

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю. А.
Энгельский технологический институт

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания
к выполнению учебно-исследовательской лабораторной работы
по курсу М.1.3.4.1 «Теоретические и технологические принципы направленного
регулирования структуры и свойств композитов»
направления подготовки: 18.04.01 Химическая технология
профиль: «Химическая технология композиционных материалов и покрытий»
Квалификация выпускника: магистр

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее перспективным направлением по регулированию свойств полимерных композиционных материалов являются различные физические и химические методы модифицирования.

Применяя различные способы модификации, можно: повысить адгезию волокна к смоле и тем самым повысить эксплуатационные свойства ПКМ, повысить стабильность свойств, получить электропроводные и теплопроводные композиты, снизить горючесть и т.д.

Большинство волокнонаполненных ПКМ относится к горючим материалам, что сдерживает рост их производства, сужает области применения. Причиной возгорания материалов может быть открытое пламя, нагретая поверхность с температурой выше 300°C, искра электрического тока, т.е. так называемые «малокалорийные» источники поджигания. Схему горения упрощенно можно представить следующим образом: тепло, выделяемое источником огня, повышает температуру полимера выше температуры его разложения, что приводит к выделению летучих продуктов, которые смешиваются с воздухом и попадают к фронту пламени, в результате чего происходит возгорание. Тепло от воспламенения продолжает генерировать горячие газы и горение продолжается. Условно процесс горения можно разделить на следующие стадии [1]:

- нагревание материала;
- пиролиз;
- воспламенение;
- горение;
- распространение пламени.

В процессе разложения образуются горючие и негорючие газы, жидкие продукты, карбонизированный остаток (КО). Состав продуктов пиролиза в основном и обуславливает воспламеняемость материала [2].

Известны различные способы снижения горючести полимеров. Основным способом является применение соединений, замедляющих или полностью подавляющих горение, называемых антипиренами (замедлителями горения).

Снижение горючести волокнонаполненных ПКМ осуществляется в основном двумя путями. По первому пониженная горючесть достигается применением смол, содержащих в своем составе антипирены, вводимые в связующее или на стадии синтеза олигомеров или непосредственно при формировании материала. Второй путь снижения горючести ПКМ - применение устойчивых к горению армирующих систем: неорганических волокнистых наполнителей (стеклянных, борных, асбестовых), углеродных волокнистых наполнителей, негорючих волокон из ароматических полиамидов, полиимидов и полиамидоимидов, огнезащищенных различными антипиренами органических волокон. Применение негорючих армирующих систем не решает проблему, так как при горении материала выгорает почти нацело полимерное связующее. Армирование горючих полимерных

связующих волокнами, содержащими в своем составе антипирен, позволяет повысить устойчивость к горению не только самого волокна, но и полимерной матрицы за счет диффузии антипирена с волокна в прослойку полимерной матрицы при формовании материала. Введение антипирена со связующим менее эффективно для снижения горючести, так как проникновение антипирена из связующего в ориентированную структуру волокна затруднено и ингибируется в основном горение самого связующего.

Антипирен в волокно может быть введен как на стадии синтеза волокнообразующего полимера, так и при модификации готового волокна, например, методом пропитки волокна из растворов, содержащих антипирен.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Вариант 1

Цель работы: определение параметров модификации и количества антипирена на волокне в зависимости от температуры, продолжительности, модуля ванны и концентрации пропиточного раствора.

Термостойкость и горючесть ПКМ определяется содержанием антипирена на армирующем волокне. Основными факторами, определяющими количество антипирена, являются:

- продолжительность процесса;
- температура пропиточной ванны;
- концентрация модифицирующего раствора;
- модуль ванны;
- степень отжима.

Реактивы: триполифосфат натрия (ТПФNa) $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (ГОСТ 21024.5-80).

Приборы: аналитические весы ВЛР-200; 2 кл. (ГОСТ 24104-80); разновесы (ГОСТ 7328-74) 2 кл.

Методика эксперимента. Модификацию осуществляют методом пропитки готового волокна водным раствором триполифосфата натрия различной концентрации. Готовят водную пропиточную ванну, содержащую 5, 10, 15, 20, 25, 30% ТПФNa. Объем пропиточной ванны каждой концентрации составляет 100 мл.

