

КОНТРОЛЬНЫЙ ЗНАК

На правах рукописи



ДУТИКОВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

**ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОЛИЗА И ГОРЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПЕНОКОКСООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ**

(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2005

Работа выполнена в Московском государственном текстильном университете имени А.Н. Косыгина на кафедре технологии химических волокон.

Научный руководитель:
доктор химических наук

Зубкова Н.С.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
профессор

Асеева Р.М.

кандидат химических наук

Дудеров Н.Г.

Ведущая организация: Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Центральный Научно-исследовательский Институт комплексной автоматизации легкой промышленности»

Защита состоится «___» _____ 2005 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.139.01 в Московском государственном текстильном университете им. А.Н. Косыгина по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Малая Калужская, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного текстильного университета им. А.Н. Косыгина.

Автореферат разослан «___» _____ 2005 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Зубкова Н.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Предъявляемые в настоящее время требования по пожарной безопасности материалов, используемых в различных отраслях промышленности и в быту, ставят задачу по разработке новых, эффективных методов снижения горючести полимеров различного состава, в том числе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Полиэфирные волокна и нити по объемам производства и потребления занимают ведущие позиции среди всех видов химических волокон и широко применяются в чистом виде или в смеси с другими видами волокон там, где вопросы пожарной безопасности чрезвычайно актуальны: в качестве декоративно-обивочных материалов, гардинно-тюлевых изделий, спецодежды и др. Однако легкая воспламеняемость, высокая скорость горения, образование капель расплава и повышенное дымовыделение являются существенными недостатками материалов из полиэтилентерефталата, что в определенной степени ограничивает возможность широкого применения этого вида синтетических материалов.

Разработанный за рубежом способ введения фосфорсодержащего замедлителя горения на стадии синтеза полимера, реализованный в промышленном масштабе, снижая горючесть полиэфира, не устраняет такой его существенный недостаток, как образование капель расплава, вызывающих тяжелые ожоги и являющихся источником распространения пламени.

В связи с этим разработка новых вспенивающих фосфоразотсодержащих замедлителей горения (ЗГ), обеспечивающих повышение вязкости расплава, ингибирующих процессы термоллиза и горения полимера и обеспечивающих его карбонизацию, позволяет решить актуальную проблему снижения горючести, дымообразующей способности и токсичности продуктов термоллиза полиэтилентерефталата, а также снизить каплепадение при его горении.

Кандидатская диссертация выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры технологии химических волокон в рамках научной программы Федерального агентства по образованию «Прикладные исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и техники», грантам молодых ученых МГТУ им. А.Н. Косыгина, по госбюджетной теме № 03-609-45.

Целью работы является разработка новых высокоэффективных фосфоразотсодержащих вспенивающих огнезамедлительных систем, ингибирующих процессы термоллиза и горения полиэтилентерефталата с целью создания материалов с пониженной горючестью.

Основные этапы диссертационной работы:

- Исследование взаимосвязи технологических свойств фосфорсодержащего полиэтилентерефталата с огнезащитными показателями полученных текстильных материалов.
- Исследование зависимости огнезащитных характеристик полиэфирных материалов от метода модифицирования.
- Разработка и исследование свойств новых пенококсообразующих огнезамедлительных систем на основе азотсодержащих производных фосфоновых кислот для введения в расплав полимера...

- Изучение особенностей термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата в присутствии новых фосфоразотсодержащих вспенивающих огнезамедлительных систем. Выбор наиболее эффективных фосфоразотсодержащих огнезамедлительных систем для снижения горючести полиэтилентерефталата.
- Разработка метода получения композиционных материалов пониженной пожароопасности на основе ПЭТФ с использованием новых типов фосфоразотсодержащих огнезамедлительных систем.

Полученные материалы могут найти широкое применение для изготовления спецодежды, материалов технического назначения в автомобильной, электротехнической промышленности и в различных областях народного хозяйства.

Данная работа выполнялась с использованием современных методов на экспериментальной базе ряда институтов и организаций - термического анализа на термоаналитическом комплексе «Du Pont-9900» (ВНИИПО МЧС РФ), на термогравиметрическом анализаторе TGA Q50 и дифференциально-сканирующем калориметре DSC Q10 фирмы «TA Instruments» (МГТУ им. А.Н.Косыгина), исследования морфологии карбонизованных остатков методом сканирующей электронной микроскопии на приборе «JSM-350» (ИСПМ РАН), РФЭС анализа (Ижевский технический университет), структуры соединений на "Specord - M 80", определения кислородного индекса, элементного состава на оборудовании кафедры технологии химических волокон МГТУ им. А.Н. Косыгина.

