

НАУКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ

УДК 678.7:699.81

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СПОСОБОВ
СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ
СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В. Е. Ваганов, к. т. н., доц.

*ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»*

Ключевые слова: *полиэтилентерефталат, полимерное волокно, термическая деструкция, углеродные наноструктуры, функционализация, горючесть*

Постоянно растущий спрос на высококачественные упаковочные материалы для пищевой и фармацевтической промышленности привел к созданию многотоннажных производств полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и соответственно обусловил необходимость их последующей утилизации или переработки.

Одним из перспективных способов утилизации вторичного ПЭТФ является производство волокна и последующего изготовления из него различного рода утеплительных материалов, обладающих рядом уникальных свойств: абсолютная экологическая безопасность; низкая теплопроводность; хорошая паропроницаемость; высокая эластичность; высокое звукопоглощение; срок службы без какого-либо ухудшения свойств более 50 лет. Все это позволяет с уверенностью сказать, что утеплительные и шумоизолирующие материалы, произведенные на основе волокна ПЭТФ, по критерию минимизации вредного влияния на здоровье людей и по критерию цена – качество являются более предпочтительными при их применении в строительстве и ремонте жилых, офисных, культурно-досуговых, гостинично-туристических помещений и других зданий и сооружений.

Вместе с тем активное применение данного материала требует решения проблемы снижения горючести и воспламеняемости, характерной практически для всех полимеров. Пожарная опасность материалов, в том числе на основе полимеров, определяется комплексом факторов, а именно:

1. Горючестью, т. е. способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения;
2. Дымовыделением при горении и воздействии пламени;
3. Токсичностью продуктов горения и пиролиза;
4. Огнестойкостью конструкции, т. е. способностью сохранять физико-механические характеристики под действием пламени.

В разработке полимерных негорючих материалов существует три основных направления – синтез малогорючих базовых полимеров, химическая и физическая модификация и применение замедлителей горения (антипиренов).

Проблеме горения полимеров и разработке способов снижения их пожарной опасности посвящены работы отечественных и зарубежных ученых последних 50 лет [1]. Исследования полимерных материалов позволили частично описать процесс горения и выделить его основные стадии. Полученные фундаментальные результаты были обобщены в классических монографиях [1; 2] и статьях [3; 4]. В этих работах были описаны химические превращения на разных стадиях горения полимеров, математические модели тепло- и массопереноса, основные методики исследования горения полимерных материалов, обобщены основные идеи относительно механизма влияния ингибиторов на различные стадии горения. При этом отмечается недостаточное понимание механизмов действия антипиренов, основанное большей частью на качественных схемах.

Антипирены – это вещества, которые влияют на химию процессов в конденсированной или газовой фазе, или на поверхности раздела фаз. Действие антипиренов проявляется в следующих характеристиках:

- изменение состава летучих продуктов пиролиза полимеров;
- изменение выхода нелетучего остатка (кокса);
- способность выделяться из полимерного субстрата в процессе его горения;
- зависимость эффекта замедления горения от природы окислителя и структуры полимера.

В подавляющем большинстве воздействие антипиренов на горение полимерных материалов является множественным. В структуре антипирена могут одновременно присутствовать элементы пламегасящего действия и группы, которые способны оказывать влияние на ход пиролиза полимеров и гетерогенное окисление.

В качестве антипиренов применяются различные вещества, механизм действия которых сильно отличается. Галогеносодержащие антипирены позволяют значительно уменьшить горючесть разных полимерных материалов, однако при деструкции полимерных композитов на основе таких добавок выделяются ядовитые газы, что, в свою очередь, не способствует снижению пожарной опасности, даже при снижении горючести. По этой причине галогеносодержащие антипирены все реже используются в производстве.