Вязкозную техническую нить отматывают на мотовиле длиной 30 м, взвешивают на аналитических весах (точность взвешивания - 0,01 г) и помещают в стакан емкостью 250 мл. Модуль ванны при модификации 5, 10, 15, 20, температура ванны 20, 60, 80, 100°C, продолжительность 1, 5, 10, 20 мин. По истечении указанного времени нить вынимают, отжимают между слоями фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе (не подвешивая, чтобы предотвратить стекание раствора к концам). Высушенную до постоянного веса нить взвешивают с точностью до 0,01 г. и определяют длину.

Расчет. Количество ТПФNa на нити, %, определяют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 - масса нити до модификации, г;

m_2 - масса модифицированной нити, г.

Изменение длины нити, см, определяют по формуле:

$$\Delta l = l_1 - l_0.$$

Изменение длины нити в % вычисляют по формуле:

$$\Delta l = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100.$$

где l_0 - длина нити до модификации, м;

l_1 — длина модифицированной нити, м.

Результаты исследования заносят в табл. 1.

Таблица 1

Параметры процесса модификации	Показатели	Привес ТПФ№ на нити, %			Усадка нити, %		
		m_1	m_2	Δm	l_0	l_1	Δl
Например: температура, °С	20						
	60						
	80						
	100						

Строят график зависимости содержания ТПФ№а и соответственно фосфора на огнезащищенной нити от модуля ванны, температуры и концентрации пропиточного раствора и продолжительности процесса.

Вариант 2

Цель работы: установить влияние параметров модификации на прочностные свойства нити.

Физико-механические свойства ПКМ определяются в значительной мере прочностью армирующей части, и модификация чаще всего приводит к снижению прочности волокон [3]. В связи с этим, необходимо изучить прочностные свойства огнезащищенных нитей и зависимость их от параметров модификации и количества ТПФ№а на нити.

Приборы: динамометр РМ-3-1 №393. Пределы измерения: нагрузки - 0-0,5Н; С-1Н; 0-3Н; удлинением - 0,40%; 0-200 мм. Погрешность измерения $\pm 5\%$. Метод измерения - метод непосредственного отсчета.

В ходе работы необходимо:

1. Ознакомиться с устройством и принципом действия динамометра РМ-3.
2. Определить абсолютное и относительное удлинение, разрывную нагрузку из 5 испытаний.

3. Вычислить коэффициент вариации по разрывной нагрузке и абсолютному удлинению.

Устройство РМ-3, порядок работы на нем, а также обработка результатов эксперимента приведены в методических указаниях к УИРС «Рвучение влияния свойств и качества исходного сырья и вспомогательных материалов на свойства полимерных композиционных материалов (Саратов, 2006 г.). Результаты исследования и статобработки заносят в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Параметры процесса модификации	Показатели	$P, \text{ кгс/см}^2$	A	$\sim S(A)$	C	E

Таблица 3

Параметры процесса модификации	Показатели	$l, \text{ мм/\%}$	A	S(A)	C	E

Построить графики зависимости разрывной нагрузки и относительного удлинения от модуля ванны, температуры и концентрации модифицирующего раствора и продолжительности процесса.

Сделать выводы о влиянии параметров процесса на прочностные свойства нити.

Вариант 3

Цель работы: определить влияние антипирена на показатели термостойкости вязкозных нитей (потери массы, температурные интервалы деструкции, выход кокса) и на кинетические параметры деструкции.

Важной стадией горения является стадия термических и термоокислительных деструктивных превращений полимерных материалов в конденсированной фазе, поскольку именно эти процессы в основном определяют общее количество и состав «топлива» для процесса горения, легкость воспламенения продуктов, интенсивность дымо- и сажеобразования, состав продуктов и их токсичность.

Термическая деструкция начинается при достижении критической для каждого полимера в данных условиях температуры, которая определяет его термостойкость, то есть способность сохранять неизменное химическое строение до достижения этой температуры. Термостойкость определяется прочностью физических и химических связей в макромолекуле полимера.

Метод термогравиметрического анализа основан на измерении изменения массы исследуемого образца при нагревании. Различают

динамический термогравиметрический анализ, при котором непрерывно фиксируют массу исследуемого образца в процессе нагревания с определенной скоростью и изотермический термогравиметрический анализ, при котором навеску исследуемого вещества нагревают при одной определенной температуре и определяют потери массы за определенный промежуток времени. Нагревание проводят либо в атмосфере инертного газа, либо на воздухе. В первом случае исследуют чисто термическое разложение полимера, во втором - термоокислительный распад. Дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет определить температуры, при которых нагреваемый образец претерпевает физические или химические превращения, сопровождающиеся эндо- и экзотермическими эффектами. Сочетание ТГА и ДТА существует в дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей (рисунок). Прибор работает автоматически, запись температурных кривых и убыли массы осуществляется самописцем. Равномерность нагрева печи обеспечивается программным управлением, которое можно устанавливать на скорость $0,5-20^{\circ}\text{C}/\text{МнН}$. Максимальная температура печи составляет 1050°C . При помощи дериватографа при использовании одного образца можно одновременно определить изменение массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ), тепловой эффект (кривая ДТА) и изменение температуры исследуемого образца (кривая Т).

