

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Кабардино-Балкарский государственный университет им.
Х.М. Бербекова**

На правах рукописи

Хашхожева Регина Рашидовна

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

02.00.06-высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Хаширова С.Ю.

Нальчик 2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 ПБТ и способы снижения его горючести	10
1.2 Антипирены для полимеров и механизм их действия	16
1.3 Интумесцентные системы	21
1.3.1 Полифосфат аммония	23
1.3.2 Пентаэритрит	28
1.3.3 Меламин	29
1.3.4 Комбинации интумесцентных антипиренов	30
1.4 Наноразмерные алюмосиликаты и нанокompозиты на их основе	38
1.4.1 Поверхностная модификация слоистых силикатов	39
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	45
2.1 Характеристика объектов исследования	45
2.2 Методики получения композиционных материалов	48
2.2.1 Получение органоглины	48
2.2.2 Получение полимерных композиционных материалов	48
2.3 Приготовление образцов полимерных композитов для физико-механических испытаний	50
2.4 Методы исследования	50
2.4.1 Исследование структуры и термических свойств органоглин и композитов	50
2.4.2 Механические испытания	52
2.4.3 Исследование реологических свойств	58
2.4.4 Исследование огнестойкости	59
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	66
3.1 Разработка и исследование монтмориллонита модифицированного интумесцентными антипиренами	66
3.1.1 исследование структуры и термических свойств органоглин	67
3.2 Влияние полифосфата аммония и антипирирующих составов на его	

основе на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата	74
3.2.1 Полибутилентерефталат модифицированный полифосфатом аммония	74
3.2.2 Полибутилентерефталат модифицированный анти- пирирующими составами на основе полифосфата аммония и монтмориллонита	79
3.2.2.1 Огнестойкость и термические свойства композитов	80
3.2.2.2 Физико-механические свойства композитов	89
3.3 Влияние антипирирующих составов на основе меламина на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата	90
3.3.1 Огнестойкость и термические свойства композитов	90
3.3.2 Физико-механические свойства композитов	97
3.4 Влияние антипирирующих составов на основе пентаэритрита на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата	100
3.4.1 Огнестойкость и термические свойства композитов	100
3.4.2 Физико-механические свойства композитов	107
3.5 Влияние комбинаций интумесцентных антипиренов и монт- мориллонита на огнестойкость и свойства полибутилен- терефталата	108
3.6 Разработка огнестойкого полибутилентерефталата с повышен- ными физико-механическими свойствами	114
ВЫВОДЫ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АП	антипирен
БСП	блок-сополимер
ДМТ	диметилтерефталат
ДСК	дифференциально-сканирующая калориметрия
ТГА	термогравиметрический анализ
ИК	инфракрасный
КИ	кислородный индекс
МА	меламин
ММТ	монтмориллонит
ОГ	органоглина
ПБТ	полибутилентерефталат
ПММА	полиметилметакрилат
ПТМО	политетраметиленоксид
ПФА	полифосфат аммония
ПЭР	пентаэритрит
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ЦПХ	цетилпиридинхлорид
ЯМР	ядерно-магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

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 деструктирующим 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 безгаложенных 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 антипирлирующие 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. Ее решение позволит расширить не только сферу применения такого яркого полимера, как полибутилентерефталат, но и возможности управления структурой и прогнозирования свойств полимерных композитов на основе органофицированного монтмориллонита.

Цель настоящей работы заключалась в разработке и исследовании новых композитных материалов пониженной горючести на основе полибутилентерефталата, интумесцентных соединений различного химического строения и органофицированного 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 интумесцент-

ных соединений различного химического строения, в том числе полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита;

- разработка и исследование новых органоглин 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 с повышенными физико-механическими свойствами на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями различного химического строения.

Впервые исследованы особенности органомодификации монтмориллонита интумесцентными соединениями и показано, что монтмориллонит, модифицированный полифосфатом аммония, меламином 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 конкалориметрического 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 композиций ПБТ по сравнению с исходным полимером.

Найдено, что блок-сополимер полибутилентерефталата с политетраметиленоксидом 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 «Наукоемкие 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 (132 наименования). Диссертация включает 64 рисунка, 29 таблиц.

Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ПБТ и способы снижения его горючести

Требования по уровню прочности и стойкости к горению сегодня предъявляются практически ко всем полимерным материалам, особенно актуально рассмотрение данной проблемы по отношению к конструкционным пластикам. Особый интерес среди конструкционных пластиков представляет полибутилентерефталат, отличающийся превосходной химической стойкостью, механической прочностью, электрическими свойствами и теплостойкостью [1]. Известны многочисленные методы модификации полибутилентерефталата с целью придания ему огнестойких свойств. Важнейшие требования, предъявляемые сегодня к полимерным композитам с повышенной стойкостью к горению: низкое дымовыделение, отсутствие токсичных газов и горящих капель расплава, при сжигании изготовленных из него изделий, при сохранении высокого уровня физико-механических свойств.

Снижение горючести ПБТ может быть осуществлено как через создание ПБТ с огнегасящим компонентом в его структуре [2-4], так и через создание композиционных материалов на его основе [5]. Создание ПБТ с огнегасящим компонентом в структуре реализуется путем совместной поликонденсации смеси терефталевой и тетрабромфталевой кислот с бутандиолом. Полученный бромсодержащий полибутилентерефталат является самостоятельным материалом с повышенной огнестойкостью. Кроме того, он может быть использован в качестве антипиренирующей добавки к базовым маркам ПБТ, придавая им повышенную огнестойкость [5].

На сегодняшний день эффективным методом снижения горючести полимерных материалов является применение огнегасящих добавок-антипиренов (АП). Известны многочисленные методы модификации полибутилентерефталата галогенсодержащими антипиренами (бромированными эпоксидами, олигокарбонатами, бромированным полистиролом, бромированным поликарбонатом и др.) [6-13]. Практически все галогенсодержащие соединения являются ингибиторами горения. Действие галогенсодержащих

антипиренов, в основном происходит в предпламенной и поверхностной зонах, в меньшей степени в зоне пиролиза. Чаще всего в качестве антипиренов применяются хлор- и бромсодержащие соединения. Бромсодержащие антипирены намного более эффективны, чем хлорсодержащие, так как продукты их горения менее летучи. Кроме того, хлорсодержащие антипирены выделяют хлор в широком интервале температур, поэтому содержание его в газовой фазе низкое, а бромсодержащие антипирены разлагаются в узком интервале температур, обеспечивая, таким образом, оптимальную концентрацию брома в газовой фазе. Соединения фтора и йода не применяются в качестве антипиренов, так как соединения фтора малоэффективны, а соединения йода обладают низкой термостабильностью при переработке [14].

Кроме того, с целью придания ПБТ стойкости к горению проводят его модификацию сульфидами металлов, оксидами сурьмы, ультрадисперсными металлосодержащими соединениями [6-13].

Так, известны данные по модификации ПБТ высокодисперсной смесью железа(II) дефектной структуры с целью повышения стойкости к термоокислительной деструкции полимера в процессе его старения [15]. Огнестойкость проявляет полимерная композиция на основе полибутилентерефталата, модифицированного декабромдифенилоксидом, а также его смесью с трехоксидом сурьмы, свойства которой приведены в таблице 1 [16].

Известна огнестойкая формовочная композиция, содержащая полибутилентерефталат, меламин и серноокислый барий [17].

Галогенсодержащие антипирены достаточно эффективны, но большинство из них образуют токсичные вещества в процессе горения полимерных материалов. Кроме того, галогенсодержащие антипирены рассматриваются как нежелательные во многих странах мира по экологическим соображениям, и на их использование в странах Европейского Союза наложены серьёзные ограничения [18].

Таблица 1- Свойства полимерного композита

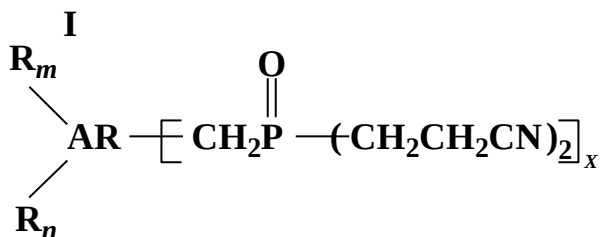
Свойства	Композит	Прототип
Плотность, г/см ³	1,4	1,45
Предел прочности при разрыве, МПа	60	60
Относительное удлинение при разрыве, %	8	4
$\tau_{\text{ост}}$, с	4	10-12
$H_{\text{прогор}}$, см	1,0	4,2
D_2 (усл. ед.).	100	>150
D_4 (усл. ед.).	200	250

Здесь $\tau_{\text{ост}}$ - время остаточного горения (тления) после воздействия пламени газовой горелки в течение 12 с на вертикально расположенных образцах; $H_{\text{прогор}}$ - высота прогорания; D_2 , D_4 - удельная оптическая плотность дыма за 2 и 4 минуты соответственно [16].

В связи с этим актуальной является проблема снижения горючести полимеров с использованием экологически чистых антипиренов, не содержащих галогены.

Весьма универсальны фосфорорганические антипирены. Они применяются в тех случаях, когда антипирен должен сочетать в себе низкую вязкость, растворимость, прозрачность, не окрашивать полимер и не содержать галогенов. Безгалогенные фосфорорганические соединения демонстрируют значительно более низкие уровни плотности дыма по сравнению с галогенсодержащими антипиренами. Основной характеристикой фосфорорганических антипиренов, отличающей их от антипиренов других классов, являются их вторичные свойства, дающие дополнительные преимущества для переработки и получения готовых изделий. Однако для достижения высокой огнестойкости требуется высокое содержание наполнителя, до 70% [19].

В целях придания ПБТ более высокой огнестойкости нередко используют в качестве наполнителя фосфорные эфиры, меламин, производные гуанидина, борат цинка [20-38]:



Наполнитель ПБТ, где R и R' -метил-, этил-, метоксирадикалы. AR – бензойный радикал [27]

Так, корейскими учеными [20] был получен эффективный огнестойкий композит на основе ПБТ, содержащий полифосфат аммония и алкилфосфониевую кислоту. Также известен нетоксичный огнестойкий композит с использованием полифосфата аммония, меламина и циануровой кислоты [21].

Японскими учеными [25] для придания ПБТ необходимой стойкости к горению была проведена его модификация соединениями брома, сурьмы и оксидом титана.

Действие фосфор- и азотсодержащих антипиренов проявляется в твердой фазе, в которой они играют роль ингибиторов термоокисления и катализаторов коксообразования. Как ингибиторы горения в предпламенной зоне рассматриваемые вещества проявляют себя слабо.

Фосфорсодержащие соединения активны в газовой или конденсированной фазе, а иногда в обеих. Таким образом, основными факторами снижения горючести и повышения огнестойкости полимерных материалов за счет вышеуказанных соединений, являются уменьшение содержания водорода в полимере, образование на поверхности материала оксидных защитных пленок, поверхностного коксового слоя и карбонизированных структур [18].

Часто антипирены, отвечающие экологическим требованиям и не ухудшающие физико-механических характеристик исходного полимера, не способны придать ему достаточной высокой стойкости к горению. Таким образом, оптимальная рецептура трудногорючей композиции всегда является компромиссом между этими характеристиками - огнестойкостью, технологичностью и прочностью.

В ряде работ отечественных и зарубежных исследователей отражено использование слоистых силикатов для придания огнестойкости ПБТ. Так, корейскими учеными был разработан огнезащитный композит на основе ПБТ, модифицированного с использованием силикатов: талька, глины, слюды, силиката алюминия, силиката кремния и т. д. [35]. Авторами [36] разработан нанокомпозитный ПБТ, в состав которого входят оксид титана и монтмориллонит.

Как показывает анализ отечественной и зарубежной научной и патентной литературы, модифицированная глина (органоглина) в сравнении с ненаполненной обладает рядом преимуществ, к которым относится способность хорошо диспергироваться в полимерной матрице и взаимодействовать с цепочкой полимера. Поэтому нанокомпозиты на основе ПБТ и органоглины обладают лучшей огнестойкостью по сравнению с композициями с немодифицированной глиной.

Авторами [37] показано, что модифицированный алкилом аммония и алкилом фосфония в сверхкритической среде с использованием ультразвуковых волн, слоистый силикат, придает ПБТ повышенную стойкость к горению.

Также известен нанокомпозит на основе ПБТ и органоглины, включающий в свой состав пентаэритрит и малеиновый ангидрид [38]. Из диаграмм на рисунке 1 видно, что оптимальной концентрацией наполнителя для достижения высокого уровня физико-механических характеристик является 2% органоглины.

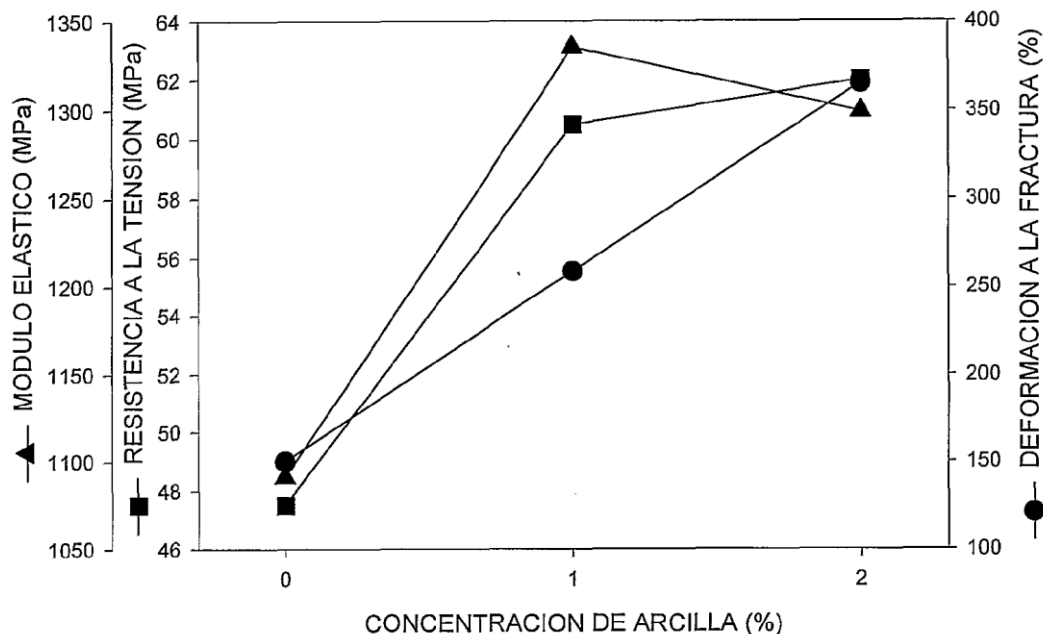


Рисунок 1 - Зависимость физико-механических характеристик композита от содержания органоглины [38]

Ледневым О.Б. с соавторами [39] получены нанокомпозиты с улучшенными термическими и механическими свойствами на основе ПБТ и отечественного монтмориллонита, модифицированного алкиламмониевыми ионами.

Известен процесс приготовления и методы определения характеристик нанокомпозитов на основе ПБТ и органически модифицированного монтмориллонита с использованием трех видов органоглин с разными катионами аммония (под торговыми названиями Cloisite 6A, Cloisite 10A и Cloisite 30B) [40].

Нанокомпозиты на основе ПБТ и органоглины имеют хорошие механические и термические характеристики [41]. В настоящее время ведутся исследования по изучению возможности использования нанокомпозитов на основе ПБТ в качестве высокопрочных волокон. Известны результаты синтеза ряда ПБТ-нанокомпозитов из диметилтерефталата и бутандиола при использовании метода полимеризации в межслойном пространстве слоистого силиката. Из расплава приготовленных ПБТ-нанокомпозитов с различной концен-

трацией органоглины методом экструзии были получены мононити [42, 43]. Высокие прочностные свойства нанокompозитных волокон позволяют использовать их в различных областях промышленности.

Слоистые силикаты влияют на горение полимеров по следующему механизму: вследствие проникновения полимерной молекулы в межслоевое пространство глины, при пиролизе образуются газообразные продукты внутри слоев глины, с последующим вспучиванием и образованием твердой пены, которая играет роль изолятора от тепла и кислорода. Кроме того, часть газообразных продуктов в глиняных слоях способна давать кокс (эффект клетки Франка - Рабиновича). Сочетание этих факторов обуславливает синергетический эффект (вспененная глина и кокс снижают горючесть), что позволяет использовать меньше антипиренов, что в свою очередь положительно сказывается на сохранении свойств полимерных и композиционных материалов [44].

1.2 Антипирены для полимеров и механизм их действия

Большая часть полимеров подвергается горению на воздухе (рисунок 2). С целью понижения их горючести используются замедлители горения – антипирены. Придание полимерным материалам огнезащитных свойств в основном достигается путем введения в них антипиренов в процессе переработки [45-47].

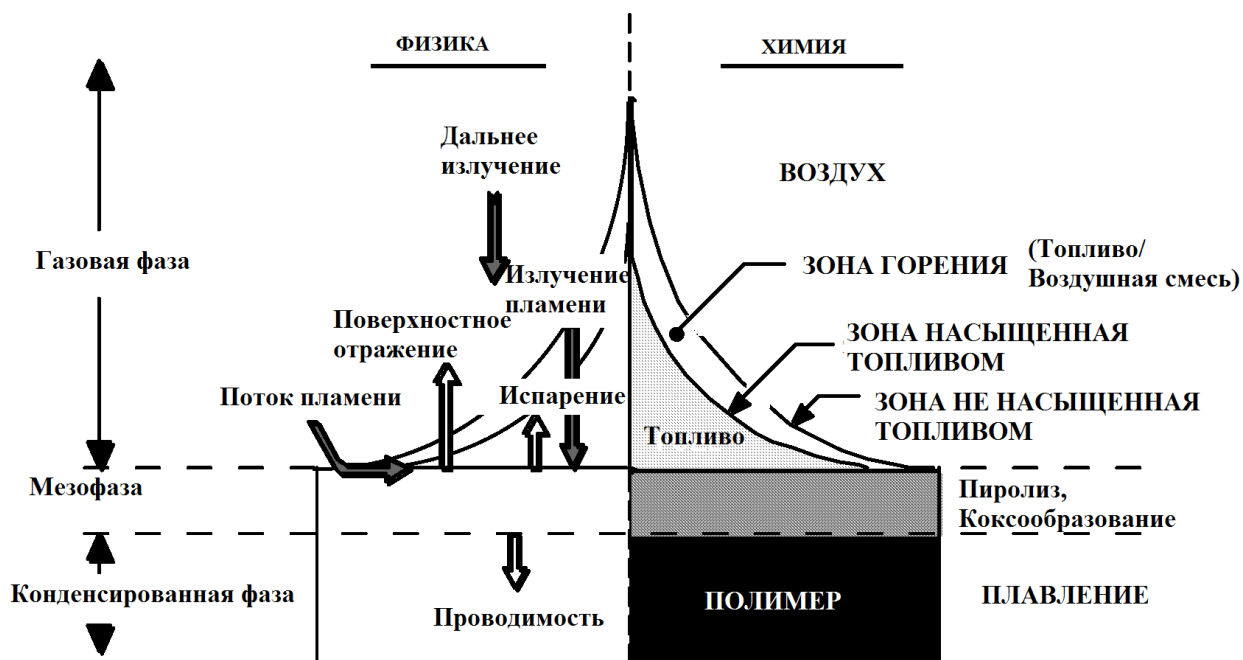
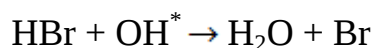
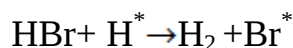
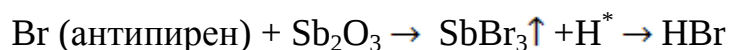
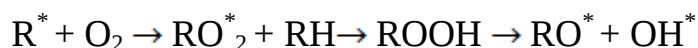


Рисунок 2 - Механизм горения полимеров

К широко используемым в настоящее время антипиренам относят:

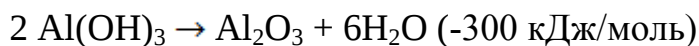
- Галогенсодержащие антипирены (хлор, бром). Четверть от всего количества синтезируемых антипиренов составляют галогенсодержащие антипирены[48]. Главный механизм их действия заключается в химическом вмешательстве в процессы, протекающие по радикально-цепному механизму в газовой фазе во время горения. Так, образующиеся при термоллизе антипирена радикалы брома или хлора ингибируют выделяющиеся при горении активные радикалы $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{H}$, и выводят их из зоны горения:



- Неорганические антипирены (гидроксид алюминия, гидроксид магния, полифосфат аммония, красный фосфор и др.). Половина всего производства антипиренов приходится на эту группу замедлителей горения[48]. При нагревании гидроксиды выделяют водяные пары, которые, во-первых, охла-

ждают материал до температуры ниже, чем требуется для поддержания процессов горения, а во-вторых, образуют кислород - дефицитную зону. Также они катализируют процессы коксообразования и способствуют образованию защитного слоя на поверхности горящего полимера (рисунок 3).

Разложение тригидрата алюминия при 200 °С:



Разложение гидроксида магния при 300 °С:

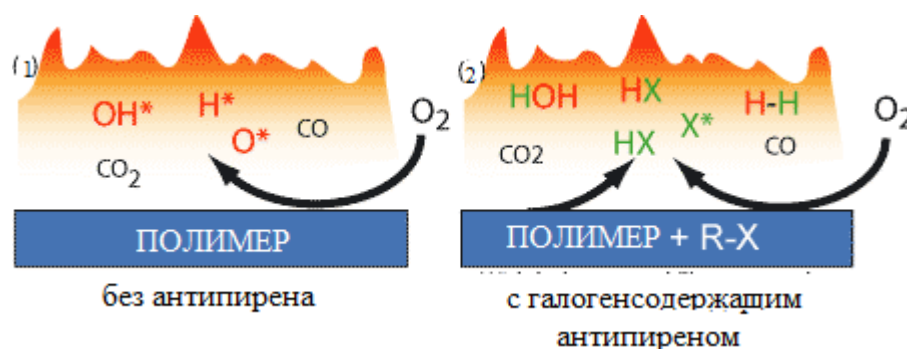
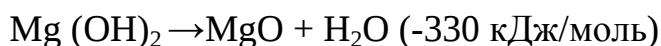


Рисунок 3. Механизм действия галогенсодержащих антипиренов

- Азотсодержащие антипирены.

Рассмотренные выше классы антипиренов в основном предотвращают или подавляют процессы горения путем химического или физического воздействия в газовой либо конденсированной фазе.

Традиционно используемые антипирены обладают рядом недостатков, принося вред окружающей среде и здоровью людей. Это послужило причиной поиска новых экологически безопасных антипиренов для полимеров.

К числу новых экологически благоприятных и эффективных антипиренов относят интумесцентные (вспучивающиеся) системы, полимерные нанокompозиты на основе слоистых силикатов, предкерамические добавки, легкоплавкие стекла, различные типы коксообразователей, а также системы, модифицирующие морфологию полимера.

Под действием интумесцентных систем происходит одновременное

вспенивание и карбонизация горящего полимера в процессе горения (рисунок 4). Они широко применяются для эффективной защиты от пламени и снижения угрозы возникновения пожара [49].

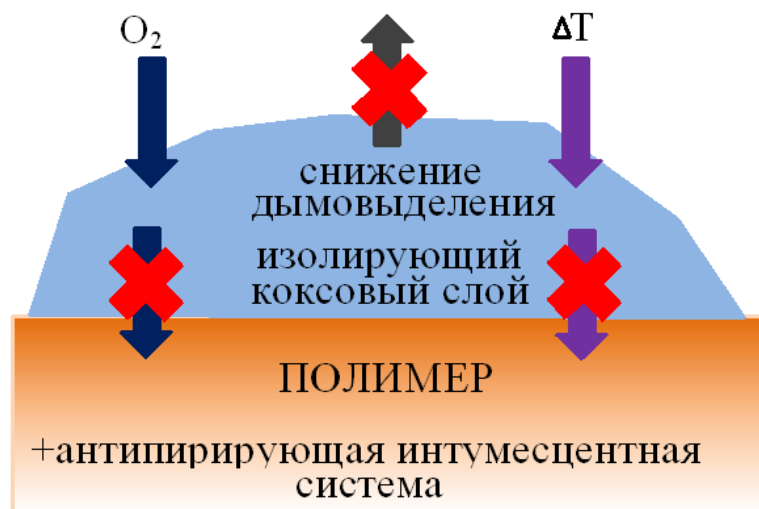


Рисунок 4 - Горение полимера, наполненного интумесцентной антипирирующей системой

При этом их недостатком является растворимость в воде, проблемы нанесения покрытия стандартными методами и сравнительно высокая стоимость [50].

Важным фактором является взаимосвязь различных классов антипиренов, приводящая к синергизму их эффективного влияния (рисунок 5).

В последнее время одним из основных направлений новых разработок по снижению горючести является применение наноразмерных алюмосиликатов [48]. Слоистые силикаты являются самыми широко известными и первыми, нашедшими коммерческое применение типами наноразмерных наполнителей [36-3, 51, 52]. Наиболее часто используемым нанонаполнителем является слоистый алюмосиликат монтмориллонит. В отличие от талька и слюды, монтмориллонит может быть расслоен и диспергирован на отдельные слои толщиной около 1 нм и шириной примерно от 70 до 150 нм [53].

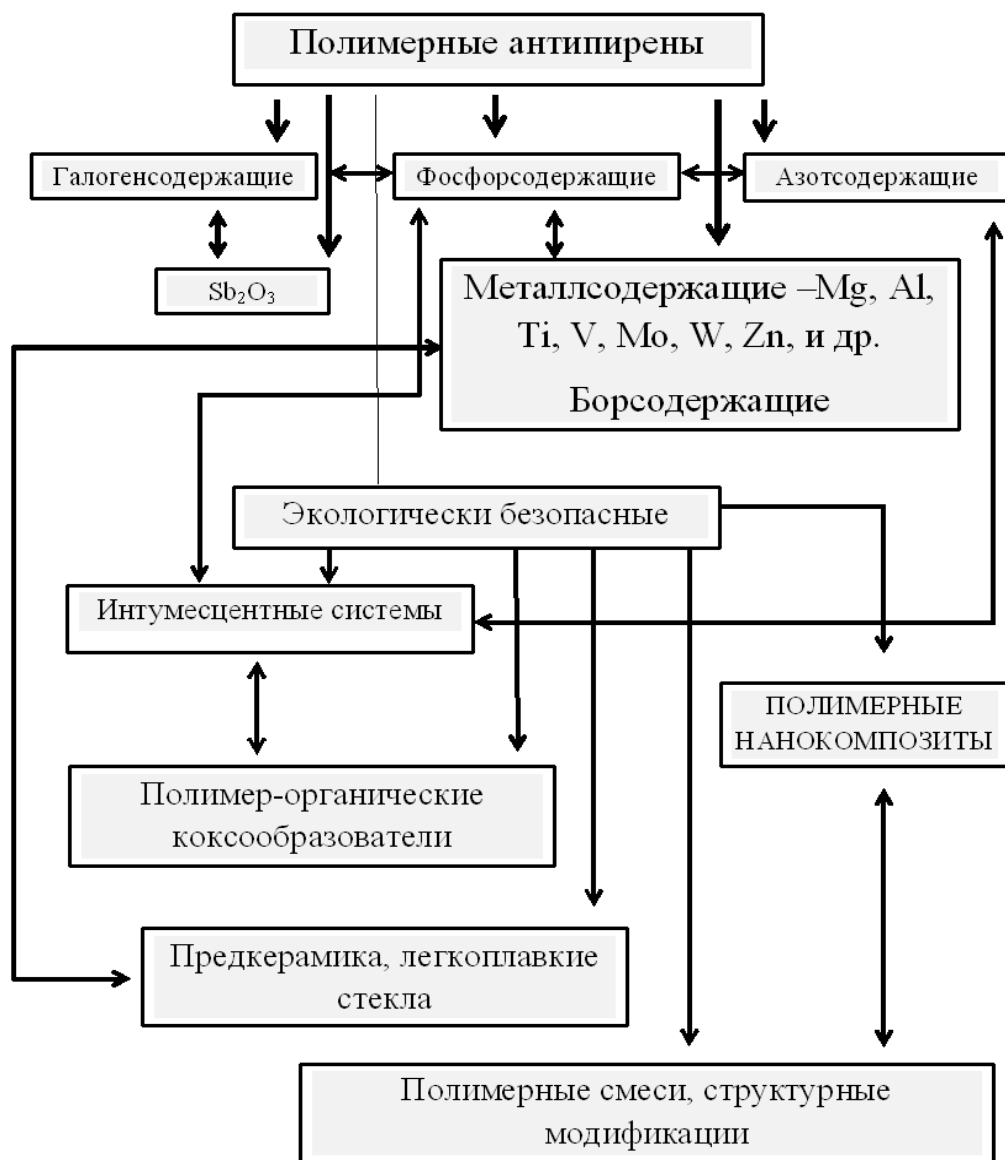


Рисунок 5 – основные представители антипиренов [45]

Благодаря хорошей дисперсии и ориентации наночастиц слоистых силикатов существенно улучшают газонепроницаемость и огнестойкость полимерных композиционных материалов (рисунок 6).

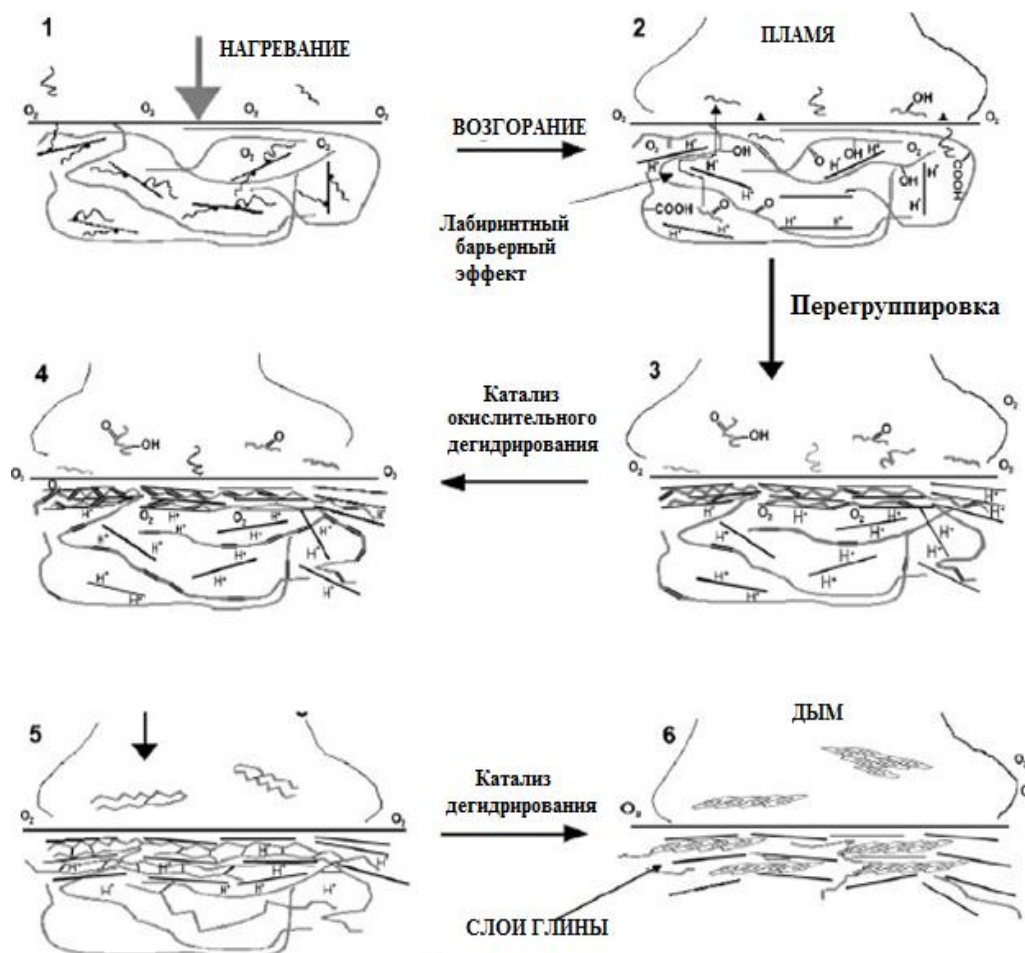


Рисунок 6 - Горение полимера, наполненного слоистым силикатом

Таким образом, исследование возможностей использования слоистых силикатов, таких, как монтмориллонит, в качестве многофункциональной добавки к полимерам является весьма перспективным направлением [41].

1.3 Интумесцентные системы

Появление крупнотоннажного производства синтетических полимеров ознаменовало период широкого применения огнезащитных соединений, повлекший многочисленные исследования, обобщенные в множестве монографий. На сегодняшний день востребованными являются замедлители горения, изменяющие в конденсированной фазе процесс разложения полимера в пользу коксообразования, т. е. формирования кокса, но не летучих продуктов. Фосфорсодержащие добавки – типичный пример действия по такому механизму [54].

В работе [55] способность антипиренов образовывать на поверхности горения коксовый каркас обозначается как их центральная функция, обеспечивающая барьерные свойства. С точки зрения массопереноса коксовый слой препятствует выходу продуктов деструкции полимеров в предпламенную зону и ограничивает доступ кислорода к поверхности горения. По отношению к теплопереносу коксовый слой способствует снижению потока тепла от пламени к неразложившемуся полимеру.

Дж. Лион [56] описывает огнезащитное действие фосфора применительно к полимеру, как альтернативу между физическим и химическим механизмами. Физический механизм проявляется в способности фосфорной и полифосфорной кислот образовывать на поверхности полимера вязкий слой, задерживающий диффузию кислорода из внешней среды к зоне горения и сдерживающий выход продуктов деструкции наружу. Химический механизм обусловлен участием соединений фосфора в процессах окисления с изменением траектории реакции. Кроме того, под воздействием фосфора меняется состав конечного продукта, вместо углекислого газа образуется угарный, за счет чего тепловой эффект реакции снижается в 3,5 раза.

В работе Дж. Вильямса [57] выделены следующие механизмы замедления процессов горения:

- *механизм защитного слоя*, когда на поверхности горящего материала может образовываться непроницаемый слой вследствие плавления огнезащитной добавки (антипирена) или возникать карбонизованное пористое покрытие, изолирующее материал от дальнейшего нагревания;
- *газовый механизм* основывается на процессе *разложения огнезащитной добавки (антипирена)*, сопровождающегося обильным выделением негорючих (инертных) газов, препятствующих доступу кислорода в зону горения;
- *барьерный механизм* заключается в том, что частицы дисперсной фазы вследствие затрат тепловой энергии на их нагревание снижают скорость нагревания. Скорость распространения пламени может быть снижена также за счет образования радикалов $\text{HO}\cdot$ с низкой реакционной спо-

способностью при взаимодействии кислорода с радикалами $\text{H}^\cdot$ вблизи поверхности вместо $\text{OH}^\cdot$ радикалов;

- *тепловая теория* основывается на том, что антипирены или продукты их деструкции разлагаются или взаимодействуют с другими веществами с поглощением тепла.

По предположению Дж. Вильямса, механизм действия фосфорсодержащих соединений основывается на изменении характера деструкции и состава конечных продуктов (рисунок 7).

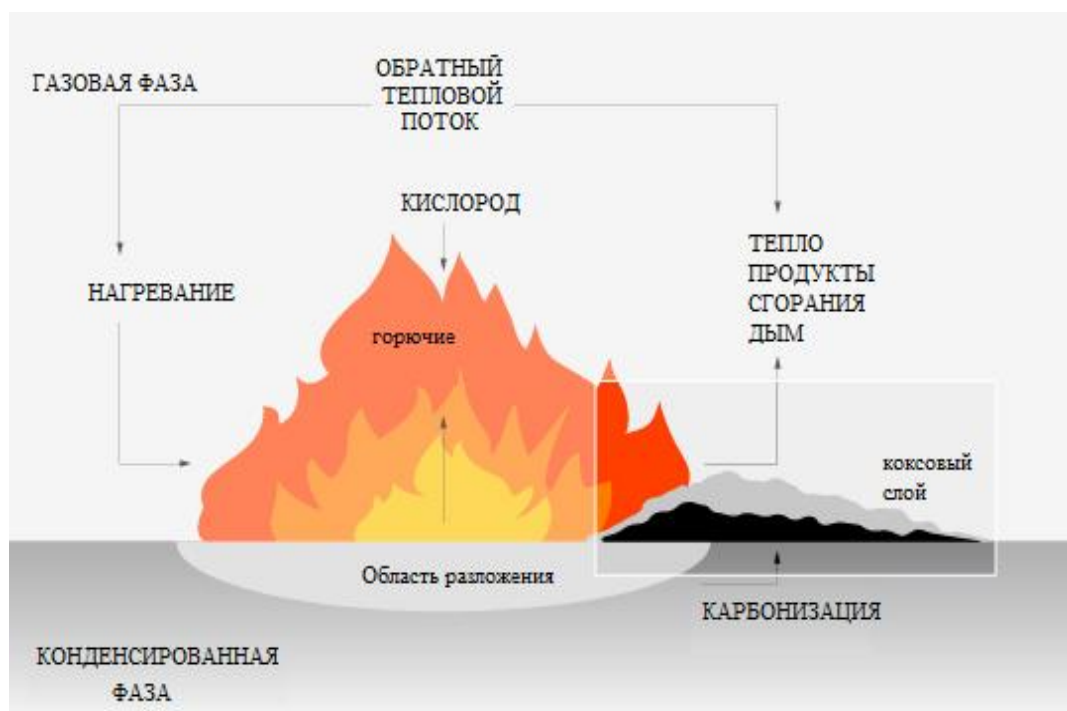


Рисунок 7 - Термоокислительная деструкция полимеров

Происходит сдвиг в сторону образования углерода вместо его оксида или диоксида. Пенококс на поверхности полимера препятствует доступу кислорода, также происходит образование фосфорной кислоты, играющего защитную роль. Кроме того, окисление фосфорсодержащих соединений является эндотермическим процессом.

