

УДК 541(64+126)

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АРМИРУЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН  
НА ДЕСТРУКЦИЮ И ГОРЕНIE КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

***Панова Л.Г., Артеменко С.Е., Халтуринский Н.А.,  
Берлин Ал.Ал.***

Изучено влияние природы и состава армирующих волокон и полимерных связующих (эпоксидные и фенольные смолы) на деструкцию и горение композиционных материалов на их основе.

Новый способ снижения горючести композиционных материалов (КМ) — применение химических волокон, содержащих антиприрен, для армирования синтетических смол [1, 2].

В данной работе использовали композиции из фенолоформальдегидной (СФ-342А) и эпоксидной (ЭД-20) смолы, отверженной полиэтиленполиамином. Армирование смол осуществляли химическими волокнами из ПАН, хлорсодержащих ПАН, сформованных из сополимера акрилонитрила (60%) и винилхлорида (40%) (АН – ВХ), ПВХ, а также механической смесью волокон ПАН – ПВХ, содержащей в своем составе такое же, как у сополимерного волокна АН – ВХ, количество акрилонитрила. Применили также огнезащищенное ПАН-волокно, содержащее 2,3-дибромпропилфосфат (ОЗПАН). Исследования проводили на образцах КМ, полученных методом прямого прессования при  $368 \pm 5$  К для эпоксидных и  $418 \pm 5$  К для фенольных КМ.

Исследование горения проводили по методике [3] на установке, позволяющей синхронно регистрировать непрерывное изменение веса образца при пиролизе и горении, температуру в поверхностном слое деструктирующегося полимера  $T_{\text{пов}}$  и в пламени, период индукции (время задержки воспламенения). Термостойкость волокон определяли путем ТГА с применением дериватографа системы «Паулик – Паулик – Эрдей» на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин.

Изучение влияния химического состава волокон на  $T_{\text{пов}}$  в условиях нагревания показало, что при умеренных (до 673 К) температурах окружающей среды ( $T_0$ )  $T_{\text{пов}}$  совпадает с  $T_0$  и отстает от  $T_0$  при дальнейшем увеличении последней за счет эндотермики процесса деструкции. В целом введение в эпоксидное связующее волокон вызывает повышение  $T_{\text{пов}}$  по сравнению с ненаполненной смолой. Так, у КМ, армированных сополимерным волокном АН – ВХ,  $T_{\text{пов}}$  ниже, чем у КМ на основе ПАН волокон, имеющих максимальную  $T_{\text{пов}}$  среди исследуемых КМ.  $T_{\text{пов}}$  КМ, армированных механической смесью волокон ПАН – ПВХ и сополимерным волокном АН – ВХ, содержащими в своем составе одинаковое количество АН, отличаются на 15° при  $T_0$  до 873 К, в то время как при более высоких температурах разница в  $T_{\text{пов}}$  составляет лишь 5°.

Таким образом, установлено, что температура в поверхностном деструктирующем слое эпоксидных КМ связана с химической природой волокна.

Наиболее устойчивы к нагреванию ПАН волокна, имеющие также и наибольшую  $T_{\text{пов}}$  (рис. 1). У волокна АН – ВХ потеря веса во всем интервале температур выше, чем у ПАН волокна, и составляют при 1073 К соответственно 83 и 70%, что связано с наличием в сополимерном волокне более слабых связей (энергия связи C–Cl 290, а C≡N 624 кДж/моль).

Сравнение потерь веса у механической смеси волокон ПАН – ПВХ и сополимерного волокна АН – ВХ свидетельствует об отличии их по термостойкости при температурах до 873 К и сближении этих показателей при более высоких температурах.

Наибольшими потерями веса характеризуется ПВХ-волокно, что объясняется дегидрохлорированием и частичной ароматизацией полимера, начинаяющихся уже при температурах до 473 К.

Антиприены, входящие в состав КМ, влияют на  $T_{\text{пov}}$ . Так, введение их сдвигает  $T_{\text{пov}}$  в область более низких температур (табл. 1). Наиболее сильно (35–45°) снижает  $T_{\text{пов}}$  2,3-дигромпропилфосфат, нанесенный на ПАН-волокно. Сочетание  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  с хлором оказывает меньшее влияние в системе ПВХ-волокно – ЭД-20 ( $\Delta T$  составляет 5–20°).

