

УДК677.027.625:677.4:661.666
DOI 10.47367/0021-3497_2021_6_141

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ
ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ
СМОЛАМИ НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКИСЛЕНИЯ***

**EFFECT OF SURFACE MODIFICATION OF POLYCAPROAMIDE
FIBERS BY THERMOSETTING RESINS ON THE PROCESS OF
THERMAL OXIDATION**

М.А. МОРОЗОВА, Л.В. РЕДИНА

M.A. MOROZOVA, L.V. REDINA

(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(Russian State University named after A. N. Kosygin (Technologies. Design. Art))

E-mail: 180193@stud.rguk.ru, redina-lv@rguk.ru

Цель работы – исследование и выбор модификатора, позволяющего осуществить процесс термоокислительной стабилизации поликапроамидных волокон с сохранением волокнистой структуры. Поверхностная модификация проводилась термореактивными смолами: силоксановым каучуком, фторполимерным латексом и меламинформальдегидной смолой.

Модификацию поликапроамидных волокон проводили методом пропитки, термоокислительную стабилизацию (предокисление) – в электрошкафу с вентилятором при постепенном повышении температуры от 180 до 230°C в среде воздуха в течение 6 часов.

Термические и кинетические характеристики процесса разложения модифицированного поликапроамидного волокна изучали при помощи термогравиметрического анализатора в области температур от 20 до 650°C при скорости нагрева 10°C/мин в воздушной среде.

Изучены термические и кинетические характеристики процесса разложения модифицированных поликапроамидных волокон.

Показано, что силоксановый каучук в качестве модификатора позволяет более существенно влиять на процесс термоокисления, оказывая стабилизирующее действие на пиролиз поликапроамидных волокон.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90055.

The purpose of the work is to study and select a modifier that allows to carry out the process of thermal-oxidative stabilization of polycaproamide fibers with the preservation of the fibrous structure. The surface modification was produced with thermosetting resins: siloxane rubber, fluoropolymer latex and melamine formaldehyde resin.

Modification of polycaproamide fibers was carried out by impregnation, thermal - oxidative stabilization (pre-oxidation) - in an electric cabinet with a fan in a gradual increase of temperature from 180 to 230 °C in the air for 6 hours.

The thermal and kinetic characteristics of the decomposition process of modified polycaproamide fibers were studied using a thermogravimetric analyzer in the temperature range from 20 to 650 °C at a heating rate of 10 °C / min in air.

The thermal and kinetic characteristics of the decomposition process of modified polycaproamide fibers are studied.

It is shown that siloxane rubber as a modifier allows a more significant influence on the process of thermal oxidation, having a stabilizing effect on the pyrolysis of polycaproamide fibers.

Ключевые слова: поликапроамидная техническая нить, фторполимерный латекс, меламинформальдегидная смола, силоксановый каучук, предокисление, термогравиметрический анализ.

Keywords: polycaproamide technical thread, siloxane rubber, fluoropolymer latex, melamine formaldehyde resin, pre-oxidation, thermogravimetric analysis.

Разработка новых технологий получения конструкционных материалов является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Важнейшим элементом композитов конструкционного назначения являются армирующие волокна, в качестве которых обычно используют стеклянные, базальтовые, арамидные и углеродные волокна. Наиболее перспективными армирующими материалами являются углеродные волокна (УВ), так как они обладают комплексом уникальных свойств: высокими удельными прочностными характеристиками, высокой термостойкостью, устойчивостью к химическим и другим внешним воздействиям.

Сдерживающим фактором использования УВ является их дороговизна. Наибольшие объемы производства относят к углеродным волокнам из полиакрилонитрильных (ПАН)-прекурсоров [1], но они имеют довольно высокую стоимость, что ограничивает их использование в массовом сегменте.

На сегодняшний день по-прежнему остается актуальной задача поиска новых

дешевых и доступных источников для получения УВ.

Экономически выгодным может быть применение в качестве прекурсора многотоннажных видов волокон, например, поликапроамидных (ПКА), так как они занимают наибольшую долю российского рынка технических нитей (ПКА - 22 тыс. тонн, ПЭТФ - 13,2 тыс. тонн, ПП - 700 тонн, ПАН - 57 тонн) [2], степень кристалличности данных волокон выше, чем у ПАН (ПКА - 70%, ПАН - 65%), а содержание углерода в ПКА сопоставимо с содержанием углерода в ПАН (ПКА - 63,7%, ПАН - 67,9%).

Потенциальная стоимость УВ на основе ПКА-прекурсора может быть в два-три раза ниже стоимости классических углеродных волокон на основе ПАН. Работы по этому направлению ведутся в мире. В 70-е годы двадцатого столетия проводились работы по получению УВ из полиамидов, но высокие прочностные характеристики достигнуты не были [3]. Сейчас также наблюдается все больший интерес к исследованиям и разработкам технологии углеродных ма-

териалов, получаемых из модифицированных полиамидных прекурсоров [4...7].

ПКА – термопластичный полимер, поэтому актуальной задачей является перевод волокна в неплавкое состояние с сохранением волокнистой структуры, что может быть достигнуто путем поверхностной модификации волокон веществами, способствующими улучшению физико-механических характеристик, а также термостойкости, например, термореактивными смолами [8...10].

