

# ХИМИЯ И ФИЗИКА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

УДК 677.027.625 (043.3)

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИКАПРОАМИДА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫМИ ЗАМЕДЛИТЕЛЯМИ ГОРЕНИЯ

*Н.С.Зубкова, Н.Г.Бутылкина, А.П.Морыганов, Н.Ю.Боровков*

Исследован процесс термолита огнезащитных композиций на основе поликапроамида и полиэтилентерефталата, полученных путем введения замедлителя горения (ЗГ) в расплав полимера. В качестве ЗГ использован дисперсный фосфоразотсодержащий препарат марки Т-2, микрокапсулированный в полимерную оболочку.

Регулирование процессов термолита и горения гетероцепных полимеров и, в частности, поликапроамида (ПКА) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) путем введения в расплав полимера замедлителей горения (ЗГ) позволяет получать материалы с пониженной горючестью.

Исследовали огнезащитное действие ЗГ, микрокапсулированных в полимерные оболочки: в качестве ЗГ использован антипирен Т-2, состоящий из смеси аммонийной соли амида метилфосфоновой кислоты и хлорида аммония. Было показано, что антипирен Т-2 является эффективным ЗГ для ПКА и ПЭТФ, однако не обладает достаточной термической стабильностью в условиях формования. В связи с этим проведено микрокапсулирование антипирена Т-2 в термостойкие полимерные оболочки [1].

Для снижения горючести ПКА и ПЭТФ были использованы микрокапсулированные ЗГ в полимерных оболочках с температурой разложения, близкой к температуре разложения модифицируемого полимера: в кремнийсодержащих полимерах (поливинилэтоксисилоксан - ПВЭС, полиаминопропилэтоксисилоксан - ПАПЭС), полиметафениленизофталамиде (ПМФИА).

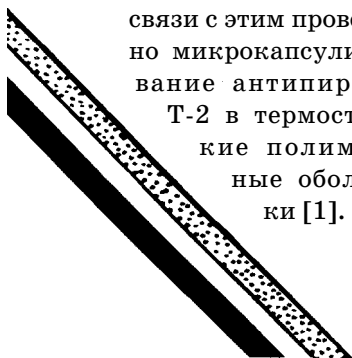
Из данных табл. 1 следует, что эффективность огнезащитного действия МИК ЗГ зависит от типа

*Таблица 1*

**Огнезащитные характеристики модифицированных ПКА и ПЭТФ**

Наименование полимера	Наименование полимера оболочки МИК ЗГ	Р, %	КИ, %	Данные ТГА			Состав летучих продуктов пиролиза, мг/г		
				T <sub>макс.</sub> , °С	V <sub>макс.</sub> , мг/мин	КО, % 500 °С	СО	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub> О
ПКА	-	-	19,0	440	17	5,2	225	169	96
	-	3,9*	27,7	390	12	12,4	139	99	247
	ПВЭС	3,7	29,1	373	5	20,0	127	79	227
	ПМФИА	3,6	27,5	363	10	19,2	110	85	191
ПЭТФ	-	-	20,0	470	24	8,6	261	187	25
	-	1,2*	27,4	423	15	16,1	230	163	29
	ПВЭС	1,1	27,1	431	11	20,3	224	232	32
	ПМФИА	1,3	29,3	433	12	21,9	201	140	35

\* в расплав полимера введен исходный антипирен Т-2.



модифицируемого полимера, и для ПЭТФ в три раза выше, чем для ПКА. Это в большей степени определяется спецификой термоллиза полимера.

При термодеструкции гетероцепного ароматического полимера ПЭТФ первоначальный разрыв сложноэфирных связей протекает по ионному или молекулярному типу, а радикальные процессы играют определенную роль во вторичных реакциях. Энергия активации термодеструкции ПЭТФ, рассчитанная по изменению характеристической вязкости, равна 260 кДж/моль, теплота сгорания - 21 кДж/г.