На смену галогеносодержащим антипиренам приходят фосфорсодержащие добавки, а также оксиды и гидроксиды металлов [5]. Механизм действия таких добавок связан с усилением карбонизации в конденсированной фазе, образованием барьерного поверхностного стеклообразного или вязкого расплавленного слоя полиметафосфорной кислоты, препятствующим переносу тепла от пламени к полимеру и, как следствие, диффузии реагентов в сторону пламени, ингибированием радикальных реакций окисления в пламени, влиянием на гетерогенное окисление карбонизированного продукта пиролиза полимеров. Однако использование этих добавок, как правило, ведет к снижению прочностных характеристик полимерного композита, что в ряде случаев нежелательно.

В последнее время все больше внимания уделяется вопросу создания полимерных нанокомпозитов, использующих в качестве наполнителя наночастицы слоистых силикатов, углеродные нановолокна и нанотрубки, а также комбинации наночастиц [6 – 11]. По мнению авторов [12], наиболее перспективны разработки нанокомпозитов, максимально использующих эффект интумесценции – коксования и вспучивания поверхности горящего полимера и образования защитного слоя. Из работ разных авторов следует, что в ряде случаев при создании полимерных нанокомпозитов удается существенно повысить пожарную безопасность полимера, а именно, снизить каплеобразование, замедлить деградацию материала и, следовательно, образование молекул горючих веществ, повысить огнестойкость материала. При этом механические свойства полимерного нанокомпозита в обычных условиях обычно превышают соответствующие значения для исходного материала [6; 8 – 12].

Процесс термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата (ПЭТФ) имеет свои характерные особенности. ПЭТФ, содержащий в своей структуре ароматические циклы, может быть отнесен к условно карбонизирующимся полимерам. В условиях пиролитического процесса в макромолекулах образуются участки с сопряженными кратными связями, происходит переход от линейной структуры к пространственно-сетчатой. Это приводит к формированию нелетучего карбонизированного остатка. Поэтому для снижения горючести ПЭТФ необходимо создать условия, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного карбонизированного слоя.

В работе [13] выполнены исследования термической деструкции нанокомпозита на основе полипропилена с добавлением многослойных УНТ. Равномерное распределение УНТ в нанокомпозите было достигнуто путем функционализации УНТ методом газофазного озонирования. Термостабильность нанокомпозита исследовалась методом термогравиметрического анализа (ТГА) в инертной среде (аргон) и на воздухе в присутствии кислорода. Результаты, полученные в инертной среде, показали незначительный рост термостабильности (температуры начала разложения и максимальной скорости разложения) нанокомпозита, тогда как эксперименты, проведенные на воздухе, выявили общую тенденцию к стабилизации нанокомпозита. Значительный эффект был достигнут уже при добавлении 0,5 мас. % УНТ. По результатам сравнительного анализа с нанокомпозитами на основе слоистых силикатов был сделан вывод о большей эффективности многослойных УНТ в плане улучшения термических свойств полиолефинов. По мнению автора, эффективность УНТ для снижения горючести полипропилена связана с их антиоксидантными свойствами. Также в работе отмечена преимущественная роль стадии карбонизации при деструкции нанокомпозита с УНТ.

Таким образом, по результатам представленного краткого обзора можно сделать следующие выводы:

1. Перспективность создания полимерных нанокомпозитов на основе слоистых силикатов, углеродных нанотрубок и нановолокон для решения проблемы снижения пожарной опасности полимеров безусловна. В работах разных авторов показана эффективность таких наносистем в разных полимерах. Отмечена особенно высокая эффективность комбинированных систем, основанных на смесях слоистых алюмосиликатов и фосфорсодержащих веществ. Использование вместо алюмосиликатов многослойных УНТ перспективно, поскольку способствует замедлению окислительных процессов в ходе термоокислительной деструкции.

2. Поведение кристаллической структуры на основе ПЭТФ с добавлением многослойных УНТ при разных температурах показывает, что уже при добавлении 0,1 мас. % УНТ существенно изменяются кристаллическая структура и свойства нанокомпозита. Термоокислительные свойства нанокомпозитов на основе ПЭТФ изучены недостаточно, а информация о таких исследованиях практически отсутствует в литературе.

