

НОВЫЕ ОГНЕСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одним из важнейших направлений научных исследований является создание новых композиционных материалов различного функционального назначения инновационных материалов для промышленности.

На протяжении более 10 лет ИХНМ НАН Беларуси активно сотрудничает с ОАО «СветлогорскХимволокно».

Разработаны подходы к получению новых термостабильных огнестойких синтетических волокон на основе полифенилен-1,3,4-оксадиазолов для выпуска изделий с повышенными защитными свойствами: одежды пожарных, спасателей, новых видов спецодежды (костюмы энергетика, металлурга, лесника и др.), высокотемпературных фильтров газов, фрикционных изделий и др.

В 2008–2011 гг. в ИХНМ НАН Беларуси выполнялся комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по заданию программы Союзного государства «Разработка технологического процесса для улучшения свойств волокна Арселон. Синтез модификаторов и стабилизаторов и разработка способов их введения на стадии синтеза полимера».

На ОАО «СветлогорскХимволокно» проведены испытания по введению модификаторов, наработаны опытные образцы и партии модифицированных полимеров. Показано, что использование модификатора «Сульфон-4» в комбинации с заводским светостабилизатором позволяет существенно (до 77%) повысить термостойкость нитей из ПОД-полимера, однако увеличение кислородного индекса оставалось недостаточным и не превышало 29%. Установлено, что применение модификатора «Бромид-3» в комбинации со светостабилизатором позволяет получить ПОД-сополимер, нити из которого имеют высокий кислородный индекс – 32%; хорошую устойчивость к светопогодному воздействию; обладают повышенной (до 88%) термостабильностью. По разработке ИХНМ НАН Беларуси на ОАО «СветлогорскХимволокно» Концерна «Белнефтехим» произведено модифицированной (бромированной) арселоновой продукции в количестве 65,17 тонн. К настоящему времени реализовано модифицированной продукции в виде термостойких тканей в объеме порядка 31 тонн на сумму 1 млн 142 тыс. долларов.

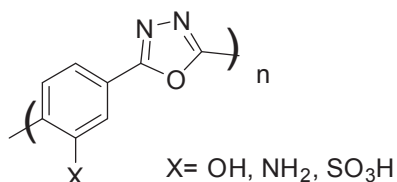
Получено волокно категории «негорючее» (кислородный индекс 32), которое может быть использовано при температурах до 250 °С (температура термической деструкции 500 °С). Также совместно с ОАО «СветлогорскХимволокно» в рамках выполнения ГНТП «Малотоннажная химия» разработана технология и создано импортозамещающее производство светостабилизатора 4,4'-азобензолдикарбоновой кислоты (ДНС) для производства волокна и нити «Арселон» в ОАО «СветлогорскХимволокно».

Согласно критериям оценки огнестойкости тканей, сформулированным в ГОСТ 11209-2014 «Ткани для специальной одежды. Общие технические требования» длительность остаточного тления не должна

превышать 2 с. На данный момент волокно «Арселон», как базовое так и модифицированное, этому критерию не соответствует. В связи с этим возникла необходимость введения в состав полиоксадиазольных волокон соединений, выполняющих роль антипиренов. Ужесточение требований норм одновременно к горючести, воспламеняемости, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения полимерных материалов повлекло уменьшение спроса на мировом рынке на полимеры, содержащие в своём составе традиционные антипирены (полибромированные дифенилы и дифенилоксиды, оксиды сурьмы и т.д.), эффективно снижающие горючесть. В последнее время стали применять не только низкомолекулярные, но и полимерные фосфорсодержащие антипирены. Эти полимерные добавки имеют лучшую совместимость с основным полимером, меньше мигрируют из полимерного материала, отличаются более высокой стойкостью к различным внешним воздействиям и при относительно низком содержании фосфора являются эффективными антипиренами.

В ИХНМ НАН Беларуси получен ряд полимерных эфиров фосфорной кислоты, которые были испытаны как антипирены для полиоксадиазольных волокон. Полученные антипирены показали требуемую эффективность при нанесении на поверхность ткани, но недостаточную устойчивость к стирке. Устойчивость недостаточна по причине нестабильности самого фосфорорганического олигомера и слабой адгезии антипирена на поверхности полимера. Показана возможность введения фосфорорганического олигомера в массу полиоксадиазола в процессе формования волокна. Запланирована разработка технологии поверхностного плазмохимического модифицирования полиоксадиазольных и полипропиленовых волокон для получения композиционных материалов различного назначения.

Для повышения адгезии антипиренов к поверхности полиоксадиазольных волокон предлагается модификация поверхности готового полимера или внесение модифицирующего элемента в процессе полимеризации. Существующая структура не позволяет использовать коммерческие антипирены ввиду их слабой адгезии к поверхности как базового, так и модифицированного (бромированного) волокна Арселон. Внесение добавок в процесс поликонденсации, как ожидается, приведет к улучшению физико-механических характеристик волокна, улучшению адгезии не только полимерных эфиров фосфорной кислоты, но и красителей к поверхности волокна, появится возможность создания композиций антипиренов с солями металлов.



Модификация предполагает введение в процесс поликонденсации добавок функционализированных дикарбоновых кислот в количестве до 10 мольных процентов. Предварительные исследования показали, что

полученные сополимеры имеют улучшенные физико-механические свойства. Модификация преследует две цели – снижение теплоты сгорания самого полимера за счет уменьшения количества СН-связей и улучшение адгезии антипирена к поверхности полимера. Перспективным источником сырья для получения функционализированных дикарбоновых кислот могут служить отходы производства ДМТ ОАО «Могилевхимволокно». Ряд выделенных из отходов производства ДМТ дикарбоновых кислот уже были использованы для получения ПОД-сополимеров в ходе выполнения совместных работ с ОАО «СветлогорскХимволокно». Сейчас в ГНУ ИХНМ НАН Беларуси разработаны эффективные методы получения функционализированных производных дикарбоновых кислот, которые являются перспективными новыми ПОД-сополимеров с улучшенными свойствами.

1 июня 2021 г. ИХНМ НАН Беларуси и ОАО «СветлогорскХимволокно» был подписан договор №1/2107-10/21 о долгосрочном научно-техническом сотрудничестве. В 1-м полугодии 2021 г. подготовлено, подписано Председателем Президиума НАН Беларуси В.Г. Гусаковым и Председателем концерна «Белнефтехим» Рыбаковым А.А. Положение об Отраслевой лаборатории термостойких полимерных композиционных материалов Института химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси. С руководством ОАО «СветлогорскХимволокно», ОАО «Могилевхимволокно» и ОАО «ГродноАзот», филиал «Завод Химволокно», согласованы и подписаны Планы совместных работ на 2021–2023 гг. Лаборатория создана в целях обеспечения консолидации исследований в области термостойких полимерных композиционных материалов, практического использования результатов работ её научно-технической деятельности на предприятии концерна «Белнефтехим», опытно-промышленной апробации и освоения в производстве ее инновационной, импортозамещающей продукции.

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

E-mail: agabekov@ichnm.by

к.х.н. Ю.В. МАТВЕЕНКО, к.х.н. Ж.В. ИГНАТОВИЧ,

В.Н. ДОКУЧАЕВ, В.И. ВОВК,

В.В. КОСТЮКЕВИЧ, к.х.н. В.К. ОЛЬХОВИК,

профессор, д.т.н. А.А. РОГАЧЕВ,

профессор, д.х.н., академик В.Е. АГАБЕКОВ