

УДК 541.64.678.7 : 678.4.94 : 536.46

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ, АРМИРОВАННЫЕ
ХИМИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ**

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

Рассмотрено современное состояние исследований в области термодеструкции и горения волокноармированных полимерных композиционных материалов. Особое внимание удалено вопросам взаимосвязи химического состава армирующих волокон и полимерных связующих, их теплофизических и термохимических свойств с процессами, протекающими при пиролизе и горении материалов.

Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1191 |
| II. Способы снижения горючести полимерных композиционных материалов | 1192 |
| III. Взаимосвязь химического состава армирующих волокон и полимерных связующих с термоустойчивостью и горючестью полимерных композиционных материалов | 1194 |
| IV. Снижение токсичности по HCN газов пиролиза полимерных композиционных материалов, армированных полиакрилонитрилсодержащими волокнами | 1196 |
| V. Механизм действия антипиренов в полимерных композиционных материалах | 1197 |

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) в значительной степени определяют ускорение научно-технического прогресса во многих отраслях народного хозяйства. Особый интерес представляют ПКМ пониженной горючести, используемые, например, в строительстве жилых и общественных зданий, на транспорте и т. д.

В мировой практике при получении ПКМ для армирования полимерных термопластичных или термореактивных связующих применяют стеклянные, асbestosовые, борные и углеродные волокна, волокна из ароматических полiamидов, нитевидные кристаллы оксидов, карбидов и нитридов металлов [1].

В последние годы внимание исследователей привлекает возможность применения для армирования синтетических смол химических волокон, выпускаемых в промышленных масштабах [2—22]. Это связано с тем, что химические волокна обладают целым рядом специфических особенностей, позволяющих значительно расширить диапазон свойств материалов конструкционного и строительного назначения: значительно снизить массу изделий и деталей, повысить их вибростойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, улучшить антифрикционные свойства и др.

Проблема улучшения ПКМ, обладающих комплексом специфических физико-механических свойств, пониженной горючестью, легких, прочных и относительно дешевых, может быть решена применением для армирования смол широко выпускаемых промышленностью модифицированных химических волокон, таких как полиакрилонитрильное (ПАН,

$$-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}\left(\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{array}\right)_n\right)-$$
; полиэфирное (ПЭ, $\left(-\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}\right)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\right)_n$); вискозное (ВВ, $-\left(-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-\right)_n-$); поливинил-

хлоридное (ПВХ, $-\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CCl}}{\text{CH}}-\right)_n-$); сополимерное на основе сополимеров акрилонитрила и винилхлорида (АН/ВХ, $-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\right)_n-$) волокна.

Для этой цели могут быть использованы и некондиционные волокна [22], имеющиеся как в промышленности химических волокон, так и в перерабатывающих отраслях — текстильной, легкой и др. [23].

II. СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большинство волокнонаполненных ПКМ относится к горючим материалам, что сдерживает рост их производства, сужает области и эффективность применения.

Снижение горючести ПКМ осуществляют в основном двумя путями. Горючесть можно снизить применением смол, содержащих в своем составе фосфор-, галоген-, азотсодержащие и др. соединения, замедляющие или полностью подавляющие горение и обычно называемые антипиренами. Антипиены вводят в связующее на стадии синтеза олигомеров или непосредственно при формировании материала [24—34]. Второй путь — применение устойчивых к горению армирующих систем: неорганических волокнистых наполнителей (стеклянных, борных, асбестовых); углеродных волокнистых наполнителей; негорючих, термостойких волокон из ароматических полиамидов, полииамидов и полиимидоамидов; огнезащищенных различными антипиренами химических волокон.

Однако применение негорючих армирующих систем, не содержащих антипиены, не решает проблему, так как при горении материала выгорает почти нацело вся полимерная матрица [35, 36]. Например, эпоксидные ПКМ, содержащие 60 мас.-% стеклянного волокна, при испытании методом «огневой трубы» по ГОСТ 17088-71 теряют до 40% своей массы [35].

Армирование горючих полимерных связующих химическими волокнами, содержащими в своем составе антипирен, позволяет повысить устойчивость к горению не только самого волокна, но и полимерной матрицы [35—38].

Вопросы теории и технология получения модифицированных антипиренами, так называемых огнезащищенных, волокон освещены в многочисленных публикациях и изобретениях [39—83]. Можно выделить следующие методы придания химическим волокнам устойчивости к горению: поверхностная обработка волокон антипиренами, введение антипиренов в полимер перед формированием волокон, химическая модификация. Для этого используют различные фосфор-, хлор-, бром-, азотсодержащие соединения или их синергические смеси.

