

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна»

На правах рукописи

Гладунова Ольга Игоревна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕСТОЙКИХ
ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНО- И
МИКРОСТРУКТУРНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Специальность 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Асташкина Ольга Владимировна

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. Аналитический обзор	13
1.1 Общие представления о термостойких и огнестойких волокнах	13
1.1.1 Классификация термостойких и огнестойких волокон.....	13
1.1.2 Способы получения и свойства синтетических термостойких волокон.....	16
1.1.3 Зависимость термостойкости волокон от структуры волоконобразующих полимеров.....	26
1.1.4 Критерии оценки термостойкости и огнестойкости полимерных материалов.....	28
1.1.5 Перспективы использования термостойких материалов для технических и бытовых целей.....	32
1.2 Существующие подходы к повышению огнестойкости волокнистых материалов.....	36
1.2.1 Синтез негорючих волоконобразующих полимеров, сополимеризация и химическая модификация.....	37
1.2.2 Поверхностная огнезащитная обработка текстильных материалов.....	44
1.2.3 Создание термостойких гибридных волокон и гибридных текстильных материалов.....	46
1.2.4 Введение антипиренирующих добавок в раствор или расплав волоконобразующего полимера.....	49
2. Характеристика объектов и методов исследования.....	60
2.1 Материалы и реактивы.....	60
2.1.1 Раствор полиоксадиазола.....	60
2.1.2 Серная кислота.....	61
2.1.3 Дистиллированная вода.....	61
2.1.4 Натрий двууглекислый.....	61
2.1.5 Модифицирующие добавки-наполнители для волокон-композитов.....	61
2.2 Методы исследования.....	68

2.2.1	Определение толщины материалов.....	68
2.2.2	Определение хемостойкости материалов.....	68
2.2.3	Термогравиметрический анализ.....	69
2.2.4	Определение кислородного индекса материалов.....	69
2.2.5	Сканирующая электронная микроскопия.....	69
2.2.6	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	70
2.2.7	Определение разрывной нагрузки и удлинения при разрыве.....	70
2.2.8	Определение термостойкости нитей.....	70
2.2.9	Определение вязкости прядильного раствора.....	70
2.2.10	Определение концентрации полимера в растворе.....	71
2.2.11	Определение фактической линейной плотности материалов.....	71
2.2.12	Оптическая микроскопия.....	71
2.2.13	Устойчивость к распространению пламени.....	72
2.2.14	Определение усадки материалов.....	72
2.2.15	Определение потери массы материалов.....	72
2.2.16	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	72
3.	Разработка процесса модификации ПОД материалов нано- и	
	микроструктурными добавками, обеспечивающими повышение КИ.....	73
3.1	Критерии выбора, изучение структуры и свойств модифицирующих добавок для ПОД материалов.....	74
3.1.1	Подбор модифицирующих добавок для ПОД полимера, обеспечивающих повышенный КИ.....	75
3.1.2	Исследование свойств модифицирующих добавок.....	78
3.1.3	Свойства модифицирующих добавок, отобранных для дальнейших исследований.....	91
3.1.4	Изучение влияния модифицирующих нано- и микроструктурных добавок на стабильность растворов ПОД полимера.....	96
3.1.5	Изучение влияния модифицирующих нано- и микроструктурных добавок на вязкость растворов ПОД полимера.....	99
3.2	Получение и исследование свойств модифицированных ПОД	

пленочных материалов.....	106
3.2.1 Исследование дисперсности частиц модифицирующих добавок в пленках при различных способах введения в раствор ПОД полимера.....	106
3.2.2 Термические исследования пленочных ПОД материалов.....	109
3.2.3 Изучение кислородного индекса пленочных материалов из исходного и модифицированного нано- и микроструктурными добавками ПОД.....	114
4. Получение и исследование свойств модифицированных ПОД волокон-композитов.....	118
4.1 Нарботка модифицированных ПОД нитей на экспериментальном модуле формования.....	120
4.2 Влияние нано- и микроструктурных добавок на вязкость растворов ПОД, готовых для формования волокна.....	123
4.3 Исследование свойств модифицированных ПОД нитей.....	126
4.4 Термогравиметрические исследования исходных и модифицированных ПОД нитей.....	131
4.5 Исследование морфологии поверхности модифицированных ПОД нитей.....	137
5. Механизмы образования частиц АП в процессе формования ПОД нитей и повышения КИ.....	141
5.1 Механизмы образования частиц АП в процессе формования ПОД нитей.....	141
5.2 Механизм замедления горения наночастицами АП-Br, АП-Cl и АП-У.....	144
5.3 Устойчивость исходных и модифицированных ПОД нитей к распространению пламени.....	149
Заключение.....	153
Список сокращений и условных обозначений.....	156
Список литературы.....	157
Приложение А. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ПОД волокон с различными нано- и микроструктурными добавками до и после воздействия пламени.....	183

Приложение Б. Патент на изобретение РФ № 2712691 С1 «Полимерная композиция и способ получения прядильного раствора на основе полимерной композиции».....	186
Приложение В. Акт о разработке технологии повышения кислородного индекса ПОД волокна	187

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена получению и оценке свойств полиоксадиазольных волокон, модифицированных нано- и микроструктурными добавками галогенсодержащих соединений и углерода.

Изучены свойства модифицирующих добавок, способы их введения в раствор полимера, получены полиоксадиазольные волокна, модифицированные нано- и микроструктурными добавками на специально разработанном модуле формования на промышленной площадке производителя полиоксадиазольных волокон ОАО «СветлогорскХимволокно», исследованы термические и прочностные характеристики полученных модифицированных волокон.

Исследованы особенности модификации полиоксадиазольных волокон нано- и микроструктурными добавками различной природы. Выявлено влияние количественного содержания и природы добавок на свойства конечных модифицированных волокон.

Актуальность работы. Синтетические волокна широко применяются для изготовления спецодежды, защитного текстиля и в качестве армирующих компонентов при производстве композитных материалов. Однако большинство из них обладает существенным недостатком — горючестью, что повышает пожароопасность при эксплуатации. Мировой объём производства огнестойких синтетических волокон в 2025 году составил 156 тыс. тонн [1], [2]. В Российской Федерации термо- и огнестойкие волокна марок Русар, Армос и СВМ выпускаются в ограниченных объёмах, не превышающих 500 т/год, при этом основная их часть направляется на изготовление средств баллистической защиты [3]. В связи с этим актуальным является поиск доступных и технологичных альтернатив.

Наибольший интерес представляют полиоксадиазольные (ПОД) волокна благодаря уникальным свойствам, которые делают их незаменимыми в высокотемпературных процессах. Единственными мировыми производителями данных волокон являются компания Jiangsu Pod New Material (Китай) с объёмом производства 1000 т/год и ОАО «СветлогорскХимволокно» на территории

Союзного государства — 600 т/год. Компоненты для их синтеза дешевы и доступны, что делает производство экономически выгодным. Недостатком ПОД волокон является невысокий кислородный индекс (21-23 об.%), что относит ПОД волокна к классу легкогорючих. Повышение огнестойкости ПОД волокон расширит области их применения — в частности, для одежды пожарных, спасателей, металлургов — и позволит создать эффективную отечественную альтернативу дефицитным термостойким материалам.

Направление диссертационной работы соответствует ряду критических технологий, утвержденных указом Президента РФ от 28.02.2024 №145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» [4] и указом Президента РФ от 18.06.2024 №529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоёмких технологий» [5]. В документах определены приоритеты развития страны, в том числе в области производства синтетических волокон и перечислены технологии создания новых материалов с заданными свойствами.

Степень разработанности темы. Исследованиям в области повышения термо-, огнестойкости волокон, а также модификации полимеров путем введения нано- и микроструктурных добавок в массу полимера в современной отечественной и зарубежной научной литературе посвящено большое количество работ. Предложенные учеными подходы к модификации достаточно разнообразны. Известны работы Васильева М.П., посвященные структурным изменениям полиоксадиазольного (ПОД) полимера при введении фталоцианинов (ФЦ) [6]. Однако, автор исследовал структурные изменения ПОД на уровне плёночных материалов. В работах авторов Gomes D., Loos M. (Испания) описан способ ведения одностенных и многостенных нанотрубок в полиоксадиазольный полимер на стадии синтеза [7]. Abetz V., Schulte K. (Германия) исследовали особенности диспергирования многослойных нанотрубок в растворе полиоксадиазольного полимера [8]. Дянковой Т.Ю. предложены способы введения органических и минеральных дисперсных красителей в прядильный раствор полимера на стадиях осаждения и термической вытяжки свежесформованных арамидных волокон [9].

Известны работы Лысенко А.А., Петровой Д.А., Сальниковой П.Ю., Москалюк О.А, Цобкалло Е.С, Юдина В.Е. по изучению влияния углеродных нанотрубок и технического углерода (ТУ), содержащихся в расплавах и растворах полимеров на: вязкость и стабильность прядильных растворов полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, физико-механические характеристики ПАН волокон, ПАН, ПОД и полипропиленовых (ПП) плёнок и плёночных ПП нитей [10]-[14].

Перспективность использования нано- и микроструктурных добавок (НМСД) для придания ПОД волокнам термо- и огнезащитных свойств требует теоретической проработки и экспериментального обоснования, что также является актуальным.

Цель диссертационной работы заключается в разработке технологии получения полиоксадиазольных волокон с повышенным кислородным индексом при сохранении термофизических свойств путём модификации нано- и микроструктурными добавками на стадии получения прядильного раствора.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Подбор предполагаемых антипирлирующих добавок и оценка возможности их применения в качестве дисперсных НМСД для получения ПОД волокон-композитов с повышенным кислородным индексом (КИ).
2. Выявление реологических характеристик растворов ПОД, наполненных НМСД, получение из них плёнок – модельных объектов по отношению к волокнам и изучение их свойств.
3. Определение основных технологических параметров формования ПОД волокон-композитов с НМСД, изучение свойств полученных волокон-композитов.
4. Установление влияния НМСД в составе ПОД волокон-композитов на их огнестойкость.

Научная новизна работы состоит в том, что

1. Установлен механизм образования и взаимодействия наночастиц добавок и макромолекул ПОД полимера, предложен механизм огнезащитного действия НМСД сочетающий газофазное ингибирование за счет выделения атомов Br и Cl, диссипацию тепловой энергии на введенных частицах и барьерные свойства

мелкопористой пены, а для ПОД с техническим углеродом за счет образования низкотеплопроводной углеродной структуры.

2. Выявлен немонотонный характер зависимости вязкости прядильных растворов ПОД от содержания в них бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди с минимумом при концентрации фталоцианинов 7,5 масс.%, а для растворов ПОД с техническим углеродом характерно монотонное снижение вязкости без последующего роста.

3. Впервые доказана возможность применения НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди и технического углерода в качестве антипиренов для ПОД нитей при одновременном улучшении термофизических показателей за счет структурирующего действия введенных добавок и формирования более плотной надмолекулярной структуры.

Содержание диссертационной работы полностью соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в части п.1. «физико-химические основы технологии полимеров, разработка рецептуры», п. 2 «технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; технологии модификации», п.3 «физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий», п.6 «определение физико-механических характеристик полимерных материалов; разработка принципов регулирования состава и структуры полимерных материалов».

Теоретическая значимость работы состоит в развитии представлений о механизме образования наночастиц добавок бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди в объеме волокна, и взаимодействия НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди и технического углерода с макромолекулами ПОД полимера в процессе формования волокна, показывающем, что НМСД, встраиваясь между цепями макромолекул ПОД, выполняют роль подобно «смазки» (межпачечная пластификация), приводящей к снижению вязкости раствора ПОД.

Практическая значимость работы. Показано, что использование в качестве веществ-антипиренов бром- и хлорсодержащих ФЦ меди и ТУ: способствует снижению вязкости прядильных растворов при сохранении концентрации полезного вещества, что позволяет формовать из более концентрированных растворов; дает возможность повысить не только КИ, но и прочностные показатели, а также формоустойчивость ПОД нитей. Экспериментально определено количественное содержание НМСД (бром- и хлорсодержащих ФЦ меди и ТУ) в прядильном растворе ПОД, обеспечивающее повышение КИ и физико-механических показателей ПОД нитей. Разработан метод получения плёночных материалов на основе исходного и модифицированного ПОД растворов. Продемонстрирован характер горения исходных и модифицированных НМСД ПОД нитей, подтверждающий соответствие ГОСТ Р 53264-2019. Разработанная композитная технология получения ПОД нитей с повышенным КИ апробирована и внедрена на ОАО «СветлогорскХимволокно», что подтверждено Актом внедрения. Диссертационная работа ориентирована на выпуск полномасштабных партий готовой продукции на действующем предприятии Союзного государства ОАО «СветлогорскХимволокно» (РБ). Техническая значимость полученных результатов подтверждены патентом РФ № 2712691 С1 «Полимерная композиция и способ получения прядильного раствора на основе полимерной композиции».

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использовались современные подходы к изучению объектов исследования, основанные на взаимодополняющих методах исследования и гостированные методики оценки свойств добавок, прядильных растворов, волокон, а также методы: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА); термомеханического анализа; определения КИ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Достоверность полученных результатов обеспечивается их согласованностью с известными теоретическими положениями и передовыми

мировыми данными, воспроизводимостью экспериментальных данных и взаимодополняемостью результатов статистической обработки, полученных с применением современного оборудования, а также широкой апробацией работы на всероссийских и международных конференциях.

Полученные результаты имеют широкое практическое применение.

Положения, выдвигаемые на защиту:

1. Механизмы образования и взаимодействия наночастиц бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди в структуре полиоксадиазольного волокна в процессе формования и реализуемый ими механизм огнезащитного действия.
2. Закономерности изменения вязкости прядильных растворов полиоксадиазола от содержания в них НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов и технического углерода.
3. Установленная и подтвержденная в производственных условиях эффективность модификации прядильных ПОД растворов НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди и технического углерода, позволившая достичь высокого кислородного индекса ПОД нитей при одновременном улучшении термофизических показателей.

Личный вклад автора заключается в том, что на всех стадиях исследования им осуществлялись выбор общей стратегии исследования, постановка и проведение экспериментов, интерпретация полученных данных, формирование выводов, а также подготовка рукописей к публикации.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы изложены в 1-ой статье, входящей в базы данных Scopus и Web of Science, 6-ти статьях в научных журналах, входящих в «Перечень ВАК ...», в 1-ой статье индексированной в РИНЦ, в 4-х тезисах сборников материалов 4-х международных и всероссийских конференций, получен 1 акт внедрения, 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников из 204 наименований, 3

приложений. Работа изложена на 188 страницах машинописного текста, включает 61 рисунок, 22 таблицы.

1. Аналитический обзор

1.1 Общие представления о термостойких и огнестойких волокнах

Термостойкие и огнестойкие волокна представляют собой особый класс материалов, способных сохранять структурную целостность и функциональные свойства в условиях экстремальных температур и воздействия открытого пламени. Эти материалы находят широкое применение в аэрокосмической промышленности, производстве защитной одежды для пожарных и военных, теплоизоляционных системах и многих других областях, где требуются высокая термостабильность и огнестойкость. В последние десятилетия разработка и модификация новых типов термостойких волокон стала одним из приоритетных направлений материаловедения, что связано с растущими требованиями промышленности и необходимостью замены традиционных, но токсичных материалов, таких как асбест [15].

В данном разделе приводятся обобщенные данные о термостойких и трудногорючих волокнах, их классификация, анализ зависимости термостойкости от химической структуры полимеров и последние достижения в этой области. Особое внимание уделяется синтетическим волокнам на основе ароматических полиамидов и полиоксадиазолов, которые сочетают высокие эксплуатационные характеристики с относительной экологической безопасностью.

1.1.1 Классификация термостойких и огнестойких волокон

Прежде чем переходить к изучению термостойких и огнестойких волокон, рассмотрим основные понятия: термостойкость, огнестойкость. Следует отметить, что термостойкость и огнестойкость — не синонимы.

Термостойкость – способность химических веществ и материалов сохранять неизменным химическое строение и физические свойства при повышении температуры [16], [17].

Термостойкие материалы способны выдерживать высокие температуры без разрушения и изменения своих свойств. Они могут длительное время поддерживать оптимальную температуру поверхности.

Огнестойкость – способность материала или конструкции в целом выдерживать воздействие огня без разрушения [18].

Огнестойкие материалы способны противостоять воздействию огня в течение определённого времени, предотвращая его распространение и сохраняя свою целостность.

Одни и те же материалы могут входить в обе группы, являться и огнестойкими, и термостойкими одновременно [19] - [22].

Термостойкие и огнестойкие волокна можно классифицировать по нескольким критериям, включая происхождение, химический состав, механизм огнестойкости и температурный диапазон эксплуатации. В общем виде все текстильные волокна делятся на природные и техногенные, причем термостойкими свойствами в основном обладают материалы техногенного происхождения.

Среди природных волокон относительно высокой термостойкостью обладают:

Минеральные волокна: асбест, базальтовые, кварцевые. Так асбест (хризотил) устойчив к температуре до 500°C и исторически использовался как огнестойкий материал, но из-за доказанной канцерогенности его применение сейчас ограничено [23].

Базальтовое волокно, получаемое из расплава горных пород, выдерживает нагрев до 700-900 °C. Но при этом базальтовые волокна имеют нестабильные свойства, которые зависят от конкретного месторождения породы. Кроме этого они имеют ограниченную стойкость к щелочным средам [24].

Получаемые из металлов и их сплавов металлические термостойкие волокна предназначены для эксплуатации в условиях высоких температур. Они обладают уникальными свойствами, но также имеют и некоторые ограничения. Волокна из тугоплавких металлов (молибден, вольфрам, нихром) сохраняют прочность при температурах до 1000–3000°C, что делает их пригодными для использования в

экстремальных условиях. Преимуществом металлических волокон перед полимерными термостойкими (включая арамиды и полиимиды) является их термическая стабильность, исключающая деструкцию макромолекул при высокотемпературном воздействии. Однако данный класс материалов характеризуется существенно более высокой плотностью, что накладывает ограничения на их применение в облегченных конструкциях. Кроме того, в отличие от синтетических волокон (например, кевлара), металлические нити обладают пониженной сопротивляемостью усталостным нагрузкам и склонны к разрушению при циклических деформациях изгиба [25].

В категории волокон растительного происхождения в качестве термостойких материалов длительное время применялись целлюлозные волокна — хлопок и лен, — модифицированные посредством обработки антипиреновыми составами. Однако достигнутый уровень их термостойкости значительно уступает показателям синтетических волокон аналогичного назначения [26].

Среди техногенных волокон выделяют, в частности, искусственные и синтетические.

К искусственным волокнам относятся материалы, полученные в результате химической трансформации природных полимеров. В ряде случаев, например, при модификации вискозы антипиренами, достигается повышение их термической устойчивости.

Синтетические волокна, в отличие от искусственных, формируются путем полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных исходных реагентов. Данная категория волокон рассматривается как наиболее перспективная с позиций достижения высоких термостойких характеристик [27]:

1. Арамиды (ароматические полиамиды):
 - Пара-aramиды (Kevlar®, Twaron®) – до 400–500°C;
 - Мета-aramиды (Nomex®, Teijinconex®) – до 370–400°C, самозатухающие.
2. Полибензимидазол (PBI) – до 500–600°C, не плавится.
3. Полиимиды (P84®, Kermel®) – до 300–350°C.
4. Полифениленсульфид (PPS, Ryton®) – до 200–220°C, химически стойкий.

5. Полиэфирэфиркетон (ПЕЕК) – до 250–300°C.

6. Полиоксадиазолы (ПОД) – до 250-300 °C.

По температурному диапазону эксплуатации синтетические термостойкие волокна можно разделить на:

- умеренно термостойкие (до 200-250°C) — некоторые модифицированные ПАН-волокна, полиэфирные волокна;
- высокотемпературные (250-400°C) — арамиды, полиимиды, полиоксадиазолы.

Углеродные волокна, то есть волокна, полученные переработкой первичных техногенных волокон, обладают высокой термостойкостью и устойчивостью к высоким температурам. Они способны выдерживать экстремальные температуры, достигающие 2000 °C без разрушения или воспламенения. Это делает их подходящими для использования в авиации, космической технике и других областях, где требуются материалы, способные выдерживать экстремальные условия. Однако, их жесткость, электропроводность и высокая стоимость делают их неперспективными, например, для создания специальной одежды, технического текстиля для отделки интерьеров поездов и самолетов [28].

Среди термостойких волокон следует отметить борные, керамические и кремниевые волокна. Их используют в условиях экстремальных температур и механических нагрузок. Они применяются в авиации, космонавтике, энергетике, металлургии и других высокотехнологичных отраслях. К недостаткам данных волокон можно отнести хрупкость, высокую стоимость, окисление при температурах выше 450-500 °C [29].

Важными преимуществами термостойких синтетических волокон перед углеродными, металлическими, борными, керамическими и кремниевыми является их высокая эластичность, низкая плотность и умеренная стоимость [30].

1.1.2 Способы получения и свойства синтетических термостойких волокон

Синтетические волокна являются перспективными для получения на их основе термостойких и огнестойких волокон в силу их специфических свойств,

возможности их модификации для придания соответствующих свойств, а также, что является немаловажным, производства синтетических волокон являются крупнотоннажными. В основе производства большинства синтетических термостойких волокон лежит растворный метод с обязательной ориентационной вытяжкой и термофиксацией готовых нитей. Использование расплавной технологии затруднено либо из-за чрезмерно высоких температур плавления полимеров, либо из-за их разложения до перехода в текучее состояние. Среди растворных способов доминирует мокрое формование, тогда как сухое применяется ограниченно – лишь для систем на основе летучих органических растворителей (ДМФА, ДМСО и др.) и при условии отсутствия в них неорганических солей. Базовая технологическая цепочка иллюстрируется рисунком 1.1 [31].

В процессе производства разных типов волокон реализуется двухстадийная вытяжка: в пластифицированном состоянии (в среде компонентов осадительной ванны) и последующая термическая.

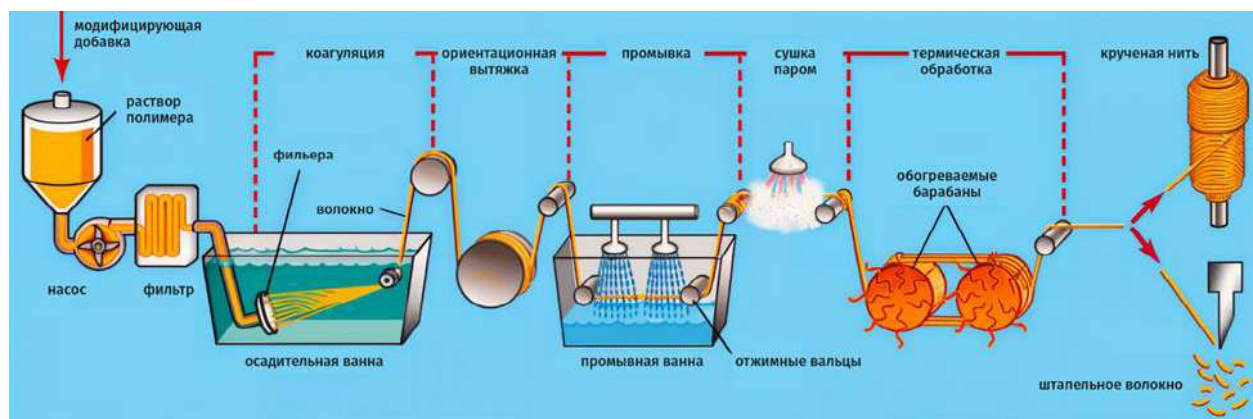


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема формования термостойких волокон из раствора полимера

Суммарный коэффициент вытяжки варьируется от 3 до 9 в зависимости от вида волокна. Термическая вытяжка и стабилизация проводится при температурах, близких к температурам стеклования или превышающих ее (для отдельных полимеров — от 350 °С).

Для гетероциклических полимеров технология включает стадию

полимераналогичных трансформаций. Так, полиимидные волокна формируют из раствора полиамидокислоты в диметилформамиде с последующей имидизацией на этапе термообработки. Дегидрированные полиакрилонитрильные волокна формируются в результате термической обработки, приводящей к возникновению лестничной полициклической структуры [32], [33].

В классе высокотемпературных волокнистых материалов ведущее положение занимают ароматические полиамиды, прежде всего арамидные волокна. Последние представляют собой линейные ароматические полиамиды, макромолекулы которых образованы бензольными ядрами, соединенными амидными группами ($-\text{NH}-\text{CO}-$). Данные волокна формируют из растворов в концентрированных кислотах по сухо-мокрой технологии. Арамидные волокна проявляют стойкость к открытому пламени, органическим растворителям, углеводородам и минеральным маслам. Арамидные волокна подразделяются на: метаарамиды – особо стойкие к высоким температурам, и параарамиды, обладающие повышенными прочностными показателями [34].

В Российской Федерации выпуск параарамидных волокон и нетканых материалов на их основе осуществляют такие компании, как АО «Каменскволокно» (Каменск-Шахтинский), ООО НПП «Термотекс», ООО «Лирсот» и ООО «НПФ «Авикс» (все — Мытищи). При этом годовой объем выпуска арамидных волокон не превышает 500 тонн [35].

Учитывая устойчивый рост мирового рынка арамидных волокон и их применение в стратегически важных сферах, следует констатировать, что текущее отставание российской отрасли арамидных волокон представляет собой серьезную проблему. Одна из ключевых задач в области производства арамидных волокон – снижение затрат на производство конечной продукции.

К числу ведущих зарубежных производителей пара- и метаарамидных волокон, а также нетканых материалов на их основе, относятся Teijin Ltd (Япония), Kolon Industries Inc. (Южная Корея), DuPont (США), Teijin Twaron (Нидерланды), Kermel (Франция) и другие [36]. Структурные формулы указанных полимеров приведены на рисунке 1.2.

В таблице 1 [37], [38] представлены сравнительные характеристики отдельных марок импортных и отечественных пара- и метаарамидных волокон.

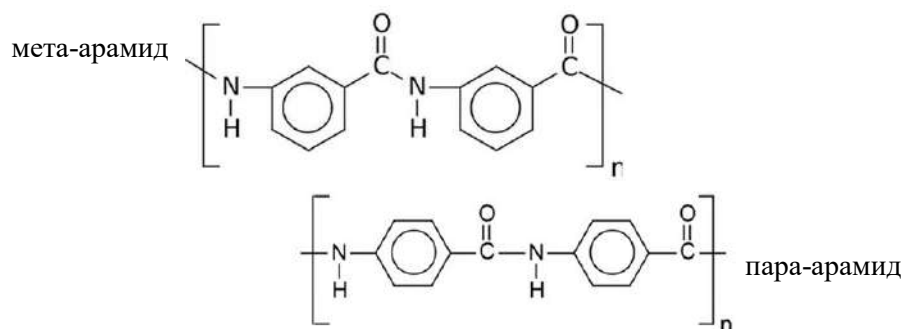


Рисунок 1.2 – Структурные формулы пара- и мета-арамидных волокон

Сопоставление данных таблицы 1 свидетельствует о том, что отечественные параарамидные волокна не уступают импортным аналогам по комплексу эксплуатационных свойств, а по прочностным показателям в ряде случаев их превосходят.

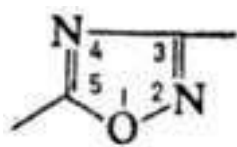
Вместе с тем, в Российской Федерации промышленный выпуск метаарамидных волокон в настоящее время не осуществляется, что исключает и производство нетканых материалов на их основе. Данное обстоятельство обусловило необходимость поиска альтернативных материалов с близкими характеристиками, представленных на внутреннем рынке, проведения их сравнительной оценки как между собой, так и с зарубежными образцами для обоснованного выбора оптимальной композиции, применимой в условиях высоких температур.

В числе перспективных термостойких волокон следует выделить полиоксадиазольные (ПОД) волокна. Их формируют из полиоксадиазолов — линейных полимеров, синтезируемых реакцией поликонденсации гидразинсульфата с терефталевой кислотой в среде концентрированной серной кислоты. Используемые исходные реагенты характеризуются доступностью и низкой стоимостью, что обуславливает экономическую целесообразность промышленного производства ПОД волокон.

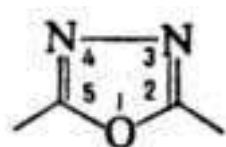
Таблица 1 – Сравнительные характеристики пара- и метаарамидных волокон импортного и российского производства

Волокно (производитель)	Объемная плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве, %	Температура разложения в кислороде, °С	Влагопоглощение, %
Параарамидное волокно					
Кевлар-149 (DuPont, США)	1,47	3450	1,5–2,0	500	–
Twaron (Teijin Aramid B.V., Нидерланды)	1,44–1,45	2700–3600	2,3–4,2	500	2–7
Heraclon HF300 (Kolon Industries Inc., Южная Корея)	1,44	2740–2930	2,5–3,4	–	–
Руслан (АО «Каменскволокно», Россия)	1,44–1,45	4500–5200	2,4–4,4	>500	<4,0
Русар (ООО НПП «Термотекс», Россия)	1,44–1,45	5000–6000	2,4–4,4	>500	<4,0
Армос (ООО «Лирсот», Россия)	1,44–1,45	3600–4000	2,4–4,4	>500	<4,0
Метаарамидное волокно					
Kermel (Kermel, Франция)	1,34	550–650	18–19	>380	4,0
Newstar (Yantai Tayho, Китай)	1,37–1,38	–	15–30	400–420	4,0–5,0
Nomex 430 (DuPont, США)	1,38	595–630	30–31	>400	4,5

Полиоксадиазолы, линейные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы 1,2,4- или 1,3,4-оксадиазольные циклы (рисунок 1.3а и 1.3б, соответственно). Вследствие высокой термостойкости наибольший интерес представляют поли-1,3,4-оксадиазолы.



а



б

а - 1,2,4-оксадиазольный цикл, б - 1,3,4-оксадиазольный цикл
Рисунок 1.3 – Формула структурного звена полиоксадиазола

Структура ПОД волокон зависит от условий получения и исходного полимерного состава. Без термообработки волокна имеют слабо ориентированную структуру. Термическая обработка приводит образованию упорядоченной кристаллической надмолекулярной структуры [39].

Полиоксадиазольные волокна и оригинальная технология их синтеза были созданы еще в советский период — в начале 1970-х годов в Мытищинском НПО «Химволокно» (Московская область) [40]. Экспериментальное производство ПОД волокна под товарным наименованием Оксалон (в настоящее время — Арселон) было инициировано в 1975 году на базе РУП СПО «Химволокно» (ныне ОАО «СветлогорскХимволокно») в г. Светлогорске (Республика Беларусь). Серийный выпуск волокна Арселон осуществляется с 1980 года.

На сегодняшний день в ОАО «СветлогорскХимволокно» мощности производства ПОД волокна Арселон составляют 500 тонн в год. При этом, объемы выпуска можно увеличить, учитывая возрастающий спрос от ряда отраслей промышленности в современных термостойких, трудногорючих, высокопрочных синтетических волокнах и нитях [41].

Полиоксадиазольные волокна и нити демонстрируют высокую устойчивость к гидролизу в среде кислот и щелочей, что обуславливает их практическую значимость как для фильтрации химически агрессивных жидкостей и газов, так и для изготовления средств индивидуальной защиты.

Среди полигетероциклических термостойких полимеров полиоксадиазолы выделяются высокими прочностными характеристиками и устойчивостью к нагреву. Полиоксадиазольные волокна и изделия из них сохраняют работоспособность при длительном нагружении в интервале 230–250 °С. Даже

после 300 ч выдержки при 300 °С ПОД-материалы удерживают более половины исходной прочности. Важным качеством волокон из ПОД является исключительное малое изменение размеров, не превышающее 2-4% при 460-480°С. Это преимущество позволяет применять их для изготовления жаростойкой спецодежды, для фильтрации горячих газов и жидкостей, использовать в качестве интерьерных покрытий в транспортных средствах и помещениях с повышенной пожароопасностью [42].

Изделия из Арселона выдерживают кратковременный тепловой удар температуры 400°С. Ткань выдерживает капли или искры металла, раскалённые до 700-800°С. Арселон характеризуется негорючестью, нетоксичностью, отсутствием плавления при термическом воздействии и неспособностью поддерживать самостоятельное горение. При длительном контакте с открытым пламенем происходит карбонизация материала без перехода в жидкое состояние, что исключает риск вторичных термических поражений [43].

Некоторые свойства полиоксадиазольных волокон марки Арселон (по данным производителя) представлены в таблице 2 [44], [45].

Таблица 2 – Некоторые свойства полиоксадиазольных волокон марки Арселон

Показатели	Единица измерения	Значения показателя
Плотность	г/см ³	1,44
Удельная разрывная нагрузка	сН/текс	30–50
Удлинение при разрыве	%	5-15
Модуль упругости динамический	%	30-40
Сохранение прочности в мокром состоянии	%	75-90
Влагопоглощение при 60% отн. влажности	%	2-4
Температура длительной эксплуатации	°С	250–300
Теплостойкость при 300 °С	%	35-40
Термостойкость при 350 °С (25 часов)	%	25-35
Устойчивость к воздействию открытого пламени	с	12-15
Кислородный индекс	об.%	21-23

К числу эксплуатационных ограничений ПОД волокна относятся сравнительно низкие значения разрывной нагрузки (30–50 сН/текс) и кислородного индекса (21–23 об.%). Отечественные параарамидные волокна (Русар, Армос,

СВМ), равно как и зарубежные аналоги (Кевлар, Номекс), характеризуются значительно более высокими показателями разрывной прочности и кислородного индекса (до 43 об.%), а также повышенной огне- и термостойкостью. Однако высокая стоимость указанных материалов ограничивает объемы их потребления как на зарубежных рынках, так и в странах СНГ [46]–[48].

В таблице 3 приведены основные свойства некоторых промышленно выпускаемых термостойких волокон и нитей, применяемых для изготовления специальной защитной одежды и технического текстиля [38], [42], [47]–[49].

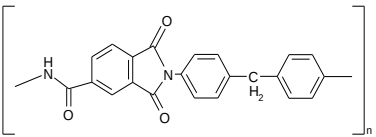
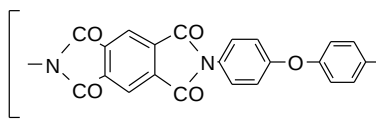
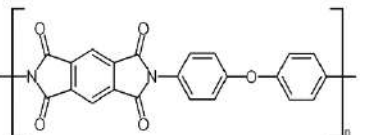
Все волокнистые материалы, представленные в таблице 3, могут быть отнесены к классу термостойких, поскольку после экспозиции при температуре 300 °С в течение 100 ч они сохраняют не менее 50% от исходных значений прочности. Отдельные образцы — полиимидные, полиамидбензимидазольные и полиоксадиазольные волокна — демонстрируют повышенную термостойкость, сохраняя 75–90% исходной прочности.

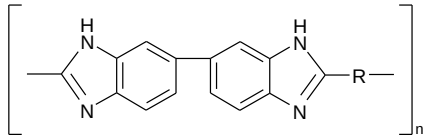
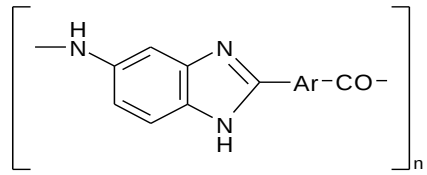
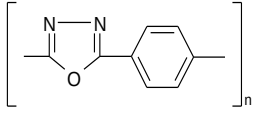
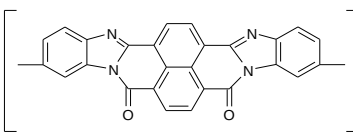
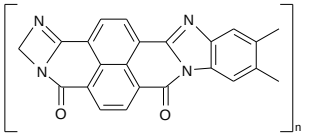
Следует отметить, что значения КИ из различных источников для волокон заметно разнятся. Например, в одном из исследований отмечалось, что данные кислородного индекса, полученные методом рентгеноструктурного анализа и путём взвешивания мишени, различаются. Это связано с тем, что диффузия кислорода на поверхности мишени происходит быстрее, чем в её объёме.

Так, данные рентгеноструктурного анализа считаются более корректными, поскольку при распылении мишени важным является лишь состояние её поверхности. При взвешивании же информация усредняется по всему объёму мишени.

Таким образом, расхождение в данных, касающихся КИ, может возникать из-за разных методов их получения и обработки [50].

Таблица 3 – Основные физико-механические и термические показатели термостойких волокнистых материалов, применяемых для изготовления средств индивидуальной защиты и изделий технического текстиля.

Класс	Марка волокна, нити	Структурное звено	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность, сН/текс	Удлинение, %	Сохранение прочности, % (После выдержки в течение 100 ч при 300 °С)	Предельная температура эксплуатации, °С	КИ, об. %
Арамидные	Фенилон	-NH-Ar-NH-CO-Ar-CO-	1,37-1,38	30-50	40-50	4-8	60-70	250-300	29
	Номекс		1,38	10-20	35-55	15-25	-	200-250	29
	Кевлар		1,44	70-75	180-230	3,5-4,0	-	220-250	31
Полиамидоимидные	Кермель		1,34-1,35	5-9	35-60	10-25	-	250-300	32
Полиимидные	Аримид		1,41-1,43	9-15	40-60	6-10	55-65	270-320	35-48
	Каптон		1,41-1,45	2,5-5,0	40-45	15-20	60-80	270-300	45-60
	Твим (нить)		1,5-1,54	100-150	120-150	2-4	75-80	250-300	60-70

Полибензимида- зольные	PBI		1,40-1,41	10-15	20-40	10-20	50-80	300-350	45-60
Полиамидбензимида- зольные	Тогилен		1,40-1,43	300	180-200	-	80-90	300-380	40-46
	Тулен		1,43-1,46	10-25	-	-	-	-	40-43
	Русар		1,45-1,47	140-160	210-230	2-3	-	-	35-48
	Армос		1,42-1,45	150-160	230-300	3,5-4	60-70	250-300	37-43
	СВМ		1,43	120-180	180-220	3-3,5	-	250-300	37-43
Полиоксадиазольные	Арселон		1,43-1,44	15-30	30-50	5-12	50-60	270-320	24-26
Поли-п- фениленбензо-бис- оксазольные (-тиазольные)	PBO (Зилон), PBT		1,56-1,58	180-300	35	2-2,5	-	220-300	65-68
Полуэстничные	BBB		1,40-1,50	-	5-10	3-6	70-85	350-450	55-65
	BBL (Лола)		1,4-1,5	5	35-45	20	80-100	-	55-65
Метаарамидные	Арлана		1,39	90-100	40-60	4-6	60	200-250	35-37

1.1.3 Зависимость термостойкости волокон от структуры волокнообразующих полимеров

Термостойкость полимерных волокон определяется в первую очередь химической структурой их макромолекул и характером межмолекулярных взаимодействий. Анализ литературы позволяет выделить несколько ключевых структурных факторов, влияющих на термостабильность [51]-[53].

Химический состав и природа связей. Максимальная термическая стабильность характерна для полимеров, макромолекулярные цепи которых содержат следующие структурные фрагменты: ароматические ядра, повышающие жесткость цепи и температуру начала деструкции; гетероциклические звенья (имидные, бензимидазольные, оксазольные циклы); элементоорганические связи (Si-O , B-N , P=N); сильно полярные группы (C=O , P=O , S=O).

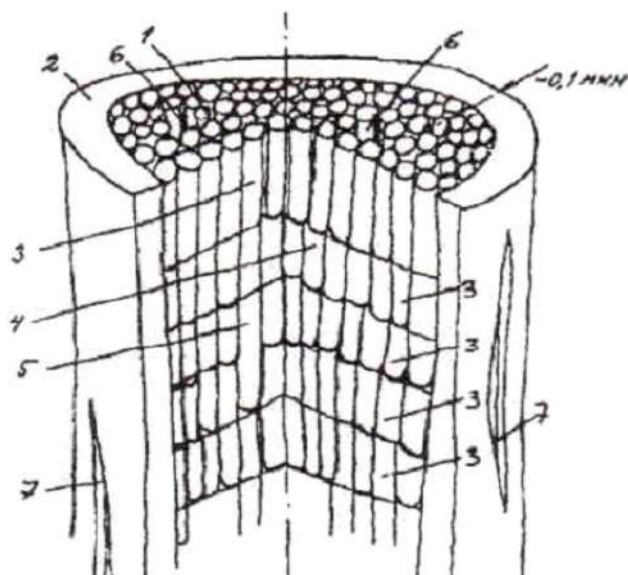
Энергия связей играет критическую роль в термостойкости. Например: Связи $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ в ароматических циклах имеют энергию ~ 487 кДж/моль, Связи C-F — $435-487$ кДж/моль, Связи Si-O — до 452 кДж/моль. Для сравнения: энергия связи C-C в алифатических цепях — всего ~ 335 кДж/моль [54], [55].

Макромолекулярная структура [56]

Высокая термостойкость достигается при:

- жесткоцепной структуре макромолекул (ограниченная гибкость);
- высокой степени кристалличности;
- наличии поперечных химических связей (сшивок);
- плотной упаковке макромолекул.

Арамидные волокна обладают уникальной структурой — их жесткие стержнеобразные макромолекулы ориентированы параллельно оси волокна и упакованы в высокоупорядоченные фибриллы (рисунок 1.4). Такая структура обеспечивает не только высокую термостойкость (температура стеклования $345-360^\circ\text{C}$), но и исключительную механическую прочность [57].



1 - ядро, образованное параллельными слоями 3, перпендикулярными продольной оси волокна; 2 - оболочка, модуль упругости выше, чем у ядра, слабо связана с нижележащими слоями; 3 - параллельные слои из плотноупакованных палочкообразных кристаллов; 4 - палочкообразные кристаллиты, образующие слои; 5 - кристаллиты, проходящие через несколько слоев (увеличение продольной прочности волокна); 6 - поры. В межфибриллярных областях, сливаясь, образуют микрополости и трещины; 7 - трещины длиной 100 — 5000 Å, шириной ~ 20 Å.

Рисунок 1.4 – Схематическая модель структуры волокна Кевлар

Механизмы огнестойкости [58], [59]

Трудногорючесть полимерных волокон определяется несколькими факторами:

- высокая температура термического разложения — полимер не переходит в газовую фазу при нагреве;
- образование термостабильного коксового остатка. Кокс имеет низкую теплопроводность и некоторое время способен защищать основной материал или конструкцию от теплового потока. Также образование кокса снижает выход горючих продуктов в газовую фазу и уменьшает поток горючих газов к пламени;
- выделение негорючих летучих продуктов в газовую фазу. Например, пониженная горючесть полимеров со связями C–Br, C–Cl, P–O–C обусловлена выделением большого объема негорючих газообразных продуктов;
- эндотермические процессы разложения — поглощают тепло.

Показательно, что бромсодержащие полимеры часто превосходят фторированные аналоги по огнезащитной эффективности при равной степени замещения, несмотря на меньшую прочность связи C–Br. Это объясняется газофазным ингибирующим действием продуктов деструкции.

1.1.4 Критерии оценки термостойкости и огнестойкости полимерных материалов

Исходя из данных, представленных выше, определяющих общие понятия о термостойкости и огнестойкости, можно сказать, что:

- термостойкие волокна разработаны для высокотемпературных условий и обладают способностью сохранять свои свойства даже при экстремальных температурах. Например, термостойкая ткань из полиимидных волокон может длительно выдерживать температуру до 350 °С, устойчива к открытому огню и радиационному излучению. Такие волокна часто используются в производстве защитной одежды для экстремальных условий и в аэрокосмической отрасли;
- волокна, отнесенные к категории трудногорючих, не поддерживают самостоятельного горения в воздушной среде. Их возгорание возможно исключительно под воздействием внешнего источника пламени или в атмосфере с избыточным содержанием кислорода;
- к огнестойким волокнам, предназначенным для защиты от высокотемпературного воздействия, воспламеняющихся веществ и открытого огня, относятся Кевлар, Тварон, Фенилон, Кермель, Аримид, Русар, СВМ, Арлана и др. Данные волокна обладают высокой жесткостью, малым относительным удлинением при разрыве, повышенной прочностью, низкой термоусадкой и высокими огнезащитными характеристиками. Эти свойства обуславливают их использование для защиты человека от термических факторов, пламени в таких областях, как машиностроение, авиационная и космическая промышленность, а также в прочих важных сферах применения.

Таким образом, термостойкие волокна больше ориентированы на сохранение

свойств при высоких температурах, а огнестойкие волокна — на защиту от огня и теплового воздействия.

В качестве количественного критерия оценки термостойкости волокнистых материалов, как правило, принимают остаточный уровень прочности, фиксируемый после выдержки в течение установленного времени (например, 300 °С, 100 ч) с последующим охлаждением до исходной температуры [60], [61].

К категории термостойких относят волокна, сохраняющие не менее 50% первоначальной прочности в указанных условиях термического воздействия; к особо термостойким — волокна с сохранением не менее 75–90% исходной прочности при 300 °С [62]. Практически все термостойкие волокна обладают пониженной горючестью с кислородным индексом 25% и выше.

При термическом воздействии на волокнистые материалы реализуются два принципиально различных процесса. Первый из них носит обратимый характер и обусловлен физическими явлениями, протекающими в полимерах при нагревании и приводящими к утрате исходной геометрии волокна (усадка, размягчение, плавление). Данный обратимый процесс количественно оценивается критерием теплостойкости [63].

Второй процесс представляет собой необратимую химическую деструкцию волокна, инициируемую совместным действием температуры и факторов внешней среды (кислорода, влаги и др.). Этот процесс является кинетическим, его интенсивность зависит от температуры и продолжительности нагрева [33].

Критерии тепло- и термостойкости оценивают различные процессы, но для характеристики эксплуатационных свойств волокон, они должны рассматриваться совместно, так как изделия, за редким исключением, подвергаются деформациям и нагрузкам непосредственно в зоне высоких температур.

Трудногорючие волокна имеют низкую теплоту сгорания (10 000–15 000 кДж/кг), недостаточную для поддержания горения, в отличие от обычных волокон (18 000–45 000 кДж/кг).

Согласно [64], гетероциклические параарамиды (Тогилен, Тверлана) работоспособны при 270–300 °С и кратковременно до 350 °С, что превышает

температурный ресурс поли-п-фенилентерефталамидных аналогов. Их стойкость к пламени высока: КИ Тогилена — 43–45 об.%, Тверланы — 35–36 об.% (Фенилон — 28–29 об.%, Арселон — 22–26 об.%). Важной особенностью Тогилена и Тверланы является отсутствие усадки при 350–400 °С, что существенно для экстремальных условий и согласуется с высокими температурами стеклования параамидов (285–320 °С).

Наиболее высокими механическими характеристиками и термостойкостью (модуль до 280 ГПа, прочность 5,5–6,0 ГПа, эксплуатация до 400 °С) обладают волокна из полулестничных полимеров — поли-п-фениленбензо-бис-оксазола (Zylon) и поли-п-фениленбензо-бис-тиазола, однако высокая стоимость сужает их применение до особо ответственных изделий.

В связи с пожарной опасностью волокнистых материалов ключевое значение приобретают показатели воспламеняемости и горючести (таблица 4) [65]. Температуры фазовых переходов полимеров определяют допустимые режимы их эксплуатации.

Для синтетических полимеров температура плавления устанавливают верхний температурный предел эксплуатации — теплостойкость.

