

*На правах рукописи*

**ХАШХОЖЕВА Регина Рашидовна**

**КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И  
МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ИНТУМЕСЦЕНТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени кандидата  
технических наук**

**Нальчик - 2016**

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

**Научный руководитель:** **Хаширова Светлана Юрьевна**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Королев Юрий Митрофанович,**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБУН «Институт нефтехимического  
синтеза им.А.В. Топчиева» РАН,  
ведущий научный сотрудник

**Джалилов Абдулахат Турапович,**  
доктор химических наук, профессор,  
ГУП «Ташкентский научно-  
исследовательский институт химической  
технологии», директор

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится «24» марта 2016 г. в 15.<sup>00</sup> на заседании Диссертационного совета Д 212.076.09 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, диссертационный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» [www.kbsu.ru](http://www.kbsu.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_» февраля 2016 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Т.А. Борукаев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Благодаря сочетанию физико-химических, механических, диэлектрических свойств и высокой скорости кристаллизации, в последние годы заметно расширилась сфера практического применения полибутилентерефталата (ПБТ) и композитов на его основе в различных областях промышленности и, прежде всего, в машиностроении, радиотехнической и электронной промышленности.

Замечательные свойства этого полимера определили быстрый рост его выпуска. В настоящее время в России потребляется около 9 тыс. т. в год ПБТ, тогда как в мире – около 1 млн. т. в год и, согласно прогнозам, за последующие пять лет эта цифра удвоится.

Перспективой для дальнейшего развития производства и применения полибутилентерефталата является разработка композитных и нанокompозитных марок ПБТ пониженной горючести не содержащих галогенов, что, в основном, является следованием экологическим директивам на всей территории ЕС и общей тенденцией к выпуску «зеленой» продукции. Однако, на сегодняшний день огнестойкость многих полибутилентерефталатов, по-прежнему основывается на тех составах, которые содержат галогены. Это связано, во-первых со сложностью выбора эффективных антипиренов для получения огнестойких марок ПБТ в связи с их неблагоприятным деструктурирующим воздействием на модифицируемый полимер.

Во-вторых, для достижения эффекта повышения огнестойкости ПБТ, в полимерную матрицу необходимо вводить большие (до 30-40 масс. %) количества антипирена. Такие высокие уровни содержания антипирена в качестве наполнителя приводят к повышению вязкости полимерного материала и, как следствие, к увеличению времени изготовления, повышению температуры полимерного материала в ходе экструзии, что в свою очередь может вызвать термическое разложение содержащегося в нем антипирена. Большое содержание антипирена в полимерной матрице также может привести к ухудшению ее механических и эластичных свойств.

Для решения указанных проблем перспективным является использование комбинации безгалогенных интумесцентных соединений и слоистосиликатных наноструктурных наполнителей. К числу преимуществ интумесцентных соединений относят их хорошую совместимость с основным полимером, меньшую миграцию из полимерного материала, высокую стойкость к различным внешним воздействиям и эффективные антипиренирующие свойства. Слоистосиликатные наноструктурные наполнители также могут положительно повлиять на огнестойкость и физико-механические характеристики ПБТ при небольшом наполнении (до 3%). Одновременное использование интумесцентных соединений с наноразмерными наполнителями может внести значительный вклад в снижение антипиреновой нагрузки, тем самым, нивелируя отрицательное воздействие антипиренов на физико-механические свойства ПБТ.

В связи с этим, исследование комплексного влияния интумесцентных соединений различного химического строения в сочетании со слоистыми силикатами на огнестойкость и физико-химические свойства полибутилентерефталата является актуальной задачей, решение которой позволит расширить не только сферу применения

такого яркого полимера как полибутилентерефталат, но и возможности управления структурой и прогнозирования свойств полимерных композитов на основе органомодифицированного монтмориллонита.

**Цель** настоящей работы заключалась в разработке и исследовании новых композитных материалов пониженной горючести на основе полибутилентерефталата, интумесцентных соединений различного химического строения и органомодифицированного монтмориллонита с повышенными физико-механическими характеристиками при невысоких степенях наполнения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка новых антипирлирующих составов на основе монтмориллонита российского месторождения в Кабардино-Балкарии и интумесцентных соединений различного химического строения, в том числе полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита;
- разработка и исследование новых органоглин (ОГ) на основе монтмориллонита и интумесцентных соединений различного химического строения - полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита;
- исследование влияния интумесцентных соединений, их смесей с монтмориллонитом и органоглин на их основе на огнестойкость, термические и физико-механические свойства полибутилентерефталата;
- установление взаимосвязи огнестойкости и физико-химических свойств полученных композитных полибутилентерефталатов с химическим строением интумесцентного соединения;
- сравнительный анализ огнестойкости, термических и физико-механических свойств полимерных композитов на основе полибутилентерефталата, интумесцентных соединений различного химического строения и органоглин различного состава;
- разработка огнестойкого полибутилентерефталата с повышенными физико-механическими свойствами.

**Научная новизна работы.** Разработаны новые огнестойкие композитные материалы на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями различного химического строения с повышенными физико-механическими свойствами.

Впервые исследованы особенности органомодификации монтмориллонита интумесцентными соединениями и показано, что монтмориллонит, модифицированный полифосфатом аммония, меламинам и пентаэритритом является эффективным наполнителем для повышения огнестойкости, модуля упругости и прочности полибутилентерефталата уже при содержании 3 масс. %.

Разработаны новые органоглины с высокой термической устойчивостью для эффективной модификации полибутилентерефталата и других термостойких полимеров.

Впервые проведено комплексное исследование огнестойкости полибутилентерефталата, модифицированного смесью монтмориллонита с интумесцентными соединениями и монтмориллонитом, предварительно модифицированным интумесцентными соединениями методом кон-калориметрического анализа. Показано, что

органоглины являются более эффективными наполнителями, по сравнению со смесями слоистого силиката с антипиренами и понижают скорость тепловыделения при горении в 2 раза по сравнению с ненаполненным полибутилентерефталатом.

Выявлены особенности и закономерности процессов горения композитов ПБТ по сравнению с исходным полимером.

Найдено, что блок-сополимер полибутилентерефталата с политетраметиле-ноксидом позволяет нивелировать эффект снижения ударной вязкости при введении наполнителей.

Установлено, что использование в качестве наполнителя полибутилентерефталата антипирирующих смесей и органоглин на основе монтмориллонита и интумесцентных огнегасящих соединений позволяет значительно уменьшить расход дорогостоящих антипиренов, оптимизировать их влияние на физико-механические свойства полибутилентерефталата и получить полимерный композитный ПБТ с пониженной горючестью и повышенными физико-механическими свойствами.

**Практическая значимость.** Полученные в работе результаты расширяют ассортимент используемых для полибутилентерефталата нетоксичных наполнителей полифункционального действия и открывают возможность получения композитного ПБТ с повышенной огнестойкостью и физико-механическими свойствами при содержании наполнителя всего 3 масс.%. Выявленные закономерности влияния интумесцентных соединений различного химического строения и их комбинации с монтмориллонитом на огнестойкость и физико-химические свойства полибутилентерефталата вносят вклад в формирование базы, необходимой для создания новых полимерных композитов с заданными свойствами и технологии их производства.

Полученные результаты используются в образовательном процессе при преподавании студентам химического факультета КБГУ дисциплин «Физико-химия композитов», «Технология переработки пластических масс», «Структура и свойства полимеров».

**Личный вклад автора.** Подбор и анализ научной литературы по теме диссертации, экспериментальная часть работы, обработка полученных результатов и их обсуждение выполнены лично автором. Стратегическое планирование исследований и методологии выполнения эксперимента, обсуждение результатов выполнены под руководством научного руководителя. В обсуждении полученных результатов участвовали также соавторы опубликованных работ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на: V, VI, X Международных научно-практических конференциях «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик 2009, 2010, 2014); XIII Международной Научно-практической конференции «Научоемкие химические технологии – 2010» (Иваново, 2010); Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Нальчик, 2011, 2012); Международной научно-практической конференции «Химия: состояние, перспективы развития» (Грозный, 2014).

**Публикации.** По результатам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, получен 1 патент РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация общим объемом 136 страниц состоит из введения, 3 глав, заключения, списка цитируемой литературы (129 наиме-

нований). Диссертация включает 64 рисунка, 29 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проблемы и выбранного направления исследования, обозначена общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Глава 1 (Литературный обзор)** посвящена способам повышения огнестойкости ПБТ, антипиренам различного химического строения, слоистым алюмосиликатам, особенностям их поверхностной модификации и полимер/слоистосиликатным нанокompозитам. Рассмотрены структура, физико-химические свойства, механизмы действия интумесцентных соединений и слоистых алюмосиликатов. Обсуждено поведение при термическом разложении основных компонентов интумесцентных композиций в зависимости от химического строения. Рассмотрены особенности органомодификации монтмориллонита и свойства полимерных нанокompозитов, содержащих слоистые силикаты. Проведен анализ зарегистрированных мировых патентов по выбранному научному направлению.

**Глава 2 (Экспериментальная часть)** включает основные объекты исследования и их характеристики. Представлены методики получения органоглин и полимерных композиционных материалов. Приведены и охарактеризованы методы исследования, использованные в работе для изучения структуры, физико-химических свойств и огнестойкости разработанных материалов.

**Глава 3 (Обсуждение результатов)** состоит из шести разделов.

### **3.1 Разработка и исследование монтмориллонита, модифицированного интумесцентными антипиренами**

Важными и интересными свойствами слоистосиликатных наночастиц являются их повышенная термостойкость и способность замедлять горение полимеров при очень низких уровнях содержания наполнителя. Поэтому на первом этапе работы перспективным представлялось разработать антипирирующие составы на основе монтмориллонита и интумесцентных соединений – полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита путем получения органоглин на их основе.

Для изучения особенностей модификации монтмориллонита (ММТ) полифосфатом аммония (ПФА), меламином (МА) и пентаэритритом (ПЭР) был использован метод инфракрасной спектроскопии (рис. 1).