Научная новизна полученных результатов:

- Установлено, что эффективность огнезащитного действия замедлителей горения зависит не только от типа ОГЭС, а также от макромолекулярных характеристик полимера и метода модифицирования ПЭТФ.
- Установлены особенности термоокислительной деструкции ПЭТФ в присутствии новой огнезамедлительной системы на основе аммонийной соли аминотрисметилефосфоновой кислоты (АСНТФ), пентаэритрита и меламина, заключающиеся в образовании в процессе термоллиза теплозащитного пенококсового слоя, устойчивого к окислению и препятствующего термодеструкции полимерной матрицы.
- Показано, что тубулен, введенный в ПЭТФ в виде композиции, содержащей АСНТФ, выполняет роль структурообразователя карбонизованных остатков, в результате чего снижается скорость газообразования, экзотермичность процесса деструкции, происходит науглероживание карбонизованных остатков.
- Установлено, что дополнительное введение в полиэфирную композицию, содержащую АСНТФ, алюмосиликатов катализирует процесс образования термостойких полиалюмофосфонатов, в результате чего на поверхности вспененного карбонизованного остатка образуется плотный блестящий полимерный слой, обладающий теплоотражающими свойствами.

Практическая значимость работы. Разработанный способ получения ПЭТФ композиционного декоративно - обивочного материала с пониженной горючестью и дымообразованием с использованием новой огнезамедлительной

системы, апробированный в опытно-промышленных условиях на ЗАО «Технотекс ИВ», может быть использован для получения других видов полимерных композиционных материалов пониженной пожароопасности для применения в тех областях, где вопросы пожарной безопасности наиболее актуальны.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на IV международной конференции (Волгоград, 2000), Научно-практической конференции аспирантов университета на иностранных языках (Москва, 2002), Научно-практической конференции аспирантов университета (Москва, 2002), Юбилейной научно-практической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003), VII Международном симпозиуме молодых ученых, аспирантов и студентов «Техника и технология экологически чистых производств» (Москва, 2003), Международной конференции «Композит - 2004» (Саратов, 2004), Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» «Текстиль-2004» (Москва, 2004), Международной конференции «Волокнистые материалы XXI век» (Санкт-Петербург, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 8 тезисов докладов на научных конференциях, получен патент № 2252241.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, основных результатов и их обсуждения, выводов, списка использованной литературы. Диссертация содержит 134 страницы машинописного текста, 25 рисунков, 19 таблиц, библиографию из 119 наименований и 1 страницу приложения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1 Взаимосвязь технологических свойств полиэтилентерефталата с огнезащитными показателями текстильных материалов

Введение ЗГ в макромолекулу полиэфира на стадии синтеза полимера позволяет снизить его горючесть. Включение ЗГ в полимерную цепь в большинстве случаев приводит к структурной и химической неоднородности полимера. Исследовано влияние 2-метил-2,5-диоксо-1-оксо-2-фосфолана, введенного в полимерную цепь при сополиконденсации, на огнезащитные и технологические показатели полиэфира. Выбранные образцы тканей характеризовались одинаковыми поверхностной плотностью, содержанием фосфора и отличались молекулярной массой полимеров, из которых они изготовлены, и эффективной вязкостью расплава (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристика образцов полиэфирных тканей

№ образца	Поверхн. Плотность, г/см ²	P, %	КН, %	Воспламеняемость по ГОСТ 50810-95	КО, % 350 °С	КО, % 400 °С	Г _{эфф} , Па*с	ММ	СП
1	295	0,85	27,1	ЛВ*	75,0	16,5	1657	20830	105
2	295	0,86	30,8	ТВ**	76,0	18,0	2100	23630	120
3	295	-	20,0	ЛВ*	80,2	16,0	-	26800	135

*ЛВ- легковоспламеняющиеся

**ТВ- трудновоспламеняющиеся

Методом ДСК исследованы теплофизические характеристики образцов полиэфирной ткани. Температура стеклования для образца большей молекулярной массы составляет $73,2^{\circ}\text{C}$, по сравнению с образцом меньшей молекулярной массы ($74,9^{\circ}\text{C}$), в то время как исходный полимер имеет большую температуру стеклования – $78,7^{\circ}\text{C}$. Следовательно, введение фосфорсодержащих фрагментов в основную цепь полимера приводит к увеличению сегментальной подвижности полимерных цепей.

Основные отличия исследуемых образцов наблюдаются в температурном интервале их термического разложения. Для немодифицированного полиэфира в температурном интервале $360 - 470^{\circ}\text{C}$ наблюдается тепловой эффект ($184,2 \text{ Дж/г}$), связанный с интенсивным разложением полимера и выделением газообразных продуктов распада. При термодеструкции фосфорсодержащих образцов выделяется значительно меньше тепла по сравнению с исходным полиэфиром. Указанная закономерность может быть связана как с преобладанием протекания реакций структурирования и образования термодинамически более стабильных систем над реакциями деструкции, так и с ингибированием окислительных процессов, протекающих в газовой фазе пиролиза и горения полимера. Введение в основную цепь полиэфира молекул фосфолаана приводит к замедлению термодеструкции и снижению количества выделяющегося тепла, что способствует снижению горючести полимера. Реакции структурирования интенсивнее протекают при термолизе полимера большей молекулярной массы, что подтверждается данными по количеству тепла, выделяющегося, при его термолизе ($104,8 \text{ Дж/г}$), по сравнению с образцом меньшей молекулярной массы ($123,8 \text{ Дж/г}$).

