

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. А. Ш. Чердабаев, К. М. Гибов, Л. Н. Шаповалова,
Н. В. Бачилова

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩЕГО ПЕНОКОКСА И ВЛИЯНИЕ ЕЕ НА ГОРЮЧЕСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изучены структурные особенности карбонизованных остатков огнезащитной вспенивающейся системы методами рентгенографии в больших и малых углах и электронной микроскопии. Существенные изменения структуры коксов полимерных композиций наблюдаются при использовании термостойкой вспенивающейся смеси сульфаниламида и терефталевой кислоты, способствующей увеличению плотности упаковки углеродных слоев в коксе, усилиению и совершенствованию однородности микропористой структуры, что в целом повышает огнезащитные свойства пеноматериала.

В ряде работ отмечается, что появление на поверхности полимерных материалов карбонизованного слоя приводит к подавлению самостоятельного горения и способствует повышению устойчивости материалов к воздействию посторонних источников пламени [1, 2]. Очевидно, что при горении различных полимеров может образовываться различный по своей морфологической структуре и теплофизическим характеристикам карбонизированный остаток. В работах [3, 4] представлены данные по изучению структуры полимерных композиций пониженной горючести в присутствии фосфорсодержащих соединений методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, широкоугловой рентгенографии, электронной микроскопии. Однако многие вопросы, связанные с огнезащитной ролью коксового слоя, пористого по своей структуре, недостаточно изучены, в частности влияние коксового слоя различной структуры на горючесть полимеров.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния структурных особенностей карбонизованных остатков полимерных вспенивающихся композиций на их горючесть.

Использовали полимеры промышленного производства: смолу КО-945 (сополимер фенилметилсилоановый смолы с эпоксидной, ГОСТ 16508-70), диметилсилоановый каучук марки СКТН с $M=2 \cdot 10^5$, а также терефталевую кислоту (ТК) квалификации ч. и *n*-аминобензолсульфаниламид (СА), дважды перекристаллизованный из метанола и высушенный до постоянного веса.

Полимерные композиции готовили следующим образом. Вспенивающиеся добавки просеивали через сито и фракцию $<0,25$ мм вводили в КО-945 или СКТН (из расчета на 100 вес. ч. смолы) при тщательном перемешивании, затем добавляли отвердитель (10 вес. ч. полиэтиленполиамина для КО-945, или 5 вес. ч. дилаураата олова марки К-18 для СКТН) и композицию выливали в специальные формы. Для проведения огневых испытаний готовили образцы, представляющие собой пластины диаметром 45 и толщиной 2,0–2,5 мм. Для изучения процессов горения полимеров готовили образцы в виде цилиндрических стержней диаметром 10 и длиной 60 мм.

Карбонизированные остатки полимерных композиций получали при динамическом нагревании в кварцевой печи со скоростью нагревания 40 град/мин до 450° на воздухе и выдерживали при этой температуре в течение 5 мин. В отдельных случаях для получения кокса опыты проводили при 350 и 600° .

Огневые испытания композиций осуществляли в пламени пропан-воздушной горелки с температурой 1100° . Огнезащитные свойства покрытий определяли по росту температуры алюминиевой подложки во времени, горючность полимеров – методом кислородного индекса (КИ) ГОСТ 12.1.044-84.

Данные по ТГА получали в токе аргона на установке, созданной на основе торсионных весов и позволяющей проводить пиролиз в заданном режиме.

Тепловые эффекты процессов и их температурные диапазоны измеряли методом ДСК с помощью микрокалориметра ДСМ-2М со скоростью нагревания 33 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в области 400–4000 см⁻¹ при комнатной температуре. Образцы полимеров после пиролиза готовили в виде таблеток с бромистым калием путем вакуумного формования.

Рентгеновские исследования проводили физическими методами анализа на дифрактометре «ДРОН-3» на Си-излучении и приборе КРМ-1. Изучение структурных особенностей и определение параметров микроструктуры осуществляли по известным методикам с привлечением метода просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе ЭВМ-100 БР.

В качестве вспенивающегося наполнителя полимерных систем использовали СА. При огневых испытаниях различных полимерных композиций, содержащих одинаковое количество СА, заметили, что наблюдается небольшое вспенивание материала, но образующаяся пена быстро выгорает. Поэтому с целью повышения термостойкости образующейся из СА пены добавляли дикарбоновые кислоты, в частности, ТК. Предполагали, что она может вступить во взаимодействие с СА или продуктами его термического разложения в условиях горения с образованием новых соединений, обладающих повышенной термостабильностью.