Одна из основных характеристик процесса горения – его скорость. Она может быть выражена в виде потери веса во времени, характеризующей выгорание материала. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, массо-

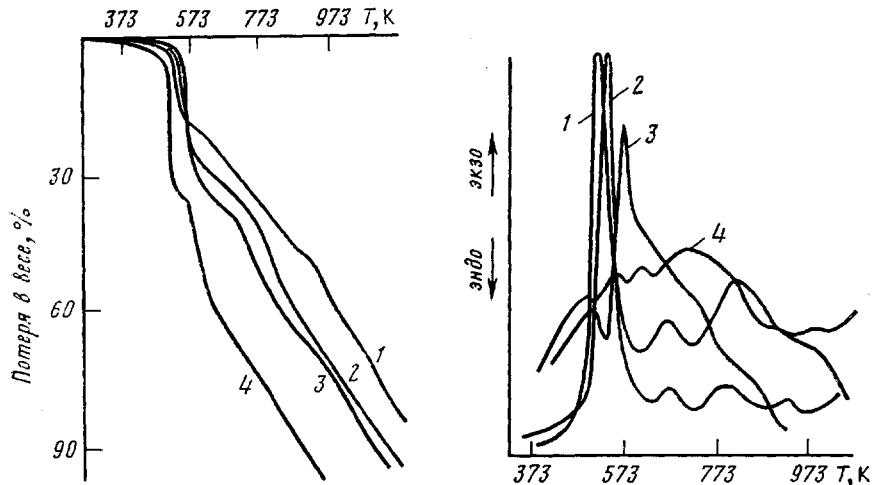


Рис. 1. Кривые ТГА волокон: 1 – ПАН, 2 – смесь ПАН – ПВХ, 3 – со-полимер АН – ВХ, 4 – ПВХ

Рис. 2. Кривые ДТА волокон: 1 – ПАН, 2 – смесь ПАН – ПВХ, 3 – со-полимер АН – ВХ, 4 – ПВХ

вая скорость деструкции  $\dot{m}$  всех КМ возрастает с повышением температуры. Величина  $\dot{m}$  в меньшей степени определяется природой связующего и в большей степени химическим составом волокна. Так,  $\dot{m}$  эпоксидной смолы в 4 раза больше, чем фенольной, а скорости деструкции КМ на их основе отличаются не столь резко. Одни и те же закономерности прослеживаются как для фенольных, так и для эпоксидных КМ. В обоих случаях КМ, армированные волокном АН – ВХ, деструктируют быстрее, чем КМ с ПАН-волокном, не содержащим хлора в макромолекуле. КМ, армированные механической смесью волокон ПАН – ПВХ, имеют  $\dot{m}$ , меньшую, чем КМ на основе сополимерного волокна АН – ВХ, которая соответствует аддитивным значениям  $\dot{m}$  КМ из волокон, составляющих смесь гомополимерных волокон в соответствующих весовых соотношениях. Введение в КМ антиприренов приводит к увеличению  $\dot{m}$  на 20–30%.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что химическая природа волокна по-разному влияет и на температуру пламени. Например, введение ПАН-волокон повышает температуру пламени как фенольных, так и эпоксидных КМ на 20–30°, в то время как КМ с хлорсодержащими ПАН-волокнами имеют температуру пламени несколько ниже, чем ненаполненная смола. Вместе с тем КМ на основе ПВХ-волокон, содержащие значительное (до 24%) количество хлора, имеют одинаковую температуру пламени независимо от вида связующего. Введение в такие композиции  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  повышает температуру пламени на 50°. Наоборот, использование волокон ОЗПАН снижает температуру пламени на 50°. Наименьшим периодом индукции характеризуются КМ на основе ПАН-волокон, что, видимо, связано с большими тепловыми эффектами при деструкции ПАН-волокон (рис. 2). Это же объяснение можно распространить и на КМ, наполненные смесью волокон ПАН – ПВХ, у которых период индукции меньше

Таблица 1

**Влияние химического состава волокон и температуры  $T_0$   
на  $T_{\text{пов}}$  эпоксидных КМ**

Армирующее волокно	$T_{\text{пов}}$ при $T_0$ , К					
	673	773	873	973	1073	1173
ПАН	673	733	778	823	863	908
ОЗПАН	673	708	748	788	823	863
Сополимер АН – ВХ	673	723	758	813	858	898
ПВХ	673	713	748	798	838	863
Смесь ПАН – ПВХ	673	738	773	818	863	903
ПВХ – 15% $\text{Sb}_2\text{O}_3$	673	698	743	783	818	858
ЭД-20 без волокна	673	703	743	778	813	848

Таблица 2

**Массовые скорости деструкции КМ**

Армирующее волокно	$m (\text{с}^{-1})$ при $T_0$ , К					
	673	773	873	973	1073	1173

