

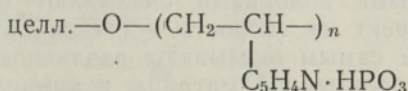
С. ВИЛКОВА, Серафима АРТЕМЕНКО, М. ТЮГАНОВА,
Э. ХЕЙНСО, Айли КОГЕРМАН, О. КИРРЕТ

ВЛИЯНИЕ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН НА ОТВЕРЖДЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

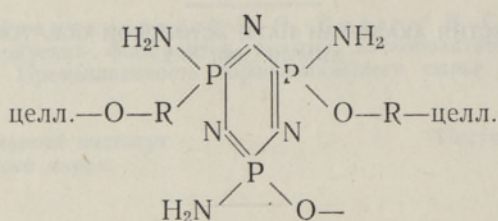
Перспективным направлением снижения горючести композиционных материалов является применение в качестве армирующего материала огнезащищенных наполнителей, в частности, модифицированных вискозных волокон [1]. При разработке технологии получения композитов на основе химических волокон необходимо учитывать факт образования переходного слоя границы раздела фаз, сорбцию волокном компонентов из полимерного связующего и возможность физико-химического взаимодействия волокна со связующим [2]. В ряде работ показано, что скорость отверждения связующего в присутствии химических волокон определяется их химическим составом [2, 3]. Модифицирование волокна различными фосфор-, азотсодержащими соединениями может привести к дополнительным изменениям при отверждении связующего и формировании структуры композиционных материалов, однако в литературе сведения по этому вопросу отсутствуют.

В данной статье приводятся результаты исследования влияния различных огнезащищенных вискозных волокон на реакцию поликонденсации фенолоформальдегидной смолы СФ-342А, проведенного методом дифференциально-термического анализа (ДТА) на пирометре Курнакова. Влияние волокон на формирование структуры полимерного связующего изучено методами динамического термогравиметрического анализа (ТГА) и ступенчатой пиролизической газовой хроматографии (СПГХ). Определение воды в газообразных продуктах деструкции проводили хроматографически на носителе Seralon CHN фирмы «Laboratorní Přístroje» (Чехословакия). Для этого образцы массой около 10 мг подвергали в реакторе пиролизатора многократному нагреву (длительность каждой экспозиции 15 сек) с повышением температуры через каждые 10 °C [7].

В работе использовались следующие огнезащищенные вискозные волокна: ОЗВ-ПМВП·НРО₃ — привитой сополимер целлюлозы с фосфорнокислой солью поли-2-метил-5-винилпиридина

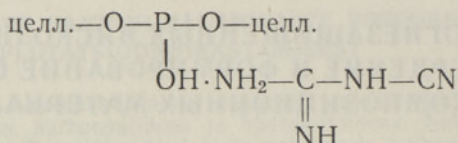


ОЗВ-ФНА — модифицированное фосфонитриламидом со сшивающим агентом карбамолом



где R —CH₂NHCONHCH₂—.

ОЗВ-ОП — модифицированное фосфорнокислой солью дициандиамида



Исследование влияния различных модифицированных волокон на реакцию поликонденсации фенольной смолы СФ-342А методом ДТА показало различие в действии антипиренов, входящих в состав волокон, на отверждение смолы. Анализ термограммы отверждения ненаполненной смолы показывает (рис. 1), что при 106° начинается плавление смолы, проходящее одновременно с ее отверждением. Эндотермический эффект плавления перекрывается большим экзотермическим эффектом отверждения. Введение в композицию вязкого волокна в количестве 16% приводит к уменьшению теплового эффекта реакции отверждения вследствие уменьшения количества смолы в композиции и торможения процесса отверждения волокном. Поэтому на термограммах композиций четко проявляется пик плавления и менее отчетливо — отверждение смолы. Введение в состав вязкого волокна различных антипиренов (ОЗВ-ОП и ОЗВ-ФНА) в разной степени влияет на тепловой эффект отверждения фенольной смолы. Так, при содержании композиции ОЗВ-ФНА наблюдается меньшей величины эндотермический эффект, чем в присутствии обычного вязкого волокна. Это объясняется, как будет показано ниже, образованием дополнительных химических связей при взаимодействии аминогрупп огнезащищенного волокна ОЗВ-ФНА с метилольными группами фенольной смолы при отверждении композита. Наибольший эндотермический эффект проявляется в композиции с огнезащищенным волокном ОЗВ-ОП, что указывает на незавершенность процесса отверждения такой системы. Степень отверждения фенольных композиций, армированных ОЗВ-ОП, заметно ниже, чем на немодифицированном волокне (табл. 1) (определено экстракцией отвержденных образцов в ацетоне).