Наиболее характерным признаком взаимодействия полифосфата аммония с монтмориллонитом (спектр 2) можно считать появление в спектре широкой полосы с максимумами в области  $3330-3070\text{ см}^{-1}$ , характерными для  $\text{NH}_4^+$ -групп, а также уширение и смещение полосы с максимумом в области  $1012\text{ до }1027\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям Si-O-Si. Это свидетельствует о том, что ПФА образует достаточно прочные координационные связи с монтмориллонитом.

Модификация монтмориллонита меламином (спектр 3) приводит к появлению слабых максимумов в области  $3400-3200\text{ см}^{-1}$ , соответствующих деформационным

колебаниям NH-группы. В области 1480-1660  $\text{см}^{-1}$  появляются множественные полосы, соответствующие деформационным колебаниям  $\text{NH}_2$ -группы и  $\text{C}=\text{N}$ -связи в цикле, а также пик в области 812  $\text{см}^{-1}$ , характерный для неплоских деформационных колебаний  $\text{NH}_2$ -группы. Совокупность полос поглощения 1450  $\text{см}^{-1}$ , 1050  $\text{см}^{-1}$ , 1250  $\text{см}^{-1}$  говорит о наличии в органоглине 1,3,5-триамина, являющегося структурным фрагментом меламина.

Взаимодействие пентаэритрита с монтмориллонитом (спектр 4) подтверждается появлением характеристических полос в области 2941 и 2884  $\text{см}^{-1}$  характерных для  $\text{CH}_2$ -группы, максимумов полос в области 1450-1250  $\text{см}^{-1}$ , характерных для R-OH-группы и уширением полосы в области 1400  $\text{см}^{-1}$ .

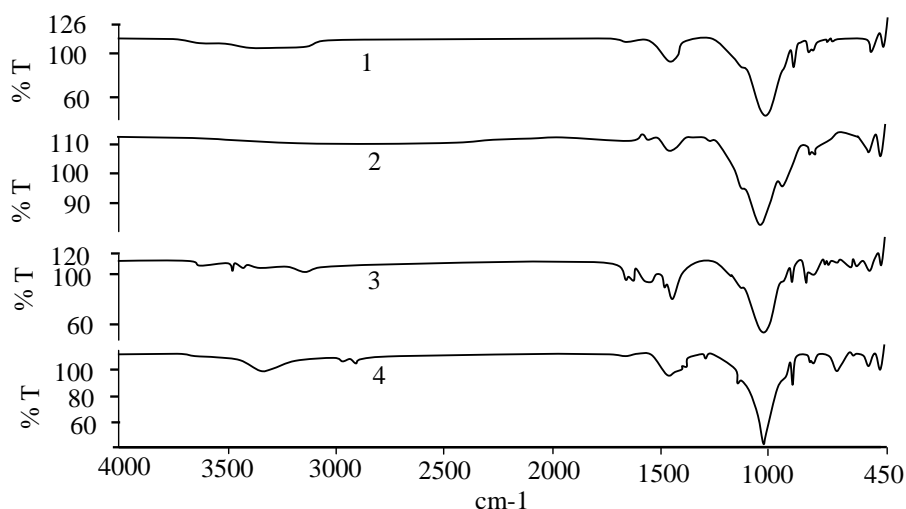


Рисунок 1 - ИК-спектры: ММТ (1), органоглина (ММТ/ПФА) (2), органоглина (ММТ/МА) (3), органоглина (ММТ/ПЭР) (4)

Таким образом, ИК-спектроскопические исследования демонстрируют внедрение выбранных органических модификаторов в структуру монтмориллонита.

Полученные данные нашли подтверждение при исследовании термостойкости разработанных органоглин (рис.2).

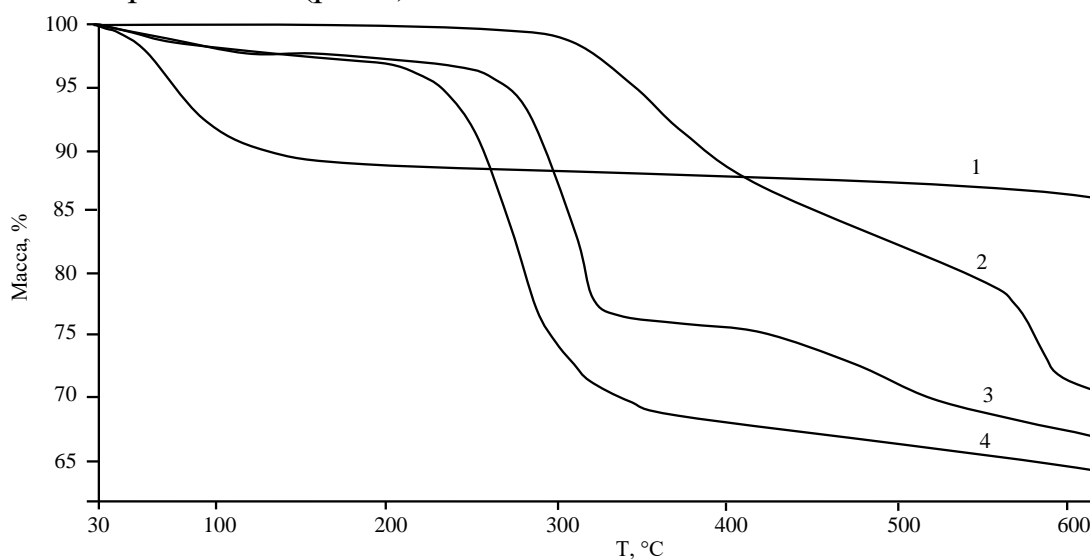


Рисунок 2 - Кривые термогравиметрического анализа монтмориллонита (1), органоглины (ММТ/ПФА) (2), органоглины (ММТ/МА) (3), органоглины (ММТ/ПЭР) (4)

Как видно из рис. 2, органо модификаторы при внедрении в структуру монтмориллонита в зависимости от своего химического строения вытесняют разные количества слабо связанной (осмотической и капиллярной) и сильно связанной (адсорбционно-связанной) воды. Наибольшее количество воды из ММТ вытесняет ПФА, что свидетельствует о его более высокой эффективности в качестве органо модификатора слоистого силиката по сравнению с МА и ПЭР. Образование прочных координационных связей ПФА с ММТ, выявленное при ИК-спектроскопии, подтверждается высокой термостойкостью данной органо глины (потеря 5% массы при 347 °С). По термостойкости, разработанные органо глины можно расположить в ряд: ММТ/ПФА > ММТ/МА > ММТ/ПЭР. Термическая деструкция органической составляющей всех разработанных органо глин начинается при температурах выше 240 °С, что позволяет использовать их для модификации полибутилентерефталата методом смешения в расплаве.

### 3.2. Влияние полифосфата аммония и антипирирующих составов на его основе на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата

Изучено влияние полифосфата аммония на горючесть (табл.1) и термоокислительную деструкцию ПБТ.

Таблица 1 - Горючесть композитов на основе ПБТ и ПФА

Образцы	Время остаточного горения, с	КИ,%
ПБТ экстр.	180	21,4
ПБТ+3% ПФА	115	21,5
ПБТ+5% ПФА	98	22,5
ПБТ+10% ПФА	54	23,2

Как видно из табл. 1, ПФА применительно к ПБТ обладает огнезащитным действием при его содержании более 10 масс. %.

Термогравиметрический анализ композитов ПБТ/ПФА показал, что введение ПФА в полимерную матрицу ПБТ снижает температуру деструкции полимера. Было выявлено, что при модификации ПБТ полифосфатом аммония количество твердого остатка, полученного после основного этапа потери массы композита, оказалось ниже прогнозируемого. В связи с этим было проведено ИК исследование продуктов разложения композита на основе ПБТ и ПФА (рис. 3).

При термической деструкции ненаполненного ПБТ в инертной среде наблюдалось устойчивое увеличение концентрации ангидрида в продуктах разложения.

В спектре (1) полосы поглощения 3196, 1436, 800 и 479 см<sup>-1</sup> обусловлены присутствием ПФА в полимерном композите. Связи Р=О отвечает максимум в области 1260 см<sup>-1</sup>, полосы поглощения 1084, 1012 см<sup>-1</sup> соответствуют связи Р-О.

Разложение до 25% по массе (спектр 2) привело к сильному снижению интенсивности полос при 800, 1436, 1012-1084 см<sup>-1</sup> и исчезновению полос при 3196 и 479 см<sup>-1</sup>, указывающих на разложение ПФА. Одновременно происходит образование полифосфорной кислоты, о чем свидетельствуют полосы поглощения 2523, 1698, 1018 и 574 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектре 3, соответствующем 60% разложения композита по массе, полосы полифосфорной кислоты становятся доминирующими. В процессе дальнейшей деструкции менее интенсивными становятся полосы поглощения в области 1713 см<sup>-1</sup>



(C=O),  $1350\text{ cm}^{-1}$  (C-O),  $1101\text{ cm}^{-1}$  (O-CH<sub>2</sub>),  $741\text{ cm}^{-1}$  (аром. C-H). Пик в области  $3582\text{ cm}^{-1}$  свидетельствует об образовании свободных гидроксильных групп вследствие выделения летучих продуктов (аммиака и воды). В отличие от исходного ПБТ, в продуктах разложения композита ангидридные структуры не были обнаружены.