1.3.1 Полифосфат аммония

Полифосфат аммония (ПФА) – основной компонент интумесцентных (вспенивающихся) огнегасящих рецептур, играющий роль источника неорганических кислот [58]. Выявлено и опытно подтверждено образование фос-

формой кислоты, которая является хорошим замедлителем горения благодаря низкой летучести при термическом разложении фосфорсодержащих соединений [59].

Полифосфат аммония – кристаллическое вещество, в водном растворе проявляет себя как полиэлектролит, имеет две формы, отличающиеся степенью полимеризации. Вещество в форме I имеет степень полимеризации $n = 100 \div 200$, в форме II – $n > 1000$ [54]. Температура плавления ПФА $180-185^\circ\text{C}$ [60]. При температуре 300°C происходит активное разложение на аммиак и полифосфорную кислоту [61]. На рисунке 8 представлены ИК-спектры обеих форм ПФА [62].

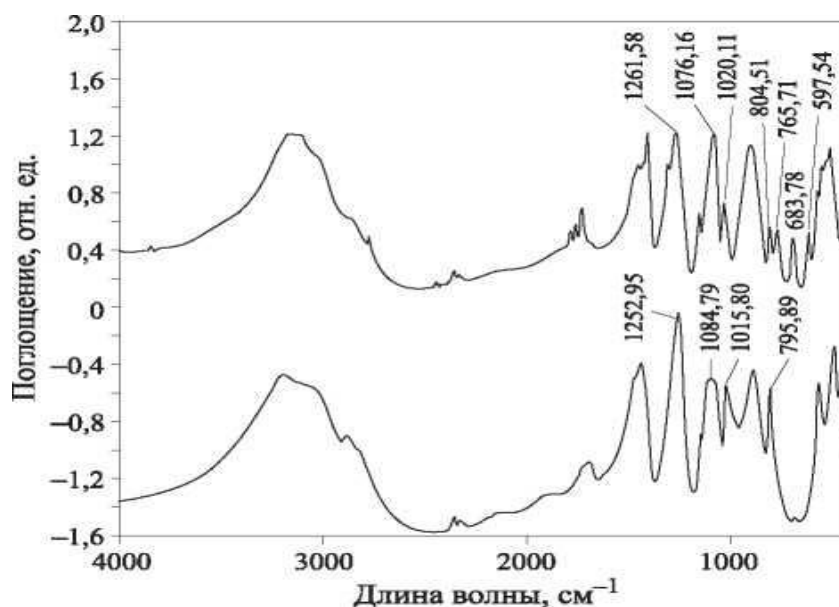


Рисунок 8 - ИК-спектры ПФА в форме I (вверху) и в форме II (внизу) [62]

Для обеих форм ПФА характерны пики поглощения 1250 cm^{-1} для $\text{P}=\text{O}$ -связи, 1010 и 1070 cm^{-1} для $\text{P}-\text{O}$ -связи, максимумы в областях 760 , 660 и 602 cm^{-1} наблюдаются только для формы I. Пик при 800 cm^{-1} соответствует $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -связи. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что ПФА в форме I содержит примеси карбоната аммония и гидрированного фосфата аммония. Оба продукта обладают орторомбической структурой с отличающимися параметрами кристаллической решетки.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена морфология обеих форм полифосфата аммония (рисунок 9).

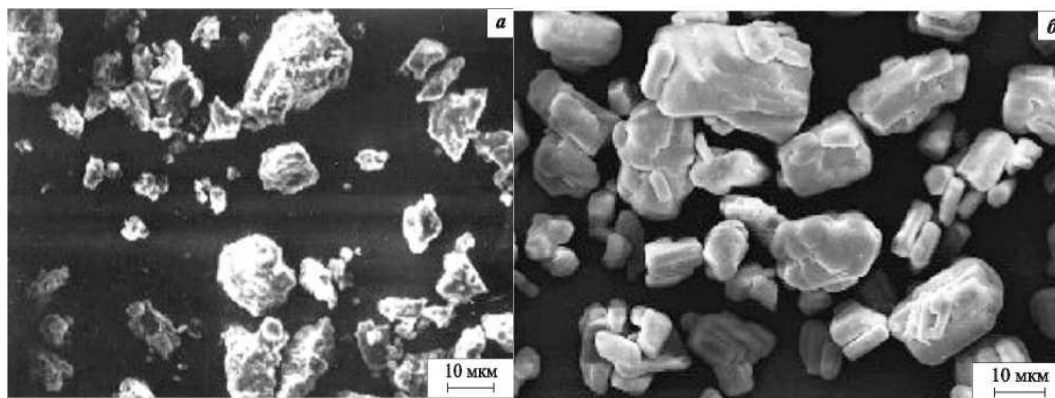


Рисунок 9 - Морфология частиц ПФА в форме I (а) и форме II (б) [53]

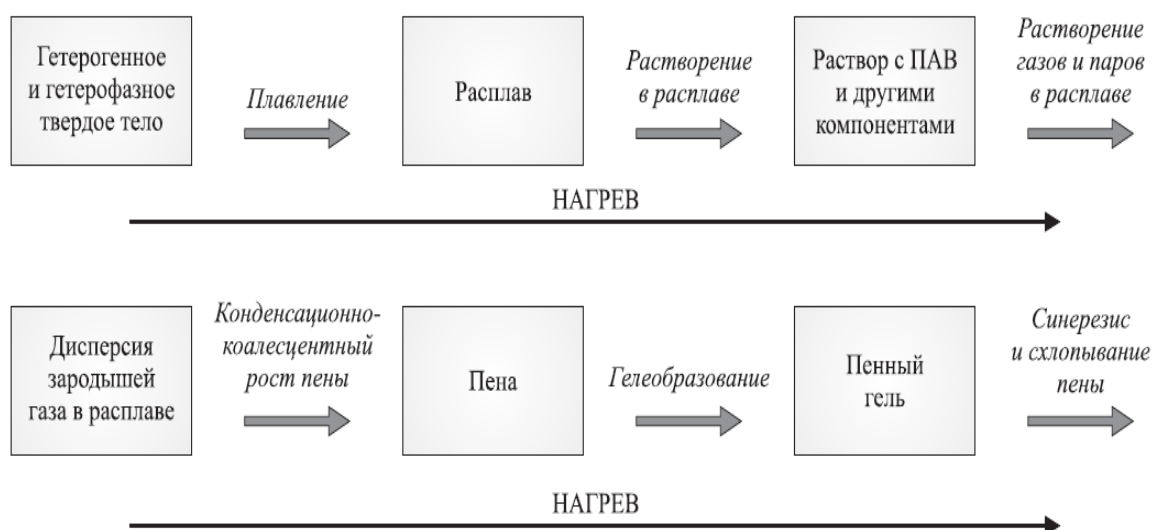


Рисунок 10 - Схема последовательности физических превращений при пенообразовании.

Как видно, частицы формы I имеют размеры 10-20 мкм, а в форме II – 10-40 мкм [54]. Полифосфат аммония в сравнении с другими фосфатами является наиболее интенсивным источником кислоты и фосфора. При этом температура его разложения ниже температуры разложения полимеров. Последовательность процессов превращения и состояния в фосфатной композиции представлена схематически на рисунке 10 [58].

Термическое разложение полифосфата аммония

Попытки изучения закономерностей термического разложения полифосфата аммония предпринимались не раз [63, 64]. Было показано [65], что разложения ПФА в инертной атмосфере протекает в 3 стадии.

Первая стадия протекает в температурном интервале до 260 °С. Ей соответствует начало выделения газообразных продуктов (аммиака и воды) при 100 °С и потеря 5 % массы при 260 °С. Характерной чертой является спекание исходного порошкообразного продукта при достижении температуры 260 °С, а также его переход в стеклообразную гигроскопичную массу. Выход из массы летучих продуктов говорит об образовании свободных кислых гидроксильных групп, которые образуют сшитые ультрафосфаты.

Вторая стадия характеризуется интервалом 260-370 °С и общей потерей массы до 20 %. Этой стадии свойственно образование циклических структур.

Начало третьей стадии наблюдается при температуре свыше 370 °С. Характерными чертами этого периода термического разложения полифосфата аммония являются низкая скорость выделения газообразных продуктов и высокая скорость потери массы, связанная с образованием циклических фракций. На этой стадии наблюдается разложение полифосфорной кислоты с образованием летучих фосфатных фрагментов.

Наличие трех этапов разложения ПФА в интервале температур от 0 до 1000 °С было подтверждено независимыми исследованиями [64].

Группа ученых [62] выделяет две стадии разложения двух форм полифосфата аммония, основываясь на данных термогравиметрического анализа (ТГА). Первая стадия соответствует выделению аммиака и воды и образованию сильно сшитых полифосфорных кислот. По мнению авторов, на первой стадии остаточная масса ПФА I уменьшается до 15 %, ПФА II – до 20 %. На второй стадии происходит испарение полифосфорных кислот и (или) сублимация P_4O_{10} . При этом максимальная скорость потери массы для формы I происходит при 590 °С, для формы II – при 620 °С. При этом остаточная мас-

са при температуре 800 °С составляет для формы I только 12,2 %, для формы II – 18,2 %.

Было установлено [66], что наблюдаемое при проведении термогравиметрического анализа малое значение потери массы в интервале температур 100-220 °С связано с удалением сорбированной воды. При этом начало термического разложения самого полифосфата аммония наступает при 280 °С. Выше этой температуры (до 600 °С) происходит выделение газообразных продуктов (аммиака и воды). Состав конденсированной фазы (остатка) авторы описывают формулой $P_2O_5 \cdot 2mNH_3pH_2O$ ($m < 1$; $p < 1$). При температуре 400-500 °С масса ПФА стремится к нулю и соответствует кислоте HPO_3 . Полифосфорные кислоты начинают улетучиваться при температурах 350-400 °С, а скорость их максимального испарения наблюдается при температурах 560-630 °С. Также при температурах выше 500 °С образуются протяженные фосфатные фрагменты.

Изучение поведения полифосфата аммония методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в среде воздуха и азота показало отсутствие существенных различий между кислородсодержащей и бескислородной атмосферой, а это доказывает, что реакции окисления с газообразным кислородом мало участвуют в реакциях разложения ПФА [67].

Исследование летучих продуктов разложения полифосфата аммония [68] в атмосфере азота при нагреве от комнатной температуры до 500 °С показало, что ПФА при нагревании выделяет аммиак и воду в две стадии. На первой стадии (от 165 до 280 °С) потеря массы достигает 3 % масс. Выделение NH_3 и H_2O в этом интервале температур связывают с переходом ПФА из I во II кристаллическую форму. В связи с этим на второй стадии нагрева (температура выше 280 °С) замедляется дальнейшее выделение NH_3 и H_2O . Предположительно удаление газообразных продуктов провоцирует образование разветвленных структур (первая стадия) из аммонийполифосфатных цепей, а затем и сетчатых структур (вторая стадия), где роль мостиков вы-

полняют связи. Дальнейший гидролиз разветвленных структур ведет к образованию сильно- и слабокислотных групп в зависимости от скорости гидролиза. Это подтверждает предположение о том, что при удалении одной молекулы NH_3 происходит образование одной сильнокислотной группы.

1.3.2 Пентаэритрит

Пентаэритрит (ПЭР) (1,3-propanediol-2,2-bis(hydroxymethyl)) имеет химическую формулу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$. Его молекулярная масса составляет 136,15. Пентаэритрит также имеет множество других названий: Pentaerythritol; Auxinutril; Hercules P6; Maxinutril; Metab-Auxil; Methane tetramethylol; Monopentek; Pentaerythritol; Pentaerythrite; Pentek; PE; PE 200; Tetrahydroxymethylmethane; Tetrakis(Hydroxymethyl)methane; Tetramethylolmethane; 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol; Auxenutril; Tetrahydroxymethylmethane; Monopentaerythritol; 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)ethanol; Hercules Improved Tech. PE; Hercules Mono-PE; Pentaerythritol; PETP; THME; Methane, Tetrakis(hydroxymethyl) [54].

Проведенные методом ИК-спектроскопии исследования [64] пентаэритрита после возгонки и конденсации показали, что этот процесс начинается при температуре 220 °C и завершается при 330 °C; таким образом, ПЭР в данном интервале температур испаряется без разложения.

Исследование термических явлений при отжиге ПЭР в среде воздуха и азота показало, что первая эндотерма (185 °C) соответствует переходу в кристаллической структуре. Вторая эндотерма (260 °C) соответствует плавлению и началу сублимационного процесса, максимум для которого достигается при температуре около 330 °C [67].

Протяженность области температуры сублимации является важной характеристикой интумесцентных систем и должна максимально совмещаться с температурой разложения ПФА. Результаты, полученные в экспериментах в воздухе и азоте, идентичны, в связи с чем реакция окисления не представляется важным эффектом в термическом разложении пентаэритрита.

Изучение ТГ- и ДСК-кривых для пентаэритрита [69] представлено на рисунке 11.

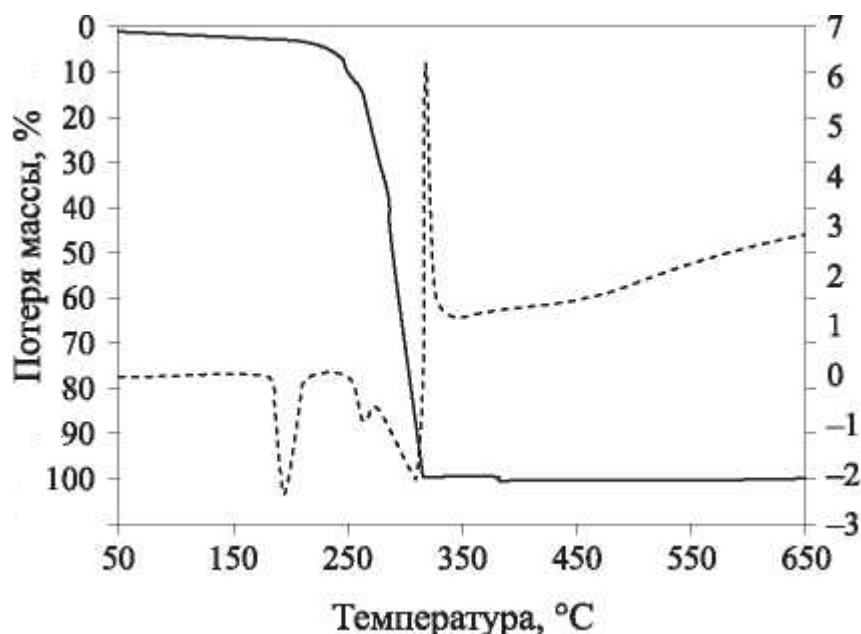


Рисунок 11 - Термогравиметрическая кривая (сплошная линия) и дифференциальная калориметрическая кривая (пунктир) пентаэритрита [69]

Выявлено, что полное испарение в воздухе происходит в температурном интервале 240-320 °С и сопровождается интенсивным поглощением тепла в диапазонах 180-210 и 260-320 °С.

1.3.3. Меламин

Меламин (1,3,5-три-амино-2,4,6-триазин) – широко используемый вспенивающий агент, представляющий бесцветные кристаллы плотностью 1,573 г/см³. Температура плавления и разложения составляет 354 °С. Температура самовозгорания составляет 658 °С. Меламин практически нерастворим в холодной воде (3,0 г/л) и большинстве органических растворителей [54].

Термическое разложение меламина рассмотрено в работе Л. Коста и Г. Камино [67]. Результаты изучения термических явлений при отжиге меламина (в среде воздуха и азота) методами ДСК и ТГА показали наличие основного сублимационного пика при температуре 330-380 °С, вслед за первым на-

блюдается последующий малый пик.

Температура начала сублимации близка к температурам, полученным для ПФА и пентаэритрита, и в совокупности превращения для этих веществ развиваются в близких температурных интервалах (рисунок 12).

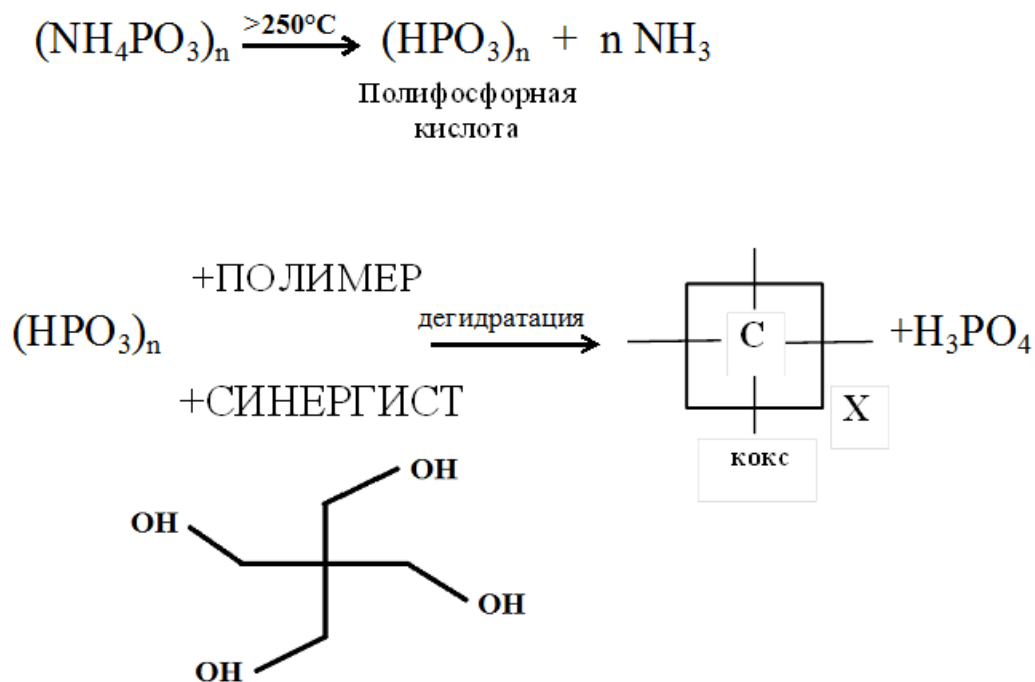


Рисунок 12 - Система термоокислительной деструкции системы
ПФА-ПЭР-полимер

Данный факт делает оптимальными условия превращения для комбинации этих трех компонентов в интумесцентных реакциях.

1.3.4. Комбинации интумесцентных антипиренов

Система ПФА - пентаэритрит - меламина

С помощью ДСК и термогравиметрии были изучены процессы при нагревании тройных смесей ПФА – ПЭР – МА в соотношении 2:1:1.

Выделяют эндопик, отделенный от более поздних процессов, характерный пентаэритриту. Второй эндопик характерен пику разложения чистого ПФА, но проявляется раньше. Температурная область (250-350 °С) характерна для протекающей эндотермической реакции в бинарной смеси пентаэритрит – ПФА (рисунок 13). По завершении термоокислительной деструкции потеря массы образца, сопровождающаяся образованием большого количест-

ва кокса, составляет 95 %. При этом не было обнаружено различий в характере тепловых эффектов в атмосфере воздуха и азота [67].

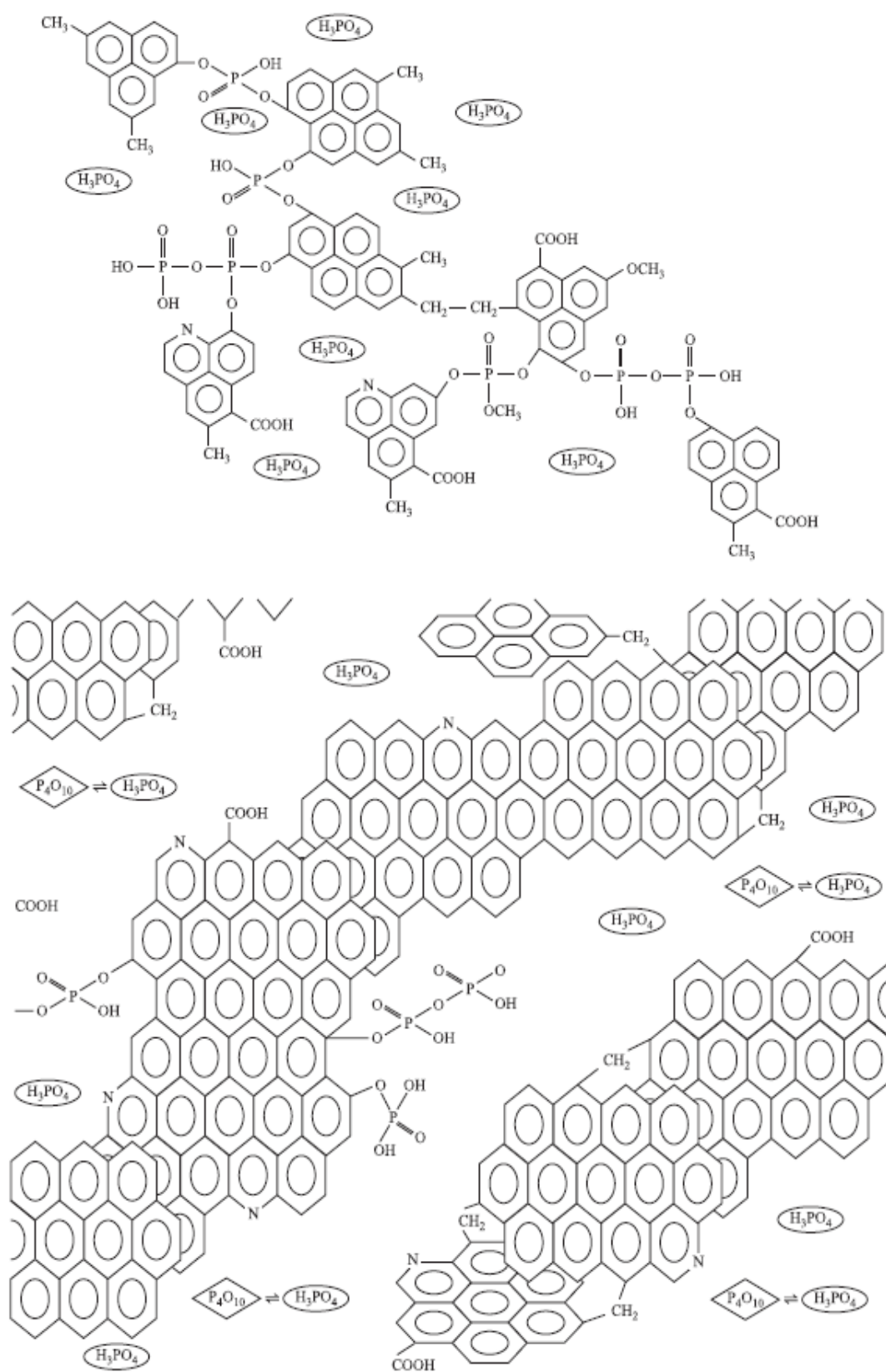
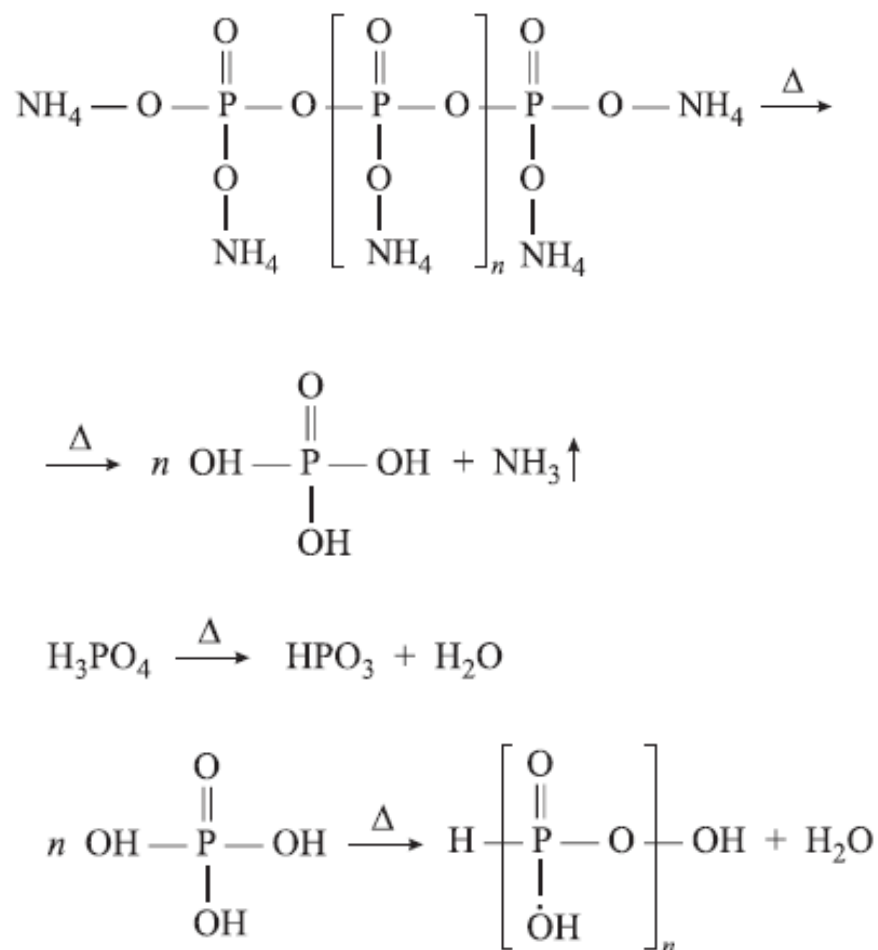
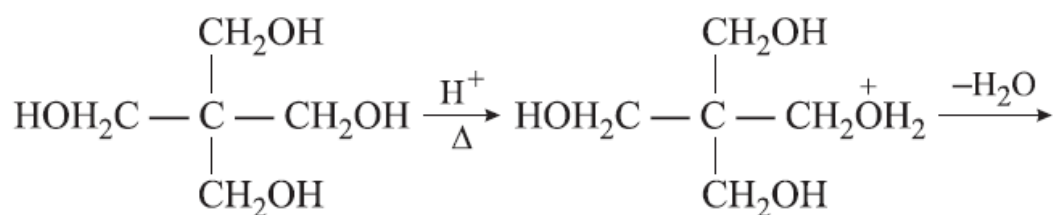


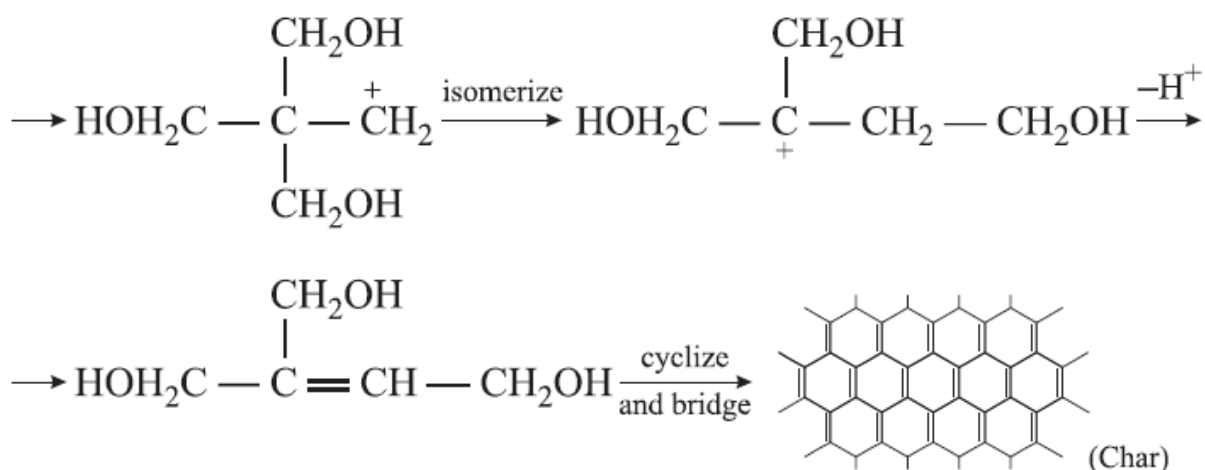
Рисунок 13 - Структура, образующаяся при отжиге смеси ПФА – ПЭР при температуре 280 °C

В тройной системе ПФА – ПЭР – МА при температуре около 260 °С начинает интенсивно разлагаться полифосфат аммония [70]. При этом происходит выделение аммиака воды и фосфорной кислоты. Разложение МА с образованием большого количества негорючих газов наступает при температуре 280-350 °С:



Происходит дегидратация ПЭР под действием кислоты. Этерификация протекает при температуре 320-360 °С:





Затем при температуре 280-350 °С следует разложение МА с образованием негорючих газов:



Кроме этого, МА способствует образованию углеподобного вспененного слоя.

Был проведен ряд исследований особенностей поведения МА в интумесцентных композициях в присутствии полимера и без него [59, 71]. Выявлено, что кроме образования негорючих газов, меламина обеспечивает также «стефановский» характер движения эндотермического фронта превращений сквозь толщу покрытия. Продукты разложения МА принимают участие в «строительстве» кокса и катализируют термоокисление в присутствии высокомолекулярного углеводорода.

Система ПФА - пентаэритрит - минеральный наполнитель

Детальное исследование [66] взаимодействия ПФА с тальком показало, что происходит взаимодействие между начинающим разлагаться ПФА (температура начала разложения 280 °С) с тальком при температуре 360 °С. Этот процесс наблюдается до температуры 560 °С. По данным ТГА, это взаимодействие незначительно. Однако при высокотемпературном взаимодействии полифосфата аммония с тальком происходит образование стабильного продукта, о чем свидетельствует тот факт, что масса нелетучего остаточного

продукта после термообработки смеси начинает превосходить нелетучий остаток индивидуальных компонентов после аналогичной термообработки. По мнению авторов, химия окончательного продукта существенно зависит от соотношения компонентов в исходной смеси. Так, на основе рентгенографических исследований было показано, что с ростом содержания ПФА в исходной смеси возрастает количество аморфных продуктов в нелетучем остатке.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и термического гравиметрического анализа было изучено влияние алюмосиликатов кальция и натрия (цеолиты 4A, 13X, морденит и ZSM-5) на термическое разложение и коксование интумесцентной системы на основе ПФА и ПЭР [72]. Использование цеолитов снижает скорость потери массы на третьей стадии разложения. Остаток в системах ПФА – ПЭР с цеолитами при 600 °C на 33-35 % превышает остаток в исходной вспенивающейся системе. Предположительно цеолиты катализируют реакцию этерификации между ПФА и ПЭР при температуре ниже 250 °C и усиливают сшивание и коксование посредством SiO_2 и Al_2O_3 образующихся при разложении цеолитов при температуре более 250 °C. Важным является то, что термическое разложение и процесс коксования в системах ПФА – ПЭР с цеолитами зависят от типа цеолита.

В докладе Регины Насцименто с соавторами [73] было предложено применение в качестве модификаторов различных полимерных огнезащитных систем неорганических добавок на основе натуральной бразильской глины и ряда слоистых силикатов (модельных монтмориллонитовых глин) с различным межплоскостным расстоянием в кристаллах. В качестве полимерной матрицы использовались различные полимеры, в том числе полипропилен, сополимер полиэтилена с бутилакрилатом и сополимер этилена с метилакрилатом. Ряд экспериментальных исследований показал положительный эффект добавок в сочетании с интумесцентной рецептурой (ПФА-ПЭР), сопровождающийся синергизмом. Исследование структурных параметров модельных глин показало, что глины с размерами межплоскостного расстояния

до 22 Å производят такой же синергетический эффект, как при использовании природной глины (11,7 Å). Выявлено, что при превышении межслойного интервала 22 Å силикат начинает терять синергетический эффект. Однако природа процесса влияния изученных неорганических добавок не исследована в полной мере.

Электронно-микроскопические исследования структуры пенококсов (рисунок 14) органоаммонийфосфатных композиций в присутствии таких наполнителей (оксидов, боратов, гидроксидов и графитов) выявили, что их влияние заключается в нуклеационном и эндотермическом эффектах [71].

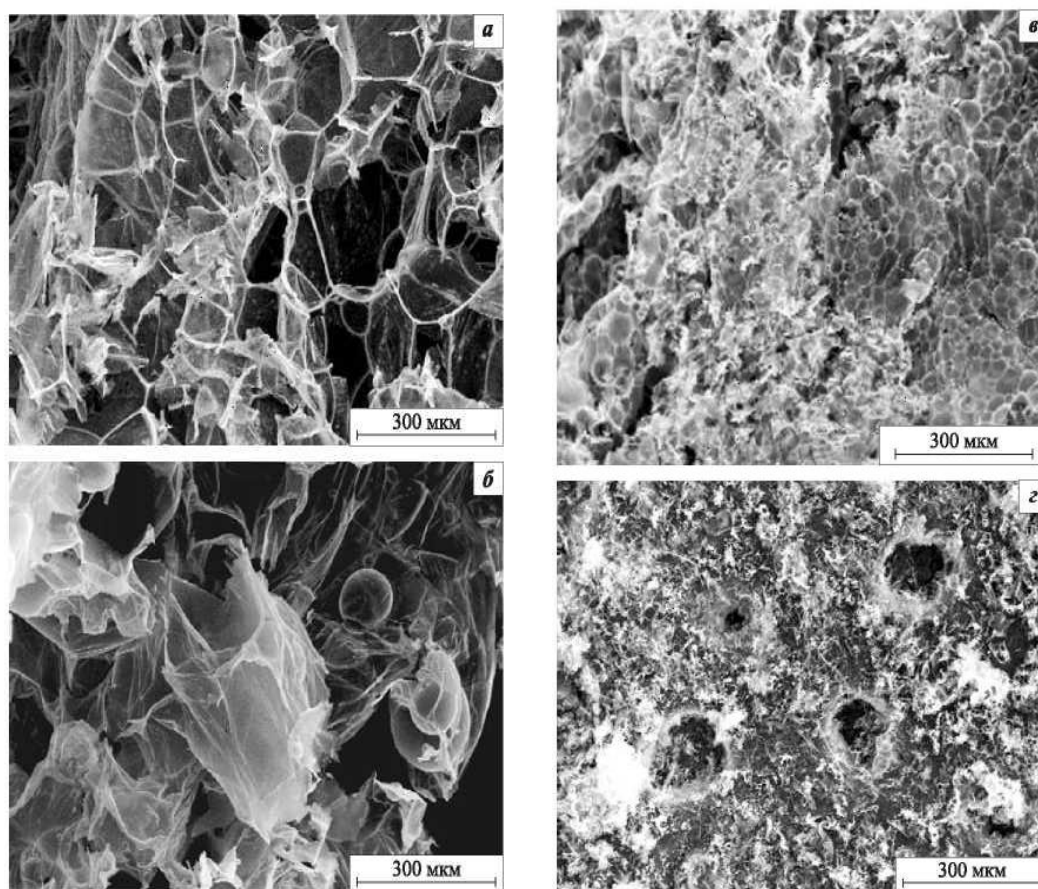


Рисунок 14 - Сканирующая электронная микроскопия пенококсов, сформированных из составов с различными наполнителями: диоксидом титана (а), боратом бария (б), гидроксидом магния (в), гидроксидом алюминия (г)

Нуклеационный эффект обусловлен поверхностными свойствами наполнителя, а эндотермический – удельной теплотой и температурой разложения. Обнаружено, что оксиды, бораты, а также гидроксиды с высокой тем-

пературой разложения оказывают на кокс зародышеобразующее действие. При этом терморасширяющийся графит «навязывает» коксу собственную структуру, а цеолит, этилсиликат оказали на пенококс разрушающее действие.