В качестве прекурсора была использована высокопрочная поликапроамидная нить линейной плотностью 187 текс (ПАО "КуйбышевАзот", ТУ 2272-028-00205311-04), модификаторами служили – силиксовый каучук (СКТН-А), меламинформальдегидная смола, латекс фторполимерный (ЛФ-2).

Модификацию ПКА волокон проводили методом пропитки, термоокислительную стабилизацию (предокисление) – в электрошкафу с вентилятором при постепенном повышении температуры от 180 до 230° в среде воздуха в течение 6 часов.

Термические и кинетические характеристики процесса разложения модифицированного ПКА волокна изучали при помощи термогравиметрического анализатора (ТГА) TGA Q50 фирмы TA Instruments (США) в области температур от 20 до 650°С при скорости нагрева 10°С/мин в воздушной среде.

Процесс получения УВ включает три основные стадии: термоокислительная стабилизация, карбонизация и графитация. Наиболее важной стадией, на которой происходит образование предструктур, является предокисление.

Исходное волокно, в отличие от модифицированных, после термоокислительной стабилизации полностью расплавилось, не

выдержав высоких температур, что подтверждает важность и необходимость предварительной поверхностной обработки волокна. У обработанных термореактивными смолами ПКА волокон выявлена незначительная (до 10 %) потеря массы и усадка. Наиболее сильная усадка наблюдается у волокна, обработанного фторполимерным латексом – после температурного воздействия она составила ~ 31,7 %, а силиксовым каучуком ~ 18,8 %. При этом методом оптической микроскопии установлено сохранение волокнистой структуры. Все это указывает на возможность перевода ПКА волокна в неплавкое состояние и получения из него углеродного волокна.

Усадка волокон, модифицированных меламинформальдегидной смолой, составила ~ 19,7 %. После процесса предокисления волокна оплавилась, потемнела, утратив свои прочностные свойства, таким образом, не обеспечивая волокну требуемые свойства, в сравнении с латексом и каучуком.

Из данных ТГА, приведенных в табл. 1 (влияние модификаторов на кинетические параметры процесса термодеструкции поликапроамидного волокна в воздушной среде), видно, что термическое разложение волокон, модифицированных термореактивными смолами, начинается в области более низких температур – 225...270°С по сравнению с исходным поликапроамидным волокном. Максимальная скорость разложения модифицированных волокон в 2,5 раза ниже, чем у необработанного волокна. Снижение температуры начала и максимальной скорости разложения способствует созданию благоприятных условий для образования предструктур, более устойчивых к высокотемпературным воздействиям.

Таблица 1

Наименование образца ПКА волокна	t начала разложения, °С	t _{max} скорости разложения, °С	V _{max} скорость разложения, %/мин
Исходный	362	444	17,52
Модифицированное силиксовым каучуком	до предокисления	250	431
	после предокисления	270	440
Модифицированное фторполимерным латексом	до предокисления	243	438
	после предокисления	250	442
Модифицированное меламинформальдегидной смолой	до предокисления	225	313
	после предокисления	230	311

Термическое разложение предокисленных волокон, обработанных каучуком, начинается при 270 °С со скоростью разложения 0,1 %/мин, у непередокисленных волокон при 650°С остается 11% массы (табл. 2 – влияние модификаторов на коксовый остаток поликапроамидного волокна при нагревании в воздушной среде), в то время

как у предокисленных при той же температуре 14%. Как показывают данные анализа выхода коксового остатка, определенные из кривых ТГА, способность поликапроамидных волокон к коксообразованию в присутствии силоксанового каучука существенно увеличивается.

Т а б л и ц а 2

Наименование образца ПКА волокна	Коксовый остаток (%) при t, °С						
	300	400	450	500	600	650	
Исходный	95	70	40	10	0	0	
Модифицированное силоксановым каучуком	до предокисления	99	80	55	32	15	И
	после предокисления	99	85	55	30	15	14
Модифицированное фторполимерным латексом	до предокисления	95	65	20	10	2	0
	после предокисления	95	65	20	15	0	0
Модифицированное меламинформальдегидной смолой	до предокисления	87	45	25	25	10	5
	после предокисления	87	40	35	30	7	0

Поверхностная модификация ПКА волокон фторполимерным латексом менее существенно повлияла на термическую стабильность поликапроамидного волокна. Модифицированное латексом волокно не выдержало высоких температур в процессе термолиза, кроме того, термическое разложение начинается при еще более низких температурах и проходит при скорости выше, чем у волокон, модифицированных меламинформальдегидной смолой и каучуком.

Сравнивая поведение волокон, обработанных латексом до и после процесса термоокисления, видно, что оно существенно не отличается: температура максимальной скорости разложения, скорость разложения и температурные интервалы изменения поведения образца имеют лишь незначительные различия.

Обработка меламинформальдегидной смолой незначительно улучшила термостойкость ПКА волокон. Модифицированное волокно начало разлагаться при температуре ниже температуры разложения исходного волокна – в интервале 310...313°С со скоростью – 8%/мин, однако исходное волокно полностью сгорело при температуре 530°С, в то время как модифицированные образцы при такой же температуре имели в массе 20%.