Методом ТГА показано, что образец более высокой молекулярной массы имеет температуру максимальной скорости разложения 462°C (для другого фосфорсодержащего образца – 445°C), что свидетельствует о более высокой термостабильности первого (рисунок 1). Этот вывод подтверждают данные расчета энергии активации процесса терморазложения образцов фосфорсодержащего полиэфира (рисунок 2), согласно которым образец 2 характеризуется более высокой энергией активации процесса терморазложения. Полученные результаты коррелируют с данными по определению огнезащитных показателей образцов тканей. Установлено, что кислородный индекс ткани, полученной из полимера более высокой молекулярной массы, выше при одинаковом содержании фосфора и составляет $30,8\%$ (таблица 1).

В соответствии с ГОСТ 50810-95 образец 2 относится к группе трудновоспламеняющихся материалов, в то время как образец 1 относится к легковоспламеняющимся материалам. Это объясняется тем, что эффективная вязкость расплава полимера для образца 1 в $1,3$ раза меньше по сравнению с образцом 2, поэтому при воздействии источника зажигания образуются капли расплава полимера, являющиеся дополнительным источником распространения пламени. Вязкость расплава фосфорсодержащего полиэфира меньше, чем исходного полиэфира, так как нарушается его структурная однородность. При термоокислительной деструкции полиэфира, содержащего фосфор в основной цепи, образуются фосфорсодержащие соединения, ингибирующие окислительные процессы в газовой фазе пиролиза. Анализ карбонизованных

остатков, образующихся при пиролизе образцов при температуре 400°C в течение 30 минут показал, что фосфор полностью переходит в газовую фазу.

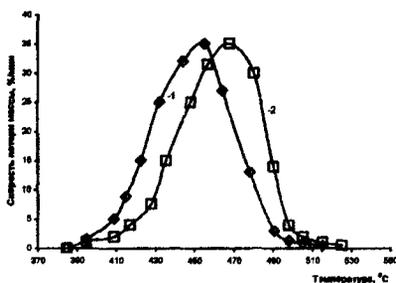


Рисунок 1 - Скорость выделения газообразных соединений при термоллизе фосфорсодержащего полиэфир. 1- образец 1; 2- образец 2

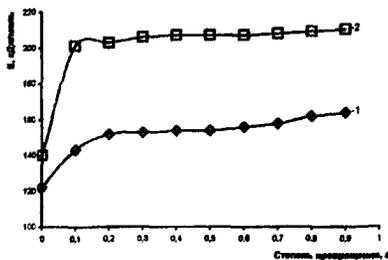


Рисунок 2 – Зависимость энергии активации (E_a) от степени превращения (а): 1- образец 1; 2- образец 2

Значительного увеличения величины карбонизованного остатка полимера в данном случае не происходит, о чем свидетельствует низкая вязкость расплава продуктов пиролиза модифицированного полиэфир, что приводит к каплепадению.

Следовательно, при получении огнезащищенных полиэфирных материалов путем введения замедлителей горения на стадии синтеза полимера необходимо синтезировать полимер с определенными технологическими показателями, такими как эффективная вязкость расплава и молекулярная масса полимера, так как они связаны с показателями горючести получаемых материалов.

2 Получение огнезащищенного ПЭТФ методом крейзинга

С целью снижения горючести волокон на основе полиэтилентерфталата в их состав вводили фосфорсодержащий ЗГ - аммонийную соль амида метилфосфоновой кислоты (АМФК) в процессе крейзинга – особого вида неупругой пластической деформации нити, проводимой в активной жидкой среде: изопропиловый спирт - вода.

Исследовано влияние степени вытягивания волокна на количество вводимого ЗГ. Показано, что при увеличении степени вытягивания со 100 до 200 % закономерно увеличивается содержание фосфора в ПЭТФ и достигает максимального значения 1,35% при вытягивании волокна на 200%. С увеличением степени вытягивания (с 200 до 300 %), т.е. с ростом деформации, содержание фосфора в ПЭТФ уменьшается, т.к. коллапс пор наступает быстрее, чем активная жидкость с ЗГ проникнут в пористую структуру полимера.

Методом кислородного индекса исследованы огнезащитные показатели модифицированных текстильных нитей (рисунок 3).

При введении в ПЭТФ 1,35% фосфора (при степени вытягивания 200%) КИ волокна составляет 31,0%. Полученный ПЭТФ относится к классу трудновоспламеняющихся материалов.