Система ПФА – ПЭР - полимер

Известно, что в присутствии полифосфата аммония и продуктов его разложения (полифосфорной кислоты, аммиака, воды) к механизму деполимеризации ПММА на мономеры добавляются реакции разложения. Впоследствии образуются высококипящие фрагменты цепей, метанол, диоксид углерода, диметиловый эфир, оксид углерода, углеводороды и кокс. Наблюдается отщепление эфирных групп и внутримолекулярная циклизация, за счет образования ангидрида [65].

Исследование эффективности ПФА с полиуретаном в матрице на основе сополимера этилена с винилацетатом выявило значительный рост термостойкости сополимера. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено образование защитного слоя на поверхности материала, содержащего в своем составе соединения азота и соединения фосфора [72].

Также известно, что бинарная смесь полифосфата аммония с акриловой смолой обладает существенным пенообразованием [74].

Показано [75], при термическом разложении фосфорсодержащие антипирены образуют фосфорную кислоту, которая в конденсированной фазе связывает воду из пиролизирующегося субстрата, способствуя его преобразованию в кокс. Считается, что в конденсированной фазе нелетучие полимерные фосфорные кислоты ингибируют реакции пиролиза полимера, способствуя одновременному созданию углеподобного слоя и стеклообразного покрытия. Коксообразование активируется под действием фосфинов, которые образуются дополнительно к фосфорной кислоте в зоне пиролиза. Фосфины способствуют снижению количества CO и CO₂ и образованию углерода, а также подавляют возгорание твердой фазы.

Представленное обобщение результатов исследований вспенивающихся ингибиторов горения на основе полифосфата аммония позволяет сформулировать некоторые положения по химии интумесцентных фосфатных систем.

Взаимодействие полифосфата аммония с высокомолекулярными углеводородами. Полимеры принимают активное участие в создании пенококса, но для этого они сначала должны быть фрагментированы в ходе термоокислительной и термической деструкции. Важное значение имеют процессы образования карбонильных соединений и гидропероксидов в процессе термоокислительной деструкции [54].

Без сомнения, в процессе образования коксового слоя существует связь природы полимера с природой и концентрацией антипирена. Так, гидроксильные группы полимерной цепи способствуют формированию пенококса. Отмечается эффект стабилизации фосфорных соединений, а также увеличение гибкости формирующейся коксовой массы в присутствии полимеров. Особенно важно, что для создания сплошной непрерывной массы исходные компоненты смеси, в том числе полимер, должны обеспечить необходимое количество -Р-О-С-связей, наличие протяженных ароматических участков и достаточную концентрацию связывающих их этиленовых цепочек [54].

Неорганические соединения

Центральной функцией минеральных наполнителей во вспенивающих огнезащитных составах является облегчение зародышеобразования парогазовой дисперсной фазы. При этом важное значение имеет диспергирование наполнителя, влияющее на образование регулярного и гомогенного пенококса. Также, важной особенностью является собственная огнестойкость антипиренов и ингибирующее действие по отношению к полимерным материалам.

1.4. Наноразмерные алюмосиликаты и нанокомпозиты на их основе

Создание эффективных огнестойких материалов, которые могут обеспечить снижение рисков возникновения пожаров является важной задачей [76]. Применение широко используемых огнезащитных систем влечет за собой ряд недостатков [77], которых лишен новый класс материалов, называемых нанокомпозитами. Применение слоистых силикатов в качестве неорганических нанодобавок ведет к улучшению характеристик полимеров [54]. Также важными свойствами нанокомпозитов являются их повышенная термостабильность и способность замедлять горение при очень низких уровнях содержания наполнителя. Образование термоизоляции, а также изолирующего коксового слоя с низкой проницаемостью для ослабления интенсивности продуктов горения обеспечивает улучшение требуемых огнезащитных свойств [78-81]. Слоистые силикаты являются более экологически чистыми добавками по сравнению с другими широко используемыми в настоящее время антипиренами. При этом использование слоистых силикатов позволяет значительно снизить количество используемых привычных антипиренов [82].

Нанокомпозиты относятся к двухфазным материалам с нанонаполнителями (в основном модифицированный слоистый силикат), встроенными в полимерную матрицу в наномасштабе [76].

Кристаллическая структура слоистых силикатов состоит из слоев, где два тетраэдрически ориентированных атома кремния прикреплены к прилежащим граням октаэдрической структуры гидроксида алюминия или магния (рисунок 15) [41].

Толщина слоев составляет около 1 нм, а в поперечном сечении они могут составлять от 30 нм до нескольких микрометров и более, в зависимости от конкретного слоистого силиката [41].

Слои образуют скопления с повторяющимися Ван-дер-Ваальсовыми промежутками между ними, которые называются межслойными промежутками или галереями. Изоморфное замещение в слоях (например, Al^{+3} заме-

щается Mg^{+2} , или Fe^{+2} , или Mg^{+2} замещается Li^{+1}) дает отрицательные заряды, которые уравниваются щелочными или щелочноземельными катионами, расположенными внутри галерей.

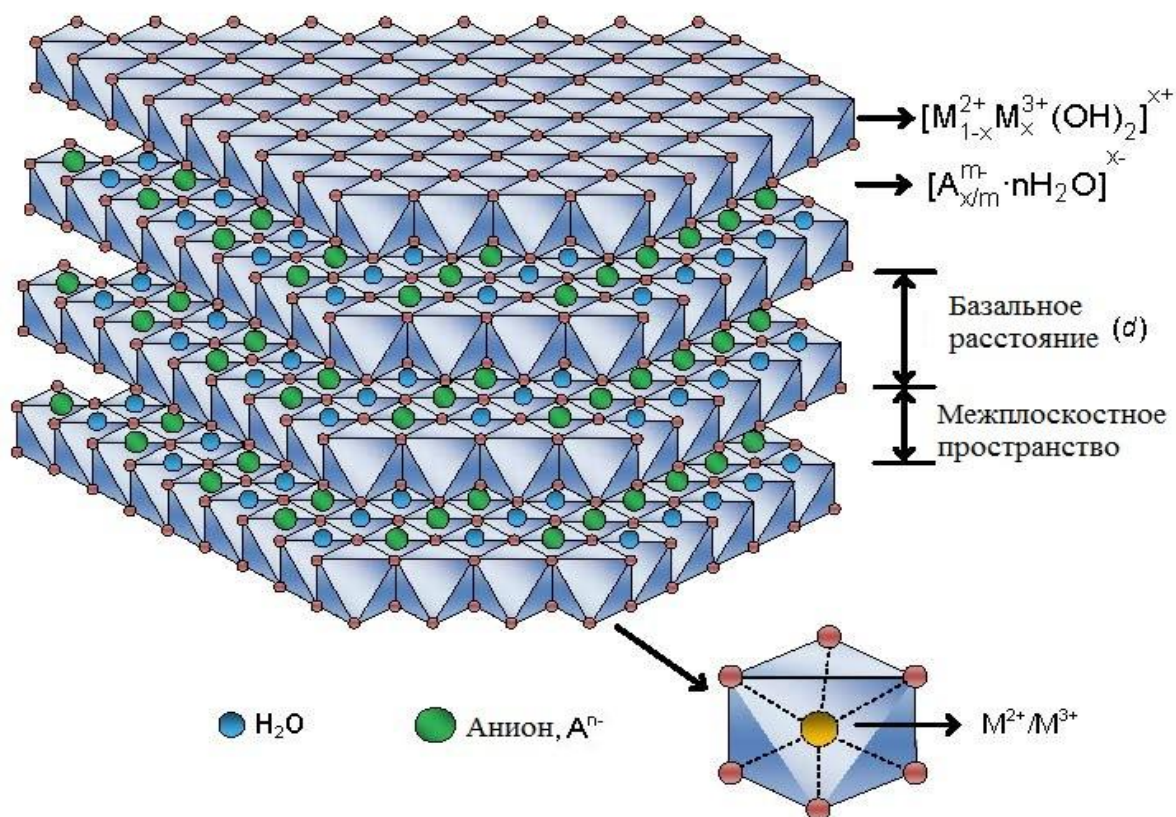


Рисунок 15 - Кристаллическая структура слоистых силикатов [41]

Такому типу слоистого силиката свойственен умеренный поверхностный заряд, который характеризует его способность к катионному обмену, выражающуюся через моль-эквивалент/100 г. Этот заряд не является постоянным на всех участках, а меняется от слоя к слою. В связи с этим она является средней величиной для целого кристалла [41].

1.4.1 Поверхностная модификация слоистых силикатов

Необработанный слоистый силикат очень гидрофилен и поэтому не подходит для адсорбции большинства органических молекул [41].

Пригодными для использования в качестве полимерного наполнителя силикаты становятся в результате реакции замещения межслойных ионов ор-

ганофильными ионами. Решающим фактором для модификации слоистого силиката выступает плотность его заряда, которая определяет концентрацию способных к обмену ионов. Было выявлено, что слоисто-силикатные минералы со способностью к катионному обмену 60-100 моль-эквивалентов /100 г минерала (монтмориллонит) давали лучшее расшелушивание после модификации в сравнении с глинистыми минералами, имеющими более высокие показатели способности к катионному обмену. Предполагается, что различия в степени расшелушивания обусловлены объемом между насыщенными ионами силикатными слоями, доступным для проникновения полимерных цепочек [83, 84].

Кроме того, органомодификаторы могут давать функциональные группы, способные реагировать с полимерной матрицей, а иногда инициировать полимеризацию мономеров, способствуя улучшению адгезии между неорганическим силикатным наполнителем и полимерной матрицей [85, 86].

Основываясь на различии в механизмах взаимодействия между полимером и органоглиной, можно выделить два структурно различающихся типа получаемых нанокомпозитов (рисунок 16):

1) Интеркалированные нанокомпозиты. В данном случае внедрение полимерных цепочек в структуру слоистого силиката происходит в кристаллографически регулярном порядке, вне зависимости от соотношений между полимером и ОГ, с повторяющимся интервалом равным нескольким нанометрам;

2) Расшелушенные нанокомпозиты (рисунок 17). В них отдельные силикатные слои располагаются в полимерной матрице на среднем расстоянии друг от друга, полностью зависящем от содержания ОГ.

На практике в основном встречаются одновременно присутствующие обе морфологии. Для достижения максимального улучшения механических свойств необходимо прлучать эксфолиированные нанокомпозиты. При этом для обеспечения огнестойкости нет необходимости иметь максимальную дисперсию (эксфолиирование). Основным и единственным требованием для

увеличения огнестойкости посредством использования нанокомпозитов является нанодисперсия наполнителей [87, 88].

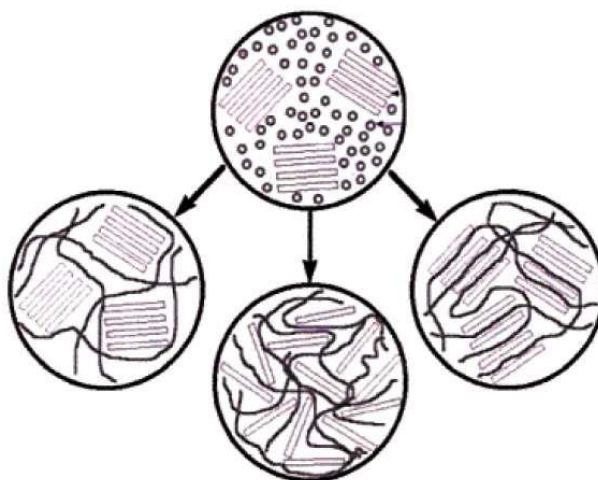


Рисунок 16 – Микрокомпозиты: интеркалированные и эксфолиированные морфологии нанокомпозитов

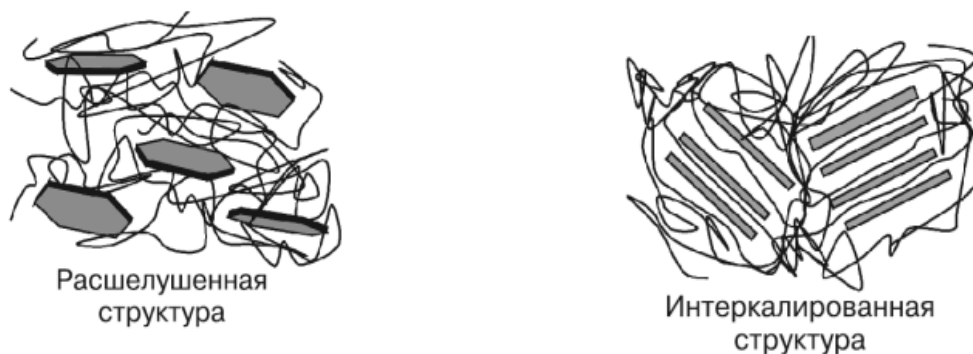


Рисунок 17 -Типы нанокомпозитов

Получение нанокомпозитов методом интеркаляции в расплаве является наиболее удобным для применения в промышленности (рисунок 18).

Изучена адсорбция органических веществ органофункционализированных слоистых силикатов [89, 90] и особенности процесса модификации слоистых силикатов применительно к эпоксидным полимерам [91-98].

Число и структура участвующих в обмене межслойных ионов определяют исходные свойства силикатов. Обнаружено влияние длины цепи ионов

алкиламмония при модификации слоистого силиката [83].

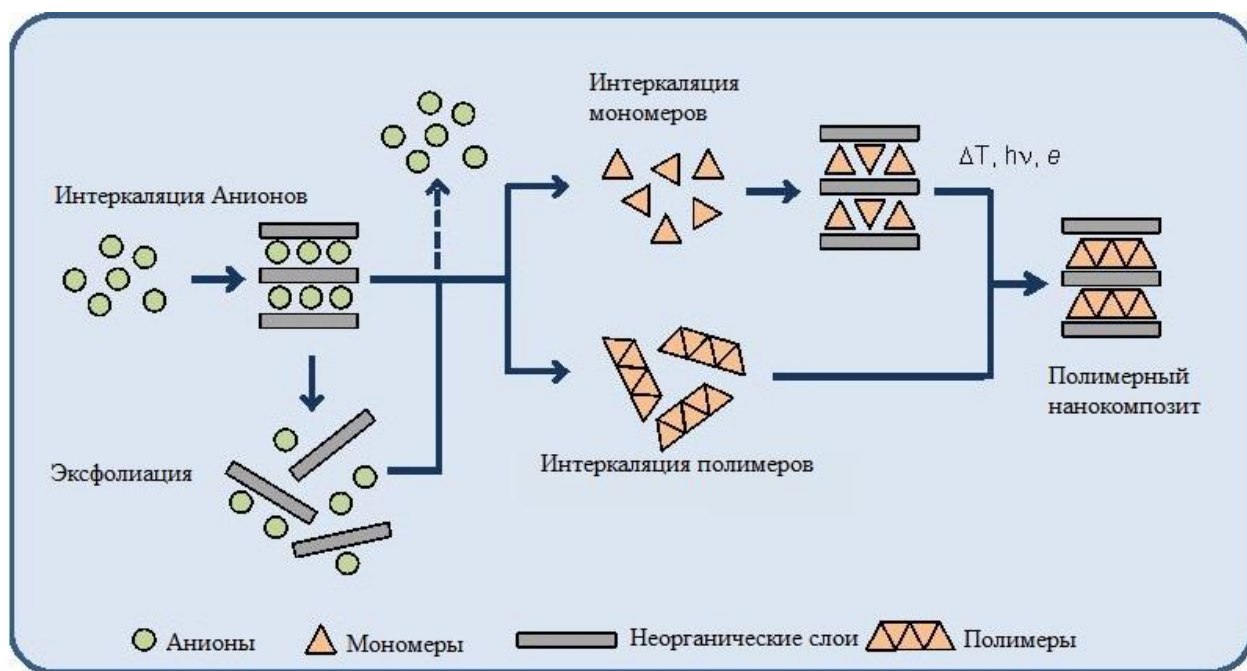


Рисунок 18 - Схематическое изображение получения нанокомпозитов

Для органоимодификации слоистых силикатов в основном используют соли аммония. Однако они не всегда обеспечивают необходимую термостойкость для модификации термопластов.

Так, в работе [99] получены три различных вида органически модифицированного слоистого силиката.

В двух случаях в качестве поверхностного органического модификатора глины использовались функционализированные соли аммония, а третий вид органоглины был получен модификацией солями фосфония. Выявлено, что фосфониевый поверхностный модификатор имеет более высокую термическую стабильность по сравнению с солями аммония.

В другом исследовании [99] использованы два различных вида органоимодифицированного монтмориллонита. Одним из органоимодификаторов выступал стирол-мономер, прикрепленный к иону аммония. Было показано, что формированию расшелушенной структуры способствует наличие двойной связи в ионе аммонийного модификатора, позволяющей ему участвовать в

реакции полимеризации.

Известен метод [100] получения органоглины, содержащей сурьму. Также были получены полистирольные нанокомпозиты на ее основе. Показано, что данная органоглина обладает более высокой термической стабильностью по сравнению с органоглиной, модифицированной катионами аммония. В связи с этим она может быть использована для приготовления нанокомпозитов на основе полимеров, требующих более высокой температуры при обработке.

Описан метод синтеза нанокомпозита на основе полистирола и органоглины с расщелушенной структурой [101]. Так, опубликован метод получения нанокомпозитов на основе слоистого силиката, модифицированного цетилпиридинхлоридом (ЦПХ) [102]. Нанокомпозит на основе полистирола и органоглины, модифицированной ЦПХ, не отличается значительным улучшением термических характеристик [103-107]. Выяснилось, что наличие в бикатионном инициаторе двух функциональных групп на обоих концах молекулярной цепочки позволяет проводить его интеркаляцию в слоистый силикат двумя способами:

- 1) при электростатическом взаимодействии катионных функциональных групп с двумя смежными силикатными поверхностями;
- 2) при связывании обоих функциональных групп с одной поверхностью отдельной силикатной чешуйки (рисунок 19).

Сочетание обоих типов взаимодействия бикатионного инициатора делает интеркалированную структуру менее пространственно упорядоченной, о чем свидетельствуют результаты рентгеновского анализа.

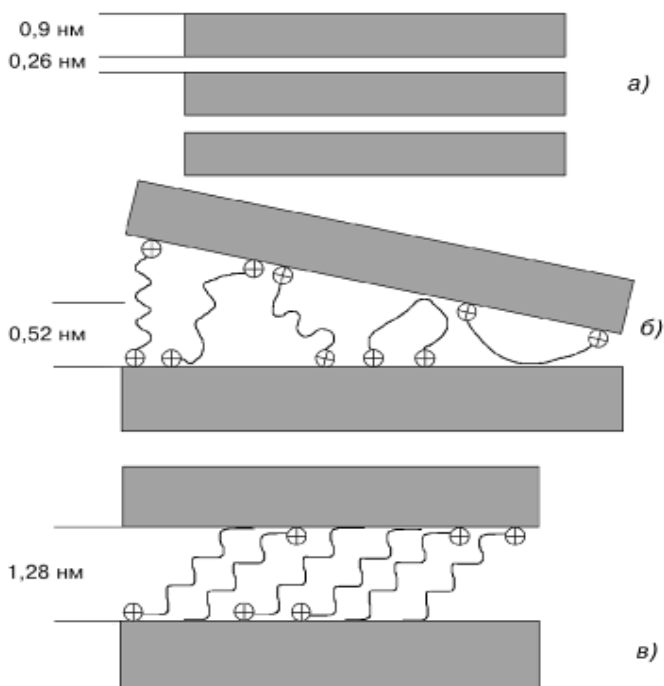


Рисунок 19 - Схемы интеркаляции: а) ненаполненной необработанной глины; б) глины с интеркалированным бикатионным инициатором; в) глины и интеркалированным монокатионным инициатором

Однако нанокompозиты только на основе органоглин не обладают достаточной огнестойкостью. Несмотря на снижение скорости тепловыделения на 50 % введением всего лишь 5 % органоглины, образцы таких нанокompозитов часто не обеспечивают самозатухания. Известно, что сочетание органоглин с классическими замедлителями горения даёт синергетический эффект вследствие образования защитного изолирующего слоя с меньшей степенью растрескивания. Эта синергия даёт возможность создавать огнезащитные компаунды, часто добавляя к известным составам всего лишь 5 % органоглины. Исследование и разработка комбинаций нанодиспергируемых наполнителей с классическими огнезащитными составами соответствует последним достижениям в этой области.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика объектов исследования

В качестве полимерной матрицы использовался полибутилентеревфталат (рисунок 20) SHINE D 201 ДНК 011, свойства которого приведены в таблице 2.

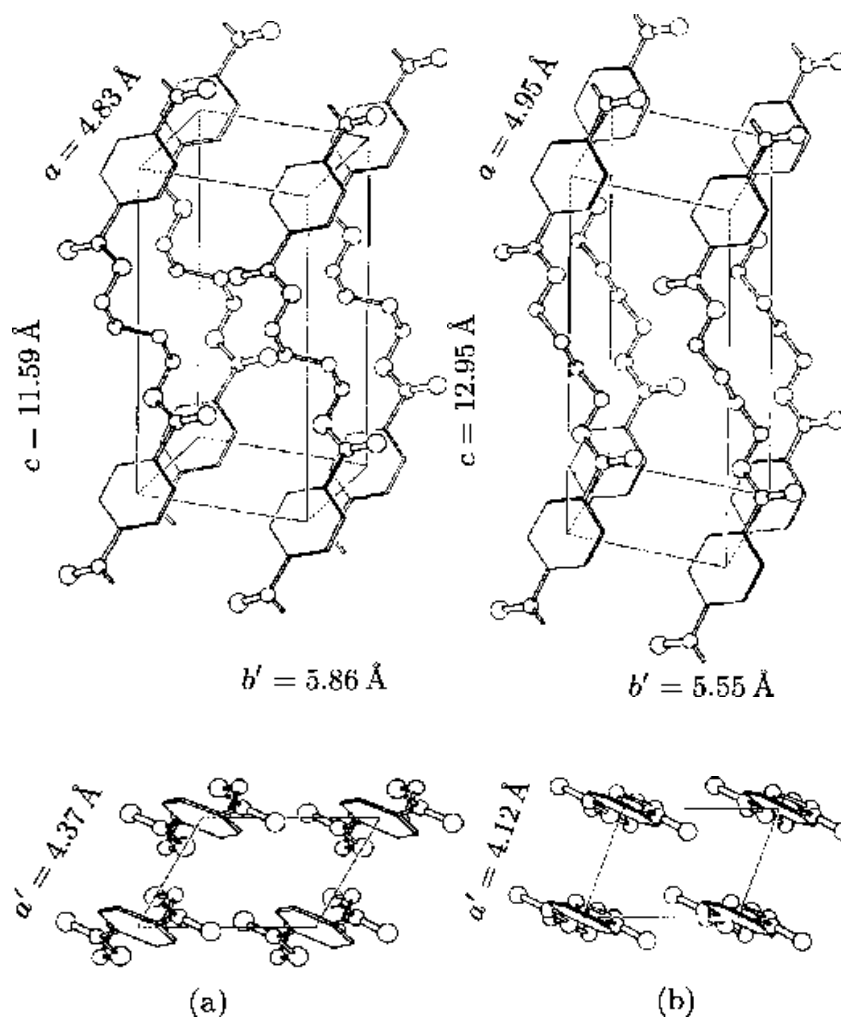


Рисунок 20 - Элементарные ячейки РВТ: α -форма (а); β -форма (б) [108]

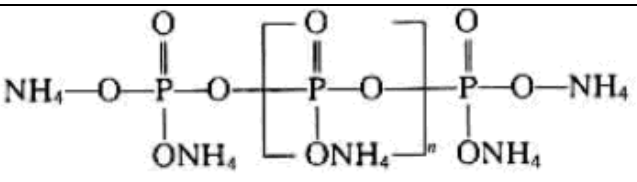
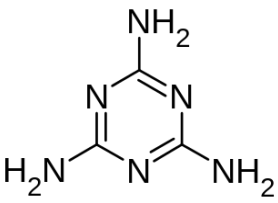
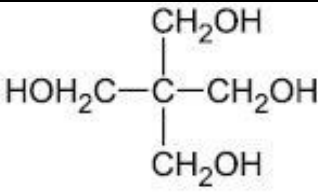
Монтмориллонит месторождения «Герпегеж» Кабардино-Балкарской республики с катионообменной емкостью 95мг-экв/(100 г глины) предварительно модифицировали модификаторами, приведенными в таблице 3.

Таблица 2 - Свойства ПБТ

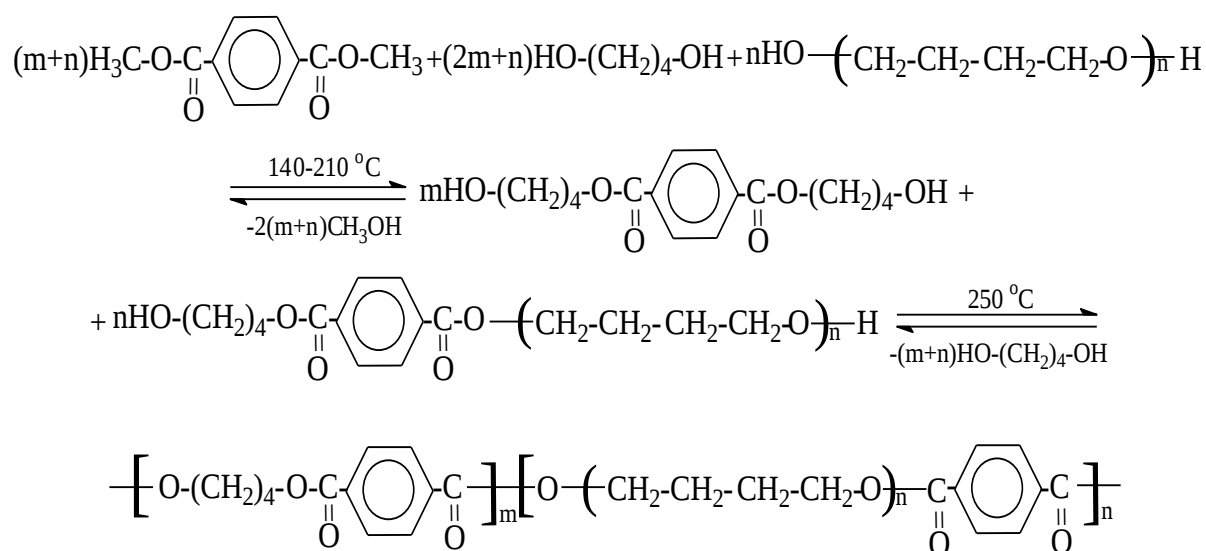
Свойство	Показатель
Плотность (при 23 °С), г/см ³	1,310
Температура плавления, °С	224-230
Температура стеклования, °С	40-50
Водопоглощение за 24 ч (23 °С), %	0,06
Равновесное влагосодержание (23 °С, 50%-ная относительная влажность воздуха), %	0,2
Предел текучести при растяжении, МПа	46-60
Относительное удлинение, %	50-250
Модуль упругости при растяжении, МПа	$(25-28) \cdot 10^3$
Изгибающее напряжение при значении прогиба, равном 1,5 толщины образца, МПа	75-90
Твердость по Бринеллю, МПа	140-160
Твердость по Роквеллу (шкала М)	104
Твердость по Шору (шкала D)	79-80
Температура размягчения при изгибе (нагрузка 1,82 МПа), °С	60
Температурный коэфф. объемного расширения, °С ⁻¹ (от -40 до 40 °С)	$0,7 \cdot 10^{-4}$
$\Delta H^0_{[L]}$, кДж/кг	48-50
ρ_v , Ом·м	$2 \cdot 10^{16}$
tg δ (при 1 МГц)	0,017-0,023
Кислородный индекс, %	22-23

Формулы и марки использованных антипиренов и одновременно модификаторов монтмориллонита приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Структура органоимодификаторов монтмориллонита

Название	Марка	Формула
Полифосфат аммония	Exflam APP 201	
Меламин 1,3,5-триамино-2,4,6-триазин	GBIT 9567-1997	
Пентаэритрит 1,3-пропандиол-2,2-бис(гидроксиметил)	Microlon 98	

В качестве модификатора ударной вязкости использовали блок-сополимер (БСП) ПБТ-ПТМО, полученный в НОЦ «Полимеры и композиты» КБГУ по реакции:



Характеристика использованного блок-сополимера приведена в таблице 4 [96-98].

Таблица 4 - Состав и свойства блок-сополимера ПБТ/ПТМО

Содержание блоков, % масс.		[η], дл/г 25 °С	ПТР, г/(10 мин)	Ударная вязкость, кДж/м ²	σ_p , МПа	ε_p , %
ПБТ	ПТМО					
90	10	0,77	15,5 ^(б)	3,9	39	310

2.2 Методики получения композиционных материалов

2.2.1 Получение органоглины

Модификация монтмориллонита проводилась модификаторами, указанными в таблице 3, следующим образом: в круглодонную колбу емкостью 2 литра, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, загружают 50 г монтмориллонита, наливают в колбу 1 л дистиллированной воды. Включают мешалку и доводят температуру в реакционной среде до 80 °С. По достижении необходимой температуры через воронку загружают рассчитанное количество модификатора. Перемешивание проводят в течение 3 часов. По окончании модификации температуру понижают до комнатной, продукт отфильтровывают, промывают дистиллированной водой методом декантации, сушат в вакуумном шкафу при 80 °С в течение 48 часов и измельчают в шаровой мельнице марки Retch PM 100.

2.2.2 Получение полимерных композиционных материалов

Для решения поставленных задач разработаны композиты на основе ПБТ и антипирирующие состав, приведенных на схеме (рисунок 21).

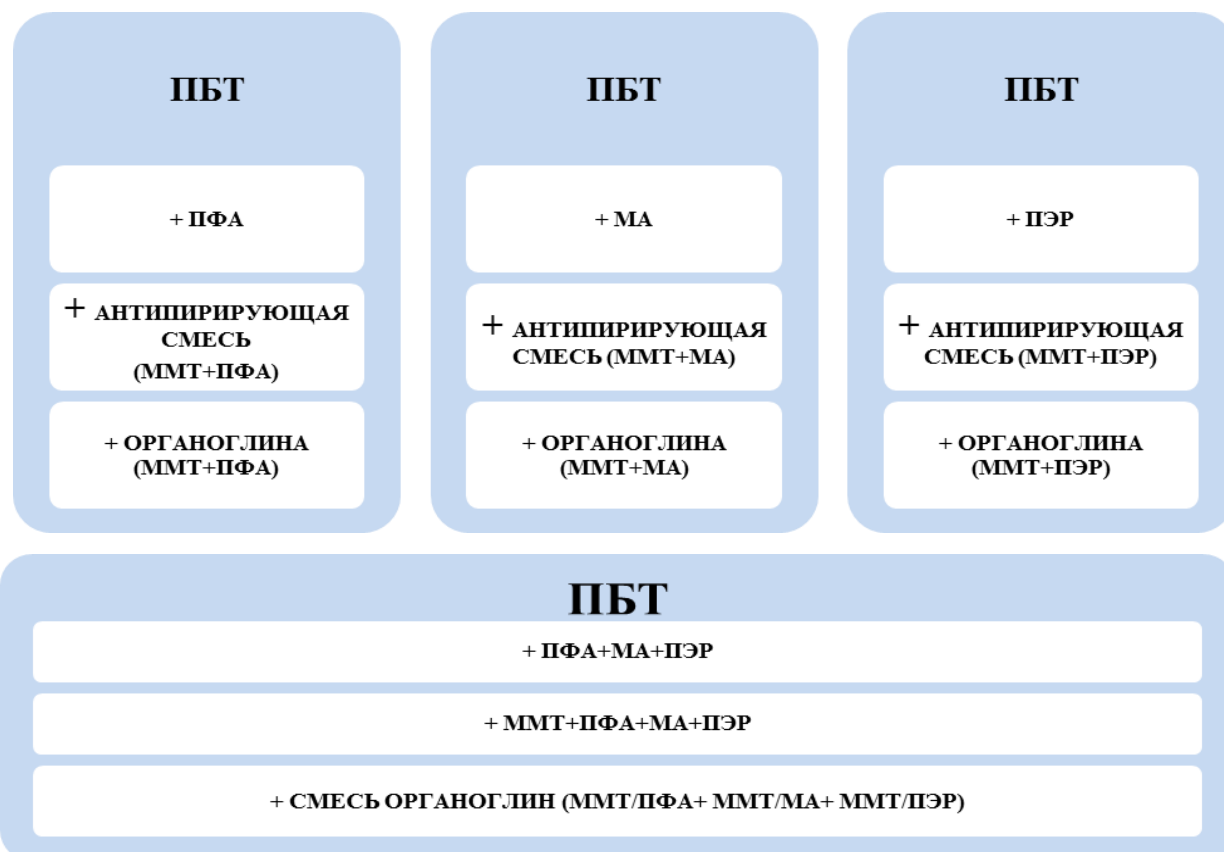


Рисунок 21- Схематическое изображение изученных систем

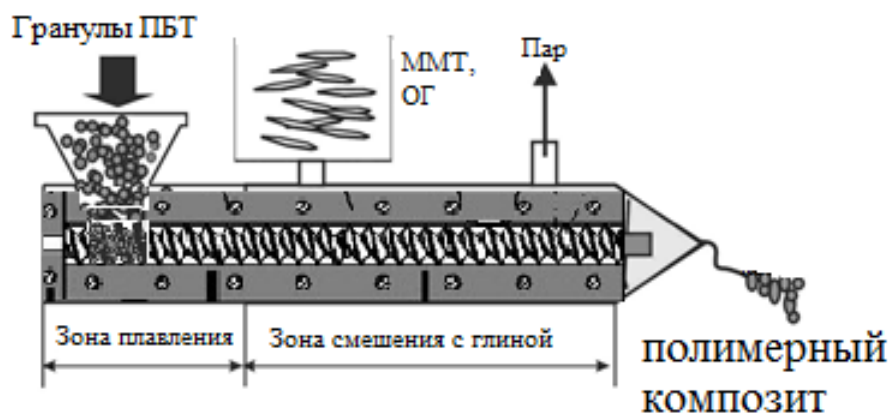


Рисунок 22 - Схематическое изображение процесса получения нанокompозитов методом смешения

Полимерные композиты получали путем смешения в расплаве ПБТ и различных антипирирующих составов в количестве 3% от массы ПБТ на двухшнековом экструдере при температуре 240 °С, наполнители вводились в расплав ПБТ через боковой дозатор (рисунок 22).

2.3 Приготовление образцов полимерных композитов для физико-механических испытаний

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Politest компании Ray-Ran при температуре 240 °С.

Перед испытанием образцы кондиционируют по ГОСТ 12423-66 при (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) %. Испытания проводят при (23 ± 2) °С и относительной влажности (50 ± 5) %, если в нормативно-технической документации на конкретную продукцию нет других указаний.

2.4 Методы исследования

2.4.1 Исследование структуры и термических свойств органоглин и композитов

ИК-спектроскопия. ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре “SPECTRUM TWO” фирмы Perkin Elmer с использованием порошкообразных или гранулированных образцов в диапазоне от 4000 до 450 см^{-1} (рисунок 23).

ИКС анализ продуктов разложения проводили на ИК-спектрометре “SPECTRUM TWO” фирмы Perkin Elmer, соединенном с дериватографом Q-1500 фирмы «МОМ» (Венгрия).

Термофизические методы исследования. Термические характеристики разработанных образцов нанокомпозитов исследовались на дериватографе Q-1500 фирмы «МОМ» (Венгрия) в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 $\text{град} \cdot \text{мин}^{-1}$ от 30 до 700 °С.



Рисунок 23 - ИК-спектрометр “SPECTRUM TWO” фирмы Perkin Elmer

Фазовые переходы изучали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) «Perkin Elmer DSK 4000» при скорости нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха (рисунок 24).

