

УДК 677.027.6

И. СЛЕПЧУК, И.В. ГОРОХОВ, Н.Е. СУББОТИНА, И.Н. КУЛИШ
Херсонский национальный технический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ
ПОЛИФОСФАТОМ АММОНИЯ**

В работе исследовано влияние наполнения полифосфатом аммония стирол-акрилового полимера на термическую стабильность полимерной пленки. Оптимальную концентрацию полифосфата аммония в полимерной пленке (30 масс. %) определяли по результатам кислородного индекса (31%), при котором достигается показатель V-0. Изучение термической стабильности композиционных пленок проводили методом термического анализа. Установлено, что при температуре 600°C, композиционные составы обладают более высокой термической стабильностью, а именно: при содержании в полимере 30% масс. полифосфата аммония коксовый остаток составляет 10,36%, при 40% ПФА – 13,76%, а 50% ПФА – 17,61%, по сравнению с фактически нулевым показателем ненаполненного стирол-акрилового полимера.

Ключевые слова: полимерные композиты, стирол-акриловые полимеры, кислородный индекс, антипирены, полифосфат аммония.

I. SLEPCHUK, I.V. HOROKHOV, N.E. SUBBOTINA, I.N. KULISH
Херсонський національний технічний університет**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ
СТИРОЛ-АКРИЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ, НАПОВНЕНИХ
ПОЛІФОСФАТОМ АММОНІЮ**

У роботі досліджено вплив наповненого поліфосфатом амонію стирол-акрилового полімеру на термічну стабільність полімерної плівки. Оптимальну концентрацію поліфосфату амонію у полімерній плівці (30 мас. %) визначали за результатом отриманого кисневого індексу (31%) за якого досягається показник V-0. Вивчення термічної стабільності композиційних плівок проводили за методом термічного аналізу. Встановлено, що при температурі 600°C, композиційні склади володіють більшою високою термічною стабільністю: при наявності у полімері 30% мас. поліфосфату амонію коксовий залишок складає 10,36%, при 40% ПФА – 13,76%, а 50% ПФА – 17,61%, у порівнянні з практично нульовим показником ненаповненого стирол-акрилового полімеру.

Ключові слова: полімерні композити, стирол-акрилові полімери, кисневий індекс, антипірени, поліфосфат амонію.

I. SLEPCHUK, I. HOROKHOV, N. SUBBOTINA, I. KULISH
Kherson National Technical University**RESEARCH OF THERMAL STABILITY
OF STYRENE-ACRYLIC OF POLYMERS,
FILLED WITH POLYFORMING OF AMMONIUM**

Influence of filling with the polyforming of ammonium of styrene-acrylic polymer is in-process investigational on thermal stability of polymeric tape. The optimal concentration of polyforming of ammonium in polymeric tape (the 30 masses. %) was determined on results an oxygen index (31%) at that the index of V is arrived at - 0. Study of thermal stability of composition tapes was conducted by the method of thermoanalysis. It is set that at a temperature 600°C, composition compositions possess higher thermal stability, namely: at maintenance in the polymer of the 30% masses. polyforming of ammonium a coke remain makes 10,36%, at 40% ПФА - 13,76%, and 50% ПФА - 17,61%, as compared to an actually zero index of ungap-filling styrene-acrylic polymer. Keywords:

Keywords: polymeric compos, styrene-acrylic polymers, oxygen index, polyforming of ammonium.

Постановка проблеми

В настоящее время органо-неорганические полимерные композиты привлекают повышенное внимание благодаря своим уникальным свойствам: механическим, магнитным, оптоэлектронным, химической стойкости, устойчивости к UV-излучению, а также пониженной горючестью. Известно, что комбинация компонентов различной химической природы может приводить к образованию материала с

улучшенными характеристиками по сравнению с отдельно взятыми составляющими. Влияние наполнителя на свойства композитов в таких материалах зависит от концентрации, размера частиц, степени их агрегации, а также характера взаимодействия с полимером.