Полученные результаты показывают, что немодифицированные и модифицированные вязкие волокна замедляют процесс отверждения олигомера, но в зависимости от состава фосфорсодержащего антипирена в волокне модифицированные волокна по сравнению с немодифицированными вязкими волокнами оказывают больший или меньший замедляющий эффект на скорость и степень отверждения полимерных композиций и тем самым оказывают различное влияние на формирование структуры полимерной матрицы в композиционных материалах. Подтверждают это данные ТГА, по которым термостойкость полученных композиционных материалов различна и зависит от химического состава волокна. Так, на термограмме отвердевшей ненаполненной

Таблица 1

Влияние вязких волокон
на степень отверждения
фенолформальдегидной смолы
СФ-342А при 120°

Время отвер- дения, мин	Степень отверждения, %	
	ОЗВ-ОП+ +СФ-342А	Вязкое волокно+ +СФ-342А
30	90,2	96,8
60	94,7	97,8
90	94,8	98,7

фенольной смолы СФ-342А выше 130° наблюдается экзотермический эффект с максимумом при 260°, который не связан с потерей массы смолы по данным ТГА (рис. 2). Появление такого эффекта, по-видимому, связано с процессами дополнительного отверждения связующего, а при более высокой температуре — с химическими превращениями, предшествующими деструкции фенольной смолы, которые не сопровождаются выделением летучих продуктов, например, окисление мостичных метиленовых групп [4]. Такой же эффект наблюдается на термограмме фенольного композиционного материала, содержащего обычное вязкое волокно, хотя температура начала проявления этого эффекта сдвинута на 15° в область более низких температур. В отличие от ненаполненной смолы при нагревании композиционного материала до 270° потери массы составляют 18%, что связано с внутри-, и межмолекулярной дегидратацией макромолекул целлюлозы. При температуре выше 320° на термограмме композиционного материала проявляется экзотермический эффект (355—360°), меньший однако по абсолютному значению, чем экзотермический эффект окисления вязкого волокна. Так как вязкое волокно менее устойчиво к термоокислительной деструкции, чем фенольная смола, то основные характеристики процесса термоокислительной деструкции композиционного материала

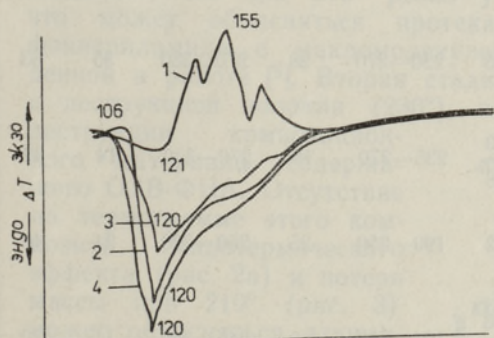
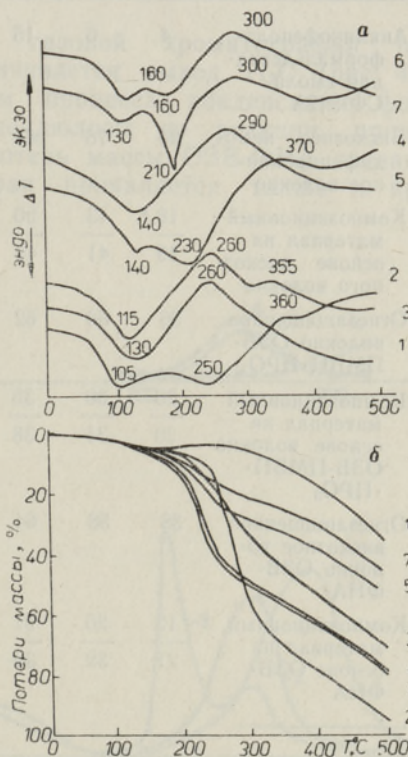


