

УДК 677.494.675

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Рева О.В., к.х.н., доцент, Криваль Д.В.

Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

e-mail: den.kryval@mail.ru

Проведено детальное изучение механизма процесса термоокислительной деструкции как исходных полиамидных волокон, так и огнезащитных аммонийно-металлофосфатными композициями в различных вариантах обработки.

Conducted a detailed study of the mechanism of the thermal oxidative degradation process as the original polyamide fibers and Agazadeh ammonium metallovedenie compositions in various treatment options.

(Поступила в редакцию 7 июля 2015 г.)

Введение. Полиамидные полимеры широко применяются в машиностроении и автомобильной промышленности как конструкционные, в том числе армированные и антикоррозионные материалы, в медицине для изготовления протезов, хирургических нитей, искусственных кровеносных сосудов и во многих других областях. Текстильные изделия, производимые из полиамидов очень разнообразны: от кордовых технических тканей и ленок до ковровых и чулочных изделий, искусственной кожи и меха.

Полиамидные волокна и ткани ноские и прочные, быстросохнущие, трудно сминаемые. Они хорошо окрашиваются, устойчивы к действию минеральных и органических масел, жиров, углеводов, альдегидов, кетонов, эфиров, концентрированных и слабых щелочей, слабых кислот [1]. Одним из серьезных недостатков этих материалов является их высокая горючесть с образованием большого количества токсичных соединений. В связи с этим создание огнестойких полиамидных тканей и материалов, а также вопрос о возможности химической прививки целевых добавок для придания устойчивого к водным обработкам огнезащитного эффекта в настоящий момент остается весьма актуальным.

Огнезащитные волокна получают путем введения в их состав соединений, выполняющих роль антипиренов (замедлителей горения) [2-8]. Как правило, эти соединения имеют в своем составе атомы фосфора, совместно фосфора и азота, галогенов (хлора или брома, редко фтора); их стоимость и эффективность возрастают в этой же последовательности. Введение антипиренов осуществляется несколькими способами. На стадии синтеза исходных полимеров в их состав вводится определенное количество фосфор-, фосфор-азот- или галогензамещенных мономеров, реже применяется метод прививки таких мономеров. Другой способ – введение в состав прядильного расплава или раствора при формовании соответствующих антипиренов, хотя это ухудшает физико-механические свойства полимеров. Этот путь наиболее рационален и широко применяется на практике, хотя требует использования веществ нерастворимых (при мокром методе формования волокон) и химически не изменяющихся в условиях высокотемпературного формования из расплава и термических обработок. Еще один способ – химическая модификация сформованных или готовых волокон. Этот способ технологически затруднителен, связан с образованием дополнительных технологических выбросов. Поэтому огнезащитная обработка обычно совмещается с процессами отделки готовых полотен, что технологически рационально.

В практике используются неорганические и органические антипирены, среди которых популярны фосфорсодержащие соединения. Применяются до сих пор и галогенсодержащие антипирены, хотя известно, что при горении полимеров, модифицированных галогенсодержащими антипиренами, увеличивается дымообразование и количество токсичных продуктов [9].

В литературе приводится ряд составов для придания полиамидным нитям и тканям огнезащитных свойств, однако до настоящего времени не разработан метод получения него-

рючего неплавкого волокна на основе алифатических полиамидов с высокими физико-механическими характеристиками [10].

В последнее время появились данные о достаточно успешном создании огнезащищенных композитов на основе полиамидов методом экструзионного компаундирования в расплаве. Однако исследователями отмечается, что внесение азотсодержащих антипиренов с рядом синергических добавок приводит к некоторому снижению кристалличности полиамидной матрицы и, вследствие этого, снижению ее механической прочности. Причем высшая категория стойкости к горению огнезащищенного полиамида достигается при достаточно высоком содержании (19–22 масс. %) синергической смеси в полученном композите [11,12].