Исследование термических свойств нанокомпозитов на основе ПЭТФ и тубулярных углеродных наноматериалов различной морфологии. В качестве наполнителей ПЭТФ были выбраны углеродные материалы в виде малослойных углеродных трубок; многослойных углеродных трубок и углеродных нановолокон с различной морфологией и структурой. Особый интерес с позиций их последующего применения в промышленном производстве представляли нановолокна, полученные в результате переработки хлорсодержащих отходов [14 – 15]. Такого рода волокна могут оказаться перспективными по причине сочетания уникальности свойств и стоимости. Благодаря высокой степени неупорядоченности структуры (рис.1), данный материал характеризуется развитой поверхностью (300 – 400 м²/г, что в несколько раз превосходит аналогичные значения для других нановолокон и соответствует удельной поверхности малослойных углеродных нанотрубок.

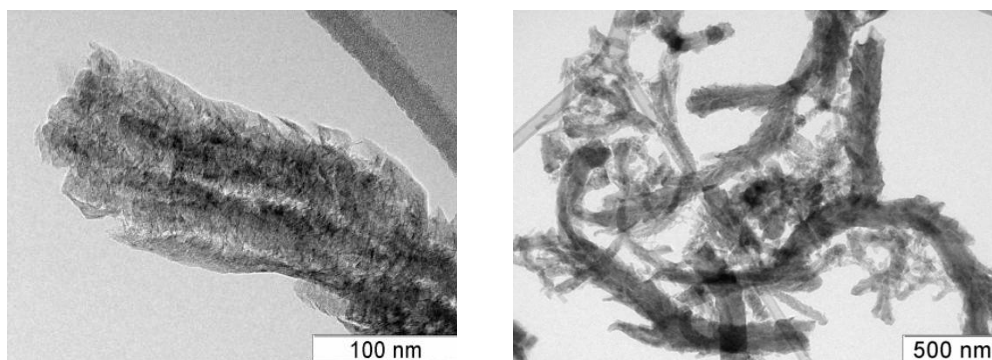


Рис. 1. Перистые волокна

В лабораторных условиях были получены образцы полимерных нанокомпозитов на основе ПЭТФ и представленных выше наноматериалов. Углеродный депозит, полученный в результате каталитического пиролиза, предварительно очищался от остаточного катализатора и аморфного углерода. Затем полученный материал обрабатывался в специально подобранных химических составах с целью прививки к поверхности функциональных групп. Исследования, проведенные на электронном и атомно-силовом микроскопе, показали, что в результате такой обработки исходные клубки плотно переплетенных нанотрубок и нановолокон распадаются на отдельные единицы. С целью последующего их применения полученные УНМ были диспергированы ультразвуком в растворах, в том числе в воде, до получения устойчивых коллоидных дисперсий. В результате термической обработки (выпаривания) полученный сухой остаток смешивался с полимером в атриторе и сплавлялся в таблетки при температурах 270 – 274°C.

Исследования, выполненные методами РЭМ и АСМ микроскопии, убедительно показали равномерное распределение в объеме ПЭТФ углеродных материалов. Эти результаты позволяют предположить возможность введения УНМ в состав полимера в технологической цепи производства через вторичную переработку волокна, с образованием концентрированных

гранул, содержащих УНМ в необходимой концентрации.

Термические характеристики образцов изучали на дериватографе MOM Q1500 (Венгрия). Кинетический анализ термической деструкции композиций выполняли с использованием программного обеспечения Thermokinetics NETZSCH-Geratebau GmbH (Германия). Испытания на горючесть образцов проводили по стандартным методикам ASTM1354-92 и ISO/DIS 13927 на конкалориметре. Суть данного метода заключается в измерении потери массы исследуемого образца при постоянном воздействии теплового излучения (в данном случае плотность теплового потока составляла 20 кВт/м^2).

