

вой хроматографии. Определение по предложенному уравнению параметра растворимости СКЭП Vistanol-404 (содержание пропилена 40%), исходя из найденных по методу Аскадского значений $\delta_{\text{пз}}$ [14] и полученного методом обращенной газовой хроматографии $\delta_{\text{пп}}$ [18], приводит к конечной величине 7,3 (лит. данные 7,6 [18]). Аналогичный расчет для изобутилен-изопренового сополимера (бутилкаучук БК-2045 с содержанием изопрена 2%) по δ полизобутилена [16] (метод Аскадского) и δ полизопрена [18] (метод обращенной газовой хроматографии) дает величину 7,8, точно совпадающую с лит. данными [17]; в работе [19] было получено значение $\delta=8,15$, однако в этой работе были использованы существенно менее точные методы набухания и вискозиметрии.

Таким образом, с помощью предложенного уравнения, исключающего необходимость привлечения концепции аддитивности, может быть выполнена надежная количественная оценка параметров растворимости статистических сополимеров различной химической природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Колмакова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 483.
2. Gardon J. L. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. N. Y. L.-S.: Wiley-Intersci., 1966, v. 3, p. 833.
3. Scatchard G. Chem. Revs, 1931, v. 8, № 2, p. 321.
4. Krause S., Smith A. L., Duden M. G. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 10, p. 2144.
5. Scott R. L., Magat M. J. Polymer Sci., 1949, v. 4, № 4, p. 555.
6. Schneier B. Polymer Letters, 1972, v. 10, № 3, p. 345.
7. Small P. A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, № 1, p. 71.
8. Шилов Г. И., Овчинников Ю. В., Кронман А. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 199.
9. Peiffer D. G. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 3, p. 369.
10. Цветков В. Н., Крым И. А. Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим., 1959, № 4, с. 26.
11. Сказка В. С., Магарик С. Я., Павлов Г. М., Роут Х., Тарасова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 157.
12. Price F. P. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, № 63, p. 1.
13. Chiantore O., Casorati E., Costa L., Guaita M. Makromolek. Chem., 1979, v. 180, № 10, p. 2455.
14. Притыкин Л. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 757.
15. Van Arkel A. E. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, № 1, p. 81.
16. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
17. Scheehan C. J., Bisio A. L. Rubber Chem. and Technol., 1966, v. 39, № 1, p. 149.
18. Ito K., Guillet J. E. Macromolecules, 1979, v. 12, № 9, p. 1163.
19. Крохина Л. С., Затьева Т. В., Шелест П. И., Кулезнев В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 147.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
1.II.1982

УДК 541(64+126)

ВЛИЯНИЕ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ВОЛОКОН НА ГОРЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А.

Придание пониженной горючести полимерным композиционным материалам (КМ) может быть осуществлено двумя путями: модификацией КМ путем введения специальных добавок в связующее; модификацией армирующего волокна с целью понижения горючести КМ.

Первое направление является традиционным и достаточно изученным. Последнее показано на примере огнезащищенных вискозных волокон, при применении которых была достигнута повышенная огнестойкость КМ,

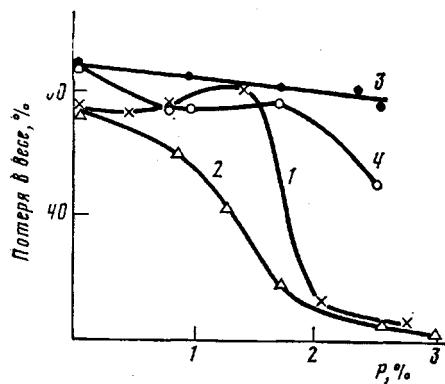


Рис. 1

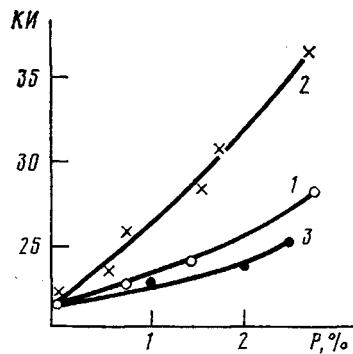


Рис. 2

Рис. 1. Влияние способа введения ингибиторов на горение эпоксидных композиционных материалов: 1 — ЭД-20 с добавкой ФЦА; 2 — ЭД-20+огнезащищенное вискозное волокно, модифицированное ФЦА; 3, 4 — ЭД-20 с добавкой ФЦА+50 и 40% вискозного волокна соответственно

