

УДК 541.64:547.458.82

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ВИСКОЗНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Вилкова С. А., Костин К. Б., Гусев А. П., Когерман А. Р.

Методом рентгеноспектрального анализа с применением электронного микрозонда «Surgeprobe JXA-733» и другими методами изучен процесс коксообразования при горении эпоксидных композиционных материалов. Показано, что фосфорсодержащие соединения, входящие в состав огнезащищенного вискозного волокна, не переходят в состав связующего. Снижение горючести композиционных материалов происходит за счет формирования особой структуры кокса на поверхности, препятствующей выгоранию полимера. Состав продуктов поверхности кокса указывает на участие кислорода в реакциях разложения полимера на поверхности в условиях горения.

В работе [1] показано, что для композиционных материалов, армированных химическими волокнами, введение ингибитора горения в состав армирующего полимерного волокна более эффективно, чем введение его в связующее. При этом огнезащищенные волокна изменяют температуру поверхности материала, температуру пламени при горении, влияют на характер термической деструкции, но, как правило, повышения выхода кокса не происходит [2, 3]. Однако известно, что на горение и особенно на распространение пламени по поверхности большое влияние оказывают процессы коксообразования на поверхности полимера и свойства образовавшегося кокса. В литературе практически нет данных по механизму разложения полимеров в условиях горения, несмотря на достаточно большое число работ по термической деструкции. Неясным остается вопрос об участии кислорода в реакции с поверхностью полимера при горении. Поэтому настоящая статья посвящена изучению процессов, происходящих непосредственно при горении на поверхности, с целью выяснения механизма понижения горючести композиционных материалов, армированных огнезащищенными вискозными волокнами.

В работе использовали эпоксидную смолу ЭД-20, отверждаемую полиэтиленполиамином (10 вес. ч.) при 100° в течение 2 ч. Композиционные материалы, армированные вискозными волокнами, получали методом прессования при 90° и давлении 8–10 МПа с дополнительной термообработкой (100°, 2 ч). В качестве армирующего материала использовали огнезащищенное вискозное волокно в виде холста, модифицированное 7%-ным водным раствором диамидометилфосфоната в присутствии 3% мочевины, с последующей сушкой и термообработкой при 140° в течение 5–7 мин. Для сравнительных испытаний использовали композиционные материалы, армированные немодифицированным вискозным волокном.

Скорость v_p распространения пламени по горизонтальной поверхности измеряли на образцах размером 2×20×80 мм в условиях натекающего потока окислителя – кислородно-азотной смеси [2]. После прохождения в условиях стационарного горения фронтом пламени расстояния 20 мм проводили гашение пламени азотом.

Структуру и состав кокса, образовавшегося на поверхности материала после испытаний в условиях распространения пламени по поверхности, изучали с применением электронного микрозонда «Surgeprobe JXA-733». На образцы исходных волокон и композиционных материалов предварительно напыляли углеродную пленку, которая обеспечивала стекание электростатического заряда с поверхности образца [4]. Кокс не требовал предварительного напыления углеродной пленки.

Поверхность образцов композиционных материалов изучали в режиме вторичных и отраженных электронов. С использованием рентгеноспектрального метода проводили анализ поверхности кокса по С, О, N и Р в виде распределения элементов по поверхности образца и локального анализа. Содержание элемента характери-

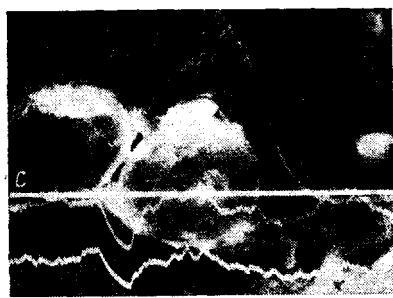


Рис. 1

Рис. 1. Интенсивность характеристического излучения фосфора, углерода и кислорода на поверхности среза композиционного материала, армированного огнезащищенным волокном. Увеличение $\times 3000$

Рис. 2. Изменение скорости распространения пламени в зависимости от концентрации кислорода: 1 — ЭД-20; 2 — ЭД-20 + вискозное волокно; 3 — ЭД-20 + огнезащищенное вискозное волокно

зовали интенсивностью характеристического излучения или числом регистрируемых импульсов в 1 мин при локальном анализе.