Термогравиметрические исследования ряда образцов ПЭТФ показали, что, в отличие от линейных полиолефинов (ПП, ПЭ), а также (возможно) органических полимеров, термически разлагающихся по «закону случая», углеродные добавки нанотруб различных морфологий не влияют на первую (основную) стадию термодеструкции. На первой стадии термодеструкции ПЭТФ ($400 - 450^\circ\text{C}$) в присутствии кислорода воздуха происходит преимущественно внутримолекулярный разрыв сложноэфирных связей, приводящий к образованию кислотных фрагментов фталиевой кислоты и набора углеводов различной химической природы (рис. 2).

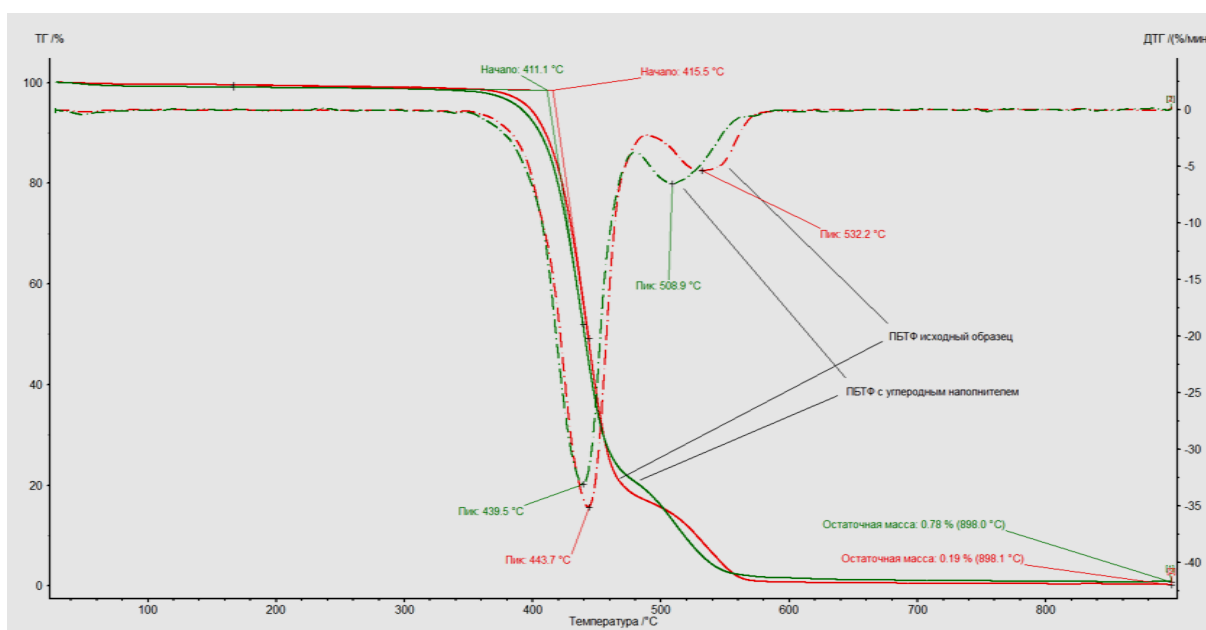


Рис. 2. Термогравиметрические исследования полимера (ПЭТ) в исходном образце и в наполненных различными углеродными наноматериалами

Основной интерес представляет вторая стадия термодеструкции ($450 - 550^\circ\text{C}$), где деструкция происходит по радикальному механизму. На этой стадии наблюдается стабилизирующий эффект углеродных добавок. Максимальный стабилизирующий эффект (20°) наблюдался для образца ПЭТФ – УНТ «перистые» – $3,8 \%$. Природа стабилизирующего эффекта может иметь как химический (реакции сшивания, коксообразование), так и физический характер (образование защитного барьерного слоя на поверхности деструктирующего полимера, затрудняющего диффузию летучих продуктов).

Поскольку температура на поверхности горящего полимера может достигать $400 - 450^\circ\text{C}$, данный эффект может способствовать понижению горючести материалов на основе ПЭТФ.