Наиболее широко используемые органические полимеры характеризуются низкой термостойкостью, а также обладают горючестью. Один из путей модификации органических полимеров и повышения огнеупорности является наполнение их неорганическими составляющими, характеризующимися рядом таких преимуществ, как негорючесть и высокая термическая устойчивость.

Необходимо отметить, что модификация неорганическими соединениями позволяет расширить круг полимерных материалов, которые могут быть использованы в качестве полимерной матрицы в технологиях текстильной и легкой промышленности для придания тканям специальных свойств.

Анализ последних исследований и публикаций

В текстильной промышленности широко используются подходы, направленные на огнезащитную отделку поверхности ткани, такие как пропитка полимерным огнезащитным составом, покрытые или ламинированные композиции на поверхности текстильных материалов [1,2]. Данные методы являются перспективным направлением для создания защитной одежды, гибких мембран, подушек безопасности, мебельно-декоративных тканей, геотекстиля, агротекстиля и технических тканей.

Инновационным методом повышения огнестойкости любого типа материала являются применение интумесцентных систем (ИС). При нагревании интумесцентные материалы образуют вспененный пористый карбонизированный слой, который защищает основной материал от воздействия теплового потока и пламени. Предложенный механизм основан на формировании защитного слоя, действующего в качестве физического барьера, замедляющий тепло- и массообмен между газовой и конденсированной фазами [3-6].

Как правило, интумесцентные системы содержат источник кислоты (антипирен), многоатомное соединение (углеродсодержащий полимер) и интумесцентный агент (газообразователь).

В настоящее время из негалогенированных антипиренов одним из самых часто используемых классов для термопластичных и терморезистивных полимеров являются антипирены на основе фосфора [7, 8]. Они могут иметь различные структуры (фосфат, фосфит, фосфинаты и т.д.) и быть в состоянии окисления (V, III, элементный P).

Фосфорсодержащие антипирены влияют на горение полимера, действуя в конденсированной и в газовой фазах [9]. При воздействии пламени фосфорсодержащий антипирен преобразуется путем термического разложения в фосфорную кислоту и, как следствие, в полифосфорную кислоту, которая этерифицирует и обезвоживает полимер с образованием карбонизированного слоя, имеющего стекловидное покрытие. Этот слой защищает полимер от теплового излучения и предотвращает его разложение.

Наиболее эффективными фосфорсодержащими антипиренами являются интумесцентные (или вспучивающиеся) антипирены, такие как полифосфат аммония (ПФА) и меламин пирофосфат, как самостоятельно, так и в сочетании с другими наполнителями.

Однако, обработка данными препаратами имеет ряд недостатков, к которым относятся низкие показатели устойчивости к мокрым обработкам, выпотеванию препаратов в процессе эксплуатации тканей, значительное падение разрывной нагрузки текстильных материалов. Для повышения прочностных характеристик и возможности инкапсулирования на поверхности ткани препаратов используют полимерные материалы.

Основные виды полимерных материалов [10-12], используемых в качестве пленкообразователя для иммобилизации наполнителей: натуральный или синтетический каучук, силиконовый каучук, поливинилхлорид, полиакрилаты, тефлон, и полиуретаны. Приведенные полимеры имеют основные преимущества с точки зрения функциональной эффективности, тем не менее, любой из этих классов не отвечает всем необходимым требованиям, таким как прочность, степень структурирования и адгезия, горючесть. В тоже время важным фактом является то, что именно композиционный полимерный материал, насыщенный антипиреном и покрывающий поверхность текстильного материала становится первым и основным барьером от воздействия открытого огня на текстильный материал и влияет на степень его защищенности от горения.

Формулирование цели исследования

Исследование термической стабильности композиционных пленок, наполненных полифосфатом аммония, с целью разработки композиции для снижения горючести текстильных материалов.

Изложение основного материала исследования

В качестве пленкообразователя, способного формировать на поверхности волокон защитную пленку использовали стирол-акриловый полимер. Оптимальное наполнение полимерной пленки полифосфатом аммония оценивали по результатам полученного кислородного индекса.