Термоокислительную деструкцию композиционных материалов и кокса, снятого с поверхности образцов, изучали на дериватографе при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе; навеска композиционного материала составляла 200 мг, кокса — ~10 мг.

Количественный состав газообразных продуктов пиролиза волокон и композиционных материалов изучали методом ступенчатой пиролитической газовой хроматографии в токе гелия при длительности экспозиции 15 с с повышением температуры через каждые 10° [5].

Элементный анализ исходных образцов и кокса после горения определяли аналитическими методами.

Рентгеноспектральный анализ огнезащищенного вискозного волокна показал, что при его модификации в водном растворе в присутствии агента набухания мочевины распределение диамидометилфосфоната (АМФ) равномерно по всему объему волокна (табл. 1). При введении огнезащищенного вискозного волокна в состав связующего значительно (в 3 раза) понижается концентрация фосфора у поверхности волокна по сравнению с содержанием его в центре (табл. 1, рис. 1). Такое уменьшение количества фосфора наблюдалось и для других огнезащищенных волокон и может быть обусловлено проникновением связующего в состав волокна при пропитке, в результате чего происходит «разбавление» фосфора. Это подтверждается данными, полученными при анализе элементарного волокна, у поверхности которого образовалась воздушная раковина (композиционный материал для анализа получен отверждением при комнатной температуре без давления).

В состав связующего фосфорсодержащие соединения практически не переходят, что показывает анализ смолы у поверхности волокна, (рис. 1,

Таблица 1

Интенсивность характеристического излучения фосфора в огнезащищенном волокне и композиционном материале

Материал	Число импульсов в 1 мин		
	центр	оболочка	связующее
Огнезащищенное вискозное волокно	1863	1791	—
Огнезащищенное вискозное волокно + ЭД-20 (рис. 1)	1761	498	24
Огнезащищенное вискозное волокно + ЭД-20 (у поверхности волокна воздушная раковина)	1632	1534	—

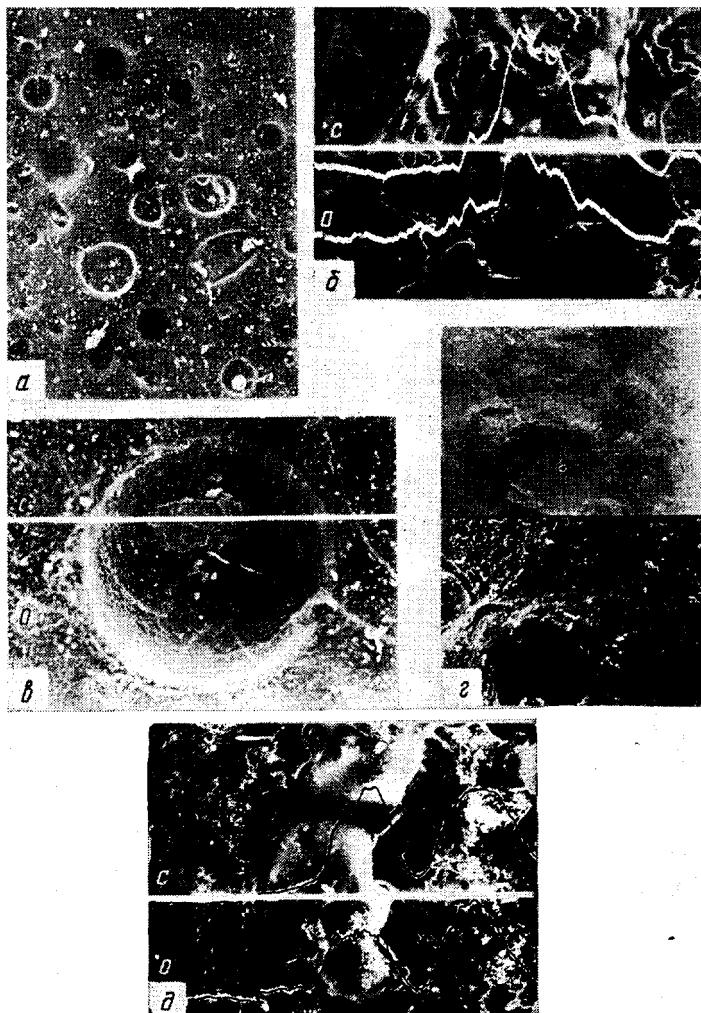


Рис. 3. Поверхность кокса эпоксидной смолы после сжигания при содержании кислорода 30 (а), 50 (б, в), 70 (г) и 100% (д) во вторичных электронах (в – верхняя часть – в отраженных электронах). Напряжение зонда всегда 15 кВ. Прямая линия – линия сканирования ($\times 780$)

табл. 1). Поэтому предположение [1] о том, что в переходном слое связующего содержатся фосфорсодержащие соединения, которые препятствуют выгоранию связующего, является ошибочным. Поэтому необходимо выяснить, каким образом фосфор, входящий в состав волокна, понижает горючесть всей композиции.

