

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;

Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;

О.К. Леонович, канд. техн. наук, доц.;

Т.А. Вишневская, стажер мл. научн. сотр. (БГТУ, г. Минск);

Ю.М. Можейко, канд. техн. наук, зав. лаб.

(ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

ЗАМЕДЛЕНИЕ ГОРЕНИЯ ПЭТФ, НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДОМ ТИТАНА

В литературе [1] имеются сведения о снижении горючести полипропилена наночастицами TiO_2 , введенными в полимер в количестве 5% масс. При этом предполагается, что наночастицы подавляют процессы дымообразования за счет образования коксового остатка, влияют на формирование защитной пленки, изолирующей полимер от пламени и кислорода воздуха.

В работе [2] показано, что шерстяные и шелковые ткани, обработанные суспензией TiO_2 с концентрацией от 0,5 до 10 г/л в сочетании с обычными антипиренами, проявляют замедление горения. Согласно [2], частицы TiO_2 способствуют формированию физического теплоизоляционного барьера, уменьшающего передачу тепла и кислорода между пламенем и волокнами, и тем самым снижающего скорость горения. Однако, для получения волокон, сочетающих в себе высокие механические и огнезащитные свойства, необходимо, чтобы сверхмалые количества наночастиц TiO_2 были распределены во всем их объеме максимально равномерно. Это возможно достичь, вводя наночастицы TiO_2 на стадии синтеза полимера. Например, в ПЭТФ, когда молекулы мономеров последовательно выстраиваются в макромолекулярные цепочки вместе с наночастицами [3].

Методика наномодификации ПЭТФ частицами TiO_2 описана в [3]. Здесь же предложен возможный механизм замедления горения ПЭТФ наночастицами TiO_2 : создаваемая наночастицами система взаимопроникающих физических сеток в объеме ПЭТФ волокон (одна между карбонильными и гидроксильными группами макромолекул ПЭТФ, а другая наночастицами TiO_2 с высокой поверхностной энергией), во-первых, повышает потенциальный барьер начала процесса горения, а во-вторых, наночастицы замедляют развитие цепного процесса горения, взаимодействуя с образовавшимися при горении макрорадикалами, снижая их активность.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89, горючие материалы разделяют в зависимости от времени достижения максимальной температуры

горения $t_{\max}$ на: трудновоспламеняемые ($\tau \geq 4$ мин), средней воспламеняемости ($0,5 \leq \tau \leq 4$ мин) и легко воспламеняемые ($\tau < 0,5$ мин).

В нашем случае, для ПЭТФ, модифицированного сверхмалым количеством TiO_2 , как и при классификации материалов, содержащих огнезащитные вещества, показатель потери массы образцом не определяется, оценивается только температурный профиль.

В ходе испытания измеряли температуру газов горения во времени для ПЭТФ и ПЭТФ + 0,015% TiO_2 . Образец вносился в пламя при достижении температуры пламени 200°C. Изменение температуры фиксировалось через каждые 30 с. Так как термопластичные полимеры относятся к материалам, способным при нагревании плавиться, то их помещали в мешочки прямоугольной формы длиной (65 ± 1) мм, шириной (10 ± 1) мм, высотой (160 ± 1) мм из стеклоткани толщиной 0,10–0,15 мм, сшитые металлическими скрепками.

Полученные в результате испытания данные для композиций ПЭТФ содержащих 0,015% масс. наночастиц TiO_2 и немодифицированного ПЭТФ приведены на рисунке 1.