Температура воспламенения – показатель горючести пластмасс, который характеризует поведение нагреваемого полимерного материала при подводе огня и без такового. Интересно отметить, что температура воспламенения напрямую зависит от температуры плавления и или разложения полимера. По-видимому, это связано с деструкцией полимера и отщеплением фрагментов поддерживающих горение.

Как было отмечено выше, одной из характеристик огнестойкости является кислородный индекс. Он определяется как минимальное количество кислорода в смеси азота и кислорода, при котором возможно устойчивое горение материала [66]. Если кислородный индекс меньше 21 об.%, это указывает на горючесть материала, то есть на его способность продолжать гореть в воздухе после удаления источника огня. В настоящее время большим спросом пользуются огнестойкие материалы с кислородным индексом 30 об.% и более.

Таблица 4 – Термические свойства и характеристики горючести тепло- и термостойких волокон и нитей

Волокно	Температура, °С						КИ, об. %
	Стекл.	Плавл.	Экспл. (предел.)	Разлож.	Восплам.	Само восплам.	
Полиметафенилен-изофталамидные	275-300	420-480	230-250	370-400	400-550	500-600	28-29
Полиамидоимидные	270-280	-	250-300	370-450	450-550	550-600	32
Полиимидные	360-380	550	270-360	520-550	500-550	550-600	37-45
Полибензимидазольное	420-430	Не плавятся	300-320	420-500	500-550	550-600	37-45
Полиоксадиазольное	330-370	То же	250-300	470-500	400-550	500-600	22-26
Дегидрированные полиакрилонитрильные	-	То же	300-350	Карбон. в инерт среде	-	-	40-50

Существующий на ОАО «СветлогорскХимволокно» технологический процесс получения волокна Арселон позволяет достичь значения КИ не более 21-24 об.%, что не отвечает современным требованиям, предъявляемым рынком к потребительским свойствам таких волокон и изделиям из них [67], [68].

Вместе с тем, как отмечалось выше, данные, характеризующие огнестойкость различных волокон, довольно противоречивы. Об этом свидетельствует информация, приведенная в таблице 5 [21], [69]-[72].

Таблица 5 – Сравнительные характеристики термостойких волокон

Наименование	КИ, об. %	Отн. разрывн. нагрузка, сН/текс	Т экспл., °С
Терлон	28-30	200-210	250
Фенилон	28-30	45-50	250
Оксалон (Арселон)	21-26	30-60	250-300
СВМ	28-30	180-210	250
Аримид	45-50	40-60	300-250
Номекс	28-30	45-50	250
Кевлар	28-30	170-235	250
Тогилон	28-30	180-210	300
Армос	37-43	90-170	200-330

Данные по значению КИ, характеризующие ПОД волокна также неоднозначны (таблицы 2,3,4,5).

По всей видимости, наблюдаемый разброс показателей КИ нередко связан с методическими особенностями измерений. Данная проблема остается актуальной даже в условиях экспериментальной реализации в полном соответствии с ГОСТ 21793-76 «Метод определения кислородного индекса».

Наиболее обоснованным подходом к определению КИ волокнистых полимерных материалов (включая ПОД волокна) является, по нашему мнению, проведение экспериментов в идентичных режимах при регламентированной подготовке проб с контролем таких факторов, как масса, плотность, влажность, степень ориентационной вытяжки и др. [73], [74].

1.1.5 Перспективы использования термостойких материалов для технических и бытовых целей

Создание высокопрочных термостойких волокон вызвано потребностями различных отраслей. Производимые в промышленном масштабе негорючие волокна такие, как асбестовые, керамические, стеклянные, металлические, хотя и являются термостойкими, но не обладают всем комплексом требуемых свойств. Синтетические термостойкие и огнестойкие волокна благодаря комплексу ценных свойств все шире используются в создании материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях тепла и огня, действия различного рода излучений; для изготовления ковров и драпировок, применяемых в отделке интерьеров; защитной одежды; широкого ассортимента окрашенных изделий специального назначения.

Применение термостойких волокон в качестве защитной одежды очень разнообразно: при сварке, литье, пожарах, для защиты от радиоактивной пыли и жидкостей, в химическом, стекольном производствах, в автомобильном спорте и др. Основным качеством защитной одежды, сочетающей комплекс защитных свойств и комфортность одновременно, является легкость, устойчивость к

баллистическому поражению и агрессивным средам, изнosoустойчивость, удобство при носке [75], [76].

Благодаря своим уникальным характеристикам, арамидные волокна позволяют создавать одежду, эффективно защищающую в самых суровых средах — от сильного холода и жары до радиационного воздействия. Изделия из них надолго сохраняют барьерные свойства, при этом оставаясь удобными и не ограничивающими подвижность.

Благодаря повышенной негорючести полибензимидазольные волокна вызывают интерес американских фирм, связанных с изготовлением защитной одежды для команд воздушных сил и других подразделений. Лаборатория исследования материалов BBC США разработала комбинезоны из полибензимидазольного волокна. Испытания проводили в лабораторных условиях и в условиях, близких к эксплуатационным. Манекены в комбинезонах пропускали через пламя при температуре 982-1204 °C со скоростью 7-8 км/ч. Большая часть летнего состава BBC США использует костюмы, изготовленные из волокна Номекса [77].

Результатом исследований, выполненных на базе НПП «Термотекс», стала новая текстильная структура для баллистической защиты, сформированная из арамидных нитей российских и импортных марок. Данная ткань превосходит существующие аналоги по защитным свойствам, благодаря чему масса бронепакета при производстве жилетов может быть сокращена на пятую часть (20–25 %) без потери эффективности [78].

Область применения рассматриваемых волокон не ограничивается средствами индивидуальной бронезащиты. Из полигетероариленовых волокон изготавливают ленточные изделия, плетеные шнуры и тесьму, трикотажные структуры и нетканые полотна, получаемые адгезионным, иглопрошивным, иглопробивным и смешанным технологическими способами. Фирма «Шор Стронг Инд.» (США) на основе смеси волокон Кевлар (компания «Дюпон») и полиамидного волокна в соотношении 1:1 вырабатывает ткани джинсового и вельветового ассортимента. Волокнистый материал Номекс активно внедряется в

отделку общественных интерьеров (медицинские и образовательные учреждения, гостиничные комплексы, концертные площадки и пр.), а также используется для внутренней облицовки транспортных средств. Для снижения себестоимости термостойкой защитной одежды полибензимидазольные волокна комбинируют с другими типами волокон — параарамидными (в пропорции 40/60), метаарамидными (20/80), негорючей вискозой (20/80); параллельно разработаны смесовые составы с натуральной шерстью и огнестойким хлопком. Тканевые материалы на основе арамидных волокон в сочетании с шерстью (20/80) находят применение для защиты от ионизирующего излучения [79].

Полимерные волокна, выпускаемые под торговой маркой Арселон, являются востребованным материалом в условиях высокотемпературного производства, в частности, в металлургических горячих цехах, а также в газодобывающей и нефтеперерабатывающей отраслях и при эксплуатации оборудования в климатических условиях Крайнего Севера. Данный материал применяется для производства средств индивидуальной защиты пожарных-спасателей, спецодежды, предназначенной для работы в условиях интенсивного теплового облучения, воздействия электрической дуги, агрессивных химических сред (кислоты, щелочи), нефтепродуктов, а также для защиты от общепромышленных загрязнений [80].

Помимо защитной экипировки, волокно эффективно используется в системах фильтрации высокотемпературных газовых потоков на объектах металлургической, химической и цементной промышленности, а также в производстве безасбестовых фрикционных материалов. Ресурс работы фильтрующих элементов на сухих газовых средах достигает 12 месяцев, при эксплуатации в условиях цементной пыли — до 24 месяцев. Материал сохраняет работоспособность при температурах до 250 °С и не подвергается прожиганию при кратковременном контакте с раскаленными металлическими частицами, нагретыми до 600–700 °С [81].

Низкий коэффициент трения по металлическим поверхностям обуславливает целесообразность использования волокна, тканей и пульпы при изготовлении

композиционных материалов, включая сальниковые набивки, а также тяжелонагруженных подшипников скольжения, эксплуатируемых в прокатных станах и аналогичных агрегатах. Волокнистые материалы и нити на их основе могут выступать в качестве теплоизолирующего и электроизолирующего слоя. Материал демонстрирует химическую стойкость к воздействию органических кислот, растворителей, нефтепродуктов и минеральных масел [82].

Тканевые материалы сохраняют прочностные и эластичные характеристики в процессе длительной эксплуатации как при пониженных, так и при повышенных температурах, отличаются удовлетворительными эргономическими показателями, комфортны в носке и не требуют сложного ухода. Данный текстильный материал востребован в качестве термоизоляционной обивки салонов транспортных средств (авиационных, железнодорожных, автомобильных), при изготовлении конструкций тепловых аэростатов, а также как обивочный материал для мебели бытового и административно-хозяйственного назначения.

Следует отметить, что стоимость ароматических термостойких и трудногорючих волокон значительно превышает стоимость волокон общего назначения, что обусловлено, главным образом, высокой себестоимостью исходных мономеров и полимеров. Тем не менее, применение данных материалов в ряде отраслей является оправданным вследствие эксплуатационной необходимости либо достигаемых экономических преимуществ. Наиболее доступными по стоимости среди перечисленных видов термостойких волокон являются полиоксадиазольные и полиметафениленизофталамидные.

Однако, недостаточно высокий КИ полиоксадиазольных волокон существенно сужает области их применения.

1.2 Существующие подходы к повышению огнестойкости волокнистых материалов

Горение полимеров – сложный физико-химический процесс, включающий несколько стадий:

- нагрев и термическое разложение – при повышении температуры полимер деполимеризуется или разлагается с выделением летучих соединений;
- воспламенение – образовавшиеся газы вступают в реакцию с кислородом воздуха, что приводит к появлению пламени;
- распространение горения – выделяющееся тепло поддерживает процесс пиролиза и горения.

Для снижения горючести необходимо воздействовать на эти стадии, замедляя термическое разложение, препятствуя воспламенению или подавляя распространение пламени.

В основе всех способов огнезащиты волокнистых материалов лежит единый принцип — разрыв цикла горения полимерной основы, который может быть осуществлен в конденсированной фазе, газовой фазе либо на границе их раздела. Конечная задача данных методов сводится к трансформации механизма термоокислительной деструкции таким образом, чтобы преобладающими продуктами разложения стали карбонизованный остаток и негорючие газовые компоненты [83], [84]. Основные стратегии огнезащиты текстильных материалов могут быть систематизированы следующим образом:

- повышение рассеяния тепловой энергии пламени за счет интенсификации различных каналов теплоотвода;
- создание на поверхности материала изолирующего слоя (пленочного или коксового), ограничивающего передачу тепла от пламени к материалу;
- торможение процессов пиролиза и газовыделения из полимерной матрицы;
- регулирование соотношения продуктов термического разложения в пользу увеличения содержания негорючих газов и уменьшения доли горючих фракций.

Для придания огнестойкости волокнообразующим полимерам или готовым

текстильным изделиям можно использовать несколько подходов:

1. Синтез новых полимеров с пониженной горючестью либо химическое модифицирование существующих полимерных систем по механизму полимераналогичных превращений. Данный способ реализуется путем проведения галогенирования, фосфорирования, а также реакций карбонизации и др., в ходе которых в полимерную цепь внедряются химические группировки, обеспечивающие снижение показателей горючести конечного материала.

2. Поверхностная обработка волокон и текстильных материалов на их основе пропиткой растворами антипиренов (огнезащитные, в том числе «вспучивающиеся» покрытия).

3. Создание термостойких гибридных волокон или текстильных материалов.

4. Еще один подход заключается во введении антипиренов на стадии формирования полимерного материала. При этом используются как инертные, так и химически активные антипирирующие модификаторы, в том числе наноразмерные. В частности, практикуется внесение галогенсодержащих нанодобавок в раствор или расплав волокнообразующего полимера.

5. Сочетание различных приведенных выше подходов.

Применение того или иного подхода для повышению огнестойкости зависит от ряда требований, прежде всего определяющих изменение технологических и эксплуатационных свойств. Для придания огнестойкости полимерным материалам часто используется комбинация из нескольких способов [85].

1.2.1 Синтез негорючих волокнообразующих полимеров, сополимеризация и химическая модификация

Создание негорючих текстильных материалов возможно, в частности, через синтез новых огнестойких волокнообразующих полимеров, который осуществляется двумя способами: получением неорганических и элементоорганических полимеров с минимальным содержанием органической фазы (источника горючих газов) либо синтезом высокомолекулярных соединений

ароматического и гетероциклического строения [86], [87].

Технический сектор — главная область, где находят применение термостойкие волокна. Это обусловлено дороговизной их производства и высокой стоимостью конечного продукта. Среди известных марок таких волокон — Фенилон, Терлон, Тверлану, Русар, СВМ, Номекс, Арселон и Кевлар, однако текущий спрос существующий ассортимент не обеспечивает. К тому же ряд термостойких волокон имеет недостатки: значительную тепловую усадку, недостаточно высокую огнестойкость для отдельных применений и низкую устойчивость к фотодеструкции [88].

Арамидные волокна остаются "золотым стандартом" термостойких текстильных материалов. Современные разработки в этой области включают синтез сополимерных арамидов (например, Терлон, Армалон) — содержат 5-15% сомономеров для улучшения перерабатываемости без существенного снижения термостойкости [89].

Российские ученые из Центра компетенций НТИ на базе МГТУ им. Н.Э. Баумана разработали термостойкий полимер на основе полиэфиримидов. Ключевое достижение - увеличение температуры плавления материала с 217°C до 245°C за счет введения теплостойких элементов в структуру полимера на этапе синтеза. Данный полимер обладает рядом уникальных свойств: устойчивость к ультрафиолетовому излучению, негорючесть и низкий уровень дымообразования, стойкость к воздействию щелочей и кислот. Сохранение свойств в температурном диапазоне до +170°C. Основное применение разработанного полимера - защита элементов беспилотных летательных аппаратов от воспламенения при высоких температурах, что особенно актуально для работы в зонах пожаров или боевых действий [90].

Японские исследователи из Нагойского университета разработали новый тип термостойкого, прозрачного и экологичного полимера на основе бензофурана. Особенность синтеза - использование асимметричной катионной полимеризации с контролем молекулярной массы и оптической активности. Ключевые особенности метода: использование тиоэфира в качестве агента передачи цепи; применение

хиральных N-замещенных β-фенилаланинов и AlCl_3 в качестве катализаторов; возможность точного контроля структуры и свойств получаемого полимера [91].

Метод химического модифицирования предполагает, что ЗГ встраиваются в полимерную цепь за счёт реакции с функциональными группами в процессе синтеза. Но такое включение антипирена нередко нарушает однородность структуры и химического состава полимера и способствует образованию дополнительных дефектов. Помимо этого, введённый ЗГ может смещать температуру плавления и изменять вязкость расплава, что усложняет переработку модифицированного материала и потенциально ослабляет его огнезащитное действие. Именно поэтому значительные усилия направлены на разработку АП, которые вступают в реакцию с функциональными группами полимера уже при его получении. Их вводят прямо в реакционную смесь на различных стадиях поликонденсации.

Один из наиболее эффективных способов – введение в макромолекулу огнестойких элементов (хлора, брома, фосфора, азота, кремния). Например, фосфорсодержащие полимеры – фосфор способствует образованию углеродного слоя (кокса), который замедляет горение.

Галогенированные соединения (бромированные и хлорированные полимеры) выделяют при нагреве галогеноводороды, которые ингибируют радикальные реакции горения. В последнее время именно бромсодержащие соединения лидируют в области антипиренов, их выпуск составляет 34% от объема мирового рынка. На второе место вышли фосфорсодержащие соединения – около 20%, а вот спрос на гидроксиды металлов (алюминия) постепенно падает, несмотря на дешевизну данного продукта [92].

Однако несмотря на наличие большого количества синтезированных термостойких полимеров, только очень немногие из них подходят для формования волокон [93], [94].

Сегодня в промышленном масштабе выпускаются огнезащищенные полиэфирные волокна, формуемые из фосфорсодержащих сополимеров, способных вступать в реакции конденсации или эфирного обмена с концевыми

группами полиэтилентерефталата, что обеспечивает ковалентное встраивание фосфора в макромолекулу полимера [95].

Наиболее значимых успехов в разработке промышленной технологии производства полиэфирного волокна с пониженной горючестью добилась западногерманская компания «Hoechst». В качестве антипирена используются окса-производные фосфолана (рисунок 1.5) [96].

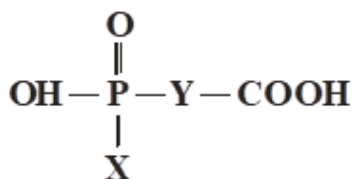


Рисунок 1.5 – Структурная формула окса-производной фосфолана

Полиэфирное волокно с пониженной горючестью под торговой маркой Тревира CS и FR содержит 2-метил-2,5-диоксо-1-окса-2-фосфолан. Известно, что предельные значения КИ для Тревиры CS достигают значений 29 об.% [97].

К числу антипиренов, реализующих аналогичный механизм действия, относятся производные фосфафенантрена: DOP-ITS и Phosgard PF-100 («Zimmer», Германия), 9,10-дигидро-9-окса-10-[2,3-ди(2-гидроксиэтоксикарбонил)пропил]-10-фосфафенантрен-10-оксид. Последнее соединение предлагается производителем («Schill+Seilacher», Германия) в виде 65%-ного раствора в этиленгликоле под торговой маркой Ukanol FR 50/1 и предназначено для снижения горючести полиэтилентерефталата (рисунок 1.6) [98].

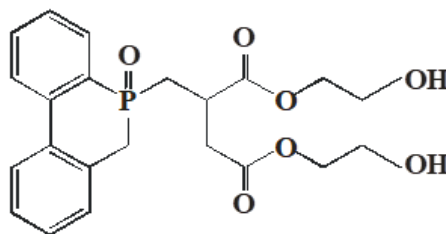


Рисунок 1.6 – Структурная формула относится производной фосфафенантрена

Это вещество-антипирен вводится в реакционную смесь на стадии синтеза полиэтилентерефталата в количестве 11 масс.% .

Под руководством проф. А.М. Айзенштейна на Могилевском ПО «Химволокно» проводились экспериментальные работы по разработке технологии синтеза полиэтилентерефталата, модифицированного замедлителем горения Ukanol FR 50/1. Оптимальное количество антипирена, вводимого в начальной стадии поликонденсации, составляло 11-12 масс.% от общей массы расплава в аппарате. Полученное волокно имеет показатель КИ 27,7 об.%, т.е. достигнут требуемый уровень огнезащищенности полиэфирного волокна [99].

Сложность получения огнезащищенных волокон определяется и тем, что на процесс горения оказывает влияние не только состав полимера, но и физико-механические свойства волокон. При разработке технологии синтеза модифицированного полимера необходимо учитывать некоторые исходные технологические показатели полимера, которые связаны с показателями горючести материалов.

В работе О.С. Дутиковой [100] исследовалось огнезащитное действие 2-метил-2,5-диоксо-1-оксо-2-фосфолана введенного в полимерную цепь полиэфира сополиконденсацией при различной молекулярной массе полимера и различной эффективной вязкости расплава. Образцы тканей содержали одинаковое количество фосфора. В результате было установлено, что огнезащитные свойства получаемых полиэфирных материалов при введении фосфолана зависят от вязкости расплава и молекулярной массы полимера. Кислородный индекс ткани, полученной из полимера с молекулярной массой (ММ) 23630, составляет 30,8 об.% против 27,1 об.% для образца с ММ – 20830. Увеличения вязкости расплава в 1,3 раза уменьшает образование капель расплава, которые являются дополнительным источником распространения пламени.

Данные результаты еще раз подтверждают необходимость комплексных исследований при разработке новых видов огнезащищенных материалов.

Перспективным направлением получения полиэтилентерефталата с пониженной горючестью является использование фосфорсодержащего производного пентаэритрита в качестве сомомера (рисунок 1.7) [101].

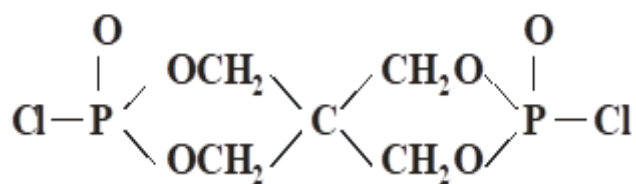


Рисунок 1.7 – Структурная формула фосфорсодержащего производного пентаэритрита

Введение в полимерную цепь полиэтилентерефталата фосфорсодержащего АП в количестве 10 масс.% повышает КИ материала до 30 об.%. Анализ морфологии карбонизованного остатка показал, что у исходного полимера он характеризуется высокой неравномерной пористостью, тогда как при термолизе сополимера формируется плотный однородный слой пены, предотвращающий дальнейшую деструкцию композиции.

При изучении свойств огнезамедлительных систем наиболее изучены системы на основе аммоний полифосфатов (АПФ). Огнезащитная эффективность самого АПФ незначительна, но может значительно возрастать при использовании некоторых добавок-синергистов.

В обзорной статье Л.В. Рубана [102] рассматриваются результаты исследований системы полипропилен – АПФ/синергист. В качестве синергистов использовались: пентаэритрит, меламин, Spinflam MF 82, Exolit IFR 23P. В присутствии пентаэритрита огнезащитная эффективность АПФ возрастала в 5,5 раз, при использовании пентаэритрита в комплексе с меламином – в 7,7 раз.

Высокоэффективным модификатором оказался пентаэритрит с цеолитами. Синергические свойства этой системы исследовались и в работе Ю.С. Антонова [103]. В качестве замедлителя горения использовалась аммонийная соль аминотрисметилефосфоновой кислоты (АСАМФ). Данная соль проявляет огнезащитное действие для ПП, т.к. разлагается с максимальной скоростью в интервале температур начала разложения полимера и характеризуется высокой способностью к карбонизации. При введении 20% АСАМФ величина КИ повысилась до 27,5 об.% при исходном значении – 17,4 об.%. Однако использование огнезащитной системы, состоящей из 75% АСАМФ, 25% пентаэритрита и 1%

цеолита (от массы полипропилена) позволило повысить КИ до 29,4 об.%.

По данным ряда исследований цеолит стабилизирует образующиеся в процессе термолиза фосфоуглеродные структуры, способствует образованию полиароматических структур и улучшает прочность карбонизованного слоя. По данным авторов работы одновременно в 1,5 раза снижается общее количество летучих соединений.

В работах [102], [104] приводятся данные о том, что синергическая система: АПФ / пентаэритрит / цеолиты эффективна и в отношении к полиспиртам и к полиэфирам. Так для системы полиспирт – АПФ/пентаэритрит величина КИ равна 29 об.%, а при введении дополнительно цеолита 4А величина КИ возрастает до 43 об.%. Здесь же указывается об огнезащитном действии АПФ на полиакрилонитрил в присутствии гексабромциклододекана, как синергиста, когда при коксообразовании соединение брома выступает вспенивающим агентом.

По принципу огнезамедлительной системы оказывает свое действие фосфам, цикломатричный неорганический полимер с высокой термостабильностью. Его огнезащитные свойства изучены Вейлем и Пэтилом на примере алифатических полиамидов (ПА). По их данным для ПА-6 величина КИ равная 25,2 об.% при введении 10% фосфама повышалась до 29,2 об.%. При этом эффект замедления горения связан с увеличением массы кокса за счет коксования самого полимера. Фосфам реагирует с полиамидом, образуя фосфонитрилы и фосфоамины, которые распадаются при более высокой температуре и дают кокс [105].

Основные проблемы при синтезе и химической модификации новых термостойких полимеров:

1. Технологические ограничения. Многие высокотемпературные полимеры (например, ароматические полиимиды) невозможно перерабатывать из расплава из-за их высокой теплостойкости, что ограничивает методы их производства и применения.
2. Сложность синтеза. Получение термостойких полимеров часто требует сложных многостадийных процессов, таких как полициклоконденсация или низкотемпературная поликонденсация. Например, синтез полиэфиримидов

включает два этапа: образование амидокислоты и последующую высокотемпературную полимеризацию.

3. Высокая стоимость. Использование специальных мономеров и катализаторов, а также сложные условия синтеза значительно увеличивают стоимость конечных продуктов.

4. Компромисс между свойствами. Часто приходится балансировать между термостойкостью и другими характеристиками. Например, жирноароматические полиимиды (полиалканимиды) менее термостойки, чем чисто ароматические, но зато их можно перерабатывать из расплава.

5. Проблемы масштабирования. Лабораторные исследования не всегда удается перенести в промышленное производство.

6. Промышленное освоение. Необходимо констатировать, что предпринятые попытки синтезировать галогенсодержащие производные полиоксадиазолов с целью создания на их основе трудногорючих волокон не привели к значимым результатам [106]–[108].

1.2.2 Поверхностная огнезащитная обработка текстильных материалов

Такой подход заключается в обработке сформованных волокон и текстильных материалов растворами антипиренов, которые препятствуют распространению пламени при внесении материала в открытое пламя.

Некоторые принципы работы огнезащитных пропиток:

- создание изоляционного барьера. Пропитки формируют негорючий слой на поверхности ткани, который уменьшает передачу тепла и препятствует проникновению огня;
- поглощение тепла. Химические реакции в составе пропитки поглощают тепло, снижая скорость нагрева ткани;
- выделение ингибиторов горения. Некоторые пропитки выделяют газы, которые подавляют процессы горения;
- углеродизация. Пропитки с углеродообразующими соединениями при

нагревании образуют углеродистый слой, защищающий ткань от огня;

- вспучивающееся огнезащитное покрытие — это слой огнезащитного состава, нанесённого на поверхность объекта огнезащиты, огнезащитное действие которого основано на увеличении (в два раза и более) исходной толщины при тепловом воздействии и образовании теплоизоляционного слоя.

При использовании метода поверхностной обработки тканей достаточно широко используются азотсодержащие производные фосфоновых кислот. В Институте химии растворов РАН в 1998–2002 гг. разработана серия новых экологически безопасных безгалогенных антипиренов — азотсодержащих производных алкилфосфоновых кислот, объединённых под общим названием Тезагран (текстильный замедлитель горения Российской академии наук). В их числе — Тезагран-П, предназначенный для полиэфирных тканей [109]. Препараты данной серии представляют собой синергические системы, компоненты которых участвуют в образовании карбонизованного остатка, выступают ингибиторами горения в газовой фазе и уменьшают выделение ядовитых летучих веществ. Обработанные препаратом Тезагран различные по волокнистому составу ткани имеют очень высокий кислородный индекс (по нормативу – не менее 28 об.%) и по показателям огнестойкости относятся к категории трудногорючих. Так саржа хлопко-полиэфирная (20% ПЭФ) имеет КИ = 40 об.%. При отделке Тезаграном ткани из Арселона величина КИ составила 33 об.%.

В Московском государственном текстильном университете исследовалась эффективность огнезащитного действия аммонийной соли алкилфосфоновой кислоты (АСАФК), которая характеризуется высоким содержанием фосфора и азота, ингибирующих горение [110]. В ходе исследования образцы декоративно-обивочной ткани пропитывали водным 12% раствором АСАФК, что приводит к получению трудновоспламеняющихся материалов с КИ ≥ 27 об.%.

В работе [111] описан способ получения огнестойкого текстильного материала из термостойких волокон преокс/параарамид, полученных саржевым переплетением, с алюминизированным покрытием, нанесённым методом высоковакуумного напыления. Данный материал используется для изготовления

спецодежды для металлурга артикул 6011-СК-10/Z.

Однако наряду с простотой и широким распространением данного подхода, у него существует множество негативных факторов:

- снижение некоторых показателей обрабатываемых изделий. В результате пропитки может ухудшиться газопроницаемость, появиться жёсткость, измениться цвет волокна;
- потеря огнезащитного эффекта при мокрой обработке;
- необходимость в специальных операциях. Закрепление антипирена на изделии или его перевод в нерастворимое состояние требует дополнительных материальных затрат;
- экологическая опасность. Некоторые антипирены, например, содержат аммиак, который может быть опасен при аварии, производстве и утилизации;
- ограничения в использовании. Некоторые препараты для огнезащитной пропитки токсичны, поэтому их применение ограничено;
- невозможность обработки материалов, соприкасаемых с кожей.

Некоторые составы могут вызывать раздражение кожи, поэтому для пропитки таких материалов требуется специальная обработка ткани после нанесения антипирена.

Известны также методы снижения горючести готовых волокон посредством физических воздействий: радиационной сшивки, термообработки либо термической вытяжки [112]. Однако следует отметить, что данные способы не получили широкого распространения.

Не нашел практического применения и метод крейзинга, что, вероятно, обусловлено недостаточной отработанностью технологий и отсутствием специализированного оборудования [113].

1.2.3 Создание термостойких гибридных волокон и гибридных текстильных материалов

Гибридные термостойкие волокна и гибридный текстиль представляют собой

инновационные материалы, сочетающие в себе свойства различных типов волокон для достижения уникальных эксплуатационных характеристик. Эти материалы разрабатываются для работы в экстремальных температурных условиях (200-500°C и выше), сохраняя при этом механическую прочность, устойчивость к химическим воздействиям и другие важные свойства.

Основное преимущество гибридных термостойких материалов перед традиционными - возможность комбинировать достоинства разных волокон, компенсируя их недостатки. Например, сочетание углеродных волокон с арамидными позволяет получить материал, устойчивый как к высоким температурам, так и к ударным нагрузкам.

В работе [114] продемонстрирована принципиальная возможность получения гибридных нитей, состоящих из двух компонентов: сердцевины (из высокопрочного параарамиды Русар) и внешнего слоя (из материала с более высокой эластичностью). Такая структура позволяет улучшить эксплуатационные характеристики нити за счет мягкой и гибкой оболочки.

Современные подходы к созданию термостойких материалов включают получение гибридных текстильных материалов из сочетаний различных волокон. Например, смесь термостойких волокон (например, арамид + окисленный полиакрилонитрил) позволяет оптимизировать стоимость и свойства конечного материала.

Одним из примеров эффективного гибридного материала является АТМ-15ПК — иглопробивной материал на основе волокон Фенилон и Терлон, разработанный специально для авиакосмической техники. После пропитки кремнийорганической эмульсией материал АТМ-15ПК приобретает гидрофобные свойства при сохранении термостойкости (диапазон рабочих температур от -130 до +300°C) [115].

Основные типы гибридных термостойких волокон и тканей:

Комбинации углеродных волокон с другими материалами [116], [117]

Углеродные волокна (УВ) обладают исключительной термостойкостью (до 1600-2000°C в бескислородной среде), но имеют недостатки - хрупкость и

склонность к усталостному разрушению. Создание гибридных текстильных материалов может решить эти проблемы:

Углерод + арамид (Кевлар): сочетание 50/50 повышает ударную вязкость, устраняет скрытые усталостные разрушения, снижает стоимость материала. Арамидные волокна добавляют упругости и устойчивости к истиранию.

Углерод + стекловолокно: стекловолокно улучшает тепло- и звукоизоляционные свойства, обеспечивает способность восстанавливать форму после деформации. Такие гибриды широко используются в авиакосмической отрасли.

Углерод + керамические волокна: для сверхвысокотемпературных применений (до 2000°C), например, в теплозащитных экранах космических аппаратов.

Арамидные гибридные текстильные системы [118], [119]

Арамидные волокна (пара- и мета-арамида) сами по себе обладают высокой термостойкостью (до 350-500°C) и часто используются как основа для гибридов:

Кевлар + полиэфир: гибридные корды с такой комбинацией отличаются повышенным начальным модулем упругости и размерной стабильностью.

Кевлар + полиамид: эти гибриды демонстрируют лучшую усталостную прочность и совместимость с адгезивами.

Мета-арамид + пара-арамид: например, ткань Артекс содержит 93% мета-арамида и 5% пара-арамида, что обеспечивает оптимальный баланс между термостойкостью и механическими свойствами.

Однако, существуют сложности и ограничения при создании термостойких гибридных текстильных материалов [120], [121]:

- высокая стоимость некоторых видов термостойких волокон. Так, параарамидные нити Русар, Армос, СВМ, Кевлар и Номекс отличаются высокой разрывной нагрузкой, огне- и термостойкостью, но их высокая стоимость ограничивает спрос на текстильные материалы из данных волокон;
- ограничения в использовании некоторых волокон. Например, повышенная жёсткость и низкая гигроскопичность огнестойких волокон, таких как Кевлар,

ограничивают их применение в текстильной продукции;

- проблемы с равномерным окрашиванием. Например, при производстве российских арамидных нитей (СВМ, Русар, Армос, Тверлана) есть сложности с равномерным окрашиванием в широкой цветовой гамме, что сужает сферу их применения;
- влияние нетермостойких волокон на термозащитные свойства ткани. Например, наличие на лицевой стороне пряжи нетермостойких волокон снижает термозащитные свойства ткани из-за возможности их прогорания.

1.2.4 Введение антипирюющих добавок в раствор или расплав волокнообразующего полимера

Самый перспективный, но малоизученный способ снижения горючести полимерных материалов – это введение АП, в том числе наноразмерных, в раствор или расплав полимера перед формованием и получение наноструктурных волокон-композитов.

В аналитическом обзоре проф. Н.С. Зубковой [86], посвященном проблеме снижения горючести текстильных материалов, систематизированы антипирены, применяемые в отечественной и зарубежной практике. Автор подчеркивает, что в последние годы отмечается смещение приоритета от поверхностной модификации готовых текстильных материалов к синтезу полимеров с пониженной горючестью.

Введение замедлителя горения непосредственно в полимерный расплав даёт возможность не менять традиционную технологию производства текстильных изделий, снижает затраты и открывает путь к экологически более чистым производствам. Тем не менее практическое применение этого подхода ограничено сложностью выбора ЗГ, который одновременно удовлетворял бы ряду требований: сохранять термостабильность при 300 °С; легко дозироваться; плавиться в тех же условиях, что и перерабатываемый полимер, либо быть высокодисперсным (размер частиц менее 1–15 мкм); не ухудшать свойства полимера; быть нетоксичным.

Еще один способ введения органических и минеральных дисперсий на этапе

формования полигетероариленовых волокон (арамидные волокна), с целью окрашивания волокна, описан в работе [9]. Автор предлагает вводить дисперсные красители на стадиях осаждения и термической вытяжки свежесформованных нитей, однако вопрос повышения КИ нитей в работе не рассматривался.

Все АП должны соответствовать ряду требований: быть нетоксичными и не выделять токсичных продуктов при горении, не снижать физико-механические свойства материала, быть технологичными, доступными и экономичными. В зависимости от метода огнезащиты предъявляются и специальные требования — высокая термическая стабильность, устойчивость к УФ-излучению, хорошая совместимость с полимерами и др. Выбор антипирена определяется также согласованностью температурных интервалов термоокислительной деструкции замедлителя и защищаемого полимера [122], [123].

Введение антипиренов меняет теплофизические и термохимические свойства конденсированной фазы (рисунок 1.8) [124], что приводит к снижению газовой выделенности горючих продуктов, торможению окисления в газовой фазе, её флегматизации, а также к росту теплопотерь излучением и коэффициента отражения поверхности [125].

Известны следующие механизмы ингибирования горения антипиренами (рисунок 1.8) [126], [127]. Один из них — радикальное ингибирование, при котором активные радикалы, образующиеся при деструкции, перехватываются с превращением в малоактивные частицы. Другой путь — барьерная изоляция: на поверхности формируется слой, ограничивающий доступ кислорода и затрудняющий теплопередачу. Возможно также газозаполнение, когда выделяющиеся инертные газы уменьшают концентрацию кислорода в зоне пламени. Кроме того, наблюдается эндотермический эффект — поглощение теплоты в ходе разложения или реакции, что понижает температуру ниже точки воспламенения. Наконец, теплоотвод наполнителем: дополнительные затраты тепла на нагрев негорючего компонента также приводят к снижению температуры.

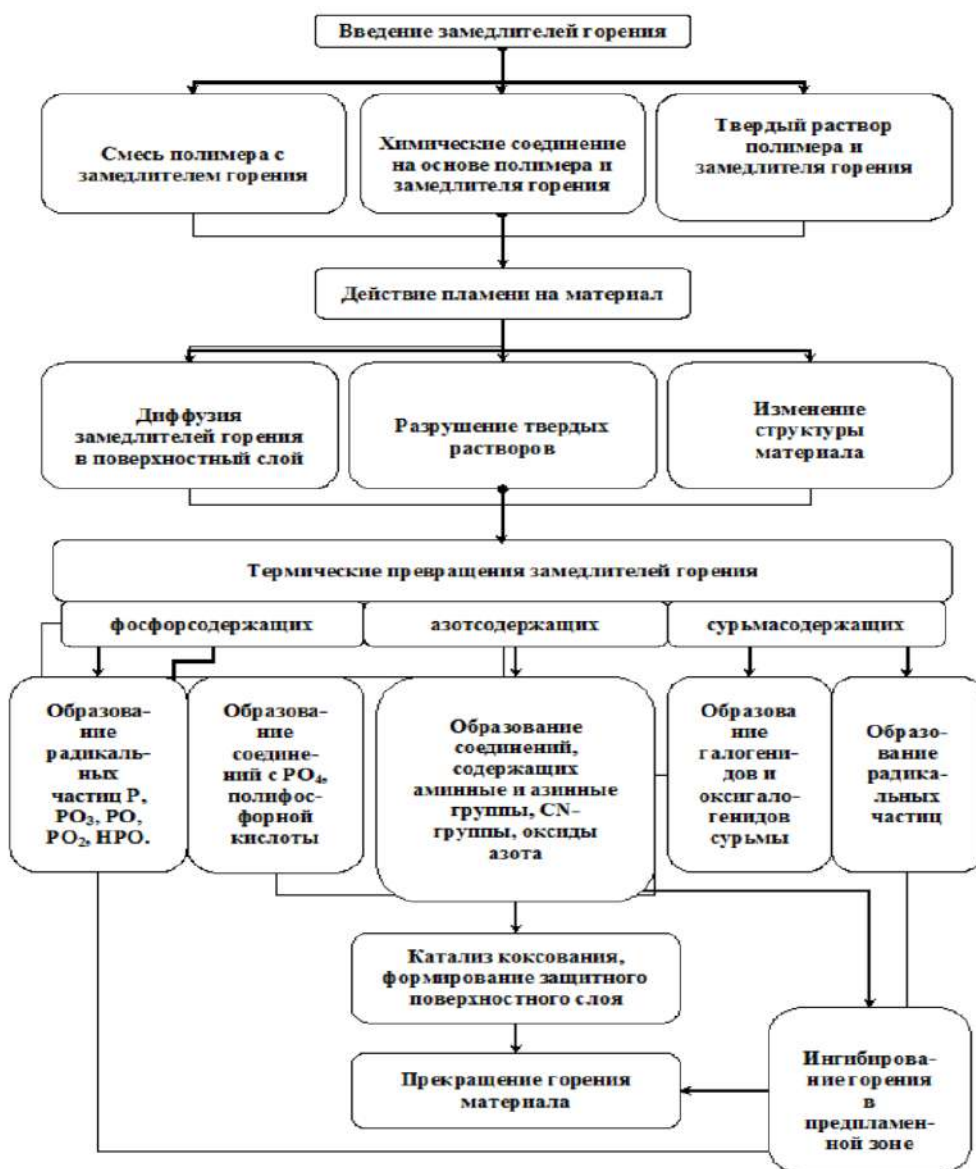
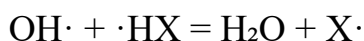
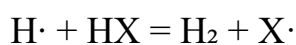


Рисунок 1.8 – Схема введения замедлителей горения в материал и их термические превращения

Подавление горения достигается введением галогенсодержащих веществ (хлора, брома, фтора, йода), а также соединений азота, фосфора, сурьмы и их производных. Их ингибирующее действие основано на взаимодействии с активными частицами — атомами водорода, кислорода и гидроксильными радикалами, что приводит к обрыву цепных реакций [128]:



где X – атом галогена, M – атом металла.

Неорганические соединения снижают горючесть полимеров благодаря стимулированию дегидратации и усилению карбонизации в твёрдой фазе. Это подавляет выделение горючих летучих продуктов при термическом распаде. Кроме того, их разложение сопровождается поглощением тепла и выбросом инертных газов, которые разбавляют газовую среду. К таким веществам относят соли аммония (фосфаты, хлориды, сульфаты), оксиды сурьмы и железа, гидроксид алюминия, а также кремнийсодержащие составы [129].

В работе [130] описаны разработанные термостойкие нейтронно-защитные полимеры на основе полиалканимидов, наполненных нанотрубчатыми волокнами борсодержащего хризотила. Эти материалы демонстрируют высокую термостойкость до 400°C (потеря массы менее 5%), повышенную механическую прочность при содержании наполнителя до 30%, сохранение кристалличности даже при резком охлаждении. Оптимальные свойства достигаются после термообработки при 170 °C или 250 °C, что приводит к формированию более совершенной кристаллической структуры.

Поскольку огнезащитный эффект неорганических антипиренов реализуется при их высоком содержании (от 30 до 70 %), основными ограничениями их применения выступают снижение механических характеристик текстильных материалов и технологические сложности переработки [131].

В последние годы активно развиваются подходы к созданию термостойких полимерных композитов, основанные на введении дисперсных наполнителей в полимерную матрицу: микрокапсул с размером частиц 40-160 мкм; огнестойких пигментов с размером частиц 10-100 нм; наноглин; углеродных нанотрубок; наночастиц металлов и оксидов [132], [133].

При введении антипиренов в полимерные композиции методом микрокапсулирования оболочка капсулы (размером от десятков до сотен микрон) изготавливается из полимера — желатина или поливинилового спирта. Внутри капсулы размещен антипирен с температурой кипения ниже температуры разрушения оболочки (например, тетрафтордибромэтан). При термическом разложении капсула вскрывается и высвобождает замедлитель горения, который

воздействует на процессы пиролиза и горения.

Жидкость внутри микрокапсул к моменту разрушения оболочки перегрета на 100–200 °С относительно температуры кипения. Устойчивость перегретого состояния обеспечивается отсутствием центров парообразования. При достижении температуры деструкции оболочки на ее поверхности образуются трещины, которые служат зародышами газообразования. Если жидкость к этому моменту перегрета, происходит резкий рост давления и микрокапсула взрывается. Степень перегрева определяет интенсивность взрыва. Микровзрывы вызывают диспергирование полимерной матрицы: фрагменты полимера отрываются и выносятся из зоны пламени. Таким образом, полимер, который в обычных условиях пиролизуется с образованием горючих газов, при диспергировании удаляется в виде твердых частиц, окруженных газовым облаком антипирена. Материал с микрокапсулированным антипиреном может проявлять не только стойкость к возгоранию, но и огнегасящие свойства.

Известна огнезащищенная полимерная композиция с использованием в качестве антипирена аммонийной соли амида метилфосфоновой кислоты, заключенного в микрокапсулы [134]. В качестве полимера для микрокапсулирования использовали: поли-мета-фениленизофталамид, в качестве термопластичных полимеров использовали полиэтилентерефталат и поликапроамид. Огнезащитные свойства полиэтилентерефталатной композиции при содержании фосфора 2,5%: кислородный индекс 37,4 об.%. Огнезащитные свойства поликапроамидной композиции при содержании фосфора 2,4%: кислородный индекс 27,0 об.%.

Недостатком микрокапсул являются их относительно большие размеры для получения микроволокон.

Благодаря развитию нанотехнологий появились наноразмерные антипирены, способные размещаться между макромолекулами волокнообразующего полимера без существенного нарушения его структуры и без потери термостойкости. В ходе термической деструкции они, тем не менее, выступают как центры коксообразования. Для повышения эффективности таких частиц их поверхность

обрабатывают гидрофобизирующими фторсодержащими реагентами и вводят реакционноспособные функциональные группы, формирующие дополнительные поперечные связи. Это способствует увеличению термостойкости полимера и выходу карбонизованного остатка [135], [136].

За последние два десятилетия разработано значительное количество антипиренов, вводимых в расплав полимера на стадии формования волокна, однако лишь ограниченное их число нашло применение в промышленных масштабах. В работе [137] в качестве примера добавки, выпускаемой серийно и предназначенной для придания огнестойкости полиэтилентерефталатному волокну, рассматривается олигомерное производное бисфенола-S. Данный продукт известен на рынке под марками Toyobo GH (японская компания Toyobo) и Fidion (итальянская фирма EpiChem). Структурная формула указанной добавки представлена на рисунке 1.9.

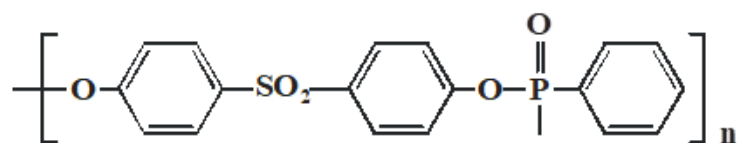


Рисунок 1.9 – Структурная формула олигомерного производного – бисфенол-S

Значительный интерес для снижения горючести полиэтилентерефталата представляет циклический фосфонат, поставляемый компанией «Albright and Wilson» (Великобритания) под торговой маркой Amgard 1045 (рисунок 1.10) [138].

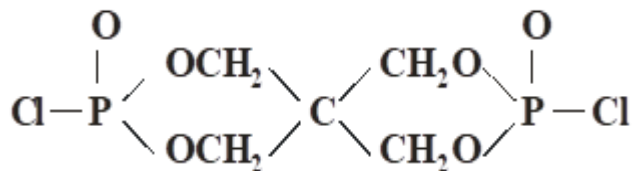


Рисунок 1.10 – Структурная формула циклического фосфоната

Этот димер может использоваться как для отделки текстиля, так и в качестве добавки в расплав. Модифицированные препаратом материалы характеризуются высокими огнезащитными свойствами (кислородный индекс — 26–27 об.%).

Для придания огнестойкости полиэтилентерефталатному волокну в расплав

полимера предлагается вводить 10–20% фосфорсодержащего термостабильного замедлителя горения приведенного состава (рисунок 1.11) [139].

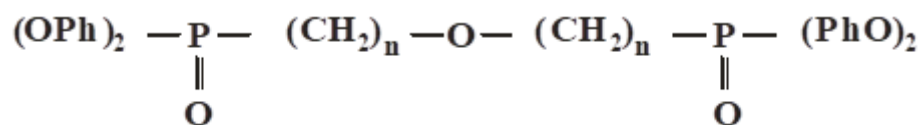


Рисунок 1.11 – Структурная формула фосфорсодержащего термостабильного замедлителя горения

При формировании волокна из композиции, содержащей это соединение, летучие вещества не выделяются, отсутствует запах, не изменяется цвет полимера.

Введение в полимеры 5–10 % (масс.) наночастиц на основе слоистых силикатов (наноглин) и углерода (углеродных нанотрубок, саж, фуллеренов, графенов) в качестве антипиренов — один из перспективных методов снижения их горючести. Этот приём позволяет не только значительно уменьшить горючесть материала, но и получить полимерные нанокомпозиты с существенно более ценным комплексом физико-механических свойств по сравнению с исходным полимером [10], [140]–[143].

Термическая устойчивость и наноразмерные характеристики углеродных нанотрубок и наноглин также создают условия для получения огнезащищённых волокон методом формования из растворов и расплавов волокнообразующих полимеров, в которые введены диспергированные наночастицы.

Модификация арамидных волокон (например, Кевлар, Тварон, Русар) путем введения наночастиц в полимерный раствор перед формованием позволяет улучшить их механические, термические и функциональные свойства. Такой подход особенно актуален, поскольку арамиды уже обладают высокой прочностью и термостойкостью, но их можно дополнительно усилить или придать им новые свойства [144].