Модификация вискозного армирующего волокна АМФ приводит к повышению кислородного индекса композиционного материала от 20 до 34 в зависимости от композиционного состава и понижению скорости распространения пламени по поверхности (рис. 2). Если уменьшение v_p для композиционного материала, армированного вискозным волокном, по сравнению с эпоксидной смолой обусловлено изменением теплофизических свойств [2], то дальнейшее ее снижение связано с влиянием ингибитора горения. Изучение поверхности эпоксидной смолы после горения при содержании кислорода от 30 до 100% показало, что в зависимости от содержания кислорода в атмосфере и, следовательно, от температуры и скорости распространения пламени обугленные поверхности значительно различаются. Медленное прогревание предпламенной области при невысоких v_p создает условия для плавления ненаполненного связующего. На поверхности образуется «кипящий» слой, через который диффундируют

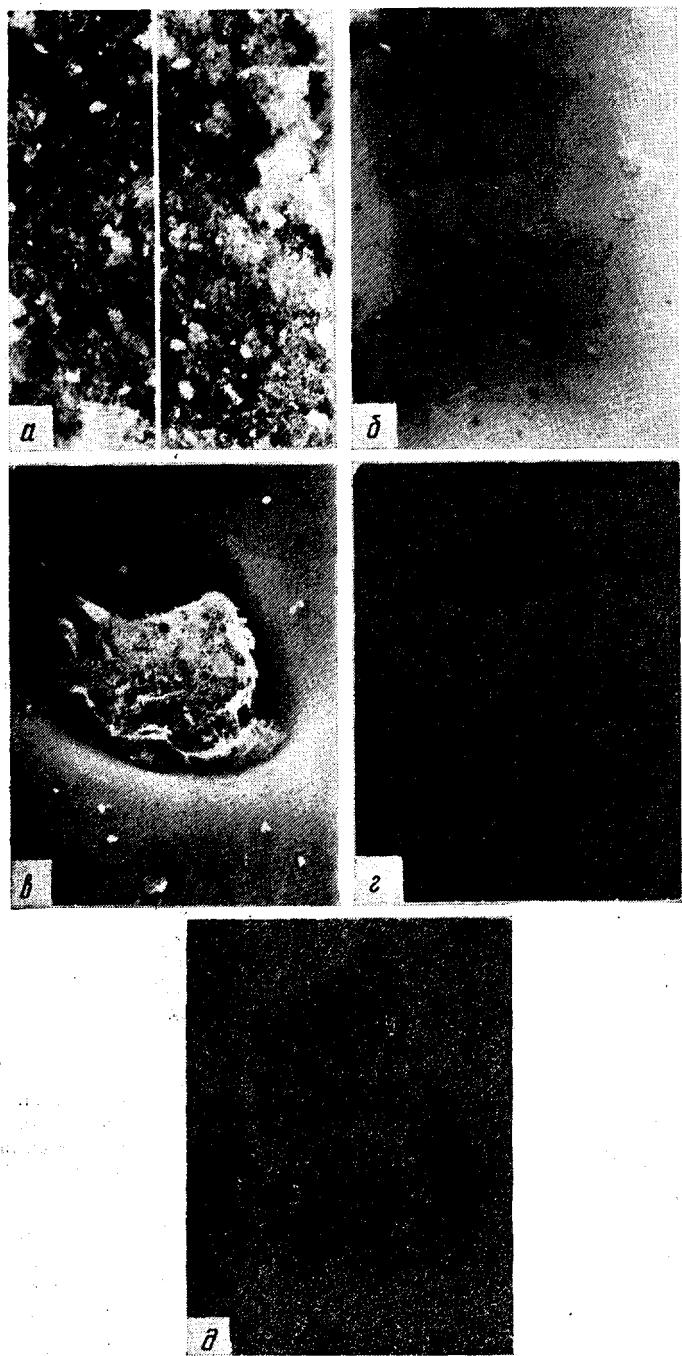


Рис. 4. Поверхность кокса эпоксидной смолы (сжигание при 50% O_2) во вторичных (а) и в отраженных электронах (б); ε-δ — отдельное сажистое образование и распределение по поверхности кислорода и углерода соответственно. $\times 720$ (а, б) и 1000 (ε-δ)