Эффективные и хорошо совместимые с полимером антипирены, которые могут быть внесены в расплав полиамида на стадии формовки (органические соединения галогенов, сурьмы, висмута) в масштабных высокотемпературных пожарах сами превращаются в едкие и ядовитые соединения [13]. Кроме того, физико-механические свойства полиамидов чрезвычайно чувствительны к внесению посторонних примесей и далеко не всегда удается создать достаточно прочный и пластичный микрокомпозиционный материал. Многие свойства систем, где в полимерную матрицу вносится неорганический модификатор, очень плохо прогнозируемы и определяются экспериментально, несмотря на обилие накопленных данных и новейшие теории синтеза композиционных материалов с заданными свойствами [14]. Недостаток же поверхностных обработок огнезащитными модификаторами – их быстрая вымываемость в результате стирки, после которой материал теряет огнезащитные свойства.

Для обработки многих химически инертных полимеров пользуются приемом «химической микросборки» [15-17], суть которого заключается в ориентированной хемосорбции соединений, имеющих функциональные группы разного типа, с образованием привитых к подложке пространственных структур с ориентированными наружу группами, способными к взаимодействию с ионами и полярными группировками. Указанный метод – создание поверхностно-модифицированных материалов, схематически изображен на рисунке 1.

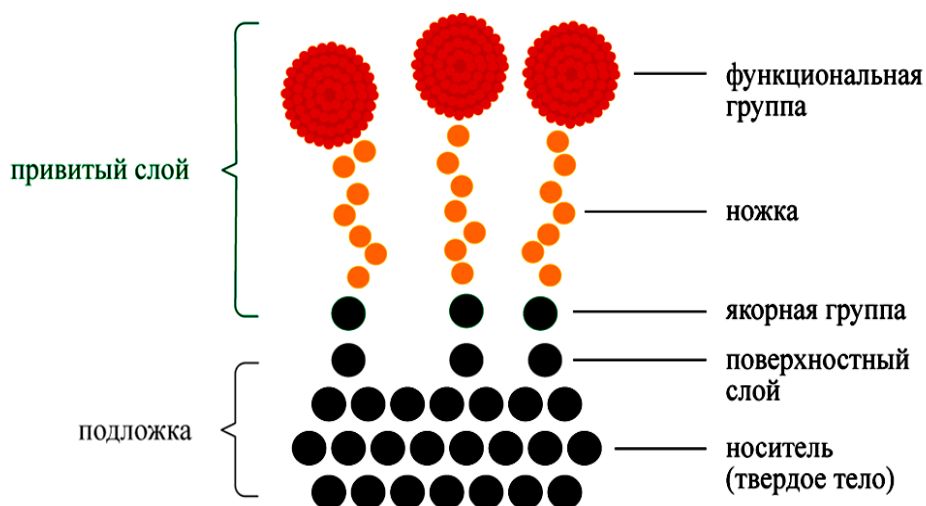


Рисунок 1 – Схема «химической микросборки»

Благодаря наличию структурных функциональных групп на поверхности носителя, происходит его химическое связывание с прививаемым веществом (модификатором), называемое реакцией иммобилизации [15].

Однако по результатам наших предыдущих исследований [18] количество закрепленного таким образом модификатора весьма невелико (до $8,427 \cdot 10^{-3}$ мг/мм²). Вопрос о том, как многостадийная обработка влияет на состав приповерхностной зоны полимера и на закономерности его термодеструкции совершенно не изучен, в отличие от массивных материалов с внесенной в расплав огнезащитной композицией [11,12].

Целью данной работы было получение огнезащищенных полиамидных волокон, устойчивых к стирке, а также детальное изучение механизма процесса термоокислительной деструкции как исходных полиамидных волокон, так и огнезащищенных аммонийно-металлофосфатными композициями в различных вариантах обработки.