Рис. 1. Термограммы отверждения фенольной смолы СФ-342А (1) и композиций на ее основе: СФ+вязкое волокно (2); СФ+ОЗВ-ФНА (3); СФ+ОЗВ-ОП (4).

Рис. 2. Термогравиметрический анализ вязких волокон и фенольных композиционных материалов (содержание волокна — 50 масс. %): 1 — смола СФ-342А; 2, 3 — вязкое волокно и пластик на его основе соответственно; 4, 5 — ОЗВ-ПМВП-НРО₃ и пластик; 6, 7 — ОЗВ-ФНА и пластик; а — кривые ТГА; б — кривые ТГ.



определяются свойствами волокна. Однако если при деструкции вискозного волокна в интервале 270—330° потери массы увеличиваются по сравнению с потерями в интервале температур до 270°, то при деструкции композиционного материала потери массы в интервале температур 270—330° уменьшаются, хотя в этом интервале температур уже отмечаются потери массы смолы до 5% (табл. 2).

Введение фосфорсодержащих антипиренов в состав вискозного волокна приводит к изменению характера протекания процесса термоокислительной деструкции. Начало основной стадии деструкции для огнезащищенного волокна ОЗВ-ПМВП·НРО₃ смещается на 30° в область пониженных температур, по сравнению с процессом деструкции исходного волокна, вследствие каталитического действия фосфорнокислой соли ПМВП на процесс дегидратации целлюлозы. Отмечается повышение выхода углеродного остатка как для огнезащищенного волокна, так и для композиционного материала на его основе по сравнению

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа различных вискозных волокон и фенольных композиционных материалов на их основе

Материал	Потери массы при температурах, °С				Характеристика температурной области интенсивной потери массы				
	270	350	400	500	$T_{\text{начала}} - T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	потери массы, %	$T_{\text{max}} - T_{\text{конца}}, ^\circ\text{C}$	потери массы, %	суммарные потери массы, %
Анилинофенол-формальдегидная смола СФ-342А	4	6	15	36	—	—	—	—	—
Вискозное немодифицированное волокно	34	76	83	98	220—270	28	270—330	35	63
Композиционный материал на основе вискозного волокна	$\frac{18^*}{19}$	$\frac{43}{41}$	$\frac{50}{49}$	$\frac{70}{68}$	235—270	18	270—330	14	32
Огнезащищенное волокно ОЗВ-ПМВП·НРО ₃	36	56	62	82	190—250	25	250—320	21	46
Композиционный материал на основе волокна ОЗВ-ПМВП·НРО ₃	$\frac{20}{20}$	$\frac{30}{31}$	$\frac{35}{38}$	$\frac{56}{59}$	190—245	9	245—300	11	20
Огнезащищенное вискозное волокно ОЗВ-ФНА	38	58	64	82	180—230	29	230—310	16	45
Композиционный материал на основе ОЗВ-ФНА	$\frac{13}{21}$	$\frac{20}{32}$	$\frac{31}{39}$	$\frac{50}{59}$	180—230	7	230—280	7	14

* В числителе — экспериментальное значение потерь массы, в знаменателе — расчетное, исходя из аддитивности свойств отдельных компонентов.

Рис. 3. Термогравиметрический анализ вискозных волокон и композиционных материалов на их основе (кривые ДТГ), обозначения на рис. 2.