ТГА-кривые приведенных соединений, полученные в условиях изотермического режима при 350°, представлены на рис. 1. Видно, что ТК в этих условиях возгоняется, СА теряет в весе 55%, а смесь СА : ТК = 1 : 1 разлагается только на 25%, что также указывает на образование нового более термостойкого соединения. Кроме того, о протекании реакции взаимодействия при нагревании вспенивающегося наполнителя свидетельствует тот факт, что в ИК-спектрах продуктов пиролиза смеси СА : ТК = 1 : 1, полученных при 350°, появляются полосы поглощения в области 1680, 1520 см⁻¹, характерные для амидной связи.

Рентгеноструктурные данные пиролизованных смесей СА : ТК = 1 : 1 и СА указывают на наличие упорядоченной структуры у первой и отсутствие структурирования у второго. На дифрактограмме смеси СА и ТК, пиролизованной при 350°, наряду с аморфной фазой появляются следы кристаллической фазы, что свидетельствует о вероятности появления гексагональной графитоподобной структуры. При повышении температуры до 600° наблюдается перестройка в структуре кокса, что, по-видимому, связано с началом процесса графитизации системы [5].

Можно предположить, что появление упорядоченности структуры кокса и начала графитизации, вызванное взаимодействием СА с ТК и приводящее к термостойким образованиям, сказывается как на снижении горючести материалов, так и на повышении огнезащищенности в их присутствии. Применение СА с ТК в качестве вспенивающегося наполнителя в различные полимеры повышает огнезащитные свойства по сравнению с СА. Например, результаты воздействия пропан-воздушного пламени на покрытие на основе СКТН показали, что температура 250° на тыльной стороне металлической подложки достигает за 2 мин при использовании чистого связующего. При использовании данного связующего, наполненного СА, прогревание покрытия до 250° осуществляется за 14 мин, введение в последнюю композицию дополнительно ТК замедляет прогревание подложки до исследуемой температуры до 21 мин. Наибольший эффект достигается при использовании смолы КО-945.

Эффективными эти добавки оказались и в снижении горючести полимеров. В табл. 1 приведены результаты измерения КИ полимеров с добавками, из которой видно, что они снижают горючесть; при этом наибольший эффект, как и при огневых испытаниях, достигается в случае КО-945. Здесь значение КИ возрастает до 37,5%.

Дифракционные картины коксов, полученных при пиролизе полимера КО-945 при 450°, содержат два максимума аморфных гало 10,78 и 4,55 Å, что связано с двухфазностью («матричная» и «структурная» составляющие) аморфизированного продукта пиролиза и указывает на неоднородность структуры кокса. Система имеет надмолекулярную структуру одной природы, отличающуюся только плотностью упаковки. Данные рентгеноструктурного анализа продуктов пиролиза наполненной смолы КО-945 (при 450°) свидетельствуют об изменении аморфных структур коксов с добавлением смеси СА и ТК. Уменьшение максимумов аморфных гало (табл. 2) свидетельствует об уплотнении упаковки углеродных