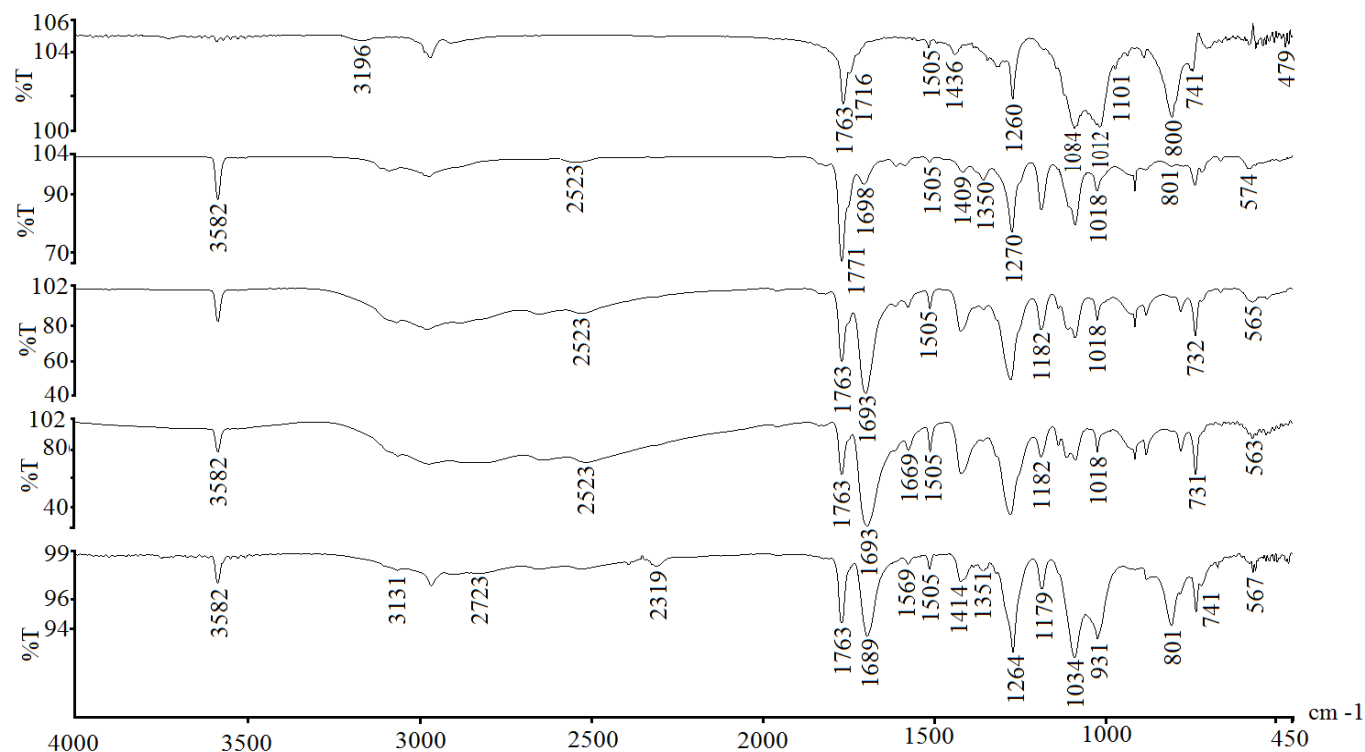
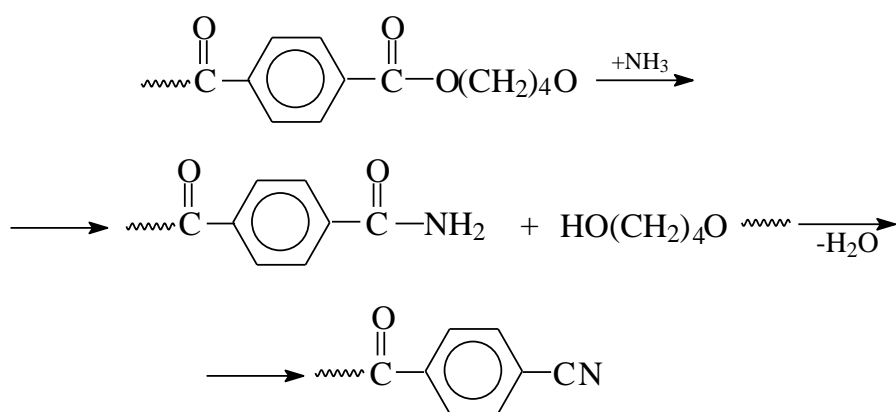


Рисунок 3 - Инфракрасные спектры продуктов разложения композита ПБТ-ПФА на различных этапах потери веса в инертной атмосфере: 10% (1); 25% (2); 40% (3); 60% (4); после основного этапа (5).

В ИК-спектре твердого остатка, оставшегося после основного этапа потери массы (спектр 5), полосы поглощения при  $2723$ ,  $2319$ ,  $1689$ ,  $1018$ ,  $931$ ,  $493$   $567$  и  $2523\text{ cm}^{-1}$  обусловлены полифосфорной кислотой. На данном спектре видны также полосы поглощения при  $3131$ ,  $1034$ ,  $1414$  и  $801\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие аммиаку, который, вероятно, является продуктом гидролиза некоторых имидофосфорных кислот.

На основании полученных данных можно утверждать, что добавление ПФА меняет механизм термодеструкции ПБТ. Термоокислительная деструкция композита ПБТ/ПФА основана на разложении менее стабильного ПФА, обеспечивающего образование полифосфорной и (или) имидофосфорной кислот и аммиака. Впоследствии аммиак вызывает деструкцию ПБТ по механизму аммонолиза, как показано ниже:



Таким образом, твердый остаток при термодеструкции композита ПБТ/ПФА образуется только за счет образования полифосфорной и (или) аминфосфорной кислот.

Для изучения влияния антипирецирующих составов на основе полифосфата аммония и монтмориллонита на огнестойкость и физико-механические свойства ПБТ были получены следующие композиты:

- ПБТ, модифицированный 3% смеси монтмориллонита и полифосфата аммония (ПБТ+3%(ММТ+ПФА));
- ПБТ, модифицированный 3% органоглины, полученной путем предварительной модификации монтмориллонита полифосфатом аммония (ПБТ+3%(ММТ/ПФА)).

В качестве объектов сравнения использовались композиты:

- ПБТ, модифицированный 3% полифосфата аммония (ПБТ+3% ПФА);
- ПБТ, модифицированный 3% монтмориллонита (ПБТ+3% ММТ).

В настоящее время при оценке огнестойкости полимерных материалов наиболее реальными (точными и информативными) являются кон-калориметрические испытания, проводимые по международным стандартам и позволяющие выявить поведение материала в условиях реального пожара. В связи с этим огнестойкость разработанных композитов оценивалась методом кон-калориметрического анализа при внешнем потоке излучения мощностью 50 кВт/м<sup>2</sup>, что является эквивалентным тепловому излучению, возникающему при пожаре.

На рис. 4 приведены зависимости скорости тепловыделения от времени сгорания полибутилентерефталата и композитов на его основе. Пиковое значение этой скорости, является единственно важным параметром процесса горения, и может рассматриваться как «движущая сила» этого процесса.

Из рис.4 видно, что скорость тепловыделения в случае ПБТ, модифицированного органоглиной (ММТ/ПФА) практически в 2 раза ниже по сравнению с исходным ПБТ. При этом количество выделяемой теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения) также вдвое ниже количества теплоты, выделяемой при сгорании исходного ПБТ.

Повышение сопротивления воздействию теплового потока обусловлено образованием огнезащитного слоя, возникающего при реакции между ПФА, ММТ и ПБТ. Образующийся защитный слой эффективно препятствует теплопереносу.

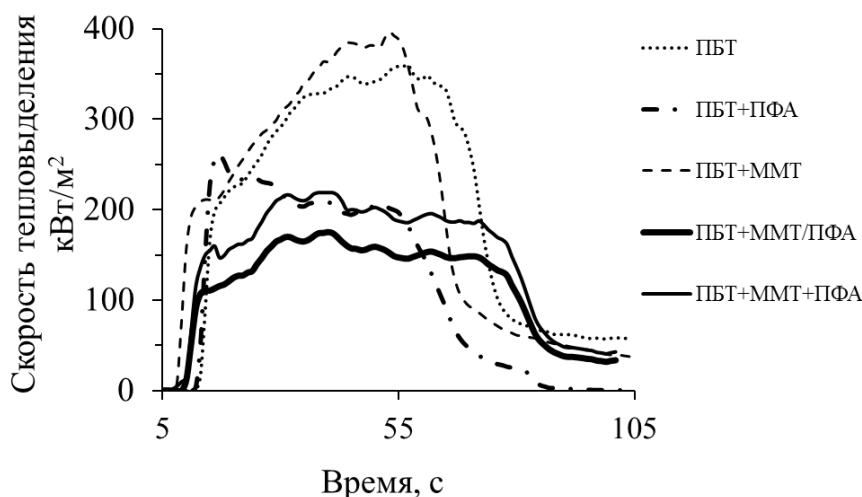


Рисунок 4 -Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

На кривых рис. 4 первый пик скорости тепловыделения соответствует моменту образования эффективного коксового слоя, который ограничивает рост скорости тепловыделения. Снижение скорости тепловыделения наступает при загустевании кокса. Появление повторных максимумов на кривой может быть вызвано растрескиванием кокса или увеличением эффективного пиролиза.

Значения эффективной теплоты сгорания для исходного ПБТ и ряда композитов на его основе (рис.4) совпадают и равны ~ 21 МДж/кг, что свидетельствует о твердофазном характере гашения пламени.

Для композитов, содержащих ММТ, характерно понижение периода индукции воспламенения по сравнению с исходным ПБТ, обусловленное каталитическими процессами пиролиза на поверхности алюмосиликата.

При этом показатель удельного дымовыделения при сгорании композита ПБТ-ММТ/ПФА снижается незначительно в сравнении с исходным ПБТ (рис. 5).