Для повышения термостойкости и огнезащиты авторы [145] рекомендуют вводить в раствор полимера наночастицы оксида алюминия (Al_2O_3) или кремнезема (SiO_2), которые замедляют термическую деградацию волокон. Наночастицы

карбида кремния (SiC) увеличивают стойкость к высоким температурам (до 500–600°C). Наноглина (монтмориллонит) – создает барьерный эффект, замедляя горение.

Однако, введение нано- и микроразмерных добавок в раствор полимера имеет свои технологические особенности. Необходимо обеспечить хорошую диспергируемость добавок в растворе полимера, например, с помощью ультразвукового воздействия, использование поверхностно-активных веществ для предотвращения агломерации наночастиц. Большое внимание следует уделять контролю вязкости раствора, так как наночастицы могут влиять на вязкость раствора, что в свою очередь потребует внесения изменений в параметры процесса формования (мокрое или сухое прядение).

Одним из перспективных направлений является введение галогенсодержащих наноразмерных добавок в раствор или расплав полимера. Такой подход позволяет улучшить огнезащитные свойства материала без значительного ухудшения его механических и физико-химических характеристик.

Галогены (фтор, хлор, бром, йод) обладают высокой эффективностью в подавлении горения полимеров. Наибольшее применение, как уже отмечалось, нашли бром- и хлорсодержащие соединения благодаря их способности ингибировать радикальные реакции в газовой фазе [146].

Основные механизмы огнезащитного действия галогенсодержащих добавок включают газофазное ингибирование, разбавление горючих газов и образование защитного слоя. При термическом разложении галогениды выделяют активные радикалы ($\text{Br}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$), которые взаимодействуют с высокоэнергетическими частицами ($\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$), участвующими в горении, замедляя тем самым цепные реакции. Кроме того, выделяющиеся негорючие газы (HBr , HCl) способствуют снижению концентрации кислорода и горючих летучих продуктов в зоне горения. Помимо этого, некоторые галогениды инициируют формирование на поверхности полимера карбонизованного слоя, который препятствует тепло- и массообмену между зоной горения и субстратом.

Использование наночастиц галогенсодержащих соединений (например,

нанобромидов) позволяет увеличить дисперсность и равномерность распределения в полимерной матрице, снизить концентрацию добавки при сохранении высокой эффективности и минимизировать негативное влияние на механические свойства полимера [147].

В работе [148] показано, что введение нанобромидов (например, декабромдифенилоксида) увеличивает температуру разложения полимеров на 20–50°C. Это связано с механизмом раннего выделения ингибирующих газов (HBr), которые замедляют термическую деградацию полимерной матрицы. Галогенсодержащие наночастицы действуют как катализаторы образования защитного углеродного слоя, что подтверждается исследованиями композитов на основе полипропилена. Оптимальные концентрации наночастиц (1–5 масс.%) не приводят к значительному ухудшению прочности и эластичности полимера, в отличие от микроразмерных аналогов.

Достаточный интерес представляет изучение огнезащитного действия некоторых видов пигментов.

Например, в работе [6] говорится, что при введении галогенсодержащих ФЦ в раствор полиоксадиазола, происходит изменение структуры полимера за счет внедрения ФЦ в аморфные области полимера. В работе было показано, что ФЦ способствует изменению структуры ПОД и приводят к повышению термостабильности и огнестойкости ПОД. Однако, структуру ПОД с ФЦ автор исследовал только на пленочных материалах, кроме того, исследования не затрагивали вопросы, связанные с изменением КИ.

Практическая эффективность использования производных фталоцианинов для повышения термостойкости материалов подтверждена экспериментально. В Ивановской химико-технологической академии получен патент [149], [150] на «Полимерное связующее для композиционных материалов». Целью изобретения являлась разработка полимерного связующего с повышенной термостойкостью и термической стабильностью. Поставленная задача решается введением в состав связующего, включающего эпоксидную смолу и отвердитель, добавки — тетра-4-карбоксифталоцианина меди или тетра-4-аминофталоцианина меди, который

выполняет функцию антипирена, заменяя бромсодержащий замедлитель горения в исходной рецептуре.

Конкретный подход к снижению горючести полимеров и получаемых из них текстильных материалов подбирают с учётом ряда условий. Среди них — заданная степень огнезащиты, сохранение защитного действия при многократных стирках, уровень физико-механических свойств волокон и тканей, а также доступные технологии и оборудование и экономическая эффективность процесса.

Вышеизложенный материал позволяет сделать заключение, что расширение ассортимента термостойких синтетических полимерных материалов возможно различными путями; наиболее перспективными являются, на наш взгляд, методы модификации, позволяющие получить качественные изменения термостойкости при использовании традиционного технологического процесса на базе имеющегося ассортимента исходных полимеров.

Обобщение результатов обзора научно-технических источников позволяет сформулировать следующие выводы:

1. Несмотря на разнообразие термостойких волокон, представленных на мировом рынке, на постсоветском пространстве существует нехватка термостойких волокон, а спрос достаточно велик.

2. Исследования литературы показали, что наибольшее распространение для повышения огнестойкости текстильных волокон имеет способ обработки поверхности антипиреирующими составами, однако такая обработка теряет эффективность после мокрой чистки, кроме того, некоторые составы токсичны при контакте с кожей.

3. Отсутствуют или в недостаточной мере описан механизм введения нано- и микродобавок в раствор полимера до формования.

4. Не выявлена закономерность влияния количества нано- и микродобавок на процесс формования волокна из полимера.

5. В ряде работ показано, что введение нано- и микродобавок в раствор полимера способствует увеличению термостойкости полимеров. Однако до конца не ясно, каким образом введение нано- и микроструктурных добавок влияет на

термостойкость и КИ.

6. Не выявлено описание промышленной технологии модификации термостойких волокон путем введение добавок в раствор полимера.

По результатам представленного выше аналитического обзора сформулированы цель и задачи настоящей диссертационной работы.

Цель диссертационной работы заключается в разработке технологии получения полиоксадиазольных волокон с повышенным кислородным индексом при сохранении термофизических свойств путём модификации нано- и микроструктурными добавками на стадии получения прядильного раствора.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Подбор предполагаемых антипиреирующих добавок и оценка возможности их применения в качестве дисперсных НМСД для получения ПОД волокон-композитов с повышенным кислородным индексом (КИ).

2. Выявление реологических характеристик растворов ПОД, наполненных НМСД, получение из них плёнок – модельных объектов по отношению к волокнам и изучение их свойств.

3. Определение основных технологических параметров формования ПОД волокон-композитов с НМСД, изучение свойств полученных волокон-композитов.

4. Установление влияния НМСД в составе ПОД волокон-композитов на их огнестойкость.

2. Характеристика объектов и методов исследования

2.1 Материалы и реактивы

Материалы, перечисленные далее, служили исходными компонентами для получения волокон-композитов.

2.1.1 Раствор полиоксадиазола

В качестве исходного материала для модификации был использован раствор поли-*p*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, который представляет собой прядильный раствор для формования волокна ПОД. Указанный полимер получали поликонденсацией терефталевой кислоты с гидразинсульфатом в олеуме; продукт представляет собой 5–6 масс.% раствор в серной кислоте. Структурная формула ПОД волокна представлена на рисунке 2.1.

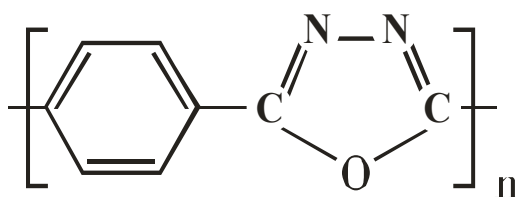


Рисунок 2.1 – Структурная формула ПОД волокна

В качестве исходного компонента для изготовления пленочных композиционных материалов использовался раствор поли-*p*-фенилен-1,3,4-оксадиазола. Указанный полимер является ароматическим гетероцепным соединением с частично-кристаллической структурой, растворимым только в концентрированной серной кислоте. Температура перехода в стеклообразное состояние (T_g) для аморфно-кристаллической формы полиоксадиазола не является фиксированной величиной и варьируется в зависимости от режимов синтеза, что может приводить к значительным её изменениям. Прядильный раствор для данной работы производился на ОАО «СветлогорскХимволокно» (Республика Беларусь, г. Светлогорск) в пределах Союзного государства.

2.1.2 Серная кислота

В работе использовалась серная кислота (H_2SO_4), производимая по ГОСТ 4204-77 [151], свойства которой представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Свойства серной кислоты

Вещество:	Наименование показателей				
	Молярная масса, г/моль	Внешний вид	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C
Серная кислота ГОСТ 4204-77	98	Маслянистая жидкость	1,83	10,31	279,6

2.1.3 Дистиллированная вода

Согласно ГОСТ Р 58144 [152], дистиллированная вода должна иметь pH в диапазоне 5,0—7,0 (для дистиллированной воды двойной перегонки 5,4—6,6). Дистиллированная вода использовалась для приготовления растворов, осадительных и промывочных ванн.

2.1.4 Натрий двууглекислый

Кристаллический порошок белого цвета, без запаха, ГОСТ 2156-76 [153]. Формула: NaHCO_3 . Натрий двууглекислый (бикарбонат) использовался для приготовления растворов промывочных ванн.

2.1.5 Модифицирующие добавки-наполнители для волокон-композитов

В качестве модифицирующих добавок-наполнителей использовали:

1. Термостойкие галогенсодержащие пигменты, производимые компанией АО «Пигмент» [154]:

– Гексадекабром-фталоцианин меди (пигмент Heliogen Green L 9361). Формула: $\text{C}_{32}\text{N}_8\text{Br}_{16}\text{Cu}$. Молекулярная масса - 1127,27 г/моль. Структурная

формула представлена на рисунке 2.2.

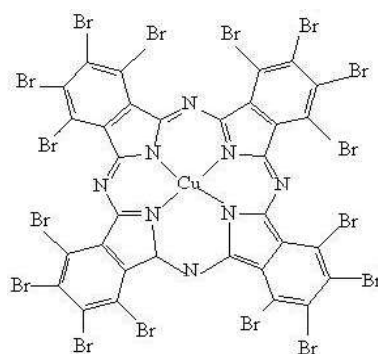


Рисунок 2.2 – Структурная формула бромсодержащей фталоцианиновой добавки

Гомогенный порошок зелёного оттенка. Отличается устойчивостью к химическим реагентам, связующим и пластификаторам.

– Гексадекахлор-фталоцианин меди (пигмент Heliogen Green L 8730).
Формула: $C_{32}N_8Cl_{16}Cu$. Молекулярная масса - 1127,27 г/моль. Структурная формула представлена на рисунке 2.3.

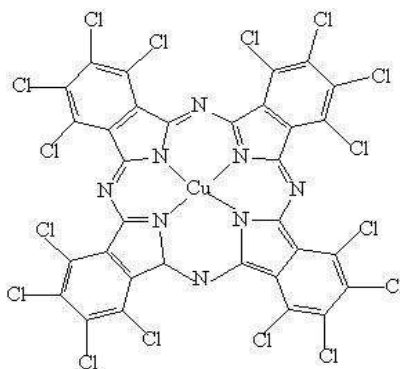


Рисунок 2.3 – Структурная формула хлорсодержащей фталоцианиновой добавки

Гомогенный порошок зелёного оттенка. Отличается устойчивостью к химическим реагентам, связующим и пластификаторам.

– N,N'-(2,5-дихлор-1,4-фенилин)-бис(4-(2,5-дихлорфенил)-азо)-3-гидрокси-2-нафталенкарбоксиамид (пигмент RED 214). Формула: $C_{40}H_{22}Cl_6N_6O_4$. Молекулярная масса - 863,35 г/моль. Структурная формула представлена на рисунке 2.4.

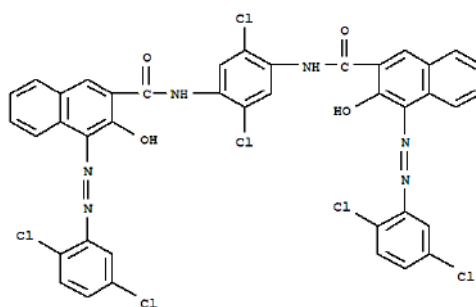


Рисунок 2.4 – Структурная формула пигмента RED 214

Гомогенный порошок красного оттенка. Отличается устойчивостью к химическим реагентам, связующим и пластификаторам.

– N,N'-(2,5-дихлор-1,4-фенилин)-бис(4-((2-хлор-5-трифторметил-фенил)-азо)-3 гидрокси)-2-нафталенкарбоксиамид (пигмент RED 242). Формула: $C_{42}H_{22}Cl_4F_6N_6O_6$. Молекулярная масса - 930,46 г/моль. Структурная формула представлена на рисунке 2.5.

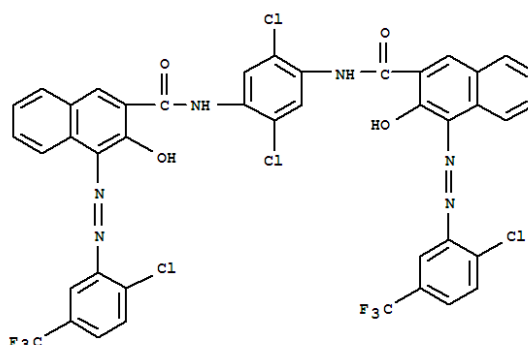


Рисунок 2.5 – Структурная формула пигмента RED 242

Гомогенный порошок красного оттенка. Отличается устойчивостью к химическим реагентам, связующим и пластификаторам.

– 9,19-дихлор-5,15-диэтил-5,15-дигидро-димирол (пигмент PV-FAST Violet 23). Формула: $C_{34}H_{22}Cl_2N_4O_2$. Молекулярная масса - 589,48 г/моль. Структурная формула представлена на рисунке 2.6.

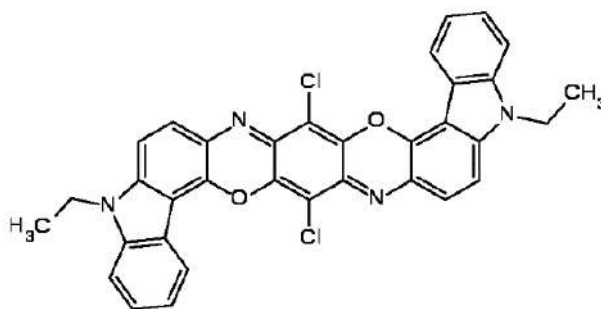


Рисунок 2.6 – Структурная формула пигмента PV-FAST Violet 23

Гомогенный порошок фиолетового оттенка. Отличается устойчивостью к химическим реагентам, связующим и пластификаторам.

– N,N'-1,5-нафталин-бис-(4-(2,3-дихлорфенил)-азо)-3-окси-2-нафталенамид (пигмент PV-FAST Brown RL). Формула: $C_{44}H_{26}Cl_4N_6O_4$. Молекулярная масса - 844,56 г/моль. Структурная формула представлена на рисунке 2.7.

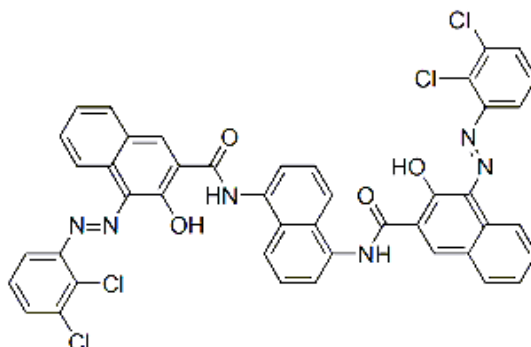


Рисунок 2.7 – Структурная формула пигмента RED 242

Гомогенный порошок коричневого оттенка. Отличается устойчивостью к химическим реагентам, связующим и пластификаторам.

2. Антипиреновые добавки DBPO и DBPE [155]

– Декабромдифенилоксид (DBPO). Формула $C_{12}Br_{10}O$. Молекулярная масса - 959,17 г/моль. Структурная формула приведена на рисунке 2.8.

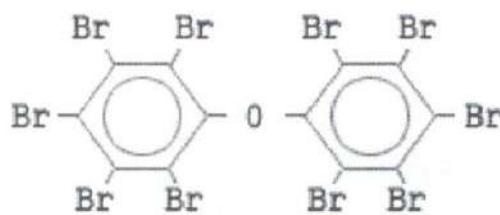


Рисунок 2.8 – Структурная формула декабромдифенилоксида

Высокоэффективная огнезащитная добавка, имеющая вид белого порошка. Свойства: температура плавления – выше 300 °С; не растворяется в воде, ацетоне, этиловом спирте и бензоле; средний размер частиц – 5 мкм.

– Декабромдифенилэтан (DBPE). Формула $C_{14}Br_{10}H_4$. Молекулярная масса - 971,27 г/моль. Структурная формула приведена на рисунке 2.9.

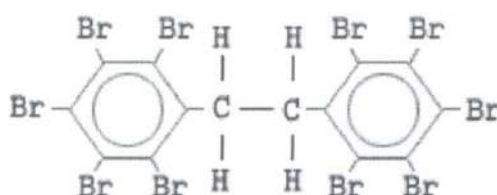


Рисунок 2.9 – Структурная формула декабромдифенилэтана

Высокоэффективная огнезащитная добавка, имеющая вид белого порошка. Свойства: Температура плавления – 350 °С, практически не растворим в любых жидкостях, имеет высокую стойкость к ультрафиолетовым лучам, средний размер частиц – 5 мкм.

3. Пигмент голубой фталоцианиновый

Тетрабензо-5,10,15,20-диазопорфирин (пигмент голубой фталоцианиновый). Формула: $C_{32}H_{16}N_8Cu$. Молекулярная масса - 576,08 г/моль. Структурная формула представлена на рисунке 2.10.

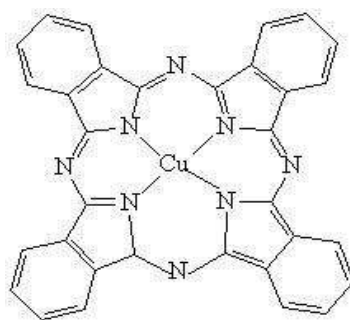


Рисунок 2.10 – Структурная формула пигмента голубого фталоцианинового

Гомогенный порошок синего оттенка. Отличается устойчивостью к химическим реагентам, связующим и пластификаторам.

4. Технический углерод, сажи (ТУ) отечественных марок, производства ООО «СТМ», выпускаемые по ГОСТ 7885-86 [156], [157]

Нами выбраны печные сажи, так как они, хоть и склонны к агрегации частиц, но при ее производстве происходит более глубокое термическое разложение, что приводит к малому содержанию остаточного кислорода и водорода.

П 324 – ТУ печной, активный, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, с высоким показателем дисперсности и средним показателем структурности. Зольность – не более 0,45 %.

П 514 – ТУ печной, среднеактивный, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, со средним показателем дисперсности и средним показателем структурности. Зольность – не более 0,45 %.

П 701 – ТУ полуактивный, получаемый при термоокислительном разложении природного газа в чистом виде или с добавками жидкого углеводородного сырья, с низким показателем дисперсности и низким показателем структурности. Зольность – не более 0,48 %.

П 705 – ТУ печной, полуактивный, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, с низким показателем дисперсности и высоким показателем структурности. Зольность – не более 0,3 %.

П 803 – ТУ печной, малоактивный, с низким показателем дисперсности и средним показателем структурности. Его получают термическим разложением

природного газа. Зольность – не более 0,45 %. Содержание серы, азота и других примесей в техническом углероде марки «П-803» (стандарт ГОСТ 7885-86 с изм. №1,2,3,4): сера – 0,1–1,1%, водород – 0,3–0,5%, кислород – 0,1–1,0%. Массовая концентрация углерода в «П-803» – 89,0–99,0%.

Printonik 156. Данный тип ТУ получается путем обработки исходной сажи электромагнитным излучением. Материал производится в гранулированном или порошкообразном виде, цвет — чёрный. Зольность — не более 0,05%.

Структура технического углерода представлена на рисунке 2.11.

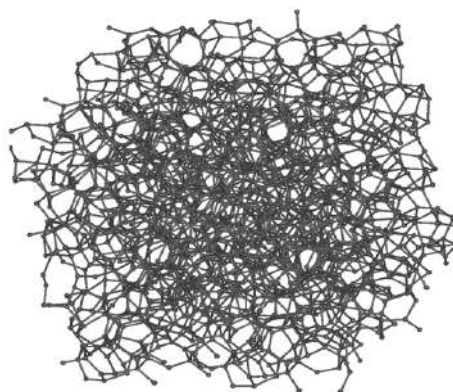


Рисунок 2.11 – Структура технического углерода

5. Неорганические соединения [158], [159]

– Фосфат аммония (триаммонийфосфата). Формула $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Молекулярная масса - 149,09 г/моль. Область применения фосфата аммония в промышленности, в частности, как компонент огнезащитных покрытий.

– Сульфат аммония (аммоний сернокислый). Формула $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Молекулярная масса - 132,14 г/моль. Область применения сульфата аммония в промышленности, в частности, как компонент порошковых огнетушителей и других средств пожаротушения.

2.2 Методы исследования

Экспериментальные данные, представленные в работе, сопровождаются значениями погрешностей, которые определялись с учётом числа повторных измерений (5–10) при доверительной вероятности 0,95. Выбранный диапазон параллельных опытов регламентировался соответствующими положениями ГОСТ и спецификой конкретных методик. Обработка полученных массивов данных проводилась на основе классических методов статистики, включая анализ рядов и оценку корреляционных связей между совокупностями. Указанные расчёты не требуют сложной вычислительной техники и могут быть воспроизведены вручную. Применение статистических инструментов позволяет получать объективные количественные характеристики, пригодные для межвыборочных сопоставлений, и устанавливать корреляции между переменными, отражающими различные свойства объектов.

2.2.1 Определение толщины материалов

Толщину пленочных исходных и модифицированных нано- и микроструктурными добавками ПОД материалов определяли в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 12023-2003 «Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения толщины» [160].

2.2.2 Определение хемостойкости материалов

Устойчивость модифицирующих добавок к концентрированной серной кислоте оценивали путём измерения массы до выдерживания образцов в растворе концентрированной серной кислоты и после выдерживания через 24 часа при температуре 60°C. Такие условия имитировали среду прядильного раствора ПОД полимера [161]. Кроме этого фиксировали изменение окраски раствора концентрированной серной кислоты.

2.2.3 Термогравиметрический анализ

Термическую стабильность модифицирующих добавок, исходных и модифицированных ПОД пленок, а также исходных и модифицированных ПОД нитей оценивалась термогравиметрическим методом. Исследования проводились в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 29127-91 «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре» [162]. Температурный режим в камере с образцами в ходе испытаний изменялся в диапазоне 25–900 °С, нагрев вели со скоростью 10 градусов в минуту. Исследования выполнялись в двух газовых средах – в токе аргона и в атмосфере воздуха (кислородсодержащей).

2.2.4 Определение кислородного индекса материалов

Кислородный индекс (КИ, об.%) исходных и модифицированных пленочных ПОД материалов, текстильных заготовок из модифицированных полиоксадиазольных волокон исследовали в соответствии с методикой, указанной в ГОСТ 21793-76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса» [163].

2.2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию поверхности модифицирующих добавок, исходных и модифицированных ПОД нитей до и после воздействия открытого пламени оценивали с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM 6390 JEOL (Япония).

Подготовку образцов осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в ГОСТ Р 57800-2017 «Композиты полимерные. Подготовка образцов для микроструктурных исследований» [164].

2.2.6 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Используя метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ГОСТ Р ИСО 22309 – 2015 «Микроанализ электронно-зондовый») [165], определяли качественный и количественный состав модифицированных нано- и микроструктурными добавками ПОД нитей до и после воздействия открытого пламени.

2.2.7 Определение разрывной нагрузки и удлинения при разрыве

Разрывную нагрузку и удлинение при разрыве исходных и модифицированных ПОД нитей определяли согласно ГОСТ 23364-2001 «Нити синтетические текстурированные. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве» [166].

2.2.8 Определение термостойкости нитей

Термостойкость исходных и модифицированных различными добавками ПОД нитей определяли по ГОСТ 29104.14-91 «Ткани технические. Метод определения термостойкости» [167]. Сущность метода заключается в определении изменения разрывной нагрузки ткани в процентах после воздействия повышенной температуры (250-300 °С в течение 24 часов).

2.2.9 Определение вязкости прядильного раствора

Динамическую вязкость исходного прядильного раствора ПОД и раствора, модифицированного различными модифицирующими добавками, определяли по ГОСТ 18249-72 «ПЛАСТМАССЫ. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров» [168].

2.2.10 Определение концентрации полимера в растворе

Концентрацию полимера в прядильных растворах исходного и модифицированного ПОД оценивали, используя гравиметрический метод (высушивание и взвешивание) [169], [170].

Суть метода состоит в следующем: точную навеску прядильного раствора полимера осаждали в осадительной ванне, отфильтровывали осадок, промывали и высушивали до постоянной массы. Концентрацию полимера рассчитывали по формуле:

$$C(\%) = \frac{m_{\text{сухого полимера}}}{m_{\text{раствора}}} \times 100$$

2.2.11 Определение фактической линейной плотности материалов

Для определения фактической линейной плотности (текс) исходных и модифицированных ПОД нитей использовали методику, описанную в ГОСТ 23362-2001 «Нити синтетические текстурированные. Метод определения линейной плотности» [171]. Перед испытаниями образцы выдерживали в климатических условиях по ГОСТ 10681 «Материалы текстильные. Климатические условия для кондиционирования и испытания проб и методы их определения» [172].

2.2.12 Оптическая микроскопия

Распределение (диспергируемость) частиц модифицирующих добавок в ПОД пленках оценивали с использованием оптической микроскопии по методике, описанной в [173]. Для данных исследований использовали оптический микроскоп SAIKEDIGITAL SK2009.

2.2.13 Устойчивость к распространению пламени

Устойчивость к распространению пламени оценивалась по следующим показателям: время остаточного горения, наличие прожогов или отверстий в образце, степень распространения пламени по поверхности образца. Исследования проводились по методикам, описанным в ГОСТ Р ИСО 14116-2013 «Одежда и материалы для защиты от тепла и пламени. Ограниченное распространение пламени» [174], а также в ГОСТ ISO 11612-2020 «Спецодежда для защиты от кратковременного воздействия открытого пламени, теплового излучения» [175].

2.2.14 Определение усадки материалов

Определение величины усадки синтетических элементарных нитей регламентируется, в частности, национальным стандартом ГОСТ Р ИСО 18067-2017 «Материалы текстильные. Нити элементарные синтетические. Определение усадки при сушке горячим воздухом» [176].

2.2.15 Определение потери массы материалов

Определение потери массы полимера после воздействия температуры определяется методом термогравиметрии согласно ГОСТ Р 56721—2015 [177] или ГОСТ Р 57042-2016 [178].

2.2.16 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Тепловые свойства и характеристики ПОД пленок, тепловые эффекты с выделением или поглощением тепла при нагревании исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы [179].

3. Разработка процесса модификации ПОД материалов нано- и микроструктурными добавками, обеспечивающими повышение КИ

Как было показано в аналитическом обзоре, полиоксадиазольные волокна являются термостойкими. Вместе с тем, существующий на ОАО «СветлогорскХимволокно» технологический процесс получения волокна Арселон позволяет достичь значения КИ не более 21-23 об.%, что не отвечает современным требованиям, предъявляемым рынком к потребительским свойствам таких волокон и изделиям из них.

На основе данных аналитического обзора для модификации полимерного материала с целью повышения КИ предложен и обоснован так называемый композитный метод модификации [180], заключающийся во введении модифицирующей добавки непосредственно в прядильный раствор полимера. Данный подход признан наиболее перспективным для придания волокнам требуемых свойств, недостижимых при варьировании исходной полимерной матрицы. Существенным ограничением большинства способов введения антипиренов в полимеры перед стадией формования является необходимость использования добавок в значительных количествах (до 30 масс.%), что зачастую сопровождается ухудшением физико-механических характеристик готовых изделий. В качестве одной из альтернативных вариантов модификации полимерных материалов рассматривается их структурная модификация посредством введения нанодобавок — частиц дисперсной фазы размером менее 100 нм или сопоставимых с данной величиной.

В этой связи представляет особый интерес поиск и апробация модифицирующих нано-микроструктурных добавок и разработка технологии их введения в прядильный раствор. Как с теоретической, так и с практической точек зрения представляет интерес и изучение возможности регулирования свойств ПОД волокон, повышения КИ волокон и нитей, за счет введения нано-микроструктурных модифицирующих добавок различной природы.

В настоящем разделе изучены строение и свойства модифицирующих наномикроструктурных добавок, способ введения их в раствор полимера и влияние модифицирующих добавок на КИ и другие свойства ПОД полимера.

3.1 Критерии выбора, изучение структуры и свойств модифицирующих добавок для ПОД материалов

Как было отмечено в аналитическом обзоре, для модификации полимера в массе добавки должны отвечать ряду критериев. В нашем случае эти критерии будут шире, так как модифицирующие добавки должны придавать волокну новые свойства, к примеру, повышать его КИ, огнестойкость, улучшать эксплуатационные качества и т.д. [147].

Согласно технологической схеме получения полиоксадиазольного волокна «Арселон», формование осуществляется из 5–6%-ных растворов полимера в 98%-ной серной кислоте. Осаждение прядильных растворов производится в ванне, содержащей 72%-ную серную кислоту. Последующая обработка волокон включает нейтрализацию остаточной кислоты раствором бикарбоната натрия, промывку водой, сушку и термофиксацию.

Модифицирующие добавки, вводимые в прядильный раствор при формовании полиоксадиазольных волокон, должны соответствовать следующим требованиям:

1. Устойчивость к действию растворителя, используемого для переработки полимера (концентрированной серной кислоты и её водных растворов).
2. Отсутствие токсичности.
3. Способность растворяться либо, в случае нерастворимости, диспергироваться в серной кислоте и формовочных растворах ПОД в ней.
4. Сохранение в полимерных плёнках и волокнах на стадиях коагуляции, нейтрализации и водной промывки (отсутствие вымывания).
5. Химическая инертность по отношению к полимеру и другим вводимым компонентам.

6. Отсутствие отрицательного влияния на процесс формования.
7. Сохранение функциональных свойств после кратковременного термического воздействия при 400–500 °С в ходе термофиксации (вытяжки) волокон.
8. Отсутствие снижения физико-механических показателей готовых волокон.
9. Доступность и экономическая приемлемость антипиренов.

3.1.1 Подбор модифицирующих добавок для ПОД полимера, обеспечивающих повышенный КИ

Основываясь на общепринятых принципах выбора антипиренов и вероятных механизмах их действия в качестве добавок были рассмотрены две основные группы веществ: неорганические и органические соединения.

Неорганические соединения

1. Соединения, способные разлагаться в процессе горения полимеров с выделением газообразных продуктов, образующих защитную атмосферу, и тем самым, препятствующие распространению пламени.

Принципиально в группу таких веществ входят:

- соли угольной кислоты (карбонаты), например, карбонат натрия;
- соли аммония – хлорид аммония, фосфаты аммония, сульфат аммония.

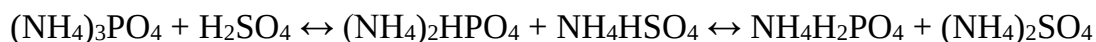
Очевидно, что соли слабой угольной кислоты не могут рассматриваться в качестве эффективных антипиренов для ПОД материалов, поскольку они разлагаются под действием серной кислоты. К тому же их термическая устойчивость недостаточно высока.

Более приемлемым в качестве антипиренов, по-видимому, могут быть соли аммония. Особенно интересно использование фосфатов, т.к. введение в полимеры соединений фосфора практически во всех случаях повышает негорючесть полимерных материалов.

Вместе с тем, следует учитывать тот факт, что все соли аммония хорошо растворимы в воде и, соответственно, могут вымываться из полимерных смесей в

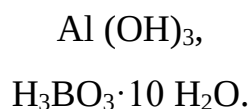
процессе формования волокон и пленок.

Кроме того, фосфаты аммония в растворах серной кислоты будут вступать во взаимодействие с H_2SO_4 по схеме:



Результат воздействия фосфорной кислоты на ПОД, способность фосфатов и сульфитов аммония удерживаться в структуре полимера спрогнозировать до опыта довольно сложно.

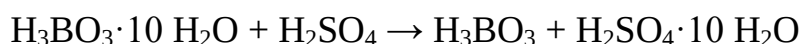
2. Соединения, разлагающиеся в процессе горения с выделением воды. При этом эффект снижения горючести достигается за счет понижения температуры пламени и за счет образования защитной атмосферы из паров воды:



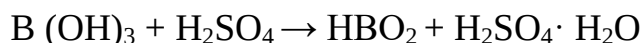
В случае использования в качестве растворителя концентрированной серной кислоты применение оксида алюминия недостаточно оправданно.

Касательно борной кислоты, её солей и кристаллогидратов можно сделать следующие предположения:

– При взаимодействии $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ с серной кислотой, которая является активным дегидратирующим агентом, может происходить отщепление воды по реакции:

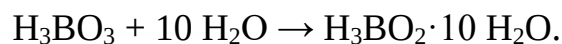


и далее:



– Отщепление воды очевидно приводит к снижению эффективности использования этого агента в качестве антипирена. Однако, и в этом случае, априори невозможно предсказать какова приемлемость использования данного вещества в качестве антипирена.

– С другой стороны, борная кислота мало растворима в воде и может легко закрепиться в структуре формируемых пленок и волокон с образованием высокодисперсной фазы. При этом возможно протекание реакции гидратации:



В связи с изложенным, принято решение исключить соединения бора из программы исследований.

3. Соединения – антипирены механизм действия, которых, не всегда понятен, однако, которые признаны эффективными антипиренами:

- оксид сурьмы (Sb_2O_3);
- оксид олова (SnO_2);
- смеси оксида олова и оксида сурьмы ($\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$).

Соединения сурьмы и олова (в частности оксиды) являются мощными антипиренами, но еще более интересно применение их смесей, в которых проявляется синергический эффект [181].

Оксиды сурьмы и олова практически не растворимы в H_2SO_4 и неустойчивы к ее действию. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой образуются сульфаты [182].

На основании проведенного анализа принято решение прекратить исследования соединений олова (Sn) и сурьмы (Sb) в рамках данной работы.

Органические соединения

В качестве модифицирующих добавок, устойчивых к действию серной кислоты и обладающих термической устойчивостью в нужном диапазоне температур, на предварительном этапе были выбраны: различные галогенсодержащие соединения сложного состава, за исключением фталоцианина меди, и технический углерод различных марок. Выбор добавок осуществлялся в соответствии с требованиями, выработанными в разделе 3.1.

Структура и некоторые свойства добавок приведены в разделе 2.

- Бромсодержащий фталоцианин меди
- Хлорсодержащий фталоцианин меди
- Фталоцианин меди
- Пигмент RED 214
- Пигмент RED 242

- Пигмент Violet 23
- Пигмент PV FAST Brown RL
- Антипиреновая добавка DBPO (АПДЕ) (декабромодифенилоксид)
- Антипиреновая добавка DBPE (декабромодифенилэтан)
- Технический углерод – сажи: П 324, П 514, П 701, П 803, ТУ Printonik 156.

3.1.2 Исследование свойств модифицирующих добавок

Кислотостойкость, вымываемость, растворимость в концентрированной серной кислоте

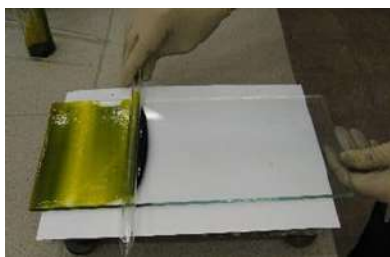
В связи с тем, что растворителем для ПОД полимера является концентрированная серная кислота, необходимо было выяснить устойчивость модифицирующих добавок к данной кислоте. Для оценки кислотостойкости добавок по отношению к концентрированной серной кислоте, добавки помещались в серную 98 % кислоту на 6 ч при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вымываемость добавок в процессе осаждения (коагуляции) проверяли на модифицированных добавками ПОД пленках.

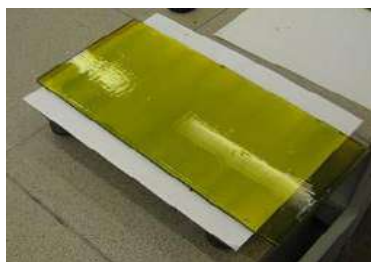
Пленки из ПОД полимера и пленки из ПОД, наполненные модифицирующими добавками, получали по методикам, разработанным в ходе выполнения работ.

Для формования ПОД пленок использовали 2,5 масс.% формовочный серноокислый раствор полиоксадиазола в 91-92% серной кислоте (плотностью $1,82\text{ г/см}^3$). Процесс получения пленок на основе ПОД представлен на рисунке 3.1.

Для отлива одной пленки размером 32x15 см необходимо 30 г 2,5 масс.% серноокислого раствора полиоксадиазола. Для приготовления 30 г 2,5 масс.% формовочного серноокислого раствора полиоксадиазола в мерный стакан помещали 15 г 5 масс.% серноокислого раствора полиоксадиазола. К нему добавляли расчетное количество 91-92% серной кислоты (плотностью $1,82\text{ г/см}^3$). Полученную массу выдерживали, перемешивая 30 минут на магнитной мешалке, до получения гомогенной смеси.



а



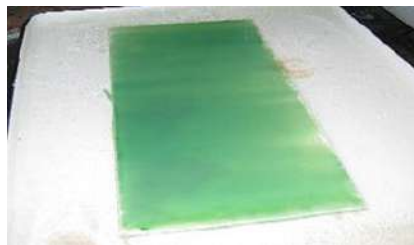
б



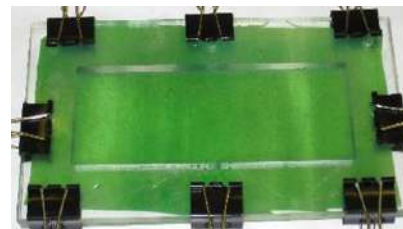
в



г



д



е

а, б, в – формование пленки из раствора ПОД,
г – коагуляция ПОД пленки в осадительной ванне, д – нейтрализация
и отмывка ПОД пленки, е – сушка ПОД пленки
Рисунок 3.1 – Фотографии стадий процесса получения пленок на основе
раствора ПОД

Для формования наполненных модифицирующими добавками пленок к приготовленному раствору добавляли расчетное количество наполнителя для получения 10 масс.% раствора добавки в ПОД (относительно массы полимера) перемешивали 30 мин до получения гомогенной смеси.

Для формования полимерной пленки с наполнителем или без на стеклянную подложку с размерами 32×15×5 см переносили подготовленный раствор ПОД. При помощи стеклянной палочки на стационарном выравниваемом столе формовали равномерную пленку (рисунок 3.1а, б, в).

После формования пленку коагулировали, погружая в 150 мл 75 – 76% серной кислоты (плотностью 1,68 г/см³) в осадительную емкость с размерами 60×30×50 см с кислотостойким эмалированным покрытием в течение 10 мин (рисунок 3.1г).

Затем скоагулированную пленку нейтрализовали в 200 мл 10% - го водного раствора бикарбоната натрия в течение 10 мин в нейтрализационной емкости с

размерами 60×30×50 см (рисунок 3.1д). После нейтрализации пленку отмывали в дистиллированной воде в промывной ванне с размерами 60×30×50 см до нейтральной реакции промывных вод (рисунок 3.1д). Контроль кислотности вели по универсальной индикаторной бумаге.

Отмытую пленку выдерживали между листами фильтровальной бумаги для удаления основной массы воды с поверхности пленки. Затем пленку закрепляли при помощи зажимов в ориентационной раме и оставляли на 24 ч на воздухе до полного высыхания (рисунок 3.1е). Высушенную пленку извлекали из рамы и исследовали свойства.

Таким образом были изготовлены пленки из исходного и модифицированного различными добавками ПОД.

Для определения вымываемости дисперсии модифицированные пленки выдерживали в растворе 70-72% серной кислоты в течение 10 минут, имитируя стадию коагуляции волокон. Затем полученную пленку промывали 1,5 % раствором бикарбоната натрия до нейтрализации кислоты, повторяя процесс отмытки сформованного волокна. Вымываемость модифицирующих добавок оценивали по изменению цвета серной кислоты и появлению следов дисперсии в ванне с серной кислотой. Для бесцветных растворов добавок, вымываемость их из пленок контролировали по изменению массы образца до и после контакта с кислотой. Результаты исследований приведены в таблице 3.1.

Устойчивость добавок к концентрированной серной кислоте оценивали, используя методику, описанную в разделе 2.2.2. Все исследуемые добавки оказались устойчивы к концентрированной серной кислоте. В то же время большая часть добавок вымывается (диффундирует) из полимерных пленок. Данные добавки были исключены из дальнейших исследований: пигмент Violet 23, пигмент RED 214, декабромдифенилэтан, все марки технического углерода кроме марки П803 (эта марка ТУ вымывается из полимерных пленок лишь частично).

Таблица 3.1 – Свойства модифицирующих добавок

Тип добавки	Кол-во атомов галогенов в структурном звене	Устойчивость в 96-98 % H ₂ SO ₄ : да/нет	Растворимость в H ₂ SO ₄ : да/нет	Вымываемость из полимерных пленок: да/нет
Неорганические соединения:				
(NH ₄) ₃ PO ₄	-	да	частично да	частично да
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	да	частично да	частично да
Органические соединения:				
Фталоцианин меди	-	да	до 4%	частично да
Хлорсодержащий фталоцианин меди	16	да	до 4%	нет
Бромсодержащий фталоцианин меди	16	да	до 4%	нет
Декабромдифенилоксид	10	да	нет	нет
Декабромдифенилэтан	10	да	нет	частично да
Пигмент RED 214	6	да	нет	да
Пигмент RED 242	3	да	нет	нет
Пигмент Violet 23	2	да	нет	да
Пигмент PV FAST Brown RL	4	да	нет	частично да
Технический углерод П 324	-	да	нет	да
Технический углерод П 514	-	да	нет	да
Технический углерод П 701	-	да	нет	да
Технический углерод П 705	-	да	нет	да
Технический углерод П 803	-	да	нет	частично да (следы)
Технический углерод Printonik 156	-	да	нет	да

Термостойкость

Текстильные термостойкие волокна в процессе получения и эксплуатации подвергаются многократным термическим нагрузкам: термостабилизация, термофиксация, сушка и т.д. Вследствие чего необходимо было исследовать термостойкость выбранных добавок, что было осуществлено при помощи

термогравиметрических (ТГА) и дифференциально-термических (ДТА) методов анализа.

В технической литературе практически отсутствуют данные об устойчивости солей фосфорной кислоты, сульфата аммония и, тем более хелатных комплексов меди и их производных, по отношению к термическим воздействиям.

Важно знать не только температуры полной деструкции соединений, но и то, как происходит их разложение по мере нагрева. При этом следует учитывать не только величины потерь масс, но те эндо – и экзо – эффекты, которые могут наблюдаться в процессе распада солей и комплексов.

Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) основан на регистрации временной зависимости разности температур между исследуемым веществом и инертным эталоном, не испытывающим фазовых или химических превращений в заданном температурном диапазоне, при программируемом нагреве или охлаждении [162]. Экспериментальная часть работы выполнена на дериватографе Q-1500D (система «Paulik Erdey», «МОМ», Венгрия). Образцы нагревали на воздухе от 20 до 850 °С со скоростью 5 °С/мин.

Кривые ДТА и ТГА оценивали по характеристическим точкам [183]:

- температура дегидратации за счет потери сорбционной влаги (на кривой ТГА – T_1);
- начало интенсивного разложения образца, резкая потеря массы (по кривым ТГА точка пересечения касательных к участкам кривой до и после перегиба – T_2);
- температура сохранения (потеря) 50% массы (по кривым ТГА – T_{50});
- температура завершения деструкции на воздухе (по кривым ТГА – T_k);
- максимальная температура экзотермических эффектов (максимумы на кривых ДТА – T_{max}).

Результаты исследований термических свойств модифицирующих добавок представлена на рисунках 3.2 – 3.10. На рисунке 3.11 представлены результаты ТГА для ПОД пленки.

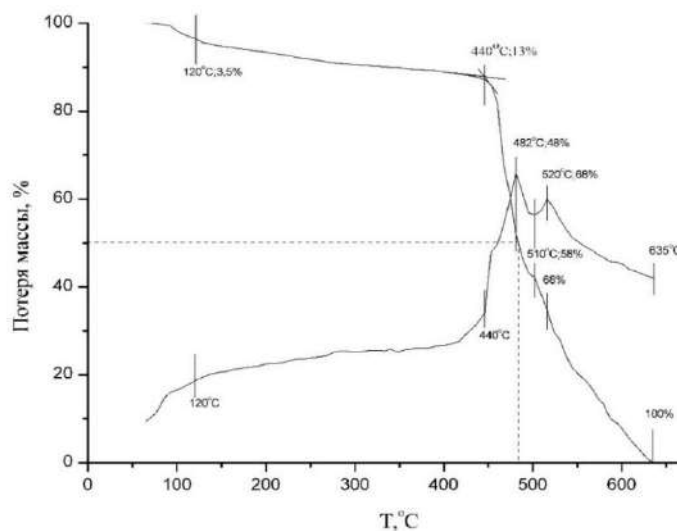


Рисунок 3.2 – Кривые ТГА и ДТА бромсодержащего фталоцианина меди

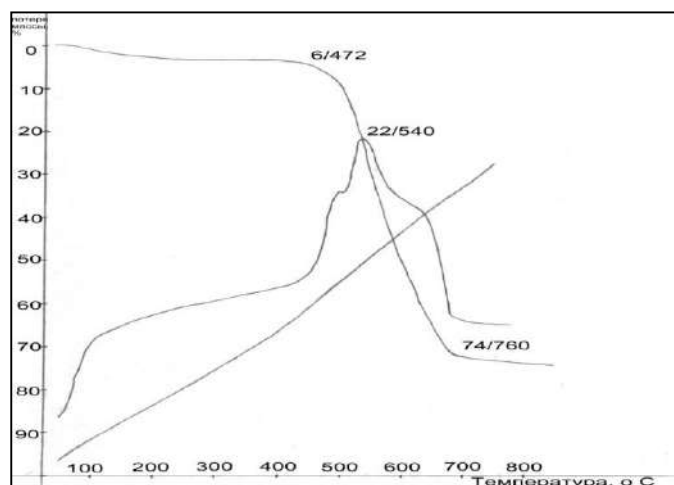


Рисунок 3.3 – Кривые ТГА и ДТА хлорсодержащего фталоцианина меди

Термограмма бромсодержащего фталоцианина меди (рисунок 3.2) показывает, что он является термостойким, структурных изменений не наблюдается вплоть до 440 °С (потеря массы 13%), на начальных этапах происходит удаление кристаллизационной влаги, содержание которой не превышает 3,5 масс.%. Разрушение структуры сопровождается двумя структурными перестройками в диапазоне 482 и 520 °С. Потеря 50% массы происходит при температуре 485 °С. Образец полностью разрушается при температуре 635 °С.