Применение синтетических смол для снижения горючести ПКМ, армированных горючими химическими волокнами (ПАН, ВВ, ПЭ) малоэффективно, так как требует введения в материал больших количеств антипиrena, что увеличивает его стоимость и одновременно ухудшает физико-механические свойства. В такие композиции целесообразнее вводить антипирен не в составе полимерного связующего, а с армирующим волокном [35—38, 84—91]. Например, ПКМ на основе анилинофенолоформальдегидной смолы СФ-342А и ПАН волокон, огнезащищенных пропиткой их дубромпропилфосфатом (ДБПФ), по сравнению с материалами, содержащими такое же количество ДБПФ в связующем характеризуются вдвое меньшей потерей массы (рис. 1, кривые 1 и 3), меньшей скоростью распространения пламени, на 20° более высокой

температуру зажигания и возрастанием с 28 до 34% кислородного индекса (КИ), характеризуемого минимальным содержанием кислорода в кислородно-азотной смеси, обеспечивающим свечеподобное горение материалов и выражаемого в объемных процентах или объемных долях.

Аналогичные результаты получены для фенольных композиций, содержащих различные по эффективности антипириены. Более эффективная по сравнению с Cl смесь ингибиторов горения Br+P сильнее снижает потери массы при поджигании материалов на воздухе, если вводить эти антипириены в композицию вместе с армирующим волокном (Br+P вводили с ПАН волокном, модифицированным ДБПФ, а Cl — с армирующей системой, состоящей из механической смеси ПАН и сополимерного АН/ВХ волокон (рис. 1, кривые 2, 3)).

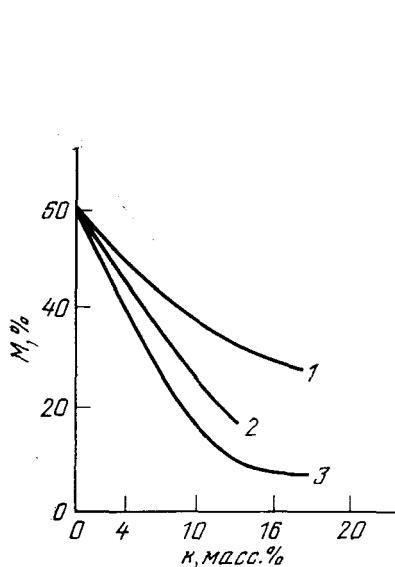


Рис. 1

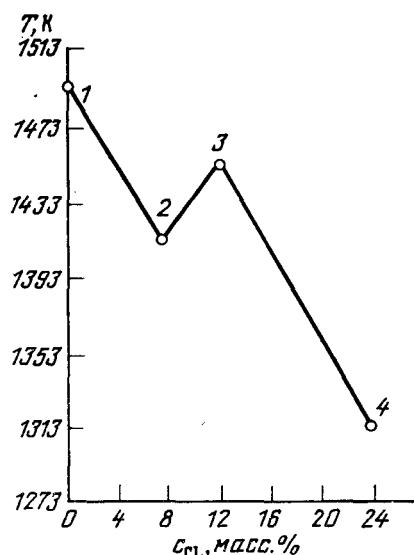


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость потерь массы ПКМ (m) от количества ингибиторов (κ) [37]: 1 — композиция ПАН волокно + СФ-342А, модифицированная ДБПФ, Br+P находятся в связующем; 2 — АН/ВХ волокно + СФ-342А, Cl входит в состав волокна; 3 — ПАН волокно, модифицированное ДБПФ + СФ-342А, Br+P находятся на волокне

Рис. 2. Зависимость температуры пламени ($T_{пл}$) эпоксидных ПКМ от концентрации хлора (c_{Cl}) в армирующих волокнах [38]: 1 — неармированная эпоксидная смола ЭД-20; 2 — ПАН+ПВХ; 3 — АН/ВХ; 4 — ПВХ

Однако Cl, входящий в состав армирующего волокна, в большей степени снижает горючесть ПКМ, чем Br+P, внесенные в составе ДБПФ в фенольную смолу (рис. 1, кривые 1, 2).

Больший эффект ингибирования горения ПКМ при введении антипириена с волокном объясняется тем, что антипирен с волокна проникает в прослойку полимерной матрицы, тем самым защищая от горения как само волокно, так и полимерное связующее. Это подтверждено экспериментально на модельных образцах ПКМ, изготовленных заливкой эпоксидной смолой ЭД-20 огнезащищенного трикрезилфосфатом (ТКФ) лавсана [37]. При изучении образцов методом электронной сканирующей микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным анализом обнаружено наличие фосфора в граничном слое прилегающей к волокну полимерной матрицы на расстоянии, превышающем максимальную толщину (5 мкм) прослойки связующего в ПКМ, сформованных методом прямого прессования. Количество регистрируемых за 30 с импульсов, характеризующих содержание фосфора в образце, в самом армирующем волокне равнялось 34, а по мере удаления от поверхности волокна в прослойку полимерной матрицы на расстояние 1; 7; 10; 17; 40 мкм составляло соответственно 32; 28; 23; 16; 0.