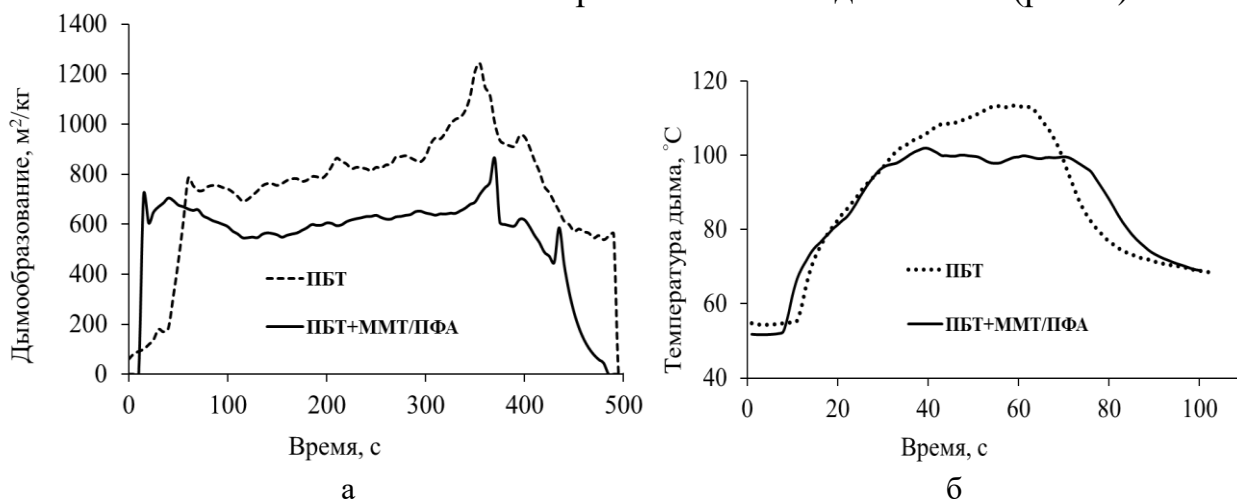


Рисунок 5 – Зависимости скорости дымовыделения (а) и температуры выделяемого дыма (б) от времени сгорания образцов

Введение в ПБТ всех разработанных антипирлирующих систем приводит к уменьшению времени остаточного горения (табл. 2), по этому параметру наиболее эффективным огнегасящим составом оказался ММТ/ПФА.

Таблица 2- Горючесть композитов на основе на основе ПБТ с ПФА и ММТ

Образец	ПБТ экстр.	ПБТ+3% ПФА	ПБТ+5% ПФА	ПБТ+10% ПФА	ПБТ+ 3% ММТ	ПБТ+ 3% ММТ+ПФА	ПБТ+ 3% ММТ/ПФА
Время горения, с.	180	115	98	54	65	27	10
Категория горючести	сгорающий	затухающий	затухающий	затухающий	сгорающий	затухающий	затухающий

Так, время остаточного горения композита (ММТ/ПФА), не превысило 10 с, что позволяет отнести данный композит к категории ПВ-0 трудногорючих материалов. Таким образом, комбинация монтмориллонита с полифосфатом аммония приводит к синергическому эффекту.

Результаты исследования полученных композитов методом дифференциально-сканирующей калориметрии приведены в табл. 3.

Таблица 3 -Результаты ДСК - анализа композитов на основе ПБТ с ПФА и ММТ

Образец	К, Дж/г/с	$\Delta H_{пл.}$ , Дж/г	$\Delta H_{кр.}$ , Дж/г	$\alpha$ , %
ПБТ экстр.	0,7	40,8	54,0	28,7
ПБТ+ 3% ПФА	0,9	49,1	46,1	34,6
ПБТ+3% ММТ	0,99	54,7	55,0	38,5
ПБТ+3% АП смесь (ММТ+ПФА)	0,89	40,2	43,0	28,3
ПБТ+ 3% ОГ (ММТ/ПФА)	0,82	47,9	47,2	33,7

Как видно из табл. 3, введение в ПБТ предложенных модификаторов приводит к увеличению степени кристалличности. Известно, что увеличение степени кристалличности связано с образованием нанокompозита с хорошей степенью анизодиметрии наночастиц. При этом, как видно из таблицы, в случае использования антипирирующей (АП) смеси ММТ + ПФА степень кристалличности снижается, что свидетельствует о присутствии в матрице не полностью распавшихся тактоидов слоистого силиката. А в случае органоглины, полученной предварительной модификацией ММТ полифосфатом аммония, степень кристалличности повышается, что свидетельствует о лучшем распределении наполнителя в полимерной матрице.

Таким образом, введение в ПБТ органоглины (ММТ/ПФА) способствует образованию более упорядоченной надмолекулярной структуры в результате появления центров кристаллизации и ограничения роста сферолитов. Данные ДСК подтверждаются микроснимками, полученными с помощью СЭМ (рис.6).

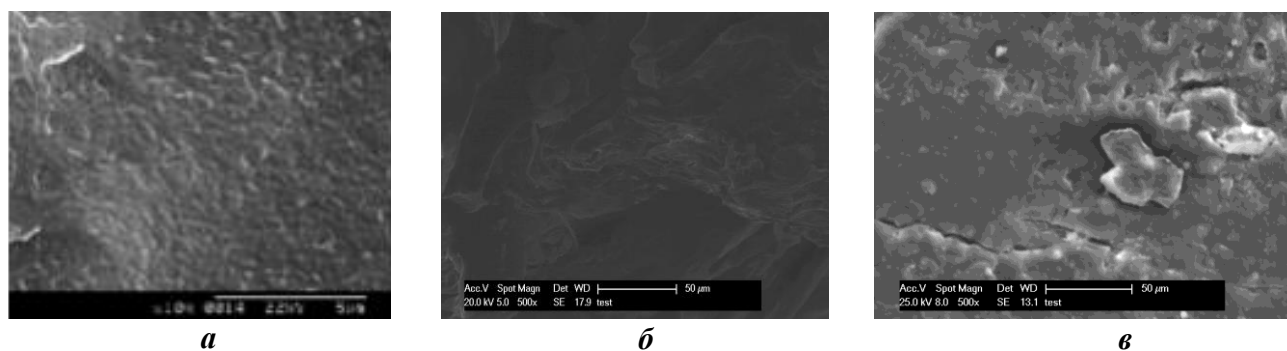


Рисунок 6 - Микроснимки (СЭМ) ПБТ (а), ПБТ+ ОГ (ММТ/ПФА) (б), ПБТ + АП смесь (ММТ+ПФА) (в)

Таблица 4 - Физико-механические и реологические свойства композитов на основе ПБТ с ПФА и ММТ

Образец	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon_p$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon(\sigma_{max})$ , мм $l_0=90$ мм	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст.}$ (1 мм/мин), МПа	$E_{раст.}$ (10 мм/мин), МПа	ТВ. по Шору	ПТР, г/10 мин.
ПБТ экстр.	40,4	39,8	7,7	5,3	5,3	2513	1915	1975	79/74	36,9
ПБТ+3% ПФА	55,2	54,2	11,0	21,0	14,8	2814	2035	2062	80/74	39,3
ПБТ+3% ММТ	53,0	52,2	9,6	14,0	13,5	2487	1990	2004	78/74	46,5
ПБТ+3% АП смесь (ММТ+ПФА)	51,4	52,1	10,7	7,4	7,3	2854	2071	2107	79/74	37,7
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПФА)	55,5	54,8	13,8	22,8	17,7	2721	2084	2113	78/73	40,5

Как видно из рис. 6, в композите ПБТ+ММТ+ПФА наблюдаются агломераты наполнителя, а ПБТ, модифицированный органоглиной (ММТ/ПФА), отличается лучшим распределением наполнителя в полимерной матрице.

Результаты исследования физико-механических и реологических характеристик полученных композитных материалов на основе ПБТ приведены в табл. 4.

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, наиболее эффективным наполнителем ПБТ для повышения огнестойкости и физико-механических характеристик, является органоглина, полученная предварительной модификацией монтмориллонита полифосфатом аммония (ММТ/ПФА).

### 3.3 Влияние антипирирующих составов на основе меламина и монтмориллонита на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата

В данном разделе изучено влияние на огнестойкость и физико-механические свойства ПБТ антипирирующих составов на основе меламина:

- ПБТ, модифицированный 3% смеси монтмориллонита и меламина (ПБТ+3% (ММТ+МА));
- ПБТ, модифицированный 3% органоглины, полученной путем предварительной модификации монтмориллонита меламина (ПБТ+3% (ММТ/МА)).

Кривые скорости тепловыделения (рис. 7) показали значительное снижение максимального значения скорости тепловыделения полимерного композита на основе ПБТ и ОГ (ММТ/МА) по сравнению с ненаполненным ПБТ. Также наблюдается почти двукратное снижение количества выделяемой теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения) композита модифицированного ОГ на основе МА по сравнению с исходным ПБТ.

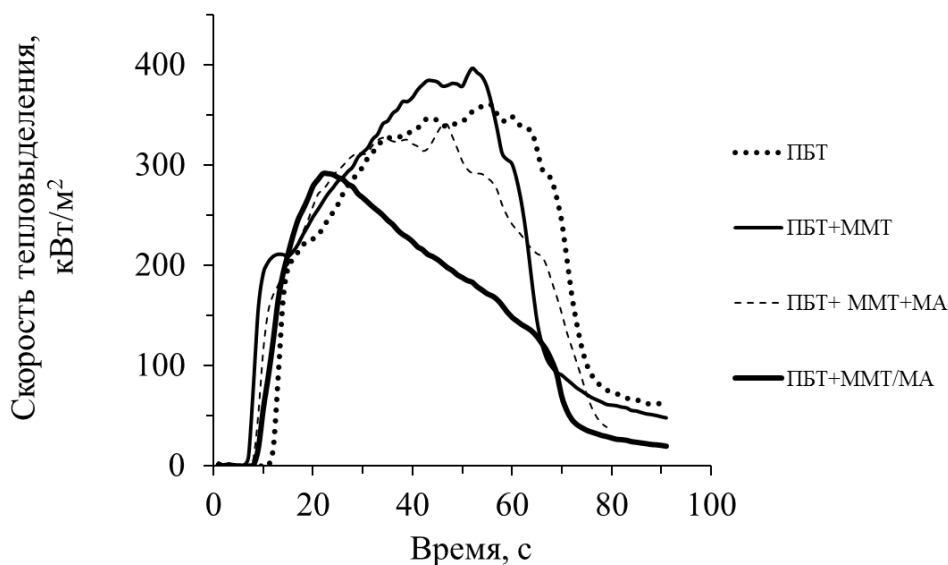


Рисунок 7 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

На кривой композита ПБТ+ММТ/МА присутствует единственный пик скорости тепловыделения, что свидетельствует об образовании устойчивого к растрескиванию коксового слоя. Также наблюдается снижение периода индукции воспламенения, связанное с каталитическими процессами пиролиза на поверхности алюмосиликата. Композиты демонстрируют снижение дымообразования и температуры дымовыделения по сравнению с ПБТ (рис. 8).