Разложение ПКА протекает по реакции деполимеризации и сопровождается выделением капролактама. Энергия активации термодеструкции ПКА значительно ниже, чем ПЭТФ, и составляет 113 кДж/моль, а теплота сгорания - 39 кДж/г. Следовательно, ПКА быстрее начинает деструктироваться с образованием низкомолекулярных легковоспламеняющихся соединений, обуславливающих горючесть полимера, поэтому для снижения горючести необходимо ввести в ПКА больше фосфора, чем в ПЭТФ.

Более высокая эффективность огнезащитного действия антипирена Т-2 для ПЭТФ по сравнению с ПКА объясняется большей степенью структурирования ПЭТФ в процессе термодеструкции. Образующийся при 500 °С карбонизованный остаток (КО) композиции ПКА, содержащей в три раза больше ЗГ (содержание Р = 3,9 %), практически равен КО фосфорсодержащего ПЭТФ (содержание Р = 1,2 %).

Карбонизованные остатки препятствуют диффузии кислорода и активных частиц из пламени к разлагающемуся полимеру, в результате чего термоокислительная деструкция замедляется. Вклад КО в подавление горения полимеров возрастает с увеличением выхода кокса, повышением его термостойкости и снижением теплопроводности, что определяется составом и структурой КО. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что в электронных спектрах КО ПКА, содержащего антипирен Т-2, появляется линия углерода с энергией связи 284 эВ, соответствующая углероду в графитоподобных соединениях, характеризующих упорядоченность структуры КО и определяющих огнестойкость композиции [2]. Содержание графитоподобных соединений в КО фосфорсодержащей композиции ПКА в два раза больше (62 %), чем в КО исходного ПКА. В поверхностных слоях кокса содержится максимальное количество фосфора и азота. В спектре КО фосфорсодержащего ПКА появляется более низкоэнергетическая линия фосфора (132 эВ), свидетельствующая о связи фосфора с менее электроотрицательным атомом - углеродом, что повышает термостабильность образующегося КО. Наличие гетероатомов (азота, кислорода) в конденсированных структурах, образующихся при пиролизе модифи-

цированного ПКА, свидетельствует о снижении глубины протекания процесса термодеструкции и термического гидролиза амидных групп.

Указанные закономерности характерны и для ПКА, содержащего МИК ЗГ в ПВЭС оболочке. Введение в расплав ПКА МИК антипирена Т-2 в ПВЭС оболочке приводит к снижению максимальной скорости разложения в три раза по сравнению с исходным полимером. Усиливается процесс карбонизации. Коксовые остатки фосфоркремнийсодержащего ПКА обогащены фосфором (78 % от введенного) и кремнием (80 % от введенного). Наличие кремния в КО приводит к уменьшению его теплопроводности, в результате чего процесс окисления КО протекает с меньшей скоростью и при более высокой температуре (табл. 2).

Количество выделяющихся СО и СО<sub>2</sub> в два раза меньше, а процесс дегидратации полимера усиливается. Следовательно, подавляются окислительные радикальные процессы в газовой фазе пиролиза.

Таблица 2

Данные ТГА окисления КО модифицированного ПКА

Наименование ЗГ	T <sub>макс.</sub> , °С	U <sub>макс.</sub> , мг/мин	КО, % при 700 °С
-	547	2,4	0,4
Антипирен Т-2	569	2,1	7,6
МИК антипирен Т-2 в ПВЭС	570	1,8	15,0

Исследование теплозащитных свойств композиций ПКА при воздействии потока лучистой энергии на лазерной установке в ИСПМ РАН\* показало, что для ПКА, содержащего антипирен Т-2, характерно небольшое изменение скорости прогрева обратной стороны образца по сравнению с исходным ПКА (рис. 1). Введение в ПКА МИК ЗГ в ПВЭС