**Эпоксидные КМ**

ПАН	0,64	0,98	1,54	1,96	2,44	2,88
Сополимер АН – ВХ	0,65	1,15	1,75	2,4	3,0	3,6
ПВХ	0,5	0,94	1,26	1,8	2,22	2,75
Смесь волокон *	0,4(0,44)	0,9(0,95)	1,4(1,42)	1,9(0,89)	2,35(2,34)	2,85(2,82)
ПАН – ПВХ						
ПВХ – 15% $\text{Sb}_2\text{O}_3$	0,6	1,1	1,6	2,1	2,6	3,1
ЭД-20 без волокна	0,4	2,5	2,8	3,35	3,9	4,2

**Фенольные КМ**

ПАН	0,45	0,78	1,1	1,4	1,6	2,2
ОЗПАН	0,35	1,15	1,5	1,9	2,2	2,3
Сополимер АН – ВХ	0,35	0,8	1,3	1,8	2,3	2,9
ПВХ	0,35	0,65	0,98	1,3	1,5	1,8
Смесь волокон	0,4(0,41)	0,7(0,72)	1,0(1,05)	1,3(1,3)	1,6(1,6)	2,05(2,05)
ПАН – ПВХ						
СФ-342 А без волокна	0,08	0,2	0,4	0,8	1,0	1,4

\* В скобках значения массовых скоростей в расчете по аддитивности скоростей деструкции КМ на основе волокон ПАН и ПВХ.

Таблица 3

**Характеристики горения КМ**

Армирующее волокно	Количество ингибитора, вес. %	T. пламени, К	Период индукции, с

**Эпоксидные КМ**

ПАН	—	1493	1,0
Сополимер АН – ВХ	13,3(Cl)	1453	2,6
ПВХ	24,0(Cl)	1313	2,2
ПВХ – 15 вес. % $\text{Sb}_2\text{O}_3$	24(Cl) + 15( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )	1363	1,8
Смесь ПАН – ПВХ	9,6(Cl)	1413	1,8
ЭД-20 без волокна	—	1463	1,3

**Фенольные КМ**

ПАН	—	1533	—
ОЗПАН	10,7(Br+P)	1483	—
ПВХ	24,0(Cl)	1313	—
Сополимер АН – ВХ	13,0(Cl)	1333	—
Смесь ПАН – ПВХ	9,6(Cl)	1313	—
СФ-342 А без волокна	—	1513	—

в 1,5 раза по сравнению с КМ на основе сополимерного волокна АН – ВХ, характеризующегося эндотермическим эффектом в начале разложения.

КМ как на основе эпоксидных, так и на основе фенольных связующих относятся к коксующимся материалам, деструкция которых, как видно из пирограмм (рис. 3), протекает в две стадии – газификация и выгорание кокса. Нами исследована взаимосвязь между величиной коксового остатка (КО) и химической природой полимерных связующих и армирующих волокон. Величину КО определяли по точке перегиба на кривой убыли веса во времени. Появление такой точки на пирограмме объясняется большей скоростью газификации и окисления газообразных продуктов разложения КМ по сравнению со скоростью гетерогенного окисления кокса и, следовательно, возрастанием количества кокса при газификации. Выход

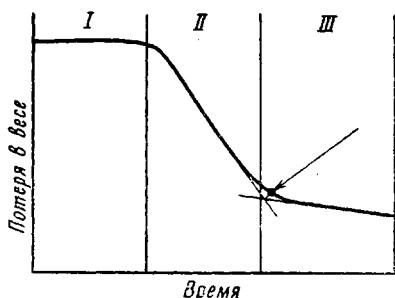


Рис. 3. Типичная кинетическая кривая пиролиза КМ. Области I–III соответствуют прогреву материала, газификации и гетерогенному окислению кокса. Стрелкой показана точка, соответствующая величине КО

КО изучали в зависимости от химической природы армирующих волокон и связующего,  $T_0$  и типа газа-носителя.

Данные по выходу кокса представлены в табл. 4. Как видно из приведенных данных, на стадии газификации в зависимости от  $T_0$  и вида КМ происходит значительная потеря веса (до 94%).

Введение волокон в связующее приводит к увеличению выхода КО в 2–5 раз для эпоксидного связующего и к некоторому понижению (до 30%) для фенольного связующего, которое в ненаполненном виде имеет высокий (до 60%) выход КО. Повышенный (в 3 раза) выход КО при армировании эпоксидной смолы ПАН-волокнами обусловлен способностью