Сравнение эффективности огнезащитного действия АМФК, введенной в расплав ПЭТФ при формовании и при крейзинге свидетельствуют о преимуществах последнего способа (коэффициент эффективности огнезащитного действия увеличивается с 4,1 до 5,3 соответственно) (таблица 2).

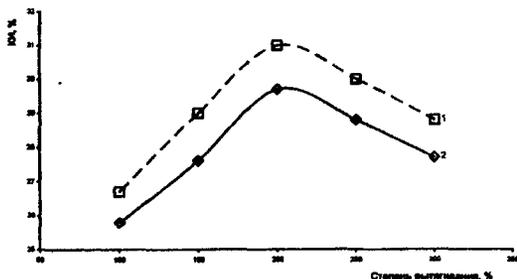


Рисунок 3 - Зависимость кислородного индекса полиэфирной нити от степени вытягивания: 1- до промывки, 2- после промывки

Таблица 2 – Данные ТГА исходного и модифицированного ПЭТФ

Метод введения АМФК в ПЭТФ	P, %	T _{макс} , °С	V _{макс} , %/мин	КО, % (600 ⁰)	КИ, %	a эфф
-	-	440	24	3,0	20,0	-
В расплав при формовании	1,2	423	15	13,0	27,4	4,1
В процессе крейзинга	1,2	430	12	15,0	29,6	5,3

Методом ТГА показано, что максимальная скорость разложения ПЭТФ, в состав которого АМФК введена при крейзинге, снижается до 12 %/мин, по сравнению с ПЭТФ, модифицированным при формовании (15 %/мин), что приводит к снижению количества выделяющихся летучих горючих соединений и повышению КИ.

Более высокая эффективность огнезащитного действия АМФК, вводимой в ПЭТФ в процессе крейзинга, объясняется равномерным распределением ЗГ в полимерной матрице по сравнению с методом введения в расплав при формовании. В результате этого в процессе термоллиза образуется карбонизованный остаток более упорядоченной структуры и вследствие этого обладающий более высокими теплозащитными свойствами.

3 Выбор пенококсообразующих систем для снижения горючести ПЭТФ

Сложность выбора пенококсообразующей системы для ПЭТФ заключается в том, что полимер перерабатывается при высоких температурах (270-290⁰С), до которых ОГЗС должна быть термостабильна, а процесс термоллиза полиэфира начинается при 350⁰С с высокой скоростью с образованием низковязкого расплава, препятствующего образованию вспененного слоя.

В качестве фосфорсодержащего компонента пенококсообразующей системы использована АСНТФ, выполняющая роль катализатора дегидратации,

являющаяся достаточно термостабильным соединением, способным выполнять функцию вспенивателя за счет выделения аммиака при разложении аммонийных группировок. АСНТФ в качестве компонента ОГЗС для снижения горючести полиэфира используется впервые.

Для усиления процесса карбонизации системы были выбраны полифункциональные гидроксилсодержащие соединения – пентаэритрит (ПЭР) и микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). В качестве азотсодержащего компонента вспенивающей ОГЗС, повышающего термостабильность системы, использован меламина.

Методом ТГА показано, что характер разложения АСНТФ с ПЭР или МКЦ в присутствии меламина изменяется по сравнению с двухкомпонентными системами. Меламин способствует разложению смеси при температуре выше 300°C практически с постоянной скоростью во всем температурном интервале, что обеспечивает равномерное выделение газообразных соединений и может способствовать образованию однородного по структуре вспененного КО. Максимальная скорость разложения системы АСНТФ-ПЭР-меламин составляет 9,0 %/мин, что превышает аналогичный показатель для системы, содержащей в качестве гидроксилсодержащего компонента МКЦ (7,6 %/мин), что будет способствовать более интенсивному вспениванию системы.

Исследование процесса вспенивания огнезамедлительных систем содержащих ПЭР показало, что с увеличением количества введенного ПЭР в АСНТФ, плотность коксов уменьшается, а объем кокса увеличивается (таблица 3). Оптимальное содержание ПЭР в ОГЗС составляет 0,75 моль на 1 моль АСНТФ.

Таблица 3 - Физические свойства коксов образующихся при термоллизе вспенивающихся систем (пиролиз 350 °С, 30 мин.)

Наименование компонентов (мольное соотношение)	Плотность КО, г/см ³	Объем кокса, см ³ /г	Кратность вспенивания
АСНТФ	0,75	1,34	1,73
АСНТФ:ПЭР (1:0,5)	0,78	1,28	1,67
АСНТФ:ПЭР (1:0,75)	0,77	1,30	1,70
АСНТФ:ПЭР (1:1)	0,76	1,32	1,72
АСНТФ:ПЭР:меламин (1:0,75:0,1)	0,82	1,22	2,06
АСНТФ:ПЭР:меламин (1:0,75:0,75)	0,17	5,88	7,63
АСНТФ:ПЭР:меламин (1:0,75:1,0)	0,42	2,43	4,00

Для системы, состоящей из АСНТФ:ПЭР:меламина, характерна наибольшая кратность вспенивания карбонизованного остатка, превышающая в 4 раза указанный показатель для смесей, не содержащих меламина, обеспечивающая изменение тепломассообмена в процессе горения полимерных композиций, модифицированных указанной вспенивающейся системой.

