

УДК 541.64:542.9

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГОРЕНИИ

Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Бесшапошникова В. И.,  
Андреева В. В., Халтуринский Н. А., Крапоткин В. П.,  
Баранова Т. Л.

Изучено влияние трикрезилфосфата и декабромдифенилоксида на характеристики горения эпоксидных полимерных композиционных материалов, армированных волокнами ПЭТФ. Фосфорсодержащий антиприрен влияет на выход кокса, скорость деструкции, начальную температуру разложения. Показано наличие фосфора в коксе. Действие брома и фосфора синергично, что выражается в снижении в 4–15 раз по сравнению с аддитивными значениями потерь веса при горении.

Волокна из ПЭТФ относятся к многотоннажным материалам, обладают комплексом ценных свойств: низким водопоглощением, устойчивостью к атмосферным воздействиям, термостойкостью, сравнительно высокими механическими характеристиками – и рассматриваются как перспективные армирующие наполнители для различных синтетических смол, в том числе и эпоксидных. Однако такие композиционные материалы относятся к горючим, характеризуются высокими (до 90%) потерями веса при горении и низкими (21–22%) значениями кислородного индекса  $Q$ . Снизить горючность материала можно введением в композицию антиприрена либо в составе связующего, либо с армирующим волокном. Последний прием, как показано в работе [1], наиболее эффективен.

В данной работе изучали возможность снижения горючести эпоксидных материалов армированием их полиэфирными волокнами.

Огнезащиту осуществляли фосфорсодержащим антиприреном трикрезилфосфатом (ТКФ) и бромсодержащим – декабромдифенилоксидом (ДБДО). Введение антиприренов в волокно осуществляли на стадии синтеза волокнообразующего ПЭТФ по завершению процесса поликонденсации. Максимально возможное количество антиприрена по фосфору составило 1,5 вес.%, по брому – 18 вес.%. Дальнейшее повышение содержания Р и Br приводит к потере полимером волокнообразующих свойств.

Для сравнения эффективности и механизма действия ТКФ в таком же количестве вводили в эпоксидное связующее. Исследования проводили на образцах, полученных методом компрессионного прессования при  $363 \pm 5$  К, давлении 8 МПа и продолжительности прессования 3 мин/на 1 мм толщины образца. Горючность определяли по (ГОСТ 21793-76), потери веса – при горении на воздухе (ГОСТ 17088-74) и скорости распространения пламени по поверхности [2]. Показатели физико-механических свойств оценивали по известным методикам, разработанным для пластмасс. Поведение материала при повышенных температурах определяли методом ТГА на дериватографе. Структуру поверхности кокса изучали с помощью электронной сканирующей микроскопии. Выход кокса определяли по методике работы [3]. Анализ поверхности кокса с содержанием фосфора проводили с помощью микрозонда «Surgeprobe IXA-733».

Применение для армирования эпоксидной смолы ПЭТФ, огнезащищенного ТКФ (материал ОЗЛ-Т) снижает скорость распространения пламени по поверхности (рис. 1), уменьшает (с 90 до 54%) потери веса при горении, повышает  $Q$  до 26,5% (табл. 1) по сравнению с материалом, армированным немодифицированным ПЭТФ. Недостаточное содержание Р в композиции (0,75 вес.%) не позволяет достичь значительного снижения горючести. Однако введение в композицию такого же количества Р