Таблица 4  
Выход кокса (вес. %) при деструкции и горении КМ

Армирующее волокно	Выход кокса, вес. %									
	$T_0$ воздуха, К					$T_0$ гелия, К				
	673	773	873	973	1073	673	773	873	973	1073
<b>Эпоксидные КМ</b>										
ПАН	60,0	31,0	30,0	26,5	25,0	67,5	34,0	29,5	24,5	22,0
Сополимер АН – ВХ	47,0	27,0	23,5	21,5	20,0	57,0	23,5	10,5	10,5	10,0
ПВХ	56,0	21,5	16,0	15,0	14,0	46,0	21,5	13,0	11,5	10,0
ПВХ – 15% $Sb_2O_3$	46,0	29,0	25,0	23,0	21,0	46,0	23,0	14,5	13,0	12,5
Смесь ПАН – ПВХ	56,0	35,0	30,0	28,0	25,0	46,0	29,0	24,0	20,0	17,5
ЭД-20 без волокна	53,0	25,0	9,0	9,0	9,0	57,0	15,0	9,0	9,0	9,0
<b>Фенольные КМ</b>										
ПАН	79,0	64,5	61,5	58,0	55,0	76,0	53,5	47,0	43,0	38,5
Сополимер АН – ВХ	73,0	51,5	49,5	48,0	46,0	75,0	51,0	45,0	43,0	42,5
ОЗПАН	71,0	60,0	56,0	55,0	53,0	75,5	55,2	46,0	41,5	36,5
ПВХ	68,5	64,5	60,0	55,0	50,0	67,0	52,5	45,0	41,0	37,5
Смесь ПАН – ПВХ	71,0	58,0	54,0	52,0	50,0	70,0	61,0	56,5	52,0	47,5
СФ-342 А без волокна	85,0	80,0	76,0	70,0	60,0	87,0	80,0	76,0	70,0	60,0

этих волокон к внутримолекулярной циклизации [4], приводящей к достаточно высокому выходу карбонизированного остатка. ТГА этого волокна (рис. 1) свидетельствует о том, что для него не наблюдается области с полной потерей веса. Аналогичное влияние на увеличение выхода КО оказывает и введение в эпоксидную смолу ПВХ-волокна, что может быть связано с процессами внутри- и межмолекулярной циклизации полиеновых последовательностей, приводящими к увеличению нелетучего остатка [5].

Введение  $Sb_2O_3$  (15 вес. %) в систему с ПВХ волокном в 1,5 раза увеличивает выход кокса, что связано с каталитическим влиянием  $Sb_2O_3$  на сшивание полиеновых участков деструктирующегося ПВХ [6]. Механическая смесь волокон ПАН – ПВХ, используемая для армирования ЭД-20, приводит к некоторому повышению КО по сравнению с сополимерным волокном АН – ВХ, что может объясняться каталитическим влиянием HCl, выделяющегося при деструкции ПВХ, на процессы циклизации ПАН-волокна.

Использование ОЗПАН-волокон в КМ на основе фенольного связующего не повышает КО, а при изученных температурах заметно даже некоторое его снижение. В присутствии ОЗПАН повышается скорость деструкции КМ.

Отмечено заметное повышение выхода КО при испытаниях в среде воздуха по сравнению с выходом его в среде гелия, не связанное с разностью в теплопроводности газов [7], а объясняемое влиянием кислорода на изменение процессов деструкции армирующих волокон. Так, окислительная среда ускоряет циклизацию и ароматизацию, подавляет деполимеризацию, а следовательно, повышает выход КО при деструкции ПАН-волокон [8]. Очевидно, окислительная среда ускоряет также и процессы циклизации полиеновых последовательностей ПВХ-волокон, о чем свидетельствует несколько больший выход КО при деструкции КМ на основе ПВХ-волокон в среде гелия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.л., Когерман А. Р., Хейко Э. Ю., Круль М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1071.
2. Вилкова С. А., Панова Л. Г., Вилков В. А., Артеменко С. Е., Вилесова М. С. Журн. прикл. химии, 1983, № 5, с. 1107.
3. Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.л. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 16.
4. Makschin W. Faserforsch und Textiltechn., 1969, B. 20, № 7, S. 321.
5. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1443.
6. Ballistreri A., Montaudo G., Puglisi C., Scamporrino E., Vilatinik D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 6, p. 1397.
7. Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина И. К. М.: Атомиздат, 1976, с. 257.
8. Калинович М. М., Руденко А. П. Хим. волокна, 1982, № 3, с. 19.

Саратовский  
политехнический институт

Поступила в редакцию  
14.II.1984

#### INFLUENCE OF COMPOSITION OF REINFORCING CHEMICAL FIBERS ON DEGRADATION AND COMBUSTION OF POLYMERIC COMPOSITES

Panova L. G., Artemenko S. Ye., Khalturinskii N. A., Berlin Al. Al.

#### Summary

The influence of the nature and composition of reinforcing fibers and polymer binders (epoxide and phenol resins) on degradation and combustion of polymeric composites on their basis has been studied.