На рисунке 3 представлены дифференциальные кривые скорости потери массы от времени ПЭТФ, обработанного по различным методикам: создание нанокомпозитной структуры; крейзинг; поверхностная обработка антипиренами; термоскрепленное полотно из крейзингованных волокон ПЭТФ.

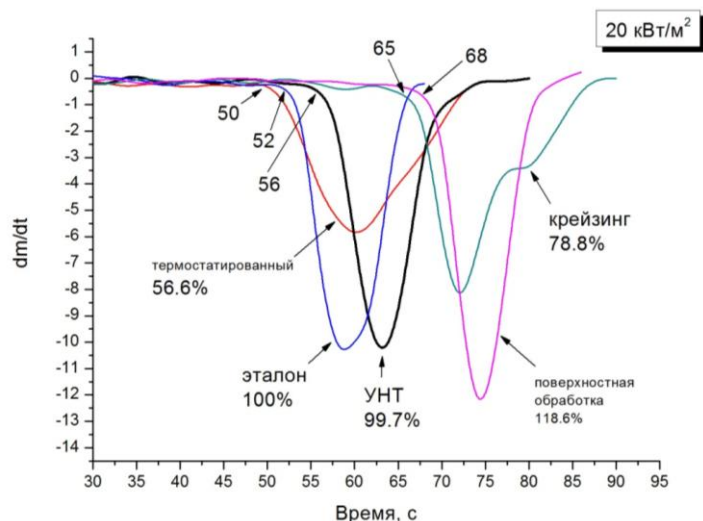


Рис. 3. Скорості втрати маси від часу ПЕТФ, обробленого по різних методам

Как следует из представленных данных, материал, изготовленный методом термоскрепления из крейзингованных полимерных волокон, показал уменьшение скорости потери массы на 43,5 % относительно эталона, но при этом время до начала его воспламеняемости было меньше. Образец с поверхностной обработкой показал самое большое время до начала процесса деструкции (воспламеняемости), но при этом имел максимальную скорость потери массы. Наилучшими показателями обладал материал, полученный из крейзингового волокна, повышалось время до воспламеняемости, а также уменьшалась скорость потери массы. Полимерный нанокомпозит с УНТ также проявил тенденцию на улучшению параметров горения: усиливалась воспламеняемость материала, а также незначительно снижалась скорость потери массы по сравнению с эталоном.

Полученные результаты также подтверждаются исследованиями, выполненными в условиях сертификационных испытаний ИвПожЛаб, где было установлено уменьшение воспламеняемости нанокомпозитных полимерных ПЕТФ волокон. На основании литературных данных, а также проведенных исследований, можно с уверенностью утверждать о торможении процессов термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПЕТФ / УНТ в сравнении с исходным полимером ПЕТФ. По-видимому, природа данного эффекта во многом зависит от радикально-акцепторных свойств УНТ, которые проявляются при деструкции нанокомпозита в реакциях обрыва алкильных и алкоксильных радикалов и сопровождаются последующими процессами сшивания и карбонизации нанокомпозита.

Анализ возможных технологических решений по производству нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталата (ПЕТФ) и углеродных наноматериалов. Рассмотрение существующих технологических схем производств волокон ПЕТФ позволяет предложить три наиболее оптимальные точки внедрения углеродных наноматериалов в структуру пластика:

- а) совместно с вторичным пластиком в зону плавления.
- б) в процессе крейзинга волокна;
- в) механическое введение в расплав через смешение в процессе сушки.

В рамках данного исследования применялся первый способ.

Подготовка УНТ к введению в гранулы вторичного пластика. Структурные исследования последних лет доказали, что надмолекулярные полимерные образования являются естественными наноструктурированными объектами. По признакам наносоразмерности и химического сродства правомерно ожидать активного влияния фуллероидных и трубчатых углеродных наночастиц на морфологию полимерных матриц, границу раздела фаз, физико-механические свойства полимерных композиционных материалов. Весьма существенным для формирования характеристик является степень взаимодействия углеродных нанообъектов (для нашего случая – УНТ) с полимерным материалом.