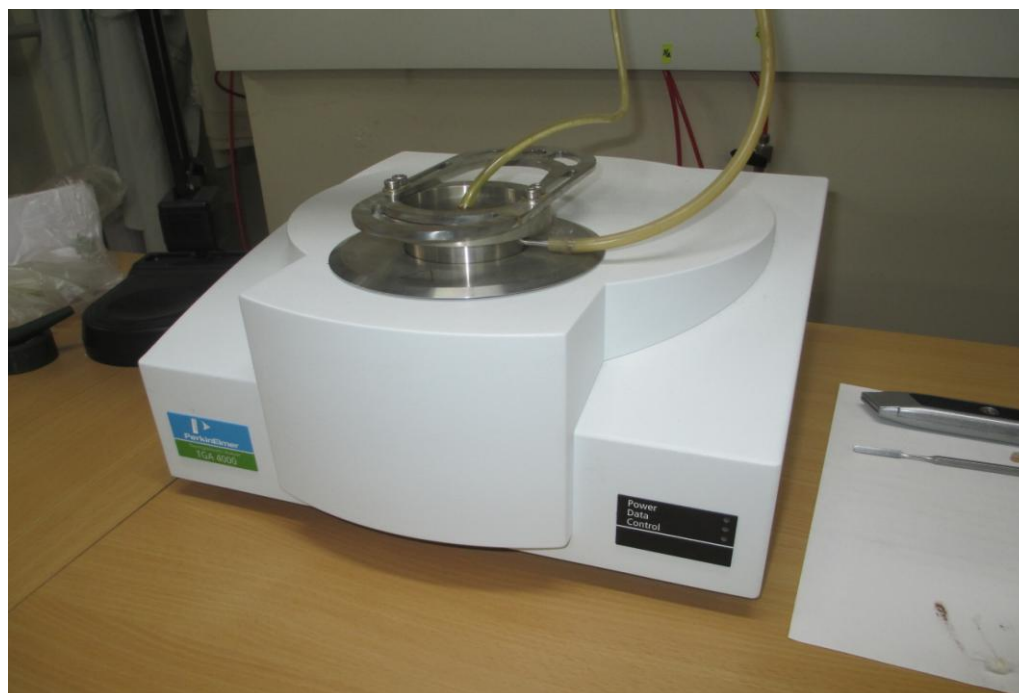


Рисунок 24 - Дериватограф «Perkin Elmer TGA 4000»

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ органоглин и полибутилентерефталатных композитов проводили с использованием дифрактометра ДРОН-6 (2θ от 1 до 30 °; шаг 0,05; 1 °/мин) и порошкового дифрактометра D2 PHASER (Brucker) в центре коллективного пользования оборудованием «Рентгеновская диагностика материалов».

Растровая электронная микроскопия. Структуру композитов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов при энергии первичного пучка 1 и 5 кэВ (рисунок 25).

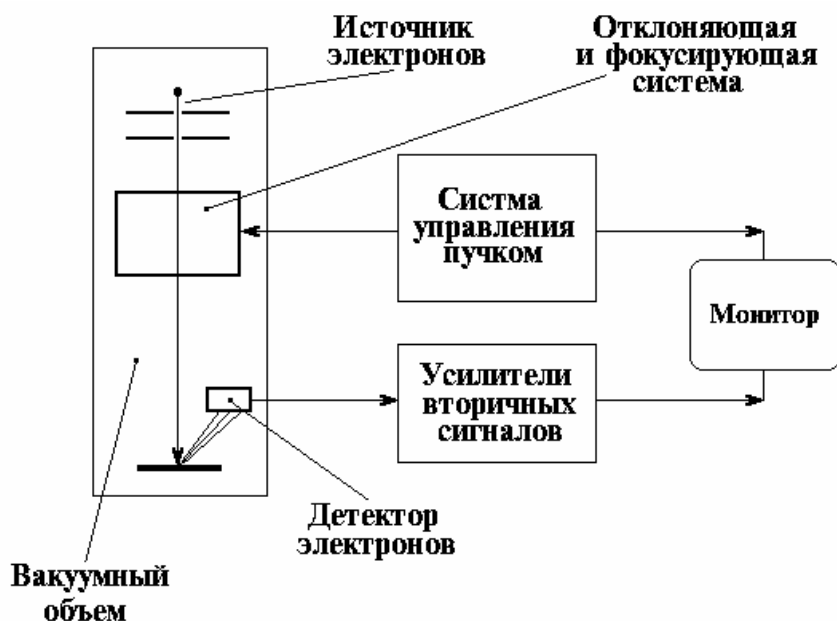


Рисунок 25 - Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ

2.4.2 Механические испытания

Твердость по Шору. Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand. Измерялись значения максимальной твердости и твердости после прохождения процессов релаксации, после 1 секунды и после 10 секунд пребывания образца под нагрузкой соответственно. За результат испытания принимали среднее арифме-

тическое не менее пяти определений твердости в разных местах поверхности образца, но на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения.

Ударная вязкость по Изоду. Ударную вязкость композитов определяли по методу Изода на маятниковом копре «Вlu impact tester» (Великобритания) согласно ГОСТ 19109-84.

Сущность метода заключается в разрушении консольно закрепленного образца с надрезом ударом маятника поперек образца на определенном расстоянии от места закрепления.

Для испытания применяют образцы четырех типов с надрезами двух типов (А и В), изготовленные в соответствии с рисунками 26 и 27, таблица 5.

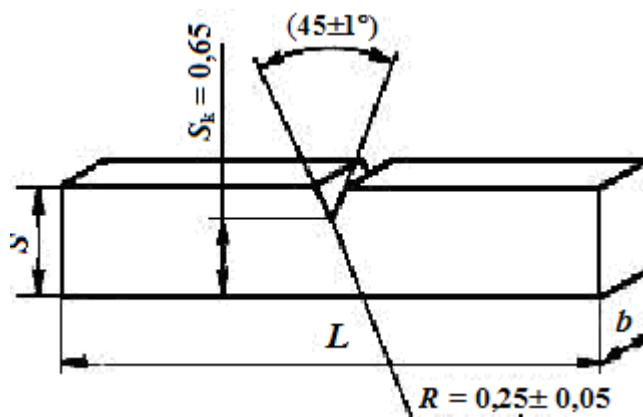


Рисунок 26 - Образец с надрезом типа А

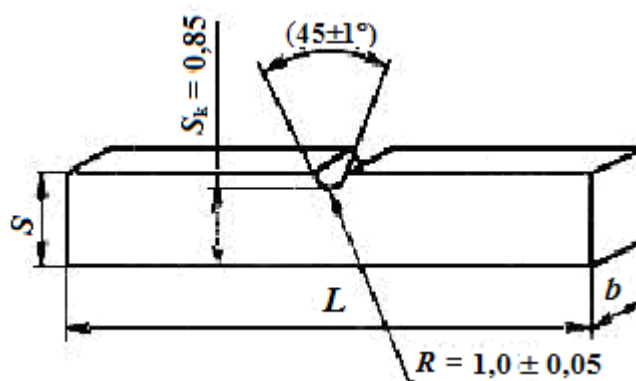


Рисунок 27 - Образец с надрезом типа В

Таблица 5 - Размеры образцов (мм)

Тип образца	Длина	Толщина	Ширина
1	$63,5 \pm 2,0$	$12,7 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,2$
2	$63,5 \pm 2,0$	$12,7 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,2$
3	$63,5 \pm 2,0$	$12,7 \pm 0,5$	$12,7 \pm 0,5$
4	$80,0 \pm 2,0$	$10,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,2$

Маятниковый копер выбирают в соответствии с таблицей 6 так, чтобы на разрушение образца было израсходовано не менее 10% и не более 80% запаса энергии. Если этому требованию соответствуют несколько маятников, то используют маятник с наивысшим запасом энергии.

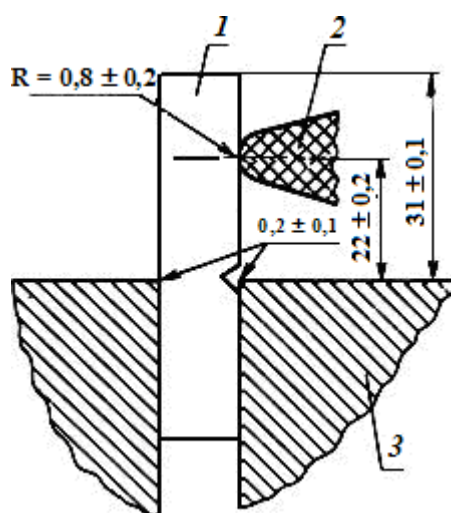


Рисунок 28 - Схема испытания образца с надрезом: 1 - образец; 2 - маятник;
3 - зажим

Образец закрепляют в приборе так, чтобы горизонтальная плоскость, пересекающая вершину угла надреза, была на уровне верхней плоскости зажима, а надрез обращен в сторону маятника (рисунок 28). Надрез «перевернутого образца» должен быть на стороне, противоположной маятнику (рисунок 29).

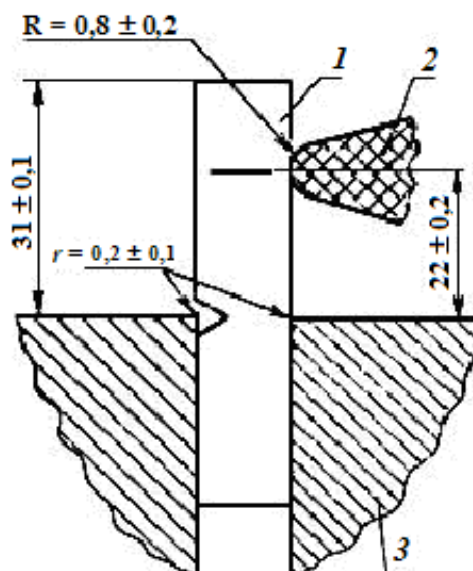


Рисунок 29 - Схема испытания «перевернутого образца»: 1 - образец;
2 - маятник; 3 – зажим

Маятник поднимают и закрепляют в верхнем исходном положении, затем осторожно (без рывка) отпускают его.

Отсчитывают по шкале значение энергии, затраченной на разрушение образца, и определяют вид разрушения.

В расчет принимают результаты, полученные на разрушившихся образцах.

Ударную вязкость образца с надрезом («перевернутого образца») $a_k(a)$ в кДж/м вычисляют по формуле (1):

$$a_k(a) = \frac{A}{b \cdot s_k} \cdot 10^3, \quad (1)$$

где A – энергия удара, затраченная на разрушение образца, Дж;

b – ширина образца, мм;

s_k – толщина образца под надрезом, мм.

За результат испытания принимают среднее арифметическое всех испытаний, округленное до двух значащих цифр; если предусматривается нормативно-технической документацией на конкретную продукцию, то определяют величину стандартного отклонения по ГОСТ 14359-69.

Определение модуля упругости на изгиб. Для проведения испытаний применяли универсальную испытательную машину GT-2000, соответствующую ГОСТ 4648-71. Образцы для определения модуля упругости на изгиб готовились методом литья под давлением брусков размером 4×6×15 мм.

Модуль упругости при изгибе ($\sigma_{\text{изг.}}$) вычисляется по формуле (2):

$$\sigma_{\text{изг.}} = M/W, \quad (2)$$

где M – изгибающий момент, кДж/м²;

$W = b \cdot h^2/6$ – момент сопротивления поперечного сечения образца, см³;

b – ширина в середине образца, см;

h – толщина в середине образца, см.

Прочность на разрыв и относительное удлинение композитов определяли образцах в виде лопатки длиной 150 мм, шириной рабочей части 10 мм, толщиной 4 мм в соответствии с ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение», ГОСТ 4648-71 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб» и ГОСТ 9550-81 «Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе».

При записи кривой «нагрузка-удлинение» определяют характеристики в соответствии с рисунком 30.

Значения прочности (σ) в МПа (Н/мм²) вычисляют по формулам 3-6:

прочность при растяжении ($\sigma_{\text{р.м}}$)

$$\sigma_{\text{р.м}} = \frac{F_{\text{р.м}}}{A_0}, \quad (3)$$

прочность при разрыве ($\sigma_{\text{р.р}}$)

$$\sigma_{\text{р.р}} = \frac{F_{\text{р.р}}}{A_0}, \quad (4)$$

предел текучести при растяжении ($\sigma_{\text{р.т}}$)

$$\sigma_{\text{р.т}} = \frac{F_{\text{р.т}}}{A_0}, \quad (5)$$

условный предел текучести ($\sigma_{рты}$)

$$\sigma_{р.т.у} = \frac{F_{р.т.у}}{A_0} \quad (6)$$

где $F_{рм}$ - максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н;

$F_{рр}$ - нагрузка, при которой образец разрушился, Н;

$F_{рт}$ - растягивающая нагрузка при достижении предела текучести, Н;

$F_{рты}$ - растягивающая нагрузка при достижении условного предела текучести, Н;

A_0 - начальное поперечное сечение образца, мм².

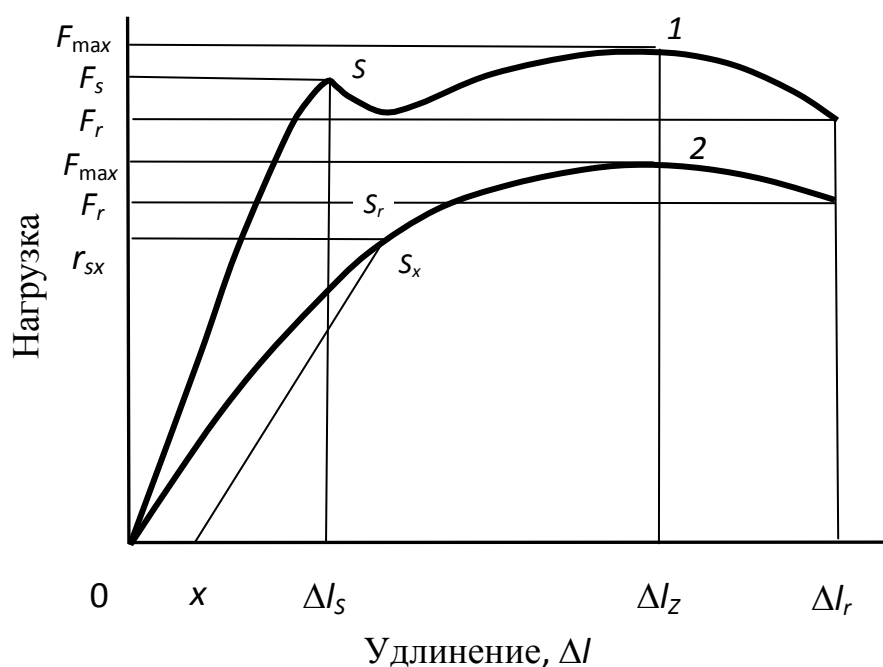


Рисунок 30 - Кривая «нагрузка-удлинение»: 1 – материал имеет предел текучести; 2 – материал не имеет предела текучести; а участки прямолинейного направления кривой в начале кривой «нагрузка-удлинение»; S - предел текучести; x - отрезок на оси удлинения для определения условного предела текучести; S_x - условный предел текучести

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее пяти определений, вычисляемое до третьей значащей цифры.

Удлинение (ϵ) в процентах вычисляют по формулам 7-9:

относительное удлинение при максимальной нагрузке ($\epsilon_{рм}$)

$$\varepsilon_{pm} = \frac{\Delta l_{om}}{l_0} \cdot 100\% ; \quad (7)$$

относительное удлинение при разрыве (ε_{pp})

$$\varepsilon_{pp} = \frac{\Delta l_{op}}{l_0} \cdot 100\% ; \quad (8)$$

относительное удлинение при пределе текучести (ε_{pt})

$$\varepsilon_{pt} = \frac{\Delta l_{ot}}{l_0} \cdot 100\% , \quad (9)$$

где Δl_{om} – изменение расчетной длины образца в момент достижения максимальной нагрузки, мм;

Δl_{op} – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм;

Δl_{ot} – изменение расчетной длины образца в момент достижения предела текучести, мм;

l_0 – начальная расчетная длина образца, мм. За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее пяти определений, округленное до двух значащих цифр.

2.4.3 Исследование реологических свойств

Методика измерения показателя текучести расплава (ПТР). Показатель текучести расплава определяли на приборе ИИРТ-5. Образец загружают в нагретую до заданной температуры экструзионную камеру ИИРТ-5 и выдерживают в течение 5 минут до полного расплавления. После этого в камеру вводят поршень, нагруженный стандартной для испытуемого полимера нагрузкой 2,16 кг. Под действием этого усилия расплав выдавливается через стандартный капилляр диаметром 2,095 мм.

Для измерения показателя текучести расплава отбирались отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые каждые 30 секунд. Отрезки, имеющие пузырьки воздуха, не использовались. После охлаждения не менее трех полученных отрезков, полученных на каждом этапе отсекания, взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,0001 г. Мас-

са отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

ПТР определялся по соотношению (10):

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/10 мин,} \quad (10)$$

где m – средняя масса экструдированных отрезков, г;

t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.

Результатом испытаний принимается среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышает 5%.

2.4.4 Исследование огнестойкости

Определение горючести. Воспламеняемость определяли в соответствии с ГОСТ 21207-81 (СТ СЭВ 2900-81) и UL-94.

Для испытания применяют образцы в форме бруска длиной не менее 100 мм, шириной от 10 до 15 мм, толщиной от 3 до 5 мм и с площадью поперечного сечения от 40 до 50 мм². Предельные отклонения по толщине и ширине образцов не должны превышать $\pm 0,5$ мм.

На образцы наносят линию - метку по ширине, перпендикулярно оси образца на расстоянии 80 мм от того конца, который будут поджигать.

Для анализа используют:

- шкаф лабораторный вытяжной или испытательная камера объемом 1 м³;
- горелка газовая Бунзена, диаметром $(9,5 \pm 0,5)$ мм;
- установка для закрепления образца и горелки Бунзена (рисунок 31);
- секундомер по ГОСТ 5072-79;
- газ пропан-бутановый.

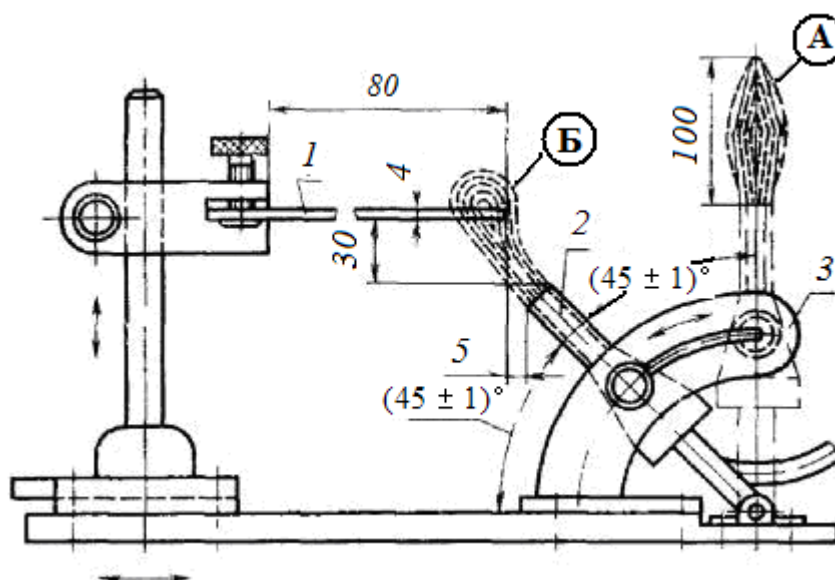


Рисунок 31 – Установка для определения горючести: 1- образец;
2-горелка Бунзена;3- поворотное приспособление

В камеру помещают установку для закрепления образца и горелку Бунзена. Образец закрепляют по ширине в горизонтальном положении так, чтобы длина незакрепленной части образца была не менее 80 мм (рисунок 31).

Горелку Бунзена устанавливают в вертикальном положении (А), поджигают газ, регулируя так, чтобы высота пламени составляла около 100 мм. Подготовленную к испытанию горелку с помощью поворотного приспособления устанавливают в рабочее положение Б. Этот момент принимают за начало отсчета времени, поджога образца и включают секундомер. Через 60 с после поджога образца горелку выключают, одновременно включают секундомер и измеряют время горения образца.

Если передний край пламени достигнет метки на образце, то секундомер останавливают, испытание прекращают и пламя гасят.

Если образец гаснет раньше достижения переднего края пламени метки на образце, то испытание прекращают не ранее, чем через 30 с после выключения горелки.

После окончания испытания включают вентиляцию для удаления продуктов сгорания.

Измеряют наименьшее расстояние между меткой и обуглившейся

кромкой на обеих сторонах образца по его ширине. В дальнейший расчет принимают наименьшее из этих двух измерений (l).

Длину обуглившейся части образца (L) в миллиметрах вычисляют по формуле (11):

$$L = \frac{\sum_{i=1}^n (80 - l)}{n}, \quad (11)$$

где l - наименьшее расстояние между меткой и обуглившейся частью отдельного образца, мм; n - количество испытываемых образцов.

Время горения определяют как среднее арифметическое времени горения не менее пяти образцов (таблица 6).

Таблица 6 – Категории стойкости к горению

Критерии оценки	Классификация		
	V-0 (ПВ-0)	V-1 (ПВ-1)	V-2 (ПВ-2)
Время горения образца после каждого приложения пламени, с, не более	10	30	30
Суммарное время горения серии из пяти образцов после двукратного приложения пламени, с, не более	50	250	250
Время горения и тления образца после второго удаления пламени, с, не более	30	60	60
Образцы, прогоревшие до зажима	Нет	Нет	Нет
Горящие капли	Нет	Нет	Да

Кислородный индекс. Определение кислородного индекса проводилось в соответствии с ГОСТом 12.1.044-89 на соответствующей установке (рисунок 32).

Испытания проводят при $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Образец закрепляют за основание в вертикальном положении в центре колонки так, чтобы верхний край образца находился на расстоянии не менее 100 мм от верхнего края колонки.

При неизвестном значении кислородного индекса поджигают один образец на воздухе и наблюдают за горением. Если образец горит, то испытания начинают с концентрации кислорода около 18 %, если образец на воздухе не горит – с концентрации около 25 %.

Определение концентрации кислорода в смеси кислорода и азота обеспечивается соотношением между расходами каждого газа, суммарный расход которых должен создать скорость потока смеси в трубе 4 ± 1 см/с.

Систему продувают газовой смесью 30 с, затем верхний конец образца поджигают пламенем горелки так, чтобы загорелась вся поверхность конца образца. Горелку удаляют и сразу включают секундомер и замеряют время горения образца до того, как он погаснет.

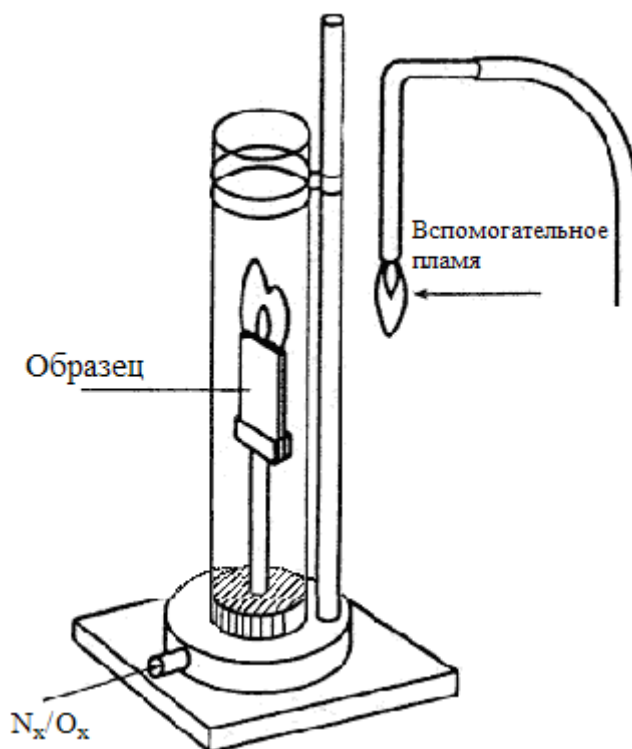


Рисунок 32 - Установка для определения кислородного индекса

Во время горения образца концентрацию кислорода не изменяют.

Начальную концентрацию кислорода в смеси с азотом изменяют до тех пор, пока не установится минимальная концентрация кислорода в смеси с азотом, которая поддерживает горение образца в течении 180 ± 3 с или за время мене 180 ± 3 с сгорает 50 мм образца.

При горении образца более 180 с или если длина сгоревшей части более 50 мм, концентрацию кислорода уменьшают.

При горении образца менее 180 с или если длина сгоревшей части менее 50 мм, концентрацию кислорода увеличивают.

При регулировании концентрации кислорода образец гасят и заменяют его новым. Если прежний образец достаточно длинный, его переворачивают или отрезают сгоревшую часть, зажимают остаток в держателе и поджигают.

Обработка результатов

Кислородный индекс (КИ) в процентах вычисляют по формуле (12):

$$\text{КИ} = V_{\text{к}} / (V_{\text{к}} + V_{\text{а}}) 100 \quad (12)$$

где $V_{\text{к}}$ – объемный расход кислорода, л/мин или $\text{см}^3/\text{с}$;

$V_{\text{а}}$ – объемный расход азота, л/мин или $\text{см}^3/\text{с}$;

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее трёх определений кислородного индекса.

Кон-калориметрический метод. Определение эффективной теплоты сгорания проводилось согласно ISO 5660-1:2002 с использованием конического калориметра Stanton Redcroft (рисунок 33).

Образец 1, установленный на горизонтальном держателе 2, подвергался тепловой нагрузке в $50 \text{ кВт}/\text{м}^2$ посредством электрического нагревателя конической формы 4. Поджиг образца производился с помощью искрового зажигания 3 напряжением 10 кВ.Образующийся при горении образца дым поступал в вытяжку 5. Измерение оптической плотности дыма проводилось в лазерно-оптическом устройстве 12, представляющем собой фотодиоды, а

также гелиево-неоновый лазер мощностью 0,5 мВт с главным и контрольным (регулирующим) фотодетекторами. Лазерная система оснащена центрирующей опорой и нейтрально-серыми светофильтрами 0,3 и 0,7 для калибровки (рисунок 34).



Рис. 33 - Кон-калориметр в лаборатории супрамолекулярных систем и многокомпонентных конструкционных материалов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

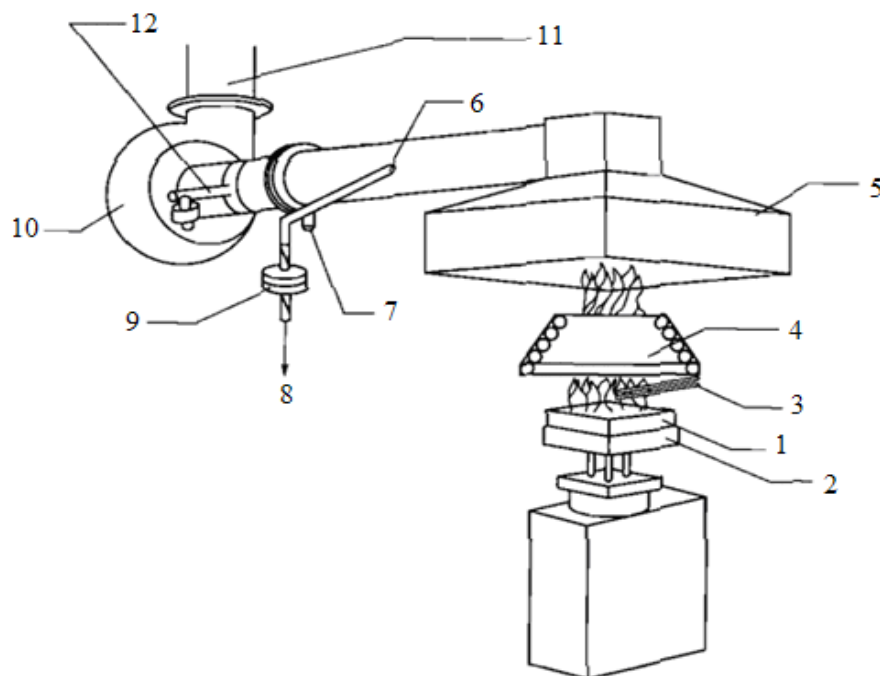


Рисунок 34 - Схема кон-калориметра: 1 – образец; 2 – держатель образца; 3 – искровое зажигание; 4 – электрический конический нагреватель; 5 – вытяжка; 6 - дымоотборник; 7 – газоотборник; 8 – контролируемый поток газов; 9 – дымовой фильтр; 10 – насос; 11 – измеритель температуры и давления отходящих газов; 12 – лазерно-оптическое устройство

Фиксация данных по температуре и оптической плотности дыма происходила в течение всего времени горения образца с интервалом в 5 секунд посредством персонального компьютера и программного комплекса PLCone[109].

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Разработка и исследование монтмориллонита, модифицированного интумесцентными антипиренами

Важными и интересными свойствами слоистосиликатных наночастиц являются их повышенная термостабильность и способность замедлять горение полимеров при очень низких уровнях содержания наполнителя. Образование термоизоляции, а также изолирующего керамического слоя с низкой проницаемостью для ослабления интенсивности выделения продуктов горения обеспечивает улучшение требуемых огнезащитных свойств. Низкое содержание наполнителя в нанокompозитах (для повышения термостабильности и огнестойкости) имеет чрезвычайно большое значение для промышленности, поскольку конечные продукты при выполнении этого условия сохраняют комплекс физико-механических и технологических свойств.

При создании полимер-силикатных композитов основополагающим фактором является способность силикатных частиц диспергироваться в виде отдельных слоев, а также возможность регулирования химии их поверхности с помощью реакций обмена с органическими и неорганическими катионами.

Органическая модификация ММТ снижает поверхностную энергию неорганического материала и улучшает смачиваемость полимерной матрицы, что приводит к увеличению межслойного расстояния. В качестве органоглин в данном исследовании использовался монтмориллонит, модифицированный антипиренами – полифосфатом аммония, меламином, пентаэритритом. Выбор данных антипиренов в качестве органоимодификаторов монтмориллонита обоснован наличием в их структуре функциональных групп, способных реагировать как со слоистым силикатом, так и с полимерной матрицей ПБТ, улучшая адгезию между неорганическим наполнителем и полимерной матрицей. Предполагалось также, что сочетание слоистого силиката и антипирена может одновременно повысить огнестойкость и физико-механические свойства полибутилентерефталата.

3.1.1. Исследование структуры и термических свойств органоглин

Для изучения особенностей модификации базальных поверхностей монтмориллонита полифосфатом аммония, меламинам и пентаэритритом был использован метод инфракрасной спектроскопии. Этот метод является одним из самых информативных оптических методов исследования твердых тел, а в случае слоистых силикатов – одним из самых универсальных, так как позволяет непосредственно фиксировать колебания элементов структуры и поверхностных групп атомов, а также наблюдать изменение химических связей в процессе адсорбции реагентов [110].

ИК-спектры получали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two. На рисунках 35-37 приведены ИК-спектры монтмориллонита (ММТ) и органоглин на его основе. Расшифровка спектра ММТ показывает, что основные проявленные на нем полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом [110].

На рисунке 35 приведены спектры монтмориллонита (а), полифосфата аммония (б) и органоглины (ОГ), полученной модификацией монтмориллонита полифосфатом аммония (ММТ/ПФА) (в).

Как видно из диаграммы, в органомодифицированном ММТ наблюдается увеличение интенсивности полосы в области 1636 см^{-1} по сравнению с аналогичным максимумом в спектре исходного минерала. Это является подтверждением образования водородной связи между органомодификатором и протоном воды в межслоевом пространстве монтмориллонита с одновалентными катионами в обменном комплексе. Выраженная широкая полоса при 1012 см^{-1} соответствует валентным колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полосы 466 и 520 см^{-1} – деформационным колебаниям связей Me–O. Полоса в области 797 см^{-1} отвечает колебаниям Si–O–Si колец SiO₄-тетраэдров. Полосы поглощения в области 712 и 1439 см^{-1} связаны с примесью кальцита. Слабо выраженные по-

лосы в областях 3387 и 1636 см^{-1} относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды [110].

Наиболее характерным признаком взаимодействия полифосфата аммония с базальными поверхностями монтмориллонита можно считать появление в спектре широкой полосы с максимумами в области $3330\text{--}3070\text{ см}^{-1}$, характерными NH_4^+ -группам. Наблюдается уширение и смещение полосы в области с максимумом 1012 см^{-1} до 1027 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям Si–O–Si. Это свидетельствует о том, что ПФА образует достаточно прочные координационные связи с активными функциональными центрами базальных поверхностей монтмориллонита.

В спектре органоглины (рисунок 36в), полученной предварительной модификацией монтмориллонита меламинам (ММТ/МА), помимо характерных монтмориллониту максимумов, появляются максимумы в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям NH-группы. В области $1480\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ появляются множественные полосы, характерные для деформационных колебаний NH_2 -группы и C=N-связи в цикле, а также пик в области 812 см^{-1} , соответствующий неплоским деформационным колебаниям NH_2 -группы. Совокупность полос поглощения 1450 см^{-1} , 1050 см^{-1} , 1250 см^{-1} говорит о наличии в органоглине 1,3,5-триамина, являющегося структурным фрагментом меламина.

На рисунке 37 (в) представлен ИК-спектр органоглины, полученной путем модификации монтмориллонита пентаэритритом (ММТ/ПЭР).