Несколько иная зависимость наблюдается для хлорсодержащего фталоцианина меди (рисунок 3.3). В интервале температур 240 - 472 °С потеря массы составляет 6 %. Затем в интервале 472 - 760 °С наблюдается резкая потеря массы, при 540 °С образец теряет 22 масс. %, при температуре 605 °С происходит потеря 50 масс.%, а при 760 °С – 74 %. Далее происходит медленное и постепенное разрушение соединения.

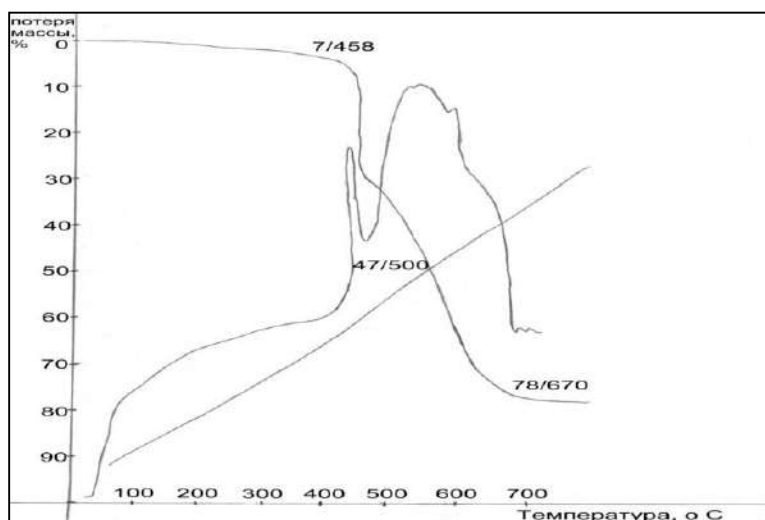


Рисунок 3.4 – Кривые ТГА и ДТА пигмента Red 242

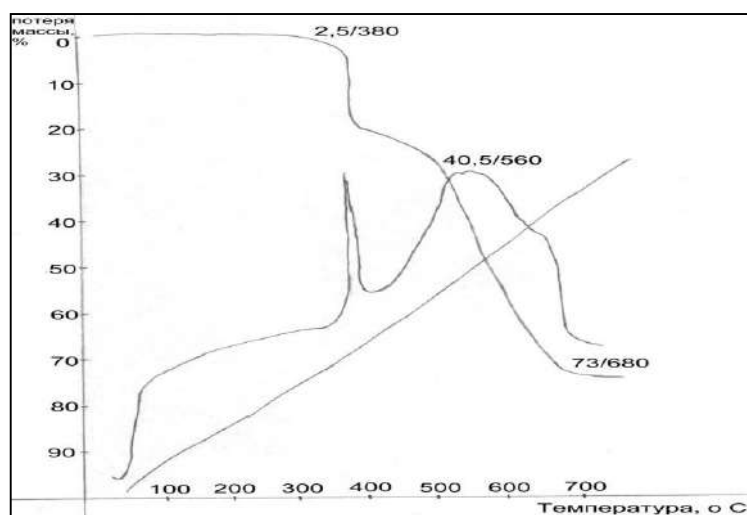


Рисунок 3.5 – Кривые ТГА и ДТА для пигмента PV FAST Brown RL

Другой характер термического разложения можно увидеть у образцов

пигмента Red 242 и пигмента PV FAST Brown RL.

Для образца пигмента Red 242 (рисунок 3.4) резкая потеря массы начинается при 458 °С. До этой температуры образец теряет 7% массы. В интервале температур 458 – 670 °С образец теряет 78 % массы: при 500 °С образец теряет до 47% массы, а 50% массы – при 570 °С. При этом наблюдается 2 экзотермических пика при температуре 458 и 550 °С, что может свидетельствовать о разных механизмах горения разрушающего соединения.

Для образца пигмента PV FAST Brown RL (рисунок 3.5) резкая потеря массы начинается при 380 °С. При этой же температуре наблюдается первый экзотермический пик. До этой температуры образец практически стабилен - образец теряет всего 2,5 % массы. В интервале температур 380 – 400 °С образец теряет уже 20 % массы. В интервале температур 400 – 680 °С происходит также резкая потеря массы. При температуре 560 °С наблюдается еще один экзотермический пик и потеря массы 40,5%, а 50 масс.% теряется при 580 °С. При температуре 680 °С образец теряет 73 % массы. Наблюдается один экзотермический пик при температуре 460 °С.

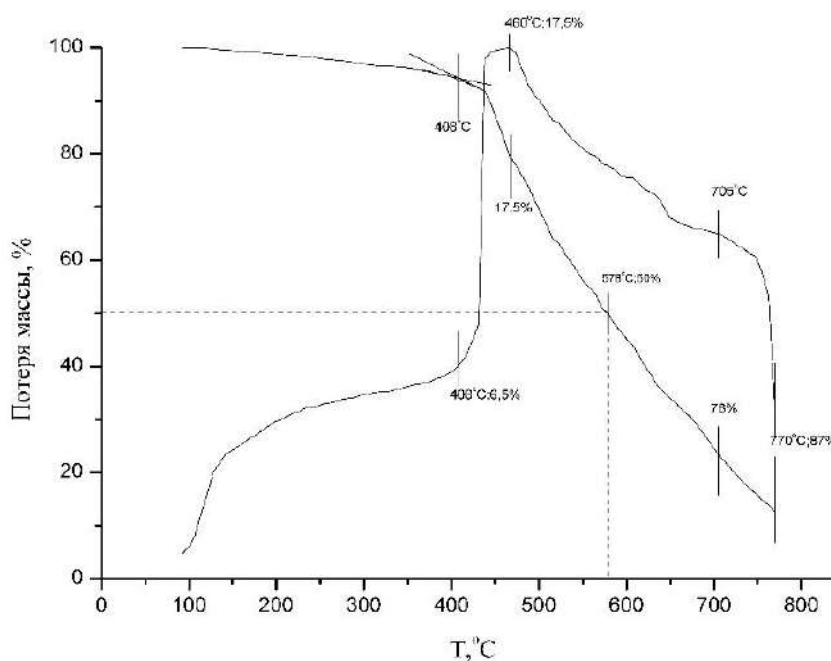


Рисунок 3.6 – Кривые ТГА и ДТА для фталоцианина меди

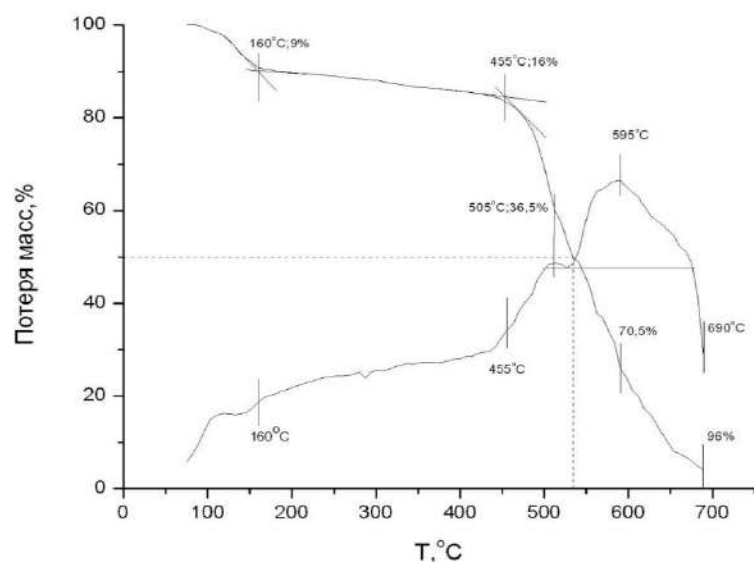


Рисунок 3.7 – Кривые ТГА и ДТА для декабромдифенилоксида

Для образца фталоцианина меди (рисунок 3.6) при температуре 408 °C теряется 6,5 масс.%. При температуре 460 °C начинается интенсивное разложение, образец теряет уже 17,5% массы. При температуре 578 °C образец теряет 50% массы. При температуре 770 °C потеря массы составляет 87%.

Декабромдифенилоксид (рисунок 3.7) при температуре 160 °C теряет 9 % массы, что может быть связано с удалением влаги и возможных примесей. Начало интенсивной потери массы фиксируется при 455 °C. При этой температуре образец теряет 16% массы. При температуре 538 °C потеря массы составляет 50%, а при 680 °C – 96 масс.%. Наблюдается два экзотермических пика: 505 °C и 595 °C, что может свидетельствовать о перестройке структуры декабромдифенилоксида и разных механизмах горения.

Анализ данных по термическому распаду серноокислого аммония (рисунок 3.9) и фосфорноокислого аммония (рисунок 3.8) показал, что аммоний серноокислый разлагается при нагревании в интервале температур 250-400 °C. При этом потеря массы происходит относительно быстро и с поглощением тепла, о чем свидетельствуют два эндотермических пика на кривой рисунок 3.9б.

Распад фосфорноокислого аммония происходит медленно в интервале температур 200-800 °C. На кривой ДТА (рисунок 3.8б) наблюдается один эндотермический пик.

Разложение аммонийных солей с поглощением тепла способствует защитному действию этих соединений по отношению к органическим веществам в процессе горения последних. Кроме того, при разложении солей аммония, выделяется аммиак, образующий защитную атмосферу, что также препятствует распространению пламени.

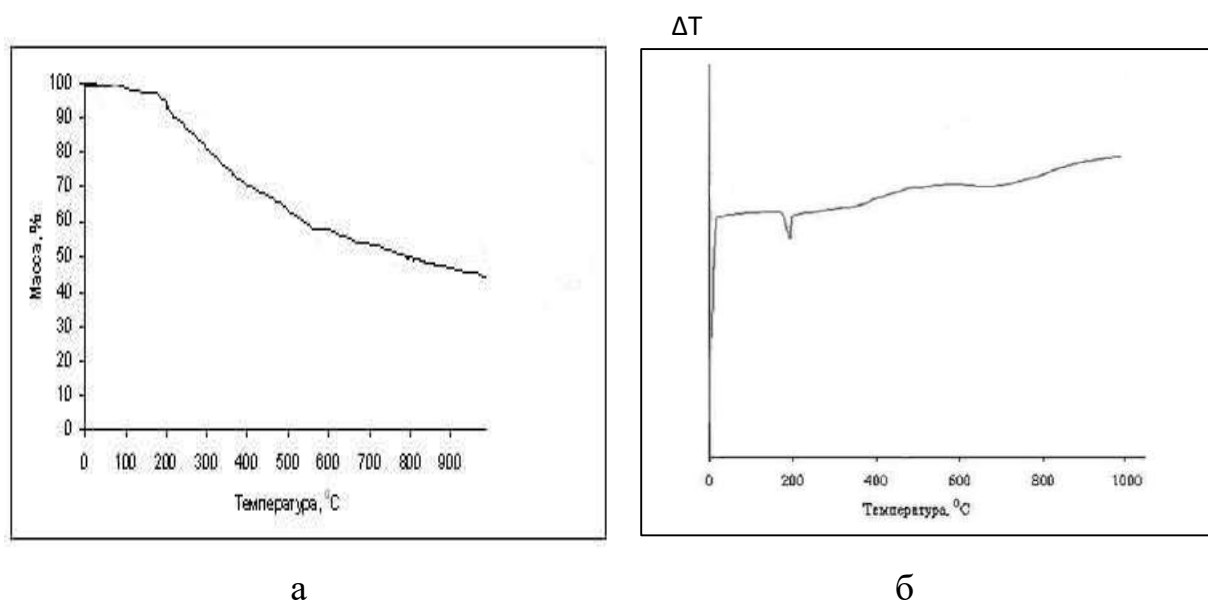


Рисунок 3.8 – Кривые термогравиметрического (а) дифференциально-термического (б) анализов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

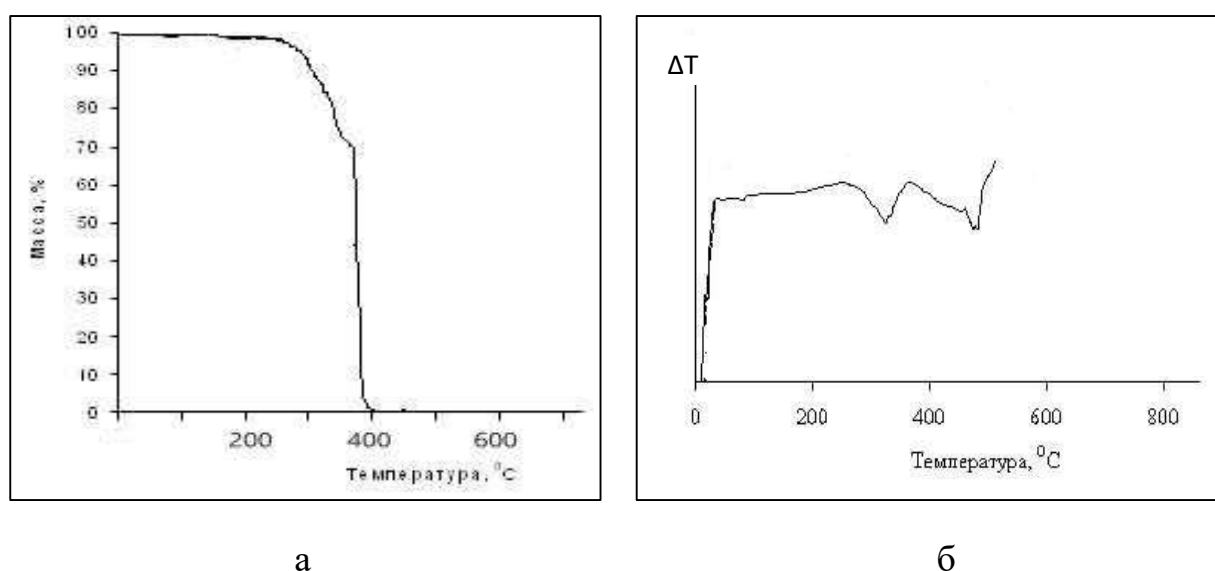


Рисунок 3.9 – Кривые термогравиметрического (а) и дифференциально-термического (б) анализов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

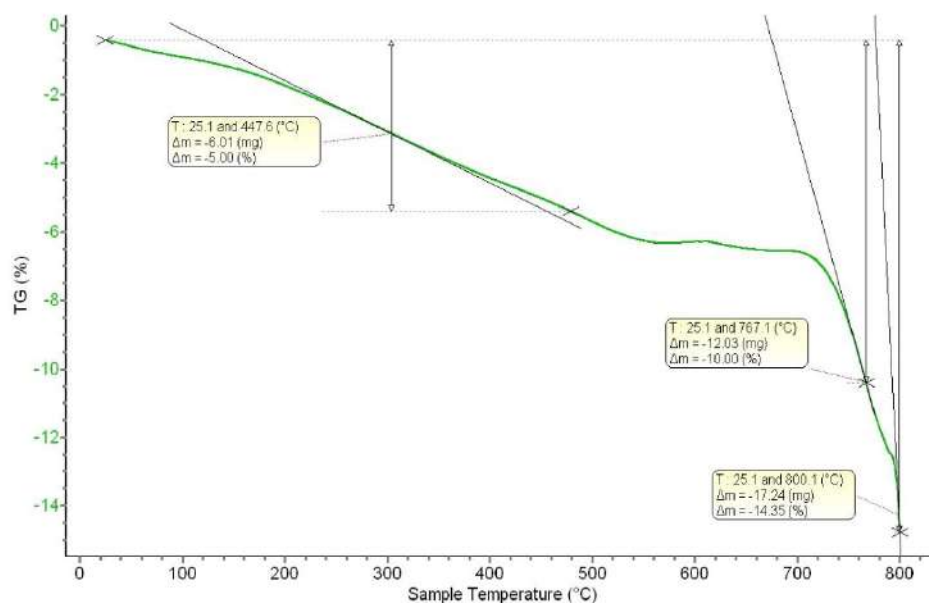


Рисунок 3.10 – Кривая ТГА для ТУ П803

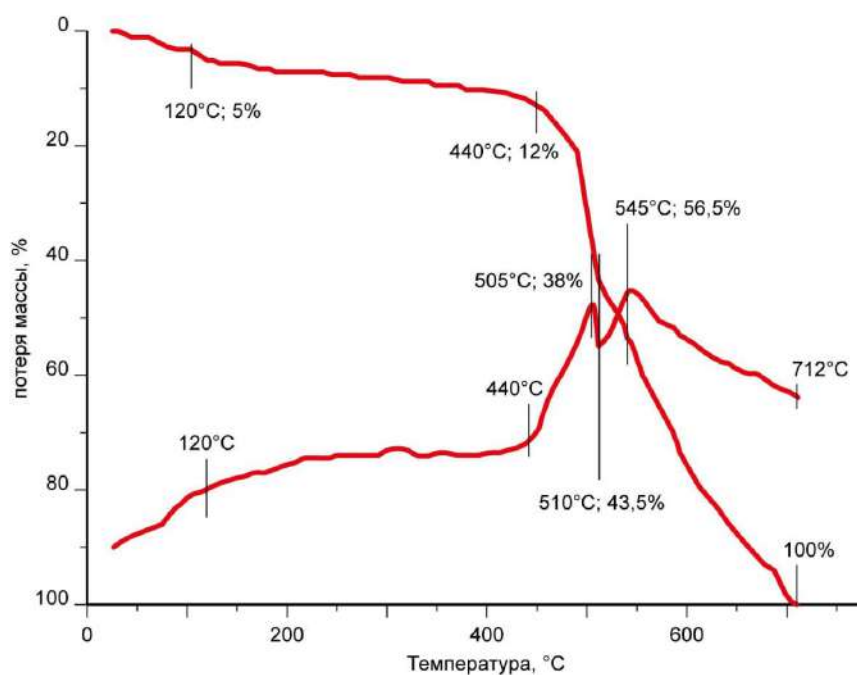


Рисунок 3.11 – Кривые ТГА и ДТА исходного ПОД образца (пленки)

Образец ТУ П803 остается стабилен до 447 °С. Начало термического разложения наблюдается при температуре 447 °С, при этом теряется около 5% массы (рисунок 3.10), что связано с удалением воды. Далее происходит медленная потеря массы и при температуре 767 °С утрачивается всего 10 масс.%, а при

температуре 800 °С теряется 14,3 % массы, относительно исходной массы. Для ТУ П803 такое изменение массы может быть связано с удалением некоторых элементов (кислород, сера, азот и др.), которые остаются в структуре ТУ в процессе его получения. Падение массы происходит плавно без каких-либо экзотермических пиков.

Анализ рисунка 3.11 показывает, что резкая потеря массы ПОД полимера начинается в интервале температур 410-460 °С, падение 12% массы зафиксировано при температуре 440 °С, при температуре 505 °С потеря массы составляет 38%, а 50% массы – при 532 °С. Потеря 5% массы при температуре до 120 °С связана с удалением воды. Образец практически полностью разрушается при температуре более 712 °С. Экзотермические пики наблюдаются при 505 °С и 545 °С.

Все выбранные и исследованные добавки разлагаются в диапазоне температур, соответствующем диапазону температур термического распада исходной полиоксадиазольной пленки 400-800 °С. В таблице 3.2. представлены результаты термического анализа модифицирующих добавок.

Термический распад соединений декабромдифенилоксида, фталоцианина меди, хлорсодержащего фталоцианина меди и бромсодержащего фталоцианина меди происходит в интервале температур 350-850 °С, что позволяет использовать их для обеспечения термической стабильности ПОД полимера.

Наиболее устойчивым по отношению к действиям температуры является ТУ П803, у которого температура начала потери массы, за счет выгорания примесей, составляет 767 °С. При температуре 800 °С образец теряет 14,3% массы. Это добавка является относительно термостабильной и ее присутствие в полимере теоретически может повышать его термостабильность. Кроме того, присутствие углеродных наночастиц в полимерных растворах может влиять на структурирование полимера в процессе коагуляции в осадительной ванне.

Хлорсодержащий фталоцианин меди начинает интенсивно разлагаться при температуре 472 °С и теряет массу наполовину при 605 °С.

Бромсодержащий фталоцианин начинает интенсивно разлагаться при температуре 440 °С и теряет половину массы при 485 °С.

Наименее термостабилен фталоцианин меди: температура начала разложения – 408 °С, 50%-ная потеря массы наблюдается при 578 °С.

Таблица 3.2 – Температурные характеристики некоторых модифицирующих добавок

Образец		T ₁	T ₂	T ₅₀	T _к	T _{max} экзотических эффектов		
						1	2	3
						Потеря массы образцов, %*		
ПОД пленка		120	440	532	712	505	545	-
	*	5,0	12,0	50,0	100,0	38,0	56,5	-
ТУ П803		447	767	-	800	-	-	-
	*	5,0	10,0	-	14,3	-	-	-
Бромсодержащий фталоцианин меди		120	440	485	635	482	520	-
	*	3,5	13,0	50,0	100,0	48,0	68,0	-
Фталоцианин меди		180	408	578	770	460	-	-
	*	2,5	6,5	50,0	87,0	17,5	-	-
Хлорсодержащий фталоцианин меди		200	472	605	760	540	-	-
	*	3,0	6,0	50,0	74,0	22,0	-	-
Декабромдифенилоксид		160	455	538	690	505	595	
	*	9,0	16,0	50,0	96,0	36,5	70,5	
Пигмент Red 242		160	458	570	670	458	550	-
	*	2,5	7,0	50,0	78,0	7,0	48,0	-
Пигмент PV FAST Brown RL		380	400	580	680	380	560	-
	*	2,5	20,0	50,0	73,0	2,5	40,5	-
(NH ₄) ₃ PO ₄		100	200	800	-	-	-	-
	*	2,0	8,0	50,0	-	-	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄		250	300	400	420	-	-	-
	*	2,0	9,0	50,0	100,0	-	-	-

* T₁ – температура первого этапа терморазложения, T₂ – температура начала резкой потери массы, T₅₀ – температура, при которой образец теряет 50% массы, T_к – конечная температура термодеструкции.

Из выбранных галогенсодержащих пигментов максимальной температурой начала резкой термодеструкции обладают пигмент Red 242 (458 °С). Для пигмента PV FAST Brown RL температура начала максимальной термодеструкции 400 °С.

Декабромдифенилоксид начинает разлагаться при температуре 455 °С и теряет половину массы при 538 °С.

Практически для всех исследованных галогенсодержащих модифицирующих добавок конечные температуры деструкции лежат в интервале 635-770 °С, когда теряется от 74 до 100% массы, а для ТУ П803 при температуре 800 °С потеря массы составляет всего 14,3% за счет удаления элементов, сохранившихся в структуре после его получения.

Выбранные для исследования неорганические соединения менее устойчивы к действию температуры, чем галогенсодержащие добавки, процесс термического разложения начинается при температурах 200-300 °С

3.1.3 Свойства модифицирующих добавок, отобранных для дальнейших исследований

На основании проведенных испытаний (кислотостойкость в концентрированной H_2SO_4 , вымываемость из полимерных пленок и термостабильность) определена группа добавок, перспективных для использования в качестве антипиренирующих добавок. Данные соединения рекомендованы для изготовления экспериментальных образцов и дальнейшего изучения. Выбранные добавки устойчивы к концентрированной серной кислоте, не вымываются из ПОД пленок, интервал термического разложения добавок находится в диапазоне температур термического распада исходного ПОД полимера.

Добавкам были присвоены условные обозначения:

- декабромдифенилоксид – АП-dBr;
- бромсодержащий фталоцианиновый комплекс - АП-Br ;
- хлорсодержащий фталоцианиновый комплекс - АП-Cl;
- технический углерод П803 – АП-У.

Неорганические соли исключены в силу их низкой термической стабильности. Пигменты RED 242, PV FAST Brown RL и фталоцианин меди содержат в своей структуре меньше всего галогенов (Cl), поэтому основной акцент был сделан на модифицирующие добавки, насыщенные атомами Cl и Br и углерод, в силу его высокой термостойкости.

Основные свойства модифицирующих добавок, отобранных для дальнейших исследований, приведены в таблице 3.3. Для определения размера структурных частиц модифицирующих добавок проведены исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 3.12).

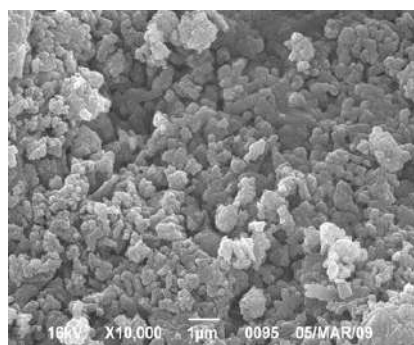
Таблица 3.3 – Основные свойства выбранных модифицирующих наномикроструктурных добавок

Добавка	Термостойкость, °С (температура начала резкой потери массы)	Размер частиц, нм	Растворимость		Диффузия из полимера при формовании
			в воде	в конц. H ₂ SO ₄	
АП-dBr	до 455	4500-4700	не растворим	не растворим	нет
АП-Br	до 440	100-400	не растворим	ограниченно растворим	нет
АП-Cl	до 472	100-450	не растворим	ограниченно растворим	нет
АП-У	до 767	80-190	не растворим	не растворим	частично (следы)

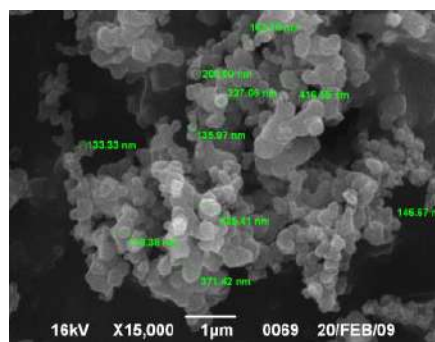
Все выбранные для дальнейших исследований добавки являются термостойкими. Добавки устойчивы к концентрированной серной кислоте, не вымываются из полимера при формовании. АП-dBr является признанным антипиреном. Добавки АП-Br и АП-Cl ограниченно растворимы (до 4%) в серной кислоте. Размер частиц добавок АП-Br, АП-Cl и АП-У находится в нано-, микродиапазоне, что подтверждается данными СЭМ (рисунок 3.12). На рисунке 3.12 представлены фотографии структуры выбранных добавок.

Анализ фотографий на рисунке 3.12 позволяет судить о форме частиц и их

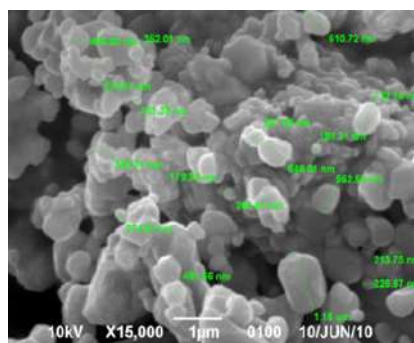
агломератов. Частицы добавок АП- Br, АП-Cl, АП-У имеют округлые сферические формы. Частицы образуют объемные рыхлые агломераты. Частицы добавки АП-dBr имеют неправильную, чаще пластинчатую форму и собраны в более плотные агломераты.



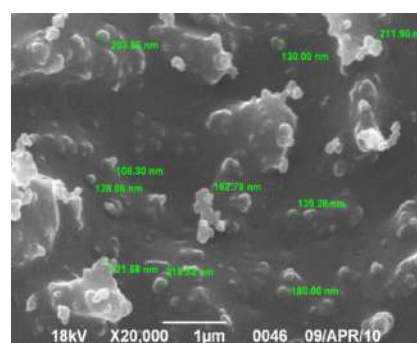
а



б



в



г

а – АП-dBr, б – АП- Br, в – АП-Cl, г – АП-У

Рисунок 3.12 – Фотографии СЭМ выбранных модифицирующих добавок

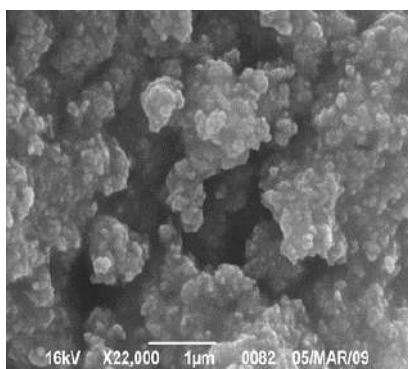
Одним из важнейших характеристик модифицирующих добавок является их размер, так как добавки вводятся в прядильный раствор, и они не должны мешать процессу формования волокон. Размеры частиц модифицирующих добавок приведены в таблице 3.3.

Размер частиц АП-dBr существенно выходит за наноразмеры, частицы АП-Br, АП-Cl и АП-У имеют средний размер 100-400 нм, 100-450 нм и 80-190 нм соответственно, то есть размер частиц модифицирующих добавок лежит в нано-, микродиапазоне.

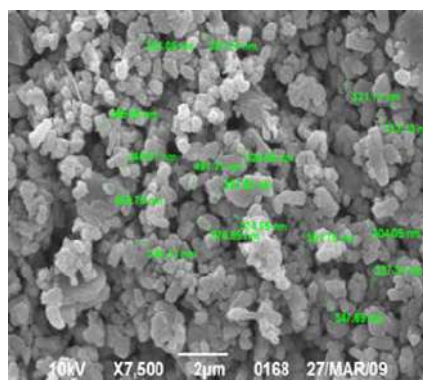
Известно [6], что уменьшение размеров частиц может быть достигнуто, к

примеру, путем переосаждения. Добавки на основе фталоцианина ограничено растворимы в концентрированной серной кислоте [7]. Как показали эксперименты, их растворимость не велика и составляет не более 4 масс.%. Были получены суспензии добавок на основе фталоцианинов, которые подвергались высаживанию путем разбавления концентрированной кислоты дистиллированной водой. Образовавшийся осадок отфильтровывался на фильтрах Шотта с размером пор 100 нм и промывался до нейтральной реакции. Причем некоторое количество осадка имело размеры меньше 100 нм, так как обнаруживалось в промывных водах или забивало поры фильтров.

С помощью СЭМ были получены фотографии добавок АП-Вг и АП-СІ до и после переосаждения из серной кислоты (рисунок 3.13 и 3.14).

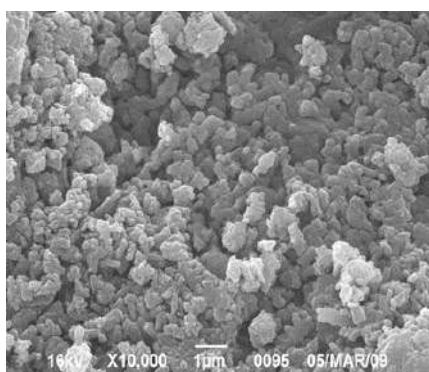


а

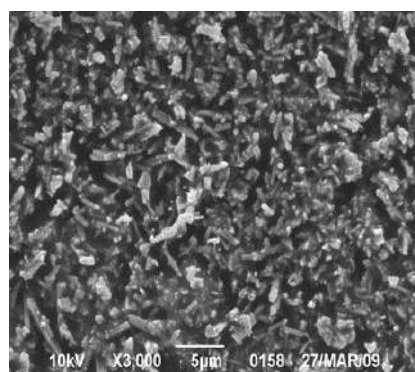


б

Рисунок 3.13 – Структура добавки АП-Вг до (а) и после (б) осаждения



а



б

Рисунок 3.14 – Структура добавки АП-СІ до (а) и после (б) осаждения

Анализ представленных фотографий позволяет убедиться, что переосаждение приводит к разрушению агломератов, кристаллические частицы становятся более дисперсными, уменьшается их размер, а в некоторых случаях даже форма (рисунок 3.13, 3.14). Кроме того, переосаждение позволяет получить более равномерное распределение частиц по размеру.

В таблице 3.4. представлены размеры добавок АП-Br АП-Cl до и после переосаждения, а также процентное содержание наноразмерных и микроразмерных частиц добавок.

Таблица 3.4 – Процентное содержание наноразмерных и микроразмерных частиц добавок до и после переосаждения

Добавка	Размер частиц добавки ДО переосаждения		Размер частиц добавки ПОСЛЕ переосаждения	
АП-Br	100-400 нм (содержание,%)		80 -150 нм (содержание,%)	
	до 100 нм (25%)	100-400 нм (75%)	80-100 нм (70%)	100 -150 нм (30%)
АП-Cl	100-450 нм (содержание,%)		80-200 нм (содержание,%)	
	до 100 нм (15 %)	100-400 нм (85%)	80-100 нм (60%)	100-200 нм (40%)

Как показали расчеты, средний размер частиц АП-Br до переосаждения лежит в пределах от 100 до 400 нм, после от 80 до 150 нм. Причем, если до переосаждения преобладают частицы микро размера –100-400 нм (75%), то после переосаждения доля наноразмерных частиц (от 80 до 100 нм) составляет около 70%.

Средний размер частиц АП-Cl до переосаждения лежит в пределах от 100 до 450 нм, после переосаждения составляет от 80 до 200 нм. Доля частиц в нанодиапазоне до переосаждения составляет всего 15%, а после переосаждения 60%.

Таким образом за счет переосаждения удалось существенно уменьшить размер частиц добавок АП-Br и АП-Cl, что может способствовать процессам формирования волокна.

3.1.4 Изучение влияния модифицирующих нано- и микроструктурных добавок на стабильность растворов ПОД полимера

Прядильные формовочные растворы подвержены деструкции. Это может происходить в процессе формования волокна, что ухудшает качество получаемого волокна. Деструкция полимеров в прядильных растворах связана с воздействием высоких температур, агрессивных сред или продолжительного выдерживания, например, при транспортировке [184]. Известно, что и растворы ПОД и нити ПОД подвержены механическому и структурному старению под воздействием атмосферной влаги и солнечного света [185], [186]. В ряде источников сообщается, что наночастицы, введенные в массу полимера, могут как стабилизировать, так и дестабилизировать раствор полимера [187], [188].

Все выбранные ранее модифицирующие добавки отвечают заданным требованиям по термостойкости и кислотостойкости. Для определения инертности выбранных добавок по отношению к полимеру и поведение в прядильном растворе исследовали устойчивость прядильных ПОД растворов, содержащих добавку в количестве 10 масс.% (от массы полимера) на воздухе и без доступа кислорода. В качестве раствора сравнения был исследован 6 масс. % раствор ПОД без добавок (прядильный раствор).

На рисунке 3.15 представлены фотографии, характеризующие изменения, происходящие во времени с ПОД и ПОД, модифицированным добавками АП-Вг.

Подготовленные растворы заливали в чашки Петри. Одну пару растворов: исходный раствор (рисунок 3.15а) и раствор, содержащий добавку АП-Вг (рисунок 3.15б), оставили открытыми, а другую пару растворов поместили под крышки.



а



б



в



г



д



е



ж



з

а – исходный раствор ПОД, б – раствор ПОД с добавкой АП-Vr, в – исходный раствор ПОД через 24 ч., г – раствор ПОД с добавкой АП-Vr через 24 ч., д – исходный раствор ПОД без доступа воздуха через 72 ч., е – раствор ПОД с добавкой АП-Vr без доступа воздуха через 72 ч., ж – исходный раствор ПОД без доступа воздуха через 240 ч., з – раствор ПОД с добавкой АП-Vr без доступа воздуха через 240 ч.

Рисунок 3.15 – Фотографии, характеризующие изменения, происходящие во времени с раствором ПОД и ПОД, модифицированным добавками АП-Vr

Уже через 24 ч началось разрушение как исходного раствора ПОД (рисунок 3.15в), так и раствора ПОД с добавками АП-Br (рисунок 3.15г) в открытых чашках Петри, то есть происходит деструкция ПОД полимеров под воздействием влаги воздуха, независимо от присутствия модифицирующей добавки.

Растворы ПОД, находящиеся в закрытых чашках Петри без доступа воздуха, оставались стабильными и через 72 часа (рисунок 3.15д – исходный ПОД, рисунок 3.15е – ПОД с добавками АП-Br).

Однако, через 10 суток исходный полимер, находящийся без доступа воздуха деструктирует (рисунок 3.15ж), а в растворе, модифицированном добавкой АП-Br, наблюдается концентрирование частиц бромсодержащей добавки в центральной части чашки Петри (рисунок 3.15з), без деструкции полимера.

Таким образом показано, что полиоксадиазольный полимер не устойчив на воздухе, то есть наблюдается гидролитическая деструкция полимера. Процесс его деструкции зависит как от внешних факторов (температуры окружающей среды, влажности воздуха), так и от структуры самого полимера.

Модифицирующая добавка оказывает стабилизирующее действие, повышает устойчивость полиоксадиазольного полимера. Полиоксадиазол, модифицированный добавкой АП-Br, менее подвержен деструкции в условиях без доступа воздуха. Однако, со временем в нем происходит высаживание кристаллических частиц добавки.

Растворы ПОД, модифицированные нано- и микроструктурными добавками АП-dBr, АП-Cl, АП-U также были исследованы на стабильность в условиях без доступа воздуха и открытой атмосфере. Результаты испытаний приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Характеристики прядильных растворов, модифицированных различными нано-, микроструктурными добавками

Образец	Характеристика прядильных растворов при различном времени выдержки, ч		
	24 ч	72 ч	240 ч
при экспозиции на воздухе			
Исходный ПОД	деструкция	-	-
ПОД + АП-dBr	деструкция	-	-
ПОД + АП-Br	деструкция	-	-
ПОД + АП-Cl	деструкция	-	-
ПОД + АП-У	деструкция	-	-
при экспозиции без доступа воздуха			
Исходный ПОД	стабилен	стабилен	деструкция
ПОД + АП-dBr	стабилен	стабилен	стабилен агломерация частиц
ПОД + АП-Br	стабилен	стабилен	стабилен агломерация частиц
ПОД + АП-Cl	стабилен	стабилен	стабилен агломерация частиц
ПОД + АП-У	стабилен	стабилен	стабилен

Таким образом введение модифицирующих добавок типа АП-dBr, АП-Br, АП-Cl повышает стабильность растворов ПОД в условиях без доступа воздуха, то есть в условиях формирования волокон, при этом через 240 часов происходит только частичная агломерация частиц добавки. А добавка АП-У обеспечивает стабильность прядильных растворов длительное время без изменения их структуры [189].

3.1.5 Изучение влияния модифицирующих нано- и микроструктурных добавок на вязкость растворов ПОД полимера

Известно, что модификаторы могут быть введены в полимер на стадии синтеза (полимеризации) полимера или в готовый прядильный раствор. Предварительно проведенные опыты показали, что введение модификаторов в

реактор синтеза полимера приводит к изменениям, как параметров синтеза, так и свойств самого полимера. Поэтому было принято решение, как отмечалось ранее, вводить модифицирующие добавки в готовый прядильный раствор, т.е. после синтеза ПОД.

Модификатор может быть введён в прядильный раствор различными способами: в виде ранее приготовленных раствора или суспензии и в виде сухого порошка.

Как было показано в разделе 3.1.2 некоторые используемые нами добавки могут быть растворены в концентрированной серной кислоте, что позволяет их ввести в раствор ПОД в растворенном виде. Нами установлено, что в серной кислоте максимально возможная концентрация добавок АП-Br и АП-Cl не превышает 4 масс.%. Таким образом ввести в прядильный раствор необходимое количество добавки (до 10% от массы полимера или выше) растворением в серной кислоте возможно, так как концентрация самого полимера в растворе должна быть 5-6 масс.%. Вместе с тем возможно приготовление суспензий перечисленных добавок, нерастворимых в концентрированной серной кислоте. Использование суспензий может позволить вводить добавки в достаточно большом количестве и равномерно распределять их в прядильном растворе.

Известно, что введение дисперсных частиц может приводить к изменению вязкости растворов: при введении небольшого количества наночастиц вязкость может падать, а дальнейшее увеличение концентрации наполнителей, наоборот, приводит к росту вязкости [190].

Механизм снижения вязкости связан с адсорбцией определённой доли макромолекул полимера на поверхности наночастиц. Это приводит к уменьшению средней плотности сетки зацеплений макромолекул в растворе и нарушению структуры пространственной системы водородных связей, характерной для концентрированного раствора полимера [191].

Было изучено как влияет вид и концентрация нано- и микроструктурных добавок в растворе полимера на динамическую вязкость через 1 час после введения добавок и через 24 часа. После введения порошка добавки раствор постоянно

перемешивался. Содержание добавки рассчитывали в массовых процентах от массы полимера. Исследуемый раствор находился в закрытой (без доступа воздуха и света) емкости, чтобы избежать его преждевременную деструкцию. Исследования проводили на вискозиметре SVM 3000 Stabinger. Для исследования использовали растворы ПОД, модифицированные различными наномикроструктурными добавками, концентрация которых составляла 1,0; 2,5; 7,5 и 10,0 % от массы полимера. Значения динамической вязкости модифицированных растворов приведены в таблице 3.6 и диаграммах на рисунке 3.16. Определение вязкости проводили в соответствии с ГОСТ 18249-72 [168].

Для формования ПОД волокон вязкость растворов должна быть в диапазоне 3800-6000 Пуаз (380-600 Па·с) [44]. Введение добавки в количестве более 10 масс. % приводит к резкому падению вязкости и, к тому же, затрудняет процесс образования гомогенных растворов.

Таблица 3.6 – Значения динамической вязкости модифицированных растворов ПОД, содержащих различное количество нано-, микроструктурных добавок (масс.%)

Образец	Динамическая вязкость через 1 час, Пуаз (Па·с)	Динамическая вязкость через 24 часа, Пуаз (Па·с)
Исходный ПОД	4896 (489,6)	4769 (476,9)
ПОД + АП-dBr (1,0%)	4632 (463,2)	5164 (516,4)
ПОД + АП-dBr (2,5%)	4651 (465,1)	5179 (517,9)
ПОД + АП-dBr (7,5%)	4504 (450,4)	5703 (570,3)
ПОД + АП-dBr (10,0%)	4206 (420,6)	3125 (312,5)
ПОД + АП-Br (1,0%)	4370 (437,0)	5174 (517,4)
ПОД + АП-Br (2,5%)	4406 (440,6)	5287 (528,7)
ПОД + АП-Br (7,5%)	4651 (465,1)	5875 (587,5)
ПОД + АП-Br (10,0%)	3378 (337,8)	2350 (235,0)
ПОД + АП-Cl (1,0%)	4468 (446,8)	5091 (509,1)
ПОД + АП-Cl (2,5%)	4504 (450,4)	5189 (518,9)
ПОД + АП-Cl (7,5%)	4700 (470,0)	5581 (558,1)
ПОД + АП-Cl (10,0%)	3867 (386,7)	3329 (332,9)
ПОД + АП-У (1,0%)	3104 (310,4)	3169 (316,9)
ПОД + АП-У (2,5%)	3182 (318,2)	3280 (328,0)
ПОД + АП-У (7,5%)	3672 (367,2)	3427 (342,7)
ПОД + АП-У (10,0%)	4112 (411,2)	3294 (329,4)

Динамическая вязкость некоторых жидкостей может изменяться со временем. Изменение вязкости связано с нарушением микроструктуры жидкости при сдвиге. Например, в тиксотропных жидкостях при превышении определённого порога сдвига нарушается ориентировка молекул, что снижает сопротивление движению. В реопектических жидкостях, наоборот, при непрерывном сдвиге формируется новая микроструктура, которая повышает вязкость.

Также на изменение вязкости растворов полимера оказывают влияние наночастицы, находящиеся в растворе. Вязкость полимерного раствора, модифицированного наночастицами зависит от множества факторов, включая тип наночастиц, их концентрацию, размер, форму, взаимодействие с полимером и условия среды (температура, pH, ионная сила).

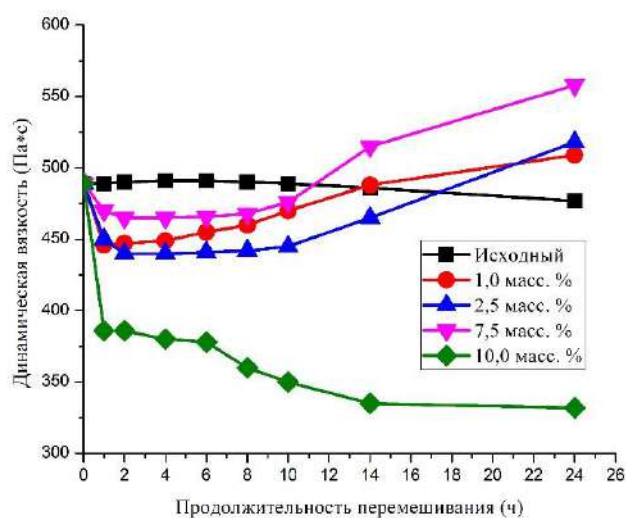
Анализ данных, представленных на рисунке 3.16 говорит о том, что наблюдается тенденция к снижению вязкости свежеприготовленных растворов ПОД, содержащих галогенизированные добавки, по сравнению с исходным ПОД.

Через 24 часа вязкость растворов ПОД, содержащих галогенизированные добавки в количестве 1,0 масс.%, 2,5 масс.% и 7,5 масс.% резко возрастает и становится выше вязкости исходных растворов ПОД.

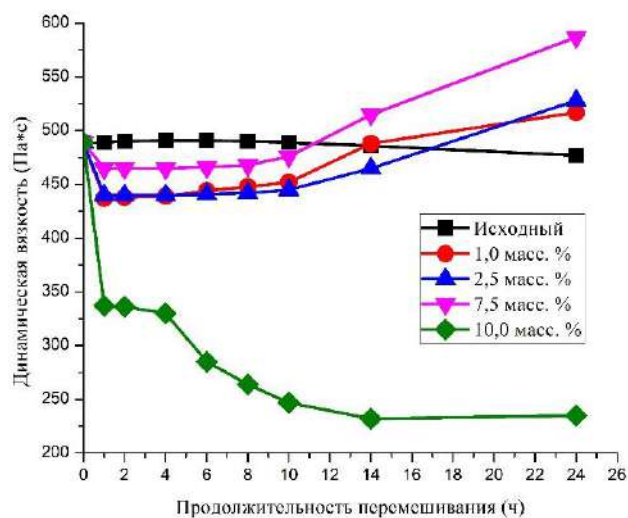
Однако, для растворов ПОД, содержащих 10 масс.% добавки вязкость уменьшается, например, для АП-dBr до 312,5 Па·с (3125 Пуаз), для АП-Br и АП-Cl до 235,0 Па·с и 332,9 Па·с (2350 и 3329 Пуаз) соответственно, в то время как вязкость исходного раствора ПОД составляет 476,9 Па·с (4769 Пуаз).

В отличие от галогенизированных добавок, для растворов ПОД, содержащих ТУ, вязкость, по сравнению с исходным ПОД, падает независимо от концентрации ТУ в растворе и для свежеприготовленных ПОД растворов, и для растворов после 24 часов выдержки. Для ТУ содержащих растворов хоть и наблюдается тенденция к увеличению вязкости с увеличением концентрации ТУ в свежеприготовленных растворах: так для 2,5 масс.% раствора ТУ в ПОД вязкость 318,3 Па·с (3183 Пуаз), а для 10 масс.% – 411,2 Па·с (4112 Пуаз), однако по отношению к вязкости исходного раствора происходит общее снижение вязкости. Через 24 часа вязкость

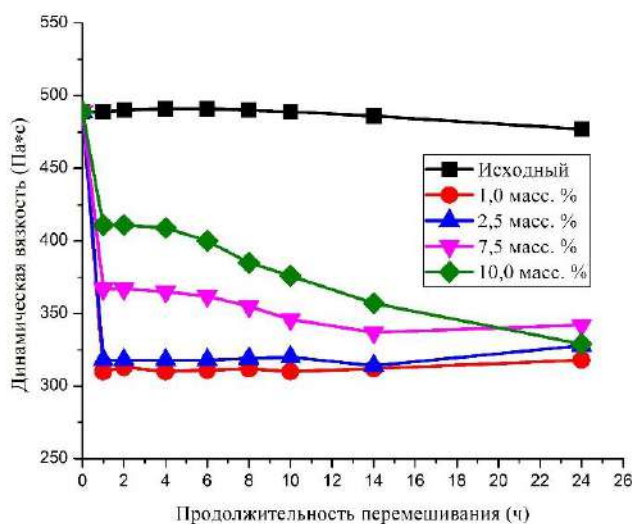
растворов, содержащих ТУ, уменьшается по отношению к вязкости исходных растворов (рисунок 3.17в).