Таблица 1

**Показатели горючести эпоксидных материалов**  
(Соотношение волокно : связующее = 1 : 1)

Состав материала, вес. %	Антипарен		Показатели горючести		
	тип	количество, вес. %	потеря веса, %	время самостоятельного горения, мин	Q
ПЭТФ-волокно немодифицированное : ЭД-20 = 50 : 50	-	-	80–90	4	21,0
ПЭТФ-волокно немодифицированное : ЭД-20 модифицированная ТКФ = 50 : 50	P	0,75	75	3	22,5
ОЗЛ-Т : ЭД-20 = 50 : 50	P	0,75	54,0	2,5	26,5
ОЗЛ-Д : ЭД-20 = 50 : 50	Br	9	13,85	0	
ОЗЛ-Т : ОЗЛ-Д : ЭД-20 = 40 : 10 : 50	P+Br	0,6+1,8	2,9/46,0	0	
ОЗЛ-Т : ОЗЛ-Д : Д-20 = 25 : 25 : 50	P+Br	0,4+4,5	10,5/33,9	0	
ОЗЛ-Т : ОЗЛ-Д : ЭД-20 = 10 : 40 : 50	P+Br	0,15+7,2	3,8/21,5	0	

*Примечание.* В числителе — фактические потери веса, в знаменателе — рассчитанные на аддитивной схеме. Не приводятся данные Q для материалов, содержащих Br или Br+P, так как материалы, содержащие ДБДО, горят с образованием капли, и такая капля, «убегая» по поверхности материала, искачет значения Q.

с эпоксидной смолой в меньшей степени эффективно; потери веса составляют 75%, Q=22,5%.

В работе [1] показана взаимосвязь эффективности действия антипаренов с процессами диффузии их в композиции, в результате чего антипарен, введенный с волокном, защищает от горения и волокно и прослойку полимерного связующего, а введенный со связующим ингибирует в основном горение полимерной матрицы.

Способ введения антипарена в композицию определяет, как следует из данных рис. 2 и 3, структуру кокса, образующегося при сгорании этих материалов на воздухе. Так, кокс после сгорания композиционного материала, армированного немодифицированным ПЭТФ, имеет рыхлую высокопористую структуру, но в то же время однороден, волокно и полимерная матрица не различаются (рис. 2, а). В структуре исходного материала четко видны и волокно и прослойки полимерной матрицы (рис. 3). При включении ТКФ в состав армирующего волокна при сгорании образуется плотный кокс, в котором сохраняется текстильная структура волокна (рис. 2, б). И наоборот, если антипарен введен в композицию со связующим (рис. 2, в), форма волокна в структуре кокса не сохраняется, однако кокс более плотный и менее пористый по сравнению со структурой кокса, характерной для материала с немодифицированным ПЭТФ. Из этих данных следует, что структура кокса определяет в значительной мере различия в показателях горючести материалов, содержащих антипарен в армирующем волокне или в полимерном связующем.

Применение для армирования эпоксидной смолы ПЭТФ огнезащищенного ДБДО (материал ОЗЛ-Д) еще в большей мере снижает скорость рас-

Таблица 2

**Показатели физико-механических свойств композиционных материалов**

Состав материала, вес. %	$G_p$	$G_i$	$A, \text{ кДж/м}^2$
	МПа		
ПЭТФ-волокно немодифицированное : ЭД-20 = 50 : 50	120–140	190–200	74–80
ОЗЛ-Т : ЭД-20 = 50 : 50	118–140	173–190	88–95
ОЗЛ-Д : ЭД-20 = 50 : 50	103–120	155–160	63–70
ОЗЛ-Т : ОЗЛ-Д : ЭД-20 = 10 : 40 : 50	120–140	206–220	100–110
ОЗЛ-Т : ОЗЛ-Д : ЭД-20 = 25 : 25 : 50	135–140	220–240	110–115
ОЗЛ-Т : ОЗЛ-Д : ЭД-20 = 40 : 10 : 50	140–146	240–246	115–122