Исследованные вспенивающиеся ОГЗС были использованы для получения полиэфирных композиций пониженной горючести.

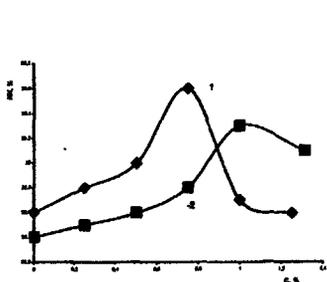


Рисунок 4 - Влияние концентрации меламина в ОГЗС на кислородный индекс ПЭТФ:
1 - АСНТФ-ПЭР-меламин,
2 - АСНТФ-МКЦ - меламин

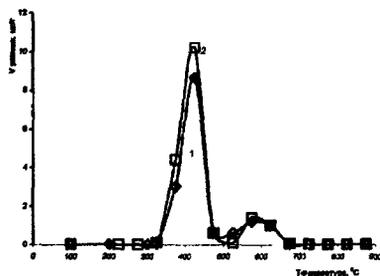


Рисунок 5 - Скорость выделения летучих продуктов термоллиза ПЭТФ, модифицированного:
1 - АСНТФ-ПЭР-меламин
2 - АСНТФ-МКЦ - меламин

Исследование влияния концентрации меламина для ОГЗС, содержащих АСНТФ: ПЭР и АСНТФ: МКЦ, показало, что наиболее высокие огнезащитные характеристики для ПЭТФ были получены при введении в огнезащитную композицию 0,75 моль меламина в смеси с АСНТФ и ПЭР, что коррелирует с данными по исследованию процессов вспенивания ОГЗС, содержащих различное количество меламина (таблица 3). Кислородный индекс указанной композиции составил 29,6% (рисунок 4).

Согласно данным ДТГ (рисунок 5), наибольшее снижение максимальной скорости разложения, характерно для ПЭТФ, модифицированного огнезамедлительной системой АСНТФ: ПЭР: меламин, что подтверждает более высокую ингибирующую способность системы.

Анализ содержания фосфора в КО композиции ПЭТФ, содержащего огнезамедлительную систему с оптимальным соотношением компонентов, свидетельствует о том, что практически весь фосфор сохраняется в конденсированной фазе за счет образования полифосфоновых кислот, отличающихся низкой летучестью и снижающих окислительную способность пенококсов, что приводит к повышению огнезащитных показателей полиэфирных композиций.

4 Влияние металлсодержащих соединений на термоллиз и горение вспенивающихся композиций полиэтилентерефталата

С целью повышения эффективности огнезащитного действия и термостабильности АСНТФ в ее состав вводили металлсодержащие соединения — цеолит (алюмосиликат) и тубулен (медьсодержащие наноструктуры). Тубулен представляет собой соль меди, микрокапсулированную в углеродную оболочку с размером частиц 20-40 мкм.

Согласно данным ДСК, при введении в расплав ПЭТФ АСНТФ, наблюдается снижение температуры стеклования полимера вследствие увеличения сегментальной подвижности макромолекул ПЭТФ за счет

снижения межмолекулярного взаимодействия ($T_{ст} = 68^{\circ}\text{C}$ по сравнению с 85°C для исходного полиэфира), что может привести к изменению деформационно-прочностных характеристик ПЭТФ. При введении в состав композиции 1% тубулена и цеолита, интервал температуры стеклования сдвигается в область, близкую температурному интервалу стеклования исходного полиэфира ($73-78^{\circ}\text{C}$), что свидетельствует об увеличении межмолекулярного взаимодействия в структуре полимера, по сравнению с композицией содержащей АСНТФ. Указанные компоненты ОГЭС практически не влияют на температуру плавления полиэфира.

Металлсодержащие добавки, введенные в ОГЭС, замедляют процесс термоллиза полиэфира, т.е. приводят к снижению максимальной скорости разложения (таблица 4). В большей степени это характерно для композиции, содержащей тубулен. В результате этого снижается количество тепла, выделяющегося при термоллизе, практически в 2 раза по сравнению с исходным полимером. Это способствует формированию карбонизованного остатка при меньшей степени превращения полимера. КО, образующийся при разложении композиции, содержащей тубулен, окисляется при температуре 592°C со скоростью 1,1 %/мин., что значительно меньше скорости окисления КО исходного ПЭТФ.