Методика придания образцам огнестойкости. Первоначально образцы протравливались в одном из растворов травления, далее сенсибилизировались в различных растворах SnCl_2 , затем погружались в ванночку с суспензией антипирена CuAH-10\% , представляющего собой водную суспензию из плохо растворимых аммонийных металлофосфатов двухвалентных металлов. Для придания поверхности полиамидных волокон гидрофильности и способности адсорбировать на своей поверхности неорганические ионы было использовано семь растворов травления полимера: $\text{HCl} - 10\%$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 10\%$, $\text{CH}_3\text{COOH} - 10\%$, формалин – 30–10%, фенол – 20 г/л, $\text{H}_3\text{PO}_4 - 10\%$, $\text{NH}_3 - 25\%$ + $\text{KOH} - 2$ г/л. Для синтеза интермедиативных слоев, химически привязывающих неорганические антипирены к полиамидному волокну, в работе [18] использовались органозоли олова (II) в этаноле с различными добавками: диметилэтанолamina, амиачной воды, этилендиамина, триэтанолamina, диметиламина. Растворы готовились с внесением добавок только после полного растворения соли олова в этаноле. Добавки аминоксоединений использовались с целью стабилизации сольватной оболочки коллоидных частиц и, соответственно, увеличения диапазона стабильной работы активирующего раствора.

После многостадийной огнезащитной обработки и стирки образцов, которые вязались из чистого волокна в пучки размером 5-8 см в длину (рисунок 2), образцы подвергались огневым испытаниям по СТБ 11.03.02-2011 и те, что показали наивысшую огнестойкость, были отправлены на исследования при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследования проводили на приборе NETZSCH STA 449 C с одновременной регистрацией на спектре кривых подъема температуры, потери массы образца и поглощения/выделения теплоты на единицу массы.



Рисунок 2 – Образцы из полиамидного волокна

Экспериментальные результаты по дифференциальной сканирующей калориметрии и их обсуждение. При детальном изучении механизма процесса термоокислительной деструкции исходных полиамидных волокон методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 3) было установлено, что, расплавление полимера в процессе нагрева начинается при $219,7^\circ\text{C}$ без потери его массы, что для необработанного полотна требует весьма незначительных энергетических затрат $\sim 0,65$ мВт/мг. Потеря массы исследуемым образцом, т. е. процесс термоокисления и выделение газообразных продуктов термодеструкции, начинается при температуре $\sim 280^\circ\text{C}$, причем наблюдается несколько по-

следовательных выбросов продуктов термодеструкции явно различного состава при 375,3 и 399,9 °С, сопровождающихся ~ 78 %-ной потерей массы твердого образца.

При дальнейшем повышении температуры при 437 °С начинается активное пламенное горение газообразных продуктов разложения полиамида. Следует особенно отметить сложный механизм пламенного горения с несколькими пиками: вначале явно происходит сгорание более мелких «осколков» мономера капрона при 447,7 °С с относительно небольшим выделением тепла ~ 4,74 мВт/мг, и только при 530,5 °С происходит сгорание более крупных (возможно аминоксодержащих продуктов деструкции, например, аминокaproновой кислоты) с более значительным выделением тепла – до 8,46 мВт/мг. После сгорания полиамидного волокна остаточная коксовая масса составляет всего 2,12 % от исходной.