газообразные продукты деструкции. После гашения образца обугленная поверхность содержит большое количество отверстий и пор размером от 10 до 200 мкм (наиболее характерные ~130 мкм) (рис. 3, а). На поверхности и в порах отмечается образование продуктов более глубокого распада (светлые включения), размер которых при высоких содержаниях кислорода увеличивается, а затем такие продукты становятся основным компонентом на поверхности кокса (рис. 3, г, δ; 4, а, ε).

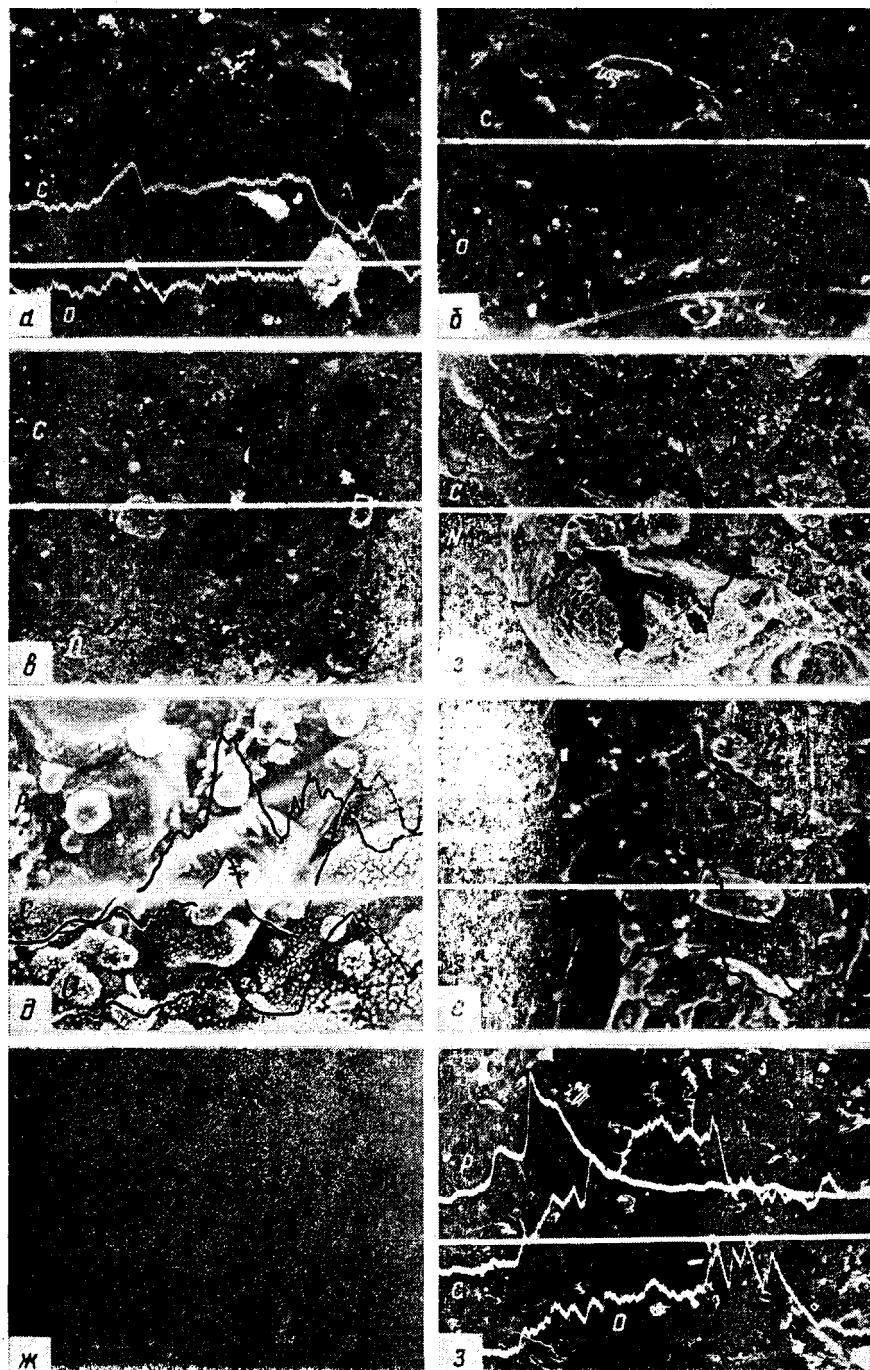


Рис. 5. Поверхность и рентгеноспектральный анализ кокса композиционных материалов, армированных вискозными волокнами (а, б) и огнезащищеными вискозными волокнами (в-з). Сжигание материалов проводилось при 50 (а, б, г-е, ж), 70 (в) и 100%-ном содержании кислорода (з). д и ж — представлен один и тот же участок; б, д, е — кривая распределения углерода отмечена двумя штрихами, $\times 480$ (а, в, д, ж, е) и $\times 160$ (б, г, з)

Размер пор с повышением содержания кислорода уменьшается: при 40% O_2 до 3–70 мкм (преимущественно ~ 30 мкм), при более высоком содержании кислорода поры практически отсутствуют, характерными образованиями на поверхности являются рыхлые сажистые вздутия (рис. 3, б, г, д). Поверхность кокса неоднородная при всех концентрациях кислорода: на отдельных участках отмечаются вздутия (рис. 3, г), крупные отверстия (рис. 3, в). Изменение интенсивности характеристического