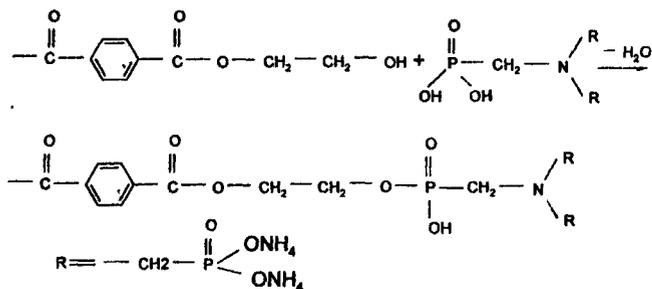
Таблица 4 - Данные ТГА и ДСК полиэфира, модифицированного металлсодержащими ОГЭС.

Наименование введенной в ПЭТФ ОГЭС (10% от массы полимера)	$T_{\text{max разл.}}^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{max разл.}}\%/\text{мин}$	Окисление КО		КО при 600°C , %	$\Delta H_{\text{разлож.}}$ Дж/г	КИ, %
			$T_{\text{max разл.}}^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{max разл.}}\%/\text{мин}$			
АСНТФ	459	11,6	590	1,0	7,5	109,3	27,2
АСНТФ+цеолит (1%)	459	11,1	590	1,2	12,0	103,7	29,7
АСНТФ+тубулен (1%)	459	10,8	592	1,1	15,0	90,2	30,0
-	440	24,0	589	1,7	4,0	186,9	20,0

Введение 1% металлсодержащих добавок в композицию ПЭТФ, содержащую АСНТФ, приводит к синергическому повышению выхода КО. При 600°C величина КО в 2 раза больше для композиции ПЭТФ-АСНТФ-тубулен по сравнению с КО фосфорсодержащей композицией (7,5%).

Исследование морфологии КО методом электронной сканирующей микроскопии показало, что поверхность КО композиции, содержащей АСНТФ-цеолит, представляет собой плотный блестящий полимерный слой, который защищает полимер от воздействия теплового потока, в результате чего замедляются окислительные процессы, снижается количество горючих летучих соединений, что приводит к получению материалов с высокими огнезащитными показателями (КИ=29,7%). Введение в полиэфирную композицию вместо цеолита тубулена приводит к формированию в процессе термоллиза аналогичного карбонизованного слоя. Однако внутренние слои характеризуются большей упорядоченностью.

Методами РФЭС и ИК-спектроскопии показано, что в процессе термолитза композиции протекает реакция этерификации ПЭТФ кислотными группами, образующимися при разложении аммонийной соли НТФ:



Повышение энергии связи фосфора с 132,0 Эв, характерной для АСНТФ до 135,0 Эв свидетельствует об образовании сложноэфирной связи.

По данным РФЭС (рисунок 6б), в образующиеся конденсированные структуры оказываются включенными и гетероатомы, в частности кислород, что свидетельствует о снижении глубины процессов термодеструкции и термического разложения сложноэфирных группировок.

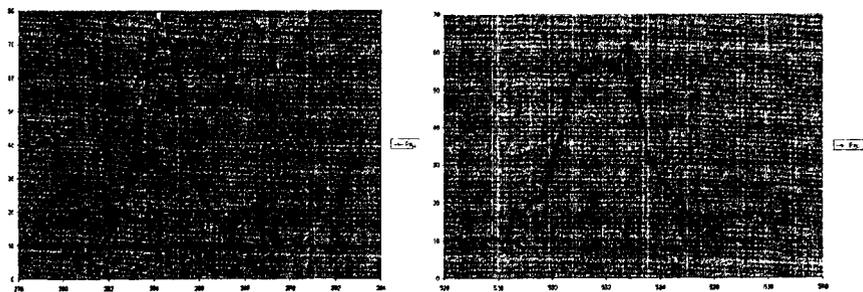


Рисунок 6 – РФЭС-спектры углерода (а) и кислорода (б) поверхностных слоев КО полиэфирных композиций, содержащих АСНТФ-тубулен

Протекание процесса карбонизации подтверждается появлением в электронных спектрах исследуемых образцов (рисунок 6а) линии углерода высокой интенсивности с $E_{св} = 284,7$ эВ, соответствующей углероду в графитоподобных соединениях. Указанные процессы приводят к уменьшению скорости потери массы ПЭТФ при термодеструкции и повышению выхода КО.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой эффективности огнезащитного действия ОГЗС на основе АСНТФ, в состав которой был введен металлсодержащий наноккомпозит. Таким образом, модифицирование ПЭТФ производным метилфосфоновой кислоты и тубуленом позволяет сохранить свойства исходного полимера при

высокотемпературной переработке и получить композицию с высокими огнезащитными показателями (КИ=30,0%).

5 Снижение горючести композиционных материалов на основе ПЭТФ

Такой композиционный материал, как искусственная кожа, где в качестве основы использована полиэфирная ткань, на которую наносится пластифицированный ПВХ легко воспламеняется и горит с выделением большого количества дыма и токсичных продуктов.