Рис. 2. Влияние способа введения ингибитора горения на кислородный индекс (КИ) эпоксидных композиций: 1 — ЭД-20 с добавкой ФЦА; 2 — ЭД-20 с огнезащищенным вискозным волокном, модифицированным ФЦА; 3 — ЭД-20 с добавкой ФЦА+40% вискозного волокна

Рис. 3. Влияние способа введения трикрезилфосфата на горение эпоксидных композиций: 1 — ЭД-20 с добавкой ТКФ; 2 — ЭД-20 с огнезащищенным полиэфирным волокном, модифицированным ТКФ

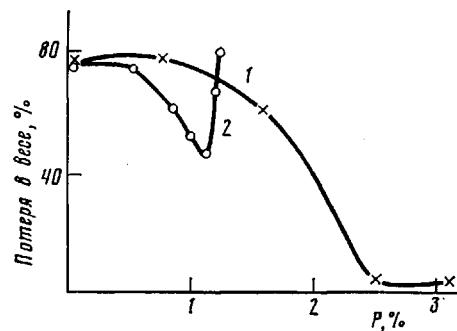


Рис. 3

сформованных на основе связующих, не содержащих антиприренов [1, 2].

В научном и практическом плане важно изучение сравнительной эффективности антиприренов при введении их в состав связующего или в состав армирующего волокна. Для этого была исследована горючность КМ, содержащих антиприрены (фосфорнокислую соль дициандиамида (ФЦА) и трикрезилфосфат (ТКФ)), введенные в систему в одинаковом количестве, но по-разному: в виду добавки в связующее — эпоксидную смолу ЭД-20 и в составе вискозного и полиэфирного волокон.

Как видно из рис. 1 (кривые 3, 4), введение антиприрена в связующее для КМ, армированных обычными горючими вискозными волокнами, неэффективно. По мере уменьшения содержания вискозного волокна в композиции потери в весе понижаются за счет того, что эпоксидная смола менее горюча (кислородный индекс вискозного волокна 18–19, а эпоксидной смолы — 21–22), однако величина этих потерь остается большой (~50%).

При введении ФЦА в ненаполненное связующее (ЭД-20) сначала отмечается некоторое повышение горючести, что связано со структурными изменениями в системе при введении в КМ добавок, а при дальнейшем увеличении содержания фосфора происходит существенное понижение горючести смолы (кривая 1).

Введение в эпоксидное связующее ФЦА в составе огнезащищенного волокна приводит к существенному понижению горючести при невысоком содержании фосфора в композиции (кривая 2), что свидетельствует о

Влияние модификации ненасыщенной полизэфирной смолы на горючность композиций на ее основе

| Композиция | Состав, вес. ч. | Содержание фосфора в композиции, % | Потеря в весе, % | Время самостоятельного горения, с |
|---|-----------------|------------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| НПС-609-21М | 100 | — | 97 | 240 |
| НПС — вискозное волокно | 50/50 | — | 95 | 120 |
| НПС — огнезащищенное вискозное волокно | 50/50 | 1,6 | 19 | 0 |
| Модифицированная полизэфирная смола | 100 | 1,2 | 31 | 55 |
| Модифицированная смола — вискозное волокно | 50/50 | 0,7 | 95 | 120 |
| Модифицированная смола — огнезащищенное вискозное волокно | 50/50 | 2,2 | 11 | 0 |

большой эффективности способа введения антипирена в композицию в составе волокна по сравнению с непосредственным его введением в связующее (количество фосфора на рисунках приведено в процентах от общего веса композиции). Только при содержании фосфора в композиции свыше 2% сравниваемые системы близки по потерям в весе при поджигании их на воздухе. Такое понижение эффективности введения ФЦА в композицию в составе волокна связано с увеличением содержания вискозного волокна в композиции (свыше 60%).