Таблица 1

Потери массы при горении ПКМ, содержащих бром и фосфор, введенные со связующим [86]

| Содержание Br+P в связующем, масс. % | Потери массы (%) в композициях разного состава | | |
|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | 60% ПАН волокна + +40% смолы СФ-342А | 50% ПАН волокна + +50% смолы СФ-342А | 30% ПАН волокна + +70% смолы СФ-342А |
| 0 | 60 | 59 | 52 |
| 2 | 58 | 57 | 46 |
| 5 | 58 | 50 | 36 |
| 10 | 49 | 38 | 27 |
| 15 | 45 | 31 | — |

Антипирен, введенный со связующим, хуже проникает в структуру армирующего волокна и ингибит горение полимерной матрицы [86]. Об этом свидетельствует возрастание потерь массы при горении ПКМ, которое наблюдается, когда содержание ПАН волокна увеличивается от 30 до 60% при неизменном содержании антипирена, введенного в композицию со связующим (табл. 1).

III. ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН И ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ С ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬЮ И ГОРЮЧЕСТЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В ряде работ [92—94] отмечена зависимость термостойкости и горючести ненаполненных полимеров от их химического строения. Показано: а) существует корреляция между выходами коксового остатка (КО), образующегося при пиролизе, и КИ полимеров, не содержащих ингибиторов пламенных реакций, [92]

$$КИ \cdot 100 = 17,5 + 0,4 \text{ КО}$$

б) склонность к образованию кокса является аддитивной характеристической полимера и ее можно оценить по вкладам составляющих полимерное звено функциональных групп [92]

$$КО = \frac{\sum (СОК)_i \cdot 12}{M} \cdot 100 \%$$

где СОК — склонность группы *i* к образованию кокса, выраженная в углеродных эквивалентах на звено полимера, *M* — молекулярная масса звена;

в) имеется связь между КИ и теплотой сгорания в расчете на грамм вещества [92]

$$КИ = 1,9 / \Delta h_{сгор}$$

однако для ряда материалов, в том числе целлюлозы, полиакрилонитрила и др., это соотношение не соблюдается [92];

г) существует связь между КИ и элементным составом полимера.

Определяющее влияние на характеристики термодеструкции и горения композиционных материалов, армированных химическими волокнами, являющимися многокомпонентными системами, оказывают теплофизические и термохимические свойства волокон. Например, температура деструкции ПКМ, армированных ПВХ и ПАН волокнами, механической смесью из ПАН (60 масс. %) и ПВХ (40 масс. %) волокон и сополимерным АН/ВХ волокном, на 20—50° выше температуры деструкции ненаполненной эпоксидной смолы. Температура деструкции прямо связана с термоустойчивостью армирующих волокон, располагающихся по этому показателю в следующем порядке: ПАН > смесь ПАН+ПВХ > сополимерное АН/ВХ > ПВХ [38].

Одной из основных характеристик горения является скорость горения. Она может быть выражена в виде массовой скорости, характеризу-

Таблица 2

Массовые скорости пиролиза ПКМ и выход кокса при различных температурах [38]*

| Армирующее волокно | Температура, К | | | | |
|---------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 673 | 773 | 873 | 973 | 1073 |
| Эпоксидные ПКМ | | | | | |
| ПАН | 0,64; 60,0 | 0,98; 31,0 | 1,54; 30,0 | 1,96; 26,5 | 2,44; 25,0 |
| ПВХ | 0,5; 56,0 | 0,94; 21,5 | 1,26; 16,0 | 1,8; 15,0 | 2,22; 14,0 |
| Сополимерное АН/ВХ | 0,65; 47,0 | 1,15; 27,0 | 1,75; 23,5 | 2,4; 21,5 | 3,0; 20,0 |
| Смесь ПАН+ПВХ | 0,4; 56,0 | 0,9; 35,0 | 1,4; 30,0 | 1,9; 28,0 | 2,35; 25,0 |
| ЭД-20 без волокна | 0,4; 53,0 | 2,5; 25,0 | 2,8; 9,0 | 3,35; 9,0 | 3,9; 9,0 |
| Фенольные ПКМ | | | | | |
| ПАН | 0,45; 79,0 | 0,78; 64,5 | 1,1; 61,5 | 1,4; 58,0 | 1,6; 55,0 |
| ПВХ | 0,35; 68,5 | 0,65; 64,5 | 0,98; 60,0 | 1,3; 55,0 | 1,5; 50,0 |
| Сополимерное АН/ВХ | 0,35; 73,0 | 0,8; 51,5 | 1,3; 49,5 | 1,8; 48,0 | 2,3; 46,0 |
| Смесь ПАН+ПВХ | 0,4; 71,0 | 0,7; 58,0 | 1,0; 54,0 | 1,3; 52,0 | 1,6; 50,0 |
| СФ-342А без волокна | 0,08; 85,0 | 0,2; 80,0 | 0,4; 76,0 | 0,8; 60,0 | 1,0; 87,0 |

* Первая цифра — массовая скорость пиролиза (s^{-1}); вторая цифра — выход кокса (масс.%)

ющей выгорание материала. Скорость пиролиза материалов в различных условиях, включая температурные режимы, имеющие место при горении, определяли по величине массовой скорости деструкции, приведенной к текущей массе образца, при которой найдено данное значение массовой скорости, т. е. по величине \dot{m}/m , а $\dot{m} = dm/d\tau$, где m — текущая масса образца в г; τ — время испытания в с [38].