С целью получения указанного композиционного материала с пониженной горючестью, полиэфирную ткань пропитывали водным раствором АСНТФ, сушили и затем методом каландрирования наносили пластифицированный ПВХ. Содержание ПВХ в композиции составляло 70 %. В качестве пластификатора ПВХ использовали диэтилгексилфталат (35 % от массы ПВХ).

Показано, что модифицирование полиэфирной ткани АСНТФ позволяет получать трудновоспламеняющийся материал (в соответствии с ГОСТ 50810-95), который при содержании фосфора 3,5% характеризуется КИ=29,2%. Однако композиционный материал, полученный путем нанесения на указанную огнезащитную ткань пластифицированного ПВХ методом каландрирования, имеет недостаточно высокий КИ=27,1%.

Для повышения огнезащитных показателей композиционного материала в состав ПВХ вводились оксиды олова, цинка и гексагидроксисаннат цинка (5% от массы ПВХ), которые в процессе пиролиза способны образовывать хлориды металлов, обладающие низкой летучестью, ингибирующие процесс горения и снижающие дымообразование.

Исследован процесс термоллиза полиэфирной ткани, содержащей ПВХ и соединения олова (таблица 5). Нанесение на полиэфирную ткань ПВХ приводит к снижению максимальной скорости разложения и температуры максимальной скорости разложения полиэфира.

Разложение композиции ПЭТФ-ПВХ протекает в две стадии с максимумом скорости разложения при 337 °С ($V_{\max} = 4,8$ %/мин) и 418 °С ($V_{\max} = 13,8$ %/мин). Следовательно, дегидрохлорирование ПВХ, протекающее с максимальной скоростью 16,8 %/мин при 270 °С, в присутствии ПЭТФ значительно замедляется.

Оловосодержащие соединения по-разному влияют на процесс термоллиза композиций ПЭТФ-ПВХ. Термоокислительная стабильность указанных композиций повышается в присутствии SnO, что объясняется природой и наличием активных центров на поверхности оксида олова.

Наиболее эффективной огнезамедлительной системой для ПЭТФ-ПВХ композиции, из изученных нами, является система, содержащая $ZnSn(OH)_6$. КИ составил 27,0%. Процесс термодеструкции ПЭТФ-ПВХ композиции, содержащей $ZnSn(OH)_6$, отличается от термоллиза композиций, содержащих моно- и диоксид олова. Это объясняется тем, что разложение $ZnSn(OH)_6$ сопровождается выделением ZnO и SnO₂. ZnO наиболее активен в процессе дегидрохлорирования ПВХ.

Таблица 5 - Основные параметры термического разложения галогеноловосодержащих образцов ПЭТФ ткани

Наименование Композиции	С1, %	КИ, %	Потеря массы, % При T °C				КО при 700 °C, %	Т _{макс} , °C	
			200	300	400	500		V _{макс} , %/мин	
								I	II
ПЭТФ	-	20,0	-	-	3,3	86,2	0,4	440	-
								24,0	
ПЭТФ-ПВХ	8,3	20,4	0,2	1,8	27,8	83,8	4,8	337	418
								4,8	13,8
ПЭТФ-ПВХ- SnO	7,4	26,8	0,7	6,6	16,6	71,4	16,9	273	468
								1,7	6,3
ПЭТФ-ПВХ- SnO ₂	7,2	25,0	0,2	1,2	21,1	80,0	9,6	335	423
								5,2	5,8
ПЭТФ-ПВХ- ZnSn(OH) ₆	7,9	27,0	1,6	9,7	19,1	81,1	7,4	265	451
								6,2	14,2
ПЭТФ- АСНТФ-ПВХ- ZnSn(OH) ₆	6,8	28,5	1,2	9,0	20,3	75,6	11,4	280	450
								5,2	10,2

Выделение образующихся в процессе термодеструкции указанной композиции $ZnCl_2$ и $SnCl_4$ протекает в более широком температурном интервале, что приводит к более длительному поступлению ингибиторов горения в газовую фазу.

С целью получения композиционного материала с высокими огнезащитными показателями, полиэфирную ткань модифицировали АСНТФ, а в ПВХ композицию ввели $ZnSn(OH)_6$. Композиционный материал характеризуется КИ=28,5%.

Коэффициент дымообразования (D_{cp}) в режиме тления, как наиболее опасной стадии процесса горения, для исходной композиции составляет 1770 m^2/kg , а для образца модифицированного АСНТФ и $ZnSn(OH)_6$ указанный показатель снижается до 515 m^2/kg , что подтверждает эффективность использования АСНТФ и гексагидроксисистаната цинка для снижения пожарной опасности искусственной кожи.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы огнезащитные показатели полиэфирных материалов, полученных из полимеров, в состав которых при сополиконденсации введен 2-метил-2,5-диоксо-1-оксо-2-фосфофан. Установлено, что такие технологические показатели, как эффективная вязкость расплава и молекулярная масса полимера, определяют огнезащитные показатели получаемых материалов.
2. Показана перспективность использования азотсодержащих производных фосфоновой кислоты в качестве замедлителей горения для ПЭТФ, т.к. они обладают достаточно высокой эффективностью огнезащитного действия для

данного полимера и могут быть использованы в качестве компонентов пенококсообразующих систем.