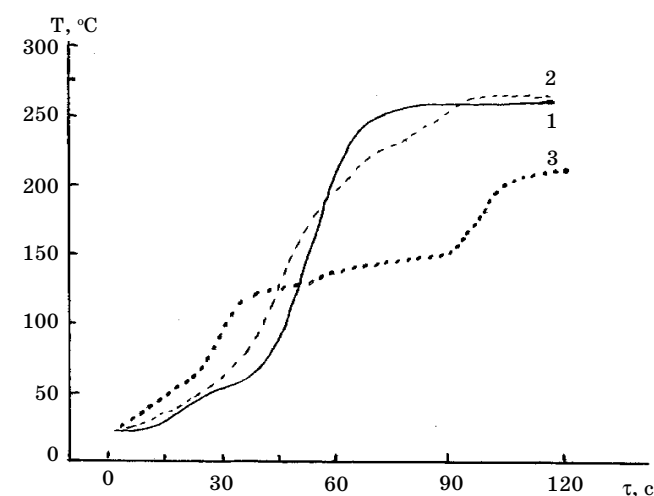


Рис. 1. Теплозащитные характеристики исходного ПКА (1), содержащего антипирен Т-2 (2) и МИК антипирен Т-2 в ПВЭС оболочке (3)

\* Авторы выражают благодарность проф. Н.А. Халтуринскому за проведенные исследования.

оболочке приводит к образованию КО, обладающего высокими теплозащитными свойствами, защищающего композицию от прогрета в течение 120 с по сравнению с КО исходного ПКА. Инкапсулирование антипирена Т-2 в кремнийсодержащую оболочку приводит в процессе пиролиза к образованию более плотного, непроницаемого КО, обладающего низкой теплопроводностью, что определяет высокие огнезащитные характеристики данной композиции.

Введение МИК ЗГ в ПВЭС оболочке в ПЭТФ приводит к снижению температуры и максимальной скорости разложения, также как и для ПКА. Наличие фосфора и кремния в ПЭТФ способствует усилению процесса карбонизации полимера и повышению термоокислительной устойчивости карбонизованных остатков, которые содержат 60 % фосфора и 73 % кремния от введенных в полимер. Количество газообразных летучих продуктов уменьшается (табл. 1).

Показано, что МИК в ПМФИА оболочке более эффективен для ПЭТФ по сравнению с антипиреном, капсулированным в ПВЭС оболочку. Это объясняется большей совместимостью ПМФИА с полимерной матрицей и более высокой термостабильностью композиции.

Таким образом, для выбора ЗГ, снижающего горючесть полимера, необходимо учитывать эффективность его действия в конденсированной фазе (способность увеличивать коксовые остатки, снижать их теплопроводность и пористость), а также в газовой фазе пиролиза за счет ингибирования окислительных радикальных процессов, которые приводят к уменьшению количества выделяющихся газообразных продуктов и, в частности, токсичного СО. Проведенные исследования показали, что МИК антипирен Т-2 в ПВЭС оболочке в большей степени отвечает указанным требованиям для получения трудногорючего ПКА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Зубкова Н.С., Тюганова М.А., Боровков Н.Ю. и др.* Получение синтетических волокнообразующих полимеров с пониженной горючестью с использованием микрокапсулированных замедлителей горения // Сб. трудов Всес. конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». - Волгоград, 1995. - С. 45-50.
2. *Тюганова М.А.* Разработка теоретических основ огнезащиты волокнообразующих полимеров и технологии получения огнезащищенных текстильных материалов: Дисс. ... д-ра хим. наук. - М., 1988. - 280 с.

*МГТА, г. Москва*

*ИХР РАН, г. Иваново*

Получено 25.12.97 г.

## THERMAL DESTRUCTION OF POLYCAPROAMIDE AND POLYETHYLENE TEREPHTHALATE MODIFIED WITH FIRE RETARDANTS MICROENCAPSULATED

*N.S.Zubkova, N.G.Butylkina, A.P.Moryganov and M.Yu.Borovkov*

Thermolysis of compositions on the basis of polycaproamide and polyethylene terephthalate fire-protected by molding with fire retardants has been investigated, the fire retardants being microencapsulated forms of the T-2 preparation (mixture of ammonium chloride and a derivative of methylphosphonic acid).