Введение волокон в эпоксидные композиции в 1,5—2 раза снижает скорость их пиролиза и в 2—3 раза увеличивает выход кокса. Присутствие волокон в фенольных ПКМ, наоборот, увеличивает скорость пиролиза в 1,5—3 раза и снижает выход кокса на 30—50 %. Однако скорость пиролиза материала определяется в большей степени химическим составом волокон. Это следует из того, что скорость пиролиза ненаполненной эпоксидной смолы в 4 раза выше, чем фенольной, а скорости пиролиза ПКМ на основе этих связующих различаются лишь на 20—50 %. При этом прослеживается один и тот же характер изменения скоростей пиролиза и выхода кокса как для эпоксидных, так и для фенольных ПКМ при армировании их одинаковыми химическими волокнами (табл. 2) [38, 87].

Химический состав волокон в ПКМ оказывает влияние и на температуру в зоне пламени, зависящую в значительной мере от состава газов пиролиза армирующих волокон [38]. Например, температура пламени при горении ПКМ на основе ПАН волокон на 30° выше, чем при горении ненаполненной эпоксидной смолы. Наблюдаемая зависимость температуры пламени от количества хлора в составе армирующих волокон носит сложный характер (рис. 2): при горении материалов, армированных сополимерным АН/ВХ волокном, содержащим 13 % хлора, она выше, чем при горении ПКМ на основе механической смеси ПАН+ПВХ волокон (60 и 40 масс. % соответственно), содержащей 9 % хло-

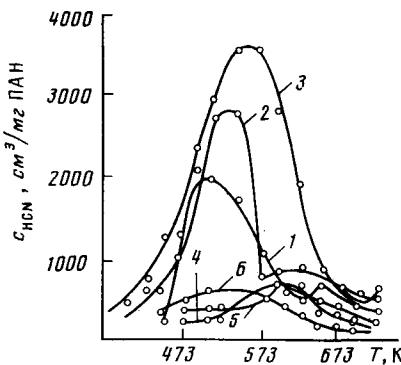


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода HCN (сисн) от температуры пиролиза различных волокон и композиционных материалов на их основе [89]: 1 — ПАН волокно; 2 — АН/ВХ волокно; 3 — ПКМ на основе АН/ВХ волокна; 4 — механическая смесь ПАН+ПВХ волокон; 5 — ПКМ на основе смеси ПАН+ПВХ волокон; 6 — ПАН волокно, модифицированное 2,3-дигидропропилфосфатом

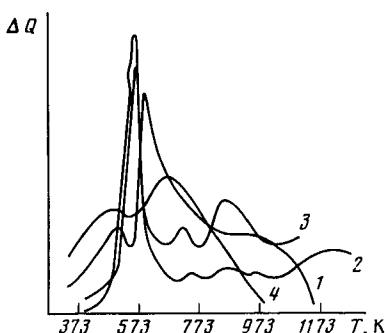


Рис. 4

Рис. 4. Кривые дифференциального-термического анализа волокон (Q — тепловые эффекты) [89]: 1 — ПВХ волокно; 2 — механической смеси ПАН+ПВХ; 3 — ПАН; 4 — сополимерное АН/ВХ

ра. Связано это с большим содержанием горючего HCN в газах пиролиза АН/ВХ волокна по сравнению с газами, выделяющимися при пиролизе механической смеси ПАН+ПВХ волокно (рис. 3) [89]. Эти данные свидетельствуют, что горючесть материала зависит не только от состава, но и от строения армирующих систем.