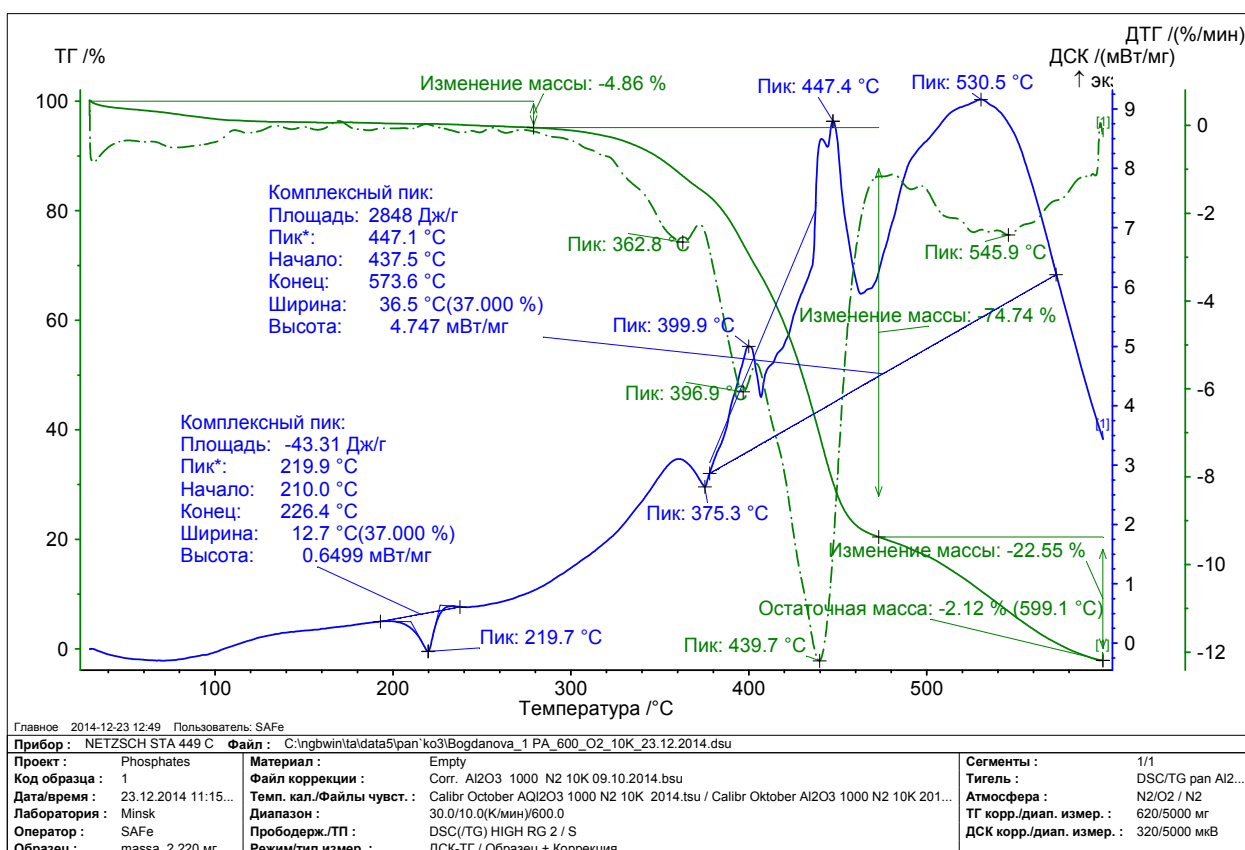


Рисунок 3 – Термогравиметрические кривые для необработанного полиамидного волокна в присутствии кислорода

В случае нанесения на протравленное полиамидное волокно огнезащитной композиции с использованием интермедиативного подслоя соединений олова из этанольных растворов вне зависимости от использованного раствора травления изменений в закономерностях плавления полимера не наблюдается, равно как и увеличения энергетических затрат на плавление твердой матрицы (рисунок 4). Плавление твердого полимера начинается практически при той же температуре (219-220 °С) и с такими же небольшими энергетическими затратами – 0,5-0,65 мВт/мг, что и для необработанного волокна. Термодеструкция твердого образца протекает явно более сложно, с несколькими отчетливо выраженными пиками, точное положение которых несколько различно для разных растворов травления.

Термодеструкция твердого образца после ступенчатой огнезащитной обработки становится более пролонгированной, для нее наблюдается несколько последовательных пиков и ступенчатое уменьшение массы: вначале на 3-4 % при ~360 °С, затем на 9-12 % в области температур от 418 до 430 °С. Вероятно, проведенная огнезащитная обработка приводит к затруднению отщепления дефектных участков макромолекул и концевых групп и к выделению из расплава более крупных «осколков», деструкция которых продолжается в газовой фазе. Завершение многоступенчатой термодеструкции смещается к более высоким темпе-

ратурам – 456,9-464,1 °С в зависимости от конкретных условий обработки. Потеря массы твердым полиамидом к этому моменту составляет 60-56 % против 78 % в необработанном материале.

Пламенное горение газообразных продуктов деструкции также начинается при большей температуре чем в случае необработанного волокна и характеризуется несколькими пиками. Пик сгорания более крупных осколков расширяется, максимум его смещается к более высоким температурам ~540 °С, количество выделенного при этом тепла на единицу массы не превышает 5,5 мВт/мг.

Закключение. Таким образом, результаты дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствуют, что в результате многостадийной огнезащитной обработки полиамидного волокна с нанесением интермедиативного подслоя из наноразмерных частиц соединений двухвалентного олова, служащих для хемопривязки аммонийно-металлофосфатных неорганических антипиренов, происходит существенное изменение механизма термодеструкции и сгорания полимера.