Кислородный индекс композиционного материала с огнезащищенным вискозным волокном также значительно выше, чем у ненаполненного эпоксидного связующего с добавкой ФЦА при одном и том же содержании фосфора (рис. 2).

Большая эффективность влияния ингибитора горения композиционных материалов, введенного в составе волокна, может быть обусловлена структурой волокна, характеризующейся гетерогенностью, высокоразвитой поверхностью, способностью полимер-полимерных систем к взаимопроникновению. В результате в граничном объеме формируется переходной слой, отличающийся по свойствам от объема полимерной матрицы [3], и наличие в нем фосфорсодержащих соединений оказывает положительное влияние на огнестойкость КМ в целом. Так как получение КМ оптимального состава достигается при содержании волокна в нем 50–60 вес. %, в структуре материала переходной слой занимает значительную долю [3]. Введение ФЦА в композицию в составе связующего понижает горючесть только полимерной матрицы и не оказывает влияния на центральную часть обычного вискозного волокна, поэтому волокна сгорают, причем горение ускоряется из-за так называемого «фитильного» эффекта.

Эта точка зрения подтверждается и результатами изучения эффективности влияния антипирена, химически связанного с макромолекулой связующего. Для этого использовали ненасыщенную полизэфирную смолу НПС-609-21М и полизэфирную смолу, аналогичную по составу вышеуказанной, но дополнительно модифицированную фосфакрилатом.

Как показали результаты, представленные в таблице, введение в композицию в качестве армирующего материала огнезащенного вискозного волокна понижает горючесть всей композиции, в том числе связующего — смолы НПС-609-21М. Обратного эффекта понижения горючести композиции, содержащей немодифицированное горючее вискозное волокно, за счет использования модифицированной смолы не наблюдали. Можно ожидать, что значительное увеличение содержания фосфора в модифицированной смоле приведет к понижению горючести композиции. Однако это связано с резким ухудшением свойств связующего (понижаются физико-механические свойства, затрудняется отверждение и т. д.), а следовательно, и композиционных материалов на их основе.

Несколько иначе влияет на горение эпоксидной композиции огнезащи-

щенный лавсан, модифицированный трикрезилфосфатом¹. Введение в эпоксидную смолу небольшого количества огнезащищенного лавсана (содержание Р до 1%) также оказывает больший эффект на понижение горючести по сравнению с композицией, содержащей трикрезилфосфат в полимерной матрице. Однако при дальнейшем увеличении количества модифицированного волокна в композиции (до 70% от общего веса) потери при горении на воздухе повышаются из-за высокого каплеобразования, обусловленного плавлением лавсана, и увеличение количества фосфора в композиции не приводит к понижению ее горючести.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что из двух способов введения антиприпена (в состав связующего или в состав армирующего волокна) для композиционных материалов на основе химических волокон наиболее эффективен второй. Использование этого способа не представляет затруднений, так как методы модификации химических волокон в настоящее время достаточно разработаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Тюганова М. А., Роговин З. А. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 23.
2. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин А. А., Когерман А. Р., Хейнсоо Э. Ю., Круль М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1071.
3. Липатов Ю. С., Артеменко С. Е., Ивченко Н. К., Лебедев Е. В., Андреева В. В., Овчинникова Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 584.

Саратовский
политехнический институт

Поступила в редакцию
3.II.1982

¹ Волокно для исследований получено из ВНИИСВ (Калинин).

УДК 541.64 : 542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

Маличенко Б.Ф., Шелудько Е.В., Цыпина О.Н.

Фторсодержащие ароматические полимочевины не изучены, поэтому не ясно, каким образом будут изменяться свойства этих полимеров при введении в их макроцепи атомов фтора. При исследовании алифатических полимочевин [1] было установлено, что введение атомов фтора в молекулу алифатического диамина повышает термическую устойчивость полимочевин по сравнению с нефторированными аналогами.

Представляло интерес синтезировать и изучить некоторые физико-химические свойства полимочевин на основе ароматических диаминов, содержащих фторированные аллоксильные заместители —OCF₂CF₂H. Ниже представлены элементарные звенья изученных полимеров.