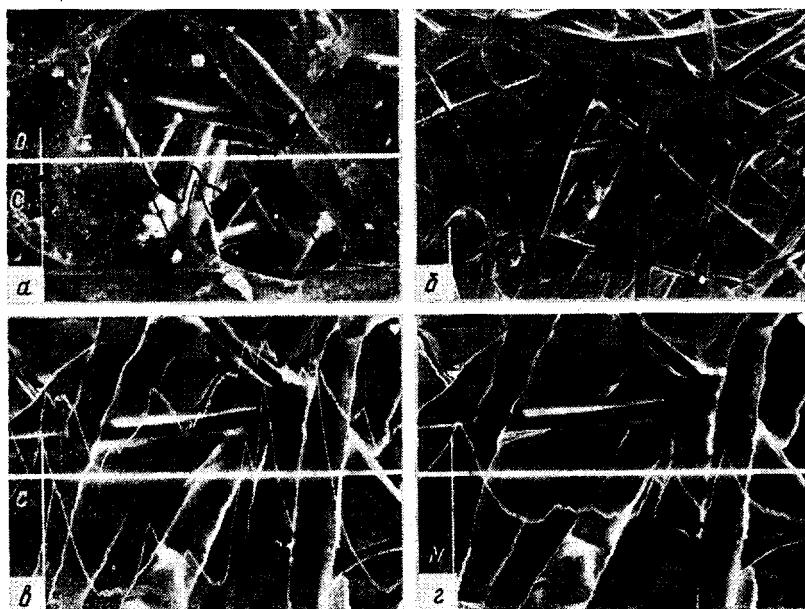


Рис. 6. Поверхность и рентгеноспектральный анализ деструктированных огнезащищенных вискозных волокон под слоем кокса: *a* — скол участка кокса (кривая распределения углерода отмечена двумя штрихами); *b* — волокна после снятия верхнего слоя ($\times 160$); *c*, *d* — анализ С, О и N того же участка ($\times 480$)

излучения С и О вдоль линии сканирования через сажистые образования проходило синхронно. Это свидетельствует о том, что указанные элементы связаны между собой (рис. 3, *б*, *в*, *д*). Такие образования характеризуются довольно большим количеством С и невысоким содержанием О. С повышением концентрации кислорода в атмосфере увеличивается количество кокса светлой фазы на поверхности. Топография поверхности таких участков довольно ровная (рис. 4, *а*, *б*). Рентгеноспектральный анализ поверхности светлой фазы показал, что в состав компонентов входит большое количество кислорода, а содержание С уменьшается по сравнению с количеством углерода на более темных участках кокса (рис. 4, *в*—*д*). Это свидетельствует о достаточно активном участии кислорода в реакциях конденсированной фазы при горении полимеров в условиях распространения пламени по горизонтальной поверхности.