Кислородный индекс характеризует воспламеняемость материалов и показывает минимальную концентрацию кислорода в кислородоазотной смеси, при которой материал воспламеняется и горит в течение 3 мин или прогорает по длине на 5 см. На рис. 1 представлена кривая зависимости показаний кислородного индекса от содержания в полимере полифосфата аммония.

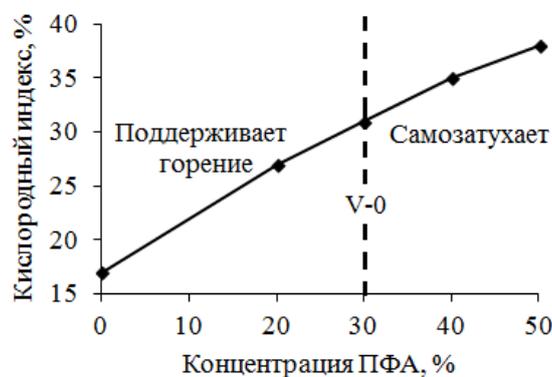


Рис. 1. Влияние содержания ПФА на огнестойкость стирол-акрилового полимера

Как видно на рис. 1, при наполнении матрицы стирол-акрилового полимера полифосфатом аммония, начиная с 30 масс. % [13, 14], достигается показатель V-0, который характеризует процесс самозатухания вертикально установленного образца, в течение 10 секунд. Кислородный индекс при этом составляет 31%. Таким образом, сделан вывод, что наполнение полимерной матрицы ниже 30% не будет эффективным, и дальнейшие исследования проводили при содержании полифосфата аммония от 30 масс. %.

Исследование влияния полифосфата аммония на термическое разложение стирол-акрилового полимера при высокотемпературном воздействии проводили с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе «Perkin-Elmer TGA 7» в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С в мин.

Механизм действия полифосфата аммония [15] при термическом разложении полимерного субстрата заключается в том, что ПФА способен понижать термическую стабильность полимеров за счёт стимуляции кислотной гидролитической реакции. При температуре 250°С происходит деградация ПФА с отщеплением воды и аммиака, которая ведет к образованию полифосфорной кислоты с ее последующим испарением и/или дегидратацией.

Из литературных источников известно, что ПФА имеет два основных процесса разложения [16]. Начало разложения происходит при температуре 270°С. В первом процессе продуктами выделения, в основном, выступают аммиак и вода (20% потери массы) при одновременном формировании сшитой полифосфорной кислоты. Выделяющийся газ, формирование сшитой стеклообразной структуры полифосфата аммония и пары воды способствуют уменьшению доступа кислорода к поверхности ткани и снижению теплоты вблизи ткани, что напрямую влияет на повышение огнезащитных свойств.

Второй процесс происходит в диапазоне 500-700°С, который является основным процессом разложения ПФА, при этом потеря массы составляет 78%. Температуры максимальной скорости потери массы (T_{max}) для двух шагов соответствуют 326°С и 625°С с остаточной массой ПФА при 700°С – 2,4 %.

Изучение термической стабильности композиционных пленок проводили методом термического анализа, основанного на измерении энергетических явлений во время нагревания образца. В результате проведенного эксперимента получены кривые термогравиметрического анализа стирол-акрилового полимера и пленок на его основе, наполненных полифосфатом аммония представленные на рис. 2.

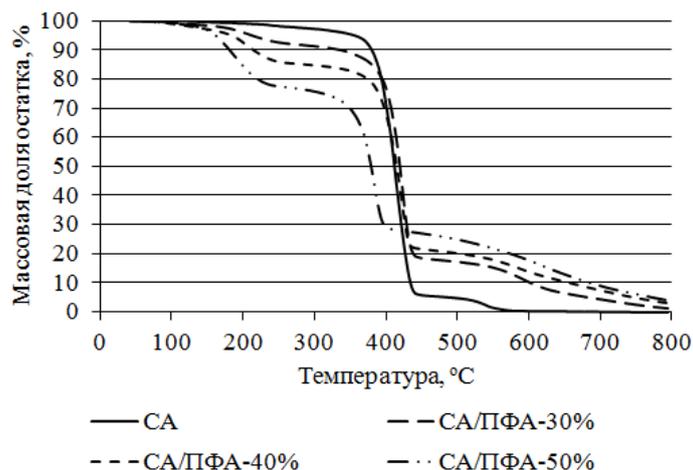


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая стирол-акрилового полимера, наполненного ПФА