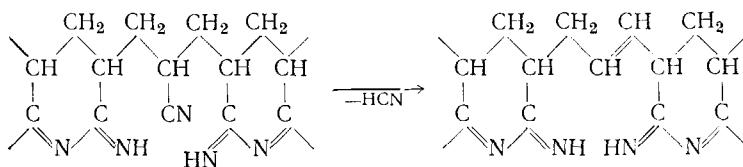
Время задержки воспламенения определяется величиной тепловых эффектов, сопровождающих деструкцию армирующих волокон [88]. Ненаполненная эпоксидная смола имеет время задержки воспламенения 1,3 с. Введение в композицию ПАН волокон снижает время задержки воспламенения до 1,0 с, так как для деструкции самого волокна характерен значительный тепловой эффект (рис. 4, кривая 3). Время задержки воспламенения ПКМ, армированных хлорсодержащими, смесью ПАН и ПВХ и ПВХ, волокнами, деструктирующими с меньшими, чем ПАН волокно, тепловыми эффектами (рис. 4, кривые 1 и 2) возрастает и составляет 1,8 и 2,2 с соответственно. Наибольшее время задержки воспламенения 2,6 с имеют ПКМ с сополимерным АН/ВХ волокном, деструкция которого на начальной стадии осуществляется эндотермически (рис. 4, кривая 4) [88].

IV. СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПО HCN ГАЗОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ВОЛОКНАМИ

Применяемые для армирования смол поликарбонитрилсодержащие волокна выделяют при пиролизе токсичные газы, в том числе и HCN [95—97].

Снижения токсичности ПКМ по HCN можно достичь несколькими способами. Так, уменьшить количество выделяющейся из ПАН волокон HCN можно, применяя привитые сополимеры ПАН с целлюлозой. При пиролизе такого волокна выход HCN значительно снижается, что связано с изменением механизма термораспада ПАН: выделяющаяся при пиролизе целлюлозы вода гидролизует нитрильные группы, в результате чего вместо HCN выделяется NH_3 [98]. Применяется для армирования сополимерное волокно из АН/ВХ дает даже больший выход HCN, чем волокно из гомополимера ПАН (рис. 3, кривые 1 и 2) [89]. Это явление объясняют тем, что при нагревании ПАН волокон происходят сложные химические процессы и структурные превращения: циклизация

ция, ароматизация, деполимеризация [97], а выделение HCN в интервале 473—823 К осуществляется в основном из незациклизованных участков цепи с образованием двойных связей по реакции [99]:



Введение хлорвинильных групп в макромолекулу полиакрилонитрила $-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CCl})-\right)_n$ — препятствует его циклизации, так как

возникают стерические затруднения, вызванные появлением несопряженных нитрильных групп. Это приводит к увеличению количества незациклизованных участков, а следовательно, и к возрастанию выхода HCN [89].

Вторым способом снижения выхода HCN является применение механической смеси из ПАН+ПВХ волокон [92]. Так, выход HCN из смеси, содержащей 60 масс.% ПАН и 40 масс.% ПВХ волокон, уменьшается примерно в 6 раз по сравнению с сополимерным АН/ВХ волокном при одинаковом содержании в них полиакрилонитрила (рис. 3, кривые 2 и 4). В этой армирующей системе ПВХ катализически ускоряет циклизацию ПАН, что приводит к меньшему выделению HCN [89]. Выход HCN из фенольных ПКМ, армированных смесью ПАН+ПВХ волокон, близок к наблюдаемому при пиролизе армирующей смеси волокон (рис. 3, кривые 4 и 5). В то же время выход HCN из ПКМ, армированных сополимерным АН/ВХ волокном, выше, чем из армирующего волокна (рис. 3, кривые 2 и 3). Это объясняют различным химизмом деструкции указанных армирующих систем, приводящим к различию процессов деструкции ПКМ на их основе.

По данным ДТА (рис. 4) при термодеструкции как ПАН, так и смеси ПАН+ПВХ волокон в области одних и тех же температур наблюдается экзопик, характерный для процесса циклизации ПАН [89]. У сополимерного АН/ВХ волокна в области этих же температур наблюдается эндопик, характерный для процессов дегидрохлорирования, а экзопик, соответствующий циклизации, смешен в область более высоких температур. А так как деструкция фенольной смолы происходит при более высоких по сравнению с АН/ВХ волокном температурах, то выделившийся в процессе дегидрохлорирования HCl накапливаясь в объеме материала приводит к деполимеризации ПАН и повышает выход HCN по сравнению с наблюдаемым только из АН/ВХ волокна [89].

Эффективным способом снижения количества выделяющегося HCN является также модификация ПАН волокон дигромпропилфосфатом $(\text{CH}_2-\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ (рис. 3, кривая 6).

V. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АНТИПИРЕНОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Установлено [93], что различные соединения, содержащие однотипные ингибиторы горения, по разному влияют на горючесть полимеров. Ингибирующее действие на ряд конкретных ПКМ оказывают бром-, хлор- и фосфорсодержащие антипирены или их синергические смеси [37, 38, 84—89].