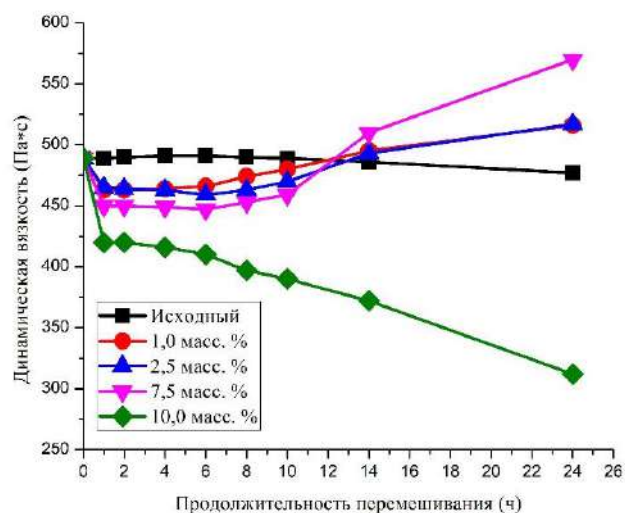
а



б



в



г

а - добавка АП-Cl, б - добавка АП-Br, в - добавка АП-У, г - добавка АП-dBr
Рисунок 3.16 – Кинетика изменения динамической вязкости ПОД растворов с различными нано- и микроструктурными добавками

Эффект снижения вязкости с последующим ростом мы наблюдали при изучении вязкости АП-Br (концентрация 1,0 масс. %, 2,5 масс. % и 7,5 масс. %), АП-Cl (концентрация 1,0 масс.%, 2,5 масс. % и 7,5 масс. %) и АП-dBr (концентрация 1,0 масс. %, 2,5 масс. % и 7,5 масс. %), рисунок 3.16 а, б, г.

Обнаруженный эффект, связанный со снижением вязкости модифицированных растворов по сравнению с исходным ПОД в первые часы после получения модифицированного добавками АП-Br, АП-Cl, АП-dBr раствора полиоксадиазола с последующим ее увеличением, позволяет формировать из более концентрированных прядильных растворов, что технологически и экономически более выгодно. Следует отметить, что снижение вязкости свежеприготовленных ПОД растворов и растворов через 24 часа выдержки содержащих добавки не связано с деструкцией полимера.

Механизм образования наночастиц в объеме полимера и снижение вязкости прядильного раствора рассмотрен в главе 5.

Подтверждением деструкции ПОД полимеров (раздел 3.1.4) при экспозиции на воздухе через 24 часа и через 240 часов в закрытой емкости является резкое падение вязкости исходных ПОД растворов и растворов, модифицированных добавками. Если исходный раствор ПОД обладал вязкостью 489,6 Па·с (4896 Пуаз), то после выдержки на воздухе в течение 24 часов вязкость снизилась до 0,089 Па·с (0,89 Пуаз), что практически приблизилось к вязкости концентрированной серной кислоты. А для растворов ПОД, содержащих АП-Br, АП-Cl, АП-dBr и АП-У вязкость после 24 часов экспозиции на воздухе составила 0,100 Па·с (1,00 Пуаз), 0,132 Па·с (1,32 Пуаз), 0,153 Па·с (1,53 Пуаз), 0,190 Па·с (1,9 Пуаз) соответственно.

Для раствора ПОД в закрытой емкости вязкость через 240 часов упала до значения 0,179 Па·с (1,79 Пуаз), что говорит о деструкции полимера. А для растворов ПОД, содержащих добавки АП-Br, АП-Cl, АП-dBr и АП-У вязкость через 240 часов снизилась до 92 Па·с (920 Пуаз), 174 Па·с (1740 Пуаз), 121 Па·с (1210 Пуаз), 177 Па·с (1770 Пуаз) соответственно, но без деструкции полимера.

Таким образом в результате проведенных исследований можно рекомендовать в качестве нано- и микроструктурных модифицирующих добавок для ПОД растворов: АП-dBr, АП-Br, АП-Cl и АП-У. Все эти добавки устойчивы к действию концентрированной серной кислоты, не вымываются из сформированных ПОД пленок (либо частично для АП-У), частично растворимы в серной кислоте (АП-Br, АП-Cl), кроме того термический распад их лежит в интервале 350-850

°С, то есть в интервале термодеструкции ПОД полимера. Термический распад АП-У происходит при температурах выше температуры деструкции полимера.

Установлено, что галогенсодержащие добавки АП-dBr, АП-Br, АП-Cl и АП-У способствуют стабилизации растворов ПОД в среде без доступа воздуха, то есть в условиях формования волокон. Растворы ПОД, модифицированные выбранными нано-микроструктурными добавками остаются стабильными в течение 10 суток.

Введение АП-У в раствор полимера в виде порошка в количестве от 1 до 10% от массы полимера приводит к снижению вязкости свежесформованных и выдержанных 24 часа растворов ПОД, а введение галогенсодержащих добавок в виде порошка при концентрациях 1,0, 2,5, 7,5 и 10 масс.% способствует снижению вязкости свежеприготовленных растворов ПОД, но через 24 часа приводит к увеличению вязкости выше вязкости исходного раствора при концентрациях добавки до 7,5 масс.%, а содержание галогенизированных АП 10 масс.% снижает вязкость ПОД растворов и через 24 часа. Несмотря на снижение, вязкость ПОД растворов остается в регламентируемом диапазоне.

Размер частиц добавок лежит в интервале 4500-4700 нм для АП-dBr, 100-400 нм для АП-Br, 100-450 нм АП-Cl и 80-190 нм АП-У соответственно, то есть в нано-, микродиапазоне. Перекристаллизация способствует уменьшению размера частиц АП-Br, АП-Cl до 80-150 нм.

Для модификации ПОД материалов можно использовать нано- и микроструктурные модифицирующие добавки в количестве 1,0 – 10,0% по отношению к массе полимера. При концентрациях выше 10,0 масс.% затрудняется процесс гомогенизации.

3.2 Получение и исследование свойств модифицированных ПОД пленочных материалов

Наиболее простым, малозатратным, но в тоже время достоверным способом тестирования полимерных материалов является тестирование пленок. Получать пленочные материалы зачастую проще и быстрее, чем формировать волокна и проводить исследования на них непосредственно.

Для изучения способа введения нано- и микроструктурных добавок в раствор полиоксадиазола и изучения их свойств были изготовлены модифицированные добавками ПОД пленочные материалы – модельные объекты по отношению к модифицированным ПОД волокнам.

Способ получения ПОД пленок описан в разделе 3.1.2.

3.2.1 Исследование дисперсности частиц модифицирующих добавок в пленках при различных способах введения в раствор ПОД полимера

На следующем этапе предстояло изучить влияние способа введения микро- и нанодобавок в массу полимера на степень их диспергирования и равномерность распределения в объеме материала. Сравнивались два основных метода: введение нано- и микроструктурных добавок в виде порошка и через раствор (суспензию).

Необходимость исследования обусловлена тем, что эффективность модификации полимерных материалов наночастицами в значительной степени зависит от качества диспергирования и гомогенности распределения наполнителя в полимерной матрице. Выбор оптимального способа введения добавок позволяет минимизировать агломерацию частиц и обеспечить формирование однородной структуры композита, что непосредственно влияет на его функциональные характеристики.

Для исследования использовались пленки на основе полиоксадиазольного полимера, наполненные добавкой АП-Br.

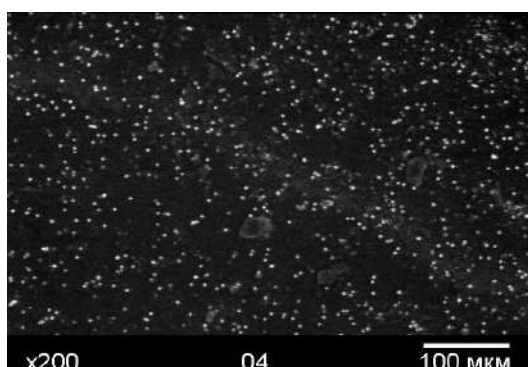
При получении полиоксадиазольных пленок в первом варианте

модифицирующая добавка АП-Вг вводились в виде порошка с дальнейшим механическим диспергированием, а во втором варианте добавку предварительно диспергировали при помощи ультразвукового диспергатора в концентрированной серной кислоте. Затем диспергированную в кислоте добавку вводили в массу полимера, гомогенизировали раствор полимера механическим перемешиванием. Содержание добавок в эксперименте 2,5 масс. % (от массы полимера).

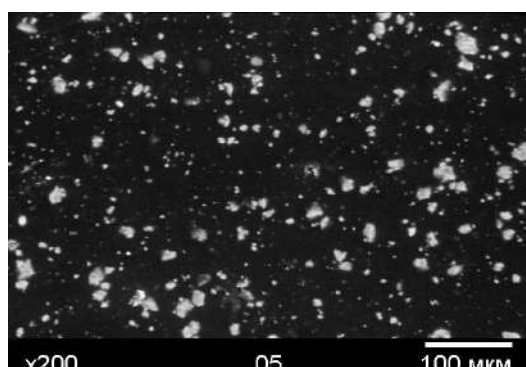
Из готовых растворов на стеклянную подложку отливали пленки заданной толщины. Затем в соответствии с технологией получения полиоксадиазольных волокон на производстве пленки помещались в сернокислую осадительную ванну с концентрацией серной кислоты 70 - 72 %. При данной концентрации кислоты пленки достаточно эластичны и обладают упругими свойствами. Далее пленки промывались в 1,5 % растворе бикарбоната натрия и окончательно отмывались в ванне с дистиллированной водой. Отмытые до нейтральной среды пленки подвергались сушке в рамках из оргстекла.

При помощи оптического микроскопа изучена структура образцов пленок, модифицированных АП-Вг (рисунок 3.17).

Данные рисунка 3.17а показывают, что частицы добавки хорошо распределены в полимере, подвержены меньшей агрегации. Наблюдается высокая степень диспергации частиц. На рисунке 3.17б наблюдается неравномерное распределение и большая степень агломерации частиц.



а



б

а - ПОД + 2,5 масс.% АП-Вг введение через раствор/суспензию,

б - ПОД + 2,5 масс.% АП-Вг введение в виде порошка

Рисунок 3.17 – Фотографии ПОД пленок, модифицированных добавкой АП-Вг

Равномерность дисперсии зависит от продолжительности процесса диспергирования. На рисунке 3.18 и в таблице 3.7 и представлены результаты влияния продолжительности диспергирования на уменьшение размера дисперсных частиц добавок АП-Br и АП-Cl. Результаты оценивали с помощью методов оптической микроскопии.

Как видно из таблицы 3.7, частицы добавок в сформованных плёнках оказываются крупнее, чем в исходном сухом состоянии, независимо от того, вводили ли их в раствор ПОД в виде суспензии или порошка. Это объясняется агломерацией частиц в растворе.

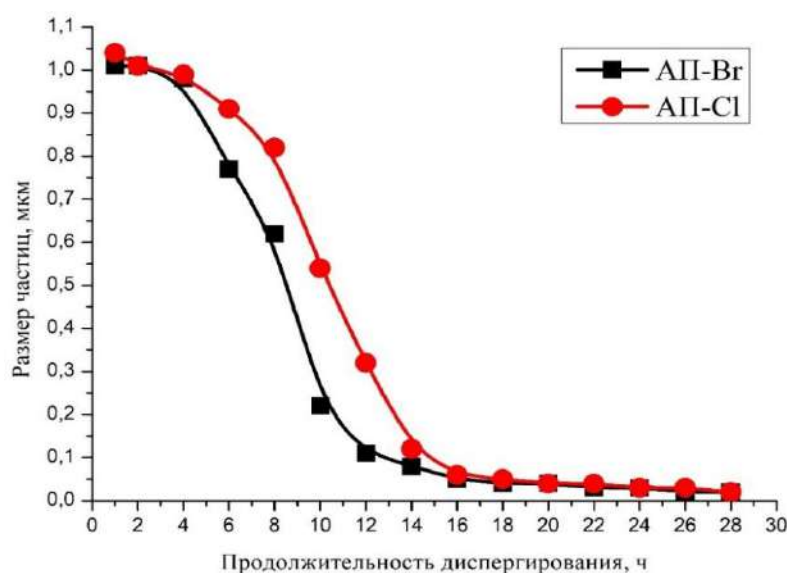


Рисунок 3.18 – Изменение размера частиц добавок (мкм) в ПОД пленках в зависимости от времени диспергирования

Таблица 3.7 – Дисперсность частиц добавок в ПОД пленках в зависимости от времени диспергирования

Дисперсность (размер) частиц АП-Br, АП-Cl в пленке, мкм	Продолжительность диспергирования, ч						
	1	4	8	12	16	24	28
	0,5-1,0	0,5-1,0	0,10-0,50	0,05-0,30	0,05-0,10	0,05-0,10	0,05-0,10

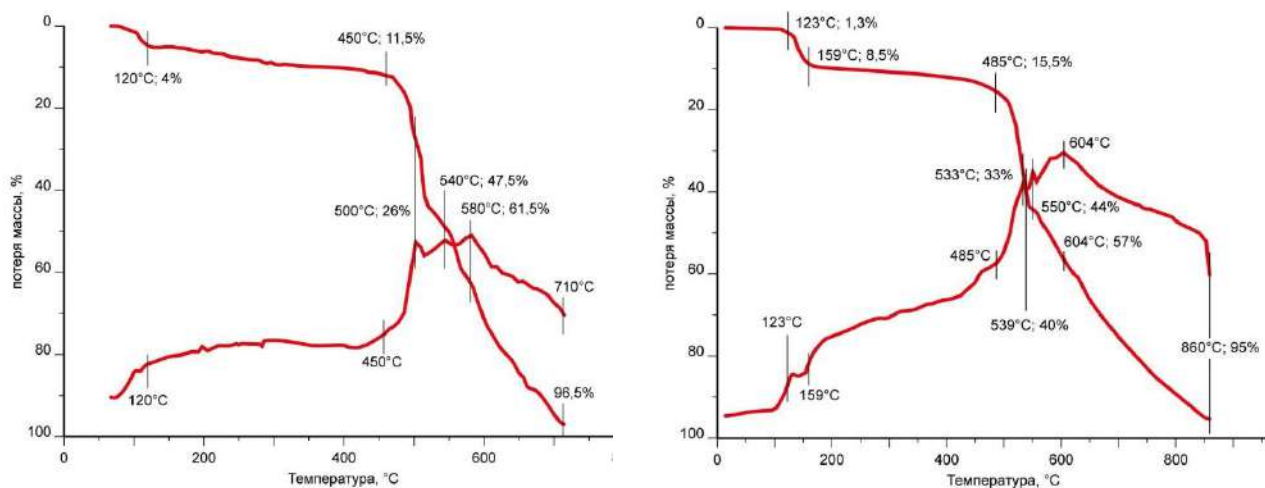
Данные представленные в таблице 3.7 и на рисунке 3.19 показывают, что при диспергировании раствора ПОД, модифицированного добавками АП-Br и АП-Cl в

течение 15-16 часов размер частиц переходит в нанодиапазон. Таким образом, модифицирующие добавки можно вводить в раствор ПОД для отливки пленок и в виде порошка, и в виде приготовленной дисперсии в серной кислоте.

3.2.2 Термические исследования пленочных ПОД материалов

Дериватографические исследования дают первичную информацию об антипирирующем действии используемых веществ и процессах термической деструкции, как исходного полимера ПОД, так и ПОД, наполненного модифицирующими добавками. Содержание добавки рассчитывали от массы полимера.

Ниже на рисунках 3.19 – 3.21 и на рисунке 3.11 приведены данные термогравиметрических и дифференциально - термических исследований исходного ПОД пленочного образца и ПОД пленок, наполненных некоторыми из выбранных нано-, микроструктурных добавок в воздушной (кислородсодержащей) среде. Добавки вводили в раствор ПОД в виде порошка.

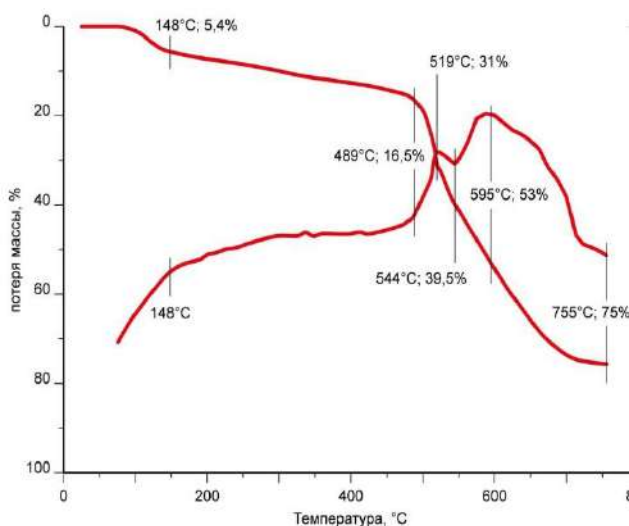


а

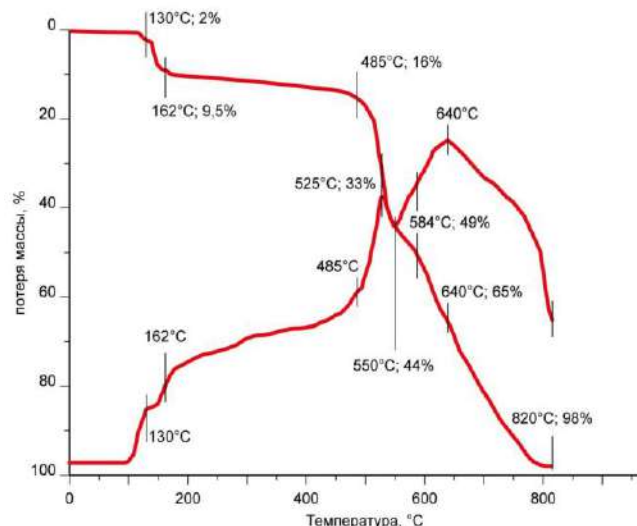
б

а – 10 масс.%, б – 2,5 масс.%

Рисунок 3.19 – Дериватограмма образца пленки ПОД с добавкой АП-У



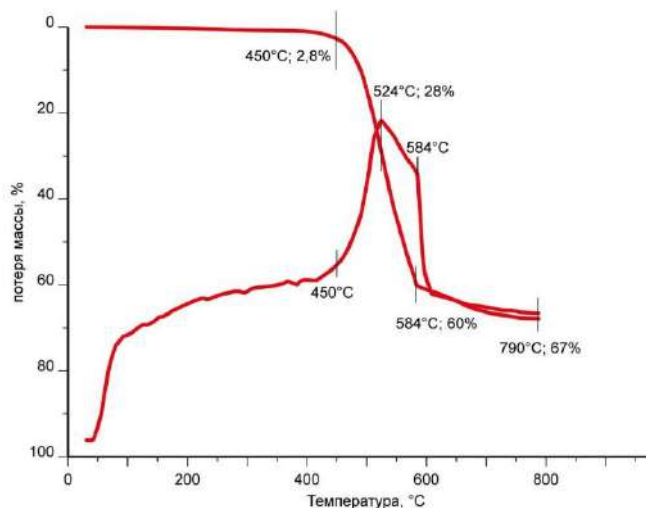
а



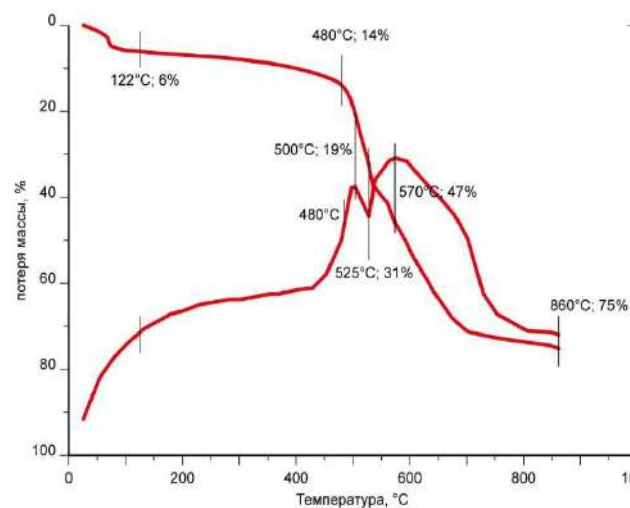
б

а – 10 масс.%, б – 2,5 масс.%

Рисунок 3.20 – Дериватограмма образца пленки ПОД с добавкой АП-Cl



а



б

а – 10 масс.%, б – 2,5 масс.%

Рисунок 3.21 – Дериватограмма образца пленки ПОД с добавкой АП-Br

В таблицах 3.8 и 3.9 представлены результаты термического анализа исходных ПОД пленок и модифицированных добавками АП-У (2,5, 7,5 и 10 масс.%), АП-Br (2,5, 7,5 и 10 масс.%), АП-Cl (2,5, 7,5 и 10 масс.%).

До температуры около 100-120 °С потеря массы происходит за счет удаления связанной воды. Введение добавок в ПОД пленки увеличивает их

термостабильность, что отражается в частности, на увеличении температур потери 50% массы таких пленок, от 532 °С до 550 °С, 560 °С, 580 °С для ПОД+АП-У, ПОД+АП-Br и ПОД+ АП-Cl соответственно, при 10 масс.% содержании добавки, до 574 °С, 582 °С, 583 °С при содержании добавок 7,5 масс.% соответственно и до 585 °С, 590 °С, 584 °С при содержании добавок 2,5 масс.% соответственно.

Температура начала резкой потери массы сдвигается в более высокую область для пленок, содержащих 2,5 масс % добавок и составляет 485 °С, 480 °С и 485 °С для ПОД+АП-У, ПОД+ АП-Br и ПОД+ АП-Cl соответственно, в то время как для исходной ПОД пленки – 440 °С.

Таблица 3.8 – Значения характерных точек по результатам обработки кривых ТГА и ДТА в воздушной среде для исходной и модифицированных ПОД пленок

Образец		T ₁	T ₂	T ₅₀	T _к	T _{max} экзотических эффектов		
						1	2	3
						Потеря массы образцов, %*		
ПОД		120	440	532	712	505	545	-
	*	5,0	12,0	50,0	100,0	38,0	56,5	-
ПОД+АП-У (2,5%)		159	485	585	860	533	550	604
	*	8,5	15,5	50,0	95,0	33,0	44,0	57,0
ПОД+АП-У (7,5%)		135	470	574	840	528	550	590
	*	6,0	12,7	50,0	90,0	30,0	46,0	60,0
ПОД+АП-У (10%)		120	450	550	710	500	540	580
	*	4,0	11,5	50,0	96,5	26,0	47,5	61,5
ПОД+АП-Br (2,5%)		122	480	590	860	500	570	-
	*	6,0	14,0	50,0	75,0	19,0	47,0	-
ПОД+АП-Br (7,5%)		138	468	582	840	510	580	
	*	5,3	13,0	50,0	74,0	22,0	48,0	-
ПОД+АП-Br (10%)		-	460	560	790	524	584	-
	*	-	2,8	50,0	67,0	28,0	60,0	-
ПОД+АП-Cl (2,5%)		162	485	584	820	525	640	-
	*	9,5	16,0	49,0	98,0	33,0	65,0	-
ПОД+АП-Cl (7,5%)		150	484	583	800	520	600	-
	*	7,6	14,5	50,0	80,6	30,0	52,0	-
ПОД+АП-Cl (10%)		148	489	580	755	519	595	-
	*	5,4	16,5	50,0	75,0	31,0	53,0	-

* T₁ – температура первого этапа терморазложения, T₂ – температура начала резкой потери массы, T₅₀ – температура, при которой образец теряет 50% массы, T_к – конечная температура термодеструкции.

С увеличением содержания НМСД до 10 масс.% температура начала резкой потери массы снижается по сравнению с ПОД пленками, содержащими 2,5 и 7,5 масс.% добавки и составляет 450 °С, 460 °С для ПОД+АП-У, ПОД+АП-Br (2,5 масс.%) и 470 °С, 468 °С для ПОД+АП-У, ПОД+АП-Br (7,5 масс.%) соответственно, но остается выше, чем для пленок ПОД исходных (440 °С). А для пленок ПОД+АП-Cl (10 масс. %) температура начала резкой потери массы практически незначительно увеличивается до 489 °С по сравнению с пленками, содержащими 2,5 и 7,5 масс.% добавки АП-Cl. В то время, как для исходных ПОД пленок температура начала резкой потери массы составляет 440 °С.

Таблица 3.9 – Температурные характеристики исследованных образцов

Образец	Температуры потери истинной массы образца в количестве, °С		
	2-10%	10-20%	50%
Исходный образец ПОД	120	440	532
ПОД+АП-У (10/7,5/2,5 масс.%)	120/135/159	450/470/485	550/574/585
ПОД+АП-Br (10/7,5/2,5 масс.%)	-/138/122	460/468/480	560/582/590
ПОД+АП-Cl (10/7,5/2,5 масс.%)	148/150/162	489/484/485	580/583/584

Сдвиг температур начала резкой потери массы T_2 (интенсивной термодеструкции) и температур, соответствующих потере 50 % массы (T_{50}) в более высокую область для плёнок, содержащих 2,5 и 7,5 масс.% добавок по сравнению с пленками, содержащими 10 масс.% добавок, может быть связан с изменениями структуры полимера; при введении большего количества наночастиц, приводящее к снижению термостабильности.

Как уже было отмечено, среди инструментальных методов анализа пожаростойкости полимеров, устойчивости их к воздействию высоких температур является термический анализ. Важно определить поведение полимеров при воздействии высоких температур. Способность термопластичных полимеров плавиться и течь при нагревании способствует образованию вторичных очагов возгорания. Термореактивные полимеры не способны переходить в пластичное

состояние и разрушают при возгорании.

ПОД относится к так называемым полужесткоцепным полимерам. Наличие в цепи ПОД фенольных оксадиазольных циклов, обеспечивающих жесткость полимера (ассиметрию молекулы), позволяет рассматривать ПОД как термостойкий полимер, не теряющий своих физических и химических свойств до воздействия высоких (350-400 °C) температур.

Анализируя данные рисунков 3.20-3.25, и таблиц 3.8-3.9, можно констатировать отсутствие явных эндотермических пиков на кривых ДСК пленок исходного и модифицированного ПОД, подтверждающее тот факт, что он не плавится. Авторы работы [192] – [194] показали, что проведение ДСК ПОД материалов в инертной среде позволяет говорить о структурных изменениях, и прежде всего процессах расстеклования, с образованием кристаллических фаз в интервале 350-500 °C. В инертной среде экзопики не обусловлены термоокислительной деструкцией (горением), а экзотермические процессы продиктованы структурированием и карбонизацией.

На кривых ДСК в воздушной среде выявлен обширный экзотермический эффект, охватывающий широкий диапазон температур от 250 до 600 °C с достаточно большим экзотермическим плечом. Проведение процесса в воздушной среде сопровождается в первую очередь термоокислительной деструкцией и потерей массы, что и подтверждают данные рисунков 3.20-3.25 и таблиц 3.8-3.9. Для исходных и модифицированных ПОД пленок характерен комплексный экзотермический пик, который и свидетельствует о протекании процесса термоокислительной деструкции (горения). Наличие нескольких экзопиков определяется сложным строением молекулы ПОД. Пиковая ассиметрия и ширина кривых ДСК показывает молекулярную гетерогенность, а для модифицированных пленок ПОД еще и наличие дополнительных химических компонентов. Если для исходной пленки ПОД пики достаточно близки, то для модифицированных ПОД пленок второй пик заметно больше (шире) чем первый, а для пленок, содержащих в качестве добавки АП-У, вообще наблюдается тройной пик. Широкие плечи пиков, множественные максимумы свидетельствуют о наличии в структуре

сложных сополимеров. Наличие примесей и добавок может способствовать, так называемому, расширению пиков.

Для модифицированных ПОД пленок происходит сдвиг максимальной температуры второго экзотермического (третьего экзотермического для пленки, содержащей АП-У), при котором происходит наибольшая потеря массы, в том числе летучих способных к возгоранию, в более высокую область. Если $T_{\max}$ второго пика для исходных пленок ПОД – 545 °С, то для модифицированных температура лежит в интервале 550-640 °С. Для модифицированных ПОД пленок первый экзотермический сопровождается меньшей потерей массы (19-33 масс.%), чем для исходной пленки (38 масс.%).

Описанные выше сравнения экзотермических пиков на кривых ДСК для исходных и модифицированных пленок ПОД подтверждает факт повышения термостойкости ПОД пленок после введения в структуру НМСД галогенсодержащих ФЦ и ТУ.

Экзотермический пик на кривой ДСК не имеет прямого отношения для оценки пожаростойкости, но может использоваться для оценки устойчивости материала к нагреванию.

3.2.3 Изучение кислородного индекса пленочных материалов из исходного и модифицированного нано- и микроструктурными добавками ПОД

Наиболее перспективными образцами для модификации ПОД материалов, по результатам проведенных исследований, были признаны АП добавки АП-У; АП-Cl; АП-Br, АП-dBr.

Пленочные образцы исходного ПОД и ПОД, модифицированного АП добавками были исследованы на огнестойкость. Для этого был определен кислородный индекс, характеризующий минимальную концентрацию кислорода в газовой смеси (обычно кислород + азот), при которой материал способен поддерживать устойчивое горение. КИ характеризует пожаробезопасность материала: чем выше КИ, тем труднее материал горит, а также устойчивость к воспламенению: материалы с высоким КИ менее склонны к возгоранию в обычных

условиях.

Определение кислородного индекса проводили по методикам, соответствующим ГОСТ 21793-76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса» [163].

В результате испытаний были получены сведения, характеризующие огнестойкость полимеров в виде значения КИ, представленные в таблице 3.10. Значения КИ определяли как средний показатель из 10 измерений.

Для данного исследования были получены серии пленок, содержащих 1,0%, 2,5%, 7,5% и 10% от массы полимера нано- и микроструктурных добавок, равномерных и одинаковых по толщине, определенной по ГОСТ 12023-2003 (раздел 2.2.1), что необходимо для корректного проведения экспериментов и корректной сравнительной оценки результатов.

Таблица 3.10 – Огнестойкость ПОД пленок и ПОД пленок, модифицированных различными нано- и микроструктурными добавками

Состав образца	Содержание НМСД от массы полимера, %	Толщина пленки, мкм	КИ, об.% (среднее значение)
ПОД	—	9,7	20,0
ПОД+АП-Cl	1,0	9,5	21,0
	2,5	9,4	24,0
	7,5	9,6	24,8
	10,0	9,5	23,8
ПОД+АП-Br	1,0	9,4	21,4
	2,5	9,6	24,5
	7,5	9,5	26,1
	10,0	9,7	25,8
ПОД+АП-dBr	1,0	9,5	22,3
	2,5	9,8	23,7
	7,5	9,6	24,6
	10,0	9,7	23,8
ПОД+АП-У	1,0	9,8	21,6
	2,5	9,5	23,6
	7,5	9,7	25,5
	10,0	9,6	24,2

Как и следовало ожидать, наиболее низкий показатель кислородного индекса наблюдался у пленок из ПОД без добавок – 20,0 об.%. Введение уже 1 масс.%

добавки (любого вида) приводит к увеличению КИ пленки, по сравнению с исходной (не модифицированной) пленкой. А введение в раствор полимера добавки в количестве от 2,5 масс.% и до 10 масс.% способствует существенному повышению КИ. Для всех пленок максимальное увеличение КИ наблюдается при содержании НМСД в количестве 7,5 масс.%.

Для пленок, содержащих добавку АП-dBr в количестве от 2,5 до 10% от массы полимера отмечено увеличение кислородного индекса на 3,7-4,6 единиц.

Использование хлорсодержащего комплекса АП-Cl в количестве от 2,5 до 10 масс.% позволяет увеличить кислородный индекс на 3,8-4,8 единицы по сравнению с КИ исходного материала.

Аналогичный результат зафиксирован и в случае введения в ПОД технического углерода – КИ составил 23,6-25,5 об.%.

Наибольшее увеличение кислородного индекса наблюдалось в случае использования в качестве модифицирующей добавки бромсодержащего комплекса АП-Br в количестве от 2,5 до 10 % от массы полимера. При этом наблюдаемые значения кислородного индекса достигли 24,5 – 26,1 об.%.

Полученные результаты полностью соответствуют предъявленным в данной работе требованиям к антипиренирующим добавкам.

Одновременно следует отметить, что структура и размерные характеристики тестируемых нано- и микроструктурных добавок, а также их устойчивость по отношению к концентрированной серной кислоте позволяют рекомендовать именно их к дальнейшему использованию и апробации в процессах получения волокон Арселон с повышенным кислородным индексом.

Таким образом, в результате исследования исходных и модифицированных нано-, и микроструктурными добавками ПОД пленок было показано, что добавки, АП-Cl, АП-Br, АП-У способствуют увеличению термостабильности ПОД пленок, так как их введение в структуру ПОД пленок обеспечивает увеличение температуры начала резкой потери массы и температуры, при которой происходит потеря массы 50%.

АП-У позволяет увеличить термостойкость по данным ТГА и ДТА исследований (T_{50}) на 18/53 °С до 550/585 °С, АП-Br на 28/58 °С до 560/590 °С, АП-Cl на 48/52 °С до 580/584 °С, в зависимости от количества введенной добавки (10/2,5 масс.%). Температура потери 50% массы не модифицированной ПОД пленки – 532 °С. Лучший результат показывают пленки ПОД, содержащие 2,5 масс.% АП добавок.

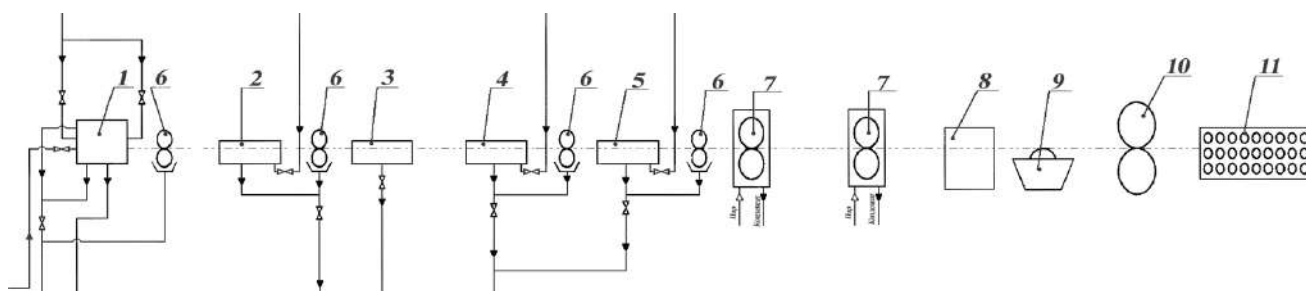
Описанные выше сравнения экзотиков на кривых ДСК для исходных и модифицированных пленок ПОД подтверждает факт повышения термостойкости ПОД пленок после введения в структуру полимера НМСД галогенсодержащих ФЦ и ТУ.

Все добавки приводят к повышению КИ ПОД пленок. Незначительное увеличение КИ 21,0 - 22,3 об.% зафиксировано для модифицированных ПОД пленок, содержащих 1,0 масс. % НМСД. Для всех пленок максимальное увеличение КИ наблюдается при содержании НМСД 7,5 масс.%. Наибольшее увеличение КИ до 26,1 об.% наблюдается для пленок ПОД, модифицированных АП-Br, с содержанием добавки 7,5 масс.%, по сравнению с исходными ПОД пленками КИ которых составил 20,0 об.%.

Введение добавок возможно в виде дисперсий в серной кислоте или в виде порошка, в случае отлива пленок из ПОД растворов. Продолжительность гомогенизирования должна составлять 15-16 часов и более для достижения частицами добавок наноразмерного диапазона.

4. Получение и исследование свойств модифицированных ПОД волокон-композитов

ПОД волокна Арселон формуются по мокрому способу. Перед прядением 5-6% раствор полимера в концентрированной серной кислоте гомогенизируется, фильтруется и подаётся на прядение. Осадительной ванной является 72% раствор серной кислоты. На рисунках 4.1 и 4.2 приведены схема формирования и аппаратное оформление участка формирования ПОД волокна Арселон.



1 – прядильная машина, 2 – корыто промывки I, 3 – корыто промывки II, 4 – корыто промывки III, 5 – корыто промывки IV, 6 – отжимные вальцы, 7 – сушильная камера, 8 – термокамера, 9 – устройство для нанесения замасливателя, 10 – тянущие вальцы, 11 – крутильная машина

Рисунок 4.1 – Схема формирования ПОД волокна Арселон

Схема формирования волокна Арселон включает следующие этапы:

1. Получение прядильного раствора. Полимер на основе терефталевой кислоты и гидразин-сульфата, получают путём поликонденсации при температуре 90–100°C;
2. Фильтрация и обезвоздушивание прядильного раствора;
3. Формование нити. Прядильный раствор продавливают тонкими струйками через отверстия фильеры (например, на 1000 отверстий диаметром 0,08 мм) и помещают в осадительную ванну — водный раствор серной кислоты (рисунок 4.1, поз.1 и рисунок 4.2а, б).
4. Вымывание примесей. Из свежесформованной нити в осадительную ванну вымывают избыток гидразинсульфата и низкомолекулярный полимер, которые оседают на дне ванны (рисунок 4.1, поз.2,3,4,5).
5. Пластификационная вытяжка. Сформованную нить вытягивают в воздушной среде, что усиливает межмолекулярные связи и образует более упорядоченную

структуру. Вытяжка происходит между двумя галетами, которые вращаются с разной скоростью (рисунок 4.1, поз.6).

6. Промывка и сушка нити. После вытяжки нить промывают и сушат на сушильных барабанах, обогреваемых паром под давлением 0,18 МПа (рисунок 4.1, поз.7).



а



б



в



г

а, б – участок формирования волокон, в, г- участок приемки нитей
Рисунок 4.2 –Аппаратное оформление участка формирования и приемки
сформованных ПОД нитей

7. Термическая обработка. Нити поступают в термокамеру, где подвергаются воздействию высокой температуры 420°C. Это увеличивает прочность и устойчивость волокна к высоким температурам (рисунок 4.1, поз.8).

8. Нанесение замасливателя – рисунок 4.1, поз.9. После термокамеры на нить наносят раствор замасливателя, который снимает статическое электричество, объединяет отдельные элементарные волокна в одну нить и повышает способность волокна к скольжению на нитепроводниках при вытягивании, крутке и перемотке (рисунок 4.1, поз.10, 11 и рисунок 4.2в, г).

4.1 Нарботка модифицированных ПОД нитей на экспериментальном модуле формования

Совместно со специалистами ОАО «СветлогорскХимволокно» был разработан экспериментальный модуль формования на одно прядильное место для формования модифицированных волокон-композитов. Блок-схема получения модифицированных ПОД нитей представлена на рисунке 4.3. Технологическая схема основного узла экспериментального модуля по формованию модифицированных ПОД нитей Арселон представлена на рисунке 4.4.

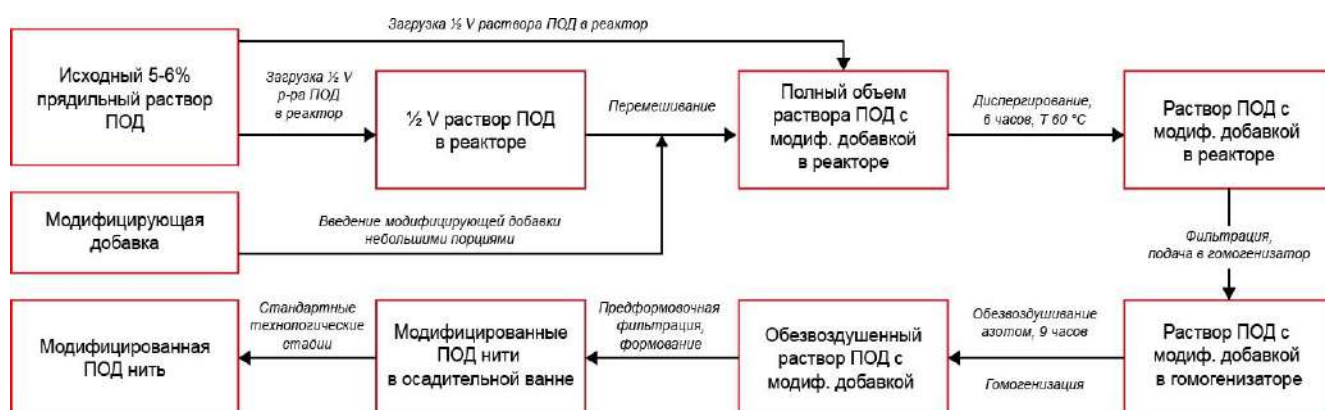
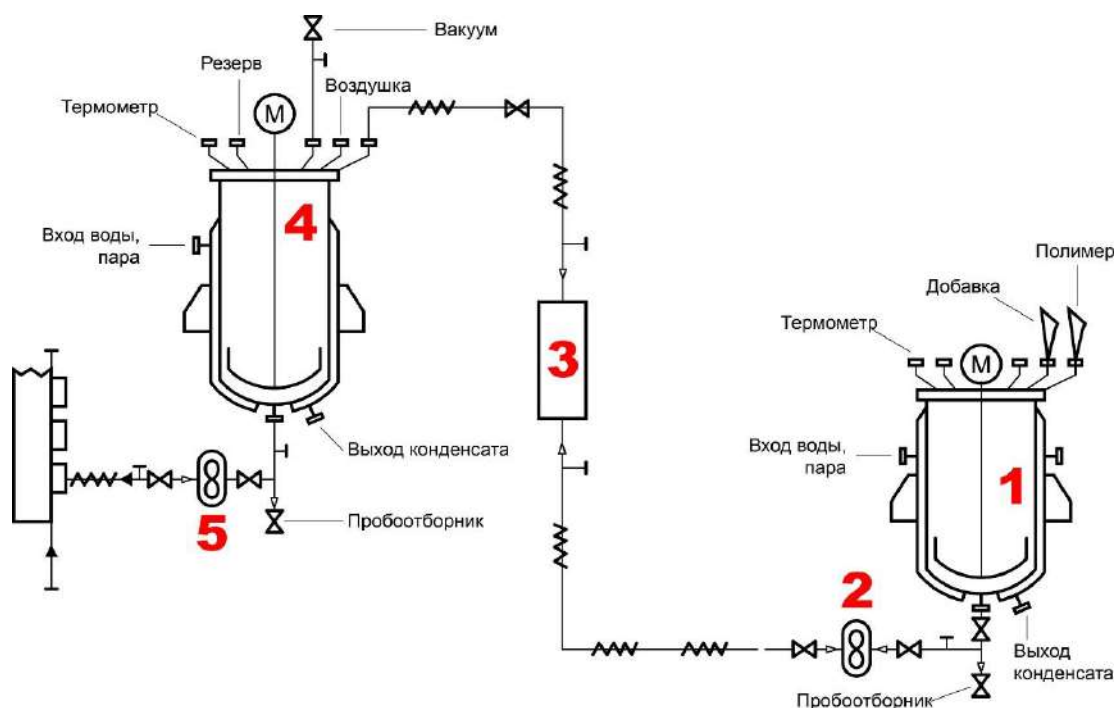


Рисунок 4.3 – Технологическая блок-схема получения модифицированных ПОД нитей

Экспериментальный модуль формования состоит из ректора смесителя (рисунок 4.4, поз.1), насоса для перекачивания раствора в гомогенизатор (рисунок 4.4, поз.2), фильтра (рисунок 4.4, поз.3), гомогенизатора-дозатора (рисунок 4.4, поз.4) и насоса для подачи прядильного раствора на формование (рисунок 4.4, поз.5).

В производственных условиях для получения модифицированных волокон-композитов прядильный раствор после фильтрации отбирается в полипропиленовую емкость, так как полипропилен устойчив к агрессивным средам. Затем через воронку проводится загрузка реактора экспериментального модуля, где в него добавляются модифицирующие добавки, в соответствии с

технологической блок-схемой. Содержание добавок в прядильном растворе рассчитывали в массовых процентах от массы полимера в растворе.



1 – реактор-смеситель; 2 – насос для перекачивания прядильного раствора в гомогенизатор; 3 – фильтр; 4 – гомогенизатор-дегазатор; 5 – насос для подачи прядильного раствора на формование

Рисунок 4.4 – Технологическая схема экспериментального модуля формования

Формование волокна проходит следующим образом (рисунок 4.3 и рисунок 4.4): исходный 5-6 % прядильный раствор полимера в серной кислоте закачивается в реактор (рисунок 4.4, поз.1). Модифицирующая добавка вводится после загрузки в реактор половины (по массе) прядильного раствора, необходимого для проведения экспериментальной наработки. Добавка вводится через дозирующее устройство (рисунок 4.5) небольшими порциями вместе с оставшейся частью полимера, для улучшения диспергирования её в массе прядильного раствора. После окончания загрузки реактор закрывают, и начинается цикл перемешивания, который длится в среднем 6 часов при температуре 60°C. Перемешивание осуществляется якорной мешалкой. Температура в реакторе поддерживается обогреваемой рубашкой.



Рисунок 4.5 – Дозирующее устройство

Затем наступает стадия фильтрации. Полимер насосом (рисунок 4.4, поз. 2) из реактора (рисунок 4.4, поз.1) перегоняется в гомогенизатор через фильтр (рисунки 4.4, поз.3 и 4.6). После заполнения гомогенизатора (рисунки 4.4, поз.4 и 4.7) включается обезвоздушивание азотом. Время перемешивания в гомогенизаторе составляет около 9-10 часов. Таким образом, общее время гомогенизации прядильного раствора составляет 15-16 часов.

Гомогенизированный и обезвоздушенный прядильный раствор поступает на формование (рисунок 4.4, поз.5), где проходит предформовочная фильтрация фильтр - пальцем. Давление на прядении составляет от 0.7 до 1 МПа.



Рисунок 4.6 – Фильтр



Рисунок 4.7 – Гомогенизатор

Сформованное волокно (филамент) из прядильной головки направляется в коагуляционную (осадительную) ванну – 72% раствор H_2SO_4 . Арселоновая нить

заправляется на медленную (тянущую) галету, число витков на которой составляет 4. Затем переходит на быструю галету число витков на которой составляет 3. Далее нить проходит стандартные технологические стадии: промывка в первой промывной ванне умягченной водой, затем нейтрализация в растворе Na_2SO_4 и вторая промывка умягченной водой. Отмытая нить поступает на сушку в сушильный барабан. Затем на термостабилизацию. Готовая нить накручивается на бобины весом 4 кг. Параллельно с модифицированной нитью формуется исходная, как образец для сравнения (рисунки 4.8а, б). Таким образом были наработаны модифицированные нити, содержащие нанодисперсные АП добавки.