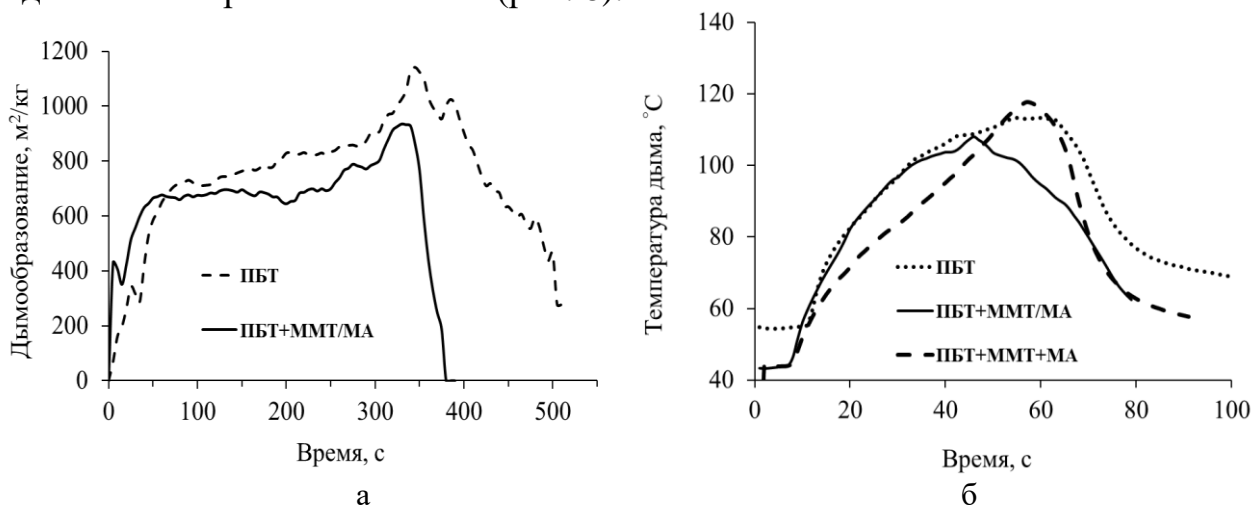


Рисунок 8 - Зависимость скорости дымообразования (а) и температуры выделяемого дыма (б) от времени сгорания образцов

В табл. 5 представлены результаты исследования горючести композитов.

Из данных табл. 5 видно, что индивидуальное введение в ПБТ меламин и монтмориллонита незначительно влияет на стойкость к горению материала: обе композиции (как и исходный полимер) являются сгорающими. Совместное же использование МА и ММТ способствует существенному снижению горючести полибутилтерефталата.

Таблица 5 - Горючесть полимерных композитов на основе ПБТ, МА и ММТ

Образец	Время остаточного горения, с	Категория горючести
ПБТ экстр.	180	сгорающий
ПБТ+ 3% МА	104	сгорающий
ПБТ+ 3% ММТ	65	сгорающий
ПБТ+ 3% АП смесь (ММТ+МА)	18	затухающий
ПБТ+ 3% ОГ (ММТ/МА)	9	затухающий

Время остаточного горения композита ПБТ+ММТ+МА не превышает 20 с, что позволяет отнести композит к категории ПВ-1 трудногорючих полимеров. Время остаточного горения композиции ПБТ+ММТ/МА не превышает 10 с, что соответствует материалам категории ПВ-0, т. е. композиция является самозатухающей. Вклад меламина в механизм снижения горючести аналогичен полифосфату аммония, меламина улетучивается,

оставляя в твердой фазе полимера полифосфорную кислоту, являющуюся прекурсором кокса.

ДСК исследование композитов показало, что введение в ПБТ органоглины (ММТ/МА) способствует повышению скорости кристаллизации полимера с образованием более однородной структуры (табл. 6).

Таблица 6 - Результаты ДСК – анализа композитов на основе ПБТ с МА и ММТ

Образец	К, Дж/г/сек	$\Delta H_{пл.}$ , Дж/г	$\Delta H_{кр.}$ , Дж/г	$\alpha$ , %
ПБТ	0,7	40,8	54	28,7
ПБТ+3% МА	0,7	61,9	55	43,6
ПБТ+3% ММТ	1,0	54,7	55	38,5
ПБТ+3% АП смесь (ММТ+МА)	0,9	50,3	50	35,4
ПБТ+ОГ3%(ММТ/МА)	0,95	47,2	49	33,3

На рис. 9 представлены микроснимки (СЭМ) композитов.

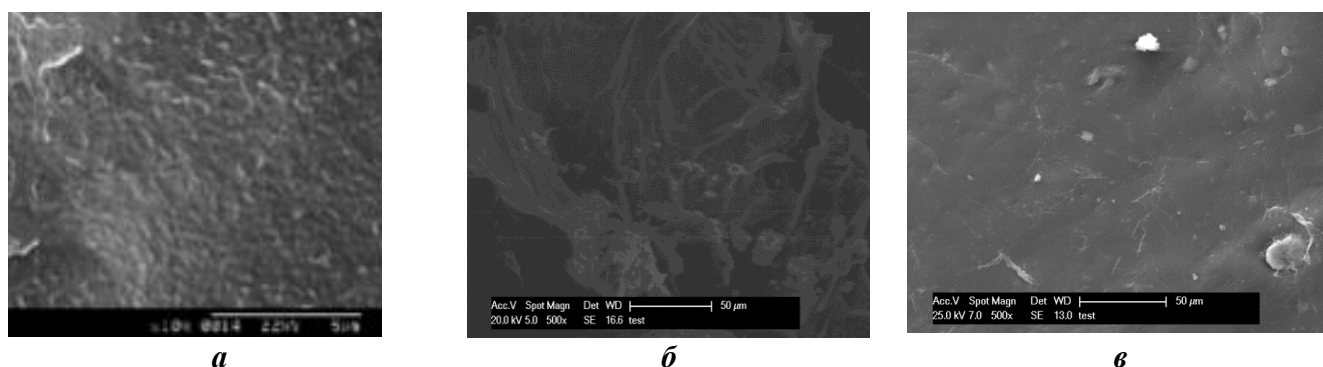


Рисунок 9-Микроснимки (СЭМ) ПБТ (а), ПБТ+ОГ (ММТ/МА) (б), ПБТ+АП смесь (ММТ+МА) (в)

Видно, что в композите ПБТ + органоглина наблюдается достаточно равномерное распределение ОГ в матрице ПБТ.

В табл. 7 представлены результаты исследования физико-механических и реологических свойств меламинасодержащих композитов ПБТ

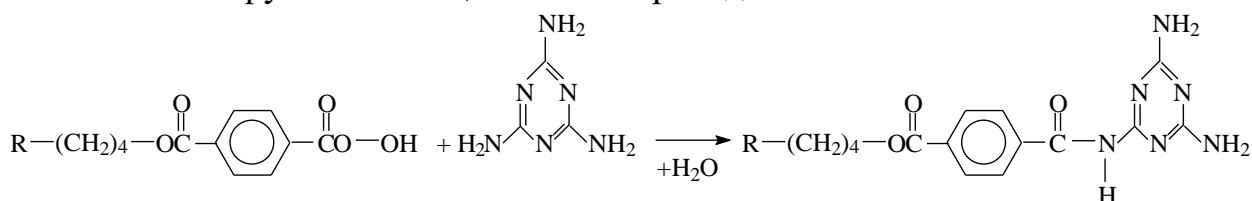
Таблица 7 - Физико-механические и реологические свойства композитов на основе ПБТ с МА и ММТ

Образец	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon_p$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon(\sigma_{max})$ , мм $l_0=90$ мм	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст.}$ (1 мм/мин), МПа	$E_{раст.}$ (10 мм/мин), МПа	Твердость по Шору	ПТР, г/10 мин.
ПБТ экстр.	40,4	39,8	7,7	5,3	5,3	2513	1915	1975	79/74	36,9
ПБТ+3% МА	49,6	54,7	16,0	3,7	31,8	2709	2065	2094	79/75	39,3
ПБТ+3% ММТ	53,0	52,2	9,6	14,0	13,5	2487	1990	2004	78/74	46,5
ПБТ+3%АП смесь (ММТ+МА)	44,6	53,2	11,8	6,7	6,7	2418	2020	2058	80/74	40,0
ПБТ+3% ОГ (ММТ/МА)	33,2	-	-	3,7	3,6	2973	2185	2212	79/76	40,5

Как видно из табл. 7, при введении меламинасодержащих модификаторов наблюдается рост деформационно-прочностных и реологических свойств ПБТ.

При этом, как и в случае с ПФА, предварительная модификация монтмориллонита меламином эффективнее проявляет себя для повышения физико-механических свойств. Это объясняется тем, что в случае механического смешения молекулы интумесцентных соединений и, в частности, меламина не внедряются в межплоскостное пространство ММТ, происходит разрыхление слоя полимера, контактирующего с глиной, что препятствует полной термодинамической совместимости с полимерной матрицей.

Это приводит к тому, что полимерный композит, полученный при модификации ПБТ смесью монтмориллонита с интумесцентным соединением, легко разрушается при деформации, в отличие от композита, модифицированного органоглиной (ММТ/МА), в котором расположенные в межплоскостных пространствах монтмориллонита аминогруппы меламина вступают в сильные полярные взаимодействия с карбоксильными группами ПБТ, согласно приведенной ниже схеме:



Это способствует интеркаляции молекулярных цепочек ПБТ в слоистый силикат и формированию композита ПБТ/ММТ/МА. Однако наличие полярных гидроксильных групп в ПБТ одновременно усиливает взаимодействие аминогрупп меламина с силикатными поверхностями. В результате внедрение ПБТ в галереи слоистого силиката затрудняется, что препятствует более высокой степени интеркаляции и последующему расшелушиванию органоглины в матрице ПБТ.