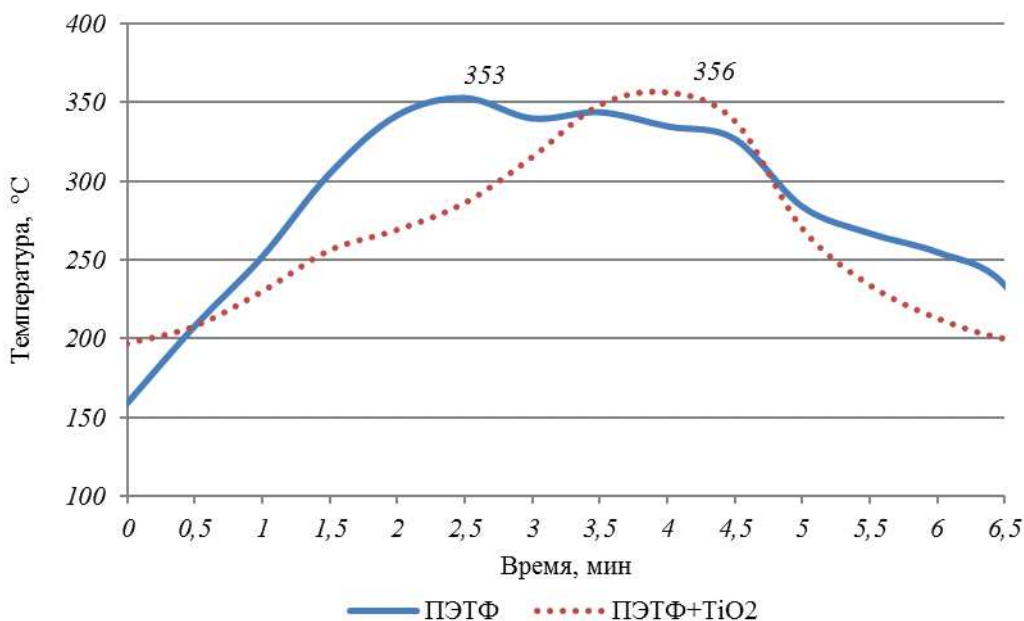


Рисунок 1 – Температурный профиль газообразных продуктов горения

Из анализа рисунка следует, что немодифицированный (стандартный) ПЭТФ имеет значение $t_{\max} = 353$ °C, которая достигается за время $\tau = 3$ мин. В тоже время, образец ПЭТФ, содержащий 0,015% масс. нано- TiO_2 , характеризуется значениями $t_{\max} = 356$ °C при $\tau = 4,5$ мин.

Таким образом, наномодификация ПЭТФ наночастицами TiO_2 переводит ПЭТФ из категории средней воспламеняемости в категорию трудной воспламеняемости. Вместе с тем, разность температур $\Delta t_{\text{max}} = t_{\text{max}} - 200^\circ\text{C}$ для обоих образцов больше 60°C (153°C – для чистого ПЭТФ и 156°C – для наномодифицированного ПЭТФ), поэтому оба образца классифицируются как горючие.

Дальнейший анализ рисунка показывает, что при воздействии открытого пламени в течении 2 мин температура для немодифицированного образца достигает 305°C , а с наночастицами TiO_2 только 256°C , т.е. наночастицы снижают темп роста температуры газообразных продуктов горения. Такая же тенденция сохраняется и при времени горения 2,5; 3; 3,5 мин. Только после четырех минут воздействия открытого пламени температуры газов горения выравниваются (344°C и 348°C).

Таким образом, в течении основного времени воздействия открытого пламени на образцы температура газов горения наномодифицированного ПЭТФ образца существенно ниже. Количество тепла, выделяемого при горении, можно оценить площадью, заключенной между кривой роста температуры, горизонтальной линией, соответствующей 200°C , и вертикальной линией, соответствующей 5 мин горения. При времени 5,5 мин температура газов резко падает, что указывает на прекращение горения. Площадь для наномодифицированного образца существенно меньше, чем для стандартного, т. е. количество выделенного тепла за время горения уменьшается, горение проходит менее интенсивно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серцова А.А., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов–замедлители горения для полимерных композиционных материалов / Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 2–5 сентября 2015 г. – Иваново: ИГХТУ, 2015. – С. 25.
2. Rashid, M.M. Recent advances in TiO_2 -functionalized textile surfaces / M.M. Rashid, B. Simonci, B. Tomcsic // Surfaces and Interfaces. – pp. 1–33.
3. Прокопчук, Н.Р. Наномодификация полиэтилентерефталата / Н.Р. Прокопчук, Л.А. Ленартович, Т.А. Вишневская, Ю.М. Можейко // Нефтехимия-2021: Материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазопереработке, 22-24 ноября 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 104–106.