

УДК 541(64+126)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОГНЕЗАЩЕННЫХ ВИСКОЗНЫХ
ТКАНЕЙ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ
ОРГАНОПЛАСТИКОВ**

*Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М.,
Халтуринский Н. А., Берлин А. Л. А. Л., Когерман А. Р.,
Хейнсоо Э. Ю., Крулль М. А.*

Исследована огнестойкость композиционных материалов, содержащих эпоксидную смолу ЭД-20 и огнезащищенную вискозную ткань. Показано, что наличие в составе вискозной ткани фосфорсодержащего антипирина изменяет направление деструкции эпоксидного связующего, понижает температуру материала и пламени при горении и тем самым придает огнестойкость всей композиции.

В последние годы значительно возрос интерес к исследованиям, направленным на создание новых негорючих и повышение огнестойкости известных полимерных материалов. Трудность решения проблемы придания огнестойкости полимерам заключается в том, что еще недостаточно изучена взаимосвязь между горением, пиролизом, действием огнезащищенных веществ и в настоящее время не существует обобщенной теории огнестойкости полимерных материалов [1]. Одним из объектов, привлекающих внимание исследователей, являются эпоксидные полимеры, которые не относятся к числу трудносгораемых материалов. Разработка способов повышения огнестойкости материалов на их основе, изучение закономерностей горения в различных условиях и действия антипиренов представляет теоретический интерес и практическую ценность.

Как было показано ранее [2], армирование стандартных синтетических смол, в том числе эпоксидной, огнезащищенными вискозными волокнами и тканями позволяет получать материалы, имеющие высокую огнестойкость. При этом огнезащищенные волокна ингибируют горение всей композиции, и выгорания смолы, характерного для стеклопластиков, не наблюдается.

Настоящая статья посвящена изучению влияния огнезащищенного вискозного волокна, в состав которого входит антипирен, на основные характеристики пиролиза и горения связующего — эпоксидной смолы.

В работе использовали эпоксидную смолу ЭД-20, отверждаемую полиэтиленполиамином (10 вес.ч.), при температуре 100° в течение 4 час. Пластики, армированные вискозными тканями, получали методом прессования при 90° и давлении 8–10 кГ/см² с дополнительной термообработкой (100°, 4 час). В качестве армирующего материала использовали огнезащенную вискозную ткань с пропиткой «ОП» (раствор фосфорниксилой соли дициандиамида) и последующей термообработкой, а для сравнения — немодифицированную вискозную ткань и стеклоткань.

Измерения скорости распространения пламени по поверхности материала проводили в кварцевой трубе диаметром 40 мм в условиях натекающего потока окислителя (смесь кислорода и азота различной концентрации) при скорости расхода 4 л/мин. Образец полимерного материала находился в подложке из асбоземента, в которую вмонтирован подогреватель и спираль для поджигания. Температуру поверхности полимерного материала и температуру пламени при горении замеряли

платино-платинородиевой термопарой (13% Rh) диаметром 0,03 мм и регистрировали с помощью многоканального осциллографа Н-115.

Термическую деструкцию изучали на дериватографе при скорости нагревания 10 град/мин в среде аргона. Количественный состав газообразных продуктов пиролиза определяли методом пиролитической газовой хроматографии в токе гелия. Газы CO, CO₂, CH₄ анализировали на газохроматографической колонке длиной 3 м и диаметром 3,5 мм на активированном угле при 46°; H₂O определяли на колонке длиной 3,6 м и диаметром 6 мм на полисорббе 1 с 8% модифицированного ТЭПА при 90°.

Элементный анализ исходных образцов и твердых остатков продуктов пиролиза определяли хроматографическим методом на С,H,N-анализаторе 185-В.

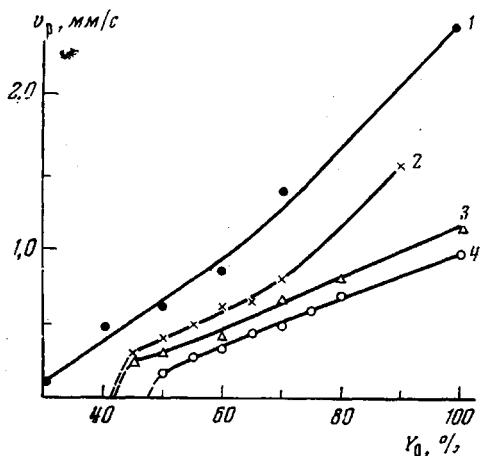


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени по поверхности эпоксидных материалов от концентрации кислорода:

1 — ЭД-20, 2 — стеклопластик, 3 — композиционный материал на вискозной ткани, 4 — композиция с огнезащищенной тканью

Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости распространения пламени от концентрации кислорода

1 — ЭД-20; 2, 3, 4 — 20, 40, 60% стеклоткани в композиции; 5, 6 — 60% вискозной и огнезащищенной ткани соответственно

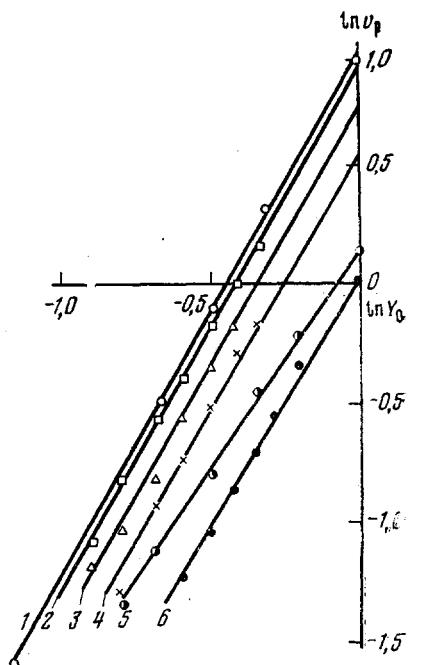


Рис. 2

Как известно, введение в полимер наполнителей приводит к изменению его теплофизических свойств [3], что сопровождается изменением условий прогревания полимера в предпламенной области и может привести к изменению скорости распространения пламени по поверхности. Так, введение в эпоксидную смолу стеклоткани и немодифицированной вискозной ткани приводит к существенному понижению скорости распространения пламени (рис. 1). Кислородный индекс пластика, армированного вискозной тканью, уменьшается по сравнению со смолой, а при введении в систему стеклоткани он увеличивается до 23,4. Таким образом, различные армирующие материалы по-разному влияют на показатели, характеризующие горение материала при распространении пламени по горизонтальной поверхности и при вертикальном горении, что характерно для определения кислородного индекса.

Введение в композицию огнезащитной ткани приводит к более сильному понижению v_p по сравнению с композицией, содержащей немодифицированную ткань, что следует отнести к влиянию антипирена на процесс распространения пламени.

Таблица 1

Параметры k и n из логарифмической зависимости скорости распространения пламени от концентрации кислорода

Композиция	Количество наполнителя, %	k	n
ЭД-20 (ПЭПА)	—	1,00	2,17
Эпоксидный стеклопластик	20	0,92	2,17
	40	0,77	2,16
	60	0,53	2,16
	40	0,28	1,61
Пластик на основе вискозной ткани	60	0,15	1,88
	40	0,28	1,70
Пластик на основе огнезашитенной вискозной ткани	40	0,03	2,11
	60		

Таблица 2

Температуры поверхности и пламени при горении эпоксидных материалов

Показатель	Эпоксидная смола ЭД-20	Композиция с содержанием вискозной ткани, %		Композиция с содержанием огнезашитенной ткани, %	
		40	60	40	60
$A^{-1/2} \cdot 10^{-3}$	3,75	5,70	5,70	5,60	9,00
$A^{-1/2} \cdot T_{\text{пов}}$	1,33	1,80	1,92	1,80	2,39
$T_{\text{пов}}^{\circ}$	355	320	340	320	270
$T_{\text{кокса}}^{\circ}$	560	560	590	640	660
$T_{\text{пламени}}^{\circ}$	1550	1550	1600	—	1450

Для выяснения влияния теплофизических параметров и антиприрена на процесс распространения пламени было использовано соотношение [4]

$$v_p = k Y_0^n, \quad (1)$$

где Y_0 — концентрация кислорода.

В табл. 1 представлены рассчитанные из логарифмической зависимости $v_p - Y_0$ (рис. 2) параметры k и n , отражающие свойства полимерных материалов. Коэффициент k равен скорости распространения пламени при $Y_0=1$ и связан со скоростью прогревания материала в предпламенной области и, следовательно, с теплофизическими свойствами материала.

Коэффициент n , определяемый как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, характеризует термохимические свойства и связан с теплотой горения и газификацией полимера.

Как видно из рис. 2 и табл. 1, с увеличением в композиции количества инертного наполнителя (стеклоткани) изменяются теплофизические свойства, что характеризуется изменением k ; при этом термохимические свойства эпоксидной смолы остаются постоянными ($n=\text{const}$).

