньше, чем немодифицированное волокно и ПКМ, им армированные (табл. 3). По завершении основной стадии термоллиза (773 К) потери массы ПКМ с модифицированным капроном составляют 68%, а с немодифицированным — 82%. Отклонение от аддитивности потерь массы обусловлено, как и в случае с исходным капроном, иницирующим влиянием волокна на деструкцию системы.

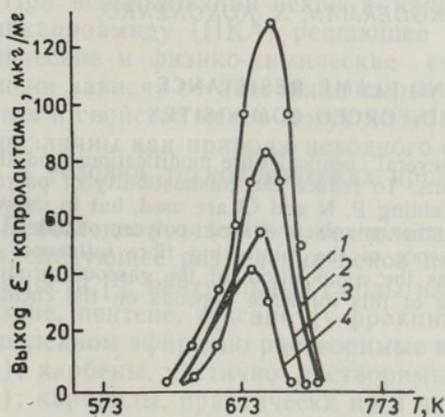


Рис. 5. Выход ϵ -капролактама из волокон и ПКМ на их основе: исходное капроновое волокно (1), модифицированное новолачком капроновое волокно (2), ПКМ на основе исходного капронового волокна (3), ПКМ на основе модифицированного волокна (4).

Повышение термостойкости позволяет расширить температурный интервал эксплуатации ПКМ на 50 К. Так, ПКМ на основе модифицированного капрона сохраняют прочность до 473 К, а на основе исходного — до 423 К (рис. 6).

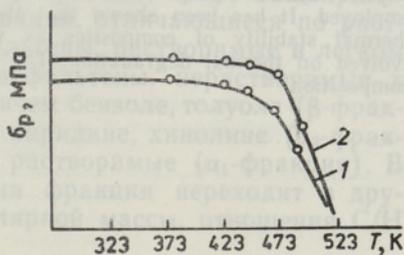


Рис. 6. Влияние температуры на изменение прочности ПКМ на основе исходного (1) и модифицированного (2) волокон.

Подытоживая результаты данного исследования, можно сделать вывод, что волокно влияет на стабильность свойств ПКМ при воздействии высоких температур, а также на состав выделяющихся при деструкции летучих продуктов. Характер этого влияния зависит от химического состава волокна. Применяя модифицированные химические волокна, можно получать ПКМ с комплексом заранее заданных свойств, в частности, по термостойкости и устойчивости к горению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глухова Л. Г., Артеменко С. Е., Лютов В. А., Лобадин В. Я. Комплексная система отходов вискозных волокон // Хим. волокна, 1986, № 6, 36—39.
2. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Полимерные композиционные материалы пониженной горючести, армированные химическими волокнами // Успехи химии, 1988, VII, вып. 7, 1191—1200.
3. Когерман А. Пиролизная газовая хроматография в исследовании термических свойств полимеров // Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 4, 235—243.
4. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М., 1978.
5. Степанов В. В., Сперанский А. А., Герасимов Л. С., Хутарева Г. В. Свойства полиамидных нитей, модифицированных фенолоформальдегидным новолачным олигомером // Хим. волокна, 1978, № 6, 51—53.

Саратовский политехнический институт

Поступила в редакцию
4/IV 1989

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

L. PANOVA, Serafima ARTEMENKO, Aili KOGERMAN, S. KONONENKO,
L. SKREBNEVA, O. KIRRET

KEEMILISTE KIUDUDEGA ARMEERITUD POLÜMEERSETE KOMPOSIITIDE TERMILINE JA TULEKINDLUS

Artiklis on juttu mitmete keemiliste kiudude modifikatsioonide efektiivsuse uurimisest ja nende kasutamisest polümeerseste vaikude armeerimisel. Polümeerseste komposiitide põlevuse vähendamiseks on kasutatud P, N, Cl sisaldavaid modifitseeritud keemilisi kiude, aga komposiitide füüsikalise-mehaaniliste omaduste parandamiseks novolakiga modifitseeritud polükaproamiide. On näidatud, et armeeriva kiu olemasolu mõjub komposiidi stabiilsusele kõrgel temperatuuril, samuti termodestruktioonil eralduvate gaasiliste ainete koostisele. Mõju iseloom sõltub kiu keemilisest koostisest.

L. PANOVA, Serafima ARTEMENKO, Aili KOGERMAN, S. KONONENKO,
L. SKREBNEVA, O. KIRRET

THERMAL STABILITY AND FLAME RESISTANCE OF CHEMICAL FIBRE-REINFORCED COMPOSITES

The article deals with the efficiency of several chemical fibre modifications and their application of reinforcement of polymer resins. To reduce the combustibility of polymer composites, the modified chemical fibres containing P, N and Cl are used, but to improve physico-chemical properties of composites the novolac-modified polycaproadimides are employed. It has been shown that the presence of the reinforcing fibre influences the thermal stability of composites as well as the composition of the gaseous products evolved on thermal degradation. The nature of this influence depends on the chemical composition.

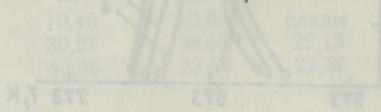
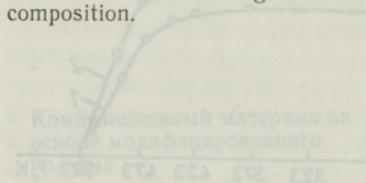


Рис. 6. Влияние температуры на изменение веса пропитанного ПКМ на основе исходного (1) и модифицированного (2) волокон.

Рис. 7. Влияние температуры на изменение веса ПКМ на основе исходного капролового (1) и модифицированного капролового волокон (2). ПКМ на основе исходного капролового волокон (3) и модифицированного капролового (4).