Одним из способов управляемой регуляции структуры (а, соответственно, и тонкого варьирования свойств) является их химическая модификация как за счет создания

дополнительных ковалентных связей (формирование на поверхности объекта гетероатомных функциональных групп, например, атомов галогена, карбоксильной группы и др.), так и нековалентных (π - π) взаимодействий.

По сравнению с исходными структурами, модифицированные разнообразными функциональными группами углеродные нанотрубки проявляют другие физические и физико-химические свойства, появляется возможность плотной сборки трубок в один упорядоченный массив со строго определёнными характеристиками или равномерность распределения в полимерной матрице при достаточно сильном взаимодействии с макромолекулами полимера.

Нами рассмотрены аспекты ковалентной модификации многослойных углеродных нанотрубок. Общая схема химической модификации ковалентно связанными функциональными группами углеродных нанотрубок представлена на рисунке 4.

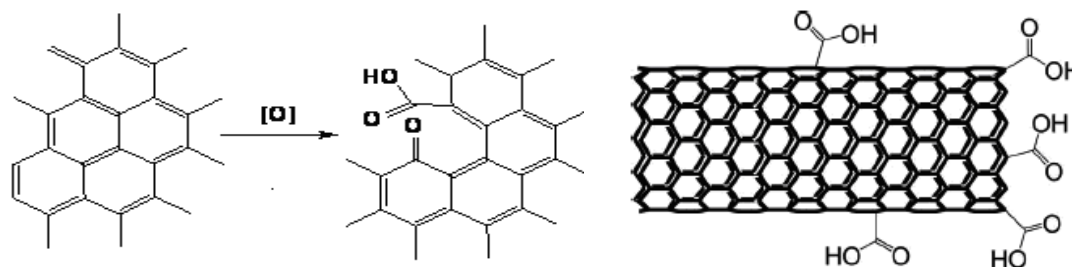


Рис. 4. Схема химической модификации ковалентно связанными функциональными группами в окислительных процессах

Исходным этапом модификации нами выбрано окисление до образования карбоксильных групп (рис. 11). В качестве сопутствующих при этом образуются также карбонильные и, в некоторых количествах, гидроксильные фрагменты. Преимуществом этого подхода является введение в структуру нанобъекта химически высоколабильных групп.

Карбоксилизация многостенных углеродных нанотрубок осуществлялась путем взаимодействия последних с различными окислительными агентами (азотная кислота в различных средах, соли хрома, марганца в высших степенях окисления, пероксид водорода). Нами выбраны весьма мягкие условия проведения процесса при использовании в качестве окислителя водного раствора азотной кислоты, что позволило рассчитывать на проведение процесса только по реакционноспособным фрагментам нанотрубок.

Анализ результатов с точки зрения минимизации расхода реагентов, остаточных количеств аморфного углерода, катализатора и степени «спутанности» УНТ позволил предложить следующую методику функционализации и последующей подготовки к внесению в полиэтилентерефталат.

Углеродные нанотрубки с примесью частиц катализатора и аморфного углерода просеивают через сито с диаметром ячеек 0,4 – 0,6 мм для отделения крупных частиц примесей. К 250 г просеянных УНТ добавляют 20 мл концентрированной HNO_3 и 400 мл концентрированной H_2SO_4 , смесь нагревают в колбе объемом 2 л при постоянном перемешивании до температуры 60°C в течение одного часа. За это время происходит окисление частиц металлического катализатора до соли с выделением газа и появлением зеленого окрашивания раствора, характерного для катиона никеля. Спустя час смесь охлаждают, выливают в стакан с дистиллированной водой и фильтруют под вакуумом, промывая осадок НТ дистиллированной водой до обесцвечивания и нейтральной реакции промывных вод.