Характеризуя полученную в результате эксперимента кривую ТГА для стирол-акрилового полимера можно выделить два этапа общей потери массы, при которых термическое разложение ненаполненного полимера происходит в диапазоне температур 380-550°C, коксовый остаток при температуре выше 600°C отсутствует.

Температура, при которой происходит 10%-я деструкция ($T_d^{0,1}$) стирол-акрилового полимера, соответствует 379°C, а 50%-я деструкция ($T_d^{0,5}$) происходит при 411°C (рис. 2).

В то же время, огнеупорные композиты, содержащие ПФА, характеризуются большей стадией деградации, чем исходный полимер, причиной которого является термическое разложение ПФА. Начальная температура разложения наполненных композиций, содержащих 30, 40 и 50 масс.% ПФА, ниже, чем у исходного стирол-акрилового полимера и равна 334, 213 и 180°C.

Данный процесс происходит [17] в результате разложения слоя, богатого фосфором, который снижает производство горючих газов, а также экзотермичность реакции пиролиза и способствует ограничению теплопроводности горящих материалов.

Для фосфорилированных материалов это оказывает огромное влияние на обеспечение огнестойкости системы в конденсированной фазе, что будет подавлять возгорание. В табл. 1 показано влияние температуры на изменение массы стирол-акрилового полимера, насыщенного полифосфатом аммония.

Таблица 1

Влияние ПФА на изменение массы стирол-акриловой пленки в зависимости от температуры

Композиционные пленки	Основная стадия деструкции		Массовая доля остатка при повышении температуры, %							
	$T_d^{0,1}$, °C	$T_d^{0,5}$, °C	100	200	300	400	500	600	700	800
CA	379	411	99,87	98,97	97,08	70,67	4,55	0,11	0	0
CA/ ПФА-30%	334	419	99,33	95,94	91,19	76,62	17,30	10,36	4,48	1,38
CA/ ПФА-40%	213	414	98,90	92,46	84,64	67,74	20,13	13,76	7,44	3,10
CA/ ПФА-50%	180	378	99,03	84,33	75,62	28,90	24,78	17,61	8,87	3,92

Феномен образования изолирующего защитного слоя, полученного в результате разложения фосфорных групп при относительно низких температурах, который приводит к увеличению термостабильности полимера при высоких температурах, описан авторами работы [18] как огнестойкость в конденсированной фазе, что подтверждается проведенными исследованиями.

Высокие показатели огнезащиты ткани требует высокого наполнения матрицы полимера полифосфатом аммония [19], что негативно отражается на его физико-механических свойствах. В частности, при наполнении полимерной матрицы до 20-30% ПФА условная прочность при растяжении пленки снижается примерно на 45%, а относительное удлинение при разрыве в 2,5 раза.

Однако дальнейшее повышение содержания ПФА в полимерных материалах не приводит к значительным потерям прочности при растяжении, и при 50% наполнении ПФА составляет 3,86 и 2,69 МПа.

На рис. 3 представлены ИК спектры стирол-акрилового полимера, полифосфата аммония и стирол-акрилового полимера, наполненного полифосфатом аммония. Изучение ИК спектров композиционных материалов на основе СА полимера и ПФА показало, что концентрация ПФА не влияет на положение пиков, а только на их интенсивность [20].

