

структурой, способствующей достаточно жесткой ориентации координированного мономера и растущих цепей, затрудняющей реакцию обрыва и передачи цепи. Предельное значение конверсии стирола, достигаемое за 2 ч, обусловлено тем, что по мере образования сверхвысокомолекулярного полимера в зоне активных центров, реакция роста цепи переходит в диффузионно-контролируемую область, когда подход молекул мономера к этим «замурованным» центрам затруднен. Следует отметить, что атактическая фракция полимера имеет молекулярную массу $(1,4-2) \cdot 10^5$, тогда как при полимеризации на немодифицированных системах она обычно на порядок ниже. Это также служит доказательством наличия особых условий роста и затрудненности реакции ограничения длины цепи в исследованной системе.

Полученные в работе сравнительно небольшое значение эффективной энергии активации, чрезвычайно высокие изотактичность и молекулярная масса полистирола, достигаемые уже в начальный период полимеризации, позволяют утверждать, что в росте макромолекул участвуют тройные титаналюминиймагниевые комплексы специфической структуры. Следовательно, роль соединения магния, комплексно-связанного с алюминийалкилом, состоит не только в его высокой алкилирующей способности [1], но и в участии в формировании стереоспецифических активных центров, инициирующих и контролирующих рост цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипова А. М., Гапоник Л. В., Свиридов С. В., Мардыкин В. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 170.
2. Антипова А. М., Морозова Т. К., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Крахина Н. Б. Вестн. БГУ. Сер. II, 1984, № 2, с. 14.
3. Nakatira K., Yamashita F., Nakagawa T. Polymer J., 1983, v. 15, № 4, p. 323.
4. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гапоник П. Н. А. с. 691455 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 38, с. 78.
5. Chrastova V., Mikulasova D. РЖХим, 1982, 12C53.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 21.
7. Kern R., Hurst H., Richard W. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, p. 195.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1969, с. 51.
9. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 317.
10. Jenkins D. K. Polymer, 1982, v. 23, № 13, p. 1971.
11. Allen P. E. M., Gill D. Makromolek. Chem., 1964, B. 71, S. 33.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного
университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21.II.1985

УДК 541(126+64)

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ, ВВЕДЕННЫХ В КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Андреева В. В.,
Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Бесшапошникова В. И.,
Костин К. В., Гусев В. П.

Ранее [1, 2] на примере ряда композиционных материалов, армированных огнезащищенными ПАН и вискозными волокнами, была обнаружена большая эффективность ингибитора горения при введении его в композицию в составе волокна, чем такое же количество ингибитора, но внесенное в систему со связующим.

Для установления того, является ли это специфическим свойством композитов только с этими армирующими волокнами или характерно и

для других типов огнезащищенных волокон, представлялось необходимым расширить такие исследования на композициях с другой природой волокон и ингибиторов.

Для изучения использовали образцы композиционных материалов, полученные методом прямого прессования при давлении 8 МПа, температуре 423 ± 5 К для фенольных и 363 ± 5 К для эпоксидных смол при продолжительности прессования 300 с на 1 мм толщины образца.

Применили волокно ПАН, модифицированное дигромпрофилфосфатом (ДБПФ) методом пропитки готового волокна, сополимерное волокно из акрилонитрила (АН – 60 вес.%) и винилхлорида (ВХ – 40 вес.%) (АН/ВХ), механическую смесь из волокон ПАН и АН/ВХ и полизифирное волокно (лавсан), модифицированное трикрезилфосфатом (ТКФ), внесенный в виде добавки на стадии синтеза полимера, и связующие – эпоксидную смолу ЭД-20, отверждаемую 12% полиэтиленполиамина и фенолформальдегидную смолу СФ-342А.

Горючность определяли по кислородному индексу (КИ) по ГОСТ 21793-76, по потерям веса при горении на воздухе по ГОСТ 17088-71 и по скорости распространения пламени по поверхности V_p [3].

Изучение горючести материалов на основе волокон ПАН и фенольной смолы показало (рис. 1), что при использовании различных по эффективности ингибиторов Cl и синергической системы Br+P хлор менее эффективен в равных с Br+P количествах. Это наблюдается (рис. 1, кривые 2 и 3), если оба ингибитора введены в композицию с армирующим волокном – Cl с механической смесью из волокон ПАН и АН/ВХ, а Br+P с волокном ПАН, модифицированным ДБПФ. Однако Cl в большей мере снижает потери веса при горении, чем Br+P, введенные со связующим (рис. 1, кривые 1 и 2).