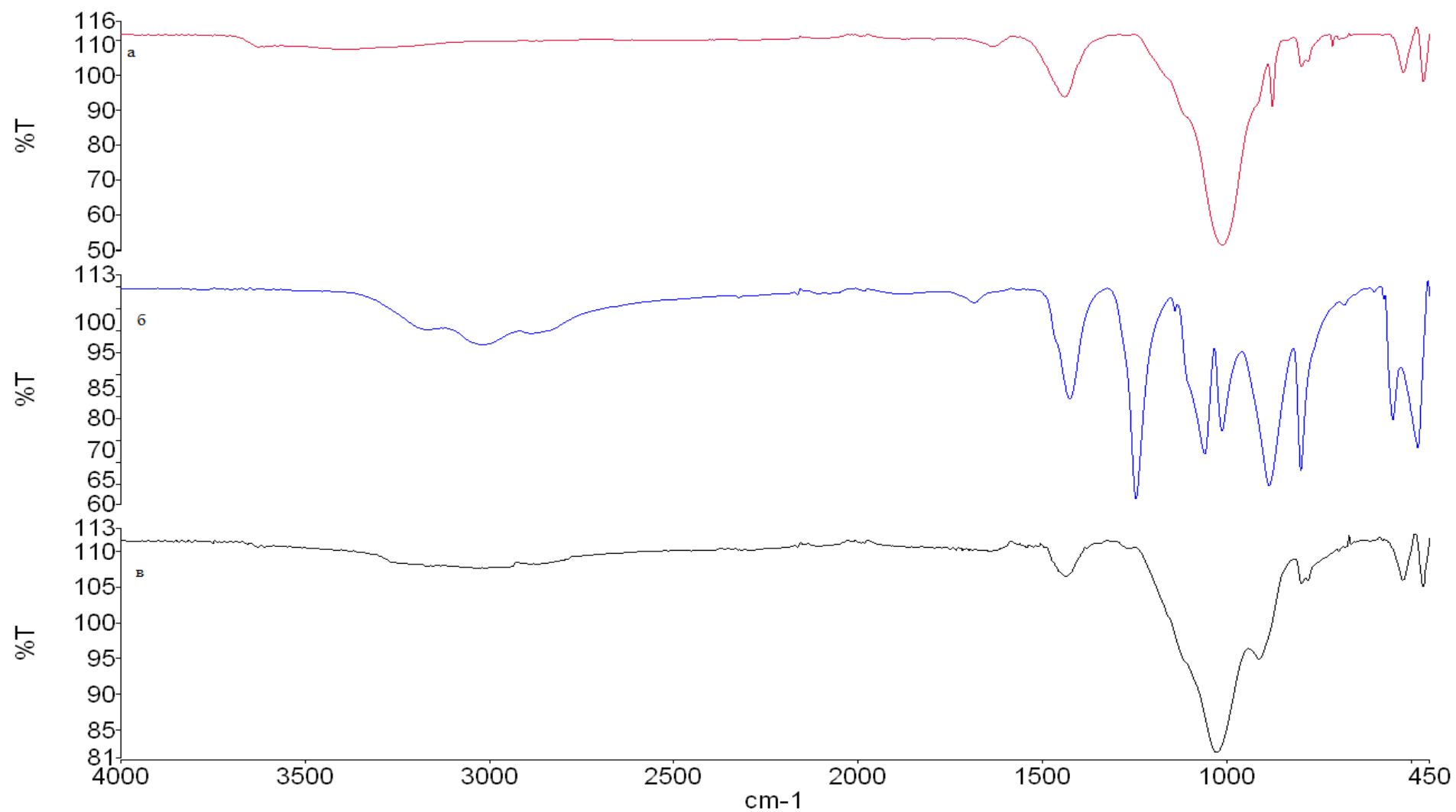


Рисунок 35 - ИК-спектры: ММТ (а), ПФА (б), органоглина (ММТ/ПФА) (в)

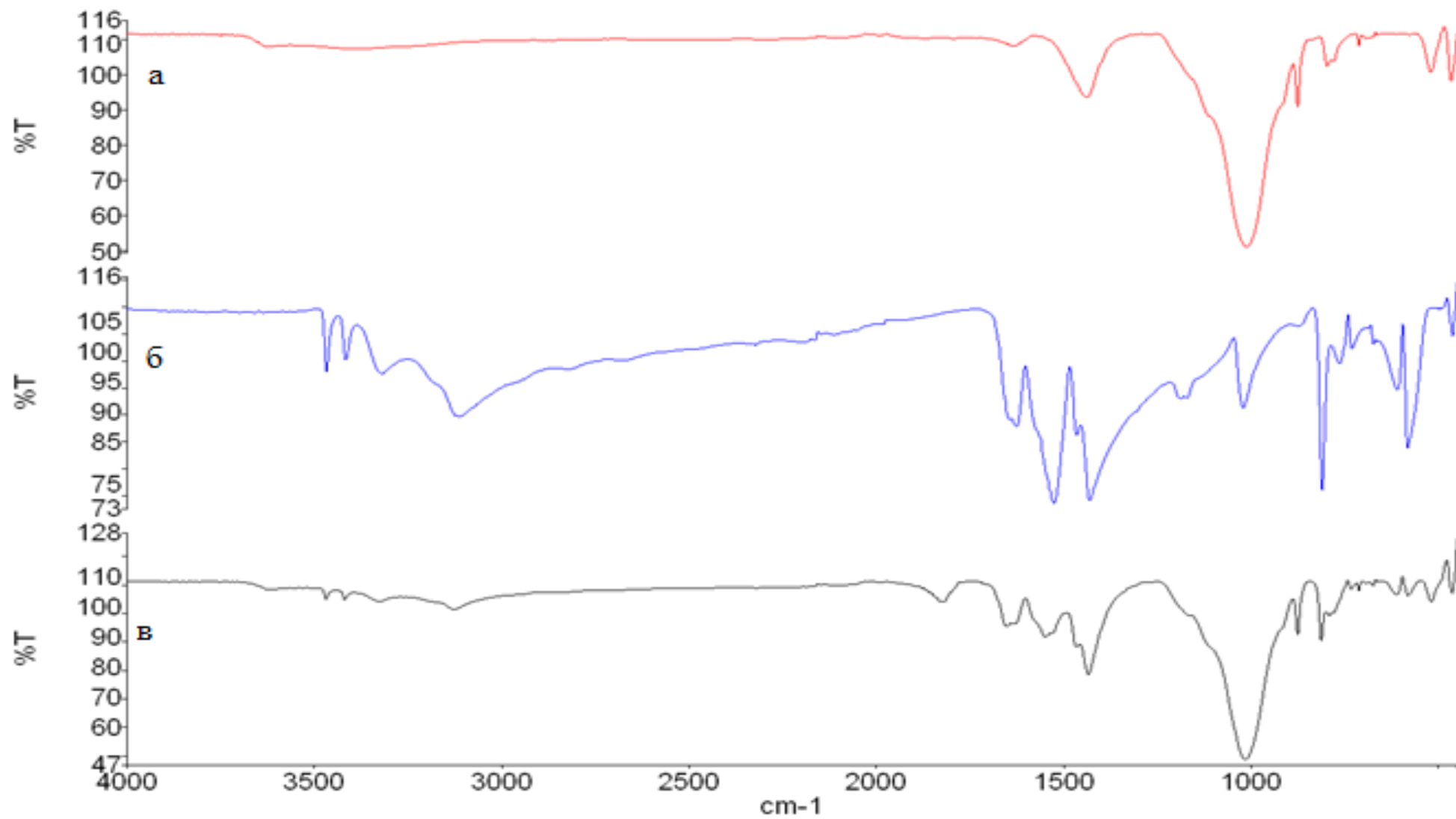


Рисунок 36 - ИК-спектры: ММТ (а), МА (б), органоглина (ММТ/МА) (в)

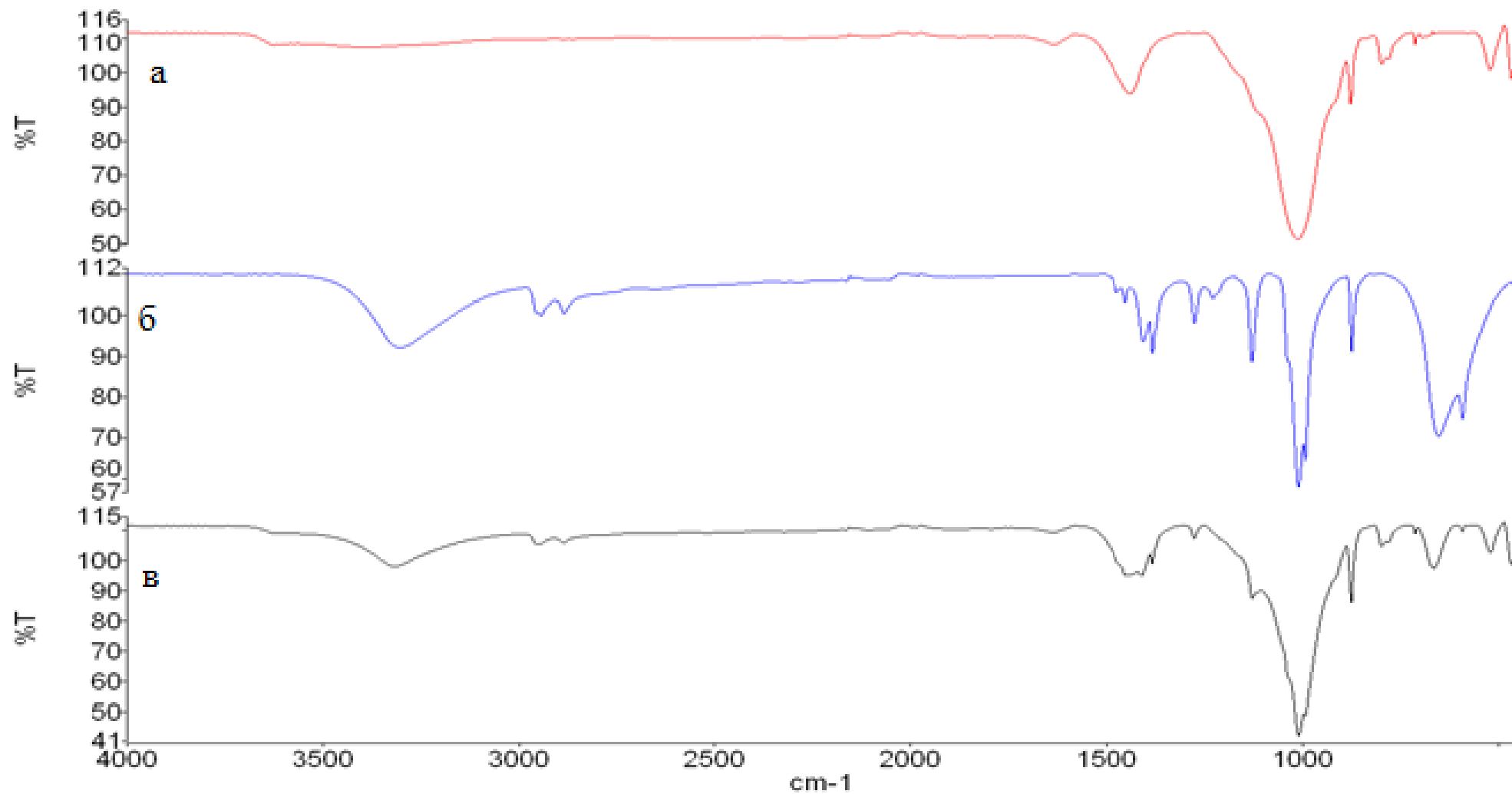


Рисунок 37 - ИК-спектры: ММТ (а), ПЭР (б), органоглина (ММТ/ПЭР) (в)

Взаимодействие пентаэритрита с монтмориллонитом подтверждается появлением полос поглощения в области 2941 и 2884 см^{-1} , характерных для CH_2 -группы, максимумов полос в области $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, характерных для R-ОН группы, и уширением полосы в области 1400 см^{-1} .

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

Одним из факторов, свидетельствующих об органоимодификации слоистых силикатов, является наличие или отсутствие на внешних или внутренних базальных поверхностях слоистых силикатов воды [110].

Для установления термостойкости полученных органоглин и для подтверждения органоимодификации монтмориллонита вышеуказанными антипиренами был проведен термогравиметрический анализ (рисунок 38).

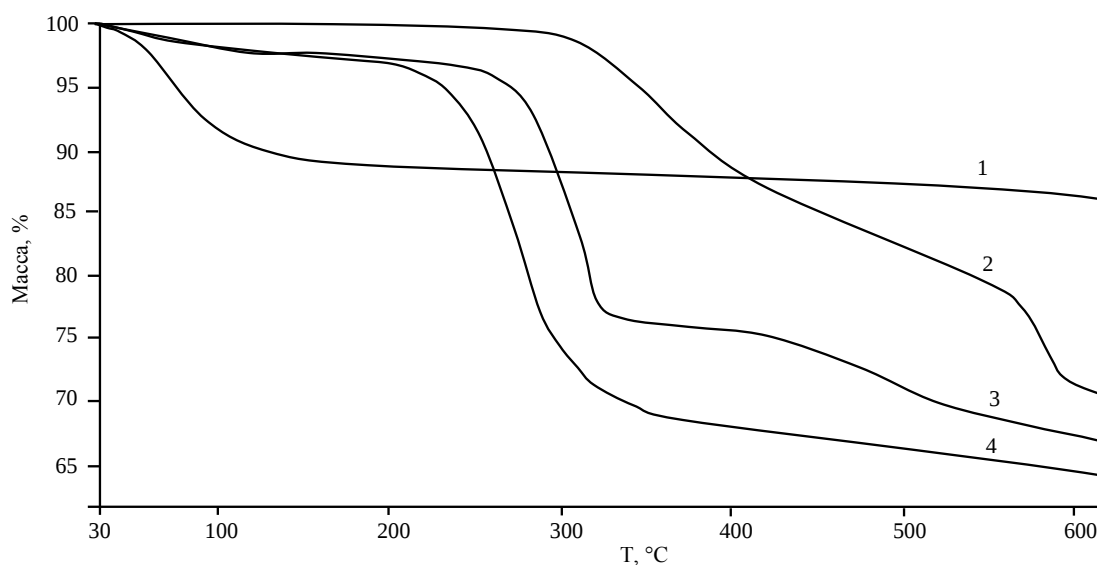


Рисунок 38 - Кривые термогравиметрического анализа монтмориллонита (1), органоглины (ММТ/ПФА) (2), органоглины (ММТ/МА) (3) органоглины (ММТ/ПЭР) (4)

Как видно из рисунка 38, при повышении температуры до 200 °C наблюдается выделение слабосвязанной (осмотической и капиллярной) и сильно связанной (адсорбционно-связанной) воды. Судя по характеру кривых ТГА органоглин, наибольшее количество воды из монтмориллонита вытесняет ПФА, что свидетельствует о его более высокой эффективности в качест-

ве органомодификатора. Для данной органоглины 20%-я потеря массы наблюдается при температуре около 540 °С, а при $T \sim 600$ °С – 30 % потери массы. Заключительный пик характеризуется разложением карбонатов, входящих в состав ММТ.

МА и ПЭР вытесняют из слоистого силиката равное по величине количество воды, что является важным критерием органомодификации (в ОГ вода должна отсутствовать).

Образование прочных координационных связей ПФА с ММТ, выявленное при ИКС-исследованиях, подтверждается высокой термостойкостью данной органоглины (потеря 5 % массы при 347 °С). По термостойкости разработанные органоглины можно расположить в ряд:

$$\text{ММТ/ПФА} > \text{ММТ/МА} > \text{ММТ/ПЭР}.$$

Термическая деструкция органической составляющей всех разработанных органоглин начинается при температурах выше 240 °С, что позволяет использовать их для модификации полибутилентерефталата методом смешения в расплаве.

Органическая составляющая органоглин начинает разлагаться при температуре выше 200 °С. Характер термограмм разложения органоглины на основе МА и ПЭР свидетельствует о схожем механизме их разложения. В температурном интервале 200-600 °С происходит практически полное разложение органической составляющей всех органомодифицированных слоистых силикатов (таблица 7).

Таблица 7 – Термические характеристики органоглин

Образец	5%	10%	20%	$T_{\text{макс. скорость}}, ^\circ\text{C}$
ММТ/ПФА	347	399	540	352
ММТ/МА	288	302	352	311
ММТ/ПЭР	250	267	290	274

Таким образом, обобщая полученные экспериментальные данные, есть основания предполагать высокую эффективность разработанных органоглин для модификации полибутилентерефталата с целью повышения его огнестойкости и физико-механических свойств.

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

3.2.1. Полибутилентерефталат, модифицированный полифосфатом аммония

В данном разделе приведены результаты исследования влияния полифосфата аммония на горючесть и термоокислительную деструкцию ПБТ. В таблице 8 представлены данные по исследованию огнестойкости композитов ПБТ/ПФА.

Таблица 8 - Горючесть композитов на основе ПБТ и ПФА

Образцы	Время горения, с	КИ, %	Коксовый остаток, %	Скорость горения, мм/мин	Потеря массы образца, %
ПБТ экстр.	180	21,4	0	18,6	69,4
ПБТ+3%ПФА	115	21,5	2	15,6	13,8
ПБТ+5%ПФА	98	22,5	3	-	-
ПБТ+10%ПФА	54	23,2	3,2	-	-

Как видно из таблицы 8, при увеличении содержания ПФА в полимерной матрице ПБТ возрастает значение кислородного индекса композитов. ПФА применительно к ПБТ обладает огнезащитным действием при его содержании выше 10 %.

Как известно [111], для получения значительного эффекта повышения огнестойкости необходимо введение в ПБТ не менее 40 % ПФА, однако при таком наполнении полимера полифосфатом аммония значительно ухудшаются его физико-механические характеристики, что делает неприемлемым при-

менение ПФА в больших количествах в качестве антипиренирующей добавки в полибутилентерефталат.

В ряде работ [111, 112] было показано, что ПФА увеличивает скорость разложения ПБТ и снижает температуру термодеструкции полимера. Действительно, проведенный термогравиметрический анализ композитов ПБТ/ПФА показал, что введение ПФА в полимерную матрицу ПБТ снижает температуру деструкции полимера (рисунок 39).

Как видно, потеря массы полифосфата аммония наблюдается в температурном интервале 230-420 °С с последующим устойчивым снижением веса при 420-500 °С. Заключительный этап потери веса ПФА наблюдается выше 500 °С. Как известно [54], первый этап потери массы связан с выделением аммиака (50 % от общего объема) и воды с образованием полифосфорной кислоты.

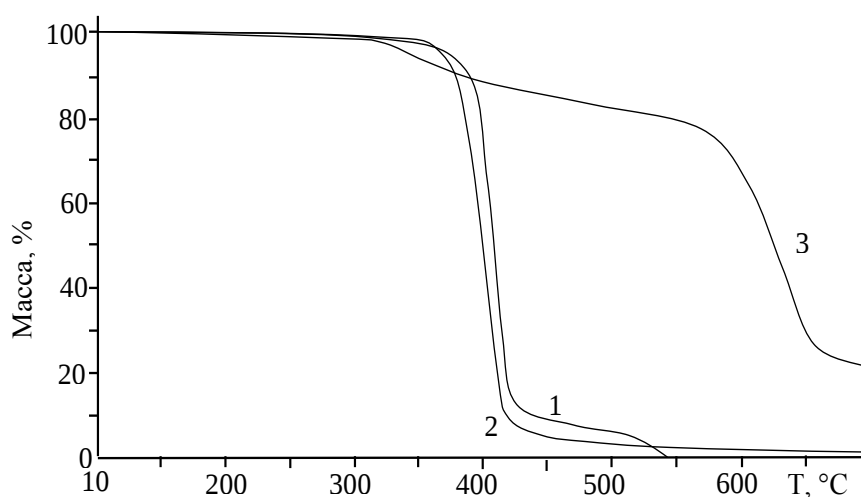


Рисунок 39 - Термогравиметрический анализ образцов:

1-ПБТ; 2- ПБТ+3% ПФА; 3- ПФА

Второй этап связан с формированием фосфоримидных групп [113], когда масса навески практически стремится к нулю и состав остатка фактически соответствует кислоте HPO_3 . Полифосфорные кислоты начинают улетучиваться уже при температурах 350-400 °С, а максимального значения скорость их испарения достигает в интервале 560-630 °С.

В ходе исследования термоокислительной деструкции выявлено, что количество твердого остатка, полученного после основного этапа потери массы композита, оказалось ниже прогнозируемого, что может указывать на взаимодействие ПБТ и ПФА. Для выяснения возможного взаимодействия было проведено ИКС-исследование продуктов разложения композита на основе ПБТ и ПФА. Изменения характера ИК-спектров продуктов разложения ПБТ при добавлении ПФА представлены на рисунке 40.

При термической деструкции ненаполненного ПБТ в инертной среде наблюдалось устойчивое увеличение концентрации ангидрида в продуктах разложения [114].

В спектре (1) полосы поглощения 3196 , 1436 , 800 и 479 см^{-1} обусловлены присутствием ПФА в полимерном композите. Связи $\text{P}=\text{O}$ отвечает максимум в области 1260 см^{-1} , полосы поглощения 1084 , 1012 см^{-1} соответствуют связи $\text{P}-\text{O}$.

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

В ИК-спектре 3, соответствующем 60%-ному разложению композита по массе, полосы полифосфорной кислоты становятся доминирующими. В процессе дальнейшей деструкции становятся менее интенсивными полосы поглощения в области 1713 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1350 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), 1101 см^{-1} ($\text{O}-\text{CH}_2$), 741 см^{-1} (аром. $\text{C}-\text{H}$).

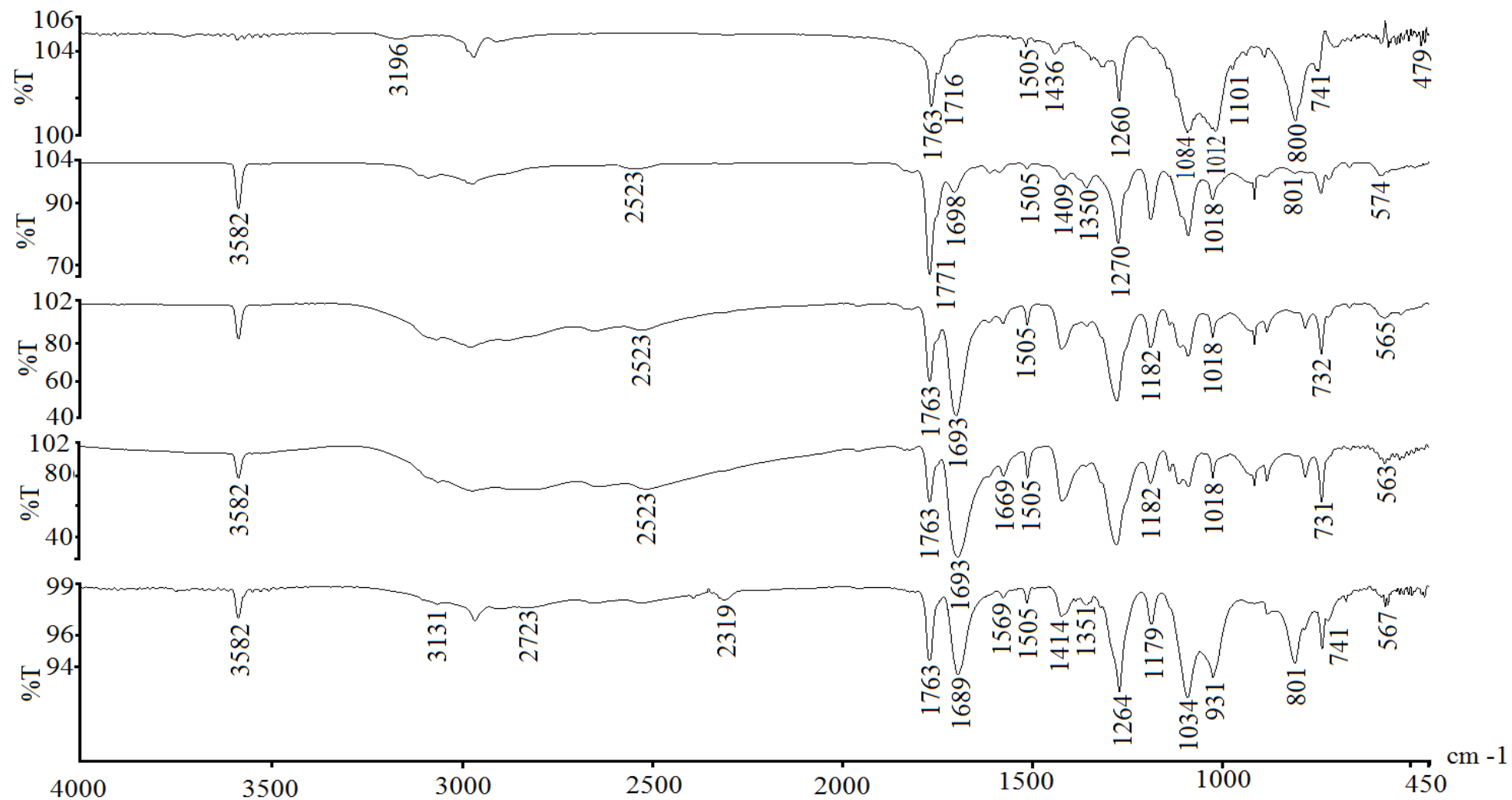
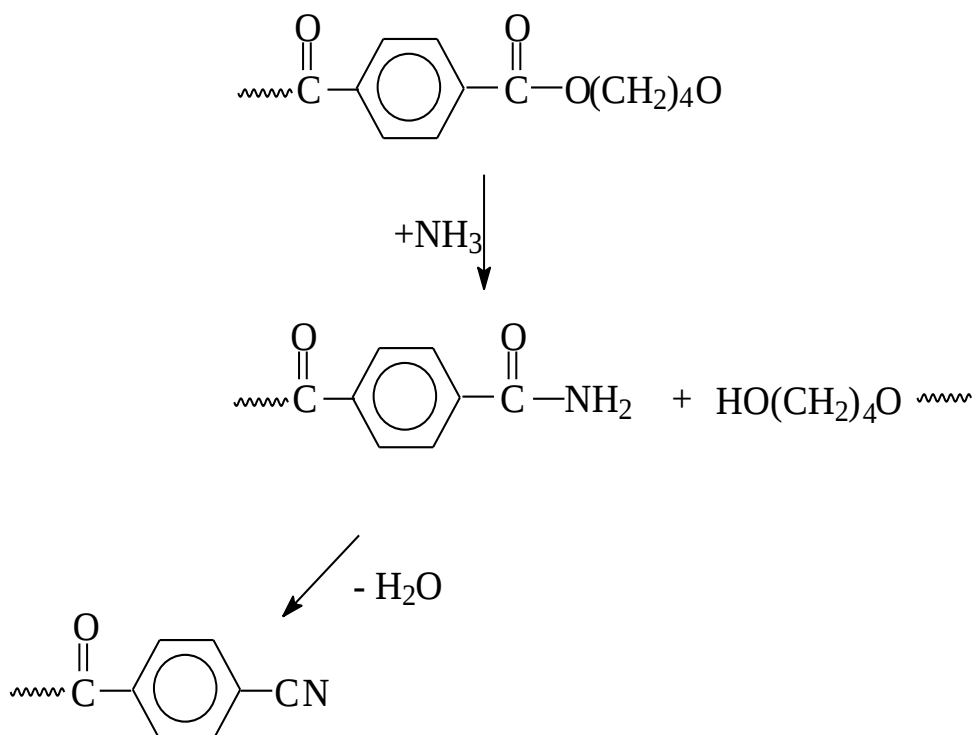


Рисунок 40 ИК-спектры поглощения продуктов разложения композита ПБТ-ПФА на различных этапах потери веса в инертной атмосфере: (1) -10%;(2) - 25%;(3) - 40%;(4) - 60%; после основного этапа (5).

Пик в области 3582 см^{-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.

В ИК-спектре твердого остатка, оставшегося после основного этапа потери массы (спектр 5), полосы поглощения 2723 , 2319 , 1689 , 1018 , 931 , 493 , 567 и 2523 см^{-1} обусловлены полифосфорной кислотой [115]. На данном спектре видны также полосы поглощения при 3131 , 1034 , 1414 и 801 см^{-1} , соответствующие аммиаку, который, вероятно, является продуктом гидролиза некоторых имидофосфорных кислот [116, 117].

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 [118], как показано ниже:



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

Можно заключить, что ПФА применительно к ПБТ обладает эффективным огнезащитным действием при его содержании 10 масс. %.

3.2.2. Полибутилентерефталат, модифицированный антипиремирующими составами на основе полифосфата аммония и монтмориллонита

Как отмечалось в предыдущем разделе, высокая степень наполненности ПБТ полифосфатом аммония, несмотря на повышение огнестойкости, влечет за собой значительное ухудшение физико-механических характеристик полимера. Как известно [111], слоистые силикаты повышают огнестойкость полимерных материалов при относительно низком наполнении полимерной матрицы (3-5 %) путем создания при горении защитного слоя, который ограничивает теплопередачу, испарение горючих продуктов разложения и диффузию кислорода [112]. Поэтому представлялась перспективной разработка антипиремирующих составов на основе интумесцентных антипиренов и монтмориллонита и изучение их влияние на огнестойкость и эксплуатационные свойства полибутилентерефталата.

Для исследований были разработаны 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).

Данная концентрация наполнителя (3 %) была выбрана в результате предварительных исследований при выявлении оптимальной концентрации наполнителя, обеспечивающей повышение огнестойкости при условии сохранения высокого уровня физико-механических характеристик полимера.

3.2.2.1 Огнестойкость и термические свойства композитов

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, близких к условиям реального пожара. В связи с этим огнестойкость разработанных композитов оценивалась методом кон-калориметрического анализа при внешнем потоке излучения мощностью 50 кВт/м^2 , что является эквивалентным тепловому излучению, возникающему при пожаре[119].

На рисунке 41 показана зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания полибутилентерефталата и композитов на его основе.

Из рисунка 41 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) у данного композита также вдвое ниже по сравнению с исходным ПБТ.

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

На кон-калориметрических кривых (рисунок 41) первый пик скорости тепловыделения соответствует моменту образования эффективного коксового слоя, который ограничивает рост скорости тепловыделения. Снижение скорости тепловыделения наступает при загустевании кокса. Появление по-

вторных максимумов на кривых может быть вызвано растрескиванием кокса или увеличением эффективного пиролиза.

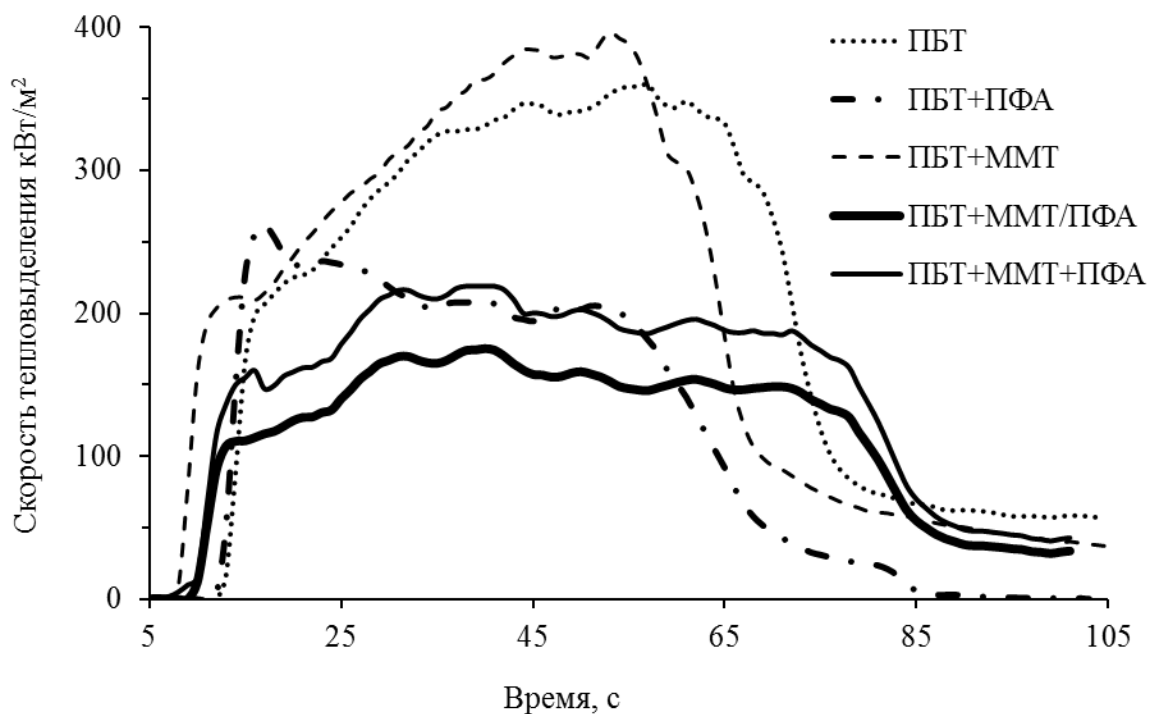


Рисунок 41 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

Значения эффективной теплоты сгорания для исходного ПБТ и ряда композитов на его основе (рисунок 41) 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 [45, 120].

При этом показатель удельного дымовыделения при сгорании композита ПБТ-ММТ/ПФА снижается незначительно в сравнении с исходным ПБТ (рисунки 42, 43).

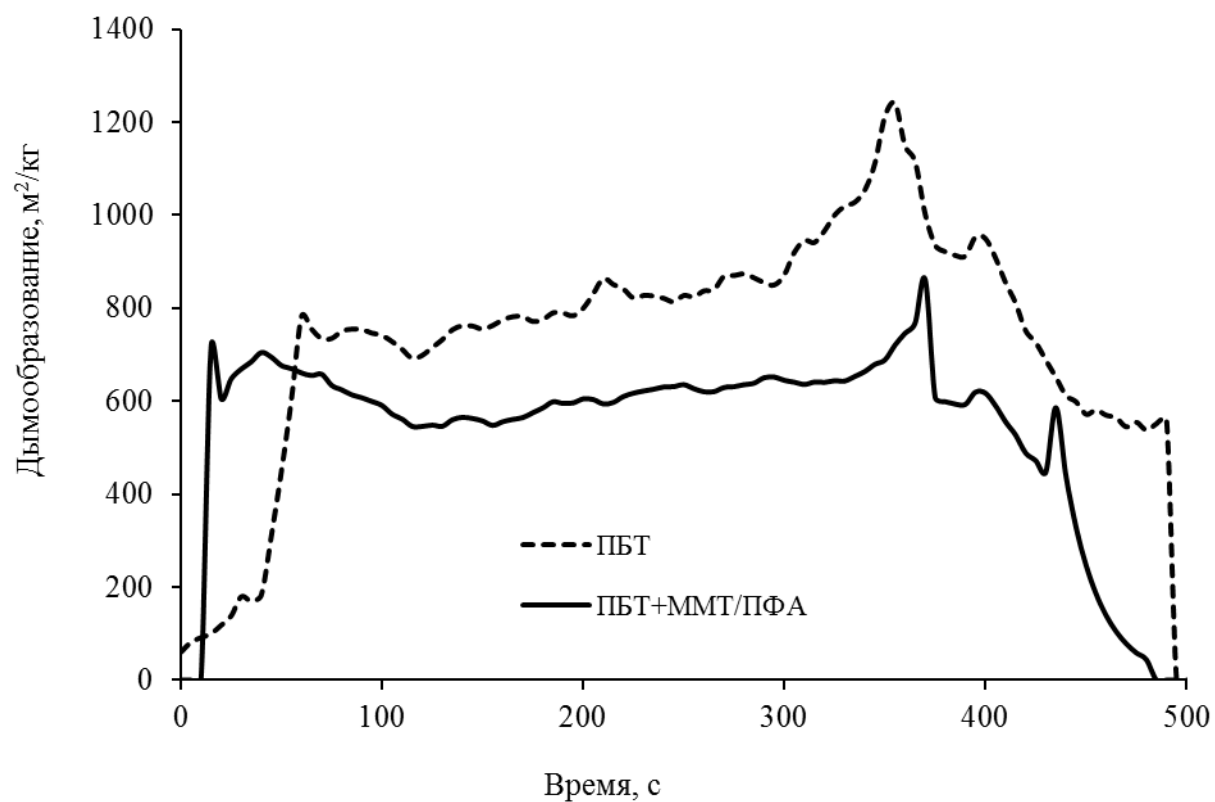


Рисунок 42 - Зависимость скорости дымовыделения от времени сгорания образцов

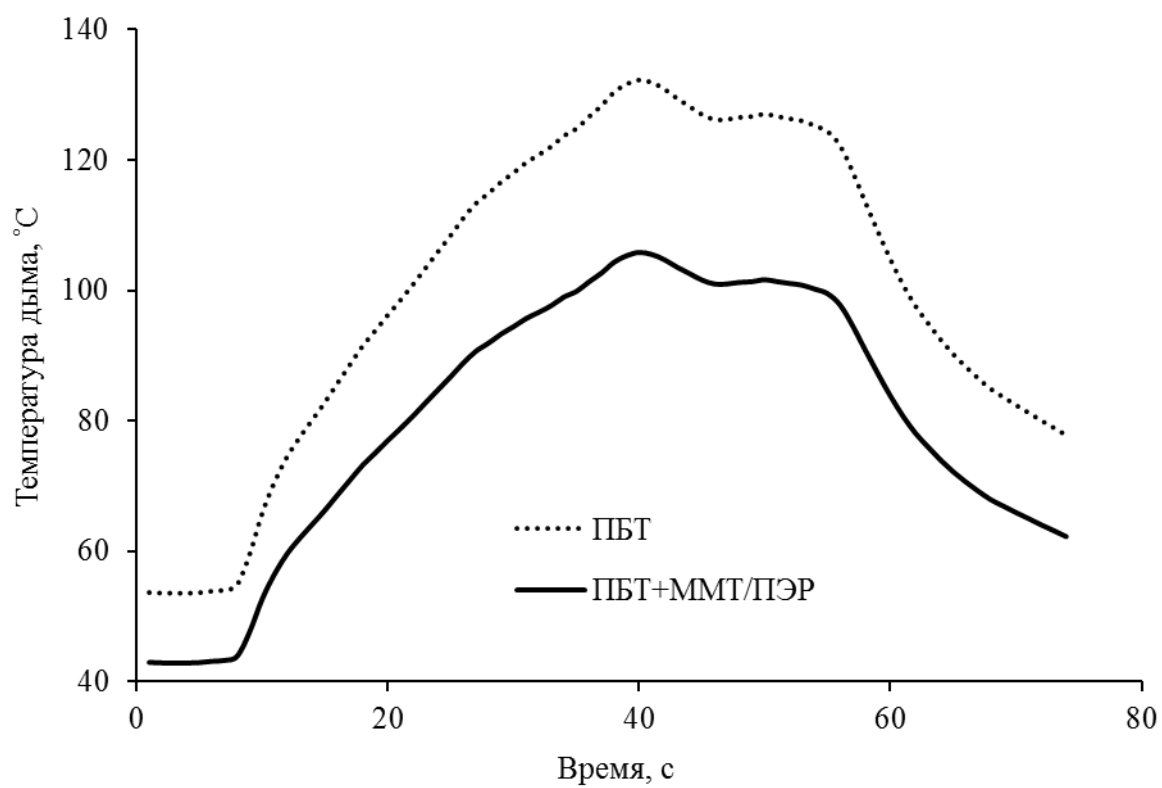


Рисунок 43 – Зависимость температуры дымовыделения от времени

Исследование горючести полученных композитов согласно ГОСТ 21207-81 показало, что введение в ПБТ всех разработанных антипирлирующих систем приводит к уменьшению времени остаточного горения (таблица 9), по этому параметру наиболее эффективным огнегасящим составом оказался ММТ/ПФА. Так, время остаточного горения композита, модифицированного ОГ (ММТ/ПФА), не превысило 10 с, что позволяет отнести композит к категории ПВ-0 трудногорючих материалов.

Таблица 9- Горючесть композитов на основе на основе ПБТ с ПФА и ММТ

Образцы	Время горения, с
ПБТ экстр.	180
ПБТ+3% ПФА	115
ПБТ+5% ПФА	98
ПБТ+10% ПФА	54
ПБТ+3% ММТ	65
ПБТ+ 3% (ММТ+ПФА)	27
ПБТ+3% ММТ/ПФА	10

Как показали исследования огнестойкости полученных композитов, комбинация монтмориллонита с полифосфатом аммония приводит к синергическому эффекту. При горении монтмориллонит образует на поверхности защищаемого полимера коксовый слой, а полифосфат аммония вязкий вспененный слой за счет образования фосфорной (полифосфорной) кислоты, при этом создается физический барьер, задерживающий диффузию кислорода из внешней среды к зоне горения, а также сдерживающий выход летучих продуктов деструкции наружу [112, 121].

Результаты исследования термостойкости полученных композитов приведены в таблице 10. В предыдущем разделе было показано, что введение ПФА дестабилизирует ПБТ поскольку термическая деструкция наблюдается при температуре ниже, чем для исходного ПБТ.