а



б

а – исходная ПОД нить, б – модифицированная ПОД нить
Рисунок 4.8 – Фотографии сформованных ПОД нитей на бобинах

4.2 Влияние нано- и микроструктурных добавок на вязкость растворов ПОД, готовых для формирования волокна

Проведённые эксперименты (раздел 3.1) показали, что введение таких добавок как АП-У приводит к снижению вязкости раствора полимера. В то же время, растворы, модифицированные добавками АП-dBr, АП-Br, АП-Cl, демонстрируют временное снижение вязкости с последующим повышением вязкости в зависимости от концентрации добавки в растворе.

Вместе с тем, при изучении процессов формирования нитей ПОД установлено, что введение даже 0,1-0,2% серной кислоты в прядильный раствор (суспензия

добавки в серной кислоте) приводит к резкому падению вязкости, что нарушает ход формирования волокон. Поэтому в дальнейшем отказались от введения в прядильные растворы суспензии добавок и необходимое количество модифицирующих добавок вводилось в виде порошков. Для пленок снижение вязкости ПОД растворов является не существенным, так как формирование пленок происходит методом свободного литья и не предполагает вытяжку.

Введение добавок в виде порошка хоть и требует длительного перемешивания, что и обеспечивается технологическим процессом, но не приводит к критическому снижению вязкости. В таблице 4.1 приведены значения динамической вязкости исходных растворов полимера и модифицированных добавками (АП-Br, АП-dBr, АП-Cl, АП-У) перед формированием и через 24 часа.

Для прядильных растворов ПОД на действующем оборудовании наблюдается изменение вязкости, такое же, как и для лабораторных исследований. Данные таблицы 4.1 показывают, что при введении в полимер от 2,5 до 7,5 масс. % галогенсодержащих добавок показатели прядильных растворов по сравнению с показателями исходного прядильного раствора уменьшаются незначительно (не более 4-9%). При проведении работ на действующем оборудовании растворы полимера, содержащие 1,0 масс.% добавки, не исследовали в связи с тем, что по результатам анализа КИ на модифицированных пленках показано несущественное увеличение КИ. Через 24 часа вязкость прядильных растворов возрастает и устанавливается выше вязкости исходного раствора, а добавка АП-У снижает вязкость независимо от его количественного содержания.

Введение в прядильный раствор более значительных количеств добавок, например, 10 масс.%, понижает показатель динамической вязкости значительно: до 16% для АП-У от 520,4 до 437,4 Па·с, до 20,5% и 31,5% для АП-Cl и АП-Br соответственно, а именно от 520,4 до 413,1 Па·с для АП-Cl и от 423,2 до 289,6 Па·с для АП-Br и вязкость продолжает уменьшаться даже после 24 часов.

Это особенно заметно при проведении испытаний через сутки после отбора первичных проб. Следует отметить, однако, что не проводилось определение вязкости исходного раствора полимера через сутки на действующем оборудовании.

Возможно, вязкость такого раствора также снижается. Об этом косвенно могут говорить данные по исследованию устойчивости полимеров, приведенные в разделе 3 данной работы.

Таблица 4.1 – Значения вязкости раствора при модификации

Наименование показателей Название и количество модифицирующей добавки (масс. %)	Исходный полимер *		Полимер модифицированный перед формованием		Полимер модифицированный через сутки	
	Динамическая вязкость, Пуаз / Па·с	Концентрация полимера, масс. %	Динамическая вязкость, Пуаз / Па·с	Концентрация полимера, масс. %	Динамическая вязкость, Пуаз / Па·с	Концентрация полимера, масс. %
АП-Br – 2,5 %	5144 / 514,4	5,3	4658 / 465,8	5,1	5589 / 558,9	5,1
АП-Br – 7,5 %	5421 / 542,1	5,5	5184 / 518,5	5,3	6488 / 648,8	5,6
АП-Br-10 %	4232 / 423,2	5,4	2896 / 289,6	5,6	2005 / 200,5	5,7
АП-Cl – 2,5 %	4232 / 432,2	5,1	3800/380,0	5,1	4632/463,2	5,2
АП-Cl – 10 %	5204 / 520,4	5,2	4131 / 413,1	5,8	3524 / 352,4	6,1
АП-У – 2,5 %	5265 / 526,5	5,0	3402 / 340,2	4,9	3521 / 352,1	4,7
АП-У – 10 %	5204 / 520,4	5,3	4374 / 437,4	6,0	3989 / 398,9	5,9
АП-dBr – 4,6% **	5413 / 541,3	5,2	5113/511,3	5,4	6004/600,4	5,3
Данные регламента №1-09	3800 – 6000 / 380,0 - 600,0	4,8–6,0	—	—	—	—

* Вязкость исходного раствора для различных добавок различная, так как введение АП осуществляли на специально изготовленном для изучения процесса модуле формования и для смены добавки необходимо использовать весь приготовленный раствор с одним видом добавки, а затем после приготовления нового раствора и промывки системы можно анализировать растворы с новой добавкой, то есть каждый новый состав готовился из нового раствора полимера.

** На действующем оборудовании удалось сформовать нити только с содержанием добавки АП-dBr 4,6 масс. %.

4.3 Исследование свойств модифицированных ПОД нитей

На экспериментальном модуле формования были сформованы партии модифицированных нитей, содержащих различное количество добавки. Результаты представлены в таблице 4.2. Модифицирующие добавки вводили двумя методами: через раствор (суспензию) и в виде порошка. Данные таблицы 4.2 показывают, что введение в полимер добавки в виде раствора (суспензии) приводит к резкому снижению вязкости, которая выступает за нижние границы вязкости, согласно техническому регламенту (3800 Пуаз, 380 Па·с). Это приводит к обрывности нити после фильеры. Удельная разрывная нагрузка уменьшается до 16,6 сН/текс для АП-Вг и до 36,2 сН/текс для АП-У, в то время как нити ПОД без добавки имеют прочность 36,5 сН/текс (подобные испытания с добавкой АП-СІ не проводились). Поэтому от использования суспензии в серной кислоте было принято решение отказаться, что уже было отмечено в разделе 4.2, хотя и удалось значительно увеличить КИ, в среднем до 26,0 об. %.

В процессе формования ПОД волокон-композитов были выявлены следующие особенности:

1. При введении добавки АП-dBr наблюдалось увеличение обрывности филаментов. Это может быть связано как с тем, что данная добавка имеет большие размеры (4500-4700 нм), по сравнению с другими добавками, так и с тем, что данная добавка не растворяется в серной кислоте. Другие галогенсодержащие добавки АП-Вг и АП-СІ не приводили к увеличению обрывности (таблица 4.2).

2. При введении добавок АП-Вг и АП-СІ обрывность при формовании не наблюдается, так как в прядильных растворах не содержится частиц добавок. Добавки находятся в растворенном состоянии.

3. При введении в прядильный раствор ПОД добавки АП-У в виде суспензии не удалось сформовать волокно при содержании АП-У выше 10 масс. %.

Таблица 4.2 – Основные характеристики сформованных в производственных условиях модифицированных ПОД нитей Арселон*

№ п/п	Наименование показателя	Полимер с реактора		Физико-механические показатели нити				
		Динамическая вязкость исх. ПОД / модиф. ПОД, Пуаз	Конц. полимера, %	Фактическая номинальная линейная плотность нити, Текс **	Разрывное удлинение, %	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Термостойкость, %	КИ, об.%
1	Исходный раствор ПОД без добавок	4769	5,1	144,1	16,0	36,5	53,0	22,1
2	ПОД+2,5масс. % АП-Br, суспензия в серной кислоте	4769 / 2613	4,9	139,2 <i>обрыв</i>	22,9	20,1	61,0	27,3
3	ПОД+5,0 масс.% АП-Br, суспензия в серной кислоте	4801 / 1782	4,9	142,6 <i>обрыв</i>	20,9	18,9	77,6	26,2
4	ПОД+10,0 масс.% АП-Br, суспензия в серной кислоте	4770 / 840	5,3	146,3 <i>обрыв</i>	15,1	16,6	83,0	28,1
5	ПОД+2,5 масс.% АП-У, суспензия в серной кислоте	4902 / 3402	4,9	63,9 <i>обрыв</i>	9,4	36,2	53,0	29,0
Продолжение таблицы на следующей странице								

Продолжение таблицы 4.2								
6	ПОД+2,5 масс.% АП-Cl, в виде порошка	5474 / 5022	5,3	113,3	11,0	40,1	65,0	26,2
7	ПОД+7,5 масс.% АП-Cl, в виде порошка	4801 / 4608	5,4	129,5	13,1	38,6	67,0	28,0
8	ПОД+10,0 масс.% АП-Cl, в виде порошка	5204 / 4131	5,5	130,4	10,3	34,4	59,5	26,8
9	ПОД+2,5 масс.% АП-Br, в виде порошка	5155 / 4658	5,1	115,8	12,2	40,8	67,4	29,1
10	ПОД+7,5 масс.% АП-Br, в виде порошка	5421 / 5184	5,1	120,2	13,1	38,8	78,0	34,1
11	ПОД+10,0 масс.% АП-Br, в виде порошка	5024 / 3866	5,2	112,7	11,2	35,1	58,0	32,0
12	ПОД+4,6 масс.% АП-dBr, в виде порошка	5413 / 5113	5,4	126,6 <i>обрыв</i>	10,9	37,6	70,0	29,5
13	ПОД+2,5масс.% АП-У, в виде порошка	5265 / 3793	5,1	146,3	16,1	35,4	68,0	28,2
14	ПОД+7,5 масс.% АП-У, в виде порошка	5300 / 3975	5,3	108,8	13,7	36,7	84,1	30,1
15	ПОД+10,0 масс.% АП-У, в виде порошка	5204 / 4274	5,0	147,7	18,2	35,4	69,0	28,3

* Коэффициент вариации по свойствам 1-3%

** Отклонение фактической линейной плотности от номинальной по данным ТР ОАО «СветлогорскХимволокно» - 12%

4. Вязкость раствора при введении галогенизированных добавок падает, при этом концентрация полимера не меняется. Данный факт позволит формировать из более концентрированных прядильных растворов, что технологически и экономически более выгодно.

5. Вязкость раствора ПОД при введении АП-У уменьшается и концентрация полезного вещества в прядильном растворе не меняется.

В таблице 4.2 приведены результаты физико-механических испытаний модифицированных нитей. Анализ таблицы показывает, что введение добавки позволяет повысить термостойкость нитей и кислородный индекс. Данные, представленные в таблице, являются средним значением из 10 измерений различных образцов нити.

Как свидетельствуют результаты заводских лабораторных испытаний (таблица 4.2) для образцов, содержащих 2,5 масс. % АП-Br и 2,5 масс. % АП-Cl, удалось получить высокие показатели удельной разрывной нагрузки (от 40,1 до 40,8 сН/текс). Увеличение содержания добавки в волокнах несколько снижает удельную разрывную нагрузку до 30,4 сН/текс для АП-Cl (10 масс.%) и до 35,1 сН/текс для АП-Br (10 масс.%), однако физико-механические показатели находятся на уровне утвержденных в регламенте.

Разрывное удлинение модифицированных нитей (АП-Br, АП-Cl) лежит в пределах 10,3-13,1%. Результаты опытных наработок могут быть признаны вполне удовлетворительными, соответствуют уровню, утвержденному в техническом регламенте.

При этом модифицированные волокна обладают повышенной термостойкостью 78,0 и 67,0%, при содержании АП-Br и АП-Cl 7,5 масс.%. С увеличением содержания добавки в нити до 10 масс.% термостойкость уменьшается (как и прочность) до 59,5% для АП-Cl (10 масс.%) и до 58,0% для АП-Br (10 масс.%), но остается выше, чем у исходной нити (53,0%).

Такое значительное повышение термостойкости при сохранении прочности у модифицированных ПОД нитей обусловлено структурирующим действием НМСД и формированием более плотной надмолекулярной структуры.

КИ исследовали по экспериментальной методике, основанной на описанной в ГОСТ 21793-76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса». Используемая методика отличалась от приведённой в ГОСТ подготовкой образцов. Согласно упомянутому ГОСТ, образцы для испытаний должны быть в форме бруска длиной 80–120 мм, шириной $10 \pm 0,5$ мм и толщиной $4 \pm 0,5$ мм. Мы же изготовили плотные плетёные трёхмерные жгуты из нитей длиной 100–120 мм, шириной $8 \pm 0,5$ мм и толщиной $6 \pm 0,5$ мм. Следует отметить, что применяемый способ подготовки образцов для исследования КИ отработан совместно с сотрудниками ОАО «СветлогорскХимволокно» и применяется на производстве для исследования как модифицированных, так и немодифицированных нитей

КИ, который определялся как среднее значение для 10 образцов. При использовании добавки АП-С1 КИ повышается до 26,2 – 28,0 об.%, для АП-Вг до 29,1 – 34,1 об.%. При этом максимальное значение КИ наблюдается для нитей, содержащих 7,5 масс.% галогенсодержащих добавок. Аналогичная зависимость была обнаружена и для пленочных материалов (раздел 3).

Анализируя данные КИ для модифицированных ПОД пленок (таблица 3.10) и модифицированных ПОД нитей (таблица 4.2) следует отметить увеличение КИ для нитей по сравнению с пленками, что связано с упорядоченной структурой нитей в результате фильерной и последующих вытяжек, в то время как формование пленок методом свободного литья не способствует физико-механической структуризации полимера.

Введение АП-У в виде порошка позволяет получать ПОД нити с достаточно высокой прочностью. Удельная разрывная нагрузка находится в интервале 35,4–36,7 сН/текс, а разрывное удлинение составляет 13,7 – 18,2 %, что практически соответствует показателям не модифицированных ПОД нитей. Введение АП-У позволяет существенно повысить термостойкость до 84,1% при содержании АП-У 7,5 масс.%, при этом нити ПОД имеют высокий КИ – 30,1 %.

Концентрация полезного вещества в прядильном растворе ПОД практически не зависит от массового содержания нано- и микроструктурных добавок.

4.4 Термогравиметрические исследования исходных и модифицированных ПОД нитей

Для подтверждения повышения термостабильности были проведены термогравиметрические исследования модифицированных АП-Br, АП-Cl и АП-У ПОД нитей в сравнении с исходными ПОД нитями.

ТГА исследования проводились как в инертной среде (рисунок 4.9), так и в воздушной среде (рисунок 4.10), для сравнения термической устойчивости материалов в присутствии и отсутствии кислорода.

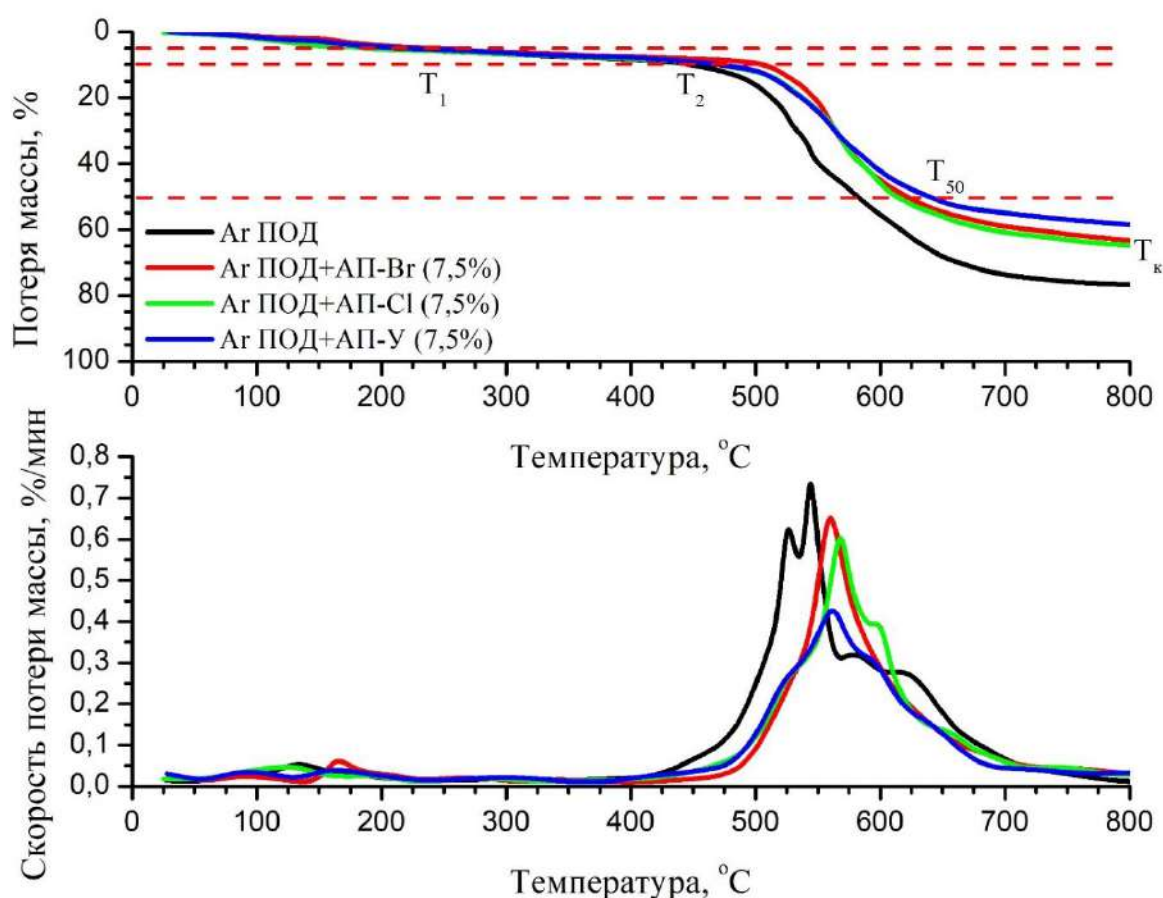


Рисунок 4.9 – ТГА и зависимость скорости потери массы от температуры в инертной среде для исходной ПОД нити и ПОД нитей, модифицированных АП-Br, АП-У, АП- Cl в количестве 7,5 масс.%

Сравнение результатов ТГА в инертной среде (аргон) и в среде воздуха (кислород) дает полную картину термического поведения материала, включая его стабильность в инертной атмосфере и реакционную способность в присутствии

окислителя, что помогает отделить термическое разложение от окислительных процессов и спрогнозировать срок службы материала – если материал быстро окисляется при умеренных температурах, это может ограничить его применение.

Температура начала термодеструкции, при которой образцы теряют 2,5 – 5,4 % массы, (точка T_1 , таблица 4.3) для исходных и модифицированных ПОД нитей и в воздушной сред, и в инертной среде лежит в интервале 130-160 °С, что связано с удалением связанной влаги и веществ, входящих в состав замасливателя. Даже на этой стадии наблюдается тенденция к увеличению температур для модифицированных образцов по сравнению с исходным ПОД волокном.

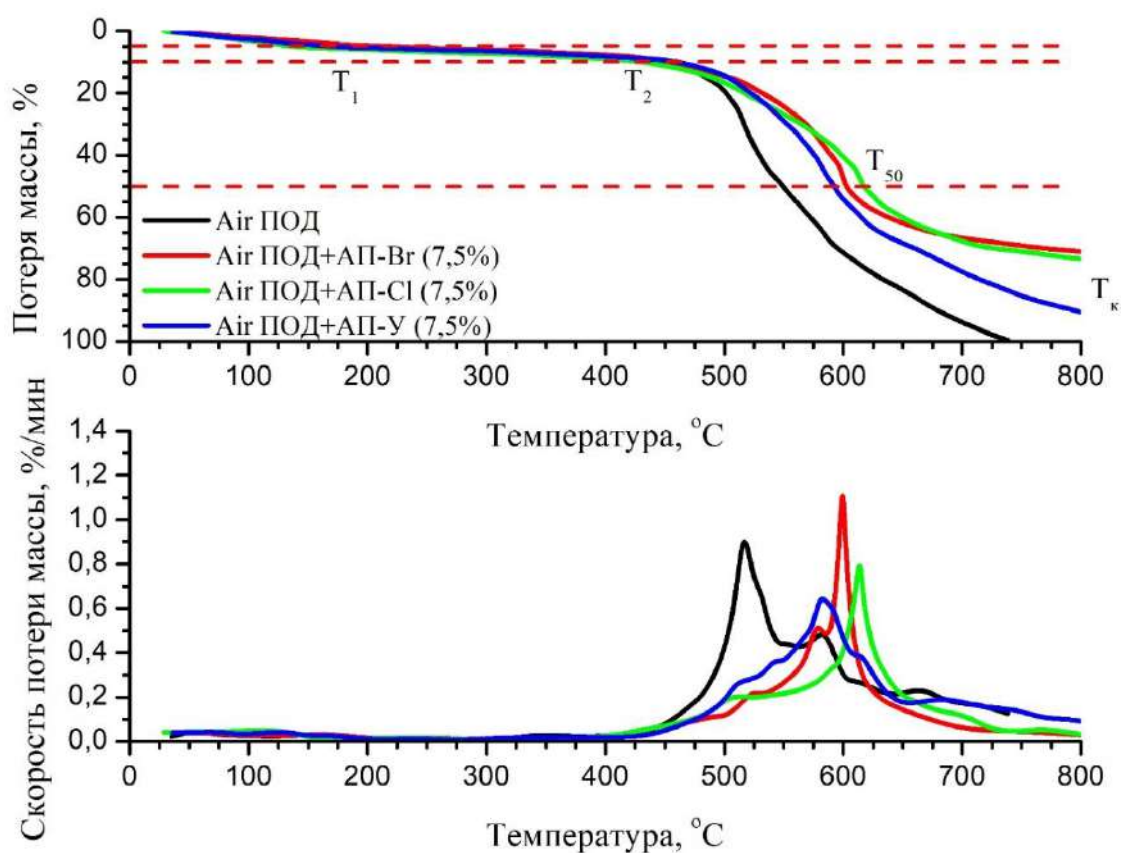


Рисунок 4.10 – ТГА и зависимость скорости потери массы от температуры в воздушной среде для исходной ПОД нити и ПОД нитей, модифицированных АП-Br, АП-У, АП- Cl в количестве 7,5 масс.%

На второй стадии термодеструкции (резкой потери массы) в интервале температур 452-514 °С (точка T_2 – таблица 4.3) образцы теряют от 9,8 до 16,5% массы. При этом наблюдается сдвиг температур начала резкой потери массы для нитей, термообработанных и в инертной, и в воздушной средах. Так, если для

исходной ПОД нити температура начала резкой потери массы в инертной среде 460 °С, то для модифицированных нитей, содержащих АП-Br, АП-Cl, АП-У – 510, 514, 503 °С соответственно.

Таблица 4.3– Температурные характеристики исходных и модифицированных нано- и микроструктурными добавками (7,5 масс.%) ПОД нитей

Образец	T ₁ /потеря массы, %	T ₂ / потеря массы, %	T ₅₀ / потеря массы,%	T _к / потеря массы,%
ПОД нити <i>в инертной среде</i>	144 / 2,5	460 / 10,5	580 / 50,0	840 / 77,0
ПОД нити <i>в воздушной среде</i>	130 / 3,0	452 / 10,0	550 / 50,0	740 / 100,0
ПОД нити с АП-Br <i>в инертной среде</i>	153 / 2,2	510 / 9,8	674 / 50,0	886 / 65,3
ПОД нити с АП-Br <i>воздушной среде</i>	160 / 4,2	494 / 10,8	602 / 50,0	874 / 73,0
ПОД нити с АП-Cl <i>в инертной среде</i>	150 / 4,4	514 / 13,5	667 / 50,0	896 / 67,0
ПОД нити с АП-Cl <i>воздушной среде</i>	148 / 5,4	502 / 16,5	615 / 50,0	894 / 75,0
ПОД нити с АП-У <i>в инертной среде</i>	148 / 3,0	503 / 12,3	650 / 50,0	890 / 60,5
ПОД нити с АП-У <i>воздушной среде</i>	140 / 4,0	480 / 11,5	590 / 50,0	880 / 96,5

* T₁ – температура первого этапа терморазложения, T₂ – температура начала резкой потери массы, T₅₀ – температура, при которой образец теряет 50% массы, T_к – конечная температура термодеструкции.

Температура начала резкой потери массы в воздушной среде для ПОД нитей составляет 452 °С, что несколько ниже, чем в инертной среде за счет дополнительных деструктивных процессов под воздействием кислорода. Для модифицированных ПОД нитей наблюдается сдвиг температур в более высокую область до 494, 502, 503 для добавок АП-Br, АП-Cl, АП-У соответственно, хотя и несколько ниже, чем для этих же модифицированных ПОД нитей при обработке в среде аргона.

Третья стадия термического разложения в интервале температур 550-674 °С характеризуется потерей 50 % массы. Вероятно, в этом температурном диапазоне начинается интенсивное разрушение связей =N–N= и –N=C–, что приводит к деструкции макроцепей, с образованием летучих продуктов. На этом этапе

характер термогравиметрических кривых, полученных в воздушной среде, отличается от аналогичных в инертной среде. Так ТГА образцов в инертной среде показывает большую термическую стабильность. Инертный газ предотвращает любые реакции окисления; образец нагревается и может только разлагаться термически или испаряться. ТГА образцов в воздушной среде демонстрирует проходящие процессы окисления. Кислород активно реагирует с образцом, вызывая окислительную деструкцию, горение и процесс интенсивной деструкции начинается при более низких температурах. ПОД нити модифицированные АП-Br, АП-Cl и АП-У являются более термостойкими, по сравнению с исходными образцами ПОД нитей. Так исходная ПОД нить теряет 50% массы при температуре 580 °C в среде аргона и при 550 °C в воздушной среде, а для модифицированных ПОД нитей наблюдается интенсивный сдвиг температур в высокую область. Для нитей с АП-У температура третьей стадии термического разложения (потеря 50% массы) составляет 650 °C в среде аргона и 590 °C в воздушной среде. Нити ПОД с АП-Cl теряют до 50% массы при температуре 667 °C в аргоне и при 615 °C в воздушной среде, а нити ПОД с АП-Br теряют до 50% массы при температурах 674 °C и 602 °C в среде аргона и в присутствии кислорода соответственно.

Таким образом нано- и микроструктурные добавки оказывает термостабилизирующее действие на ПОД, увеличивая температуру начала его термодеструкции и формоустойчивость, как в инертной, так и в воздушной средах.

На четвертой стадии в диапазоне температур от 740 °C до 896 °C (точка T_k) потеря массы несколько замедляется.

Немодифицированная (исходная) ПОД нить полностью сгорает при 740 °C в воздушной среде, а в инертной среде теряет до 74% массы при температуре 840 °C. Введенные в структуру ПОД полимера антипиренирующие добавки способствуют повышению температуры критической потери массы, например, до 896 °C для ПОД с АП-Cl в инертной среде, до 894 °C в воздушной среде.

Существенная потеря массы (95,5%) для ПОД нити с АП-У в воздушной среде вероятно связана с активным взаимодействием углерода, которого в избытке

в волокне, с кислородом воздуха с образованием низкомолекулярных продуктов деструкции (CO , CO_2).

По всей видимости, в этом температурном диапазоне происходит формирование термостабильных сшитых структур, которое в поверхностном слое проходит быстрее и полнее, обеспечивая образование «защитного» слоя, мешающего удалению продуктов деструкции из объема волокна. Данный слой позволяет сохранить внутреннюю структуру, которая впоследствии «перерождается» из полиоксадиазольной в углеродную.

Анализ кривых дериватограммы, показывает, что введение добавок АП-Br, АП-Cl и АП-У приводит к существенным изменениям на всех участках кривой и сдвигу точек T_1 , T_2 , T_{50} и T_k в области более высоких температур, и в инертной, и в воздушной средах, т.е. к увеличению термостойкости, что вероятно можно отнести к влиянию термостойкой добавки.

Увеличение термостабильности модифицированных ПОД нитей подтверждается и анализом кривых скорости потери массы в процессе термодеструкции (рисунок 4.9 и 4.10). В инертной среде для исходной нити при $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ фиксируется максимальная скорость потери массы - $0,73\text{ \%}/\text{мин}$, в воздушной среде максимальная скорость потери массы $0,92\text{ \%}/\text{мин}$ при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для образцов, модифицированных ФЦ максимальные скорости потери массы наблюдаются в более узком диапазоне и при более высоких температурах. Так для ПОД с АП-Br в присутствии кислорода пиковое максимальное значение скорости потери массы $1,10\text{ \%}/\text{мин}$ фиксируется при $590\text{ }^{\circ}\text{C}$, в инертной среде – $0,64\text{ \%}/\text{мин}$ при $560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для ПОД с АП-Cl в присутствии кислорода максимальная скорость потери массы $0,80\text{ \%}/\text{мин}$ при $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $0,60\text{ \%}/\text{мин}$ при $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ в инертной среде. ПОД нить с АП-У интенсивно теряет массу и в присутствии кислорода, и в инертной среде в широком интервале температур $525\text{--}630\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом скорости потери массы невелики: $0,30\text{--}0,64\text{ \%}/\text{мин}$, $0,25\text{--}0,41\text{ \%}/\text{мин}$ соответственно.

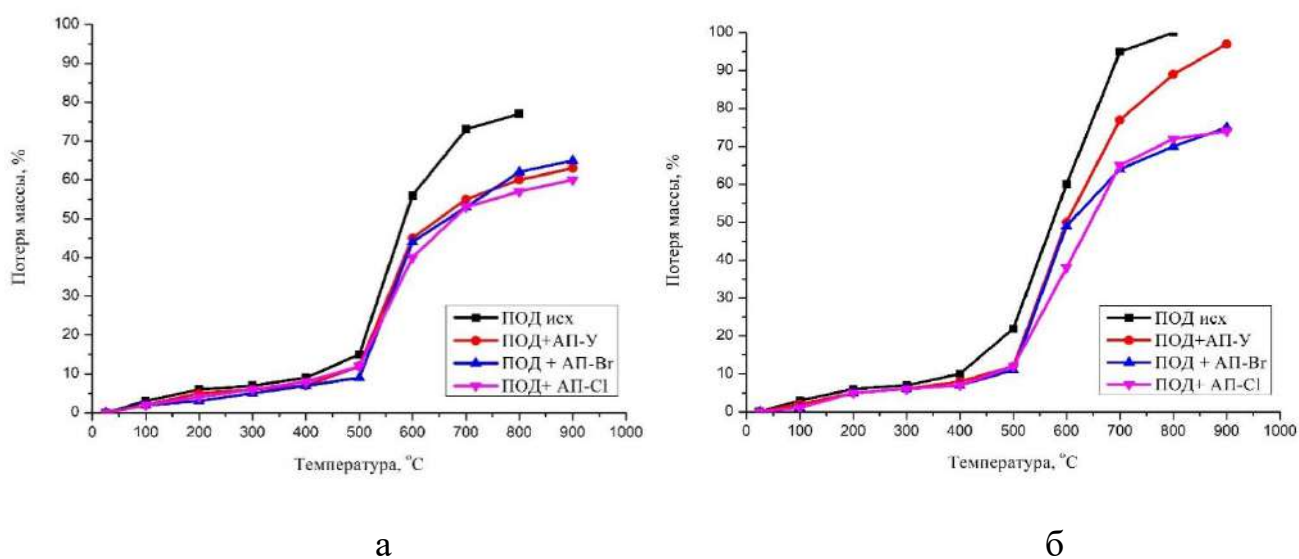
Анализ данных таблиц 3.8 и 4.3 показывает, что структурные изменения, происходящие при вытяжке нити в процессе формования, в отличие от пленок, получаемых свободным литьем, способствует повышению термической стойкости

нитей как исходных, так и содержащих нано-, микроструктурные добавки (АП-Cl, АП-Br, АП-У), что проявляется в увеличении основных критических температур (T_1 , T_2 , T_{50} , T_k) в процессе термообработки.

На основе данных термогравиметрического анализа были построены зависимости потери массы от температуры для исходной ПОД нити и нитей, модифицированных нано- и микроструктурными добавками АП-Br, АП-Cl и АП-У – рисунок 4.11 [195].

Для всех образцов интенсивный процесс разложения начинается при температуре выше 400 °С.

Для исходного образца ПОД интенсивный процесс разложения начинается при температуре 460°С в инертной среде и при температуре 450 °С в присутствии кислорода. Для ПОД нитей, модифицированных нано- и микроструктурными добавками это процесс смещен, как было показано, в сторону более высоких температур.



а – в инертной среде, б – в воздушной среде
Рисунок 4.11 – Зависимость потери массы от температуры для исходной и модифицированной различными НМСД (7,5 масс.%) ПОД нити

Характерные различия в ходе кривых наблюдаются у образцов при температуре 600 °С и выше в инертной среде, для образцов в воздушной среде при температуре выше 500 °С. Тенденция потери массы исходной ПОД нити как в

инертной, так и в воздушной среде выше, чем у модифицированных антипиренами ПОД нитей, что еще раз подтверждает термстабилизирующее действие добавок.

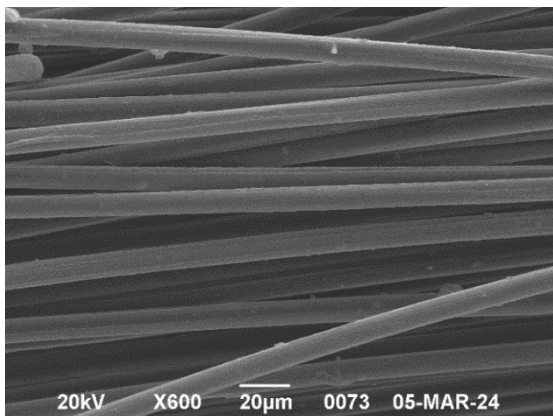
4.5 Исследование морфологии поверхности модифицированных ПОД нитей

Модифицированные волокна и нити были исследованы с помощью метода сканирующей электронной микроскопии на микроскопе марки JSM 35С японской фирмы «JEOL» для оценки качества волокна и изменения морфологии при введении различных нано- и микроструктурных добавок.

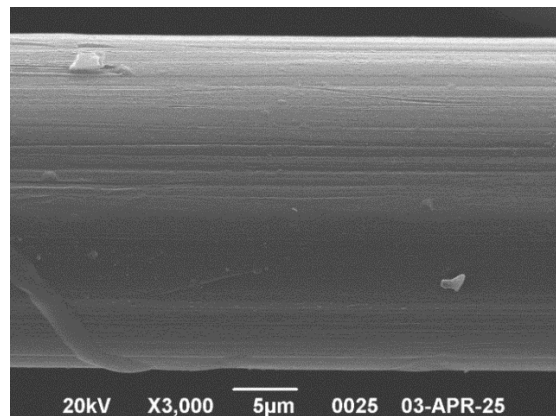
На рисунке 4.12 представлены фотографии, иллюстрирующие морфологию поверхности филаментов исходных ПОД волокон и ПОД волокон с различными нано- и микроструктурными добавками.

Исследуемые филаменты содержат до 10 масс. % модифицирующих добавок АП-Br, АП-Cl, АП-dBr и АП-У. На фотографиях наблюдаем, что частицы добавок агломерируются, размеры агломератов находятся в диапазоне 100-450 нм. Агломераты имеют округлую форму и распределены равномерно как по поверхности, так и во всем объеме волокна.

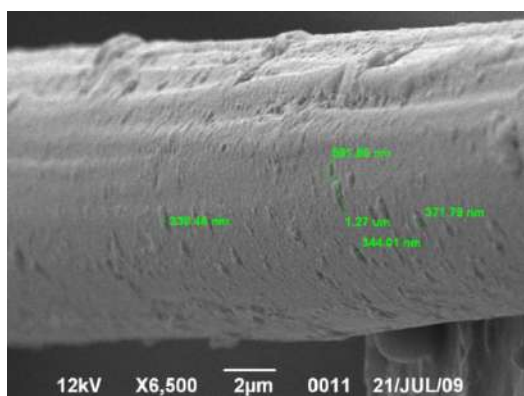
Введение модифицирующих нано- и микроструктурных добавок не изменяет структуру и морфологию поверхности волокна, волокна не имеют поверхностных дефектов, таких как разрывы, поры, сколы, трещины. Модифицированные волокна имеют толщину около 12-15 мкм, в то время как у исходного волокна толщина около 10-13 мкм.



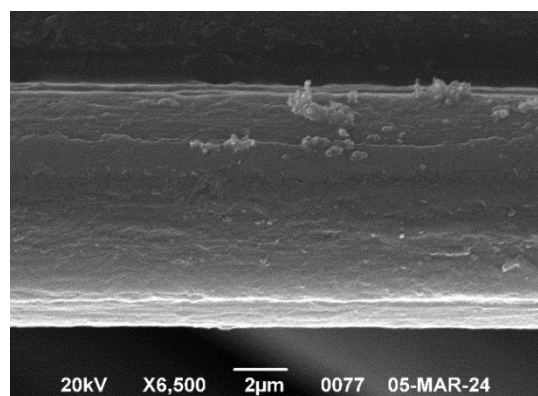
а



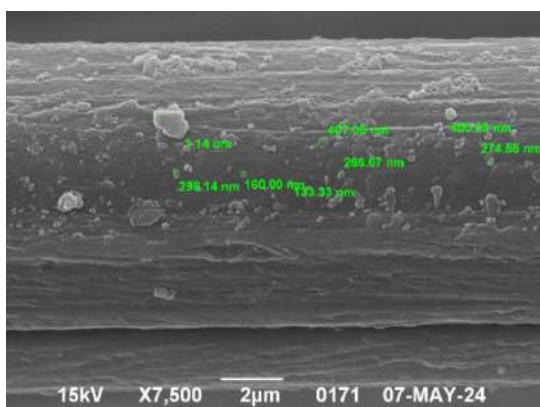
б



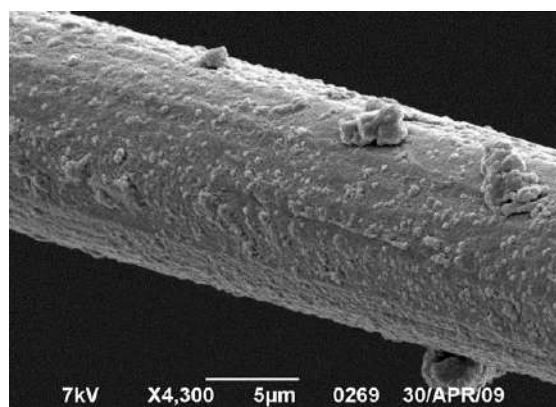
в



г



д



е

а, б - исходное волокно, в - модифицированное добавкой АП-dBr (10%), г - модифицированное добавкой АП-У (10%), д - модифицированное добавкой АП-Cl (10%), е - модифицированное добавкой АП-Br (10%)

Рисунок 4.12 – Морфология поверхности исходных и модифицированных ПОД волокон

Таким образом, проведенные исследования на действующем оборудовании показали:

При формировании ПОД нитей модифицирующие нано-микроструктурные добавки необходимо вводить в ПОД раствор в сухом виде (порошок) после загрузки половины (по массе) прядильного раствора при постоянном перемешивании и последующем введении оставшегося количества прядильного раствора. Продолжительность гомогенизации составляет 15-16 часов.

Введение АП-Cl и АП-Br приводит к снижению вязкости раствора, которое зависит от содержания добавки. Например: на 8,3 % при содержании АП-Cl 2,5 масс.% и на 20,6 % при содержании АП-Cl 10 масс.%, на 9,5% при содержании АП-Br 2,5 масс.% и на 23,0 % при содержании АП-Br 10 масс.%.

Введение АП-У приводит к значительному снижению вязкости модифицированных растворов, по сравнению с исходным раствором ПОД: на 28,0% при содержании АП-У 2,5 масс.%. Увеличение содержания АП-У до 10 масс.% способствует некоторому увеличению вязкости, но она остается все же ниже вязкости исходного ПОД раствора.

Концентрация полезного вещества в прядильном растворе практически не зависит от массового содержания нано-, микроструктурной добавки.

Прочностные характеристики экспериментальных образцов при использовании галогенизированных добавок увеличиваются до 40,1 сН/текс для АП-Cl (2,5 масс.%) и 40,8 сН/текс для АП-Br (2,5 масс.%), что выше, чем у немодифицированных ПОД нитей (36,5 сН/текс). Однако увеличение содержания добавки в ПОД до 10 масс.% приводит к снижению удельной разрывной нагрузки. Введение АП-У обеспечивает прочностные характеристики в пределах 35,4-36,7 сН/текс, практически на уровне немодифицированных нитей.

Разрывное удлинение модифицированных нитей лежит в пределах, допустимых технологическим регламентом предприятия производителя волокна (ОАО «СветлогорскХимволокно»).

Термостойкость модифицированных нитей ПОД по ГОСТ 29104.14-91 значительно выше, чем у не модифицированных нитей, зависит от содержания

НМСД и имеет максимальные значения 78,0% и 67,0% для нитей с добавками АП-Br и АП-Cl соответственно при содержании добавки 7,5 масс.%, а для АП-У термостойкость нитей 84,1 % при содержании АП-У 7,5 масс.%. Термостойкость модифицированных нитей, содержащих НМСД, снижается с увеличением содержания добавки до 10 масс.%, но остается выше, чем у исходной нити. Увеличение термостойкости модифицированных ПОД нитей обусловлено структурирующим действием добавок и уплотнением надмолекулярной структуры.

Об увеличении термостойкости свидетельствует также уменьшение потери массы модифицированных нитей по сравнению с исходной ПОД нитью при термообработке. Так исходная ПОД нить теряет 50% массы (в воздушной среде) при температуре 550 °С, для модифицированных ПОД нитей потеря 50% массы зафиксирована при 590 °С для ПОД нити с АП-У, при 615 °С для ПОД нити с АП-Cl, при 602 °С для ПОД нити с АП-Br. Таким образом нано- и микроструктурные модифицирующие добавки оказывает термостабилизирующее действие на ПОД, увеличивая температуру начала его термодеструкции и формоустойчивость.

Модифицирующие добавки обеспечивают увеличение КИ в пределах 26,2-34,1 об.%, что значительно превышает этот показатель для нитей без добавок (22,1 об.%), при этом наибольший показатель КИ наблюдается для нитей, содержащих 7,5 масс.% НМСД. Для нити, содержащей добавку АП-Br, КИ равен 34,1 об.%. Введение НМСД в количестве 2,5 масс.% тоже приводит к существенному повышению КИ – до 29,1 об.%. Увеличение КИ и термостойкости позволяет считать выбранные наноразмерные добавки антипиренами и отнести полученные модифицированные материалы к трудногорючим.

Поверхность модифицированных ПОД волокон равномерно покрыта частицами нано-, микроструктурных добавок размером 80-250 нм и не имеют видимых эффектов.

Сформовать ПОД нити с использованием в качестве модифицирующей добавки АП-dBr без обрывности не удалось.

5. Механизмы образования частиц АП в процессе формования ПОД нитей и повышения КИ

5.1 Механизмы образования частиц АП в процессе формования ПОД нитей

Фталоцианины меди известны своей исключительной химической и термической стабильностью. Введение атомов брома или хлора в структуру ФЦ (галогенирование) еще больше повышает ее устойчивость к окислению и химическому воздействию. Поэтому бром- и хлорсодержащие фталоцианины меди не разрушают в серной кислоте. Напротив, серная кислота является для них хорошим растворителем [196].

Атомы азота в оксадиазольных циклах ПОД взаимодействуют с протонами серной кислоты, в результате чего полимер переходит в заряженную (катионную) форму. Поэтому разные участки одной и той же цепи и соседние цепи начинают отталкиваться друг от друга (как одинаковые полюса магнита). Из-за этого полимерные цепи, стремятся занять больший объем, переплетаются и цепляются друг за друга — отсюда высокая вязкость прядильных растворов ПОД, что объясняет формирование нитей из растворов низкой концентрации (5-6 масс.%).

На рисунке 5.1 представлена схема, демонстрирующая образование частиц АП-Br и АП-Cl в объеме филаментов в процессе формования ПОД нитей [195].

Молекула фталоцианина — это плоский «диск» размером порядка 1,5 нм, способный к плотному контакту с другими ароматическими системами [197]. Макромолекулы ПОД содержат множество ароматических и оксадиазольных фрагментов вдоль цепи, которые служат идеальными партнёрами для стэкинг-взаимодействия.

Формование ПОД нитей ведется из раствора ПОД полимера в серной кислоте и, находящиеся в растворе ПОД фталоцианины не диффундируют в раствор H_2SO_4 , как показано экспериментально, обеспечивают сильное взаимодействие (π -стэкинг, водородные связи) с ароматическими фрагментами ПОД. В полярной протонирующей среде H_2SO_4 эти взаимодействия оказываются предпочтительнее

сольватации кислотой [198].

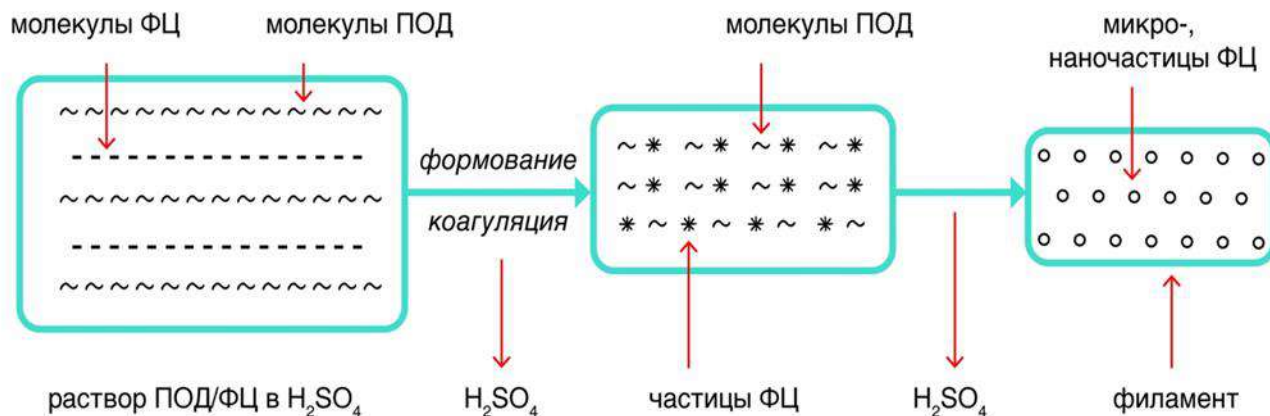


Рисунок 5.1 – Схема, демонстрирующая образование частиц добавок ФЦ в объеме филаментов в процессе формования ПОД нитей

В процессе коагуляции ПОД полимера концентрация H_2SO_4 в растворе снижается, полимер теряет растворимость и осаждается в виде твердой фазы (филамента). Фталоцианин, будучи преимущественно ассоциирован с макромолекулами ПОД, физически «связанный» (закрепленный) с полимерной матрицей ещё в растворе, осаждается вместе с ней.

По мере удаления растворителя локальная концентрация добавки в полимере возрастает, что инициирует процесс агрегации: переход от изолированных молекул к образованию наноразмерных частиц, которые впоследствии могут укрупняться до микрочастиц. Таким образом, формирование частиц происходит непосредственно в объеме филаментов в ходе коагуляции.

НМСД фталоцианинов выполняют роль «смазки» (межпачечного пластификатора): встраиваясь между пачками полимерных цепей, они увеличивают зазор между ними и облегчают взаимное движение за счёт уменьшения межмолекулярного трения, что приводит к снижению вязкости свежеприготовленных растворов ПОД.

Для выдержанных растворов происходит постепенное усиление взаимодействия НМСД с полимерными цепями, которое может привести к образованию более жесткой структуры и росту вязкости при невысоких концентрациях добавки (1,0-7,5 масс.%).