Большая эффективность ингибитора, введенного с волокном, подтверждается значениями КИ и V_p . Так, у материала на основе волокон ПАН с ДБПФ в связующем КИ=27, $V_p=0,6$ мм/с, с ДБПФ на волокне КИ=34 и $V_p=0,3$.

Аналогичные исследования проведены на эпоксидных композициях, армирование которых осуществлялось огнезащищенным ТКФ лавсаном с содержанием Р 1,5 вес.%. Полученные материалы имеют меньшие потери веса (54%) и большую величину КИ (26,5), чем композиции с таким же количеством Р в связующем (потери веса 75%, КИ=22,5).

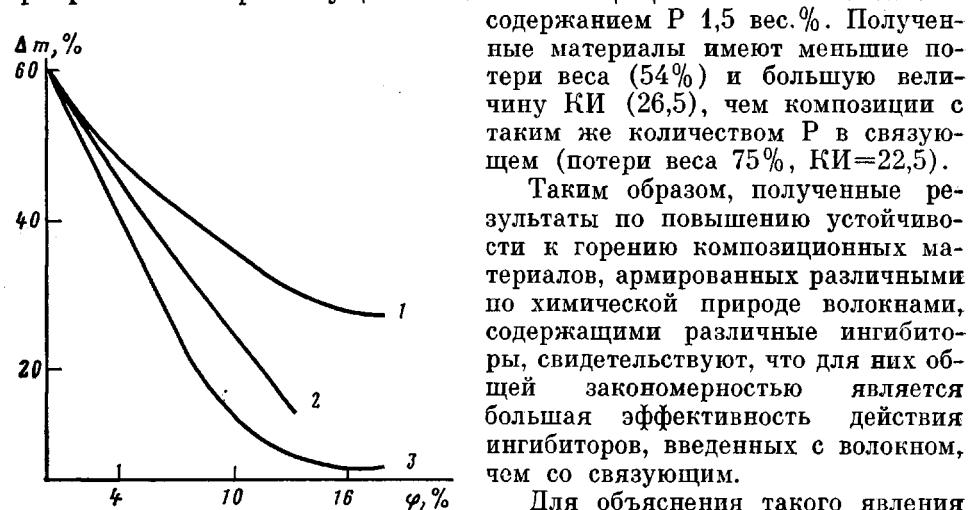


Рис. 1. Зависимость потери веса Δt от количества ингибитора ϕ : 1 – композиция ПАН-волокно+СФ-342А, модифицированная ДБПФ, когда Br+P находятся в связующем; 2 – волокно АН/ВХ+СФ-342А, когда хлор входит в состав волокна; 3 – ПАН-волокно, модифицированное ДБПФ+СФ-342А, когда Br+P находятся на волокне

Для объяснения такого явления изучали распределение Р в модельных системах с применением электронной сканирующей микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным анализом на приборе «Supergrobe-IXA-733».

Выбор лавсана, огнезащищенного ТКФ с недостаточным количеством фосфора для полного ингибирования горения, был направлен на то,

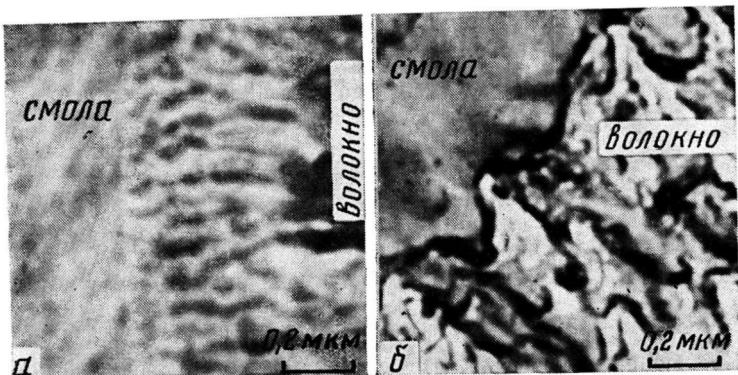


Рис. 2. Микрофотографии граничного слоя эпоксидного композиционного материала, армированного полиэфирным волокном (а) модифицированным ТКФ – фосфор на поверхности волокна (а) или ТКФ – фосфор в составе волокна (б)