Дальнейшую дезинтеграцию наночастиц и обеспечение устойчивости суспензии осуществляли с помощью поверхностно-активного вещества. Для преодоления седиментации наночастиц использована жидкая среда. Кроме того, эффективным и доступным методом преодоления седиментации углеродных наночастиц является ультразвуковое воздействие (УЗИ). Одновременно достигается дезинтеграция наноматериала. Дозу УЗИ нужно регламентировать, чтобы не допустить механодеструкции. Процесс получения водной дисперсии УНТ осуществлялся следующим образом. В ультразвуковую ванну помещали порцию очищенных функционализированных нанотрубок, добавляли нужный объем

дистиллированной воды и неионогенное ПАВ типа жидкого мыла в количестве не менее 1 %. Озвучивание проводят в течение 15 – 20 минут, при этом желателен нагрев до 40 – 45°C для лучшего растворения и действия ПАВ. Таким образом для последующего введения в зону плавления карбоксилированных УНТ совместно с вторичным полимером было приготовлено 25 л водной дисперсии из расчета 5 л на 40 кг вторичного полимера. Смешение полученной суспензии с нагретым до температуры 200 – 210°C вторичным полимером привело к образованию пористых гранул, в которых вследствие резкого вскипания воды оказались равномерно распределены неагломерированные УНТ (рис. 5).

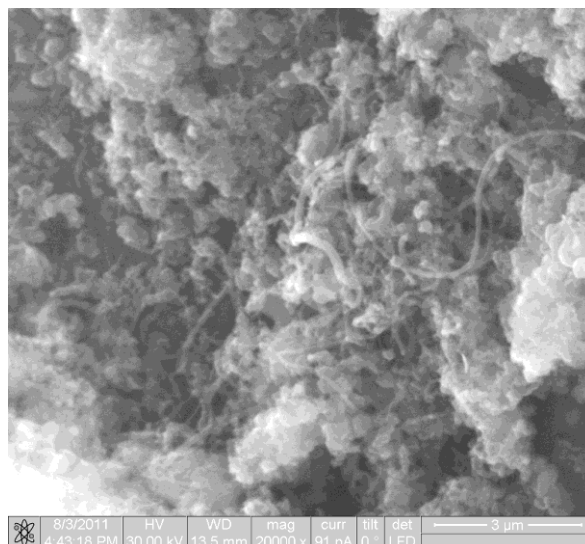


Рис. 5. УНТ в пористых гранулах ПЭТФ

Таким образом, предложенный нами подход, основанный на вспенивании водной суспензии в нагретом пластике, является уникально эффективным для предотвращения конгломерации УНТ и равномерного распределения последних в объеме композита.

Добавлением полученных вспененных гранул пластика с УНТ к расплаву ПЭТФ при перемешивании были получены волокна с содержанием УНТ 0,1 – 0,5 % масс% и характеризующиеся равномерным распределением углеродных наноструктур (рис. 6).

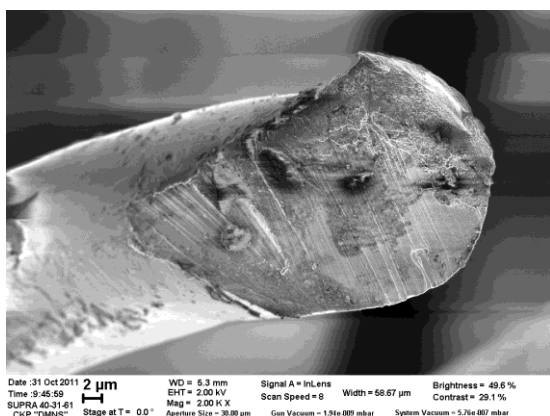


Рис. 6. Волокно, сформованное из композита ПЭТФ – 0,5 % УНТ

Характерной особенностью полученного композита также является его электропроводность, в отличие от исходного ПЭТФ. Это можно отнести к полезным характеристикам, поскольку не позволяет накапливаться на волокнах статическому электричеству.

Выводы. 1. Определены и опробованы возможные варианты введения углеродных наноматериалов в полимерное волокно в условиях, близких к реальным технологическим процессам получения полимерного волокна.