Однако при высоких концентрациях (10 масс.%) ФЦ поведение системы кардинально меняется: вязкость резко падает и в дальнейшем (через 24 часа) не восстанавливается. Механизм этого явления связан с избытком крупных частиц добавки, образовавшихся в результате агломерации наноструктур при высокой концентрации, уменьшающей площадь поверхности и ослабляющей взаимодействие с полимерными цепями. Обилие громоздких молекул ФЦ механически раздвигает полимерные цепи. В результате структурообразование (рост вязкости) становится невозможным, а система фиксируется в состоянии с низкой вязкостью.

Таким образом, при низких и умеренных концентрациях ФЦ, как было описано выше, сначала фиксируется кратковременное падение вязкости (экранирование зарядов), сменяющееся через 20–24 часа ростом выше исходного уровня.

Иной механизм снижения вязкости прядильных растворов ПОД наблюдается при взаимодействии частиц технического углерода (АП-У) с полиоксадиазолом в серной кислоте, рисунок 5.2.

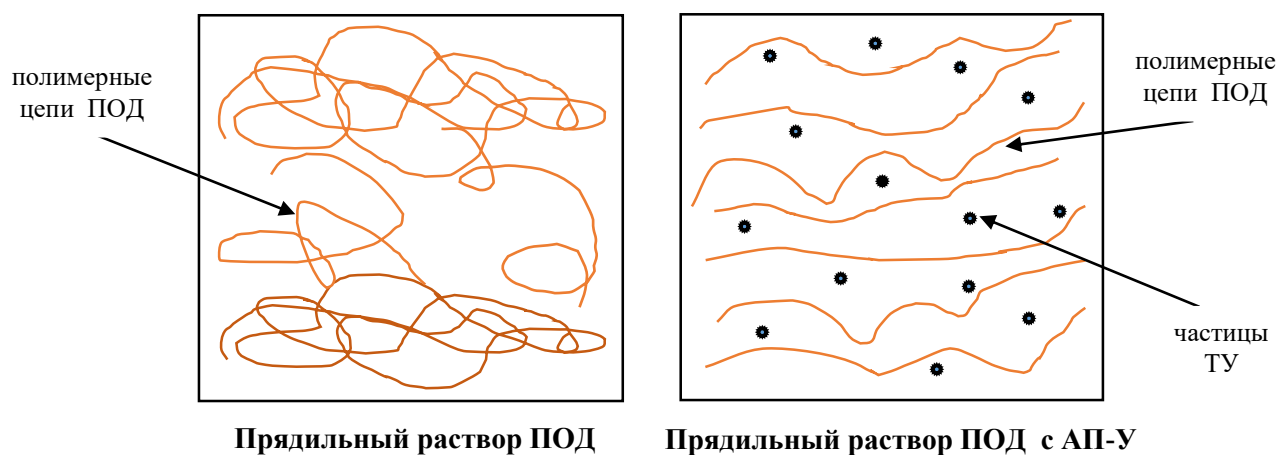


Рисунок 5.2 – Схема, демонстрирующая механизм снижения вязкости прядильных растворов полиоксадиазола при введении АП-У

Введение частиц технического углерода в прядильный раствор полиоксадиазола в серной кислоте, в количестве 1,0-10,0 масс.%, приводит к снижению вязкости, которое в дальнейшем не компенсируется и не сменяется ростом, что может быть обусловлено адсорбцией частиц на полимерных цепях,

препятствующей их скручиванию, переплетению и образованию ассоциатов, повышающих вязкость. Полимерные цепи сжимаются и легче скользят друг относительно друга, при этом частицы ТУ ведут себя как «твердая смазка».

Таким образом впервые предложено и обосновано описание механизма образования нано- и микрочастиц добавок в формуемых филаментах, а именно за счет самосборки частиц: от молекул к частицам нано- и микроразмера. Данная схема раскрывает один из возможных путей формирования «in situ» композитных структур в высокомолекулярных полимерных волокнах. Кроме этого, дано объяснение механизма изменения вязкости ПОД растворов, содержащих галогенсодержащие ФЦ и ТУ.

5.2 Механизм замедления горения наночастицами АП-Br, АП-Cl и АП-У

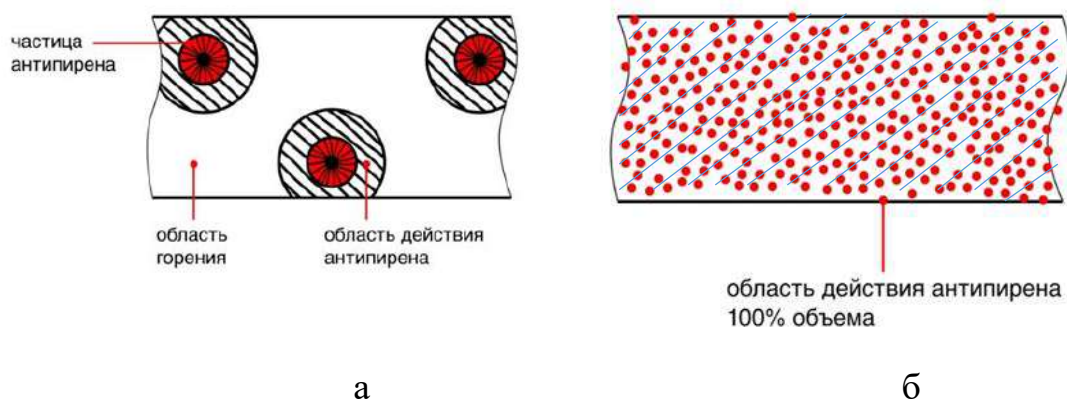
В ходе работы был предложен и подтвержден механизм замедления горения при введении наночастиц АП-Br и АП-Cl. Введение галогенсодержащих фталоцианинов меди в полиоксадиазол обеспечивает огнезащитный эффект благодаря равномерному распределению наночастиц в объеме полимера (рисунок 5.3) [199].

Принцип действия добавок антипиренов состоит в следующем:

- термическая деструкция фталоцианинов, содержащих по 16 атомов Br или Cl, начинается уже при 350-400 °С, то есть до интенсивной деструкции полимерной матрицы. При разложении выделяются галогеноводороды (HCl, HBr) и атомарные галогены, которые перехватывают активные свободные радикалы (ОН• и Н•) в газовой фазе. В результате образуются менее активные соединения, и цепная реакция горения обрывается.

- кроме того, ионы меди (Cu^{2+}) выступают в качестве катализаторов реакций дегидратации и сшивки полимерных цепей, что способствует формированию карбонизованного слоя [200]. Фталоцианиновый макроцикл, обладающий термической стабильностью, также участвует в построении графитоподобных структур в процессе разложения. Образующийся плотный коксовый слой

выполняет барьерную функцию: он изолирует нижележащие слои полимера от теплового потока, затрудняет выход летучих горючих продуктов в зону пламени и ограничивает доступ кислорода к поверхности полимера.



а – НМСД микроразмера, б – НМСД наноразмера

Рисунок 5.3 – Схематическое изображение распределения частиц в объеме и на поверхности филаментов

На рисунке 5.3а схематически изображено распределение частиц макроразмера на поверхности филамента и области, на которые распространяется защитное действие добавки, на рисунке 5.3б показаны частицы наноразмера на поверхности филамента и область, на которые распространяется защитное действие добавки.

Таким образом, помимо вышеизложенного, добавки находясь как бы между слоями макромолекул, и при нагревании выше температур обеспечивают диссипацию тепловой энергии на введенных частицах и замедление теплообмена, а при вспучивании полимерной композиции, образовавшаяся твердая пена также предотвращает проникновение кислорода в структуру и защищает от теплообмена (рисунок 5.3б).

Сочетание газофазного ингибирования, за счет выделения атомов Br и Cl, тепловой диссипации и барьерных свойств мелкопористой твердой пены приводит к повышению кислородного индекса, росту термостойкости и позволяет снизить необходимое количество вводимой добавки по сравнению с микроразмерными аналогами.

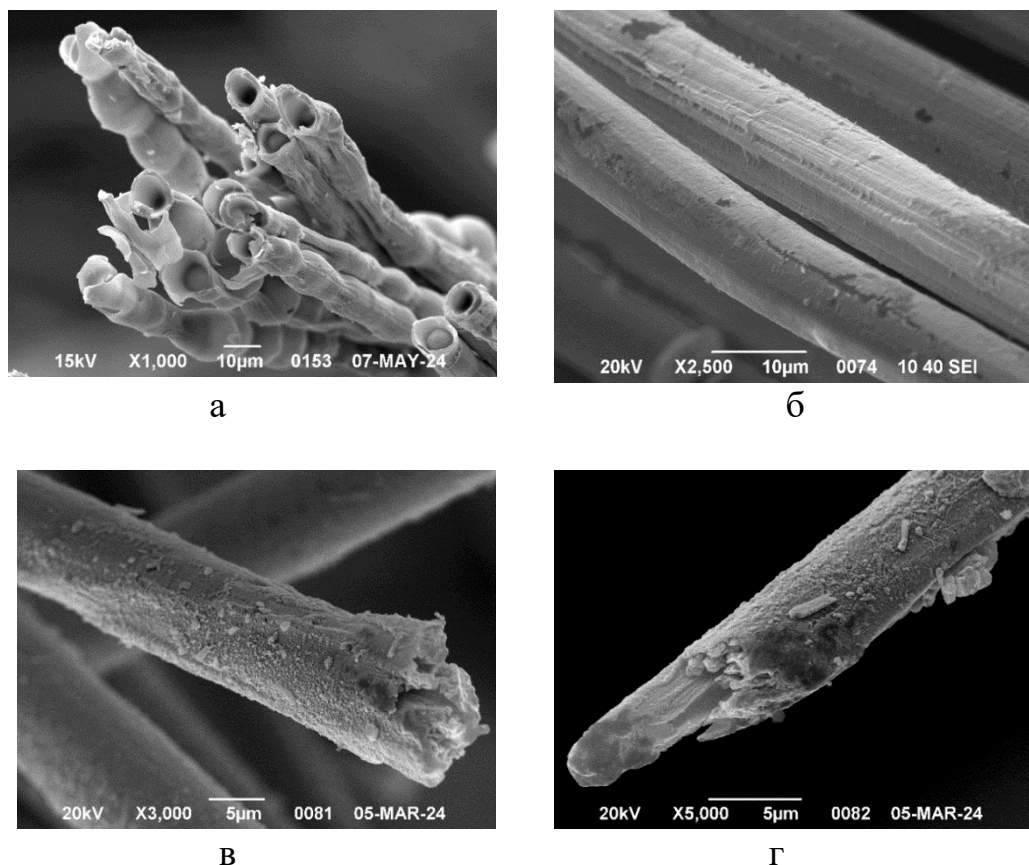
Частицы АП-У в полиоксадиазольном волокне действует преимущественно в конденсированной фазе. Сажа не выделяет газообразных ингибиторов горения; её защитное действие определяется физико-химическими процессами в твёрдой фазе. Наноразмерные частицы АП-У выступают акцепторами свободных радикалов, что замедляет термоокислительную деструкцию полимера и повышает температуру начала разложения. Кроме того, равномерное распределение АП-У в объёме материала создаёт диффузионные барьеры, затрудняющие проникновение кислорода. При пиролизе частицы АП-У интегрируются в формирующийся коксовый остаток, выполняя роль армирующих центров: они предотвращают растрескивание карбонизованного слоя и способствуют образованию мелкопористой, низкотеплопроводной структуры. Такой слой служит эффективным тепловым и массообменным экраном.

Для подтверждения предполагаемых механизмов замедления горения были проведены исследования морфологии поверхности образцов нитей после воздействия открытого пламени, а также анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, которая позволяет определить качественный и количественный состав образца.

На рисунке 5.4 представлены фотографии исходных и модифицированных ПОД волокон после однократного кратковременного воздействия открытого пламени. На рисунке 5.4а представлен пучок исходных ПОД волокон после воздействия открытого пламени. Видно, что произошла термическая деструкция, наблюдается значительная усадка вдоль и поперек оси волокон, из-за чего они приобретают «бобовидную» структуру. Это может происходить из-за ослабления межмолекулярных связей и приобретения макромолекулами изогнутой формы. Кроме этого наблюдается выгорание внутренней (центральной) части волокна с сохранением внешнего частично карбонизованного скелета.

На рисунке 5.4б пучок ПОД волокон, модифицированных АП-У. В отличие от исходных волокон, модифицированные АП-У после воздействия пламени демонстрируют отсутствие усадки. Однако, заметны следы незначительного повреждения структуры волокон, что может быть связано с уносом частиц АП-У.

По-видимому, имеет место термоокислительная деструкция - процесс разрушения макромолекул полимеров при одновременном воздействии повышенных температур и кислорода (технический углерод может содержать в своей структуре от 0,1 до 7 % кислорода).



а – ПОД исходный, б – ПОД+АП-У, в – ПОД+АП-Br, г – ПОД+АП-Cl
Рисунок 5.4 – Морфология поверхности ПОД волокон, содержащих АП добавки, после воздействия открытого пламени

На рисунке 5.4в и 5.4г представлены ПОД волокна, модифицированные добавками АП-Br и АП-Cl после кратковременного воздействия открытого пламени. Видно, что волокна имеют ровную поверхность, усадки не наблюдается. Центральная часть волокна осталась неповрежденной, что подтверждает механизм огнезащиты за счет распределения наночастиц АП в структуре волокна. На поверхности волокон заметен равномерный слой АП частиц или коксовый защитный слой.

Для определения качественного и количественного состава образцов до и после воздействия открытого пламени, исходные и модифицированные ПОД

волокна были исследованы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

В таблице 5.1 представлены данные о содержании основных элементов в образцах исходного ПОД волокна и ПОД волокон, модифицированных добавками АП-Br, АП-Cl и АП-У до и после воздействия открытого пламени. Расширенный элементный анализ ПОД волокон, модифицированных добавками АП-Br, АП-Cl и АП-У до и после воздействия открытого пламени, представлен в Приложении А.

Данные в таблице 5.1 для исходного ПОД волокна свидетельствует о процессе деструкции полимера после воздействия пламени. Наблюдается выгорание структуры волокна, о чем свидетельствует существенное уменьшение содержания атомов С: с 64,5 масс.% до 36,8 масс.%. Приведенное выше изображение поверхности исходных ПОД волокон (рисунок 5.4, а) после воздействия пламени подтверждает результаты ЭДРС.

Таблица 5.1 – Содержание основных элементов в исходных и модифицированных ПОД нитях до и после воздействия пламени по методу ЭДРС

Образец	Содержание основных элементов в нитях, масс.%					НМСД в растворе ПОД, масс.%
	С	О	Cu	Br	Cl	
ПОД исх. до возд. пламени	64,5	9,8	-	-	-	-
ПОД исх. после возд. пламени	36,8	6,2	-	-	-	-
ПОД + АП-Br до возд. пламени	52,7	8,7	9,4	10,5	-	10,0
ПОД + АП-Br после возд. пламени	68,6	10,4	2,6	-	-	-
ПОД + АП-Cl до возд. пламени	53,8	8,2	7,6	-	4,8	5,0 - 7,5
ПОД + АП-Cl после возд. пламени	62,4	10,1	3,7	-	-	-
ПОД + АП-У до возд. пламени	69,1	8,1	-	-	-	5,0 - 7,5
ПОД + АП-У после возд. пламени	73,9	11,3	-	-	-	-

Образец ПОД+АП-Br до воздействия пламени содержит 10,5 масс.% Br. После воздействия пламени зафиксировано отсутствие Br. Аналогичную ситуацию наблюдаем и для образца ПОД+АП-Cl. До воздействия пламени образец содержит 4,8 масс.% Cl, а после воздействия пламени полное его отсутствие.

По-видимому, следуя предложенной ранее теории о механизме замедления горения, молекулы добавки АП-Br и АП-Cl, содержащие 16 атомов Br и Cl, разлагаются при Т 350 °С, то есть до деструкции полимера. Соединения Br и Cl ,

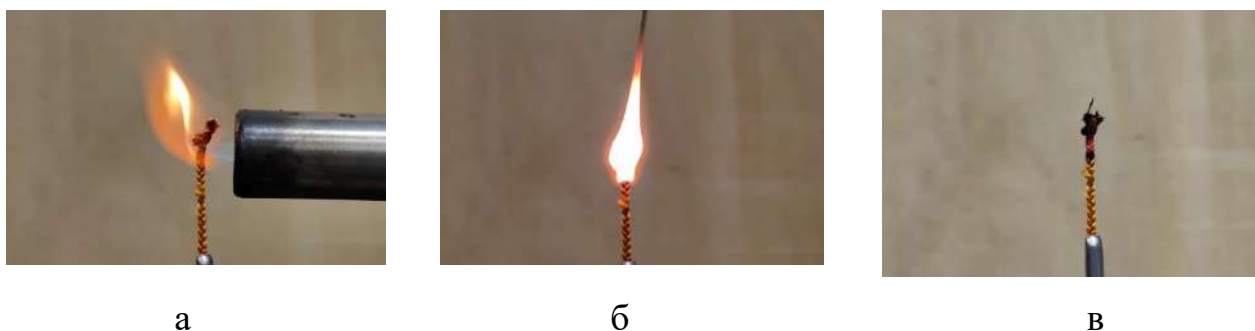
которые не поддерживают горение, выделяются, поглощая кислород вокруг себя и таким образом защищают полимер [201].

Другая ситуация и другой механизм замедления горения наблюдается для ПОД волокон, содержащих добавку АП-У, о чем было сказано выше. До воздействия пламени ПОД волокна, модифицированные добавкой АП-У содержат 69,1 масс. % атомов С, после воздействия пламени массовое процентное содержание атомов С в структуре волокна нарастает до 73,9 масс.%. По-видимому, происходит процесс частичной карбонизации с перерождением полиоксидазольной структуры в углеродную [202].

5.3 Устойчивость исходных и модифицированных ПОД нитей к распространению пламени

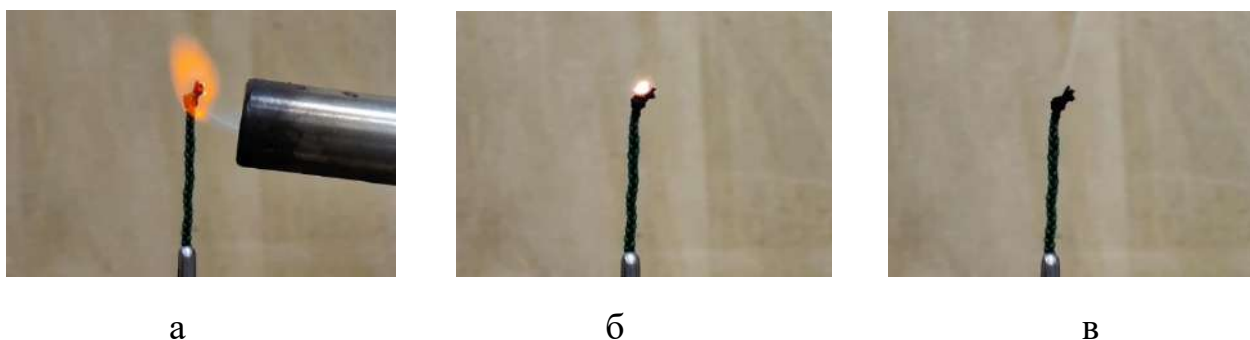
Нормы пожарной безопасности при изготовлении, например, одежды для пожарных, спасателей, сталеваров требуют не только повышенного КИ, но и устойчивости к однократному воздействию открытого пламени, отсутствию тления и дымовыделения.

Все модифицированные ПОД нити были исследованы на устойчивость к действию открытого пламени и остаточное тление [201]. На рисунках 5.5 и 5.6 продемонстрирован характер горения исходной и модифицированной добавкой АП-Br ПОД нити.



а – момент поднесения пламени, б – через 3 секунды, в – через 5 секунд

Рисунок 5.5 – Характер горения исходных ПОД нитей



а – момент поднесения пламени, б – через 3 секунды, в – через 5 секунд
Рисунок 5.6 – Характер горения ПОД нитей, модифицированных АП-Вг.

В зависимости от длительности остаточного горения и тления после вынесения пробы из пламени, величины и характеристики обугленного участка пробы огнезащитные свойства ткани оценивались в соответствии с критериями, приведенными в ГОСТ Р 53264-2019 «Одежда пожарного специальная защитная» [203] и в ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования» [204].

В таблице 5.2 приведены критерии оценки огнестойкости исходных и модифицированных ПОД нитей.

Таблица 5.2. – Результат оценки огнестойкости исходных и модифицированных ПОД нитей

Образец	Остаточные факторы процесса горения после вынесения пробы из открытого пламени		Характеристики обугленного участка пробы	Оценка огнестойкости ткани
	Длительность остаточного горения, с	Длительность остаточного тления, с	Длина обугленного участка, см	
ПОД исх.	3	5	1/2 длины	не огнестойкая
ПОД + АП-Вг	0	0	1/4 длины	огнестойкая
ПОД + АП-СІ	0	0	1/4 длины	огнестойкая
ПОД + АП-У	1	2	1/3 длины	огнестойкая

Показано, что ПОД нити, модифицированные АП-Вг и АП-СІ, продемонстрировали нулевое остаточное тление, а ПОД нити, модифицированные добавкой АП-У продемонстрировали остаточное тление в течение 2 секунд, что соответствует самым высоким показателям, указанным в ГОСТ 11209-2014 «Ткани

для специальной одежды. Общие технические требования» [204] и позволяет отнести данные нити к классу огнестойких.

В таблице 5.3. указаны значения теплофизических показателей материалов, рекомендованных для изготовления специальной защитной одежды изолированного типа (СЗО ИТ), средств защиты рук пожарного (СЗР) и боевой одежды пожарного (БОП), а также значения, которые продемонстрировали исходные ПОД нити и ПОД нити, модифицированные НМСД.

Таблица 5.3 – Теплофизические показатели исходных и модифицированных ПОД нитей

Показатель	Наименование образца						
	БОП*	СЗР *	СЗО ИТ*	ПОД исх.	ПОД + АП-Br	ПОД + АП-Cl	ПОД + АП-У
КИ, об%., не менее	28,0	28,0	26,0	22,1	34,1	28,0	30,1
Устойчивость к открытому пламени, с, не менее	15	15	5	4	17	16	9
Устойчивость к воздействию T=300 °C, с, не менее	300	300	300	320	580	560	490

*- ГОСТ Р 53264-2019

Показано, что модифицированные ПОД нити устойчивы к действию открытого пламени в течение 5 секунд и более, устойчивы к воздействию температуры 300 °C более 300 секунд. ПОД нити, модифицированные добавками АП-Br и АП-Cl, устойчивы к воздействию открытого пламени более 15 секунд. Данные показатели соответствуют нормам, указанным в ГОСТ Р 53264-2019 «Одежда пожарного специальная защитная». Текстильные материалы, выполненные из таких нитей, могут быть рекомендованы для изготовления СЗР ИТ, СЗР и БОП 1 и 2 класса [203].

Таким образом, предложен механизм образования наночастиц АП-Br и АП-Cl в объеме волокна в процессе формования ПОД нитей. Находящиеся в растворе ПОД нано- и микроструктурные добавки АП-Br и АП-Cl преимущественно ассоциированы с молекулами ПОД за счет стэкинг взаимодействия и не

диффундируют в раствор серной кислоты. После вымывания серной кислоты в осадительной ванне АП-Br и АП-Cl остаются в полимере. Их концентрация в полимере нарастает и происходит агрегация частиц от молекул к нано- и микро частицам.

Молекулы фталоцианинов, встраиваясь между макромолекулами ПОД, выполняют роль «смазки», приводящей к снижению вязкости прядильного раствора ПОД за счет снижения межмолекулярного трения. Снижение вязкости, при сохранении концентрации полезного вещества, позволяет формировать нити ПОД из более концентрированных прядильных растворов ПОД.

Введение частиц АП-У в прядильный раствор ПОД в количестве 1,0-10,0 масс.%, приводит к снижению вязкости без последующего роста, за счет адсорбции частиц АП-У на полимерных цепях, препятствующей их скручиванию, переплетению и образованию ассоциатов, повышающих вязкость, выполняя роль «твердой смазки».

Сформулирован принцип огнезащитного действия АП: сочетание газофазного ингибирования за счет выделяющихся атомов Br и Cl, тепловой диссипации на введенных частицах и барьерных свойств мелкопористой пены, а для частиц АП-У за счет образования низкотеплопроводной углеродной структуры.

Предложенный механизм огнезащитного действия подтвержден экспериментально при кратковременном воздействии открытого пламени на ПОД нити и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Образцы ПОД нитей, модифицированные добавками АП-Br и АП-Cl, показали нулевое остаточное тление в соответствии с ГОСТ 11209-2014, что позволяет рекомендовать ткани из модифицированных ПОД нитей для изготовления специальной защитной одежды пожарного 1 и 2 класса.

Заключение

На основании проделанной работы и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. На основе анализа полученных данных по изучению свойств различных НМСД в качестве модифицирующих добавок для ПОД волокон повышенной огнестойкости предложены декабромдифенилоксид, бром- и хлорсодержащие ФЦ меди и ТУ, как отвечающие всем требованиям, предъявляемым к добавкам для прядильного раствора ПОД;

2. Исследованы реологические характеристики растворов ПОД полимера, наполненных НМСД бром- и хлорсодержащего ФЦ меди и ТУ. Отработан способ и получены ПОД плёнок – модельных объектов по отношению к волокнам, изучены их свойства и выявлено:

- НМСД способствуют стабилизации растворов ПОД в среде без доступа воздуха, т.е. в условиях формования волокон;

- установлен немонотонный характер зависимости вязкости прядильных растворов ПОД от содержания в них бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди с минимумом при концентрации ФЦ 7,5 масс.%, а для прядильных растворов ПОД, содержащих технический углерод, монотонное снижение вязкости без последующего роста;

- диспергирование НМСД в прядильных растворах ПОД в течение 15-16 ч способствует увеличению в них доли наноразмерных частиц добавок.

3. Бром- и хлорсодержащие ФЦ и ТУ способствуют увеличению термостабильности ПОД плёнок, так как их введение в структуру ПОД плёнок обеспечивает увеличение температуры начала резкой потери массы (Т2) и температуры потери образцом 50% массы (Т50). Сравнение экзоэффектов исходной и модифицированных пленок ПОД подтверждает факт повышения термостойкости ПОД плёнок после введения в структуру полимера НМСД галогенсодержащих ФЦ и ТУ.

4. Предложена и реализована композитная технология получения ПОД нитей, модифицированных НМСД бром- и хлорсодержащего ФЦ меди и ТУ,

обеспечившая повышение КИ при сохранении термофизических свойств: НМСД необходимо вводить в ПОД раствор в порошкообразном виде после загрузки половины (по массе) прядильного раствора при постоянном перемешивании и последующем введении оставшегося количества прядильного раствора. После окончания загрузки НМСД начинается стадия диспергирования (6 ч при 60 °С), а затем стандартные для формирования ПОД волокон стадии.

5. В результате оценки свойств модифицированных ПОД нитей было выявлено:

- НМСД АП-Br, АП-Cl, АП-У обеспечивают увеличение КИ в пределах 26,2-34,1 об.%, что значительно выше чем для нитей без добавок (22,1 об.%), при этом максимальное значение КИ наблюдается при содержании НМСД 7,5 масс.%;

- термостойкость модифицированных нитей ПОД значительно выше, чем у исходных, и составляет 78,0% и 67,0% для нитей с добавками АП-Br и АП-Cl соответственно при содержании добавки 7,5 масс.%. Для ПОД нитей с АП-У термостойкость составляет 84,1 % при содержании АП-У 7,5 масс.%. Термостойкость нитей, содержащих галогенсодержащие добавки снижается с увеличением содержания добавки до 10 масс.%, но остается выше, чем у исходных ПОД нитей (53,0%);

- прочностные характеристики ПОД нитей при использовании галогенсодержащих добавок увеличиваются до 40,1 сН/текс для АП-Cl (2,5 масс.%) и 40,8 сН/текс для АП-Br (2,5 масс.%), что выше, чем у исходных ПОД нитей (36,5 сН/текс), однако увеличение содержания добавки в ПОД до 10,0 масс.% приводит к снижению удельной разрывной нагрузки. Введение АП-У обеспечивает прочностные характеристики в пределах 35,4-36,7 сН/текс, на уровне исходных ПОД нитей; разрывное удлинение модифицированных ПОД нитей находится на уровне исходных (в пределах, указанных в техническом регламенте);

Достижение высокого кислородного индекса при сохранении термофизических свойств ПОД нитей, обеспеченных использованием бром-, хлорсодержащих фталоцианинов и технического углерода позволяет считать выбранные НМСД антипиренами.

– снижение вязкости прядильных растворов в зависимости от содержания НМСД при сохранении концентрации полимера (полезного вещества), что позволяет формировать ПОД волокна из более концентрированных растворов;

– НМСД АП-dBr не прошла промышленные испытания в качестве модифицирующей добавки для ПОД нитей.

6. Установлен механизм образования наночастиц добавок АП-Br, АП-Cl в объёме волокна и взаимодействия наночастиц добавок с макромолекулами ПОД полимера в процессе формирования волокна, показывающем, что наночастицы добавок бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди, встраиваясь между цепями макромолекул ПОД, выполняют роль подобно «смазки» (межпачечная пластификация), приводящей к снижению вязкости раствора ПОД. Наночастицы АП-У, встраиваясь между цепями ПОД молекул, выполняют роль «твёрдой смазки», что приводит к снижению вязкости прядильного раствора.

7. Предложен механизм огнезащитного действия АП-Br, АП-Cl для ПОД волокон, сочетающий газофазное ингибирование за счёт выделяющихся атомов Br и Cl, тепловую диссипацию на введенных частицах и барьерные свойства мелкопористой пены, а для ПОД с АП-У за счёт образования низкотеплопроводной углеродной структуры. Предложенный механизм огнезащитного действия подтвержден экспериментально.

Список сокращений и условных обозначений

АП – антипирирующая добавка

АП-dBr – декабромдифенилоксид

АП-Br – бромсодержащий фталоцианин меди

АП-Cl – хлорсодержащий фталоцианин меди

АП-У – технический углерод П803

АПФ – аммоний полифосфат

АСАМФ – аммонийная соль аминотрисметилеифосфоновой кислоты

АСАФК – аммонийная соль алкилфосфоновой кислоты

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциально-термический анализ

ЗГ – замедлители горения

КИ – кислородный индекс

ММ – молекулярная масса

НМСД – нано- и микроструктурные добавки

ПАН – полиакрилонитрил

ПОД – полиоксадиазол

ПП – полипропилен

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТУ – технический углерод

ФЦ – фталоцианины

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Список литературы

1. Айзенштейн Э. М. Перспективы мирового рынка волокнистых материалов. Вестник химической промышленности. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <http://vestkhimprom.ru/posts/perspektivy-mirovogo-rynka-voloknistykh-materialov> (дата обращения: 23.09.2025).
2. Market value of synthetic fibers worldwide in 2022, with a forecast to 2030. Statista. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.statista.com/statistics/1308221/global-synthetic-fibers-market-value> (дата обращения: 17.08.2025).
3. Обзор рынка арамидного волокна, материалов и изделий на его основе в России, ЕАЭС и мире : 2-е изд. / ООО «НТ «Инфомайн». – Москва : Инфомайн, 2023. – (Серия «Обзоры рынков»).
4. Указ Президента РФ от 28.02.2024 № 145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации». Официальный сайт Президента России. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <http://www.kremlin.ru/acts/bank/50358> (дата обращения: 10.06.2025).
5. Указ Президента РФ от 18.06.2024 № 529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий». Официальный сайт Президента России. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <http://www.kremlin.ru/acts/bank/50755> (дата обращения: 10.06.2025).
6. Лбова, А. К. Перспективы разработки фталоцианинсодержащих полимерных материалов / А. К. Лбова, М. П. Васильев // Химические волокна. – 2008. – № 3. – С. 38–44. – DOI 10.1007/s10692-008-9036-3.
7. Gomes D., Loos M. R., Wichmann M. H. G., de la Vega A., Schulte K. Sulfonated polyoxadiazole composites containing carbon nanotubes prepared via in situ polymerization // Composites Science and Technology. – 2009. – Vol. 69, № 2. – P. 220–227. – DOI 10.1016/j.compscitech.2008.10.008.

8. Loos M. R., Abetz V., Schulte K. Dissolution of MWCNTs by using polyoxadiazoles, and highly effective reinforcement of their composite films // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2010. – Vol. 48, № 22. – P. 5172–5179.
9. Дянкова Т. Ю. Теоретическое обоснование и разработка технологий колористической отделки волокнистых материалов на основе высокопрочных, термо-огнестойких полигетероариленов: диссертация ... доктора технических наук : 05.19.02 / Дянкова Тамара Юрьевна ; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2011. – 500 с.
10. Сальникова П. Ю. Разработка и исследование свойств электропроводящих углероднаполненных волокон и композитов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.06 / Сальникова Полина Юрьевна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2014. – 160 с.
11. Москалюк О. А. Разработка и исследование свойств композитных полипропиленовых волокон с углеродными нанонаполнителями: диссертация ... кандидата технических наук: 05.19.01, 05.17.06 / Москалюк Ольга Андреевна ; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2012. – 208 с.
12. Цобкалло Е. С. Характеристики механических свойств деформированных волокнистых материалов, методы их оценки и прогнозирования: диссертация ... доктора технических наук: 05.19.01 / Цобкалло Екатерина Сергеевна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2002. – 469 с.
13. Термические свойства полиакрилонитрильных волокон, модифицированных наночастицами углерода / П. Ю. Сальникова, Д. А. Житенева, В. А. Лысенко [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2010. – № 4. – С. 8-12.
14. Юдин В. Е. Вязкоупругость полимерной матрицы и разрушение теплостойких волокнистых композитов: диссертация ... доктора физико-математических наук:

- 01.04.19 / Юдин Владимир Евгеньевич; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2000. – 331 с.
15. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиции. – Санкт-Петербург: НОТ, 2009. – 400 с.
16. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. — Санкт-Петербург: ЦОП Профессия, 2013. – 480 с. – ISBN 5-93913-104-2.
17. Термостойкие волокна. Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_chemistry/4439/%D0%A2%D0%95%D0%A0%D0%9C%D0%9E%D0%A1%D0%A2%D0%9E%D0%99%D0%9A%D0%98%D0%95 (дата обращения: 08.06.2025).
18. Термостойкие волокна. Химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4384.html> (дата обращения: 01.04.2025).
19. Термические характеристики высокопрочных и термостойких ароматических нитей / К. Е. Перепелкин, Э. А. Пакшвер, И. В. Андреева, О. Б. Маланьина, Р. А. Макарова, З. Г. Оприц // Химические волокна. – 2005. – № 5. – С. 27-31.
20. Сравнительная оценка термических характеристик ароматических нитей (полиоксазольных, полиимидных и полиарамидных) / К. Е. Перепелкин, О. Б. Маланьина, Э. А. Пакшвер, Р. А. Макарова // Химические волокна. – 2004. – № 5. – С. 45-48.
21. Перепелкин К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 31-48.
22. Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами и изделия на их основе / Т. К. Мусина, А. В. Волохина, А. М. Щетинин [и др.] // В мире оборудования. – 2010. – № 2 (91). – С. 4-8.

23. Асбест. Всемирная организация здравоохранения // Официальный сайт ВОЗ. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/asbestos> (дата обращения: 11.09.2025).
24. Базальтовые непрерывные волокна: характеристики и преимущества. CompositeWorld. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://compositeworld.ru/articles/market/id62bc4ce9f1a59700123c3c3c> (дата обращения: 17.08.2025).
25. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ. – 2013. – № 2. – С. 3-5.
26. Сабирзянова Р. Н. Ассортимент и область применения огнестойких текстильных материалов / Р. Н. Сабирзянова, И. В. Красина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 101-105.
27. Кулагина Г. С. Полимерные волокна в составе тканых наполнителей для самосмазывающихся антифрикционных материалов / Г. С. Кулагина, Г. Ф. Железина, Н. М. Левакова, П. Е. Сафонов // Труды ВИАМ. – 2023. – № 11 (129). – С. 26-36.
28. Белова Н. А. Композитные материалы на основе углеродных волокон / Н. А. Белова // Молодой ученый. – 2015. – № 24.1 (104.1). – С. 5-7. – URL: <https://moluch.ru/archive/104/23577/> (дата обращения: 25.04.2026).
29. Композиционные материалы: учебное пособие / А. А. Кузина. – Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – 64 с. – ISBN 978-5-7883-2008-3.
30. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко, Ю. А. Балинова // Авиационные материалы и технологии. – 2005. – № 2. – С. 3-5.
31. Processing and fabrication. J. Preston. Britannica: man-made fibre. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber/Processing-and-fabricationm> (дата обращения: 02.09.2025).

32. Михина Т.К., Балагура С.И., Говнера М.М. и др. Об особенностях физико-химических процессов при получении полиимидных волокон // Химия и химическая технология. – 2027. – Т. 50. – № 3. – С. 13-16.
33. Мусина Т. К. Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами и изделия на их основе / Т. К. Мусина, А. В. Волохина, А. М. Щетинин // В мире оборудования. – 2010. – № 2 (91). – С. 4-8.
34. Каблов Е. Н. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего / Е. Н. Каблов, Г. С. Кулагина, Г. Ф. Железина, С. Л. Лонский, Е. В. Куршев // Авиационные материалы и технологии. – 2020. – № 4 (61). – С. 19-26. – DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
35. Образцова Е. П. Термостойкие волокна и нетканые материалы на их основе для применения в фильтрующих элементах газотурбинных двигателей (обзор) / Е. П. Образцова, Ю. М. Титкова, И. Н. Донских // Труды ВИАМ. – 2022. – № 3 (109). – С. 3-14.
36. Сергеева Е. А. Анализ ассортимента арамидных волокон и их свойств / Е. А. Сергеева, К. Д. Костина // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 14. – С. 124-125.
37. Дориомедов М. С. Рынок арамидного волокна: виды, свойства, применение // Труды ВИАМ. – 2020. – № 11 (93). – с. 48-59. – DOI 10.18577/2307-6046-2020-0-11-48-59.
38. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. – Москва : Химия, 1974. – 376 с.
39. Докучаев В. Н. Использование полиоксадиазольных и углеродных волокон и нитей ОАО «Светлогорскхимволокно» в производстве технических текстильных материалов // Название сборника материалов конференции. – Гродно: ГИАП, 2015. – С. 13-16.
40. Материал нетканый АНАТ-ФМ-Т и материал нетканый арселоновый АНАТ-ФМ. ООО НПФ «Термостойкие изделия»: официальный сайт. [Электронный

- ресурс]. Режим доступа: URL – <https://termiz.all.biz/my-goods/materialy-netkanye> (дата обращения: 02.12.2021).
41. «Основа – наш Арселон». «Химики»: газета ОАО «СветлогорскХимволокно». [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://ok.ru/khimikigaz/topic/64986564387023> (дата обращения: 15.09.2025).
42. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 624 с. – ISBN 5-93913-104-2.
43. Полиазолы. Proplast: информационный портал о полимерах. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://proplast.ru/articles/poliazolyi/> (дата обращения: 09.05.2025).
44. ТУ РБ 00204056.056-97. Нить техническая оксалоновая: технические условия. – Введ. 1998–01–01. – Светлогорск: ОАО «СветлогорскХимволокно», 1997. – 12 с.
45. Сазанов Ю. Н. Перспективы термических трансформаций полиоксадиазолов / Ю. Н. Сазанов, В. А. Лысенко, М. В. Крисковец // Восточно-Европейский научный журнал. – 2019. – № 10 (50), ч. 2. – С. 27-34.
46. Фомин Б. М. Перспективы выпуска огнезащитных тканей в России / Б. М. Фомин, С. Д. Николаев, Н. В. Егоров // Текстильная промышленность. – 2011. – № 4. – С. 64-66.
47. Дресвянина Е. Н. Термоогнестойкие волокна / Е. Н. Дресвянина, Р. А. Макарова, Ю. Д. Трусов // Технический текстиль. – 2007. – № 16. – С. 16-18.
48. Будницкий Г. А. Применение термо-, огнестойких волокон для изготовления текстильных изделий / Г. А. Будницкий, А. В. Волохина // Текстильная химия. – 2003. – № 3. – С. 23-24.
49. Разработка и исследование технологического процесса получения многокомпонентных огнетермостойких нитей / О. В. Шумилин, Д. Д. Соколова, В. Г. Буткевич, Г. И. Москалёва // Материалы и технологии. – 2022. – № 2 (10). – С. 38-42.
50. Исследование влияния кислородного индекса мишени на критические характеристики эпитаксиальных слоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, сформированных методом импульсного лазерного осаждения / И. А. Черных, А. М. Строев, М. Я. Гараева,

- Т. С. Крылова, В. В. Гурьев, С. В. Шавкин, М. Л. Занавескин, А. К. Шиков // Письма в журнал технической физики. – 2014. – Т. 40, вып. 1. – С. 28-31.
51. Min C., Su Y., Liang H., Zhang X. Molecular design of carborane-containing polyimide copolymers: enhanced high-temperature resistance and tribological performance // Polymer. – 2025. – Vol. 339. P. – 129185. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.129185.
52. Wang Q., Wang Z., Zhang M., Wang Y., Yang M., Zhou W., Liu C., Jian X., Chen Y. Beaver dam-inspired semi-interpenetrating polymer network with local crosslinks: A synergistic approach for high-strength, flame-retardant, and thermally stable thermoplastic composites // European Polymer Journal. – 2025. – Vol. 239. – P. 114308. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114308.
53. Афанасьев Н. В. Термостойкость полимерных материалов: учебное пособие / Н. В. Афанасьев; Самарский государственный аэрокосмический университет им. С. П. Королёва. – Самара: СГАУ, 1995. – 24 с.
54. Михайлин Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2011. – 416 с.
55. Зык Н. В. Ароматичность и ароматические углеводороды / Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина. – Москва, 1998. – 49 с.
56. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия» / Ю. Д. Семчиков. – 2-е изд., стер. – Москва: Академия, 2005. – 367 с. – (Высшее профессиональное образование. Естественные науки).
57. Мийченко И. П. Армирующие волокна для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / Федер. агентство по образованию, ГОУ ВПО "МАТИ" - Рос. гос. технол. ун-т им. К. Э. Циолковского, Каф. технологии перераб. неметалл. материалов. – Москва : [б. и.], 2008. – 119 с.
58. Лобанова М. С. Разработка огнетеплозащитных покрытий для стеклопластика на основе перхлорвиниловой смолы, модифицированной фосфорборсодержащими соединениями : диссертация ... кандидата технических

- наук : 02.00.06 / Лобанова Марина Сергеевна ; [Место защиты: С.-Петерб. гос. ун-т технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2013. – 131 с.
59. Жирикова З.М. Огнестойкость полимерных материалов и способы ее повышения / З.М. Жирикова, В.З. Алоев, М.А. Тарчокова // Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова. – 2019. – № 3 (25). – С. 45-49.
60. Барботько С.Л., Кириллов В.Н., Шуркова Е.Н. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 3. – С. 56-63.
61. Битт В.В., Калугина Е.В., Кацевман М.Л., Саморядов А.В. Подходы к стабилизации термостойких полимеров на примере полифениленсульфида и полимерных композиционных материалов на его основе // Пластические массы. – 2023. – № 1/2. – С. 7-10. – DOI: 10.35164/0554-2901-2023-1-2-7-10.
62. Перепелкин К.Е. Термостойкие волокна. Химическая энциклопедия на сайте xumuk.ru. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/4384.html#1> (дата обращения: 07.09.2025).
63. Sakthi Balan G., Aravind Raj S., Shahar F.S., Hameed Sultan M.T. Tailoring polymer composites for critical thermal applications: a review on fibers, additives, coatings, aerogels, test methodologies // Polymer-Plastics Technology and Materials. – 2023. – DOI: 10.1080/25740881.2023.2252919.
64. Матренин, С. В. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе: учебное пособие / С. В. Матренин, Б. Б. Овечкин; Федеральное агентство по образованию, ГОУ ВПО «Томский политехнический университет». – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 197 с.
65. Дресвянина Е.Н. Влияние эксплуатационных воздействий на свойства высокотермостойких полиоксадиазольных нитей Арселон, Арселон-С: диссертация ... кандидата технических наук: 05.19.01 / Дресвянина Елена Николаевна; [Место защиты: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2008. – 241 с.

66. Еналеев Р. Ш. Методы испытания воспламеняемости материалов / Р. Ш. Еналеев, И. В. Красина, В. С. Гасилов, Ю. С. Чистов, Л. И. Хайруллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 13. – С. 73-76.
67. Докучаев, В. Н. Использование полиоксадиазольных и углеродных волокон и нитей ОАО «Светлогорскхимволокно» в производстве технических текстильных материалов / В. Н. Докучаев // Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки : сборник докладов научно-практического семинара, Минск, 14 июля 2015 г. – Гродно : ОАО «ГИАП», 2015. – С. 13-16.
68. Сазанов Ю. Н. Термохимические превращения структуры полиоксадиазолов / Ю. Н. Сазанов, И. П. Добровольская, В. А. Лысенко, П. Ю. Сальникова, Д. С. Косяков, С. А. Покрышкин, Г. Н. Федорова, Е. М. Куликова // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 8. – С. 1184-1190.
69. Микрюкова О. Н. Разработка и исследование свойств огнезащитных текстильных материалов и пакетов спецодежды: автореферат диссертации ... кандидата технических наук : 05.19.01 / Микрюкова Ольга Николаевна ; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»]. – Москва, 2018. – 16 с.
70. Патент № 2310701 С1 Российская Федерация, МПК D01F 11/16. Способ получения термоогнестойких текстильных материалов: № 2006111448/04 : заявл. 10.04.2006: опубл. 20.11.2007 / Волохина А. В., Кия-Оглу В. Н., Сокира А. Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «Лирсот» (RU).
71. Анализ методов испытаний по определению классификационных показателей пожарной опасности текстильных материалов и проблемные вопросы их применения / В. Г. Спиридонова, О. Г. Циркина, А. Х. Салихова, О. С. Чуприна // Современные проблемы гражданской защиты. – 2025. – № 1(54). – С. 109-123.
72. О корреляции кислородного индекса с результатами оценки воспламеняемости и горючести полимерных композиционных материалов, полученных маломасштабными методами / В. А. Ушков, А. В. Копытин, П. С. Ланской [и др.]

- // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2023. – № 4. – С. 60-68.
73. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса: межгосударственный стандарт: введ. 01.07.1977 / разработ. НПО «Пластмассы»; введ. Госстандартом СССР. – Москва: Издательство стандартов, 1976. – 14 с.
74. Об определении кислородного индекса волокон и нитей / О. В. Асташкина, А. А. Лысенко, О. Ю. Гладунова [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2018. – № 3. – С. 47-50.
75. Лаврентьева Е. П. Сравнительный анализ свойств огнезащитных тканей и различных способов их производства / Е. П. Лаврентьева // Швейная промышленность. – 2014. – № 1. – С. 18-20.
76. Папилин Н. М. Разработка технологии получения изделий технического назначения из термостойких волокон : автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Москва : Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, 2010. – 20 с.
77. Polybenzimidazole (PBI) Fibers. NASA Spinoff. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://spinoff.nasa.gov/Spinoff2008/ps_3.html (дата обращения: 07.06.2026).
78. Патент № 2382317 С1 Российская Федерация, МПК F41H 1/02. Баллистический мягкий защитный пакет: № 2008136587/02: заявл. 12.09.2008: опубл. 27.02.2010 / Бова В. Г., Тихонов И. В., Бова А. В., Кутюрин А. Ю., Ситуха В. Н., Корсак В. М.; заявитель и патентообладатель ООО НПП «Термотекс» (RU).
79. Yousif E. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review / E. Yousif, R. Haddad // SpringerPlus. – 2013. – Vol. 2. – P. 398. – DOI 10.1186/2193-1801-2-398.
80. Ушакова К. Н. Термостойкое волокно оксалон, области его применения / К. Н. Ушакова, И. В. Кашицин, В. Б. Кашицин, Р. А. Макарова // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 1997. – № 2. – С. 118-119.