**Таблица 10– Термические характеристики композитов на основе ПБТ
с ПФА и ММТ**

Образец	5%	10%	20%	$T_{\text{макс скорость, } ^\circ\text{C}}$
ПБТ экстр.	378	385	393	408
ПБТ+3% ПФА	364	375	387	401
ПБТ+3% ММТ	379	386	394	408
ПБТ+3% (ММТ+ПФА)	369	381	390	405
ПБТ+3% ММТ/ПФА	371	384	394	408

Однако этот факт не означает снижения стойкости к горению, так как образующийся в этих условиях интумесцентный слой, состоящий из вспененной полифосфорной кислоты, армированной коксом, служит эффективной защитой полимерной поверхности от воздействия теплового потока. Использование ПФА в сочетании с ММТ позволяет скомпенсировать эффект снижения температуры разложения ПБТ, обусловленный влиянием полифосфата аммония, и добиться синергизма модификаторов.

Анализ термограмм плавления и кристаллизации (рисунок 44) показывает, что при совместном введении ММТ и ПФА в полибутилентерефталат происходит небольшое смещение температуры плавления ПБТ в область низких температур, что свидетельствует об изменении кристаллической структуры (появлении более низкоплавких кристаллитов).

Как известно из литературных источников [122], чем меньше размер кристаллита, тем ниже температура плавления ($T_{\text{пл}}$) полимерного материала. Это связано с тем, что большинство кристаллических полимеров на самом деле являются частично кристаллическими и находятся в состоянии метастабильного равновесия, стабильное равновесие при кристаллизации полимеров обычно не достигается, в результате образуется набор кристаллитов разных размеров, различающихся химическими потенциалами.

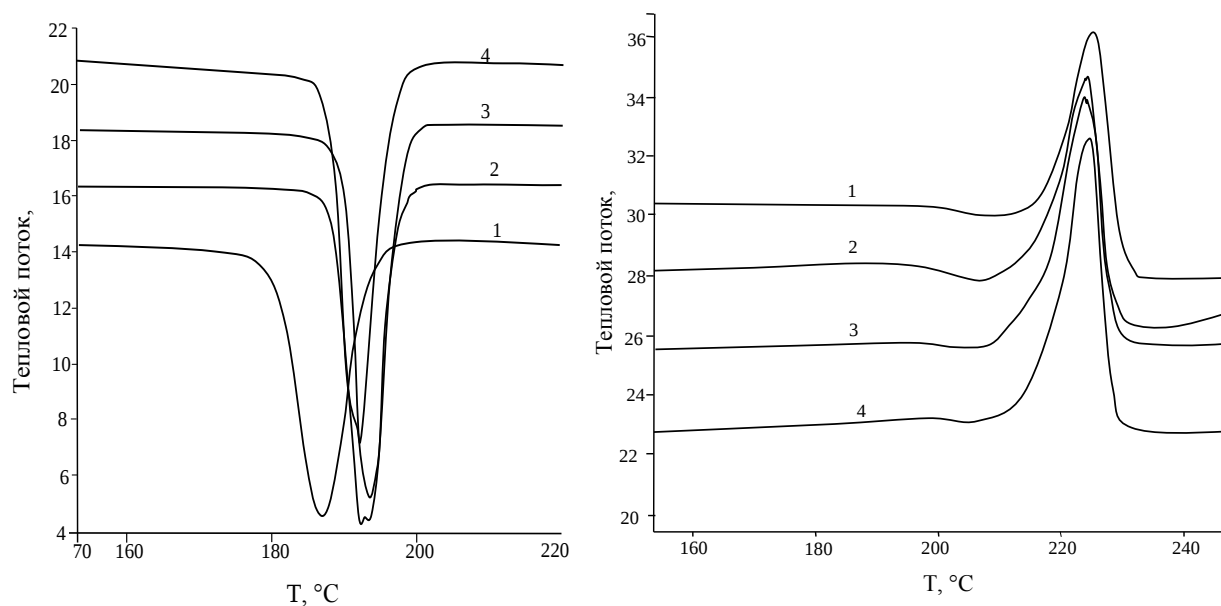


Рисунок 44 - Термограммы кристаллизации (а) плавления (б) ПБТ (1) с: ПФА(2), ММТ (3), ММТ+ПФА(4), ММТ/ПФА (5)

Сравнение данных ДСК (таблицы 11, 12) полученных композитов показало, что введение в полимерную матрицу ПБТ модификаторов приводит к снижению теплоёмкости композитов, что, в свою очередь, должно сопровождаться увеличением значения степени кристалличности.

Таблица 11 - Реологические свойства и параметры кристаллизации композитов ПБТ с ПФА и ММТ

Образец	К, Дж/г/с	$\Delta H_{кр.}$, Дж/г	$t_{1/2}$, с	$T_{нач. кр.}$, °С	$T_{макс. кр.}$, °С	ПТР, г/10 мин.
ПБТ экстр.	0,7	54,0	38,4	193,3	186,9	36,9
ПБТ+3% ПФА	0,9	46,1	25,6	196,3	196,3	39,3
ПБТ+3%ММТ	0,99	55,0	27,6	196,7	192,1	46,5
ПБТ+ 3% смеси (ММТ+ПФА)	0,89	43,0	24,0	197,1	193,1	37,7
ПБТ+3%ОГ(ММТ/ПФА)	0,82	47,2	28,6	198,2	193,4	40,5

На самом деле с введением в ПБТ вышеуказанных модификаторов повышается энтальпия плавления и, соответственно, степень кристалличности

полимера α , а также наблюдается увеличение скорости кристаллизации, в связи с введением в систему дисперсных наполнителей.

Закономерности процесса кристаллизации свидетельствуют об особенностях структуры композитов на основе полибутилентерефталата. Скорость формирования кристаллитов определялась по времени, в течение которого формируется половина кристаллитов (полупериод кристаллизации):

$$t_{1/2} = (T_{\text{кр.нач.}} - T_{\text{макс.кр.}}) / v_{\text{охл.}}, \quad (13)$$

где $T_{\text{кр.нач.}}$ - начальная температура кристаллизации; $T_{\text{макс.кр.}}$ - максимальная температура кристаллизации (пик); $v_{\text{охл.}}$ - скорость охлаждения.

Скорость кристаллизации оценивалась по скорости выделения теплоты при данном процессе, которая вычислялась как отношение энтальпии ко времени кристаллизации:

$$K = \Delta H_{\text{кр}} / 2t_{1/2}, \quad (14)$$

Известно, что скорость формирования кристаллитов полимера в смеси определяется скоростью зародышеобразования и скоростью диффузии макроцепей из расплава к поверхности зародыша кристаллизации. Также увеличение степени кристалличности связано с образованием нанокомпозита с хорошей степенью анизодиаметрии наночастиц.

Таким образом, на основании анализа экзотермических кривых кристаллизации полибутилентерефталата при содержании различных модификаторов можно заключить, в случае использования антипирирующей 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.

**Таблица 12 - Результаты обработки данных ДСК-анализа композитов
на основе ПБТ с ПФА и ММТ**

Образец	α , %	$\Delta H_{\text{пл.}}$, Дж/г	$T_{\text{нач. пл.}}$, °C	$T_{\text{макс. пл.}}$, °C
ПБТ экстр.	28,7	40,8	217,9	225,5
ПБТ+3% ПФА	34,6	49,1	217,0	224,3
ПБТ+3% ММТ	38,5	54,7	219,1	226,3
ПБТ+3% смеси (ММТ+ПФА)	28,3	40,2	216,0	224,2
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПФА)	33,7	47,9	216,2	223,7

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 (рисунки 45-47).

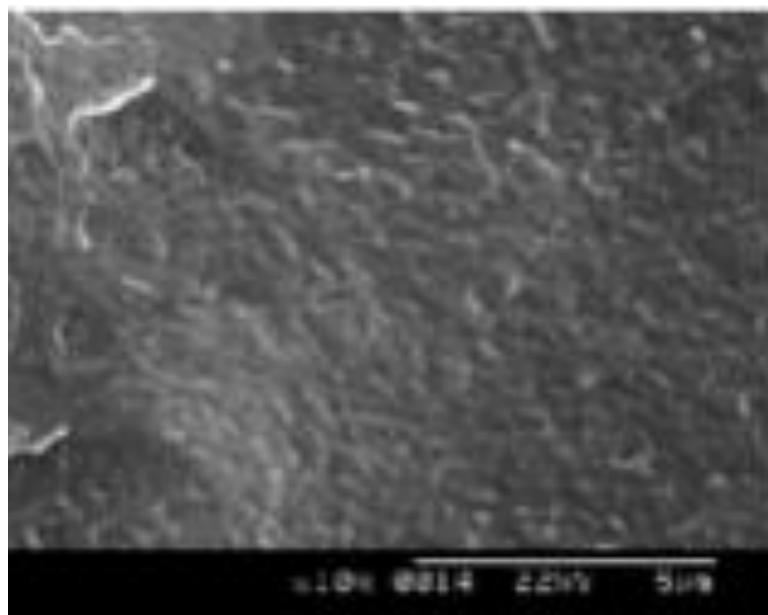


Рисунок 45 – Снимок СЭМ полибутилтерефталата

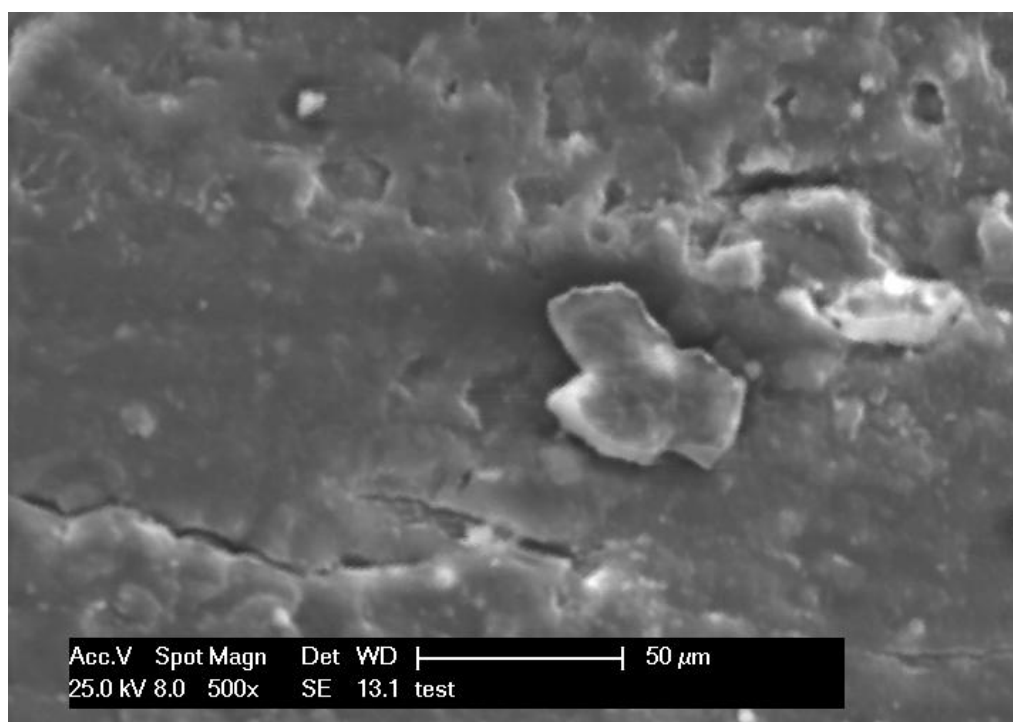


Рисунок 46 – Снимок СЭМ полимерного композита на основе ПБТ и антипирюющей смеси (ММТ+ПФА)

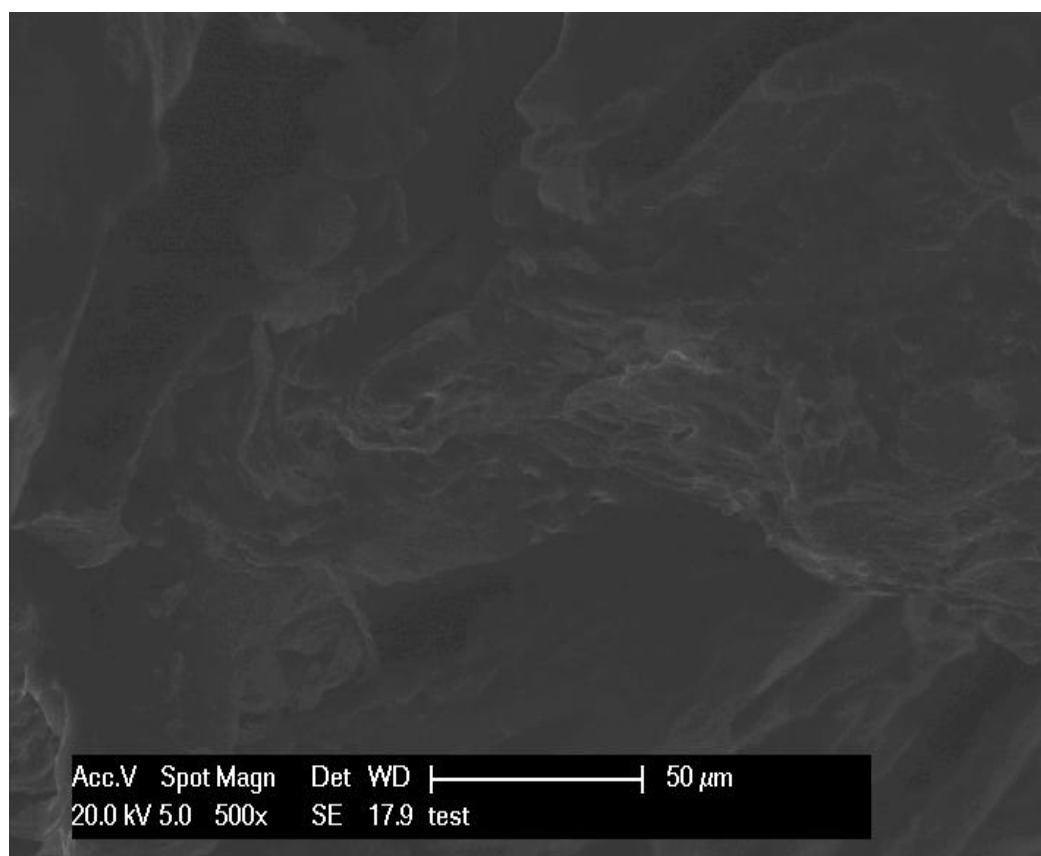


Рисунок 47 - Снимок СЭМ полимерного композита на основе ПБТ и органоглины (ММТ+ПФА)

Как видно из рисунков 45-47, в композите, модифицированном антипирирующей смесью (ММТ+ПФА), наблюдаются агломераты наполнителя, а ПБТ, модифицированный органоглиной (ММТ/ПФА), отличается лучшим (более равномерным) распределением наполнителя в полимерной матрице, подтверждая выводы из данных ДСК.

3.2.2.2 Физико-механические свойства композитов

Изучение механических характеристик полученных композиционных материалов на основе ПБТ с содержанием рассмотренных выше наполнителей, в том числе органо-модифицированного монтмориллонита, показало, что имеет место определенная взаимосвязанность между составом модификатора и свойствами композита (таблица 13).

Таблица 13 – Физико-механические свойства композитов на основе ПБТ с ПФА и ММТ

Образец	σ_p , МПа	σ_{T_2} , МПа	ε_{T_2} , мм ($l_0=90$ мм)	ε_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
ПБТ экстр.	40,4	39,8	7,7	5,3	5,3	2513	1915	1975	79/74
ПБТ+3% ПФА	55,2	54,2	11,0	21,0	14,8	2814	2035	2062	80/74
ПБТ+3% ММТ	53,0	52,2	9,6	14,0	13,5	2487	1990	2004	78/74
ПБТ+3% смеси (ММТ+ПФА)	51,4	52,1	10,7	7,4	7,3	2854	2071	2107	79/74
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПФА)	55,5	54,8	13,8	22,8	17,7	2721	2084	2113	78/73

Использование ОГ (ММТ/ПФА) способствовало повышению физико-механических характеристик полимера, в сравнении с остальными компози-

тами: однозначно улучшаются силовые характеристики прочности, увеличивается жесткость.

Полученные композиты несколько уступают ненаполненному ПБТ лишь в ударной вязкости.

Таким образом, можно сделать общий вывод, что в целом наиболее эффективным наполнителем ПБТ для повышения и огнестойкости, и основных физико-механических характеристик является органоглина, полученная предварительной модификацией монтмориллонита полифосфатом аммония (ММТ/ПФА).

3.3. Влияние антипиряющих составов на основе меламина и монтмориллонита на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата

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

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

В качестве объектов сравнения использовались композиты:

- ПБТ, модифицированный 3% меламина (ПБТ+3%МА);
- ПБТ, модифицированный 3% монтмориллонита (ПБТ+3%ММТ).

3.3.1 Огнестойкость и термические свойства композитов

Кривые скорости тепловыделения (рисунок 48), полученные при использовании метода кон-калориметрии, показали значительное снижение максимального значения скорости тепловыделения полимерного композита на основе полибутилентерефталата и органоглины (ММТ/МА) по сравнению с ненаполненным ПБТ. Также на рисунке наблюдается почти двукратное снижение количества выделяемой теплоты (интегральная область под кривой

скорости тепловыделения) композита модифицированного ОГ на основе МА по сравнению с исходным ПБТ.

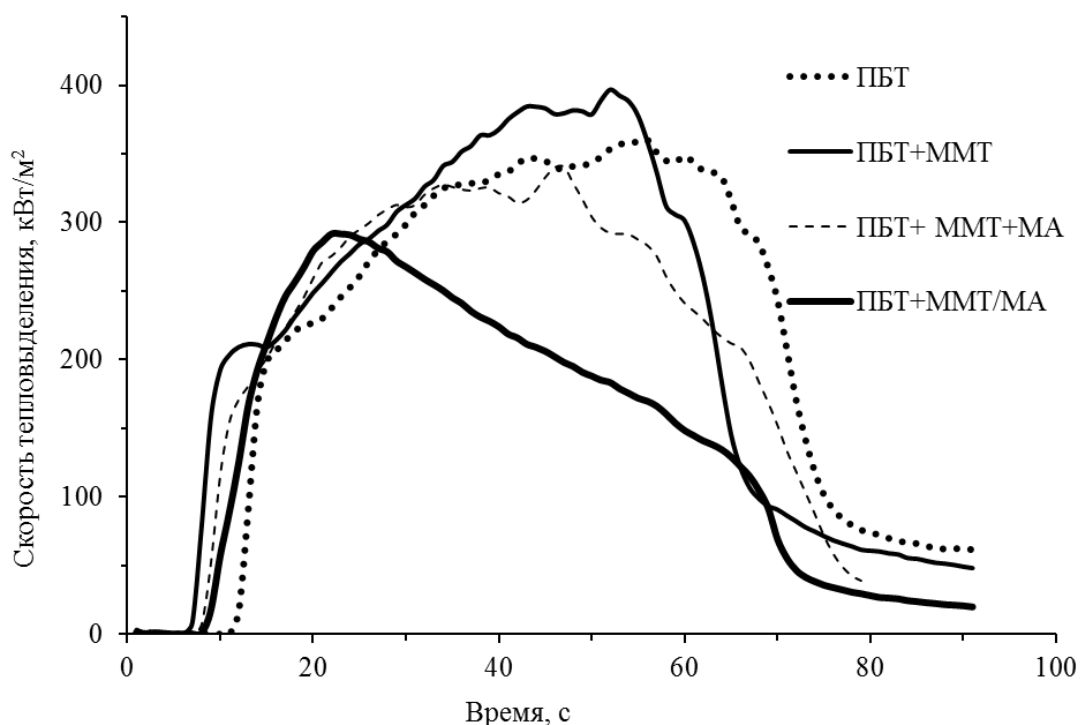


Рисунок 48 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

На кривой скорости тепловыделения композита ПБТ–ММТ/МА присутствует единственный пик, что свидетельствует об образовании устойчивого к растрескиванию коксового слоя. Данный коксовый слой эффективно препятствует теплопереносу, способствуя повышению сопротивления воздействию теплового потока.

На рисунке 48 наблюдается также характерное для композитов, содержащих ММТ, снижение периода индукции воспламенения, связанное с каталитическими процессами пиролиза на поверхности алюмосиликата [45, 119].

Композиты, содержащие слоистый силикат, обнаруживают снижение дымообразования и температуры дымовыделения по сравнению с ПБТ (рисунки 49, 50).

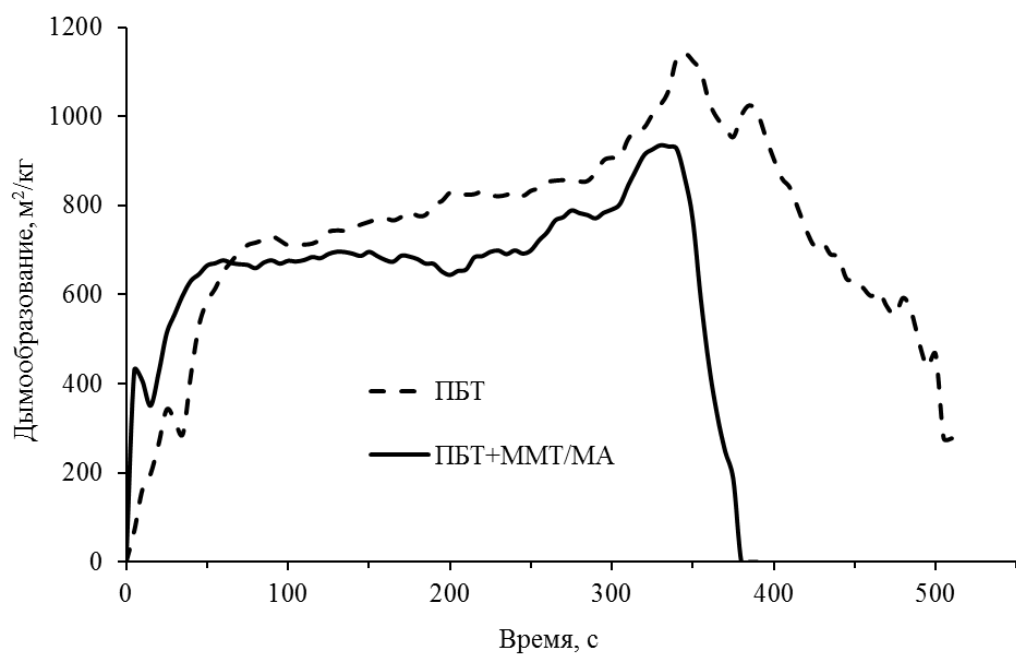


Рисунок 49 - Зависимость скорости дымовыделения от времени сгорания образцов

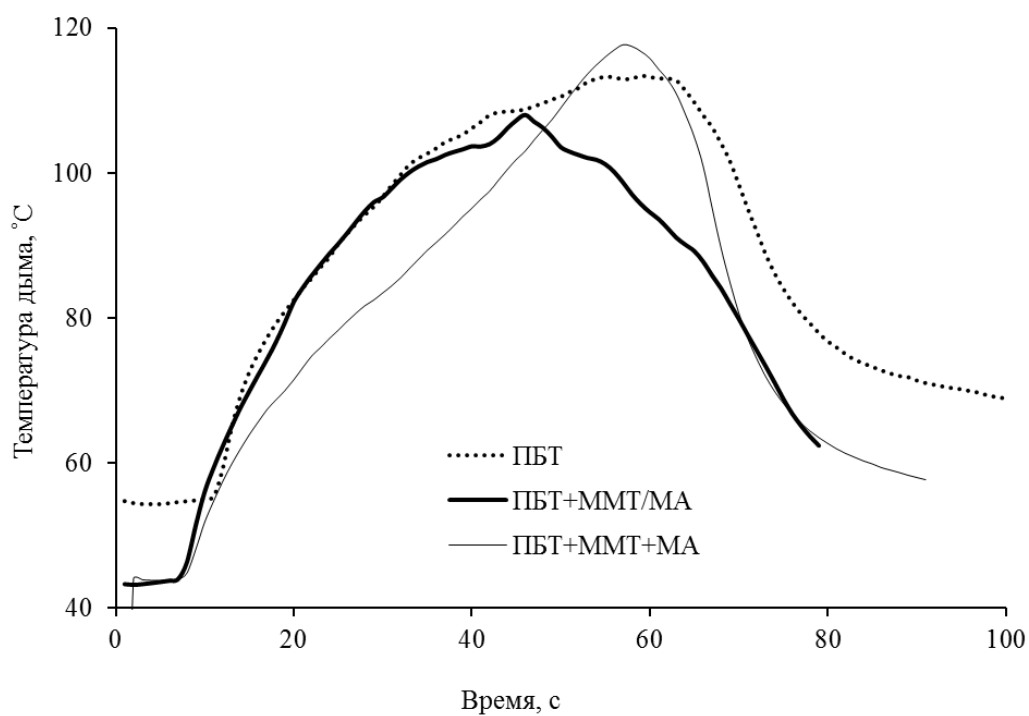


Рисунок 50 – Зависимость температуры выделяемого при горении дыма от времени

В таблице 14 представлены результаты исследования горючести композиций.

Таблица 14 - Горючесть полимерных композитов на основе ПБТ с 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% смеси (ММТ+МА)	18	затухающий
ПБТ+ 3% ОГ (ММТ/МА)	9	затухающий

Из данных таблицы 14 видно, что индивидуальное введение в ПБТ меламина и монтмориillonита влияет на стойкость к горению материала незначительно: обе композиции (как и исходный полимер) являются сгорающими. Совместное же использование МА и ММТ способствует существенному снижению горючести полибутилентерефталата.

Время остаточного горения композиции 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.

Для оценки термической стабильности полученных композитов использовался термогравиметрический анализ (ТГА), результаты которого представлены в таблице 15.

Так же, как и в случае с композитами с ПФА, температура плавления полимерного композита, модифицированного органоглиной с меламинам, увеличивается в сравнении с остальными композитами и ненаполненным ПБТ. Температура начала деструкции композита, модифицированного сме-

сью ММТ и МА, ниже, чем в случае композита, модифицированного таким же количеством органоглины (ММТ/МА). По всей видимости, это связано с различной степенью эксфолиации силикатных частиц в полимерном композите.

Таблица 15 - Термические характеристики композитов на основе ПБТ, МА и ММТ

Образец	5%	10%	20%	T _{макс. скорость} , °C
ПБТ экстр.	378	385	393	408
ПБТ+3% МА	373	385	395	408
ПБТ+3% ММТ	379	386	394	408
ПБТ+ 3% смесь (ММТ+МА)	376	385	394	407
ПБТ+ 3% ОГ (ММТ/МА)	378	387	395	411

Повышение термической стабильности полимерных композитов обусловлено барьерными свойствами слоистого силиката, пластинки которого выступают в качестве естественных барьерных слоев. Видимо, силикатные слои ММТ служат для макромолекул ПБТ термоизоляционной защитой. Еще одним возможным механизмом повышения температуры разложения полученных композитов может быть образование связующих силикатных мостиков между макромолекулами полимера, приводящее к увеличению молекулярной массы полимера.

ДСК-исследование композитов тоже показало (рисунок 51), что при совместном введении ММТ и МА в полибутилентерефталат происходит небольшое смещение температуры плавления ПБТ в область низких температур, что свидетельствует об изменении структуры (появлении более низкоплавких кристаллитов).

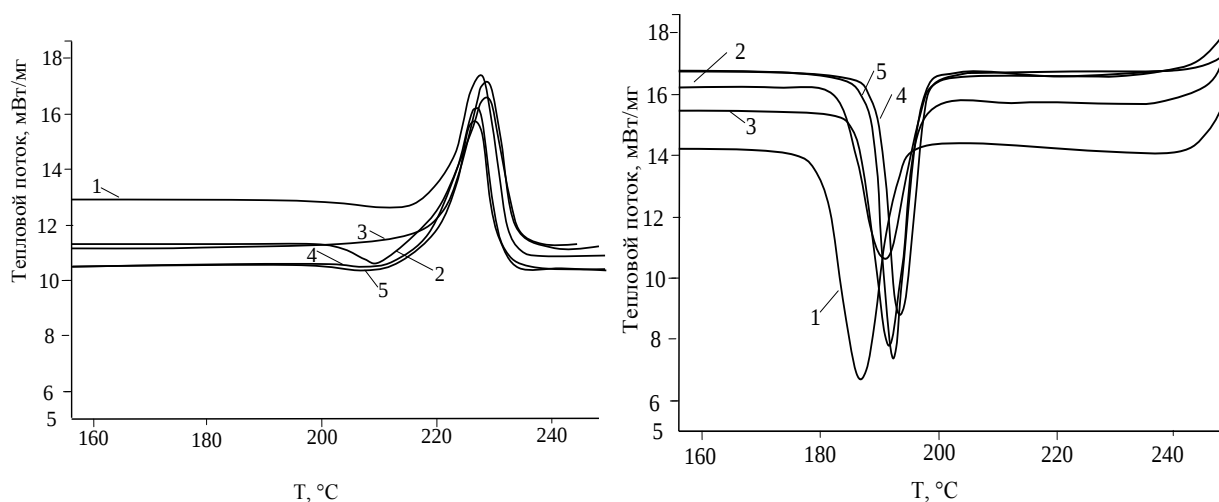


Рисунок 51 - Термограммы плавления (а) кристаллизации (б) ПБТ с: МА(2),
ММТ (3), ММТ+МА (4), ММТ/МА (5)

Таким образом, на основании анализа кривых кристаллизации полибутилентерефталата при содержании различных модификаторов можно заключить, что введение органоглины (ММТ/МА) способствует повышению скорости кристаллизации полимера с образованием более однородной структуры (таблицы 16, 17).

Таблица 16 - Реологические свойства и параметры кристаллизации
композитов ПБТ с ММТ и МА

Образец	$T_{\text{макс.пл.}}$, °C	$T_{\text{нач.пл.}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл.}}$, Дж/г	$T_{\text{кр.}}$, °C	α , %	ПТР, г/10 мин.
ПБТ	225,5	217,9	40,8	186,9	28,7	36,9
ПБТ+3%МА	226,2	216,1	61,9	191,2	43,6	39,3
ПБТ+3%ММТ	226,3	219,1	54,7	192,1	38,5	46,5
ПБТ+3%смеси(ММТ+МА)	224,7	217,1	50,3	193,7	35,4	40,5
ПБТ+ 3%ОГ (ММТ/МА)	224,7	216,1	47,2	192,6	33,3	40

Таблица 17-Результаты ДСК - анализа композитов на основе ПБТ с МА и ММТ

Образец	$T_{\text{макс. кр.}}$ °C	$T_{\text{нач. кр.}}$ °C	$\Delta H_{\text{кр.}}$ Дж/г	$t_{1/2}$, с	K , Дж/г/с
ПБТ	186,9	193,3	54	38,4	0,7
ПБТ+3% МА	191,2	197,8	55	39,6	0,7
ПБТ+3% ММТ	192,1	196,7	55	27,6	1,0
ПБТ+ 3% смесь (ММТ+МА)	193,7	198,4	50	28,2	0,9
ПБТ+ 3% ОГ (ММТ/МА)	192,6	196,9	49	25,8	0,95

Образование однородной структуры подтверждается и микроснимками, полученными с помощью СЭМ (рисунки 52, 53). По микроснимкам композитов можно судить о степени распределения модификаторов в полимерной матрице ПБТ.

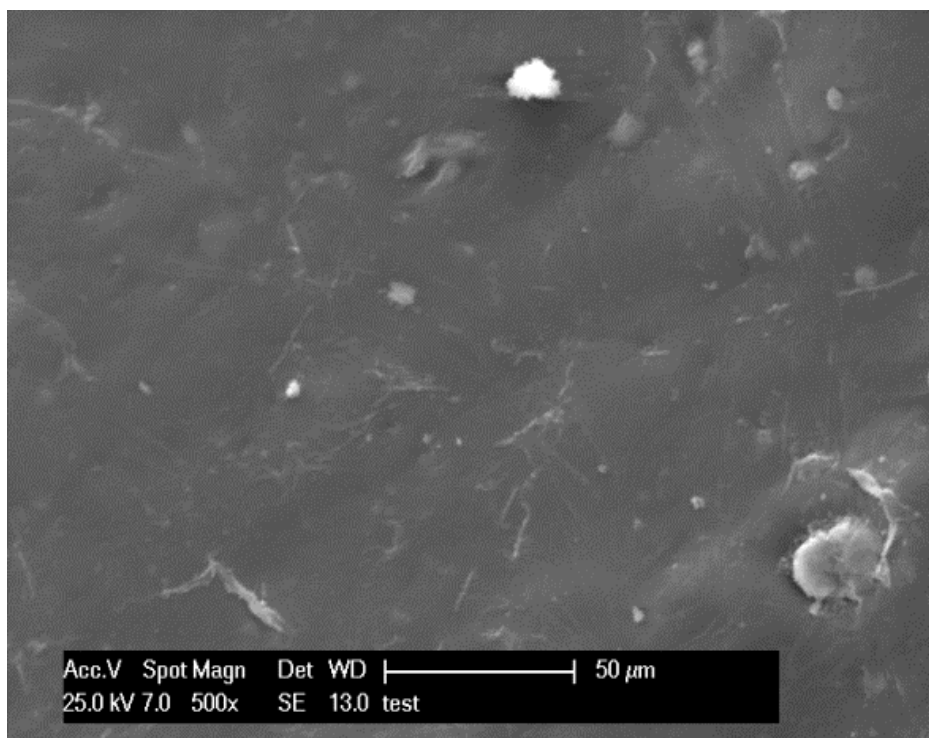


Рисунок 52 – Снимок СЭМ полимерного композита на основе ПБТ и антипирюющей смеси (ММТ+МА)

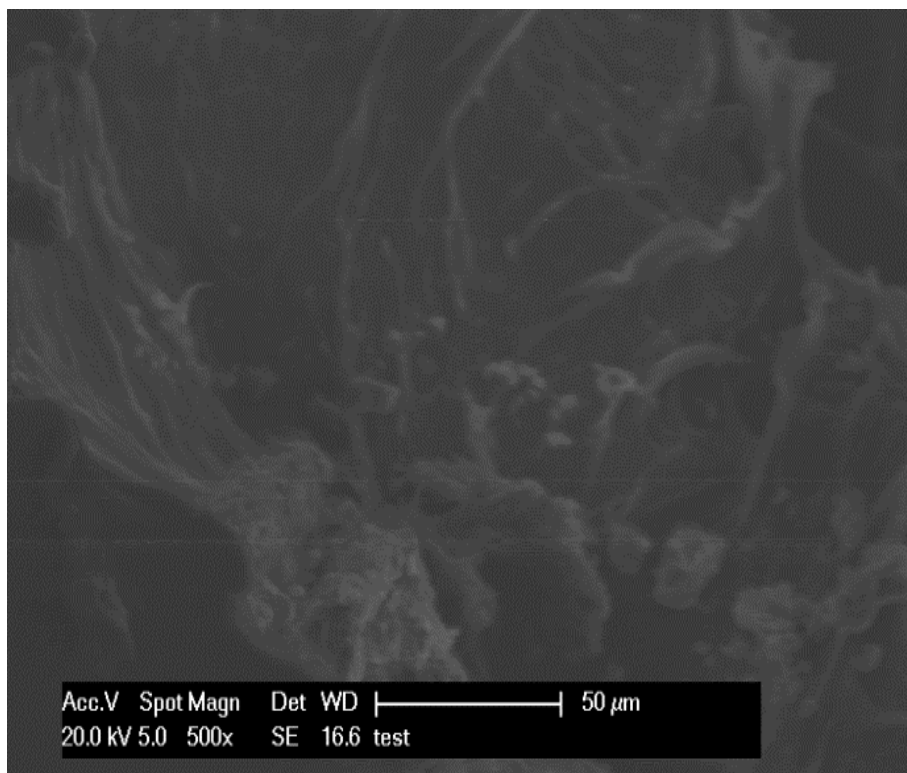


Рисунок 53 – Снимок СЭМ полимерного композита на основе ПБТ и органоглины (ММТ/МА)

Поверхность композита ПБТ с меламинам становится деформированной. При этом видно, что в композите ПБТ + органоглина наблюдается достаточно равномерное распределение ОГ в матрице ПБТ.

3.3.2 Физико-механические свойства композитов

В таблице 18 представлены результаты исследования физико-механических свойств меламинасодержащих композитов.