с композитом на основе обычного вискозного волокна (рис. 2, кривые ТГ). Параметры деструкции композиционного материала на основе ОЗВ-ПМВП-НРО₃ определяются свойствами волокна и в исследуемом температурном интервале потери массы соответствуют в основном значениям, полученным, исходя из предположения об аддитивности свойств отдельных компонентов (табл. 2).

На термограмме ОЗВ-ФНА при 210° наблюдается эндотермический эффект (рис. 2а, кривая 6), сопровождающийся, по данным ДТГ (рис. 3), потерями массы. Результаты пиролизической газовой хроматографии показывают, что при 210° резко увеличивается выход H₂O (рис. 4), что может объясняться протеканием процесса конденсации фосфонитриламида с макромолекулой целлюлозы по реакции, приведенной в работе [5]. Вторая стадия потерь массы ОЗВ-ФНА связана с деструкцией волокна (230°), которая проявляется также и при деструкции композиционного материала, содержащего ОЗВ-ФНА. Отсутствие на термограмме этого композита эндотермического эффекта (рис. 2а) и потерь массы при 210° (рис. 3) может объясняться взаимодействием аминогрупп ФНА с метилольными группами

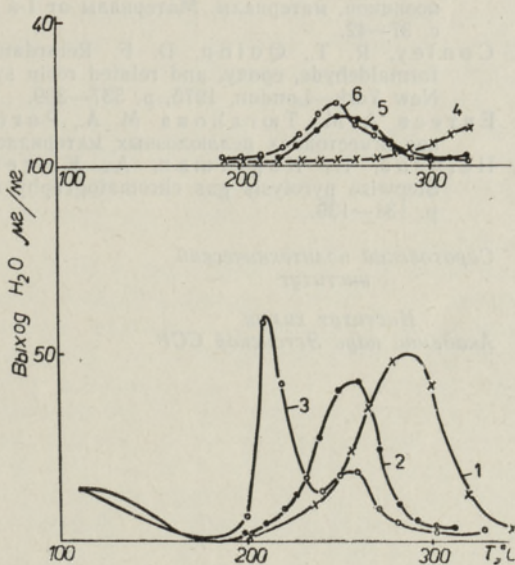
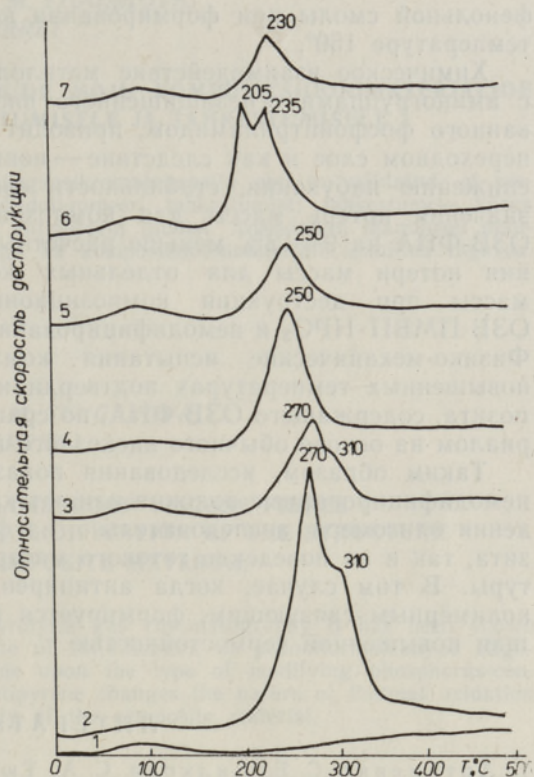


Рис. 4. Зависимость выхода воды при пиролизе вискозных волокон и пластиков на их основе от температуры и от состава материала (метод СПГХ): 1, 4 — вискозное волокно и пластик на его основе соответственно; 2, 5 — ОЗВ-ПМВП-НРО₃ и пластик; 3, 6 — ОЗВ-ФНА и пластик.