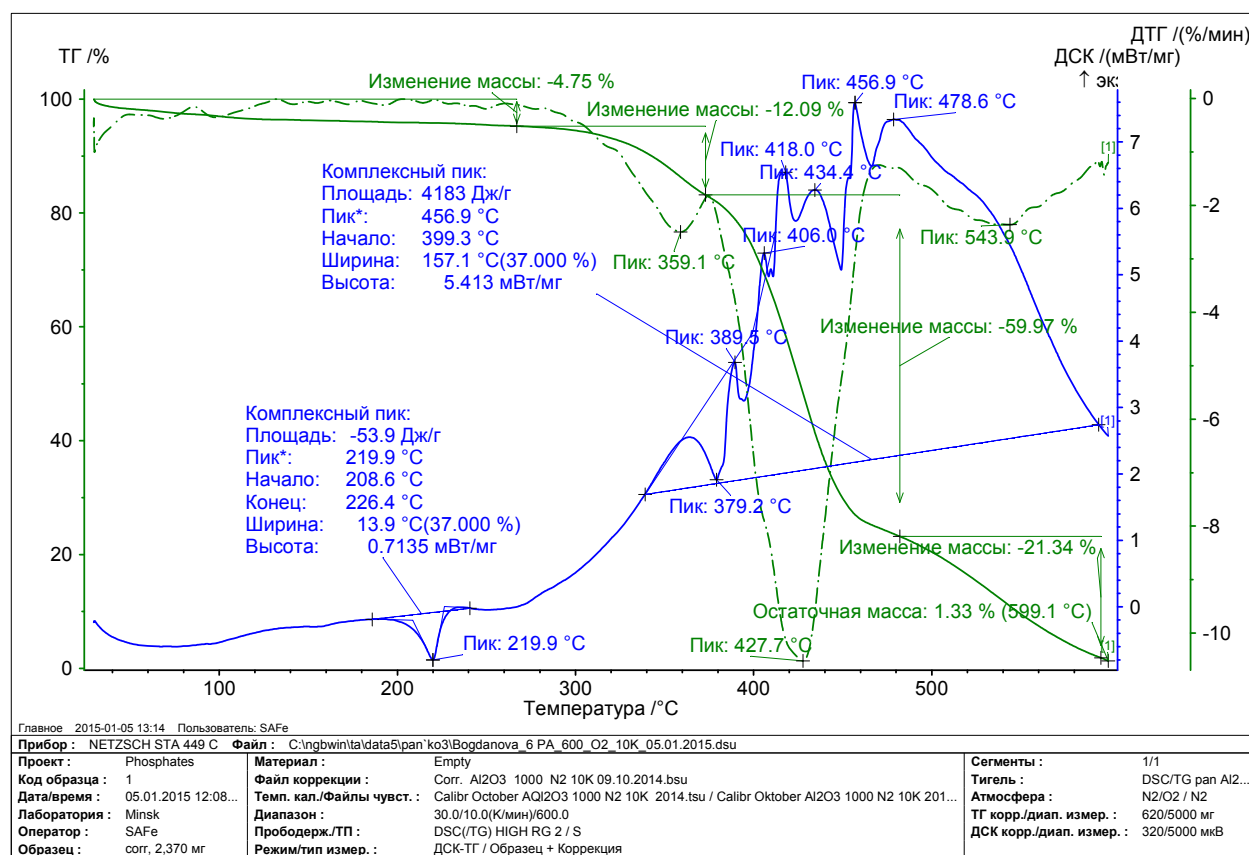


Рисунок 4 – Термогравиметрические кривые для полиамидного волокна, обработанного последовательно в растворе травления, органополи SnCl₂ и суспензии антипирена CuAH-10 в присутствии кислорода

Очень важным результатом огнезащитной обработки является усложнение, и соответственно, замедление процесса термодеструкции полиамида, смещение максимума пламенного горения газообразных продуктов деструкции в область более высоких температур, а также падение количества выделяемого тепла на единицу массы при горении полиамида, что в свою очередь замедляет теплоперенос в твердом образце и скорость его саморазогрева. Можно предположить, что при горении огнезащитного полиамида из тонкой пленки расплавленной приповерхностной зоны полимера по сравнению с обычным материалом не только поступает меньше тепла в твердую зону, что замедляет его расплавление, но и затруднен выход газообразных продуктов деструкции. Более крупные «осколки» молекул капрона сами должны быть деструктированы перед воспламенением, что обедняет зону пламенного горения «топливом».