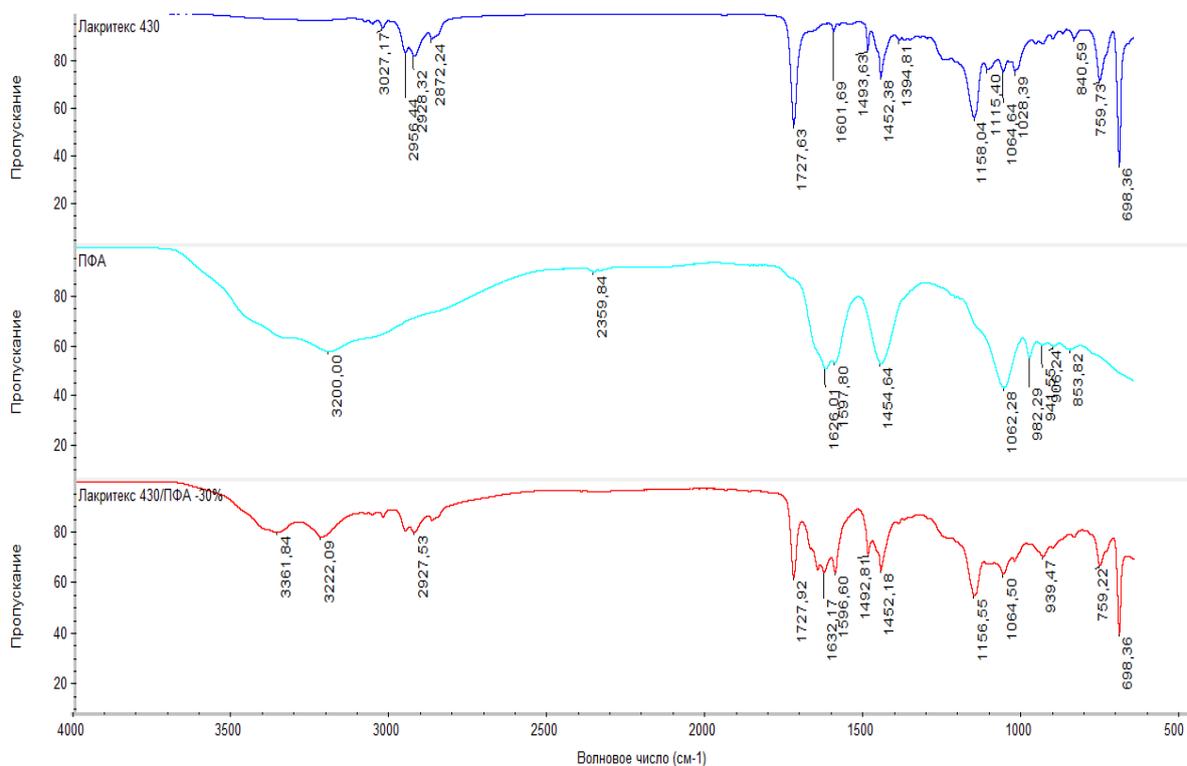


Рис. 3. ИК-спектры стирол-акрилового полимера, ПФА и полимера, наполненного ПФА (30 масс. %)

ИК-спектры композиции, наполненной 30% ПФА, не отображают образование новых связей, а проявляют пики, соответствующие стирол-акриловому полимеру и введенному ПФА [110] при 3347 и 3224 cm^{-1} (N-H), 1060 cm^{-1} (P-O симметричное колебание) и 938 cm^{-1} (симметричные колебания PO_2 и PO_3).

Выводы

Проведенный термогравиметрический анализ полимерных композиций показал, что при температуре 600°C, композиционные составы обладают более высокой термической стабильностью, а именно: при содержании в полимере 30% масс. полифосфата аммония коксовый остаток составляет 10,36%, при 40% ПФА – 13,76%, а 50% ПФА – 17,61%, по сравнению с фактически нулевым показателем ненаполненного стирол-акрилового полимера.

Таким образом, использование полифосфата аммония в композициях обосновано тем, что он действует при температурах ниже температуры деструкции полимера, а также эффективен в процессе вспучивания аморфных полимеров, к которым относится исследуемый стирол-акриловый полимер. Последующее образование коксового слоя как физического барьера между пламенем и текстильным материалом изолирует проникновение тепла и пламени вглубь материала, что способствует снижению пиролиза и улучшению огнеупорных свойств композита.