При введении в композицию вискозных немодифицированных и огнезашитенных тканей изменяются k и n . При этом если при 40%-ном наполнении оба вида армированных материалов имеют примерно одинаковые значения v_p , а также коэффициентов n и k , то при 60%-ном наполнении v_p понижается и коэффициенты k и n существенно изменяются. Это, по-видимому, связано с повышением количества фосфора в композиции, которое при содержании огнезашитной ткани 60% составляет 2,3%.

Для выяснения влияния огнезашитной ткани на основные характеристики горения эпоксидной смолы были определены значения v_p при повышенных температурах. Как показали результаты испытаний (рис. 3),

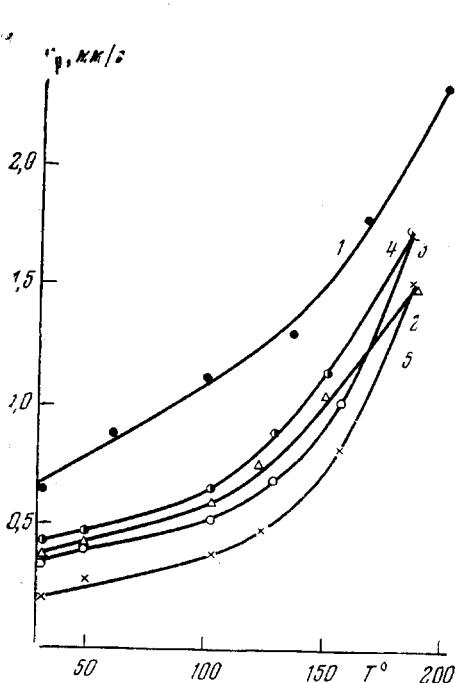


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры материала на скорость распространения пламени по поверхности (концентрация O_2 50%)

1 — ЭД-20; 4, 3 — 40 и 60% вискозной ткани; 2, 5 — 40 и 60% огнезащищенной ткани

Рис. 4. Определение температуры поверхности при горении из зависимости скорости распространения пламени от температуры испытания

1 — ЭД-20; 2, 2' — 40% вискозной и огнезащищенной ткани соответственно; 3, 4 — 60% огнезащищенной и вискозной ткани соответственно

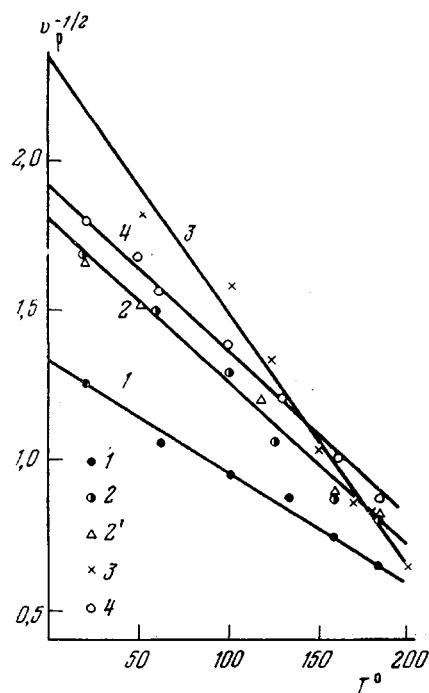


Рис. 4

повышение температуры образца до 200° приводит к росту v_p в соответствии с эмпирическим уравнением

$$v_p = \frac{A}{(T_{\text{пов}} - T_0)^2}, \quad (2)$$

где $T_{\text{пов}}$ — температура горящей поверхности; T_0 — температура образца; A — показатель, характеризующий теплофизические и термохимические свойства материала.

Пользуясь приведенным соотношением (2), из зависимости $v_p^{-1/2}$ от T_0 (рис. 4) была определена температура поверхности горящего материала. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что температура горящей поверхности эпоксидной смолы существенно (на 85°) понижается при введении в композицию огнезащитной ткани в количестве 60%. Понижение температуры поверхности, а следовательно, и материала уменьшает горючесть композиций.

В то же время непосредственное измерение температуры горящей поверхности термопарой приводит к другим результатам. Температура поверхности эпоксидной смолы, замеренная термопарой, почти на 200° выше, и введение в композицию огнезащитной ткани увеличивает ее почти на 100° по сравнению с ненаполненной смолой. Это можно объяснить тем, что при горении эпоксидные смолы и материалы на их основе образуют достаточно большой коксовый остаток, который покрывает поверхность полимера, и поэтому термопарой замерена, по-видимому, температура раскаленного коксового остатка. Учитывая, что максимальная температура пла-

мени композиционного материала, содержащего огнезащитную ткань, понижается на 100° (табл. 2), а температура коксового остатка на столько же увеличивается, тепловой поток из пламени к поверхности полимера существенно уменьшается, что также приводит к понижению горючести материала.