Приборы: дериватограф фирмы Паулик-Паулик-Эрдей, скорость нагрева 107мин , навеска образца 200 мг , среда - воздух.

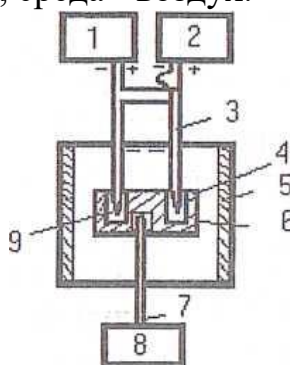


Схема прибора для дифференциально-термического анализа:

- 1 — регистратор разности температур; 2 — регистратор температур образца;
- 3 - комбинированная термопара; 4 - блок для исследуемого образца и эталонного вещества; 5 - печь; 6 - ячейка с исследуемым образцом;
- 7 - термопара печи, 8 - программный регулятор нагрева печи;
- 9 — ячейка с эталонным веществом

Методика работы

Подготовка дериватографа к работе

Навеску исследуемого вещества (исходная вискозная нить и огнезащищенная нить, содержащая 10, 20 и 30% ТПФНа) массой 200 мг помещают в платиновый тигель, навеску эталонного образца (окись алюминия) в другой. Взвешивание в приборе проводят по правилам

взвешивания на аналитических весах. Световой указатель устанавливают на нулевое деление. После взвешивания тигли накрывают кварцевым стеклом и опускают печь так, чтобы стакан находился в середине печи. Задается скорость нагрева (10°/мин) и чувствительность гальванометра Т1- 500, ДТГ-1 мг и ДТА-500. Предел измерения гальванометра устанавливают на конечную температуру 1000°С. Далее устанавливают нулевое положение световых указателей гальванометров, Т — на температуру окружающей среды, ДТА - на середину температурной шкалы, ДТГ - на нулевое деление весовой шкалы. Калибруют прибор по массе и температуре (по инструкции к прибору).

Проведение измерения

После того как дериватограф будет подготовлен к работе, дезарретируют весы, включают гальванометр ДТГ, ручку барабана ставят в нулевое положение, включают двигатели регулятора напряжения и регистрирующего устройства. Включают печь и осветительные лампы ТГ, ДТГ, ДТА, Т. Окончив опыт выключают двигатели регистрирующего барабана и регулятора напряжения, а также обогрев и осветительные лампы, отключают гальванометр ДТГ и арретируют весы. Поднимают печь.

Проводится обработка данных, при которой определяются:

1. Характерные температуры термоллиза: начальная (T_n), максимальной скорости потери массы (T_{max}), конечная (T_k).
2. Потери массы соответствующие данным температурам (m_n , m_{max} , m_k).
3. Потери массы во всем исследуемом диапазоне температур.

При обработке кривых данные заносятся в табл. 4.

Таблица 4

Состав исследуемого образца, % масс	Количество ТПФNa, % масс	Основная стадия		Потери массы, % при								
		$\frac{T_n - T_k}{T_{max}}, ^\circ C$	$\frac{m_n - m_k}{m_{max}}, \%$	100	200	300	400	500	600	700		

На основании данных исследований сделать выводы:

- о иницирующем или ингибирующем влиянии ТПФNa на разложение ВВ;
- о влиянии ТПФNa на процессы коксообразования;
- о влиянии ТПФNa на температурные интервалы деструкции.

По данным термогравиметрического анализа рассчитать энергию активации с применением метода Райха-Фуосса.

Энергия активации термодеструкции является важнейшим кинетическим параметром, используемым при изучении механизма термической

деструкции.

Ее определяют соответствующей математической обработкой кривой динамической термогравиметрии.

Формальное кинетическое уравнение:

$$R_m = \frac{dW}{dt} = (A/V_{нагр}) e^{-E/RT} \cdot W^n,$$

где Rt - скорость термодеструкции;

W - масса вещества, расходуемая в реакции разложения;

$V_{нагр}$ - скорость нагрева;

n - порядок реакции;

A - преэкспоненциальный множитель.