Список использованной литературы

1. Reti C. Intumescent Biobased-Polylactide Films to Flame Retard Nonwovens/ C. Reti // Journal of Engineering Fibers and Fabrics Vol 4, Issue 2, – 2009. pp. 33-39.
2. Joshi M. Nanotechnology – a new route to high-performance functional textiles / M. Joshi // Textile Progress Vol. 43, №3, – 2011. pp. 155-233.
3. Weil E.D. Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art / E.D. Weil // Journal of Fire Sciences 29(3). – 2011. pp. 259-296.
4. Dahiya J. B. Flame retardant study of cotton coated with intumescent: Kinetics and effect of metal ions / J. B. Dahiya // Journal of Scientific and Industrial Research Vol. 68, – 2009. pp. 548-554.

5. Huang N. H. Synergistic effects of sepiolite on intumescent flame retardant polypropylene / N. H. Huang // *Express Polymer Letters* Vol. 4, №12, –2010. pp. 743-752.
6. Kandare E. The use of fire-retardant intumescent mats for fire and heat protection of glass fibre-reinforced polyester composites / E. Kandare // *Thermal barrier properties* 34 (1), – 2010. pp. 21-38.
7. Morgan B. A. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems / B. A. Morgan // *Polymer for Advanced Technologies* (17), – 2006. pp. 206-217.
8. Nie S. Study on a novel and efficient flame retardant synergist–nanoporous nickel phosphates VSB-1 with intumescent flame retardants in polypropylene / S. Nie // *Polymer for Advanced Technologies* (19), – 2008. pp. 489-495.
9. Wu K. Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea–melamine–formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene / K. Wu // *Polymer for Advanced Technologies* (19), – 2008. pp. 1118-1125.
10. Desai S. M. Thermoplastic Polymers & their application in textile coatings - Part I / S. M. Desai // *Colourage*, Vol. 60 - Issue 3 – 2013. pp. 57.
11. Hall M. E. Chapter 8: Coating of technical textiles / M. E. Hall // *Handbook of Technical Textiles*. – 2000. pp. 173-179.
12. Singha K. A. Review on Coating & Lamination in Textiles: Processes and Applications / K. A. Singha // *American Journal of Polymer Science* 2 (3) – 2012. pp. 39-49.
13. Siat C. Combustion Behaviour of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer-Based Intumescent Formulations Using Oxygen Consumption Calorimetry / C. Siat // *Fire and Materials* (22), – 1998. pp. 119-128.
14. Chen Y. Reaction of melamine phosphate with pentaerythritol and its products for flame retardation of polypropylene / Y. Chen // *Polymers for Advanced Technologies* (18), – 2007. pp. 587-600.
15. Montaudo G. The Effect of Ammonium Polyphosphate on the Mechanism of Thermal Degradation of Polyureas / G. Montaudo // *Journal of Polymer Science* Vol. 21. – 1983. pp. 3321-3331.
16. Wu K. Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea–melamine–formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene / K. Wu // *Polymer for Advanced Technologies* (19), – 2008. pp. 1118-1125.
17. Introduction to DTA and DSC: 2009-2014 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.anasys.co.uk/library/dsc2.htm>
18. Nie S. Synergistic effect between a char forming agent (CFA) and microencapsulated ammonium polyphosphate on the thermal and flame retardant properties of polypropylene / S. Nie // *Polymers for Advanced Technologies* (19), - 2009. pp. 1077-1083.
19. Lu M. Study on Poly(propylene)/Ammonium Polyphosphate Composites Modified by Ethylene-1-octene Copolymer Grafted with Glycidyl Methacrylate / M. Lu // *Journal of Applied and Polymer Science*. – Vol. 93, – 2003. pp. 412-419.
20. Chen D. Combustion properties and transference behavior of ultrafine microencapsulated ammonium polyphosphate in ramie fabric-reinforced poly(L-lactic acid) biocomposites / D. Chen // *Polymer International* (60), –2011. pp. 599-606.