Известно [5, 6], что фосфорсодержащие соединения, являющиеся катализаторами дегидратации, изменяют характер деструкции целлюлозы, в результате чего при горении целлюлозного материала повышается выход углерода и воды, а количество горючих газов значительно уменьшается. Изу-

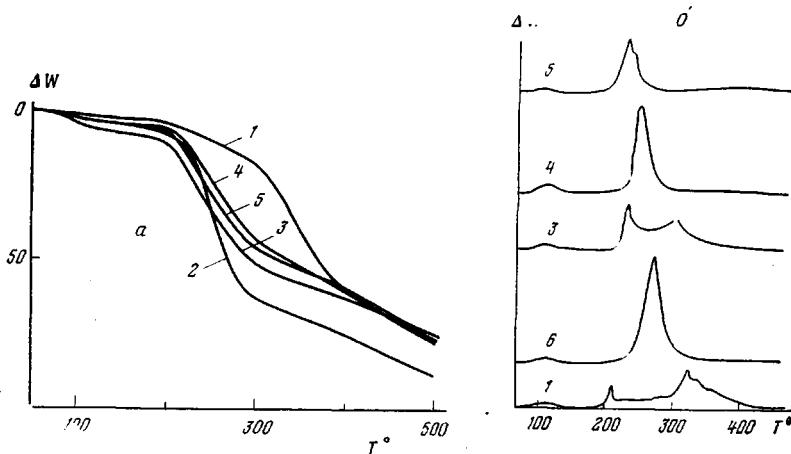


Рис. 5. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б):
1 — ЭД-20; 2, 4 — вискозная ткань и композит на ее основе (60% ткани); 3, 5 — огнезащищенная ткань и композит (60%)

чение пиролиза эпоксидной смолы, вискозных тканей и композиционных материалов на их основе термогравиметрическим методом в аргоне показали, что если при введении антиприпера в вискозную ткань выход твердого остатка при 500° повышается на 12% (рис. 5, а), то при деструкции композиционных материалов с немодифицированной и огнезащищенной вискозными тканями образуется практически одинаковое количество углеродного остатка — примерно такое же, как при деструкции эпоксидной смолы. Следовательно, защита поверхности при горении композиционных материалов в результате повышения выхода кокса для эпоксидных материалов не происходит. Однако, как показали данные ТГА, имеются изменения в условиях процесса деструкции эпоксидной смолы. Если термическая деструкция ненаполненной эпоксидной смолы идет в две стадии с максимальной скоростью при 205 и 320° (рис. 5, б) и тот же характер сохраняется для композиционного материала на основе немодифицированной ткани в более узком интервале (230 и 300°), то вторая стадия термической деструкции для композита на основе огнезащитной ткани отсутствует и разложение протекает в одну стадию с максимальной скоростью при 230°. Это показывает, что условия деструкции изменились, а следовательно, должен измениться и состав продуктов деструкции [7].

Методом пиролитической газовой хроматографии исследована зависимость выхода газообразных продуктов пиролиза от температуры окружающей среды (табл. 3).

Оказалось, что в результате увеличения скорости реакции дегидратации наиболее высокий выход H_2O наблюдался при термической деструкции огнезащищенной ткани и композиционного материала на ее основе, несколько ниже — для немодифицированной вискозной ткани и наименьший — для эпоксидной смолы. При термической деструкции композиционного материала на основе огнезащищенной ткани увеличивается также количество