Кокс на поверхности композиционных материалов, армированных вискозными волокнами, в большей части аналогичен по структуре и составу коксу после горения эпоксидной смолы. На поверхности также содержатся светлые образования, содержащие повышенное количество кислорода (рис. 5, *а*, *в*). Определенные участки характеризуются неровностями, вздутиями, (рис. 5, *б*, *г*), поры отсутствуют. Резкие изменения интенсивности рентгеновского излучения на рис. 5, *б*, *г*, протекающие синхронно для С и О, С и N (рис. 5, *г*), связаны с неровностью поверхности кокса.

В состав кокса, образовавшегося на поверхности композиционных материалов, армированных огнезащищенным вискозным волокном, входит азот, который не был определен в составе кокса эпоксидной смолы и композиционных материалов, армированных вискозным волокном (рис. 5, *г*, *е*). Это можно объяснить не только более высоким содержанием азота в композиционных материалах, армированных огнезащищенным вискозным волокном но и, как будет показано ниже, различной температурой поверхности материалов при горении.

На некоторых участках обгоревшей поверхности композиционного материала при более высоком содержании армирующего огнезащищенного волокна (60 вес.%) наблюдаются отдельные волокна (рис. 5, *з*, *е*), в состав которых входит азот и фосфор. Фосфор входит также в состав сажистой поверхности кокса, достаточно равномерно распределяясь по поверхности

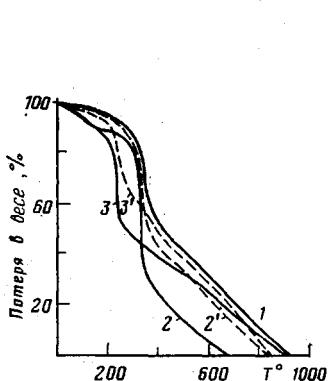


Рис. 7

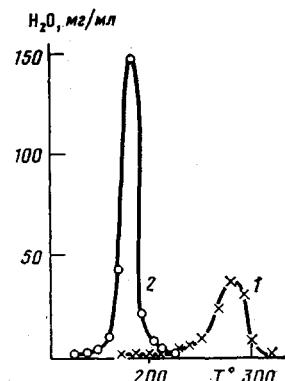


Рис. 8

Рис. 7. Кривые ТГА: 1 – ЭД-20; 2, 3 – вискозное и огнезащищенное вискозное волокно соответственно; 2', 3' – композиционные материалы на их основе

Рис. 8. Данные ступенчатой пиролитической газовой хроматографии по выделению воды для вискозного (1) и огнезащищенного волокна (2)

(рис. 5, *д*, *ж*), возможно, в виде полифосфорной кислоты. Кроме того, кокс, образовавшийся на поверхности композиционного материала, армированного немодифицированным вискозным волокном, твердый, плотно оседает на поверхности материала. Поверхностный слой кокса композиционного материала, армированного огнезащищенным вискозным волокном, отделяется от основной части материала, как видно на рис. 6, *а*, воздушной прослойкой, что позволяет легко снять верхний слой кокса. Обугленные волокна, находящиеся под верхним слоем кокса, характеризуются достаточно высоким содержанием С, а также О, N и P (рис. 6).

Образование воздушной прослойки в обугленном материале можно объяснить тем, что фосфорсодержащие соединения катализируют дегидратацию целлюлозы, в результате основная стадия деструкции огнезащищенных вискозных волокон, по данным ТГА (рис. 7), протекает при более низкой температуре (240° вместо 320°). Энергия активации основной стадии термоокислительной деструкции при введении в состав волокна АМФ уменьшается со 187 до 108 кДж/моль (расчет проведен по методу Фримена – Керрола [6]). Дегидратация вискозного волокна начинается, по данным пиролитической газовой хроматографии, еще раньше с высоким выходом воды (рис. 8). По-видимому, интенсивное выделение продуктов деструкции огнезащищенного вискозного волокна способствует перемещению горящей поверхности и образованию в условиях горения газовой, а после гашения воздушной прослойки в структуре кокса композиционного материала, армированного огнезащищенным вискозным волокном. Такая прослойка может препятствовать теплопередаче и предохранять материал от дальнейшего нагревания, а следовательно, и от деструкции. Повышение выхода углеродного остатка в присутствии АМФ, характерное для вискозного волокна (до 18%), для композиционного материала проявляется незначительно (до 5%).