фенольной смолы при формировании композиционного материала при температуре 150°.

Химическое взаимодействие метилольных групп фенольной смолы с аминогруппами огнезащитного вязкого волокна, модифицированного фосфонитриламидом, приводит к увеличению числа сшивок в переходном слое и как следствие — повышению термической стойкости, снижению набухания, стабильности свойств. Так, экспериментальные значения потерь массы для композиционного материала на основе ОЗВ-ФНА на 9—12% меньше расчетных, исходя из аддитивного влияния потери массы для отдельных компонентов, и меньше потерь массы при деструкции композиционных материалов, содержащих ОЗВ-ПМВП-НРО₃ и немодифицированное вязкое волокно (табл. 2). Физико-механические испытания композиционных материалов при повышенных температурах подтвердили большую теплостойкость композита, содержащего ОЗВ-ФНА, по сравнению с композиционным материалом на основе обычного вязкого волокна [6].

Таким образом, исследования показали, что модифицированные и немодифицированные волокна влияют как на скорость и глубину отверждения олигомера, а следовательно, на формирование структуры композита, так и на поведение готового материала при воздействии температуры. В том случае, когда антипирен химически взаимодействует с полимерным связующим, формируется структура материала, обладающая повышенной термостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артеменко С. Е., Вилкова С. А., Тюганова М. А. Использование модифицированных химических волокон для придания огнестойкости фенольным пластикам. — Хим. волокна, 1977, № 3, с. 42—43.
2. Артеменко С. Е. Некоторые закономерности процесса армирования реактопластов химическими волокнами. — Хим. волокна, 1979, № 2, с. 28—32.
3. Студенцов В. Н., Артеменко С. Е. Исследование кинетики поликонденсации смол АФФ-214 и ЭД-20. — Изв. Вузов. Хим. и хим. технолог., 1975, 18, № 10, с. 1603—1605.
4. Морозова Е. М. Изменение реологических и кинетических параметров в процессе формирования композиционных материалов. — Мех. и технолог. на композицион. материалы. Материалы от I-а Науч. конф., Варна, 1976. София, 1977, с. 37—42.
5. Conley, R. T., Quinn, D. F. Retardation of combustion of phenolic, urea-formaldehyde, epoxy, and related resin systems. Flame-Retardant Polym. Mater., New York—London, 1975, p. 337—369.
6. Евтеев А. М., Тюганова М. А., Роговин З. А., Киреев В. В. Получение огнестойких целлюлозных материалов. — Хим. волокна, 1975, № 5, с. 31.
7. Heinsoo, E., Kõrgerman, A., Kõrret, O., Coupek, J., Vilkova, S. Stepwise pyrolysis gas chromatography of viscose fibres. — JAAP, 1980, v. 2, p. 131—139.

Саратовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
15/VIII 1980

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

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

SÜTTIMISKINDLATE VISKOOSKIUDUDE MÕJU KOMPOSITSIIOONIMATERJALIDE STRUKTUURI MOODUSTUMISELE JA TAHKESTUMISELE

Termogravimeetria ja astmelise pürolüüsigaasikromatograafia abil on näidatud, et viskooskiud aeglustavad fenoformaldehüüdoligomeeri tahkestumist; tahkestumise kiirus sõltub modifitseeriva fosforit sisaldava antipüreeni tüübist. Antipüreeni manulusel muutub termooksüdatsiooni iseloom ja seega ka kompositsioonimaterjali termiline tugevus.

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

THE EFFECT OF FLAMEPROOF VISCOSE FIBRES ON THE FORMATION AND SOLIDIFICATION OF THE STRUCTURE OF THE COMPOSITE MATERIAL

By thermogravimetry and stepwise pyrolysis gas chromatography it has been shown that viscose fibres slow down the rate of solidification of phenolformaldehyde oligomer. The rate of solidification depends upon the type of modifying phosphorus-containing antipyrène. The presence of antipyrène changes the nature of thermal oxidation reactions and also the thermal stability of the composite material.