Метод Райха-Фуосса основан на использовании точки перегиба на динамической кривой ТГ. Ей соответствуют параметры W_M , R_M , T_M , входящие в уравнение прямой:

$$lqRt = lqA + [E/RT(W_M/R_M) \cdot T_M^2] \cdot lqW - (1/2, 3T),$$

где R_M - максимальная скорость разложения;

W_M и T_M - масса и температура, соответствующие максимальной скорости разложения.

Тангенс угла наклона этой прямой равен значению E/R .

В работе приняты обозначения:

N - количество точек исследования;

R_2 - максимальная скорость разложения;

W_2 , T_2 - масса, температура, соответствующие минимальной скорости разложения.

Вариант 4

Цель работы: изучить влияние ингибитора горения - ТПФНа на горение ПКМ.

Образцы для испытаний готовятся заливкой эпоксидной смолой с отвердителем нетканого волокнистого холста или холста, полученного раскладкой нитей. Образец выдерживают до отверждения при комнатной температуре, а затем термообработывают при температуре $90 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 90 мин.

Метод основан на определении потери массы образцом после воздействия на него пламени спиртовой горелки в течение 120 с.

Наполнитель: вискозная нить исходная и огнезащищенная, содержащая 10, 20, 30% ТПФНа - 14 г на образец.

Связующее: эпоксидная смола - 30 г на образец (с отвердителем в соотношении смола: отвердитель 10:1)

Приборы: секундомер (ГОСТ 5072-79) кл. точности 3. Весы

лабораторные ВЛР-200.

Размеры образца: длина - 150 мм, ширина - 35 мм, толщина - $4 \pm 0,5$ мм. Количество образцов - 3 на каждый эксперимент. Образцы перед испытанием взвешивают.

Методика эксперимента. Образцы подвешивают на металлической проволоке в центре металлической трубы диаметром 5 ± 3 мм, длиной 165 ± 5 мм в строго вертикальном положении. Нижний конец образца должен выступать из трубы на 5 мм. Для наблюдения за поведением образца в процессе горения применяют смотровое зеркало. Расстояние между нижним концом образца и верхней кромкой горелки должно составлять 5 ± 1 мм. Под центр нижнего конца образца устанавливают горелки с высотой пламени 40 ± 5 мм, одновременно включают секундомер и определяют время зажигания, обеспечивающее устойчивое горение образца. После возгорания образца горелку удаляют и фиксируют время самостоятельного горения (тления). Максимальное время зажигания образца в пламени горелки не должно превышать 2 мин. Остывший до комнатной температуры образец вынимают из прибора и взвешивают. Данные записывают в табл. 5.

Таблица 5

Состав образца, % масс	Время поджигания, с	m - масса образца до испыт., г	m ₀ - масса образца после испыт., г	Δm ₀ , г	Время самостоятельного горения, с

Δm₀ определяют по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%.$$

Если образец имеет потери массы менее 20% и продолжительность самостоятельного горения менее 60 с его относят к трудносгораемым материалам.

По результатам исследований построить график зависимости потерь массы от содержания антипирена и сделать вывод о влиянии ТПФНа на горючесть ПКМ.

Для выявления эффективности способа введения антипирена в композицию подготовить три образца, где в качестве наполнителя применяется исходное вязкое волокно, а в эпоксидную смолу вводится перед заливкой формы 20% масс ТПФНа.

Испытывать по проведенной выше методике, данные записать в табл. 5.

Сделать выводы о эффективности антипирена, введенного в композицию двумя способами (с армирующим волокном, со связующим).

Обобщить данные исследований о влиянии ТПФНа и способа его введения в композицию на свойства ПКМ.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Горение полимерных материалов. Схема горения.
2. Взаимосвязь химического состава полимеров с процессами при горении.
3. Способы снижения горючести.
4. Антипирены: P, N, галогеносодержащие.
5. Влияние антипиренов на физико-механические свойства полимеров.
6. Механизм действия антипиренов.
7. Методы изучения горючести полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коноплева, А. А. Физикохимия композиционных полимерных материалов : учебное пособие / А. А. Коноплева, А. Р. Гатауллин, Ю. Г. Галяметдинов. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. — 100 с. — ISBN 978-5-7882-2467-1. — Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/100655.html>
2. Полимерные материалы с пониженной горючестью / под ред. А.Н. Праведникова. - М.: Химия, 1986. - 224 с.
3. Асеева А.В. Горение полимерных материалов / А.В. Асеева. - М.: Химия, 1981.-280 с.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ
НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Методические указания к выполнению учебно-
исследовательской лабораторной работы**