3. Показано, что ОГЗС, включающая аммонийную соль аминотрисметилефосфоновой кислоты, пентаэритрит и меламина, способствует образованию в процессе термолитза объемного пенококсового слоя, что обеспечивает высокую эффективность огнезащитного действия по отношению к ПЭТФ.
4. Исследование закономерностей процесса термолитза ПЭТФ в присутствии указанной огнезамедлительной системы на основе аммонийной соли НТФ, пентаэритрита и меламина показало, что указанная система способствует образованию теплозащитного пенококсового слоя определенного состава и структуры, устойчивого к окислению и препятствующего термодеструкции полимерной матрицы. Установлен оптимальный состав ОГЗС обеспечивающий высокие огнезащитные показатели композиций и не влияющий на технологические характеристики ПЭТФ.
5. Повышение огнезащитных показателей композиций ПЭТФ, синергическое увеличение выхода карбонизованного остатка и увеличение его термостабильности за счет формирования на поверхности карбонизованного остатка плотного полимерного теплоотражающего слоя обусловлено введением металлосодержащих добавок (цеолита и тубулена) в композиции ПЭТФ совместно с производным фосфоновой кислоты
6. Использование ОГЗС с медьсодержащими наноструктурами (тубуленами) приводит к изменению процесса термоокислительной деструкции ПЭТФ, в результате чего снижается скорость газообразования, экзотермичность процесса деструкции, происходит науглероживание карбонизованных остатков.
7. Установлено, что повысить эффективность огнезащитного действия ЗГ можно не только путем изменения его состава, но и разработкой новых способов введения в полимер, например, при крейзинге полимеров.
8. Сформулированные принципы огнезащиты композиционных материалов на основе ПЭТФ позволили реализовать в опытно-промышленном масштабе способ получения искусственной кожи с пониженной пожарной опасностью.

**Основное содержание диссертационной работы отражено в
следующих публикациях:**

1. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г. Азотсодержащие производные фосфоновой кислоты – эффективные замедлители горения для полиэтилентерефталата. // Тезисы докладов IV Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». - Волгоград., 2000.-С.26–27
2. Дутикова О.С., Комисарова Ю.С. Degradation termique d'un polyester ignifuge par le sistem intumescent polyphosphate d'ammonium - pentaeritrol. // Научно-практическая конференция аспирантов университета на иностранных языках.- Москва., 2002.-С.19
3. Дутикова О.С., Зубкова Н.С. Выбор пенококсообразующих систем для снижения горючести полиэтилентерефталата. // Сб. научных трудов аспирантов.- Москва., 2002.-№5.-С.72-74

4. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г. Разработка метода получения полиэфира с пониженной горючестью. // Тезисы докладов 7-ого международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов «Техника и технология экологически чистых производств».- Москва.,2003.-С.82
5. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г. Полиэфир пониженной горючести. // Тезисы докладов Юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения».- Казань.,2003.-С.129
6. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И., Нагановский Ю.К. Снижение горючести композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата. // Сб. докладов Международной конференции «Композит-2004».-Саратов.,2004.-С.25-27
7. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г. Снижение горючести текстильных материалов на основе полиэфира. // Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2004).-Москва.,2004.-С.130-131
8. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И., Нагановский Ю.К. Закономерности термоокислительного разложения материалов из смеси хлопка и полиэфира. // Химические волокна.- 2004.- №5.-С.49-51
9. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И., Нагановский Ю.К. Снижение пожароопасности искусственной кожи. // Тезисы докладов Международной конференции «Волокнистые материалы XXI век».- С.-Петербург.,2005.-С.117-118
10. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Константинова Н.И., Нагановский Ю.К. Снижение горючести полиэфирных волокон. // Химические волокна.-2005.-№3.-С.33-36
11. Пат. № 2252241 РФ. МПК⁷ С 09 К 21/14. Огнезащитная полимерная композиция / Дутикова О.С., Антонов Ю.С., Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г. / №2004108089; Заявл. 19.03.2004; Оpubл. 20.05.2005.
12. Дутикова О.С., Зубкова Н.С., Константинова Н.И., Нагановский Ю.К. Снижение горючести искусственной кожи. // Пластические массы.-2005.- №8.-С.43-45

РНБ Русский фонд

2006-4
15014

Подписано в пе

Формат бумаги 60x84/16 Бумага множ.

Усл.печ.л. 1,0 Заказ 438 Тираж 80

МГТУ им. А.Н. Косыгина, 119991, Москва, ул. Малая Калужская, 1