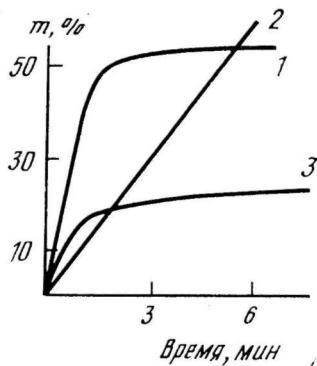


Рис. 1

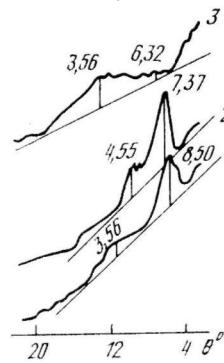


Рис. 3

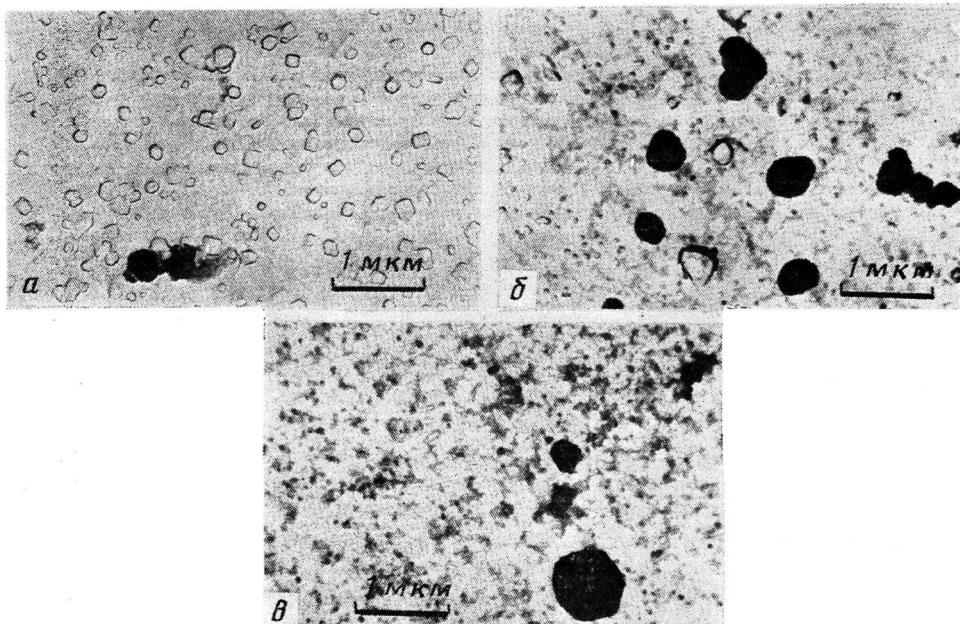


Рис. 2

Рис. 1. Термогравиметрические кривые, полученные при 350° в токе аргона: 1 – СА, 2 – ТК, 3 – смесь СА : ТК = 1 : 1Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии коксов, полученных при пиролизе (450°) полимера КО-945 (а), наполненного СА (б) и смесью СА : ТК = 1 : 1 (в)Рис. 3. Дифрактограмма коксов, полученных при пиролизе 450° чистого СКТН (1), образцов, наполненных СА (2) или смесью СА : ТК = 1 : 1 (3)

слоев в структуре кокса. Кроме того, рост «структурной» фазы (d_c, I_c) и снижение количества «матричной» (d_m, I_m) в присутствии смеси СА и ТК качественно меняет структуру кокса, что объясняется глубиной процесса карбонизации и сказывается на повышении степени ароматичности.

Обнаруженное малоугловое диффузное рассеяние от коксов пиролизованной смолы КО-945 указывает на наличие субмикроскопической структуры в коксе (как ранее наблюдали в работах [6, 7]), параметры которой приведены в табл. 2. По данным малоугловых дифрактограмм, максимальная микропористость (10,0 отн. ед.) и более однородная микропористая структура ($\Delta R = 121 \text{ \AA}$) наблюдается в коксе пиролизованной смолы КО-945 с добавкой смеси СА и ТК.

Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о резком качественном изменении структуры кокса при введении добавки СА в по-

Таблица I

Кислородные индексы материалов с наполнителями

Наполнитель	Кислородный индекс	
	СКТН	КО-945
СА	30,0	24,5
ТК	32,0	29,0
СА : ТК = 1 : 1	35,5	37,5

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 содержание наполнителя составляет 100 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера.

Таблица 2

Данные структуры коксов, полученных при пиролизе (450°) композиций на основе КО-945

Наполнитель	d_M , Å	I_M , отн. ед.	d_C , Å	I_C , отн. ед.	Степень ароматизации	$I_{РМУ}$, отн. ед.	$R_{\text{эфф}}$, Å	ΔR , Å
	данные рентгеноструктурного анализа					данные малоуглового рентгеноискательства		
—	10,78	10,00	4,55	6,40	30	5,10	210	171
СА	10,40	6,50	4,27	6,70	48	6,70	222	135
СА : ТК = 1 : 1	10,40	6,00	4,23	10,00	78	10,00	210	121

Примечание. d_M , d_C — межплоскостные расстояния по максимумам аморфного гало; I_M , I_C — интегральные интенсивности рассеяния; $I_{РМУ}$ — интенсивность рентгеновского рассеяния при $\phi=10'$; $R_{\text{эфф}}$ — эффективный радиус микропор; $\Delta R=R_{\text{макс}}-R_{\text{мин}}$ — разброс по размерам.

лимер КО-945, проявляющемся в появлении новых микроскопических пор, плоских шестигранных частиц и разрушении первичной структуры. Добавление второго компонента ТК в композицию увеличивает размерность, плотность шестиграных частиц и количество микропор с одновременным уплотнением матричной основы (рис. 2).