Система бром+фосфор, введенная в состав огнезащищенного дигромпропилфосфатом ПАН волокна, воздействует на фенольные ПКМ [86—88] и изменяет течение реакций как в конденсированной, так и в газовой фазах. При этом изменяется состав газов пиролиза — увеличивается содержание воды $c_{\text{H}_2\text{O}}$ и уменьшается содержание HCN (c_{HCN}) (табл. 3); снижается количество выделившегося тепла, что замедляет

Таблица 3

Выход воды и HCN при пиролизе волокон [86—88]

| Волокно | $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$, см ³ /мг ПАН при температурах, К | | | | ϵ_{HCN} см ³ /мг ПАН при температурах, К | | | |
|--------------------------|---|-----|-----|-----|---|------|-----|-----|
| | 423 | 523 | 623 | 723 | 523 | 623 | 723 | 823 |
| ПАН | 155 | 210 | 150 | 80 | 1050 | 2600 | 480 | 180 |
| ПАН+11 масс. % (Br+P) | 75 | 520 | 710 | 320 | 310 | 750 | 220 | 55 |

Таблица 4

Характеристики термодеструкции и горения ПКМ (соотношение волокно:смола 1:1) [86—88]

| Композиция | Коксовый остаток, %, при температурах, К | | | | | T_3 , К | $T_{\text{пл.}}$, К | КИ, % |
|------------------------------------|--|------|------|------|------|-----------|----------------------|-------|
| | 673 | 773 | 873 | 973 | 1073 | | | |
| ПАН+СФ-342А | 79,0 | 64,5 | 61,5 | 58,0 | 55,0 | 1383 | 1537 | 27 |
| [ПАН+11 масс. % (Br+P)]+СФ-342А | 71,0 | 60,0 | 56,5 | 55,0 | 54,0 | 1437 | 1483 | 34 |

Таблица 5

Влияние Sb_2O_3 на характеристики горения эпоксидных ПКМ, армированных ПВХ волокном [93,94] (соотношение волокно:смола 1:1)

| Ингибитор горения и его содержание, масс. % | КИ, % | Потеря массы, % | T_3 , К | Выход кокса, %, при температурах, К | | |
|--|-------|-----------------|-----------|-------------------------------------|------|------|
| | | | | 773 | 873 | 973 |
| Cl (23,9) | 29,0 | 67,0 | 1392 | 21,5 | 16,0 | 15,0 |
| Cl (23,9)+ + Sb_2O_3 (10) | 38,0 | 10,5 | 1440 | 29,0 | 25,0 | 23,0 |

реакцию в газовой фазе; уменьшается температура пламени ($T_{\text{пл.}}$); повышается температура зажигания (T_3); незначительно снижается выход кокса (табл. 4).

Введение триоксида сурьмы (Sb_2O_3) в композиции ПВХ волокно+эпоксидная смола+полиэтиленполиамин приводит к замедлению процесса дымообразования, повышению выхода кокса, снижению потерь массы при горении, повышению КИ и температуре зажигания (табл. 5) [90, 91].

В композициях с фенольной смолой, армированной сополимерным АН/ВХ волокном, действие Sb_2O_3 проявляется в увеличении (почти вдвое) количества коксового остатка, снижении дымообразования, уменьшении потерь массы при горении [86, 88].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 3. С. 243.
2. Артеменко С. Е., Лютов В. А., Никулина Л. П. и др.//Пласт. массы. 1985. № 3. С. 8.
3. Кононенко С. Г., Артеменко С. Е., Устинова Т. П., Ким Т. А.//Там же. 1985. № 6. С. 37.
4. Артеменко С. Е., Никулина Л. П., Овчинникова Г. П., Луговец Н. В.//Там же. 1980. № 10. С. 34.
5. Глухова Л. Г., Артеменко С. Е.//Там же. 1984. № 12. С. 51.
6. Студенцов В. Н.//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56 № 9 С. 2077.
7. Артеменко С. Е., Овчинникова Г. П., Никулина Л. П., Геллер А. В. А. с. 891721 СССР//Б. И. 1981. № 4. С. 116.