Таблица 3

Состав газообразных продуктов пиролиза эпоксидных пластиков

Материал	Температура пиролиза, °C	Состав газов, % от веса образца					
		H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄	HCN	NH ₃ *
Эпоксидная смола ЭД-20	300	3,0	—	0,1	—		1,6
	400	4,5	—	1,5	0,4	0,5	3,9
	500	7,0	0,2	4,0	2,1	0,9	3,1
	600	5,8	0,7	7,3	3,2	1,6	4,0
	700	5,8	1,0	18,5	4,8	2,5	3,0
	900				5,0		
Пластик на основе вискозной ткани (60%)	300	10,3	5,7	1,2	—		—
	400	12,0	6,0	3,0	0,2		Следы
	500	12,2	7,5	9,5	1,2		»
	600	12,8	8,7	12,2	4,0		»
	700	13,0	9,5	11,0	3,2		»
	900						
Пластик на основе огнезашитенной ткани (60%)	300	12,0	4,0	1,0	—		—
	400	14,8	4,7	2,2	0,2	1,0	Следы
	500	16,0	5,0	6,0	0,8	2,0	»
	600	16,0	6,3	9,0	2,3	2,6	1,1
	700	14,5	7,5	10,7	2,7	2,5	1,7
	900					1,4	
Вискозная ткань	300	11,5	10,0	1,5	—		—
	400	13,0	10,5	5,0	0,4		—
	500	15,5	11,5	16,0	1,0		—
	600	16,5	10,7	15,3	1,5		—
	700	14,0	10,5	16,0	1,8		—
Огнезашитенная ткань	300	16,7	7,6	1,9	—		0,6
	400	17,0	8,7	2,7	0,1		0,5
	500	21,3	9,2	4,5	0,3		1,0
	600	21,0	8,5	5,9	0,4		3,1
	700	21,2	8,2	9,0	0,5		5,4

* В условных единицах.

Таблица 4

Элементный анализ эпоксидной смолы, пластиков на ее основе и твердых остатков продуктов пиролиза

Материал	Условия пиролиза	Найдено, %		
		C	H	N
Эпоксидная смола ЭД-20	Исходный	68,03	7,33	4,79
	500°	70,25	3,27	6,85
Пластик на основе вискозной ткани	Исходный	51,05	6,34	3,17
	500°	67,26	2,89	6,45
Пластик на основе огнезашитенной ткани	Исходный	46,02	6,17	5,42
	500°	59,15	3,39	8,40

образовавшегося CO₂ и соответственно уменьшается количество CO и CH₄ по сравнению с газами, выделившимися при термической деструкции эпоксидной смолы и композиционных материалов, содержащих немодифицированную вискозную ткань.

Сопоставление данных элементного анализа (табл. 4) и пиролитической газовой хроматографии показывает, что в процессе пиролиза эпоксидной смолы при высоких температурах основная часть азота выделяется в виде HCN, выход которого возрастает с повышением температуры, и незначительная часть — в виде аммиака. Выделение HCN при термодеструк-

ции композиционного материала на основе огнезащитной ткани имеет максимум при 600–700° и с повышением температуры уменьшается. Однако основное количество азотсодержащих соединений при деструкции этих образцов остается в твердом остатке, часть выделяется в виде HCN и частично — в виде аммиака. Выделение аммиака при термодеструкции композиционного материала на основе немодифицированной вискозной ткани не наблюдается.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что введение в эпоксидную смолу огнезащищенной вискозной ткани приводит к снижению горючести всей композиции в результате изменения теплофизических свойств, снижения температуры материала и пламени при горении и изменения направления деструкции в сторону образования менее горючих газов.

Саратовский политехнический
институт
Институт химической физики
АН СССР
Институт химии АН ЭССР

Поступила в редакцию
26 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Einsele, Melliand Textilber., 1976, № 1, 64.
2. С. А. Вилкова, С. Е. Артеменко, М. А. Тюганова, З. А. Роговин, Пласт. массы, 1978, № 5, 23.
3. К. Канари, Денки сипена юсё хокску, 1973, 176, 251.
4. В. М. Лалаян, Ю. М. Товмасян, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., Б22, 150, 1980.
5. J. E. Hendrix, J. E. Bostic, E. S. Olson, R. H. Barken, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1701, 1970.
6. J. E. Hendrix, G. L. Drake, R. H. Barken, J. Appl. Polymer Sci., 16, 257, 1972.
7. M. Krull, A. Kogerman, O. Kirret, L. Kumyina, D. Zarolski, J. Appl. Polymer Sci., 135, 212, 1977.

STUDY OF THE INFLUENCE OF FLAMEPROOF VISCOSE FABRIC ON THE BURNING OF EPOXYORGANOPLASTICS

Vilkova S. A., Artemenko S. E., Lalayan V. M., Khalturinskii N. A.,
Berlin Al. Al., Kogerman A. R., Kheinsoo E. Yu., Krull' M. A.

Summary

The inflammability of composites containing the epoxide ED-20 and flameproof viscose fabric has been studied. It was shown that the presence of phosphorous-containing antipyrene in the viscose fabric changes the pathway of epoxide degradation, lowers the temperature of the material and of the flame and gives the inflammability to the composite.