Таблица 2

Данные ТГА поверхности кокса после горения композиционного материала

Материал	Кислородный индекс [O ₂], %	v _p , мм/с	Потери веса кокса при 1000°, %	Относительная степень выгорания, %	Температура начала деструкции кокса, °С
ЭД-20	21	50	0,71	86	320
Вискозное волокно + ЭД-20	20	50	0,46	62	360
Огнезащищенное вискозное волокно + ЭД-20	34	50	0,25	100	270
	34	70	0,60	75	350

Для определения степени деструкции или выгорания полимерных материалов при распространении пламени с поверхности был снят обугленный черный слой и проведен его ТГА. Следует отметить, что исходные материалы характеризуются полной потерей веса в интервале 700–1000° (рис. 8).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что кокс при 1000° характеризовался различными потерями веса, т. е. различной степенью выгорания в условиях горения (чем больше потери веса, тем меньшая степень выгорания). Учитывая это, можно определить относительную степень выгорания как разность 100% – % потеря веса при 1000° (табл. 2). Композиционный материал, армированный огнезащищенным вискозным волокном, характеризуется наименьшей по сравнению с другими материалами относительной степенью выгорания (ноль не означает, что выгорание для такого материала не происходило). Потери веса при ТГА кокса начинаются после достижения определенной температуры, различной для исследуемых материалов (табл. 2). Это указывает на то, что при горении такая температура реализовалась на поверхности [7]. Полученные данные достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [2] при непосредственном определении температуры поверхности при горении в таких же условиях.

Отсутствие азота или его незначительное количество в поверхностном слое сгоревшей эпоксидной смолы и композиционного материала, армированного вискозным волокном, по-видимому, связано с температурой поверхности материала, так как, по данным работы [8], разрыв связей C–N проходит при температуре выше 300° С.

Относительно высокую степень выгорания композиционного материала, армированного вискозным волокном, можно также объяснить более высокой температурой на поверхности материала. Это подтверждается тем, что повышение концентрации кислорода до 70% приводит к повышению температуры пламени, а следовательно, и температуры поверхности материала, и к увеличению относительной степени выгорания композиционного материала, армированного огнезащищенным вискозным волокном (табл. 2). Кроме того кокс, полученный при сжигании в атмосфере 70%-ного кислорода не содержал воздушную прослойку. Указанные причины объясняют значительное повышение скорости распространения пламени при 70% O₂.

Увеличение количества АМФ существенно понижает v_p пламени и при более высоких концентрациях кислорода, и в структуре кокса также имеется воздушная прослойка.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что понижение v_p по поверхности эпоксидных композиционных материалов, армированных огнезащищенным вискозным волокном, происходит в результате катализического действия фосфорсодержащих соединений на термоокислительную деструкцию вискозного волокна. Это приводит к резкому выделению газообразных продуктов при более низкой температуре в условиях, когда на поверхности полимера находится расплав. В результате этого между материалом и коксом на поверхности образуется воздушная прослойка, которая уменьшает теплопередачу, что препятствует повышению температуры материала, выгоранию полимера и приводит к уменьшению скорости распространения пламени по поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 258.
2. 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. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1071.
3. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Лалаян В. М., Тюганова М. А. В кн.: Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. Волгоград: Политехн. ин-т, 1981, с. 69.
4. Рид С. Электронно-зондовый микронализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
5. Heinsoo E., Kogerman A. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1980, № 2, p. 131.
6. Freeman S., Carrall B. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 4, p. 394.

7. Сакуненко Ю. И., Биль В. С. Тез. докл. VII Всес. совещ. по композитным материалам. Рига: Зиннатне, 1979, т. 2, с. 27.
8. Зархин Л. С., Зеленецкий А. Н., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2, с. 360.

Саратовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
26.V.1983

STUDY OF THE MECHANISM OF DECREASE OF COMBUSTIBILITY
OF COMPOSITES REINFORCED WITH VISCOSE FIBERS

Vilkova S. A., Kostin K. B., Gusev A. P., Kogerman A. P.

Summary

The coking process during combustion of epoxide composites has been studied by X-ray spectral analysis using the electronic microprobe «Hyperprobe JXA-733» and other methods. Phosphorus-containing compounds incorporated into flameproof viscose fiber are shown not to transit into the composition of a binder. A decrease of combustibility of composites proceeds due to the formation of special structure of coke on the surface preventing burning of a polymer. The composition of products on the coke surface points out the participation of oxygen in the reactions of decomposition of a polymer on the surface during combustion.