Резюмируя результаты рентгеновских и электронно-микроскопических исследований изучаемых композиций, следует отметить, что наличие только термостойкого вспенивающегося наполнителя (смесь СА и ТК) в смоле КО-945 способствует уплотнению углеродных слоев в структуре кокса, увеличению количества микропор, размерности шестиграных частиц в коксе. Такие изменения структуры создают предпосылки для повышения огнестойкости полимерных материалов.

Аналогичную дифракционную картину имеем и для кокса, полученного при пиролизе СКТН при 450°, обнаруживающую два аморфных гало одной природы («матричная» и «структурная», рис. 3). При добавлении СА в СКТН происходит уплотнение «матричной» фазы (изменение значения $d_{\text{макс}}$ аморфного гало от 8,04 до 7,37 Å) и разрыхление «структурной» (от 3,86 до 4,55 Å) в результате разрушения шестиграных частиц и появления в значительном количестве пенообразного тонкостенного вещества. Такая двухфазная структура нестабильна при нагревании. Структура кокса качественно изменяется при введении второго ингредиента наполнителя в полимерную композицию, наблюдается появление однородности системы и отсутствие надмолекулярной структуры кокса.

Кроме того, анализ электронно-микроскопических снимков указывает на то, что наличие ТК в композиции обуславливает усиление процесса изменения микроструктуры кокса, которая уплотняется за счет появления скрытокристаллической структуры с одновременным увеличением количества и уменьшением разброса размеров микроскопических пор (рис. 4). Наличие игловидных форм способствует укреплению формирующейся однородной матрицы и усиливает однородность микропористой

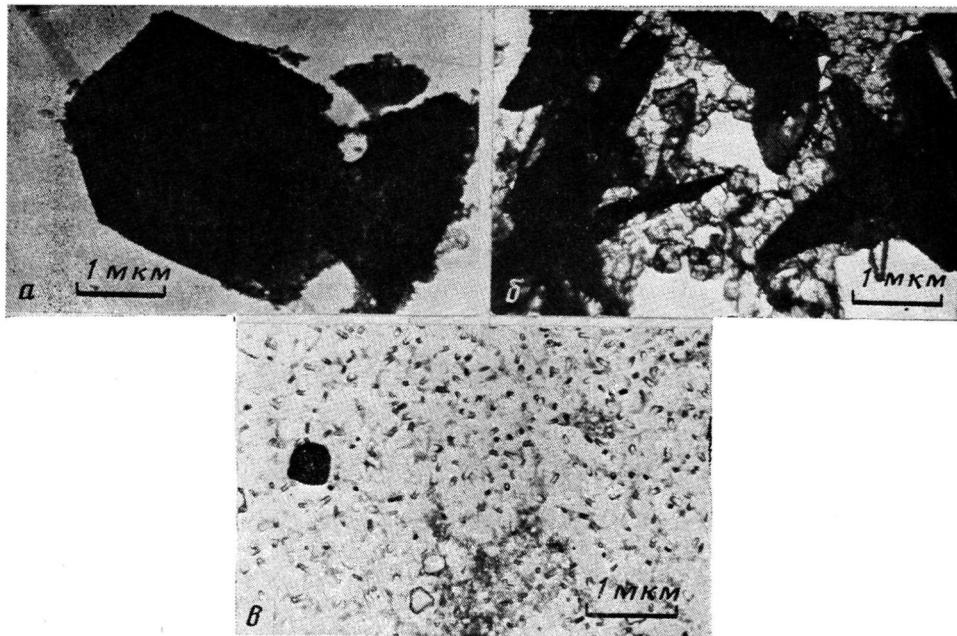


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии коксов, полученных при пиролизе (450°) чистого СКТН (а), образцов, наполненных СА (б) или смесью СА : ТК = 1 : 1 (в)

структуры. Расчетные значения параметров микропористой структуры кокса пиролизованного СКТН представлены в табл. 3. Видно, что максимальная микропористость (10,8 отн. ед.) и более однородная пористая структура ($\Delta R = 153 \text{ \AA}$) обнаружена для коксов, полученных при наполнении СКТН вспенивающимся наполнителем СА и ТК.