8. Артеменко С. Е., Овчинникова Г. П., Никулина Л. П. А. с. 973574 СССР//Б. И. 1982. № 42. С. 90.
9. Глухова Л. Г., Артеменко С. Е., Береза М. П.//Пласт. массы. 1981. № 3. С. 12.
10. Соломко В. П., Артеменко С. Е., Луцицкая Н. Б.//Химическая технология. 1981. № 2. С. 36.
11. Андреева В. В., Гамза Ю. П., Шилов В. В. и др.//Композиц. полим. мат. 1980. № 5. С. 40.
12. Кобец Л. П.//Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. М.: Химия, 1980. С. 107.
13. Гуняев Г. М.//Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. С. 23.
14. Артеменко С. Е., Кононенко С. Г., Киррет О. Г., Когерман А. Р.//Изв. АН ЭССР. 1982. Т. 31. № 4. С. 263.
15. Ливерант В. Л., Кубарев Л. В.//Текстил. промыш. 1980. № 7. С. 53.
16. Манин В. Н., Кондратьев А. П., Фатеев И. И.//Композиционные полимерные материалы в народном хозяйстве. Ташкент: Политехнич. ин-т, 1983. Т. 2. С. 38.
17. Сивалов С. Н., Лункина Г. В., Тришин В. К., Степанов В. В.//Там же. Т. 2. С. 43.
18. Фабуляк Ф. Г.//Там же. Т. 2. С. 43.
19. Авакян Р. А., Данилова И. Н., Лебедева О. В., Соколова Т. В.//Там же. Т. 2. С. 68.
20. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П. и др.//Там же. Т. 2. С. 84.
21. Крючкова М. С., Тарасенко Ю. Г., Подолян С. А.//Там же. Т. 1. С. 23.
22. Артеменко С. Е., Глухова Л. Г., Лютов В. А., Лобадин В. Я.//Хим. волокна. 1986. № 3. С. 51.
23. Сысоев П. В., Богданович П. М., Близнец М. М., Клишевич Н. И.//Новые композиционные материалы на основе промышленных отходов химических волокон. Минск: Наука и техника, 1984. С. 6.
24. Артеменко В. Н., Юрченко Н. А., Назарова Э. Ф. и др.//Пласт. массы. 1983. № 9. С. 44.
25. Резник Г. М., Воскресенский В. А., Соколова Г. А. и др.//Там же. 1979. № 7. С. 51.
26. Мустафьев А. М., Гусейнов М. М., Бабаев А. И.//Там же. 1984. № 2. С. 15.
27. Попов Ю. В., Кузнецова В. М., Ткачук Б. М.//Там же. 1985. № 1. С. 60.
28. Гасанов Г. М., Гусейнов М. М.//Там же. 1985. № 6. С. 14.
29. Петъко И. Т., Пилипенко Т. И., Петъко Л. К.//Там же. 1985. № 8. С. 19.
30. Артемьев В. Н., Назарова З. Ф.//Химия и технология элементоорганических полупроводников и полимеров. Волгоград: Изд-во Волгоградская правда, 1981. С. 35.
31. Амосова Э. В., Степанова И. С., Солоницына В. А. и др.//Там же. С. 40.
32. Тужиков О. И., Ляпичев В. Е.//Там же. С. 182.
33. Беев А. А., Михаев А. К.//Пласт. массы. 1986. № 2. С. 51.
34. Попова Т. В., Уфимцев И. Н., Гальченко А. Г. и др.//Композиционные полимерные материалы в народном хозяйстве. Ташкент: Политехнич. ин-т, 1983. Т. 2. С. 105.
35. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Тюганова М. А., Роговин З. А.//Пласт. массы. 1978. № 5. С. 23.
36. Халтуринский Н. А., Артеменко С. Е., Вилкова С. А., Тюганова М. А.//Там же. 1978. № 11. С. 33.
37. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Андреева В. В. и др.//Высокомолекул. соединения. 1986. Т. 28Б. № 3. С. 185.
38. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.//Высокомолекул. соединения. 1985. Т. 27А. № 10. С. 2035.
39. Сагатова М. Ш., Геллер Б. Э., Шпильмани Д., Закиров И. З.//Хим. волокна. 1984. № 2. С. 44.
40. Laszkiewicz B., Struszczuk H., Dutkiewicz J.//Polym. tworz. wielkoczasteczk. 1982. V. 27. № 1. Р. 8.
41. Баранова Т. А., Крапоткин В. П., Айзенштейн Э. М.//Хим. волокна. 1982. № 4. С. 5.
42. Роговин З. А., Тюганова М. А., Зубкова Н. С. и др.//А. с. 896119 СССР//Б. И. 1982. № 1. С. 136.
43. Learu R. H.//Text. Asia. 1980. V. 11. № 11. Р. 47.
44. Эфрос А. В., Бутылкин Н. Г., Коюченкова Л. В., Тюганова М. А.//Хим. волокна. 1984. № 1. С. 26.
45. Einsele P., Weber N., Herlinger H.//Textilgeredlung. 1979. B. 14. № 5. S. 192.
46. Finok H. W., Tscheulin G.//Kunststoffe. 1981. B. 71. № 5. S. 320.
47. Волохина А. В.//Хим. волокна. 1983. № 4. С. 6.
48. Иванова А. Я., Зубкова Н. С., Тюганова М. А., Гальбрайх Л. С.//Там же. 1984. № 3. С. 37.
49. Эфрос А. В., Тюганова М. А., Гальбрайх Л. С.//Там же. 1983. № 6. С. 31.
50. Knopfel H. P., Mitterhofer F.//Chemiefasern — Textiling. 1980. B. 3082. № 20. S. 1238.
51. Laszkiewicz B., Struszczuk H., Koch S.//Nehorlay. Polym. Mater. T. 2. Bratislava. 1980. P. 22.
52. Laszkiewicz B., Kotek R., Lewanowski Z., Kubicka H.//Ibid. T. 1. P. 59.
53. Vera G.//Rev. ind. text. 1981. № 184. P. 63.
54. Пат. 362866 Австралия//РЖХим. 1982. 5Т670.
55. Menachem L., Derfler D.//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 9. P. 3199.