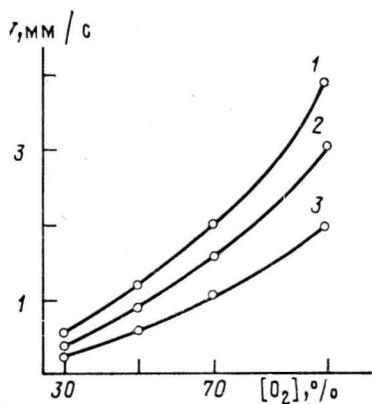


Рис. 1



Рис. 3

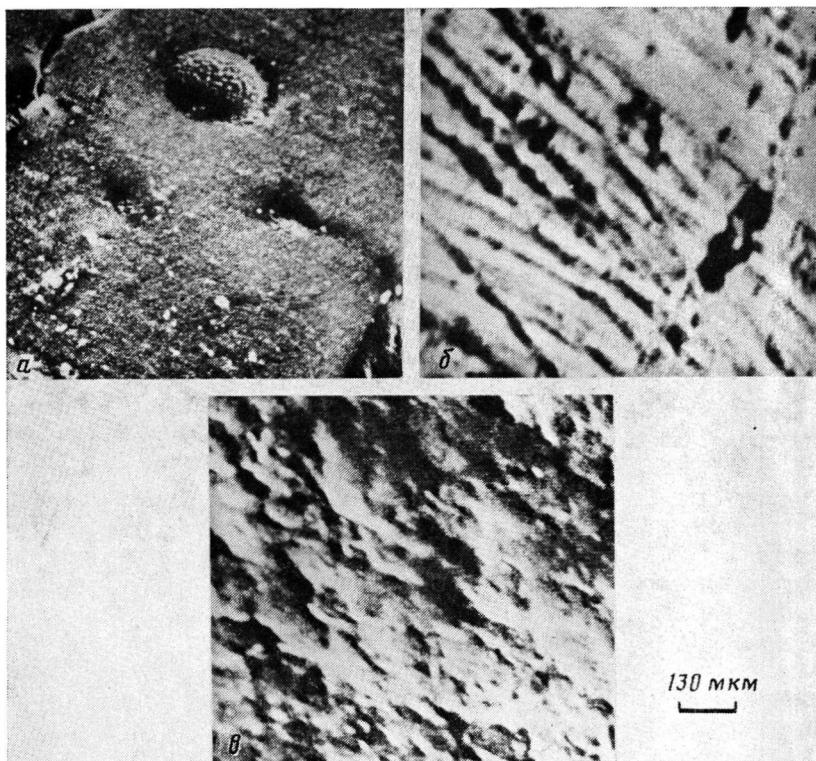


Рис. 2

Рис. 1. Скорость распространения пламени  $V$  (по поверхности эпоксидных композиционных материалов (волокно : связующее ЭД-20 = 1 : 1). ПЭТФ-волокно немодифицированное (1), ОЗЛ-Т (2) и ОЗЛ-Д (3)

Рис. 2. Структура кокса материала на основе ПЭТФ-волокна и эпоксидной смолы ЭД-20: а – немодифицированное ПЭТФ-волокно+немодифицированная ЭД-20; б – ОЗЛ-Т+немодифицированная ЭД-20; в – немодифицированное ПЭТФ-волокно+ЭД, огнезащищенная ТКФ

Рис. 3. Поверхностная структура эпоксидного композиционного материала, армированного ПЭТФ-волокном

пространения пламени по поверхности (рис. 1) и потери веса при горении (до 14%) при отсутствии самостоятельного горения (табл. 1).

Сравнение выхода кокса (рис. 4) для материалов, армированных ОЗЛ-Т и ОЗЛ-Д показало, что фосфорсодержащий антиприрен влияет на течение химических реакций в конденсированной фазе, так как выход кокса в интервале температур максимальной скорости разложения (623–673 К) возрастает в 4 раза по сравнению с композиционным мате-

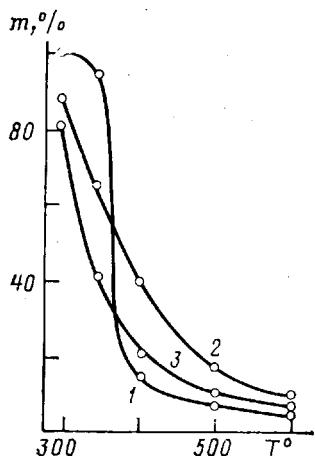


Рис. 4

Рис. 4. Выход кокса  $m$  для материалов различного типа с 50% ЭД-50: ПЭТФ-волокно немодифицированное (1), ОЗЛ-Т (2) и ОЗЛ-Д (3)