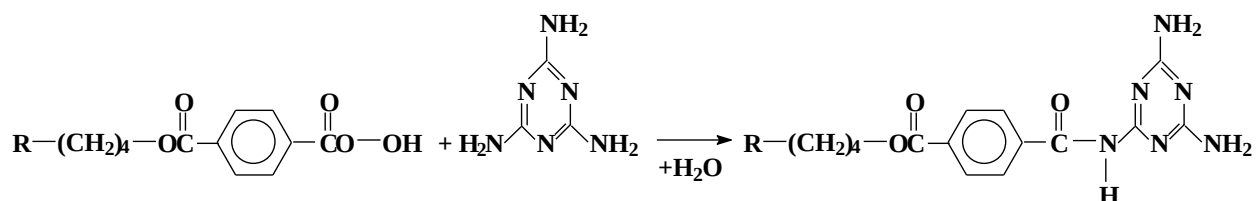
Наблюдается рост деформационных характеристик и твердости ПБТ при введении модификаторов. При этом отметим, что использование смеси ММТ и МА в качестве наполнителя ПБТ ведет к резкому снижению ударной вязкости, в отличие от полимерного композита, модификация которого проводилась смесью ММТ и ПФА. Также примечательно, что предварительная модификация монтмориллонита меламинам эффективнее проявляет себя в

повышении физико-механических свойств и не так сильно снижает ударную вязкость, как смесь данных антипиренов.

Таблица 18- Физико-механические свойства композитов на основе ПБТ с МА и ММТ

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

Различие в характере влияния на свойства ПБТ монтмориллонита, модифицированного меламинам и механически смешанного с ним, можно объяснить следующими образом. 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 нагружении. В отличие от этого в композите, модифицированном органоглиной (ММТ/МА), расположенные в межплоскостных пространствах монтмориллонита аминогруппы меламина вступают в сильные полярные взаимодействия с карбоксильными группами ПБТ, по схеме:



Это больше способствует интеркаляции молекулярных цепочек ПБТ в слоистый силикат и формированию композита ПБТ/ММТ/МА.

Однако одновременно наличие полярных гидроксильных групп в ПБТ 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 меламинам формируется преимущественно интеркалированная структура, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рисунок 54). В области $2,4^\circ$ у композита ПБТ-ММТ/МА имеется пик, соответствующий органоглине.

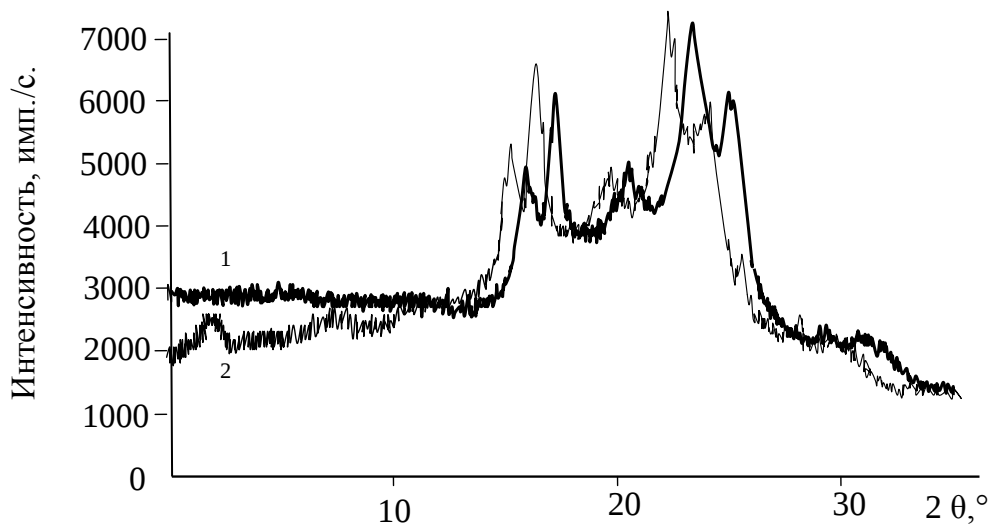


Рисунок 54 -Дифрактограммы исходного ПБТ (1) и модифицированного ОГ (ММТ/МА) (2)

Таким образом, исследование огнестойкости, термических и физико-механических свойств меламинасодержащих композитов ПБТ показало, что, как и в случае с ПФА, наиболее эффективным модификатором ПБТ в рас-

смотренном выше ряду является органоглина, полученная предварительной модификацией монтмориллонита меламином.

3.4. Влияние антипирирующих составов на основе пентаэритрита на огнестойкость и свойства полибутилентерефталата

В связи с высокой эффективностью пентаэритрита как антипирена, был получен ряд композиции на его основе:

- 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 следующие композиты:

- ПБТ, модифицированный пентаэритритом 3% (ПБТ+ПЭР);
- ПБТ, модифицированный монтмориллонитом 3% (ПБТ+ММТ).

3.4.1. Огнестойкость и термические свойства композитов

Результаты проведенного с использованием кон-калориметрического анализа исследования представлены на рисунках 55-57.

При использовании антипирирующих составов на основе пентаэритрита (рис. 55) наибольшего снижения скорости тепловыделения при горении ПБТ удастся достичь при использовании в качестве огнегасящей добавки органоглины на основе ММТ и ПЭР.

Соответственно для полимерного композита, модифицированного ОГ, наблюдается снижение количества выделяемой теплоты, так 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.

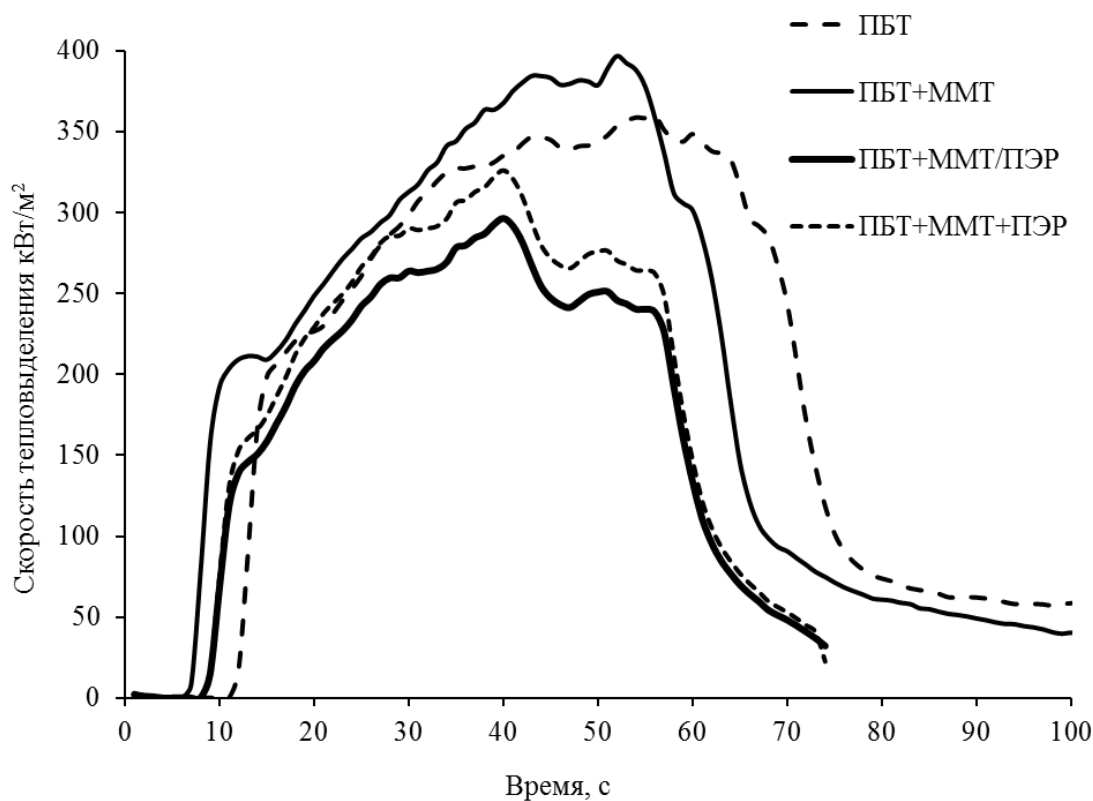


Рисунок 55 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

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

Для полученных на основе ПЭР композитов наблюдается понижение и дымовыделения, и температуры дыма при горении, в частности, для композита, модифицированного ОГ (рисунки 56, 57).

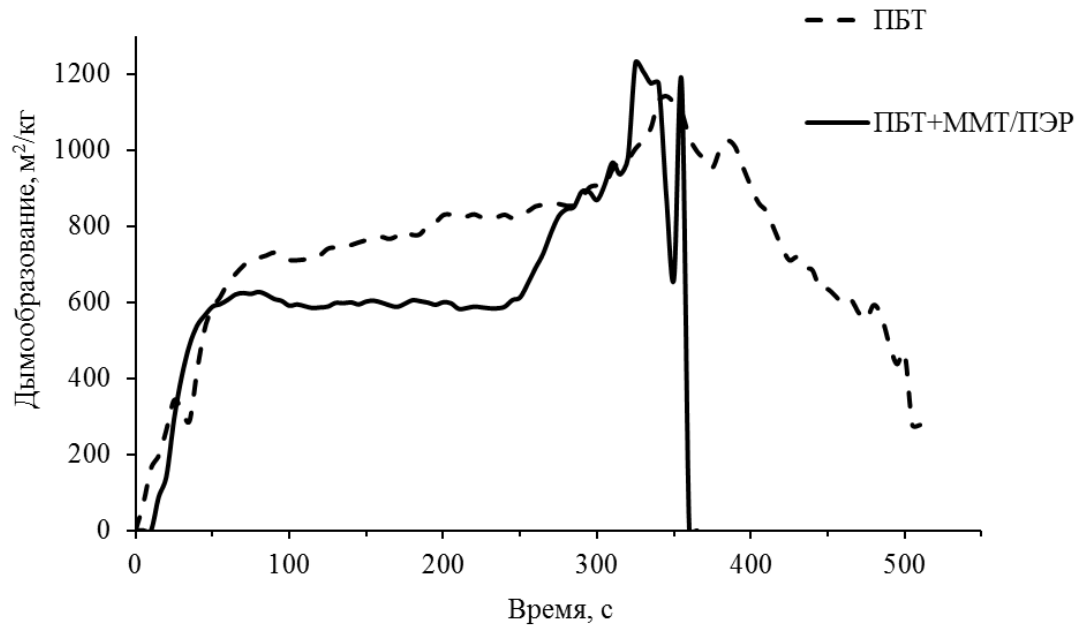


Рисунок 56 - Зависимость скорости дымовыделения от времени сгорания образцов

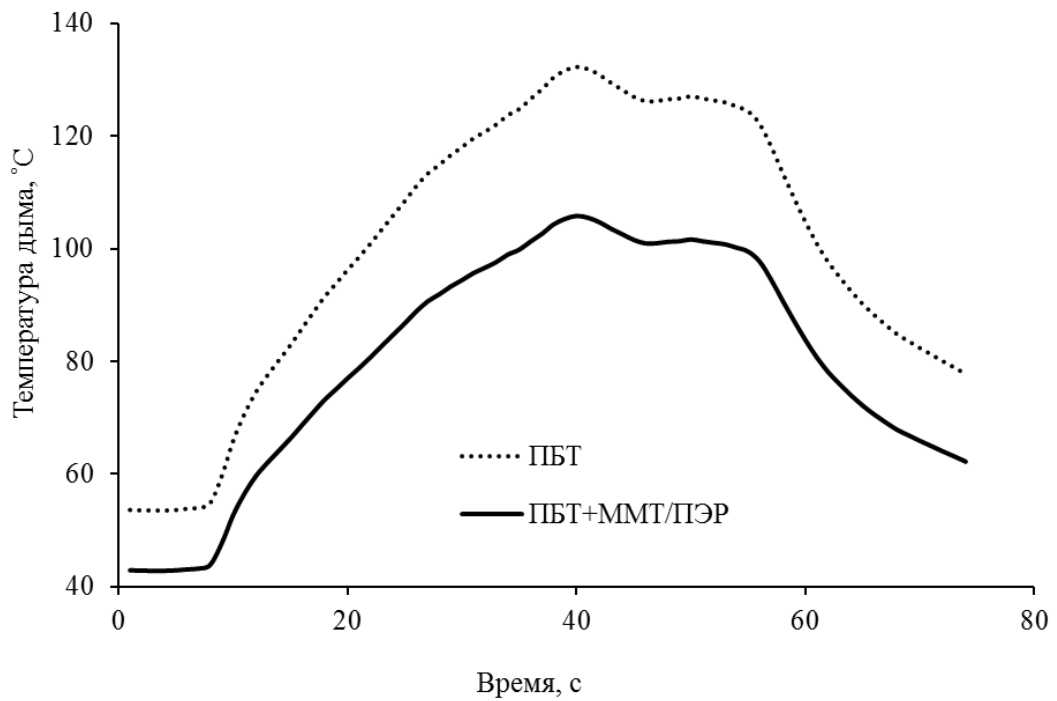


Рисунок 57 – Зависимость температуры выделяемого дыма от времени

В таблице 19 приведена зависимость влияния пентаэритрита (ПЭР) на горючесть композитов на основе ПБТ.

Таблица 19 - 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% смеси (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 + ПЭР.

Для оценки термической стабильности полученных композитов использовался термогравиметрический анализ (ТГА). Введение в полимерную матрицу ПБТ органомодифицированного монтмориллонита привело к изменению термической стабильности полимера. В таблице 20 представлены данные по зависимости потери массы от температуры в условиях термической деструкции ПБТ и композитов на его основе.

Увеличение температуры деструкции композита, модифицированного ММТ, обусловлено эффектом термозащиты, оказываемым со стороны силикатных слоев на макромолекулы ПБТ. Так, введение в ПБТ органоглины (ММТ/ПЭР) способствует сохранению термостабильности композита на уровне исходного ПБТ, компенсируя снижение температуры деструкции, вызванное наполнением пентаэритритом.

**Таблица 20- Термические характеристики композитов на основе
ПБТ с ПЭР и ММТ**

Образец	5%	10%	20%	$T_{\text{макс. скорость}}, ^\circ\text{C}$
ПБТ экстр.	378	385	393	408
ПБТ+ 3% ПЭР	376	383	392	406
ПБТ+ 3% ММТ	379	386	394	408
ПБТ+ 3% смеси (ММТ+ПЭР)	372	383	388	402
ПБТ+ 3% ОГ (ММТ/ПЭР)	377	385	394	406

Закономерности процесса кристаллизации указывают на особенности структуры композитов. Из диаграмм ДСК (рисунок 58), видно, что при совместном введении ММТ и ПЭР в полибутилентерефталат происходит небольшое смещение температуры плавления ПБТ в область низких температур, что свидетельствует об изменении структуры (появлении более низкоплавких кристаллитов). Так, присутствие органоглины, как и в предыдущих системах, оказывает ожидаемый эффект уменьшения размера сферолитов.

Введение в ПБТ модификаторов на основе пентаэритрита сопровождается повышением энтальпии плавления и, соответственно, степени кристалличности полимера α , а также скорости кристаллизации, но в случае органоглины степень кристалличности снижается.

Значение степени кристаллизации композита, модифицированного антипирирующей смесью, выше, чем для композита с ОГ (ММТ/МА), в отличие от органоглин, содержащих ПФА и МА (таблицы 21, 22).

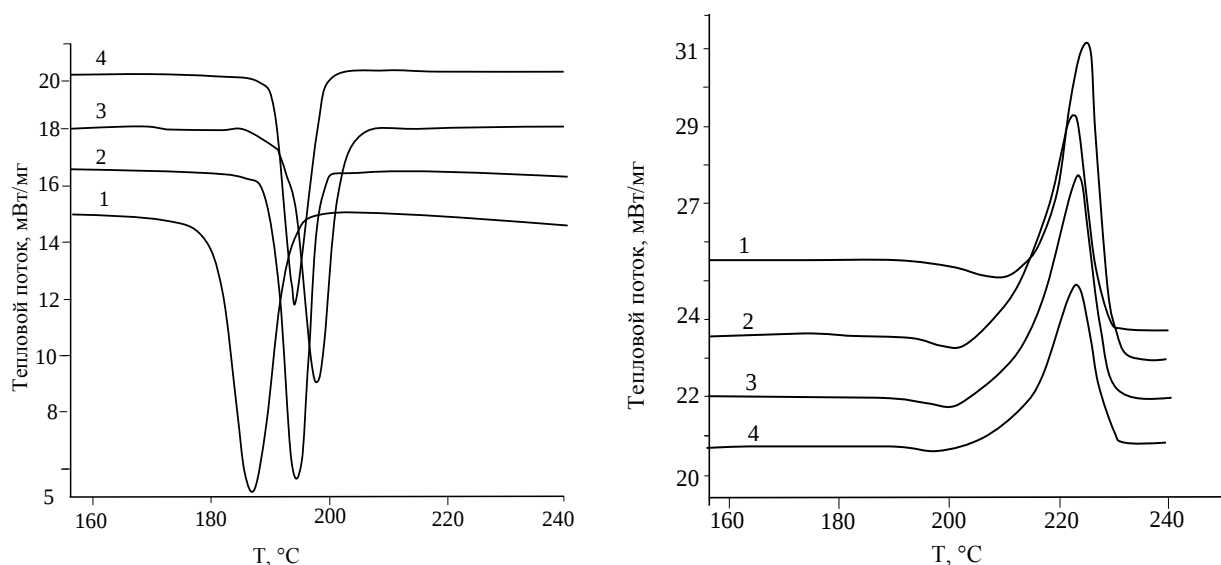


Рисунок 58 - Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) ПБТ (1) с: ПЭР (2), ММТ (3), ММТ+ПЭР (4), ММТ/ПЭР (5)

Таблица 21- Результаты ДСК-анализа композитов на основе ПБТ с ПЭР и ММТ

Образец	$T_{\text{макс. пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. пл}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\text{Дж/Г}}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$
ПБТ экстр.	225,5	217,9	40,8	186,9	28,7
ПБТ+3% ПЭР	223,4	213,5	49,8	197,8	35,1
ПБТ+3% ММТ	226,3	219,1	54,7	192,1	38,5
ПБТ+ 3% смеси (ММТ+ПЭР)	223,9	214,6	48,7	194,4	34,3
ПБТ+ 3% ОГ (ММТ/ПЭР)	223,9	214,7	36,6	194,3	25,8

Данные ДСК указывают на то, 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. 21). Степень кристаллизации уменьшается в следующей последовательности: ПБТ+ММТ > ПБТ+ММТ+ПЭР > ПБТ+ММТ/ПЭР.

Таблица 22 - Реологические свойства и параметры кристаллизации композитов ПБТ с ПЭР и ММТ

Образец	ПТР, г/10 мин.	T _{мах. кр.} , °C	T _{нач. кр.} , °C	ΔH _{кр.} , Дж/г	t _{1/2} , с	K, Дж/г/с
ПБТ экстр.	36,9	186,9	193,3	54,0	38,4	0,7
ПБТ+3% ПЭР	11,0	197,8	202,3	45,2	27,0	0,8
ПБТ+3% ММТ	21,5	192,1	196,7	55,0	27,6	1,0
ПБТ+3% смеси (ММТ+ПЭР)	20,2	194,4	198,5	44,2	24,6	0,9
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПЭР)	20,1	194,3	198,4	33,3	24,6	0,6

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 (рисунок 59).

По снимкам можно судить о степени распределения модификаторов в полимерной матрице ПБТ. Как видно, при введении ПЭР в полимерную матрицу ПБТ поверхность композита становится деформированной. В композите ПБТ-ММТ/ПЭР наблюдаются агломераты наполнителя.

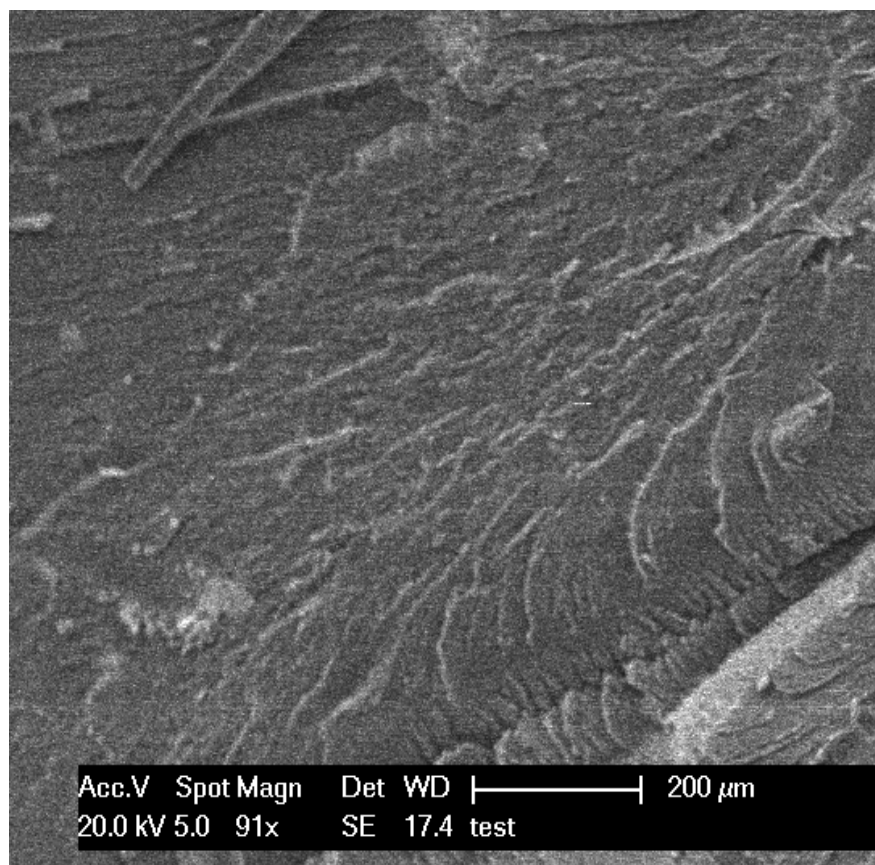


Рисунок 59 - Микроснимки ПБТ+ органоглина (ММТ/ПЭР)

Сделанное выше предположение подтвердилось при изучении физико-механических свойств полученных композитов (таблица 23).

3.4.2 Физико-механические свойства композитов

Результаты изучения взаимосвязей между составом модификатора и механическими характеристиками рассматриваемых композитов приведено в (таблицы 23).

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.

**Таблица 23 - Физико-механические свойства композитов на основе
ПБТ, ПЭР и ММТ**

Образец	σ_p , МПа	σ_t , МПа	ε_p , мм ($l_0=90$ мм)	ε_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	Твердость по Шору
ПБТ экстр.	40,4	39,8	7,7	5,3	5,3	2513	1915	1975	79/74
ПБТ+3% ПЭР	45,0	42,9	-	5,0	14,5	2261	-	2004	73/70
ПБТ+3% ММТ	53,0	52,2	9,6	14,0	13,5	2527	1990	-	78/74
ПБТ+3% АП смесь (ММТ+ПЭР)	13,7	-	-	-	-	-	-	2096	84/74
ПБТ+3% ОГ (ММТ/ПЭР)	40,7	-	-	5,6	5,6	2507	2064	1951	83/74

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 антипириенов и монт-мориillonита на огнестойкость и свойства

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

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

- ПБТ, модифицированный 3% антипирирующей смеси полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита (ПБТ+ 3% (ПФА+МА+ПЭР)).
- ПБТ, модифицированный 3% смеси монтмориillonита, полифосфата аммония, меламина и пентаэритрита (ПБТ+3% (ММТ + ПФА + МА + ПЭР));

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

Для выявления влияния наполнителей на стойкость к горению ПБТ был проведен расчет скорости тепловыделения, с использованием калориметрического анализа. Результаты исследования приведены на рисунках 60-62.

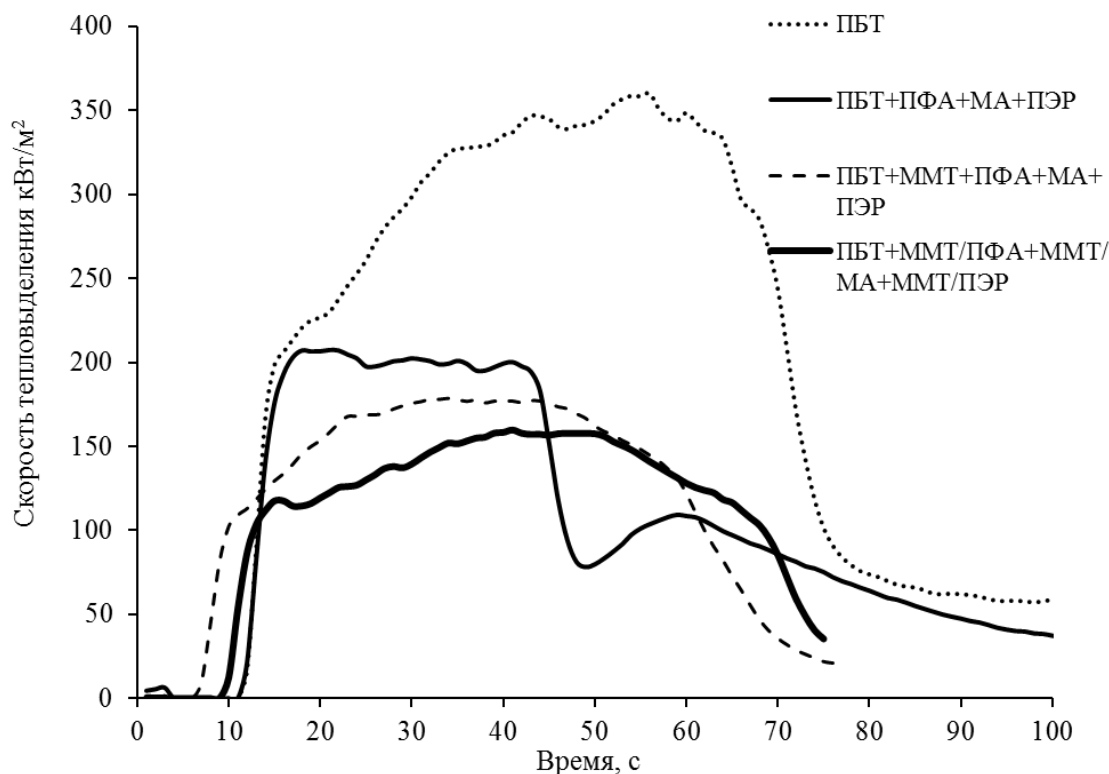


Рисунок 60 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

Видно (рис. 60), что в случае использования смеси интумесцентных соединений наблюдается тенденция двукратного понижения скорости тепловыделения, а также количества выделенного тепла.

Эффективное понижение общего количества выделенного тепла достигается за счет комбинирования ММТ с расширяющимися антипиренами (ПФА, МА и ПЭР), с образованием эффективного коксового слоя. 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 кВт/м^2 и почти вдвое ниже, чем при использовании указанных органоглин по отдельности.

Использование смеси интумесцентных соединений с ММТ также позволило снизить скорость тепловыделения на 30-40% по сравнению с использованием отдельных смесей. Пологий характер кривых на рисунке 60, соответствующих ПБТ, модифицированному смесью ММТ и антипиренами, и ПБТ, модифицированному смесью органоглин, говорит о более прочной структуре образующегося пенококса. Очевидно, фосфоруглеродные структуры, образующиеся при пиролизе в интумесцентной системе, стабилизируются монтмориллонитом.

Предположительно, в интумесцентной системе образуются фосфоруглеродные структуры, которые монтмориллонит делает более стабильными [54]. Монтмориллонит способствует образованию органических фосфатов и/или алюминийфосфатов в блоках ПБТ и тем самым ограничивает деполимеризацию, а значит, и количество горючих продуктов, поступающих в пламенную зону, что подтверждается данными кон-калориметрического анализа.

Показано, что максимальное снижение предельных значений скорости тепло- и дымовыделения (рисунки 61, 62) 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, ПБТ, модифицированный смесью ММТ с антипиренами, и ПБТ, модифицированный смесью органоглин, демонстрируют наименьшее количество дыма, образующегося при горении композитов, подтверждая эффективность использования смеси ММТ и антипиренов, а также смеси органоглин.

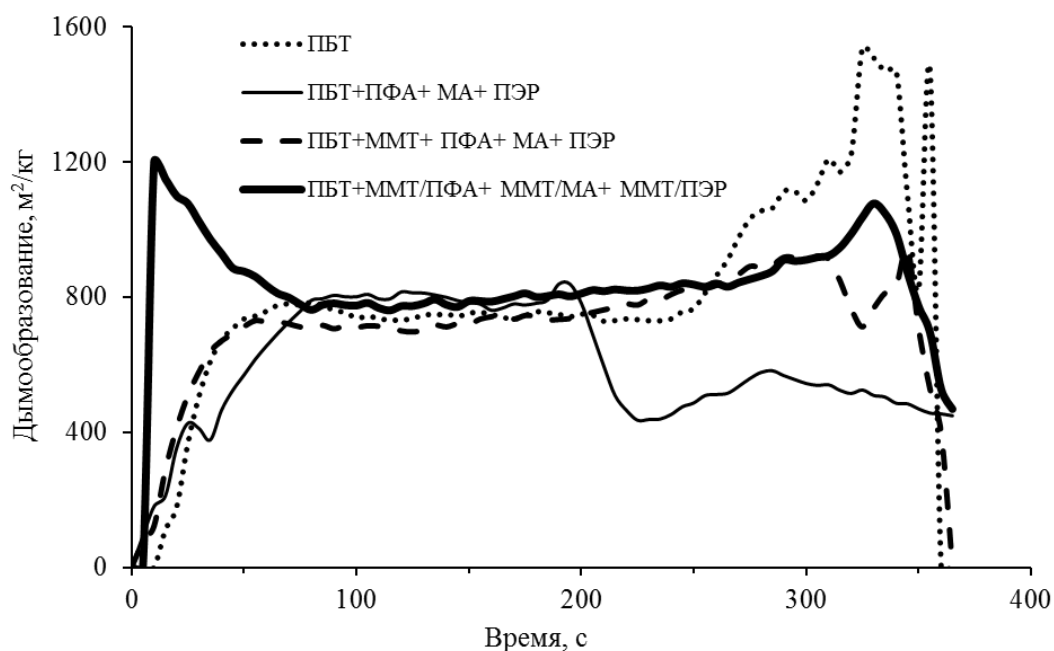


Рисунок 61 - Зависимость скорости дымовыделения от времени сгорания образцов

Для ПБТ, наполненного смесью ОГ, скорость дымовыделения ниже на 30 %, в отличие от композитов, модифицированных индивидуальными органоглинами, и не превышает 800 м²/кг. Использование смеси трех органоглин для наполнения ПБТ позволяет снизить температуру дымовыделения на 15-25 °С, в сравнении с композитами, модифицированными каждой из органоглин в отдельности.

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

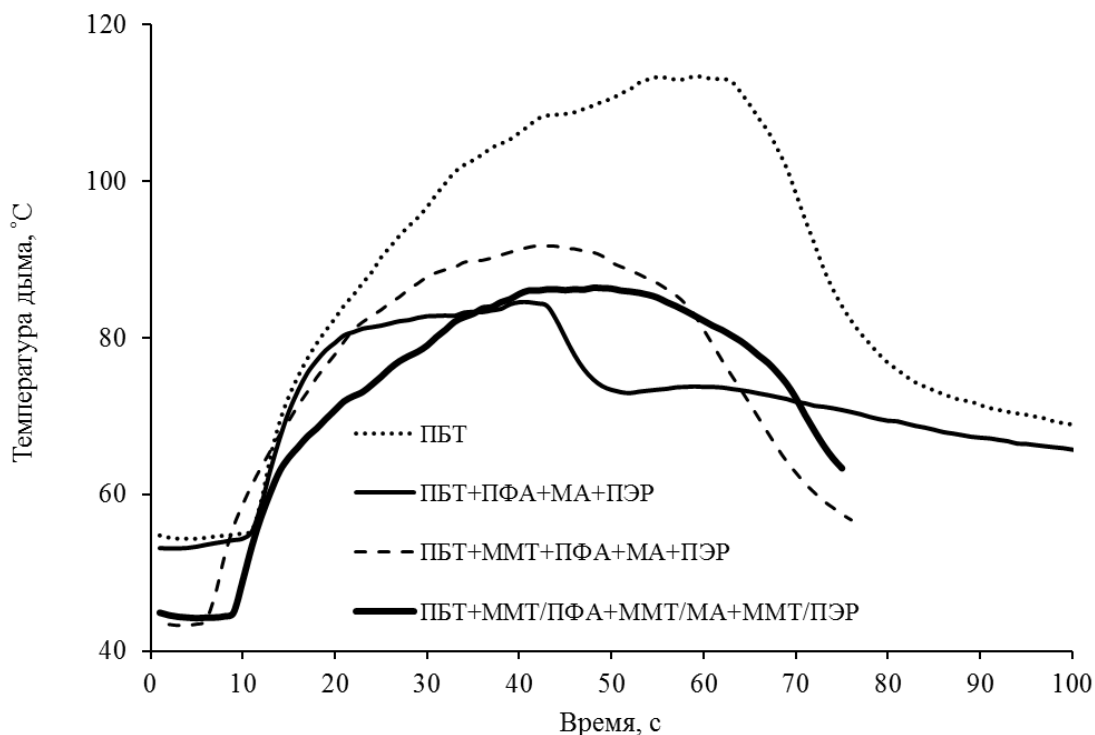


Рисунок 62 - Зависимость температуры выделяемого дыма от времени сгорания образцов

В таблице 24 представлены данные по стойкости к горению полученных композитов.

Таблица 24 - Горючесть композитов на основе ПБТ

Образцы	Время остаточного горения, с	Категория горючести
ПБТ экстр.	180	сгорающий
ПБТ+3% смеси антипиренов (ПФА+МА+ПЭР)	12	затухающий
ПБТ+3% смеси (ММТ+ПФА+МА+ПЭР)	7	затухающий
ПБТ+3% смеси органоглин (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.

Таблица 25 - Основные физико-механические свойства композитов на основе ПБТ

Образец	σ_p , МПа	σ_T , МПа	ε_T , мм ($l_0=90$ мм)	ε_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
ПБТ экстр.	40,4	39,8	7,7	5,3	5,3	2513	1915	1975	79/74
ПБТ + 3% (ПФА+МА+ПЭР)	31,4	30,5	21,4	3,6	4,3	2752	2185	2212	80/75
ПБТ + 3% смеси АП (ММТ + ПФА + МА + ПЭР)	32,7	35,8	24,2	3,5	4,5	2962	2067	2038	80/75
ПБТ + 3% смеси ОГ (ММТ/ПФА + ММТ/МА + ММТ/ПЭР)	49,6	51,2	34,2	4,2	5,2	2971	2229	2218	79/76

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 таблице 25, демонстрируют, что наиболее значительный эффект повышения физико-механических свойств ПБТ достигается в случае его наполнения смесью органоглин, что является технологически привлекательным результатом.

Наблюдается значительное увеличение модуля упругости при растяжении композита, содержащего ММТ в полимерной матрице, в результате образования при эксфолиации наполнителя большого количества анизотропных наночастиц, которые являются усиливающими элементами в матрице ПБТ.

Анализ результатов исследования позволяет заключить, что полученные полимерные композиционные материалы на основе ПБТ и разработанных наполнителей обладают синергическим объединением свойств полимерной матрицы, антипиренов и слоистого силиката монтмориллонита. Совокупность комплекса свойств (огнестойкость, прочность, жесткость, гибкость, пластичность, легкость, теплостойкость, химическая стойкость, водостойкость и др.) разработанных композиционных материалов позволяет расширить область применения полибутилентерефталата.

3.6 Разработка огнестойкого полибутилентерефталата с повышенными физико-механическими свойствами

Для повышения ударной вязкости ПБТ перспективными соединениями являются термоэластопласты на основе полибутилентерефталат-политетраметилен-оксидных блок-сополимеров (ПБТ – ПТМО) [123]. В связи с этим исследовано влияние блок-сополимера ПБТ – ПТМО, синтезированного в КБГУ им. Х.М. Бербекова, на свойства разработанных композитов.

Это связано с содержанием жестких блоков полибутилентерефталата (ПБТ) и гибких блоков простых алифатических полиэфиров [124], в частности, политетраметиленоксида (ПТМО) [125-127]. Для полубутилентерефталат-политетраметиленоксидных блок-сополимеров (БСП) характерны высокие показатели физико-механических свойств, низкая усадка при формовании, низкие значения водопоглощения и коэффициента трения, устойчивость к воздействию химических реагентов. Их химическое соединение позволяет получать материалы со свойствами вулканизированных каучуков, но перерабатывать их стандартными для полимеров методами (экструзия, литье под давлением, формование) с возможностью многократной, повторной переработки отходов при изготовлении изделий.

Таким образом, для регулирования ударной вязкости разработанных нами полимерных композитов была получена композиция с содержанием 10% блок-сополимера ПБТ-ПТМО и 3% смеси органоглин от массы ПБТ. Используемый для модификации ПБТ блок-сополимер получают в процессе двух стадийного синтеза в расплаве, путем переэтерификации диметилтерефталата (ДМТ) при взаимодействии со смесью 1,4-бутандиола и олиготетраметиленоксиддиола, с последующей реакцией сополиконденсации [128]. Блок-сополимер по своим физико-механическим свойствам относится к термоэластопластам, обладающим одновременно высокими значениями прочности и разрывного удлинения [128].