С увеличением температуры скорость разложения снижается, и происходит структурирование полимера с сохранением массы волокна. Так, при температурах 600...650°С модифицированные волокна еще не сгорают и содержат 2...15% от начальной массы.

Термическое разложение модифицированных ПКА волокон после процесса предокисления начинается при температурах на 10...30°С выше, чем у модифицированных волокон до предокисления. Это может быть связано с частичной перестройкой структуры волокна, образованием новых связей на стадии предварительной стабилизации.

Предокисленные волокна, обработанные силоксановым каучуком, за счет снижения скорости разложения и благодаря появлению пика в более низкой температурной области, оказались наиболее термостойкими – при 742°С у них сохраняется 14% от начальной массы, в отличие от образцов, обработанных латексом и меламинформальдегидной смолой. Поэтому данная термореактивная смола является наиболее перспективной в дальнейшем ее использовании для поверхностной модификации поликапроамидного волокна для производства УВ.

Полученные данные указывают на стабилизирующее действие силоксанового каучука по отношению к ПКА волокну. Показана возможность перевода ПКА в неплавкое состояние с сохранением волокнистой структуры, что является первым важным шагом по получению на его основе УВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лысенко А.А.* Производство углеродных волокон: реалии и перспективы (2011-2025 гг.) // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2018, № 4. С. 55...59.
2. Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. План мероприятий ("дорожная карта") по развитию подотрасли по производству искусственных и синтетических волокон и нитей на период до 2025 года. -2015.
3. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974.
4. *Karacan I.* Characterization of amorphous carbon fibers produced from thermally stabilized polyamide 6 fibers // J. Ind. Text. – Vol. 65, 2016. P. 1...27.
5. *Cai L., Qi Z., Xu J., Guo B., Huang Z.* Thermo-oxidative degradation of Nylon 1010 films: Colorimetric evaluation and its correlation with material properties // Chinese Chemical Letters. – Vol. 28 (5), 2017. P.949...954.
6. *Okamba-Diogo O., Femagut F., Guilment J., Pery F., Fayolle B., Richaud E.* Thermal stabilization of polyamide 11 by phenolic antioxidants // Polymer Degradation and Stability. – Vol. 179, 2020. P. 109...206.
7. *Qi S., Wen X.* New insight into the thermal-oxidative stability of polyamide 6: a comparison investigation on the effect of hindered amine and CuI/KI // Polymer engineering and science. – Vol. 61 (2), 2021. P.348...361.
8. *Giri R., Nayak L., Rahaman M.* Flame and fire retardancy of polymer-based composites //Materials Research Innovations. – Vol. 25 (2), 2021. P. 104...132.
9. *Zielecka M., Rabajczyk A., Jurecki L.* Flame resistant silicone-containing coating materials // Coatings. – Vol. 10 (479), 2020. P. 1...14.
10. *Lazar S., Kolibaba T., Grunlan J.* Flame-retardant surface treatments // Nature Reviews Materials. – Vol. 5, 2020. P. 259...275.

1. *Lysenko A.A.* Production of carbon fibers: realities and prospects (2011-2025) // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. – 2018, No. 4. P.55...59.

2. Ministry of Industry and Trade of the Russian Federation. Action plan ("road map") for the development of the sub-sector for the production of artificial and synthetic fibers and threads for the period up to 2025. - 2015.

3. *Konkin A.A.* Carbon and other heat-resistant fibrous materials. - M.: Chemistry, 1974.

4. *Karacan I.* Characterization of amorphous carbon fibers produced from thermally stabilized polyamide 6 fibers // J. Ind. Text. – Vol. 65, 2016. P. 1...27.

5. *Cai L., Qi Z., Xu J., Guo B., Huang Z.* Thermo-oxidative degradation of Nylon 1010 films: Colorimetric evaluation and its correlation with material properties // Chinese Chemical Letters. – Vol. 28 (5), 2017. P.949...954.

6. *Okamba-Diogo O., Femagut F., Guilment J., Pery F., Fayolle B., Richaud E.* Thermal stabilization of polyamide 11 by phenolic antioxidants // Polymer Degradation and Stability. – Vol. 179, 2020. P. 109...206.

7. *Qi S., Wen X.* New insight into the thermal-oxidative stability of polyamide 6: a comparison investigation on the effect of hindered amine and CuI/KI // Polymer engineering and science. – Vol. 61(2), 2021. P.348...361.

8. *Giri R., Nayak L., Rahaman M.* Flame and fire retardancy of polymer-based composites //Materials Research Innovations. – Vol. 25 (2), 2021. P. 104...132.

9. *Zielecka M., Rabajczyk A., Jurecki L.* Flame resistant silicone-containing coating materials // Coatings. – Vol. 10 (479), 2020. P. 1...14.

10. *Lazar S., Kolibaba T., Grunlan J.* Flame-retardant surface treatments // Nature Reviews Materials. – Vol. 5, 2020. P. 259...275.

Статья опубликована по материалам Косыгинского форума. Поступила 20.09.21.