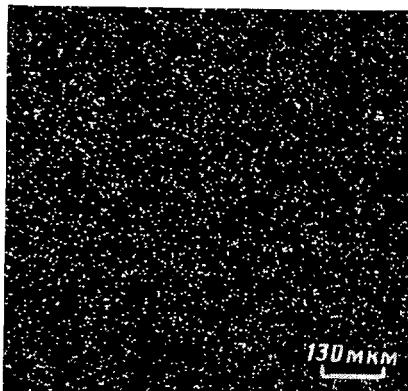


Рис. 5

Рис. 5. Содержание фосфора в коксе эпоксидного материала, армированного ОЗЛ-Т (анализ в рентгеновских лучах)

риалом и немодифицированным ПЭТФ. Кроме того, по данным термогравиметрического анализа, снижается скорость разложения, уменьшается количество выделившегося тепла и на 20° повышается начальная температура термодеструкции (с 513 до 533 К).

Сочетание электронной сканирующей микроскопии и рентгеноспектрального метода показало наличие фосфора в коксе, причем достаточно равномерно распределенного по его поверхности (рис. 5). Влияние брома, видимо, связано с ингибиованием горения в газовой фазе, так как на процесс коксообразования ДБДО влияния практически не оказывает (рис. 4). Таким образом, введение ОЗЛ-Д в эпоксидную композицию позволяет получать материалы с повышенной устойчивостью к горению. Однако такие материалы характеризуются меньшими (на 15–30%) значениями предела прочности при растяжении  $G_p$ , разрушающего напряжение при изгибе  $G_i$  и ударной вязкости  $A$  (табл. 2). В то же время применение ОЗЛ-Т приводит к сохранению, а в ряде случаев даже к повышению прочностных свойств материала, что связано с пластифицирующим влиянием ТКФ на полимерную матрицу [4].

Изучение возможности сохранения высокого огнезащитного эффекта брома без снижения физико-механических свойств материала решалось путем армирования эпоксидной смолы смесью огнезащищенных ДБДО и ТКФ полиэфирных волокон в соотношении 1:4, 1:1 и 4:1. Как видно из полученных данных (табл. 1), при всех выбранных соотношениях волокон наблюдается синергизм действия Br и P, проявляющийся в значительном снижении (в 4–15 раз ниже аддитивных величин) потерь веса при горении таких полимеров.

Применение смеси огнезащищенных ПЭТФ-волокон позволяет также заметно улучшить прочностные свойства композиционных материалов (табл. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Андреева В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А., Бесшапошникова В. И., Костин К. В., Гусев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 185.
- Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин А. А., Когерман А. Р., Хейнсоо Э. Б., Круль М. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1071.
- Van-Krevelen D. W. // Advances Chem. Thermally Stable Polymers. 1977. № 31. Р. 119.
- Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М., 1982. С. 167.

**FEATURES OF BEHAVIOUR OF POLYMER COMPOSITIONAL  
MATERIALS ON THE BASIS OF FIRE-RESISTANT POLYESTER  
FIBERS IN THE COURSE OF PYROLYSIS AND BURNING**

**Panova L. G., Artemenko S. Ye., Besshaposnikova V. I., Andreeva V. V.,  
Khalturinskii N. A., Krapotkin V. P., Baranova T. L.**

**S u m m a r y**

Tricrezyl phosphate and decabromodiphenyl oxide effect on burning characteristics of epoxide polymer compositional materials reinforced with PETP fibers has been studied. Phosphorus-containing fire-retardant affects the coke yield, rate of degradation, initial temperature of decomposition. The presence of phosphorus in the coke has been shown. The action of bromine and phosphorus is sinergetic and results in 4-15-fold decrease of the weight loss at burning comparing with additive values.