В связи с этим в случае композитов с меламином формируется преимущественно интеркалированная структура, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рис. 10). В области  $2\theta = 2,4^\circ$  у композита ПБТ-ММТ/МА имеется пик, соответствующий органоглине.



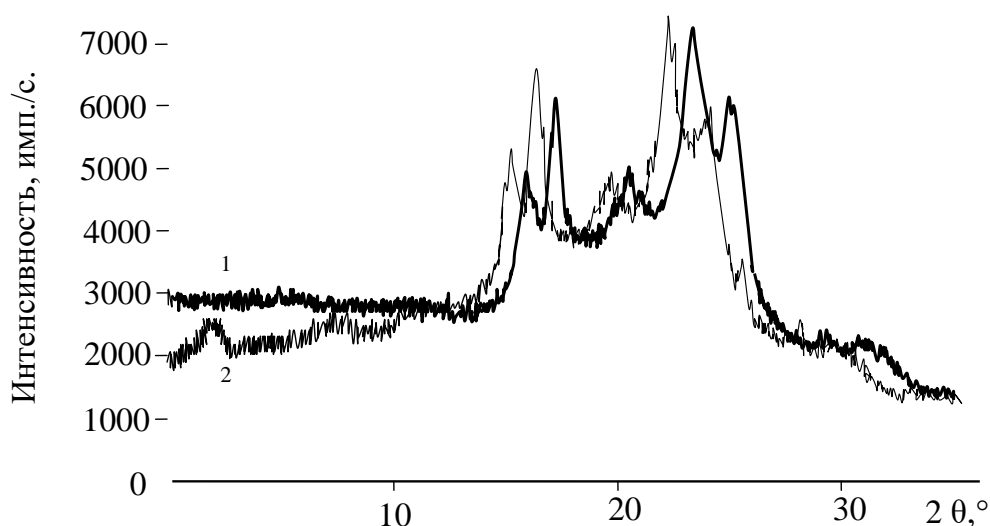


Рисунок 10 - Дифрактограммы исходного ПБТ (1) и модифицированного ОГ (ММТ/МА) (2)

Таким образом, исследование огнестойкости, термических и физико-механических свойств меламинасодержащих композитов ПБТ показало, что, как и в случае с ПФА, наиболее эффективным модификатором ПБТ является органоглина, полученная предварительной модификацией монтмориллонита меламинам.

### **3.4 Влияние антипирирующих составов на основе пентаэритрита на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата**

В связи с высокой эффективностью пентаэритрита как антипириена представляло интерес изучить его влияние на огнестойкость и свойства ПБТ. Для исследования были получены следующие композиты:

- ПБТ, модифицированный 3% смеси монтмориллонита и пентаэритрита (ПБТ+3%(ММТ+ПЭР));
- ПБТ, модифицированный 3% органоглины (ОГ), полученной путем предварительной модификации монтмориллонита пентаэритритом (ПБТ+3%(ММТ/ПЭР)).

Для полноты картины в качестве объектов сравнения использовались композиты:

- ПБТ, модифицированный 3% пентаэритрита (ПБТ+ПЭР);
- ПБТ, модифицированный 3% монтмориллонита (ПБТ+ММТ).

Результаты проведенного с использованием кон-калориметрического анализа исследования представлены на рис. 11.

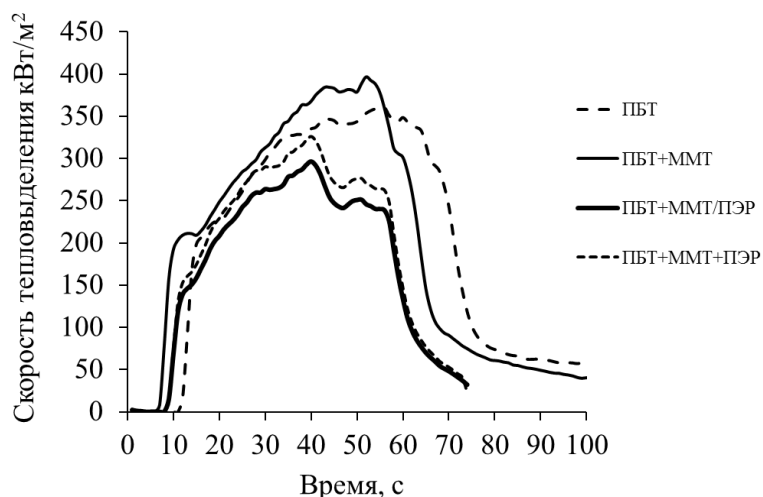


Рисунок 11 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

Видно, что наибольшего снижения скорости тепловыделения при горении ПБТ удается достичь при использовании в качестве огнегасящей добавки органоглины на основе ММТ и ПЭР. Соответственно для полимерного композита, модифицированного ОГ, наблюдается снижение количества выделяемой теплоты, интегральная область под кривой скорости тепловыделения на треть меньше, чем у ненаполненного ПБТ.

Как и в случаях использования ПФА и МА, в случае с ПЭР происходит образование коксового огнезащитного слоя, ограничивающего рост скорости теплопередачи.

Диаграммы рисунка указывают на характерное для слоистосиликатных композитов понижение периода индукции воспламенения.

Для полученных на основе ПЭР композитов наблюдается понижение дымовыделения и температуры дыма при горении, в частности для композита, модифицированного ОГ (рис. 12).

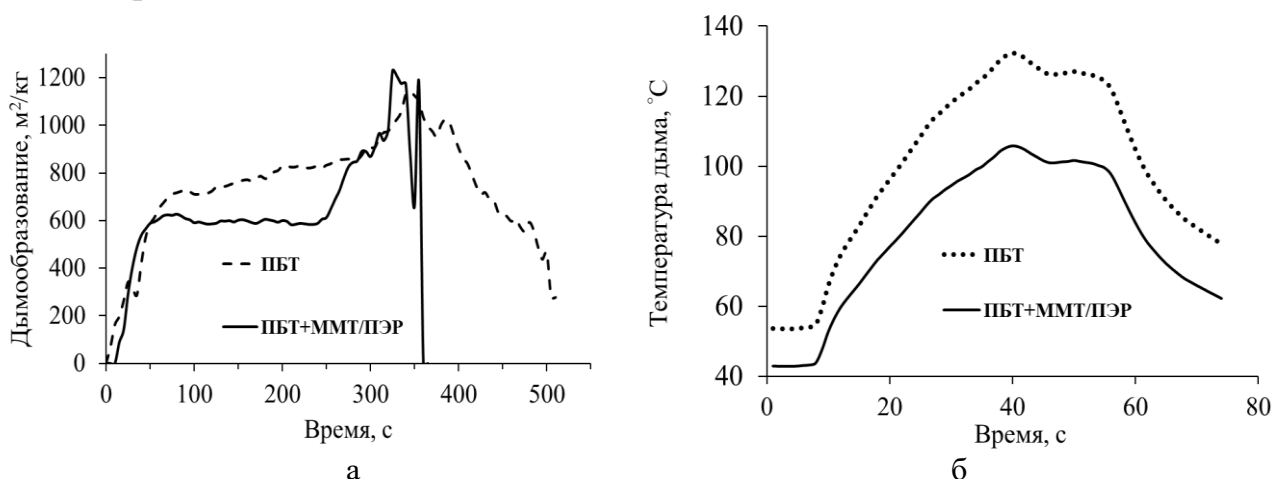


Рисунок 12 - зависимость скорости дымовыделения (а) и температуры выделяемого дыма (б) от времени сгорания образцов

В табл. 8 приведена зависимость влияния пентаэритрита (ПЭР) на горючесть композитов на основе ПБТ.

Таблица 8 - Горючесть композитов на основе ПБТ с ПЭР и ММТ

Образцы	Время остаточного горения, с
ПБТ экстр.	180
ПБТ+3% ПЭР	4
ПБТ+3% ММТ	65
ПБТ+3% смесь (ММТ+ПЭР)	0
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПЭР)	0

Как видно из таблицы, введение ПЭР в ПБТ привело к значительному повышению огнестойкости полученных композитов относительно исходного ПБТ. Приведенные данные указывают на то, что наиболее высокую стойкость к горению проявляют композиционные материалы, полученные при модификации ПБТ органоглиной (ММТ/ПЭР) и

сухой смесью ММТ с ПЭР.

Исходя из данных ДСК, выявлено, что при совместном введении ММТ и ПЭР в полибутилентерефталат происходит небольшое смещение температуры плавления ПБТ в область низких температур, что связано с уменьшением размера сферолитов. Введение в ПБТ модификаторов на основе пентаэритрита сопровождается повышением степени кристалличности полимера, а также скорости кристаллизации, но в случае органоглины степень кристалличности снижается (табл. 9).

Таблица 9 - Результаты ДСК – анализа композитов на основе ПБТ, ПЭР и ММТ

Образец	К, Дж/г/с	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$\Delta H_{кр}$ , Дж/г	$\alpha$ , %
ПБТ экстр.	0,7	40,8	54,0	28,7
ПБТ+3% ПЭР	0,8	49,8	45,2	35,1
ПБТ+3% ММТ	1,0	54,7	55,0	38,5
ПБТ+3% АП смесь (ММТ+ПЭР)	0,9	48,7	44,2	34,3
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПЭР)	0,6	36,6	33,3	25,8

Результаты ДСК свидетельствуют о том, что пентаэритрит недостаточно хорошо гидрофобизирует базальные поверхности монтмориллонита для хорошего совмещения с полибутилентерефталатом. Поэтому в композите ПБТ+ММТ/ПЭР наблюдается широкое присутствие аморфной фазы полимера вблизи неорганических частиц.

Недостаточно хорошее распределение органоглины ММТ/ПЭР в ПБТ выявлено также при изучении композитов методом сканирующей электронной микроскопии (рис.13).