56. Баранова Т. Л., Галиуллина Ф. К., Крапоткин В. П., Айзенштейн Э. М.//Хим. волокна. 1982. № 5. С. 26.
57. Ward D. Text Mon. 1983. Sept. P. 11.
58. Баранова Т. Л., Смирнова И. А., Крапоткин В. П., Айзенштейн Э. М.//Хим. волокна. 1983. № 2. С. 20.
59. Роговин З. А., Гальбрайх Л. С.//Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия. 1979. С. 171.
60. Пат. 4164522 США//РЖХим. 1980. 7T831.
61. Пат. 4193805 США//РЖХим. 1981. 19T643.
62. Пат. 4346146 США//РЖХим. 1983. 13T738.
63. Пат. 4409350 США//РЖХим. 1984. 12T3042.
64. Заявка 3044127 ФРГ//РЖХим. 1983. 14T728.
65. Заявка 3131492 ФРГ//РЖХим. 1984. 7T3080.
66. Пат. 602845 Швейцария//РЖХим. 1979. 1T884.
67. Заявка 79-46999 Япония//РЖХим. 1980. 11T953.
68. Заявка 81-107012 Япония//РЖХим. 1982. 17T706.
69. Заявка 81-112520 Япония//РЖХим. 1983. 41T719.
70. Заявка 82-10613 Япония//РЖХим. 1983. 11T700.
71. Заявка 82-16912 Япония//РЖХим. 1983. 2T648.
72. Заявка 82-82516 Япония//РЖХим. 1983. 13T737.
73. Заявка 82-89613 Япония//РЖХим. 1983. 16T693.
74. Пат. 79-38650 Япония//РЖХим. 1981. 5T662.
75. Заявка 83-115122 Япония//РЖХим. 1984. 11T3062.
76. Пат. 79-38654 Япония//РЖХим. 1981. 2T700.
77. Пат. 79-38655 Япония//РЖХим. 1981. 5T665.
78. Пат. 79-38656 Япония//РЖХим. 1981. 5T663.
79. Пат. 80-50505 Япония//РЖХим. 1981. 24T870.
80. Пат. 80-50507 Япония//РЖХим. 1981. 23T621.
81. Пат. 80-50985 Япония//РЖХим. 1981. 24T871.
82. Пат. 81-25523 Япония//РЖХим. 1982. 13T657.
83. Пат. 82-30146 Япония//РЖХим. 1984. 8T3067.
84. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А.//Высокомолекул. соединения. 1983. Т. 27Б. № 4. С. 274.
85. Вилкова С. А., Костин К. Б., Гусев А. П., Когерман А. Р.//Там же. 1985. Т. 27А. № 1. С. 105.
86. Вилкова С. А., Панова Л. Г., Вилков В. А. и др.//Журн. прикл. химии. 1983. № 5. С. 1107.
87. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин А.л. А.л.//Замедлители горения и создание трудногорючих полимерных материалов. Ижевск: Механич. ин-т, 1984. С. 113.
88. Панова Л. Г., Филиппов А. А., Артеменко С. Е. и др.//Пласт. массы. 1985. № 9. С. 49.
89. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Вилкова С. А. и др.//Изв. АН ЭССР. 1984. № 3. С. 171.
90. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Вилкова С. А., Лысенко Н. И.//Пластич. массы. 1983. № 11. С. 52.
91. Вилкова С. А., Панова Л. Г., Вилков В. А., Артеменко С. Е.//Огнезащитные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Таллин. 1981. С. 65.
92. Van Krevelen D. W.//Adv. Chem. Thermal Strabbe Polymers. Warszawa. 1977. Р. 119.
93. Логинова Н. Н., Мадорская Л. Я., Подлесская Н. Х.//Высокомолекул. соединения. 1983. Т. 25А. № 12. С. 2575.
94. Гвоздев Д. В., Быкова Л. В., Гурина И. П. и др.//Замедлители горения и создание трудносгораемых полимерных материалов. Ижевск: Механич. ин-т, 1984. С. 22.
95. Кановиц М. М., Руденко А. П.//Хим. волокна. 1983. № 3. С. 19.
96. Spaseska D., Petrovic Z., Bakalovska M.//Hem. Vlakna. 1982. Т. 22. № 3. С. 3.
97. Термо-, жаростойкие и пегорючие волокна//Под ред. Конкина А. А. М.: Химия. 1978. С. 263.
98. Когерман А. Р.//Изв. АН ЭССР. 1984. Т. 33. № 4. С. 235.
99. Асеева Р. М., Заиков Г. Е.//Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 106.

Саратовский ордена Трудового Красного
Знамени политехнический институт