Таким образом, при сопоставлении данных рентгеноструктурного анализа коксов СА, смеси СА и ТК, а также при добавлении их в полимеры было обнаружено, что кокс, полученный при пиролизе СА и ТК имеет более упорядоченную структуру и отличается от структуры кокса исходных полимеров или в присутствии одного ингредиента — СА. Упорядоченность структуры, как указывалось выше, объясняется уменьшением полуширины рефлекса на дифрактограмме и появлением второго порядка. При взаимодействии СА или его продуктами деструкции с дикарбоновыми кислотами возможно начало графитизации, которое сказывается на повышении огнестойкости и механической прочности пенослоя.

Сопоставляя данные рентгеноструктурного и электронно-микроскопического исследований коксов, полученных при пиролизе полимеров КО-945 и СКТН, наполненных термостойкой вспенивающейся смесью СА и ТК, отметим следующие особенности. В первом случае обнаружены два типа надмолекулярных образований, уплотнение «матричной» основы, увеличение размеров и плотности шестиугранных частиц. Для коксов, полученных при пиролизе СКТН, наблюдали переход в однородную матри-

Таблица 3

Параметры микропористой структуры коксов, полученных при пиролизе композиций на основе СКТН

Наполнитель	$I_{\text{РМУ}}$, отн. ед.	$R_{\text{ЭФ}}$, \AA	ΔR , \AA
—	6,30	145	178
СА	10,00	177	166
СА : ТК = 1 : 1	10,80	181	153

ци с ее уплотнением и разрушением шестигранных частиц. Кроме того, уменьшение разброса по размерам микропор в структуре кокса имеет место при использовании в качестве полимерной основы КО-945, что способствует повышению однородности в структуре.

Можно предположить, что уплотнение углеродных слоев в структуре кокса, а также повышение однородности микропористой структуры затрудняет процесс тепло-массопереноса жидких продуктов деструкции к поверхности, тем самым повышает огнестойкость материалов. Поэтому наилучшие огнезащитные характеристики получены при использовании смолы КО-945. Кроме того, смола в отличие от СКГН при пиролизе (при 700°) образует карбонизованный остаток в количестве 30%, что вносит дополнительный вклад в повышение огнестойкости полимерных композиций на ее основе.

Поскольку структурные изменения кокса и характер распределения пористости связываем не только с образованием упорядоченности в углеродных структурах, но и с формированием графитоподобных образований, возможно, изменяются теплофизические свойства пеноматериала, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Они обусловлены как химическими превращениями, так и фазовыми переходами, поскольку на термограммах полимеров, содержащих замедлители горения, возможные тепловые эффекты связаны с процессами, протекающими с замедлителями горения или с их участием. В связи с этим интересно отметить, что при сопоставлении суммарных тепловых эффектов реакций, протекающих при деструкции СА и смеси СА с ТК в интервале 50–450°, обнаружено, что теплопоглощение с введением дикарбоновых кислот возрастает в 3 раза, вероятно, вследствие реакции взаимодействия СА с ТК и выделением воды, что вносит определенный вклад в увеличение огнестойкости смеси СА с ТК [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brauman S. K. // J. Fire Retard. Chem. 1979. V. 6. № 4. P. 249.
2. Kishore K., Mohandas K. J. // J. Sci. and Industr. Res. 1983. V. 42. № 2. P. 76.
3. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Тюрин С. А., Ляхович А. М., Князева Л. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 42.
4. Быстров С. Г., Гомза Ю. П., Повстугар В. И., Шилов В. В., Кодолов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1305.
5. Шаповалова Л. Н., Жубанов Б. А., Чердабаев А. Ш. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. М., 1988. С. 80.
6. Perret R., Ruland W. // J. Appl. Crystallogr. 1972. V. 5. № 3. P. 183.
7. Ruland W. // J. Polymer Sci. C. 1969. № 28. P. 143.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
01.06.89

A. Sh. Cherdabaev, K. M. Gibov, L. N. Shapovalova, N. V. Bachilova

STUDY OF THE STRUCTURE OF SULFOCONTAINING FOAM COKE AND ITS EFFECT ON COMBUSTIBILITY OF FILLED POLYMERS

Summary

Structural features of carbonized residues of the flame-retardant foaming system have been studied by large- and small-angle X-ray analysis and electron microscopy methods. Essential changes in the structure of polymer compositions cokes are observed when using the thermostable foaming mixture of sulfanylamide and terephthalic acid promoting an increase of the packing density for carbon layers in coke, increase and improvement of homogeneity of the microporous structure and as a result increasing the flame-retardant properties of the foam material.