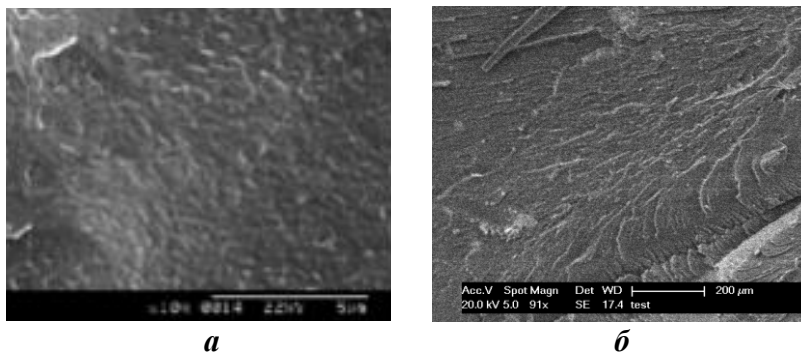


Рисунок 13 - Микроснимки (СЭМ) ПБТ (а), ПБТ+ органоглина (ММТ/ПЭР) (б)

Видно, что в композите ПБТ-ММТ/ПЭР наблюдаются агломераты наполнителя. Сделанное выше предположение подтвердилось при изучении физико-механических свойств полученных композитов (табл. 10).

Таблица 10 - Физико-механические и реологические свойства композитов на основе ПБТ, ПЭР и ММТ

Образец	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_r$ , МПа	$\varepsilon_r$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon_p$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon(\sigma_{max})$ , мм $l_0=90$ мм	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст.}$ (1мм/мин), МПа	$E_{раст.}$ (10мм/мин), МПа	Тв. по Шору	ПТР, г/10мин.
ПБТ экстр.	40,4	39,8	7,7	5,3	5,3	2513	1915	1975	79/74	36,9
ПБТ+3% ПЭР	45,0	42,9	-	5,0	14,5	2261	-	2004	73/70	11,0
ПБТ+3% ММТ	53,0	52,2	9,6	14,0	13,5	2527	1990	-	78/74	21,5
ПБТ+3% АП смесь (ММТ+ПЭР)	13,7	-	-	-	-	-	-	2096	84/74	20,2
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПЭР)	40,7	-	-	5,6	5,6	2507	2064	1951	83/74	20,1

Как видно из таблицы, физико-механические характеристики полученных композитов значительно уступают ранее рассмотренным системам, что связано с трудностью реализации высокой степени расслоения частиц слоистого наполнителя на единичные нанослои при использовании пентаэритрита в качестве органомодификатора монтмориллонита.

Таким образом, несмотря на высокую эффективность пентаэритрита и его комбинаций с ММТ в повышении огнестойкости ПБТ, даже небольшое содержание изученных добавок (3%) в композитном материале приводит к заметному снижению его физико-механических свойств.

### 3.5 Влияние комбинаций интумесцентных антипиренов и монтмориллонита на огнестойкость и свойства ПБТ

Для снижения горючести полимерных материалов на практике широко применяют синергические антипиреирующие составы.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние на огнестойкость ПБТ смеси изученных интумесцентных соединений и их комбинаций с монтмориллонитом следующих составов:

- ПБТ, модифицированный 3% антипиреирующей смеси полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита (ПБТ+ПФА+МА+ПЭР);
- ПБТ, модифицированный 3% смеси монтмориллонита, полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита (ПБТ+ММТ+ПФА+МА+ПЭР);
- ПБТ, модифицированный 3% смеси органоглин, на основе монтмориллонита, полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита (ПБТ+ММТ/ПФА+ММТ/МА+ММТ/ПЭР).

Результаты кон-калориметрического анализа разработанных композитов приведены на рис. 14.

Видно (рис. 14), что в случае использования смеси интумесцентных соедине-

ний наблюдается тенденция двукратного понижения скорости тепловыделения, а также количества выделенного тепла. Наиболее выраженное понижение общего количества выделенного тепла достигается за счет комбинирования ММТ с интумесцентными соединениями, что связано с образованием эффективного коксового слоя. Так, пиковое значение скорости тепловыделения у композита, модифицированного смесью органоглин не превышает  $150 \text{ кВт/м}^2$  и почти вдвое ниже, чем при использовании указанных органоглин по отдельности.

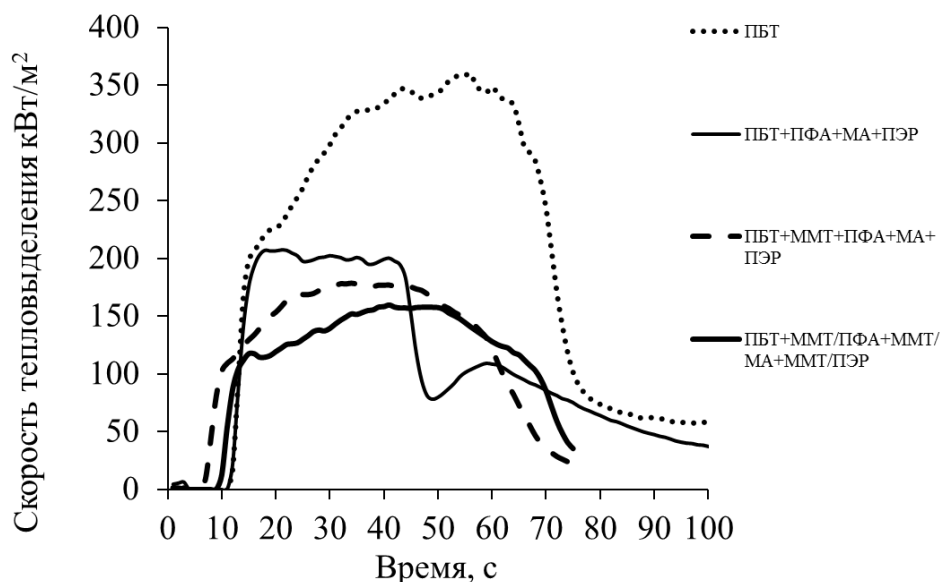


Рисунок 14 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

Использование смеси интумесцентных соединений с ММТ также позволило снизить скорость тепловыделения на 30-40% по сравнению с использованием отдельных смесей. Пологий характер кривых 3 и 4 на рисунке 14 говорит о более прочной структуре образующегося пенококса. Очевидно, фосфоруглеродные структуры, образующиеся при пиролизе в интумесцентной системе, стабилизируются монтмориллонитом.

Выявлено, что максимальное снижение предельных значений скорости тепло- и дымовыделения (рис. 15) наблюдается в полимерном композите, модифицированном смесью органоглин. При наполнении ПБТ смесью интумесцентных соединений, в первые секунды горения наблюдается наибольшее пиковое значение дымообразования, в сравнении с композитами, содержащими ММТ. Это обусловлено отсутствием в структуре данного композита слоистых силикатов, способных эффективно препятствовать газопроницаемости. Так, кривые 3 и 4 демонстрируют наименьшее количество дыма, образующегося при горении композитов, подтверждая эффективность использования смеси ММТ и антипиренов, а также смеси органоглин. Для ПБТ, наполненного смесью ОГ, скорость дымовыделения ниже на 30 %, в отличие от композитов, модифицированных индивидуальными органоглинами, и не превышает  $800 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Использование смеси трех органоглин для наполнения ПБТ позволяет снизить температуру дымовыделения на  $15\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$ , в сравнении с композитами, модифицированными каждой из органоглин в отдельности.

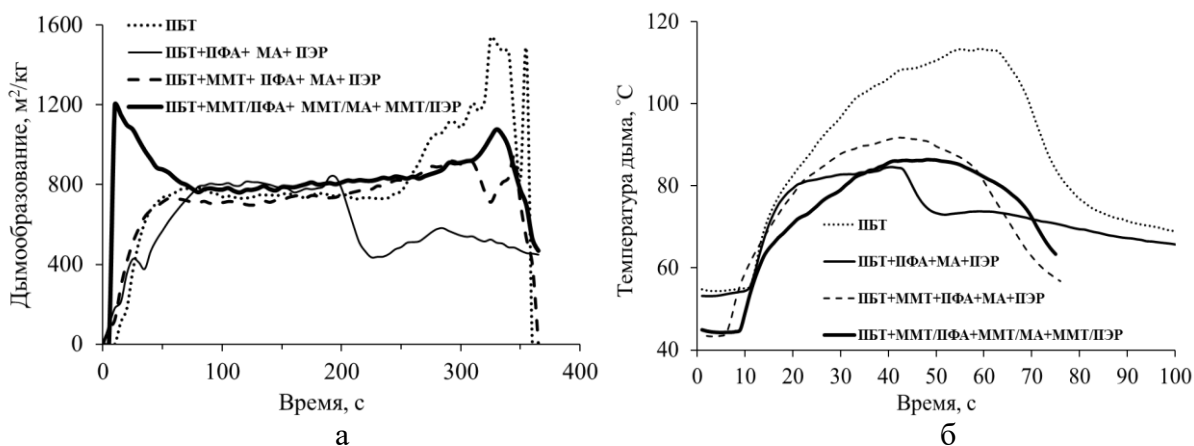


Рисунок 15 – зависимость скорости дымовыделения (а) и температуры выделяемого дыма (б) от времени сгорания образцов

Обобщение экспериментальных данных указывает на общий характер понижения горючести для всех полученных полимерных композитов.

В табл. 11 представлены данные по стойкости к горению полученных композитов.

Таблица 11 - Горючесть композитов на основе ПБТ

Образцы	Время остаточного горения, с	Категория горючести
ПБТ экстр.	180	сгорающий
ПБТ+3% (ПФА+МА+ПЭР)	12	затухающий
ПБТ+3% АП смесь (ММТ + ПФА + МА + ПЭР)	7	затухающий
ПБТ+3% смесь ОГ (ММТ/ПФА +ММТ/МА+ММТ/ПЭР)	0	затухающий

Видно, что введение в полимерную матрицу всех указанных антипирюющих составов приводит к значительному повышению стойкости к горению композитов. Лучший результат демонстрирует композит, модифицированный смесью органоглин. Это объясняется тем, что совместное использование смеси исследованных интумесцентных соединений и монтмориллонита приводит к синергизму их свойств.

Результаты, представленные в табл. 12, демонстрируют, что наиболее значительный эффект повышения физико-механических свойств ПБТ достигается в случае его наполнения смесью органоглин, что является технологически привлекательным результатом.