2. Исследованы возможные схемы функционализации различных углеродных наноматериалов с целью получения стабильных дисперсий на основе различных растворов, применяющихся в технологическом процессе. Отработаны методы подготовки углеродных нанотрубок, обеспечивающие однородность распределения УНТ в расплаве и в получаемых волокнах в отсутствие примесей аморфного углерода и остатков катализатора.

3. Методами термического анализа проведены исследования влияния углеродных наноматериалов на процессы термодеструкции ПЭТФ. Установлено, что максимальный стабилизирующий эффект проявляется на второй стадии в области температур 450 – 550 °С.

4. В условиях реального технологического производства получены опытные партии (в количестве 2 т) полимерного нанокompозитного волокна. Установлено, что предложенный метод введения УНТ в полимерное волокно является эффективным и не усложняет технологический процесс его получения. Качество и основные усредненные характеристики получаемого волокна соответствуют требованиям ТУ производства.

5. В условиях сертифицированной лаборатории по пожарным испытаниям проведены испытания нанокompозитных волокон, а также нетканых материалов, произведенных из них, свидетельствующие о повышении термической стабильности и уменьшении горючести нанокompозитных полимеров.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. **Асеева Р. М., Заиков Г. Е.** Горение полимерных материалов. – М. : Наука. – 1981. – 280 с.
2. **Липанов А. М.** и др. Моделирование горения полимерных материалов. – М. : Химия. – 1990. – 240 с.
3. **Берлин Ал. Ал.** и др. Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Успехи химии. – Т. LIII. – Вып. 2. – 1984. – С. 326 – 346.
4. **Берлин Ал. Ал.** Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / Химия. – 1996. – С. 57 – 63.
5. **Берлин Ал. Ал.** и др. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. – М. : Интеллект. – 2010. – 352 с.
6. **Lomakin S. M.** at al. The effect of multi-walled carbon nanotubes addition on the thermo-oxidative decomposition and flammability of PP/MWCNT nanocomposites // J. Mater. Sci. – 2009.
7. **Kashiwagi T.** at al. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effect of nanotube dispersion and concentration // Polymer. – 2005. – 46. – P. 471 – 481.
8. **Gilman J. W.** at al. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach // SAMPE J. – 1997, 33. – P. 40 – 46.
9. **Gilman J. W., Lomakin S.** at al. Flammability studies of polymer layered silicate nanocomposites, in : M. Le Bras at al, Fire retardancy of polymer: the use of intumescence. Royal Society of Chemistry, London, 1998. – P. 203 – 221.
10. **Kashiwagi T.** at al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites // Polymer. – 2004, 45. – P. 4227 – 4239.
11. **Stoliarov S. I., Nyden M. R.** Molecular mechanics calculations of the thermodynamic stabilities of polymer-carbon nanotube composites, in: A. B. Morgan, C. A. Wilkie. Flame retardant polymer nanocomposites. – 2007. – P. 89 – 106.
12. **Serge Bourbigot, Sophie Ducuesne.** Intumescence and nanocomposites: a novel route for flame-retarding polymeric materials, in: A. B. Morgan, C. A. Wilkie. Flame retardant polymer nanocomposites. – 2007. – P. 131 – 162.
13. **Рахимкулов А. Д.** Влияние многостенных углеродных нанотрубок на особенности физико-химических процессов деструкции и горения композитов полипропилена: дис. ... к. х. н., 02.00.04, 02.00.06. – М. : 2009. – 160 с.
14. **Mishakov I. V., Chesnokov V. V., Buyanov R. A., Chuvilin A. L.** Morphology and structure of carbon formed from chlorohydrocarbons on nickel cobalt containing catalysts, Reac. Kin. Catal. Lett., 2002. – Vol. 76(2). – P. 361 – 367.
15. **Мишаков И. В. И др.** Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла / И. В. Мишаков, Р. А. Буянов, В. И. Зайковский, И. А. Стрельцов, А. А. Ведягин // Кинетика и Катализ. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 916 – 921.