81. Нестерова Т. А. Теплоизоляционный материал на основе органического волокна для систем кондиционирования воздуха самолетов / Т. А. Нестерова, А. В. Зуев, М. М. Платонов // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 2. – С. 32-38. – DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-2-32-38.
82. Изделия из Арселона. ООО «Текстильные материалы». [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.teksma.ru/arselon> (дата обращения: 11.10.2025).
83. Li Y., Jiang H.-R., Shi H.-J., Yang Y.-T., Niu H.-X., Jia M.-Q., Yan Y., Hu Y., Gui Z., Wang X. Intrinsically flame-retardant, transparent, mechanically robust and flexible waterborne polyurethanes regulated by phosphorus chemical environments // Chemical Engineering Journal. – 2026. – Vol. 515. – Art. no. 164676. – DOI: 10.1016/j.cej.2026.164676.
84. Назарович, А. Н. Критерии разработки эффективных неорганических замедлителей горения для нетканых тонковолокнистых полиэфирных материалов / А. Н. Назарович, О. В. Рева // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси. – 2022. – Т. 6, № 3. – С. 263-277. – DOI 10.33408/2519-237X.2022.6-3.263.
85. Бесшапошникова В. И. Развитие научных основ и разработка методов придания огнезащитных свойств материалам и изделиям легкой промышленности: диссертация ... доктора технических наук : 05.19.01 / Бесшапошникова Валентина Ивановна; [Место защиты: Московский государственный университет дизайна и технологии]. – Москва, 2006. – 342 с.
86. Зубкова Н. С. Снижение горючести текстильных материалов — решение экологических и социально-экономических проблем / Н. С. Зубкова, Ю. С. Антонов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 96-102.
87. Самохвалов Е. Вопросы огнезащиты текстильных материалов / Е. Самохвалов // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. – 2011. – № 5(53). – С. 80-84.

88. Копьев М. А. Огнезащитные текстильные материалы. Часть I. Снижение пожароопасности текстильных материалов / М. А. Копьев // Текстильная промышленность. – 2005. – № 1-2. – С. 20-26.
89. Кия-Оглу В. Н. Разработка технологии получения высокопрочных нитей из жидкокристаллических сернокислотных растворов ароматических сополиамидов: диссертация ... доктора технических наук : 05.17.15 / Кия-Оглу Владимир Николаевич ; [Место защиты: Научно-исследовательский институт синтетических волокон]. – Мытищи, 1997. – 282 с.
90. БПЛА на основе нового полимера: в РФ разработали термостойкий материал для защиты беспилотников. www1.ru: информационный портал. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www1.ru/news/2024/10/12/bpla-na-osnove-novogo-polimera-rossii-razrabotali-termostoikii-material-dlia-zashhity-bespilotnikov.html> (дата обращения: 13.04.2025).
91. Столь желанный контроль: синтез термостойкого прозрачного эко-полимера. Habr: платформа для IT-специалистов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://habr.com/ru/companies/ua-hosting/articles/682756/> (дата обращения: 26.07.2025).
92. Lomakin S. M. Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy / S. M. Lomakin, G. E. Zaikov. – Utrecht: VSP, 1999. – XV, 158 p. – (New concepts in polymer science). – ISBN 9067642983.
93. Иванов, И. И. Термостойкие волокна на основе ароматических полимеров / И. И. Иванов, П. П. Петров // Химические волокна. – 2005. – № 6. – С. 15-20. – Реф. в: РЖ 19С. Химия высокомолекулярных соединений. – 2006. – № 1. – Реф. 06.01-19С.190.
94. Перепелкин, К. Е. Термические свойства химических волокон: обзорная информация / К. Е. Перепелкин. – Москва : НИИТЭХИМ, 1985. – 49 с.
95. Шебешко А. Ю. Пожарная опасность текстильных материалов на основе полиэфирных волокон для вагонов железнодорожного транспорта / А. Ю. Шебешко, Н. И. Константинова, С. Г. Цариченко // Пожаровзрывобезопасность. – 2020. – Т. 29, № 1. – С. 32-41.

96. Пат. 4033936 США, МПК C08G 63/68. Process for the manufacture of flame retarding linear polyesters / U. Bollert, E. Lohmar, A. Ohorodnik; заявитель Hoechst AG. — № 632782; заявл. 14.02.1975; опубл. 05.07.1977.
97. Получение полиэфирных декоративно-обивочных материалов пониженной горючести / О. В. Киселева, Н. С. Зубкова, Н. М. Левакова, Е. М. Горынина // Химические волокна. — 2006. — № 5. — С. 50-53.
98. Волокна и нити с пониженной горючестью. Ozlib. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL — https://ozlib.com/824149/tehnika/volokna_niti_ponizhennoy_goryuchestyu#aftercont (дата обращения: 10.09.2025).
99. Айзенштейн Э. М. Полиэфирное волокно с пониженной горючестью. TextileClub: статьи. Сырье и материалы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL — <http://www.textileclub.ru> (дата обращения: 06.04.2011).
100. Огнезащитные свойства фосфоросодержащих полиэфирных материалов / О. С. Дутикова, Н. С. Зубкова, Н. Г. Бутылкина, Н. И. Константинова, Ю. К. Нагановский // Химические волокна. — 2005. — № 3. — С. 33–36.
101. Сачков О.В. Проектирование и разработка технологии текстильных материалов и изделий со специальными свойствами для вагоностроения: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.19.02. — Иваново, 2011. — 20 с.
102. Рубан Л.В. Роль интумесценции в проблеме огнезащиты полимеров / Л. В. Рубан, Г. Е. Заиков // Пластические массы. — 2000. — № 1. — С. 29–30.
103. Закономерности снижения горючести полипропилена с использованием многокомпонентных огнезамедлительных систем / Ю. С. Антонов, В. А. Матвеев, Н. С. Зубкова, Н. Г. Бутылкина // Химические волокна. — 2004. — № 1. — С. 19–21.
104. Бесшапошникова В. И. Модификация синтетических волокнистых материалов с целью снижения горючести / В. И. Бесшапошникова, О. Н. Микрюкова, В. А. Штейнле, М. В. Загоруйко // Проблемы исследования и проектирования машин. Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение: сборник статей XI Международной научно-технической конференции, 25-26 декабря 2018 г. — Пенза, 2018. — С. 64-68.

105. Weil E. D. Flame Retardants in Commercial Use or in Advanced Development in Polyamides / E. D. Weil, S. V. Levchik // Journal of Fire Sciences. — 2004. — Vol. 22, No. 4. — P. 251-264.
106. Чайка А.А., Шаглаева Н.С., Боженков Г.В., Баяндин В.В., Рудякова Е.В., Иванов Ю.Н. Синтез полиэфиримидов серии Ultem // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2023. — Т. 13. — № 3. — С. 325-332. — DOI: 10.21285/2227-2925-2023-13-3-325-332.
107. Курданова, Ж. И. Методы синтеза полиэфиримидов / Ж. И. Курданова, К. Т. Шахмурзова, А. А. Жанситов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. — 2019. — Т. 62, № 6. — С. 4-14.
108. Пат. № 025189 В1 Евразийская патентная организация, МПК (2006.01). Бромсодержащий полифенилен-1,3,4-оксадиазол, способ его получения и волокна с повышенной огне- и термостойкостью на его основе: заявлено 23.03.2012 : опубликовано 30.11.2016 / Костюкевич В. В., Вовк В. И., Докучаев В. Н. [и др.] ; патентообладатель ОАО «Светлогорскхимволокно», ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси».
109. Коломейцева Э.А., Морыганов А.П. Огне-, термо- и комплексная защитная отделка текстильных технических материалов с использованием препаратов Тезагран // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. — 2019. — № 6. — С. 46-50.
110. Балакин В. М. Сравнительная оценка огнезащитных свойств вспенивающихся покрытий на основе фосфатов аммония и водорастворимых аммонийных солей аминотилефосфоновых кислот / В. М. Балакин, А. М. Селезнев, В. В. Белов // Технология древесных плит и пластиков: межвуз. сб. — Екатеринбург: Уральский государственный лесотехнический университет, 2014. — С. 1-8.
111. Микрюкова О. Н. Модифицированные ткани для спецодежды и изделий технического назначения / О. Н. Микрюкова, Н. А. Макарова, В. И. Бесшапошникова // Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг: материалы Международной научно-практической конференции, Шахты, 20–21 марта 2014 г. — Шахты : ИСОиП, 2014. — С. 75-76.

112. Гребенников С.Ф., Жихненков В.В., Кавчадзе Н.Г., Антова А.Н., Кытина О.П. Надмолекулярная структура полипараарамидных волокон жидкокристаллического типа // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 44-50. – DOI: 10.18083/LCAppl.2019.3.44
113. Ярышева Л. М. Крейзинг как метод создания полимерных смесей / Л. М. Ярышева, Е. Г. Рухля, А. Ю. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев // Обзорный журнал по химии. – 2011. – Т. 1, № 3. – С. 1-20.
114. Андрейкова Л. Н. Эксплуатационные свойства арамидных и гибридных арамидных кордных нитей на основе волокна Русар / Л. Н. Андрейкова, М. Н. Нагорная // Каучук и резина. – 2023. – № 4. – С. 180-184.
115. Кондрашов Э. К. Нетканые материалы на основе термостойких полимерных волокон и межплиточные уплотнения / Э. К. Кондрашов, В. В. Кузьмин, В. Т. Минаков, Е. А. Пономарева // Труды ВИАМ. – 2013. – № 7. – С. 1-12.
116. Заявка 2018/0304983 А1 США, МПК В64С 1/18 (2006.01), В64С 1/06 (2006.01), С03С 13/00 (2006.01), D01F 9/12 (2006.01). Гибридный углеродно-стекловолоконный конструкционный компонент для самолета = Hybrid carbon-glass fiber composite structural component for aircraft / заявитель The Boeing Company. — № 15/495152 ; заявл. 24.04.2017 ; опубл. 25.10.2018.
117. Заявка 102787422 Китай, МПК D03D 15/00 (2006.01), D03D 13/00 (2006.01). Армированная ткань из арамидного и углеродного волокна = Hybrid textile cloth of aramid fiber and carbon fiber / Инь Фэн ; заявитель Исинская компания по производству высокоэффективных волокон «Хуахэн». — № 201210297876.8 ; заявл. 21.08.2012 ; опубл. 21.11.2012.
118. Заявка 20140360648 США, МПК В60С 9/00. Гибридный корд для пневматической шины = Hybrid cord for a pneumatic tire / М. С. Assaad, W. К. Westgate, R. J. Olbrich, D. Mayer, J. Woods, N. W. Love, A. Renken ; заявитель и патентообладатель E. I. Du Pont de Nemours and Company. – № 14/245233 ; заявл. 04.04.2014 ; опубл. 11.12.2014.
119. Пат. 3196343 Европейский патент, МПК D02G 3/48, В60С 9/00. Гибридный корд и шина с его использованием = Hybrid cord and tire using the same / заявитель

- и патентообладатель Kolon Industries, Inc. – № EP17152997.7 ; заявл. 24.01.2017; опубл. 26.07.2017.
120. Арамидные армирующие материалы: анализ рынка, доля, рост. Future Market Report. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.futuremarketreport.com/ru/industry-report/aramid-fiber-reinforcement-materials-market> (дата обращения: 26.02.2026).
121. Ткань, которая прочнее стали: история изобретения, виды и преимущества кевлара. TechInsider. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.techinsider.ru/diy/5383-spasitel-zhizney-kevlar-prochnee-stali/> (дата обращения: 20.12.2025).
122. Антипирены для полимерных материалов: классификация, принцип действия, применение. PolymerBranch. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://polymerbranch.com/articles/antipireny-dlya-polimernyh-materialov-klassifikatsiya-printsip-dejstviya-primenenie/> (дата обращения: 14.01.2026).
123. Ломакин С. М. Современное состояние проблемы горючести полимерных материалов. Институт биохимической физики РАН. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://www.chem.msu.ru/rus/program/integration/tuapse2001/a116.html> (дата обращения: 16.10.2025)
124. Костюченко М. А., Ревяко М. М. Термоокислительная деструкция и горение полимерных композиций на основе полиамида-6 // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2014. – № 3. – С. 89-93.
125. Теряева Т. Н. Полипропиленовые композиции пониженной горючести. КиберЛенинка. 2021. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://cyberleninka.ru/article/n/polipropilenovye-kompozitsii-ponizhennoy-goryuchesti> (дата обращения: 11.12.2025).
126. Шафран, Л. М. Сравнительные санитарно-гигиенические исследования газообразных продуктов термоокислительной деструкции и пиролиза полимерных материалов / Л. М. Шафран, Л. В. Басалаева, М. Р. Копа // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2009. – № 4(18). – С. 124-131.

127. Trovato V. How to Address Flame-Retardant Technology on Cotton Fabrics by Using Functional Inorganic Sol–Gel Precursors and Nanofillers: Flammability Insights, Research Advances, and Sustainability Challenges / V. Trovato, S. Sfameni, R. Ben Debabis, G. Rando, G. Rosace, G. Malucelli, M. R. Plutino // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11, No. 7. – P. 306. – DOI: 10.3390/inorganics11070306.
128. Перспективы использования макрогетероциклических соединений в качестве термомодификаторов композитных полимерных материалов / Г. В. Кувшинов, А. В. Суровегин, М. О. Баканов, О. В. Микушкин. КиберЛенинка. 2024. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-ispolzovaniya-makrogeterotsiklicheskih-soedineniy-v-kachestve-termomodifikatorov-kompozitnyh-polimernyh-materialov> (дата обращения: 21.09.2025).
129. Черезова, Е. Н. Химия и технология производства добавок и вспомогательных веществ для полимеров. Антипирены: учебное пособие / Е. Н. Черезова, А. П. Рахматуллина, А. М. Накып. – Казань: Изд-во Казан. нац. иссл. технол. ун-та, 2025. – 149 с.
130. Ястребинский Р. Н. Термостойкие полимерные композиционные материалы на основе нанонаполненных полиалканимидов / Р. Н. Ястребинский, З. В. Павленко, А. В. Ястребинская, Л. В. Денисова // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. – 2016. – № 9. – С. 183-188.
131. Рева О. В. Огнезащитная обработка хлопковых тканей неорганическими антипиренами / О. В. Рева, В. В. Богданова, Т. И. Зарубицкая, Л. В. Радкевич // *Вестник командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь*. – 2015. – № 1(23). – С. 48-53.
132. Wang B. A review of microencapsulation of flame retardants / B. Wang, H. Sheng, Y. Shi, W. Hu, Y. Hu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – Vol. 113. – P. 96-109. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.008.
133. Цзо Лун. Прогресс в исследовании влияния морфологического контроля антипиренов на свойства полимеров / Цзо Лун, Хуан Вэймин, Тан Шэнвэй, Ли Баолин // *Автомобильная прикладная техника*. – 2020. – № 22. – С. 249-252.

134. Пат. 2252241 Российская Федерация, МПК C08L 101/00, C08K 5/00, C08K 5/51, C08K 13/02. Огнезащищенная полимерная композиция / Ю. С. Антонов, О. С. Дутикова, Н. С. Зубкова, Н. Г. Бутылкина; заявитель и патентообладатель Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина. – № 2004108089/04 ; заявл. 19.03.2004 ; опубл. 20.05.2005, Бюл. № 14.
135. Sinha Ray S. Halogen-Free Flame-Retardant Polymers: Next-Generation Fillers for Polymer Nanocomposite Applications / S. Sinha Ray, M. Kuruma. – Cham : Springer, 2020. – 122 p. – (Springer Series in Materials Science ; Vol. 294). – ISBN 9783030354909.
136. Alongi J. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyester Fabrics Sol-Gel Treated in the Presence of Some Phosphorus- and Halogen-Based Flame Retardants / J. Alongi, G. Malucelli // Journal of Vinyl and Additive Technology. – 2012. – Vol. 18, No. 2. – P. 86-95. – DOI: 10.1002/vnl.20290.
137. Militký J. Fibres for Protective Clothing // Handbook of Fire Resistant Textiles / ed. by F. Selcen Kilinc. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2013. – P. 450-464.
138. Antiblaze 1045 [Электронный ресурс] // CymitQuimica. — Режим доступа: <https://cymitquimica.com/cas/42595-45-9/> (дата обращения: 22.04.2025).
139. Villanueva-Díez S. A Study on Phosphorous-Based Flame Retardants for Transparent PET Composites: Fire, Mechanical, and Optical Performance / S. Villanueva-Díez, A. Sánchez-de-Andrés // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 16. – P. 2191. – DOI: 10.3390/polym17162191.
140. Михалчан А. А. Нанокompозиты для водородных топливных элементов / А. А. Михалчан, В. А. Лысенко, О. В. Мельник, П. Ю. Сальникова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2010. – № 1. – С. 8-12.
141. Структура и свойства металл-оксидных порошков электросталеплавильной пыли и полимерных композитов с их использованием / Л. М. Симонян, А. А. Хилько, А. А. Михалчан [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 67-71.

142. Петрова Д. А. Получение и исследование свойств волокон-композитов на основе полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.06 / Петрова Дарья Александровна ; [Место защиты: Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна]. – Санкт-Петербург, 2016. – 160 с.
143. Сравнительный анализ физико-механических свойств полипропилена, наполненного техническим углеродом и многостенными нанотрубками / О. А. Москалюк, А. С. Баланев, Е. С. Цобкалло, В. Е. Юдин // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – № 17. – С. 43-52. – ISSN 1997-7271.
144. Влияние функциональных дисперсных наполнителей на механические свойства волокнистых полимерных композиционных материалов / О. А. Москалюк, В. Е. Юдин, А. В. Шибанова, К. В. Малафеев, Е. С. Цобкалло // Химические волокна. – 2018. – № 3. – С. 67-71.
145. Saeid S. A. Nanomaterials in Geopolymers for Refractory Applications: Trends, Mechanisms, and Challenges / S. A. Saeid, M. M. Madirisha, B. D. Ikotun // Materials Circular Economy. – 2026. – Vol. 8, No. 1. – DOI: 10.1007/s42824-025-00200-0.
146. Ломакин С. М. Замедлители горения для полимеров / С. М. Ломакин, Г. Е. Заиков, А. К. Микитаев, А. М. Кочнев, О. В. Стоянов, В. Ф. Шкодич, С. В. Наумов // Нанотехнологии: наука и производство. – 2014. – № 4. – С. 10-18.
147. Шитов Д. Ю. Разработка наномодифицированных полиолефинов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.06 / Шитов Дмитрий Юрьевич; [Место защиты: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева]. – Москва, 2015. – 125 с.
148. Данилова-Волковская Г. М. Влияние параметров переработки и модификаторов на свойства полипропилена и композиционных материалов на его основе: диссертация ... доктора технических наук: 02.00.06 / Данилова-Волковская Галина Михайловна; [Место защиты: Ростовский государственный университет]. – Ростов-на-Дону, 2005. – 263 с.

149. Пат. 2336285 Российская Федерация, МПК C08L 63/00, C09K 21/14, C08G 59/00. Полимерное связующее для композиционных материалов / Е. Е. Сироткина, Г. М. Храмова, Т. А. Стрижакова [и др.]; заявитель и патентообладатель Ивановская государственная химико-технологическая академия. — № 2006142495/04; заявл. 30.11.2006; опубл. 27.05.2008, Бюл. № 15.
150. Пат. 2332420 Российская Федерация, МПК C08L 63/00, C08K 5/00. Полимерное связующее для композиционных материалов / А. П. Федотов, Е. Е. Сироткина, О. Г. Селиванов [и др.]; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ивановская государственная химико-технологическая академия. — № 2007113653/04 ; заявл. 11.04.2007 ; опубл. 27.07.2008.
151. ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. — Введ. 1978–07–01. — Москва : Издательство стандартов, 2008. — 14 с.
152. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия. — Введ. 2021–07–01. — М. : Стандартинформ, 2018. — 16 с.
153. ГОСТ 2156-76. Натрий двууглекислый. Технические условия = Sodium bicarbonate. Specifications: межгосударственный стандарт : дата введения 1977-01-01. — Москва : Издательство стандартов, 1976. — 10 с.
154. АО «Пигмент». Органические пигменты. Производство фталоцианина меди. Крата. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL — <https://krata.ru/catalog/pigmenty/> (дата обращения: 24.07.2025).
155. Декабромдифенилоксид DBDPO (Saytex 102E). Novista Group. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL — <https://ru.novistachem.com/brominated-flame-retardant/53746609.html> (дата обращения: 26.04.2026).
156. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия = Carbon black for rubber industry. Specifications : межгосударственный стандарт: дата введения 1988-01-01. — Москва : Издательство стандартов, 1986. — 10 с. — (Система стандартов "Технический углерод").

157. Гюльмисарян Т. Г. Технический углерод : морфология, свойства, производство / Т. Г. Гюльмисарян, В. М. Капустин, И. П. Левенберг. – Москва : Каучук и Резина, 2017. – 586 с. – ISBN 978-5-9908898-2-6
158. ГОСТ 3769-78. Реактивы. Аммоний сернокислый. Технические условия. – Введ. 1979-07-01. – М. : Издательство стандартов, 1978. – 7 с.
159. ГОСТ 3771-74. Реактивы. Аммоний фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия. – Введ. 1975-07-01. – М. : Издательство стандартов, 1974. – 12 с.
160. ГОСТ 12023-2003 (ИСО 5084:1996). Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения толщины. – Введ. 2005-12-01. – М.: Стандартинформ, 2005. – 11 с.
161. ГОСТ 12020-72. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред = Plastics. Testing methods of plastics resistance to chemical substances : межгосударственный стандарт : дата введения 1973-07-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 22 с
162. ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87). Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре. – Введ. 1993-01-01. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 7 с.
163. ГОСТ 21793-76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса = Plastics. Method for determination of the oxygen index : межгосударственный стандарт : дата введения 1977-07-01. – Москва : Издательство стандартов, 1976. – 14 с.
164. ГОСТ Р 57800-2017. Композиты полимерные. Подготовка образцов для микроструктурных исследований. – Введ. 2018-06-01. – Москва : Стандартинформ, 2017. – 8 с.
165. ГОСТ Р ИСО 22309-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше. – Введ. 2016-06-01. – М. : Стандартинформ, 2015. – 24 с.

166. ГОСТ 23364-2001. Нити синтетические текстурированные. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве. – Введ. 2002-09-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 6 с.
167. ГОСТ 29104.14-91. Ткани технические. Метод определения термостойкости. – Введ. 1993-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 4 с.
168. ГОСТ 18249-72. Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. – Введ. 1974-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 6 с.
169. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 4-е изд. – М.: Дрофа, 2004. – 368 с. – ISBN 5-7107-8745-0.
170. Алексеев В. Н. Количественный анализ. Под редакцией д-ра хим. наук П. К. Агасяна. – Издание 5-е. – М.: Альянс, 2013. – 504 с. – ISBN 978-5-903034-30-7
171. ГОСТ 23362-2001. Нити синтетические текстурированные. Метод определения линейной плотности. – Введ. 2003-03-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 9 с.
172. ГОСТ 10681. Материалы текстильные. Климатические условия для кондиционирования и испытания проб. – Введ. 2017-06-01. – М.: Стандартиформ, 2016. – 18 с.
173. Нехлюдова П. А. Оценка диспергируемости углеродных нанотрубок в полимерной матрице с помощью оптической микроскопии / П. А. Нехлюдова, А. С. Лобанова, В. В. Татаринов // Пластические массы. – 2017. – № 12. – С. 33-36. – ISSN 0554-2901.
174. ГОСТ Р ИСО 14116-2013. Система стандартов безопасности труда. Одежда и материалы для защиты от тепла и пламени. Ограниченное распространение пламени. Требования к огнестойкости. – Введ. 2014-12-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 15 с.
175. ГОСТ ISO 11612-2020. Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от кратковременного воздействия открытого пламени,

- теплового излучения, конвективной теплоты, выплесков расплавленного металла, контакта с нагретой поверхностью. Технические требования и методы испытаний. – Введ. 2021-10-01. – М.: Стандартиформ, 2020. – 29 с.
176. ГОСТ Р ИСО 18067-2017. Материалы текстильные. Нити элементарные синтетические. Определение усадки при сушке горячим воздухом (заключительная отделка) = Textiles. Synthetic filament yarns. Determination of shrinkage in dry-hot air (after treatment): национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2018-04-01. – Москва : Стандартиформ, 2017. – 16 с.
177. ГОСТ Р 56721-2015 (ИСО 11358-1:2014). Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. Часть 1. Общие принципы. – Введ. 2017-01-01. – М. : Стандартиформ, 2016. – 12 с.
178. ГОСТ Р 57042-2016. Композиты полимерные. Метод определения потерь массы при прокаливании армированных смол. – Введ. 2017-03-01. – М.: Стандартиформ, 2016. – 11 с.
179. ГОСТ Р 55134-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. – Введ. 2014-01-01. – М.: Стандартиформ, 2013. – 23 с.
180. Гладунова О. И. Полиоксадиазольные волокна, модифицированные нанодобавками / О. И. Гладунова, В. А. Лысенко, О. В. Асташкина, А. А. Лысенко, В. Н. Докучаев // Российский химический журнал. – 2011. – Т. 55, № 3. – С. 35-38.
181. Wang H. Flame Retardant Property of $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ and their Synergism in Flexible PVC / H. Wang, H. Wang, Z. Guo, S. Qi, C. Tian // Journal of Fire Sciences. – 2006. – Vol. 24, No. 3. – P. 195-210. – DOI: 10.1177/0734904106057259.
182. Сульфат олова(IV). Википедия. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL – [https://ru.wikipedia.org/wiki/Сульфат_олова\(IV\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Сульфат_олова(IV)) (дата обращения: 16.08.2025).
183. ГОСТ Р 56721-2015. Пластмассы. Термогравиметрия (ТГ) полимеров. Общие принципы. – Введ. 2016-07-01. — Москва : Стандартиформ, 2015. – 20 с.
184. Zhang H. Effect of UV irradiation on mechanical properties and structure of poly(1,3,4-oxadiazole) fibers / H. Zhang, J. Zhang, J. Chen, X. Hao, S. Wang, X. Feng,

- Y. Guo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95, No. 12. – P. 2399-2405. – DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.016.
185. Zhou W. Improving the ultraviolet resistance of poly(1,3,4-oxadiazole) fibers through introducing azo groups / W. Zhou, X. Yang, E. Jia, X. Wang, J. Xu, G. Ye // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Vol. 98, No. 3. – P. 691-696.
186. Jenny P., Boutevin B., Paris M., Monnet C., Sillion B. Stability of a model alkali-soluble associative polymer in the presence of a weak and a strong base // *Colloid and Polymer Science*. – 2000. – Vol. 278, No. 6. – P. 574-580.
187. Peña-Francesch A., Montero F., Lahann J., Orozco E., Sitti M. Factors Controlling Degradation of Biologically Relevant Synthetic Polymers in Solution and Solid State // *ACS Applied Bio Materials*. – 2022. – Vol. 5, No. 10. – P. 4674-4692.
188. Rudolph M. Nanoparticles in Organic Solvents with Polymers – Stability and Consequences upon Material Synthesis through Spray Drying and Melt Moulding / M. Rudolph, C. Turan, S. Kirchberg, G. Ziegmann, U. A. Peuker // *NanoFormulation* / ed. by G. Tiddy, R. Tan. — Cambridge : RSC Publishing, 2012. – P. 177-187.
189. Гладунова О.И. Влияние модифицирующих микро- и наночастиц на стабильность прядильных растворов ПОД / О.И. Гладунова, О.В. Асташкина, Д.А. Петрова // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*. – 2025. – № 2. – С. 72-76.
190. Khil M. S. The effect of aramid nanofiber on the rheological properties of poly(vinyl alcohol)/dimethyl sulfoxide solutions / M. S. Khil, et al. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2022. – Vol. 743, No. 1. – P. 10-18. – DOI: 10.1080/15421406.2022.2045790.
191. Chen H. Revealing the differences between ultra-small nanoparticles and solvents upon mixing with entangled polymers / H. Chen, M. Hu, Z. Zhang, M. Kröger, D. Wang // *Macromolecules*. – 2026. – Vol. 59. – P. 1177-1190. – DOI: 10.1021/acs.macromol.5c02142.
192. Тихонова Е. Л. Теплофизические превращения полиоксадиазолов / Е. Л. Тихонова, В. А. Лысенко, М. В. Крисковец и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, вып. 1. – С. 28-35.

193. Lysenko V. A. Systemic Transformations During Heating and Carbonization of Polyoxadiazole Fibers / V. A. Lysenko, M. V. Kriskovets, P. Yu. Sal'nikova // *Fibre Chemistry*. – 2018. – Vol. 49, No. 5. – P. 302-307.
194. Sazanov Yu. N. Thermochemical structural transformations of polyoxadiazoles / Yu. N. Sazanov, A. V. Griбанov, E. N. Popova, G. N. Fedorova, V. A. Lysenko, V. V. Shamanin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2015. – Vol. 88, No. 8. – P. 1329-1335. – DOI: 10.1134/S1070427215080088.
195. Гладунова О.И. Модификация полиоксадиазольных (ПОД) волокон микро- и нанодобавками с целью придания им повышенной термостабильности / О.И. Гладунова, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко // *Промышленные процессы и технологии*. – 2022. – Т. 2. – № 5. – С. 44-53.
196. Соколова, Т. Н. Состояние и кинетическая устойчивость хлорпроизводных медь(II)фталоцианина в концентрированной серной кислоте / Т. Н. Соколова, Т. Н. Ломова, Е. Е. Суслова [и др.] // *Журнал общей химии*. – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 1005–1009.
197. Akopova O.B., Logacheva N.M., Senchikhin I.N., Kiselev M.R., Baulin V.E. Prediction of Mesomorphism, Synthesis and Studies of Disc-Like Crown-Substituted Phthalocyanines // *Nano-Microsystems*. – 2008. – Vol. 1, No. 4. – P. 5-10.
198. Polyoxadiazole fibers modified by nano-additives / O.I. Gladunova, V. A. Lysenko, A.A. Lysenko, O.V. Astashkina // *Russian journal of general chemistry*. – 2013. – Vol.83. – issue 1. – P. 164-168.
199. Гладунова О.И. Разработка технологии получения огнестойких полиоксадиазольных (ПОД) волокон, модифицированных микро- и нанодобавками / О.И. Гладунова, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Н.В. Дианкина // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки*. – 2018. – № 4. – С. 61-66.
200. Zheng P., Wang R., Wang D., Peng X., Zhao Y., Liu Q. A phosphorus-containing hyperbranched phthalocyanine flame retardant for epoxy resins // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – P. 17807. DOI: 10.1038/s41598-021-96927-y.

201. Гладунова О.И. Механизм повышения огнестойкости полиоксадиазольных волокон, модифицированных галогенсодержащими нано- и микроструктурными добавками / О.И. Гладунова, О.В. Асташкина // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2025. – №6. – С. 68-72.
202. Гладунова О.И. Получение углеволоконистых материалов на основе модифицированных полиоксадиазольных (ПОД) волокон / О.И. Гладунова, Н.В. Дианкина, О.В. Асташкина // Сборник тезисов докладов 15-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 7-9 июня 2023 г., Москва, 2023. – С. 70-72.
203. ГОСТ Р 53264-2019. Одежда пожарного специальная защитная. Общие технические условия. Методы испытаний = Special protective clothing for firefighter. General technical requirements. Test methods : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2020-07-01. – Москва : Стандартинформ, 2020. – 43 с.
204. ГОСТ 11209-2014. Ткани для специальной одежды. Общие технические требования. Методы испытаний = Fabrics for protective clothing. Technical general requirements. Methods for testing : межгосударственный стандарт : дата введения 2016-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 16 с.

Приложение А

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ПОД волокон с различными нано- и микроструктурными добавками до и после воздействия пламени

Количественное содержание основных элементов в ПОД нитях с добавкой АП-СІ, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

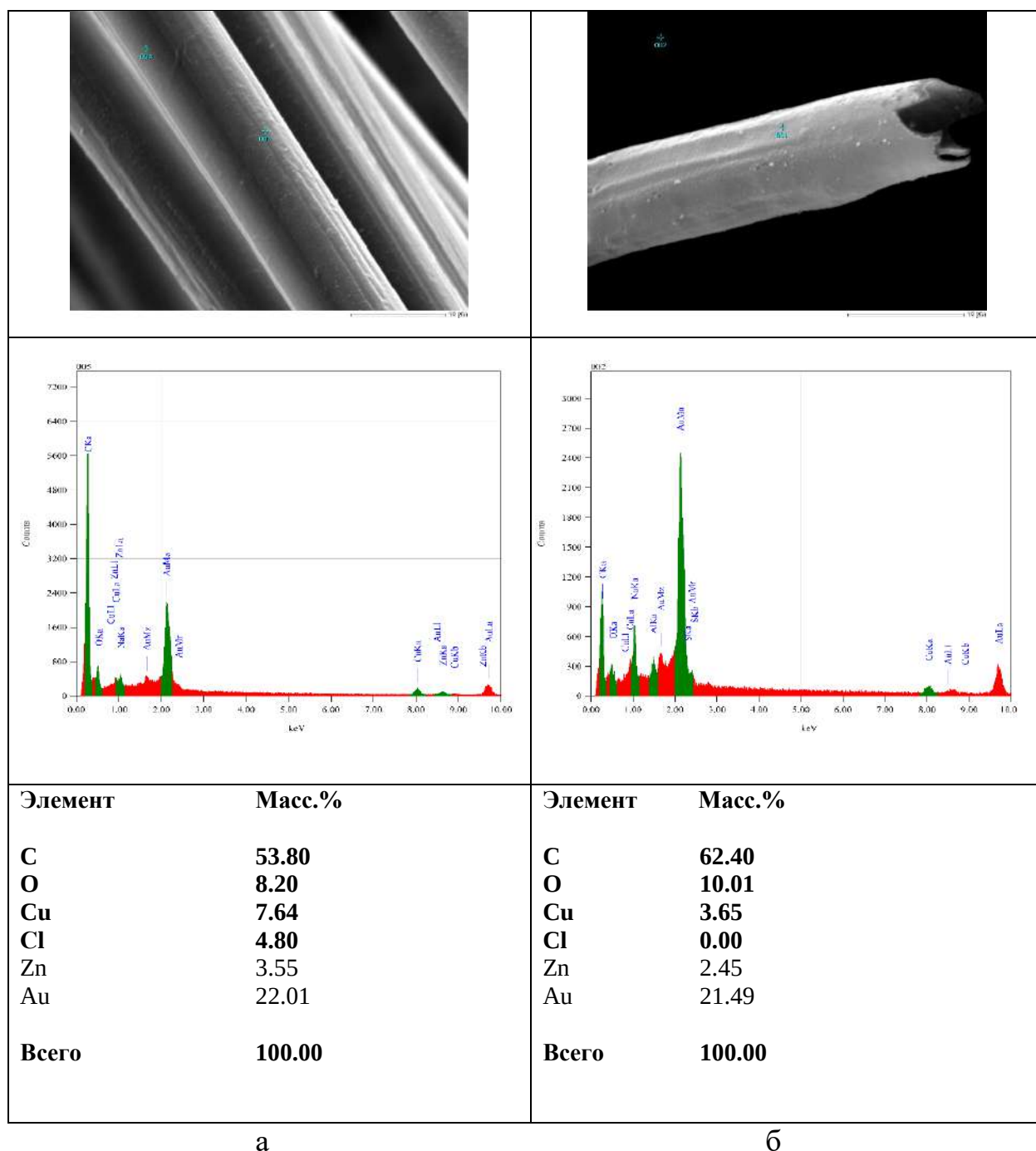
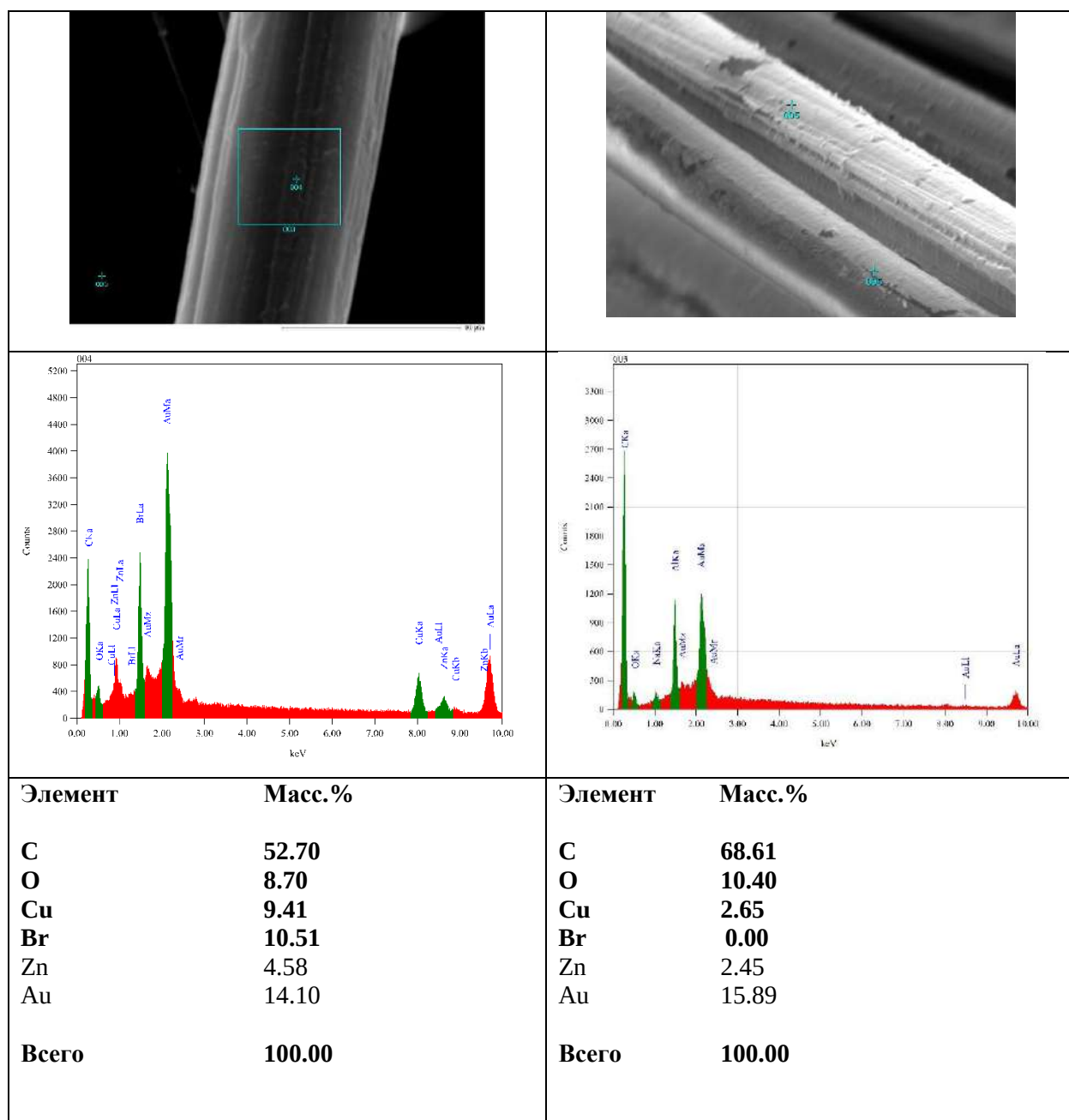


Рисунок А1 – Содержание основных элементов в модифицированных добавкой АП-СІ ПОД нитях до (а) и после (б) воздействия пламени

Продолжение приложения А

Количественное содержание основных элементов в ПОД нитях с добавкой
АП-Вг, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии



а

б

Рисунок А2 – Содержание основных элементов в модифицированных добавкой
АП-Вг ПОД нитях до (а) и после (б) воздействия пламени

Продолжение приложения А

Количественное содержание основных элементов в ПОД нитях с добавкой
АП-У, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

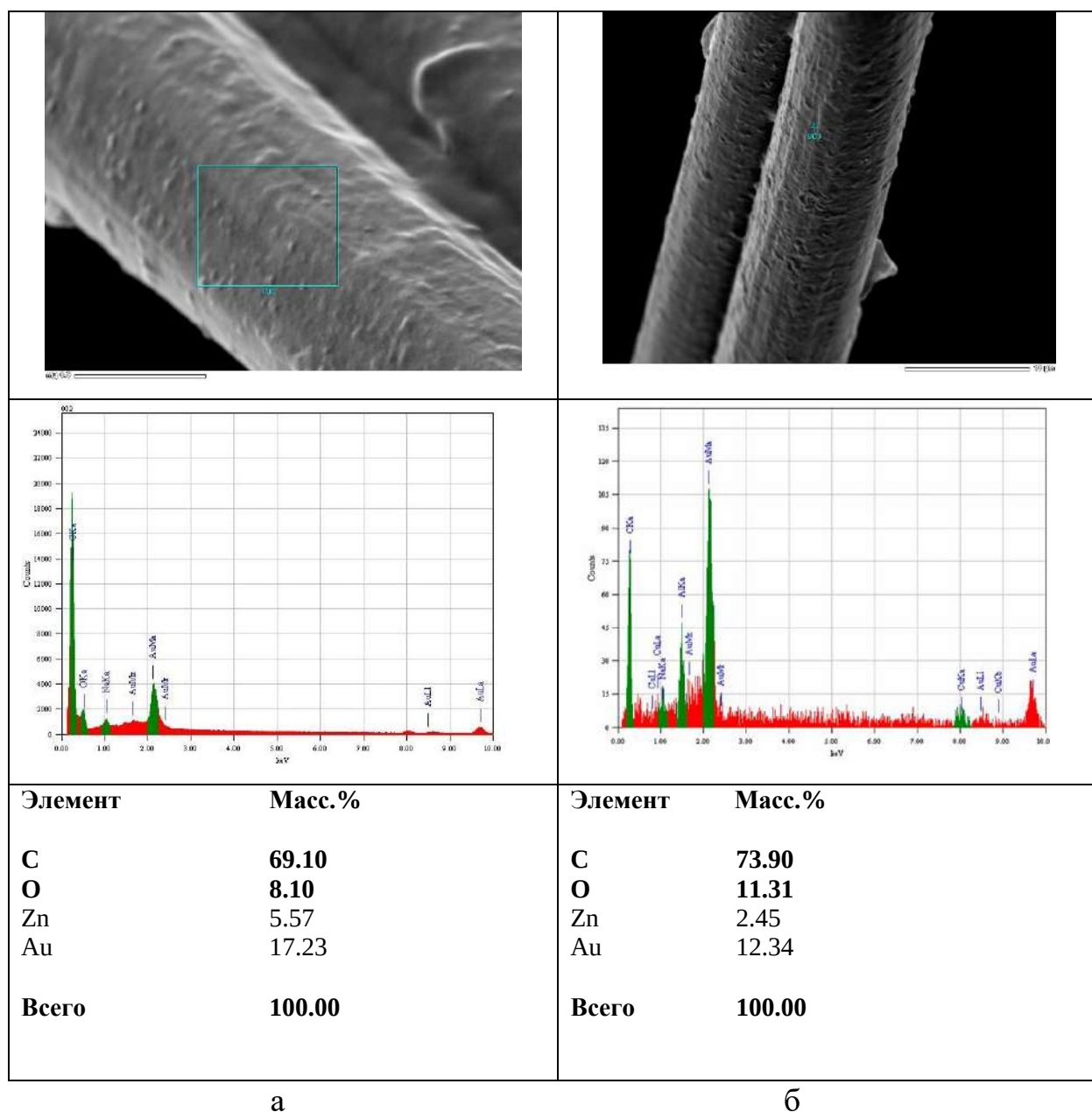


Рисунок А3 – Содержание основных элементов в модифицированных добавкой
АП-У ПОД нитях до (а) и после (б) воздействия пламени

Приложение Б

Патент на изобретение РФ № 2712691 С1 «Полимерная композиция и способ получения прядильного раствора на основе полимерной композиции»



Приложение В

Акт о разработке технологии повышения кислородного индекса ПОД волокна

Первый заместитель генерального
директора - главный инженер
ОАО «СветлогорскХимволокно»


В.И. Волков
27.11.23

АКТ

о разработке технологии повышения кислородного индекса и крашения полиоксидиазольного волокна за счет фталоцианиновых модифицирующих добавок

Настоящий Акт составлен в том, что в период с 2008-2011 гг на базе предприятия ОАО «СветлогорскХимволокно», по договору №3043-10/08 от 20.10.2008 на тему «Разработка технологического процесса для улучшения свойств волокон Арселон. Синтез модификаторов и стабилизаторов и разработка способа их введения» в рамках программы Союзного государства «Современные технологии и оборудование для производства новых полимерных и композиционных материалов, химических волокон и нитей на 2008-2012 годы» под руководством заведующего кафедрой Наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов (НВКМ) А.А. Лысенко и при непосредственном участии аспиранта кафедры НВКМ О.И. Гладуновой, совместно со специалистами ОАО «СветлогорскХимволокно» разработана технология получения модифицированных полиоксидиазольных (ПОД) волокон Арселон, обладающих высоким кислородным индексом (КИ). Кроме того, показано, что использование фталоцианиновых модификаторов позволяет не только повысить КИ, но и окрашивать ПОД волокна в различные цвета, что важно для их внедрения в производство тканей и текстильных изделий из них.

На основании проведенных исследований и результатов испытаний разработан технологический регламент, позволяющий выпускать партии модифицированных и /или окрашенных в широкий колористический спектр ПОД волокон. Показана перспективность получения ПОД волокон, модифицированных микро- и нанодобавками. Кислородный индекс

Продолжение приложения В

полученных модифицированных волокон Арселон составляет 30-32, удельная разрывная нагрузка 30-50 сН/текс, удлинение при разрыве 5-10 %, температура длительной эксплуатации 250 °С. Новизна разработок подтверждена рядом патентов РФ №2443821, № 2687983, № 2712691.

Для осуществления выпуска модифицированных волокон Арселон изготовлена опытная установка, которая позволяет вводить модифицирующие добавки в раствор волокнообразующего полимера до стадии формования и, таким образом, осуществлять наработку малотоннажных партий по заявкам заказчиков.

В период с 2015 по 2020 годы разработан способ получения специальных огне-, термостойких бумаг из полиоксадиазольных волокон. Работы защищены патентами РФ № 2667359, № № 2650826.

В период с 2015 года и по настоящее время проводятся работы по повышению трибологических свойств ПОД волокон путем модификации их поверхности фторопластиами.

От ОАО «СветлогорскХимволокно»

Главный технолог

 В.А. Терешков

Заместитель начальника
технического отдела

 О.И. Букачев

От СПбГУПТД

Заведующий кафедрой НВКМ

 А.А. Лысенко

Ассистент кафедры НВКМ

 О.И. Гладунова
21.11.2023г.