Результаты, представленные в табл. 12, демонстрируют, что наиболее значительный эффект повышения физико-механических свойств ПБТ достигается в случае его наполнения смесью органоглин, что является технологически привлекательным результатом.

Таблица 12- Физико-механические свойства композитов на основе ПБТ

Образец	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon_p$ , мм $l_0=90$ мм	$\varepsilon(\sigma_{max})$ , мм, $l_0=90$ мм	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст.}$ (1 мм/мин) МПа	$E_{раст.}$ (10 мм/мин) МПа	Тв. по Шору
ПБТ экстр.	40,4	39,8	7,7	5,3	5,3	2513	1915	1975	79/74
ПБТ+ПФА+МА+ПЭР	31,4	30,5	21,4	3,6	4,3	2752	2185	2212	80/75
ПБТ +3% смесь АП (ММТ+ПФА+МА+ПЭР)	32,7	35,8	24,2	3,5	4,5	2962	2067	2038	80/75
ПБТ +3% смесь ОГ (ММТ/ПФА+ММТ/МА+ММТ/ПЭР)	49,6	51,2	34,2	4,2	5,2	2971	2229	2218	79/76

Наблюдается значительное увеличение модуля упругости и предела текучести у ПБТ, модифицированного смесью органоглин, что свидетельствует о хорошей адгезии наполнителя к полимерной матрице.

Однако, как показали проведенные исследования, введение в ПБТ разработанных органоглин наряду с улучшением деформационно-прочностных свойств во всех случаях значительно снижает ударную вязкость. В связи с этим, представлялось необходимым найти пути повышения ударной вязкости разработанных композитов.

### 3.6 Разработка огнестойкого полибутилентерефталата с повышенными физико-механическими свойствами

Для повышения ударной вязкости ПБТ перспективными соединениями являются термоэластопласты на основе полибутилентерефталат-политетраметилепоксидных блок-сополимеров (ПБТ-ПТМО). В связи с этим исследовано влияние блок-сополимера (БСП) ПБТ-ПТМО, синтезированного в КБГУ им. Х.М. Бербекова, на свойства разработанных композитов. Получен и исследован композит ПБТ с содержанием 10 % блок-сополимера ПБТ-ПТМО и 3% смеси органоглин от массы ПБТ. Результаты физико-механических испытаний полученного композитного материала подтвердили эффективность использования блок-сополимера ПБТ-ПТМО для повышения ударной вязкости композитного ПБТ (табл. 13).

Таблица 13 - Физико-механические свойства композитов на основе ПБТ, смеси ОГ и ПБТ-ПТМО

	ПБТ экстр.	ПБТ+3% смесь ОГ	ПБТ+3% смесь ОГ +10% ПБТ-ПТМО
$E_{изг}$ , МПа	2513	2971	2710
$E_{раст.}$ (1 мм/мин), МПа	1915	2229	1805
$E_{раст.}$ (10 мм/мин), МПа	1975	2218	1850
Твердость по Шору	79/74	79/76	79/75
$\sigma_p$ , МПа	40,4	49,6	64,8
$\sigma_T$ , МПа	39,8	51,2	64,8
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> , без надреза	86	51	79
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> , с надрезом	5,3	3,4	5,0

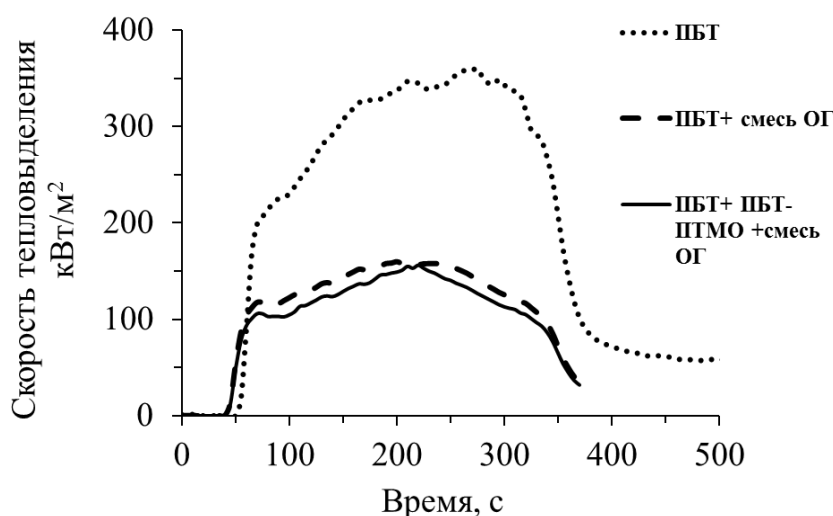


Рисунок 16 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

Как видно из табл. 13, ПБТ-ПТМО оказывает пластифицирующее влияние на ПБТ, увеличивая ударную вязкость при одновременном незначительном снижении модуля упругости образцов и повышении относительной деформации при растяжении. Полученные результаты имеют большой практический интерес для предотвращения охрупчивания полимерных композитов при введении неорганических наполнителей.

Исследование композита на основе смеси органоглин, содержащего блок-сополимер ПБТ-ПТМО на огнестойкость методом кон-калориметрии показало (рис. 16), что введение БСП не ухудшает стойкости к горению композита. Как и в случае использования только смеси органоглин, наблюдается тенденция двукратного понижения скорости тепловыделения, а также тепловыделения.

Таким образом, широкий спектр проведенных исследований позволил выявить особенности влияния химического строения интумесцентных соединений на свойства органоглин и полимерных композитов на их основе и разработать эффективную комбинацию безгалогенных интумесцентных соединений и слоистосиликатных наноструктурных наполнителей, обеспечивающих повышение огнестойкости и физико-механических свойств ПБТ при малых степенях наполнения.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые огнестойкие композитные материалы на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями различного химического строения с повышенными физико-механическими свойствами.
2. Разработаны новые органоглины на основе монтмориллонита и интумесцентных соединений – полифосфата аммония, меламин и пентаэритрита и исследованы их структура и термические свойства. Установлено, что органо модификаторы монтмориллонита в зависимости от химического строения и сродства к полимеру оказывают различное влияние на огнестойкость и физико-механические свойства полибутилентерефталата.
3. Кон-калориметрическим методом анализа выявлены закономерности процессов горения композитов и показано, что органоглины более эффективно повышают огнестойкость полибутилентерефталата по сравнению со смесями монтмориллонит/интумесцентное соединение, снижая скорость тепловыделения при горении в 2 раза по сравнению с ненаполненным полибутилентерефталатом уже при содержании 3 масс. %.
4. Показано, что наиболее эффективными модификаторами монтмориллонита являются полифосфат аммония и меламин, которые, обеспечивая хорошую совместимость слоистого силиката с полибутилентерефталатом, позволяют получить эксфолиированные и интеркалированные нанокомпозиты с повышенными деформационно-прочностными свойствами.
5. Доказано, что для получения огнестойкого полибутилентерефталата в качестве антипиренов необходимо совместное использование интумесцентных соединений различного химического строения и монтмориллонита, которые, действуя по различным механизмам и проявляя синергический эффект, оказывают комплекс-



ное воздействие на огнестойкость и основные физико-химические свойства полибутилентерефталата и позволяют значительно уменьшить расход дорогостоящих антипиренов.

6. Обнаружено, что введение в полибутилентерефталат, модифицированный смесью органоглин, блок-сополимера полибутилентерефталата с политетраметиле-ноксидом позволяет нивелировать негативное воздействие наполнителя на ударную вязкость при сохранении высокой огнестойкости.
7. Разработаны экологически безопасные функциональные антипирены, обеспечивающие при малых степенях наполнения (3%) получение огнестойкого полибутилентерефталата с повышенными физико-механическими свойствами, который можно рекомендовать к использованию в производстве материалов конструкционного назначения.

#### **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Гаиева Р.Р.(Хашхожева Р.Р.) Гибридные органо-неорганические нанокон-питы на основе монтмориллонита и производных гуанидина / Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гаиева Р.Р. . (Хашхожева Р.Р.), Кожаева И.Х., Бесланеева З.Л. / Тезисы докладов XIII Международной Научно-практической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2010». – Иваново, Иван. Гос. Хим.-технолог. Ун-т, 2010. –С. 419.
2. Хаширова С.Ю., Микитаев А.К., Гаиева Р.Р.(Хашхожева Р.Р.) Огнестойкий наноконкомпозит и способ его получения.// Патент РФ №2491317 от 29.09.2011.
3. Гаиева Р.Р. (Хашхожева Р.Р.) Разработка огнестойких композиций на осно-ве полибутилентерефталата/ Гаиева Р.Р. . (Хашхожева Р.Р.), Хаширова С.Ю., Карамурзов Б.С., Кушхов Х.Б., Кармоков А.М., Данилова-Волковская Г.М., Оранова Т.И. Известия Кабардино-Балкарского государ-ственного университета. -Нальчик.- 2012.- Т. 2, № 2, С. 9
4. Хашхожева Р.Р. Фотостабилизация ПБТ смесями железа/ Хашхожева Р.Р. Паштова Л.Р., Барокова Е.Б., Алакаева З.Т. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета/ 2014, Т. 4, № 6, С. 21.
5. Хашхожева Р.Р. Разработка новых огнестойких композиционных материа-лов на основе полибутилентерефталата/ Хашхожева Р.Р., Черкесова Р.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К.//Материалы международной научно-практической конференции «Химия: состояние, перспективы развития».- Грозный, 2014.- С-80.
6. Хашхожева Р.Р. Разработка новых огнестойких композитных материалов на основе полибутилентерефталата/ Хашхожева Р.Р., Черкесова Р.А., Ха-широва С.Ю., Микитаев А.К./Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные матери-алы», 2014.-С.263-266.
7. Хашхожева Р.Р. Разработка огнестойких композиционных материалов на основе полибутилентерефталата/ Хашхожева Р. Р., Жанситов А.А., Хаши-рова С.Ю., Микитаев А.К. Пластические массы/2015, № 9-10 С.56-59.