Также в присутствии антипирена и продуктов его терморазложения происходит смещение максимума пламенного горения газообразных продуктов деструкции капрона в область более высоких температур, и падение количества выделяемого тепла на единицу массы полимера, что, в свою очередь, замедляет теплоперенос в твердом образце и скорость его саморазогрева. Эти результаты полностью коррелируют с результатами огневых испытаний полиамидных волокон и открывают новое направление получения перманентно огнестойких синтетических волокон и текстильных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. Т. 2, М., 1974. – С. 735.
2. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов / Г.Е. Кричевский // М.: ВЗИТЛП, 2000, т. 1, – 436 с.; 2001, т. 2, – 540 с.; 2001, т. 3, – 298 с.
3. Perepelkin, K.E., Mukhin, B.A., Smirnov, V.S. Faserforsch. und Textiltechn. / K.E. Perepelkin, B.A. Mukhin, V.S. Smirnov. – 1974. – Bd. 25, Heft 2. – S. 72-86.
4. Perepelkin, K.E., Mukhin, B.A. Lenzing. Ber. / K.E. Perepelkin, B.A. Mukhin. – 1976. – Folge 40. – S. 46-66.
5. Волокна с особыми свойствами / Л.А. Вольфа и др. – М.: Химия. – 1980. – 240 с.
6. Chemistry of the Textiles Industry. Ed. C.M. Carr. London: Blackie Academic & Professional, 1992, – 361 p.
7. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами / З.Ю. Козинда, И.И. Горбачева, Е.Е. Суворова. и др. – М.: Легпромбытиздат. – 1988. – 112 с.
8. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А.А. Конкин и др. – М.: Химия. – 1978. – 424 с.
9. Перепёлкин, К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепёлкин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). т. XLVI, № 1, 2002. – С. 31-48.
10. Справочник химика 21 // Рекламный портал [Электронный ресурс]. – 2014. – Режим доступа: <http://chem21.info/info/946413/> – Дата доступа: 16.12.2014.
11. Песецкий, С.С., Юрковский, Б.Н., Давыдов, А.А. Полиамидные нанокompозиты пониженной горючести / С.С. Песецкий, Б.Н. Юрковский, А.А. Давыдов // Труды конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – Мн.: Беларус. навука. – 2011. – С.184-193.
12. Давыдов, А.А. Огнестойкие безгалогенные композиты на основе полиамида-6 / А.А. Давыдов // Сборник тезисов докладов международной научно-технической конференции «Поликомтриб-2013», 24-27 июня. Гомель: ИММС НАНРБ. – 2013. – С.150.
13. Булгаков, В.К., Кодолов, В.И., Липанов, А.М. Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
14. Берлин, А.А., Вольфсон, С.А., Ошмян, В.Г., Ениколопан, Н.С. Принципы создания композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 923 с.
15. Лисичкин, Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин // М.: Физматлит. 2003. – 589 с.
16. Алесковский, В.Б. Химико-информационный синтез. / В.Б. Алесковский // С.Петербург: Изд. С.Петербургского ун-та. 1998. – 71 с.
17. Vorobyova, T.N. Adhesion Interaction Between Electrolessly Deposited Copper Film and Polyimide / T.N. Vorobyova // J. Adhesion Sci. Technol. – 1997. – Vol. 11, N. 2. – P. 167-182.
18. Рева, О.В., Криваль, Д.В. Химическая привязка неорганических огнезащитных композиций к полиамидным волокнам / О.В. Рева, Д.В. Криваль // Вестник Ком.-инж. инст-та МЧС Респ. Беларусь. Вып. 1(21): Минск. – 2015. – С. 68-74.