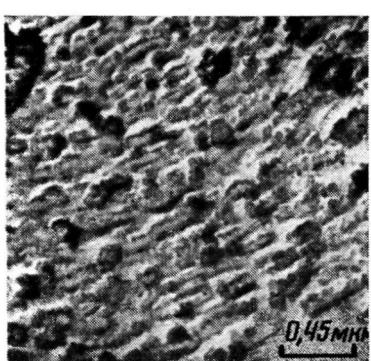


Рис. 3

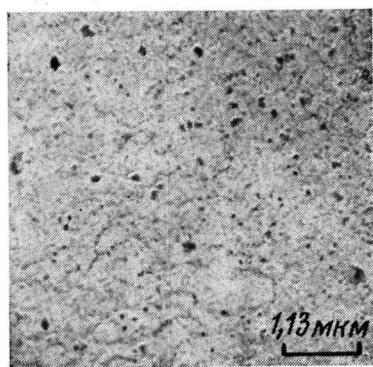


Рис. 4

Рис. 3. Ориентация эпоксидного связующего на поверхности модифицированного полиэфирного волокна (фосфор в составе волокна)

Рис. 4. Микрофотография объемного слоя эпоксидного связующего

Рис. 5. Влияние модифицированной поверхности полиэфирного волокна на формирование структуры связующего (фосфор на поверхности волокна)

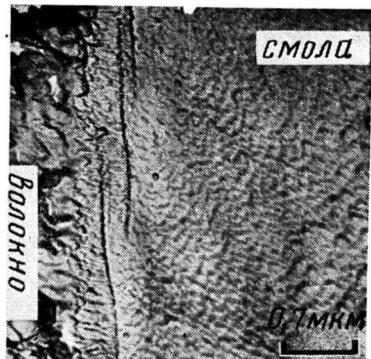


Рис. 5

чтобы удостовериться в эффективности влияния Р, содержащегося не только на поверхности готового волокна, но и Р, находящегося в структуре волокнообразующего полимера. В этом случае Р вводили в виде добавки на стадии синтеза ПЭТФ, большее его количество затрудняет формование волокон.

Модельные образцы получали заливкой огнезащищенного лавсана

эпоксидной смолой. На поверхность поперечного среза образцов насыпали пленку из серебра, обеспечивающую стекание электрического заряда с поверхности образца. Количество Р определяли локальным анализом и характеризовали числом регистрируемых за 30 с импульсов.

Обнаружено, что Р в структуре армирующего волокна распределен равномерно (количество импульсов в различных точках наблюдения одинаково и равно 34). В граничном слое, наличие которого доказано методом просвечивающей электронной микроскопии, при переходе от волокна к полимерной матрице на расстоянии 1 мкм от поверхности волокна лишь несколько меньше, чем в волокне. Об этом свидетельствуют следующие цифры.

Расстояние от поверхности волокна, мкм	1	7	10	17	40
Количество импульсов	32	28	24	16	0

Как видно, по мере удаления от поверхности волокна содержание Р в связующем снижается, и на расстоянии 40 мкм Р не обнаружен.

Если учесть, что толщина прослойки полимерной матрицы при получении композиционного материала методом прямого прессования, составляет максимально 5 мкм, можно заключить, что фосфор диффундирует на всю прослойку полимерной матрицы, защищая ее тем самым от горения.

Фосфор, введенный в композицию со связующим, ингибирует в основном горение прослойки матрицы, оказывая меньшее влияние на снижение горючести волокна.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено влияние поверхности лавсана, модифицированного ТКФ различными способами, на формирование морфологии граничного слоя в композиционном материале. Общим для всех композиций является образование размытого граничного слоя (рис. 2). Показано, что поверхность волокна оказывает ориентирующее влияние на формирование граничного слоя связующего на границе раздела фаз, в котором глобуллярные образования смолы повторяют слоевую морфологию волокна (рис. 3).

По мере удаления от поверхности волокна структура полимерной матрицы приближается к структуре связующего в блоке (рис. 4). При поверхностной модификации лавсана размер глобуллярных образований связующего, находящегося на поверхности волокна, значительно меньше размера глобул связующего в композициях, содержащих ТКФ в составе волокна и в блоке, и по мере удаления от поверхности волокна размер глобул возрастает (рис. 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин А. А. В кн.: Замедлители горения и создание трудногорючих полимерных материалов. Ижевск, 1984, с. 113.
2. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 2, с. 274.
3. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин А. А., Когерман А. Р., Хайнсоо Э. Ю., Круль М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1071.

Саратовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
22.III.1985