Результаты физико-механических испытаний полученного композиционного материала подтвердили эффективность использования блок-сополимера ПБТ-ПТМО для повышения ударной вязкости композитного ПБТ (таблица 26).

Таблица 26 - Физико-механические свойства композитов на основе ПБТ, смеси ОГ и ПБТ-ПТМО

	ПБТ экстр.	ПБТ+3%смесьОГ	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
σ_p , МПа	40,4	49,6	64,8
σ_t , МПа	39,8	51,2	64,8
Ударная вязкость, кДж/м ² , без надреза	86	51	79
Ударная вязкость, кДж/м ² , с надрезом	5,3	3,4	5,0

Как видно из таблицы 26, блок-сополимер 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.

Это обусловлено тем, что макромолекулы блок-сополимера имеют возможность скользить относительно друг друга, увеличивая деформацию, до которой полимер еще не разрушается. Причем макромолекулы способны перестраиваться относительно соседних макромолекул [129]. Эти обстоятельства в конечном итоге приводят к тому, что полимер долго не разрушается.

По результатам исследования ТГА (таблица 27) видно, что при наличии блок-сополимера в полимерной матрице, композит обладает более высокой термостабильностью по сравнению с ранее полученными композитами.

Таблица 27 - Термические характеристики композитов

Образец	5%	10%	20%	T _{макс. скорость} , °C
ПБТ экстр.	378	385	393	408
ПБТ+3% АП смеси (ПФА+МА+ПЭР)	374	381	388	403
ПБТ+3% смеси (ММТ+ПФА+МА+ПЭР)	370	380	389	402
ПБТ+3% смеси ОГ (ММТ/ПФА+ММТ/МА+ММТ/ПЭР)	369	379	388	401
ПБТ+3% смеси ОГ+10% ПБТ/ПТМО	380	385	392	405

Методом ДСК определены теплофизические характеристики разработанных композитов (рисунок 63).

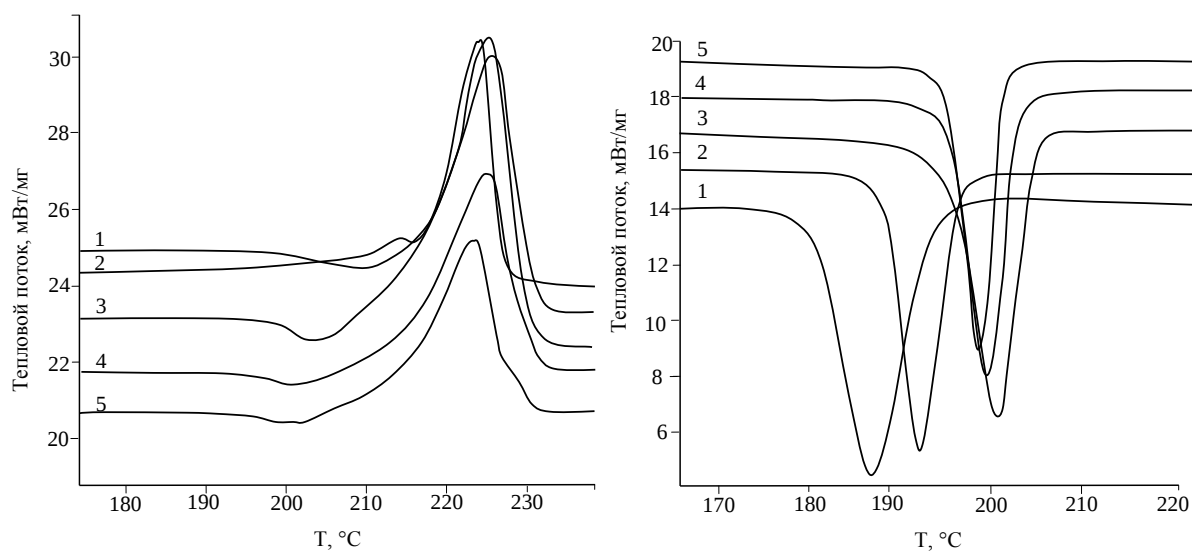


Рисунок 63 - Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б) композитов: 1-ПБТ; 2- ПБТ+ ПБТ-ПТМО10%; 3 – ПБТ+ПФА+МА+ПЭР; 4 – ПБТ+ ММТ+ ПФА+ МА+ ПЭР; 5 – ПБТ+ ММТ/ПФА+ ММТ/МА+ ММТ/ПЭР

В таблицах 28 и 29 представлены полученные методом ДСК температуры плавления и кристаллизации полимерных композитов на основе ПБТ, а

также степени их кристалличности, рассчитанные по теплоте плавления образцов.

Таблица 28 - Результаты ДСК-анализа композитов

Образец	$T_{\text{max.пл.}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{нач.пл.}}^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл.}}$ Дж/г	$T_{\text{кр.}}$ $^{\circ}\text{C}$	α , %
ПБТ экстр.	225,5	217,9	40,8	186,9	28,5
ПБТ+3% (ПФА+МА+ПЭР)	225,7	215,0	52,9	200,8	37,0
ПБТ+3% (ММТ+ПФА+МА+ПЭР)	225,3	215,0	45,5	199,7	32,0
ПБТ+3% смеси ОГ (ММТ/ПФА+ММТ/МА+ММТ/ПЭР)	223,4	214,0	46,1	198,7	32,0
ПБТ + 10%ПБТ-ПТМО +3% смеси ОГ (ММТ/ПФА+ММТ/МА+ММТ/ПЭР)	224,2	217,0	29,2	192,2	20,5

Таблица 29 - Параметры кристаллизации композитов

Образец	$T_{\text{max.кр.}}$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{нач.кр.}}$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{кр.}}$ Дж/г	$t_{1/2}$, с	K , Дж/г/сек
ПБТ экстр.	186,9	193,3	54,0	38,4	0,7
ПБТ+3%(ПФА+МА+ПЭР)	200,8	204,0	41,8	19,2	1,08
ПБТ+3%(ММТ+ПФА+МА+ПЭР)	199,7	203,0	38,8	19,8	0,97
ПБТ+ 3% смеси ОГ (ММТ/ПФА +ММТ/МА+ММТ/ПЭР)	198,7	201,0	39,6	13,8	1,43
ПБТ+10% ПБТ-ПТМО	192,2	196,0	44,4	22,8	0,97

Как видно из таблицы 29 за исключением композита, содержащего 10% БСП ПБТ-ПТМО, полученные полимерные композиты характеризуются пониженной температурой плавления и повышенной степенью кристалличности в сравнении с исходным ПБТ. Введение блок-сополимера приводит к снижению степени кристалличности композита и теплоты плавления. Предположительно, уменьшение энтальпии плавления происходит в результате того, что часть полимерной матрицы блок-сополимера, интеркалированная в

межслоевые пространства глины, потеряла способность к кристаллизации [129].

Антипирены, используемые в качестве модификаторов глины, в свою очередь также оказывают влияние на кристаллизацию ПБТ. Структура органофильных слоев определяет способность наполнителя диспергироваться в ПБТ и степень интеркалирования макромолекул в ММТ. Это не позволяет однозначно определить долю ПБТ, интеркалированного в межслоевое пространство ММТ по данным ДСК.

Таким образом, при сравнении экспериментальных данных выявлено, что модификация ПБТ органоглинами является предпочтительной, что демонстрируется лучшими прочностными показателями соответствующих композитов. Это связано с предварительной органомодификацией монтмориллонита интумисцентными антипиренами, что позволяет добиться более высокой степени эксфолиации силикатных частиц.

Исследование композита на основе смеси органоглин, содержащего блок-сополимер ПБТ-ПТМО на огнестойкость методом кон-калориметрии показало (рисунок 64), 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.

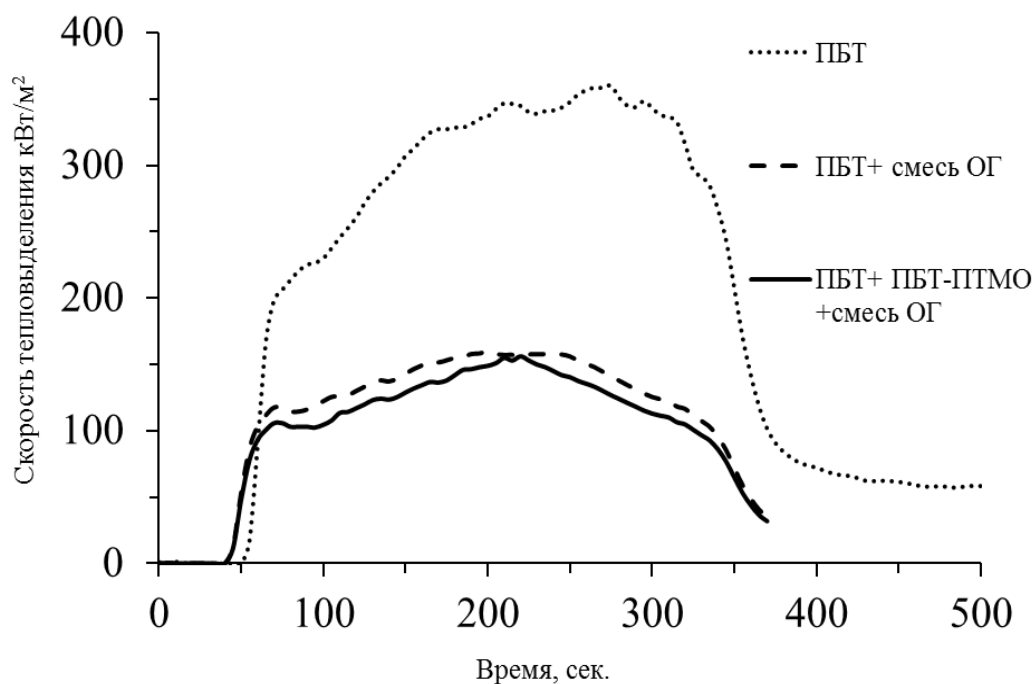


Рисунок 64 - Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов

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 органомодификаторы 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 нанокompозиты 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 комплексное 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 политетраметиленоксидом 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микитаев, А.К. Горение, старение и стабилизация полимеров, полимерных смесей и композитов / А.К. Микитаев, Г.Е. Заиков // Новое в полимерах и полимерных композитах, Нальчик, 2010.
2. Халтуринский, И.А. Современные представления о горении полимеров и механизмам действия ингибиторов / И.А. Халтуринский, А.А. Бермен // Материалы IV Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести». – Волгоград: РПК «Политехник», 2000. – С. 123-142.
3. Кодолов, В.И. Замедлители горения полимерных материалов. Москва: Химия, С. 1980 – 274.
4. Велиев, М.Г. Изучение термостойкости и модифицирующего свойства некоторых функциональнозамещенных соединений ацетиленового ряда / М.Г. Велиев, А.З. Чалабиева // Пластические массы.- 2004.-№3.- С. 19-20.
5. Леднев, О.Б. Композиционные материалы на основе полибутилентерефталата с повышенной огнестойкостью / О.Б. Леднев, Б.З. Бештоев., З.З. Аларханова, М.А. Микитаев // Материалы II Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы».- Нальчик, 2005.-С.209-213.
6. Йонэтани Кити. Огнестойкая полиэфирная композиция / Йонэтани Кити, Окита Киёми, Отони Сугаёси, Омура Тэруё. // Реферативный журнал химии.- 1990.- 4Т98П.
7. Хепп, Л. Полимерная композиция с уменьшенной горючестью// Реферативный журнал химии.- 1991.- 13Т129П
8. Бохен, Ж.М. Тетрагалогензамещенные эфиры фталевой кислоты - антипирены полибутилентерефталата / Ж.М. Бохен, Р.Ф. Ловергут // Реферативный журнал химии.- 1991. - 22Т60П.

9. Йоида Син. Трудновоспламеняющиеся пленки / Йоида Син, Ито Кадзуми // Реферативный журнал химии.- 1994. - 3Т114П.
10. Гарайс, Б. Огнестойкие термопластичные формовочные композиции / Б. Гарайс, К. Шлихтинг // Реферативный журнал химии.- 1994. - 7Т40П.
11. Магершедт, Х. Огнестойкая термопластичная формовочная композиция с хорошей теплостойкостью, текучестью и вязкостью / Х. Магершедт, К. Зандер, П. Фридеманн, Г. Лайманн // Реферативный журнал химии.- 1995. - 22Т52П.
12. Лиу Пинг, И. Огнестойкая полиэфирная композиция / Лиу Пинг И. Лиу Нон И. // Реферативный журнал химии.- 1994. - 24Т59П.
13. Фридман, П. Полибутилентерефталат — полиэтилентерефталатная композиция с уменьшенной горючестью / П. Фридман, Х. Оберман, Х. Магершедт, К. Зандер, Г. Дайман, Б. Виссем // Реферативный журнал химии.- 1995. - 22Т64П.
14. Ma H. A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer / Ma H., Tong L., Xu Z. et al. //Polymer Degradation and Stability. - 2007.-Vol. 92.-Iss.4.-P.720-726.
15. Борукаев Т.А. Исследование механизмов стабилизации и разработка модифицированных полибутилентерефталатов: диссертация Нальчик доктора химических наук. Кабардино-Балкарский гос. университет, Нальчик 2003.
16. Патент № 2254349 Российская Федерация, МПК C08L67/02, C09K21/14. Огнестойкая полимерная композиция и изделие, выполненное из нее / Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Волкова Т.С., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Шелгаев В.Н.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ") (RU). - №2003137752/04, заявл. 30.12.2003. – опубл. 20.06.2005.

17. Патент №1578158 Российская Федерация, МПК C08Д/256647. Формовочная огнестойкая композиция (ее варианты) / Андреева Татьяна Ивановна, Колеров Андрей Сергеевич, Лапшин Валентин Васильевич.
18. Леонова, Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов (обзор литературы) // Актуальные проблемы транспортной медицины. №3(13). – 2008. – С.117-128.
19. – Morgan, Alexander B.. FLAME RETARDANT POLYMER NANOCOMPOSITES // Alexander B. Morgan, Charles A. Wilkie. - Hoboken, New Jersey, 2007. – P. 411.
20. Pat. 2000212404 A JP, C08K3/38; C08K5/3477; C08K5/523; C08L67/00 Flame retarded polyester-based resin composition / Saimura Fumitaka; первоначальный патентообладатель Sumitomo Durez Co Ltd. JP19990017259 19990126; опубл. 02.08.2000.
21. Pat. 20050017431 A KR, C08L67/02 Non-halogenated flame retardant PBT resin composition containing ammonium polyphosphate and alkyl phosphonic acid compound / Kim, Do, ; Kim, Myung Wook, ; Roh, Hyung Jin; первоначальный патентообладатель Samyang Corporation. KR20030055164 20030809; опубл. 22.02.2005.
22. Pat. 4599375 A US, Flameproof polymeric compositions containing acid piperazine pyrophosphate / Berte', Ferruccio, ; Marciandi, Franco, ; Binaghi, Marco; первоначальный патентообладатель Montedison S.P.A. US19840610822 19840516; опубл. 08.07.1986.
23. Pat. 0203292 A EP, C08K5/10; C08K5/107; C08K5/11; C08L55/02; C08L67/00; C08L67/02; C08K3/22 Use of tetrabromobisphenol-A-dipropionate in the preparation of fire-resistant and UV-stabilisedpolybutylene terephthalate moulding compositions / Kerscher, Utto, Dr, ; Konigstein, Otto, Dr, ; Neukirchen, Ernst, ; Buttgens, Walter; первоначальный патентообладатель Chemische Fabrik Kalk GMBH. EP19860103768 19860319, опубл. 03.12.1986.

24. Pat. 1229197 A CA, C08K13/02, C08K5/3462 Flameproof polymeric compositions / Berte, Ferruccio, ; Marciandi, Franco, ; Binaghi, Marco; первоначальный патентообладатель Montedison S.P.A. CA19840454624 1984051; опубл. 10.11.1987.
25. Pat. 2015081327 A JP, C08K3/22; C08L51/00; C08L67/02; C08L69/00 Polybutylene terephthalate-based resin composition and molded article / Yamanaka Yasushi, ; Yoshida Soki; первоначальный патентообладатель Mitsubishi Engineering Plastics Corp. JP20130221066 20131024; опубл. 27.04.2015.
26. Pat. 57100156 A JP, C08K5/21, C08K5/51, C08L67/00, C08L67/02 Polybutylene terephthalate compositions / Oomura Takahiro, ; Maruyama Seiichirou, ; Hidaka Riyouji; первоначальный патентообладатель Mitsubishi Kasei Kogyo KK. JP19800177709 19801216; опубл. 22.06.1982.
27. Pat. 2015108108 A JP, C08K3/20; C08L67/02; C08L69/00 Polybutylene terephthalate resin composition and molded article / Yamanaka Yasushi, ; Yoshida Soki; первоначальный патентообладатель Mitsubishi Engineering Plastics Corp. JP20140046113 20140310; опубл. 11.06.2015.
28. Pat. 1440536 A GB, C07C17/32; C07F9/53; C08K3/32; C08K5/53; C08K5/5397; C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L33/00; C08L33/02; C08L51/00; C08L51/02; C08L67/00; C08L7/00; C08L77/00 Poly-phosphine oxide-flame- retardants / первоначальный патентообладатель American Cyanamid Co. GB19740025289 19740606; опубл. 23.06.1976.
29. Pat. 20050019491 A KR, H01B3/38 Tripping cross bar used for molded case circuit breaker, manufactured with thermoplastic resin and flame retardant to improve tensile properties and strength / Kim, Yeon Soo; первоначальный патентообладатель Dongwoo Electric Corp. KR20030057294 20030819; опубл. 03.03.2005.

30. Pat. 20050019490 A KR, C08K13/02 Bushing manufactured with thermoplastic resin and flame retardant to improve physical properties and insulation / Kim, Yeon Soo; первоначальный патентообладатель Dongwoo Electric Corp. KR20030057293 20030819. опубл. 03.03.2005.
31. Pat. 20050019489 A KR, C08K13/02 Linepost insulator manufactured with thermoplastic resin and flame retardant to improve physical properties and insulation / Kim, Yeon Soo; первоначальный патентообладатель Dongwoo Electric Corp. KR20030057292 20030819; опубл. 03.03.2005.
32. Pat. 20050019488 A KR, C08K13/02 Light cross arm manufactured with thermoplastic resin and flame retardant to improve heat ageing property, weathering resistance, heat resistance, anticorrosiveness and environmentally friendliness / Kim, Yeon Soo; первоначальный патентообладатель Dongwoo Electric Corp. KR20030057291 20030819; опубл. 03.03.2005.
33. Pat. 20040107603 A KR, C08L67/02; (IPC1-7):C08L67/02 Halogen-free flame retardant polybutylene terephthalate resin compositions comprising polybutylene terephthalate resin, cyclic organic phosphorus flame retardant, and flame and melamine-based flame retardant, and flame retardant product prepared from the composition / Kim, Do, ; Kim, Myeong Uk, ; Noh, Hyeon Jin, ; Park, Sang Hyeon; первоначальный патентообладатель Samyang Corporation. KR20030036349 20030605; опубл. 23.12.2004.
34. Pat. 20020074645 A KR, C08L67/00 High strength fire-retardant insulator / Kim, Hyeon Seok, ; Kim, Sang Cheol, ; Lee, Geon Ju; первоначальный патентообладатель Lg Cable Ltd. KR20010014547 20010321; опубл. 04.10.2002.
35. Pat. 20030002923 A KR, C08G63/183; C08L67/00 Composition of fire retardant polybutylene terephthalate resin / Seo, Yeong Ik, ; Song, Jun Myeong; первоначальный патентообладатель Kolon Ind. Inc./KR|. KR20010039218 20010702; опубл. 09.01.2003.

36. Pat. 20070070339 A KR, C08K3/00; C08L67/02 Polymer composition of polyester for direct metal deposition / Shim, In Sik, ; Lim, Jong Cheol; первоначальный патентообладатель Cheil Industries Inc. KR20050132806 20051229; опубл. 04.07.2007.
37. Pat. 20030070952 A KR, C08K3/34 Preparation method of nanocomposite using supercritical fluid and ultrasonic wave / Kim, Hyoung Su, ; Lee, Jae Wook; первоначальный патентообладатель Kim, Hyoung Su, ; Lee, Jae Wook. KR20020010413 20020227; опубл. 03.09.2003.
38. Pat. A03010800 A MXP, E04B9/00 Method for obtaining nanocomposite films and laminates from thermoplastics and clays / Octavio Manero Brito; первоначальный патентообладатель Universidad Nacional Autonoma De Mexico. MX2003PA10800 20031126; опубл. 30.05.2005.
39. Леднев, О.Б. Синтез и свойства полибутилентерефталатных наноком-
позитов на основе органофункционализированного монтмориллонита / О.Б
Леднев, А.А. Каладжян, М.А. Микитаев // Материалы II Всероссийской
научно-практической конференции «Новые полимерные композицион-
ные материалы».- Нальчик, 2005.- С. 187-192.
40. Li X., Kang T., Cho W.J., Lee J.K., Ha C.S., Macromol. Rapid Commun.,
2001, 22 (16), 1306.
41. Полимерные нанокомпозиты / Под редакцией Ю-Винг Май, Жанг-Жен
Ю; перевод с английского А.Е. Грахова под редакцией и с предислови-
ем д.т.н. Н.И. Бауровой – Москва: Техносфера, 2011. - С. 673.
42. Chang J.H., An Y.U., Ryu S.C., Giannelis E.P., Polym. Bull., 2003, 51 (1) -
Р. 69.
43. Chang J.H., An Y.U., Kim S.J., Im S., Polymer, 2003, 44(19), 5655.
44. Микитаев, А.К. Горение, старение и стабилизация полимеров, поли-
мерных смесей и композитов / А.К Микитаев, Г.Е. Заиков //Новое в по-
лимерах и полимерных композитах - Нальчик, 2010.
45. Ломакин, С.М. Замедлители горения для полимеров / С.М. Ломакин,
Г.Е. Заиков // Энциклопедия инженера-химика. – 2011 - №9.

46. R. Delobel, M. Le Bras, N. Ouassou and F. Alistiqsa, *Journal of Fire Sciences*, 1990 -№8 – P. 85.
47. G. Camino, L. Costa and L. Trossarelli, *Polymer Degradation and Stability*, 1984 - №7. - P. 25.
48. Lomakin, S.M. *Ecological Aspects of Flame Retardancy* / S.M Lomakin, G.E. Zaikov. Utrecht, The Netherlands: VSP International Science Publishers. 1999 - P. 170.
49. C.E. Anderson Jr., J. Dziuk Jr., W.A. Mallow and J. Buckmaster, *Journal of Fire Sciences*, 1985 - №3- P. 151.
50. D.E. Cagliostro, S.R. Riccitiello, K.J. Clark and A.B. Shimizu, *Journal of Fire and Flammability*, 1975. 6 - P. - 205.
51. Pat. 20030002923 A KR, C08G63/183; C08L67/00 Composition of fire retardant polybutylene terephthalate resin / Seo, Yeong Ik, ; Song, Jun Myeong; первоначальный патентообладатель Kolon Ind. Inc./KR. KR20010039218 20010702; опубли. 09.01.2003.
52. Pat. 20030097459 A KR, C08K9/04 Polybutylene terephthalate resin with excellent tensile strength and heat resistance and preparation method thereof / Kim, Myeong Uk, ; Noh, Hyeong Jin, ; Park, Jong Min; первоначальный патентообладатель Samyang Corpotation. KR20020034836 20020621; опубли. 31.12.2003.
53. Хашхожева, Р.Р. Разработка огнестойких композиционных материалов на основе полибутилентерефталата / Р.Р. Хашхожева, А.А. Жанситов , С.Ю. Хаширова ,А.К. Микитаев // Пластические массы.- 2015.№9-10.- С. 56-59.
54. Ненахов, С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Научно-технический журнал "Пожаровзрывобезопасность". – 2010. – Том 19- №8. – С. 11-58.

55. Копылов, В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов, С. Н. Новиков, Л. А. Оксентьевич. Под ред. А. Н. Праведникова. - Москва: Химия, 1986. – С. 224.
56. Lyons J.W. The Chemistry and Uses of Fire Retardants. — New York, 1970. - P. 455.
57. Вильямс Дж. Горючесть полимерных композиционных материалов // В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. М. Ричардсона; пер. с англ. П. Г. Бабаевского и др. — М.: Химия, 1980. - С. 336.
58. Vandersall H.L. Intumescent Coating Systems. Their Development and Chemistry // J. Fire and Flamm. - 1971. - No. 2. - P. 97-140.
59. Weil E.D. Phosphorous flame retardant. Encyclopedia of Chemical Technology by Othmer K. 4th Ed. //J. Wileyand Sons. NewYork. - 1993. - Vol. 10. - P. 976-998.
60. Лепилина, Р.Г. Термограммы неорганических фосфорных соединений/ Р.Г. Лепилина, Н. М. Смирнова. Справочник. - Ленинград: Наука, 1984. – С. 334.
61. Futterer Th. New Developments in Intumescent Fire-Protection-Combinations for Thermoplastic // Proceeding II European Conference “Fire Retardant Coating II”. - Berlin, 2007. - P. 69-101.
62. Drevelle C. Thermal and Fire Behaviour of Ammonium Polyphosphate/acrylic Coated Cotton / PESFR Fabric / Drevelle C., Lefebvre J., Duquesne S., Le Bras M., Poutch F., Vouters M., Magnies C. // Polymer Degradation and Stability. - 2005. - Vol. 88. - P. 130-137.
63. Camino G., Grassie N., McNeill I. C. //J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. - 1978. - Vol. 16. - P. 95.
64. Camino G. Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part I: Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures / Camino G., Costa L., Trossarelli L. // Polym. Degrad. and Stab. - 1984. - Vol. 6. - P. 243-252.

65. Camino G. Influence of Fire Retardants, Ammonium Phosphate, on the Thermal Degradation of Poly(methyl Methacrylate) / Camino G., Grassie N., McNeill I. C. // *Journal of Polymer Science. Pol. Chem. Ed.* - 1978. - Vol. 16. - P. 95-106.
66. Levchik G. F. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate - inorganic compound mixtures. Part I: Talc / Levchik G. F., Selevitch A. F., Levchik S. V., Lesniskovich A. I. // *Thermochimica Acta.* - 1994. - Vol. 239. - P. 41-49.
67. Pagella C. Differential scanning calorimetry of intumescent coatings / Pagella C., Raffaghello F., De Favery D. M. // *Polymers Paint Colour Journal.* - 1998. - Vol. 188, №. 4402. - P. 16-18.
68. Camino G. Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part V: Mechanism of Formation of Gaseous Products in the Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate / Camino G., Costa L., Trossarelli L. // *Polym. Degrad. and Stab.* - 1985. - Vol. 12. - P. 203-211.
69. Labuschagne Fr. Metal catalysed intumescence of polyhydroxyl compounds // *Doctoral Thesis.* — University of Pretoria, 2004.
70. Wang Z. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating / Wang Z., Han E., Ke W. // *Progress in Organic Coatings.* - 2005. - Vol. 53. - P. 29-37.
71. Ненахов, С.А., Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // *Пожаровзрывобезопасность.* — 2009. — Т. 18, № 7. - С. 51-58.
72. Duquesne S. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Ammonium Polyphosphate-Polyurethane System used as Fire-Retardant Additive in EVA / Duquesne S, Le Bras M., Delobel R., Camino G., Gengembre L. // *Journal of Fire Sciences.* - 2003. - Vol. 21, №. 2. - P. 89-115.
73. Nascimento R. S. Intumescent flame retardant polymeric materials / Nascimento R. S., Ribeiro S. P. S., Marcondes C. // *Proceedings of Conference “Fire Retardant Coatings III”, Berlin: Vincentz.* - P. 87-97.

74. Drevelle C. Influence of Ammonium Polyphosphate on the mechanism of Thermal Degradation of an Acrylic Binder Resin / Drevelle C., Duquesne S., Le Bras M., Lefebvre J., Delobel R. et al. // Journal of Applied Polymer Science. - 2004. - Vol. 94, №. 2. - P. 719-729.
75. Troitzsch J. H. Methods for the fire protection of plastics and coatings by flame retardants and intumescent systems // Progress in Organic Coatings. - 1983. - Vol. 11. - P. 41-69.
76. Др. Гюнтер Байер. Нанокompозиты как огнезащитная система / Др. Гюнтер Байер, пер. Святослава Юрьева // Журнал "КАБЕЛЬ-news". - 2013 - №5.- С. 60-64.
77. M. Alexandre, Ph. Dubois // Materials Science and Engineering – 2000. – Vol. 1. – P. 28.
78. G. Beyer // Polymer News. – November, 2001.
79. M. Le Bras. Fire Retardancy of Polymers: The use of Intumescence / M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel // Royal Society of Chemistry, Cambridge. – 1998. - P 196.
80. J.W. Gilman, T. Kashiwagi, E.P. Giannelis, J.D. Lich-tenhan // SAMPE J. – 1997 – P. 4.
81. J. Lee, T. Takekoshi, E.P. Giannelis // Mater. Res. Soc. Symp. – 1997. – Vol. 457. – P. 513.
82. Oilman, J.W. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites with Conventional Flame retardants / Oilman, J.W., Kashiwagi, T. // Polymer-Clay Nanocomposites, Pinnavaia, J.T. Beal, G.W. (eds), Chichester: Wiley. - 2000. - P. 193.
83. Lan, T., Kaviratna, P.D., Pinnavaia, T.J. // Chem. Mater. – 1995, 7:2144.
84. Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L.A. // Polymer. -2001, 42:1303.
85. Blumstein A. Polymerization of adsorbed monolayers:II. Termal degradation of the inserted polymers // J. Polym. Sci. – 1965. - A3 3, 2665-73.

86. Messersmith P.B. Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites / Messersmith P.B., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1995 - 33, 1047-57.
87. Wilkie C. A. Proceedings of the BCC conference "Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials" // Stamford, CT, USA. - 2010.
88. Beyer G. Proceedings of IWCS // Stanford, CT, USA. - 2002.
89. Theng, B.K.G. The Chemistry of Clay-Organic reactions. London: A Hilger. -1974.
90. Theng, B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes // Development in Soil Science 9. New York: Elsevier. – 1979.
91. Giannelis, E.P. // Materials and Design. – 1992, 13:100.
92. Akelah, A., Kelly, P., Qutubuddin, S., Meet, A. // Clay Minerals. – 1994, 29:169.
93. Zilg, C., Miilhaupt, R., Pinter, J. // Macromol. Chem. Phys. – 1999, 200:661.
94. Wang, Z., Pinnavaia, T.J. // Chem. Mater. – 1998, 10:1820.
95. Fletcher, R.A., Bibby, D.M. // Clays and Clay Minerals. – 1987, 35:318.
96. Gu, B., Ouyang, X., Cai, C., Jia, D. // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2003, 42:1192.
97. Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H., Gerard, J.-F. // Macromol. Symp. Mater. Eng. – 2003, 289:13.
98. Frohlich, J., Golombowski, D., Thomann, R., Miilhaupt, R. // Macromol. Mater. Eng. – 2004, 289:13.
99. Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.-M. // Journal. Rheol. – 1998, 42:1349.
100. Becker, O., Sopade, P., Bourdonnay, R., Halley, P.J. Simon, G.P. – 2003.
101. Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H., Halley, P., Gerard, J-F. // Applied Clay Science – 2004, 25:207.
102. Brown, J.M., Curliss, D., Vaia, R.A. // Chem. Mater. – 2000, 12:3376.
103. Salahuddin, N., Meet, A., Kilmer, A., Baer, E. // Eur. Polym. Journal -2002, 38:1477.
104. Park, J.H., Jana, S.C. // Macromolecules – 2003, 36:2758.

105. Kong, D., Park, C.E. // Chem. Mater. – 2003, 15:419.
106. Becker, O., Simon, G.P. // Adv. Polym. Sci. – 2005, 179:29.
107. Triantafillidis, C.S., LeBaron, P., Pinnavaia, T.J // Chem. Mater. – 2002, 14:4088.
108. Yokouchi, M. Structures of two crystalline forms of poly(butylene terephthalate) and reversible transition between them by mechanical deformation / M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, K. Yoda // Macromolecules – 1976, 9:26-273.
109. www.fire-testing.com
110. Хаширова, С.Ю. Спектральное Исследование Взаимодействия Акрилата И Метакрилата Гуанидина С Монтмориillonитом / С.Ю. Хаширова, З.Л. Бесланеева, И.В. Мусов, Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев // Журнал «Фундаментальные исследования», Москва, 2011 - №8 - С. -202.
111. Balabanovich, A. I. The Effect of Ammonium Polyphosphate on the Combustion and Thermal Decomposition Behavior of Poly(butylene terephthalate) / A. I Balabanovich // Journal of Fire Sciences – 2003, P. 285
112. Montaudo, G. Primary Thermal Degradation Mechanism of PET and PBT / G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi // Polym. Degr. Stab. – 1993, 42: 13-28.
113. Butler K. M., Mulholland G. W. Heat Transfer in an Intumescent Material Using a Three-Dimensional Lagrangian Model. National Institute of Standards and Technology (NIST) and Society of Fire Protection Engineers (SFPE) // International Conference on Fire Research and Engineering (ICFRE) : Proceedings / Lund D. P., Angell E. A. Editor(s). — September 10-15, 1995, Orlando, FL, SFPE, Boston, MA. — P. 261-266.
114. Balabanovich, A.I., Fire retardance in poly(butylene terephthalate). The effects of red phosphorus and radiation- induced cross-links / A.I. Balabanovich, T.A. Zevaco, W. Schnabel // Macromolecular Materials and Engineering (submitted).

115. Cagliostro, D. E. Intumescent coating modeling // D. E. Cagliostro, S. R. Riccitiello, K. J. Clark, A. B. Shimizu //J. Fire and Flammability. - 1975. - Vol. 6. - P. 205-221.
116. Camino, G. Influence of Fire Retardants, Ammonium Phosphate, on the Thermal Degradation of Poly(methyl Methacrylate) // G. Camino, N. Grassie, I. C. McNeill //Journal of Polymer Science. Pol. Chem. Ed. - 1978. - Vol. 16. - P. 95-106.
117. Camino G., Grassie N., McNeill I. C. //J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. - 1978. - Vol. 16. - P. 95.
118. Camino, G. Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers. Part IV: Evidence of Ester Formation in Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures // G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, F. Costanzi, G. Landoni // Polym. Degrad. and Stab. - 1984. - Vol. 8. - P. 13-22.
119. Babrauskas V. // Fire and Materials - 1995.- V.19.- P.243.
120. Gilman J.W. // Appl. Clay Sci.- 1999.- V.15.- P.31.
121. Lewin, M. Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers, In: Horrocks, A.R. and Price, D. (eds) / M. Lewin, E.D. Weil // Fire Retardant Materials, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge.-2001 - Pp. 31-689.
122. Кучменова Л.Х. Термические свойства полимер – полимерных композитов на основе полипропилена: диссертация Нальчик кандидата химических наук. Кабардино-Балкарский гос. университет, Нальчик 2014.
123. Новикова, М.А. Полибутилентерефталат с повышенной эластичностью и композиты на его основе: диссертация Москва кандидата химических наук. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва 2005.
124. Пат. России № 2052473, МКИ С 08 L 67/02, 1992.
125. Witsiepe, W.K. In Polymerization and new polymers. Ed by N.A. Platzer. Washington, Amer. Chem. Soc. – 1973 - P. 39-60.

126. ZluL. – L.e.a. – Makromol. Chem. – 1983. - V. 182. - №.12. - P. 3639-3651.
127. Мамхегов, Р.М. Исследование свойств блок-сополимеров на основе полибутилентерефталата / Алакаева З.Т., Кожаева З.Т., Мамхегов Р.М., Борукаев Т.А., Лигидов М.Х., Микитаев А. // вестник КБГУ. – Нальчик, 2012. – Том 2. - №1 –С.29-31
128. Мамхегов, Р.М. Получение высокомолекулярного полибутилентерефталата и блок-сополимера на его основе методом твердофазной поликонденсации / Р.М. Мамхегов, З.Т. Кожаева, Р.М. Мамхегова, З.Т. Алакаева, Т.А. Борукаев // вестник КБГУ. – Нальчик, 2014. – Том 4. –С. 92.
129. Герасин, В.А. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами / В.А. Герасин, Ф.Н. Бахов, Н.Д. Меркалова, Ю.М. Королев, Х.Р. Фишер, Е.М. Антипов // Высокомолекулярные соединения. – Москва, 2005. – Серия Т. 47, № 9А. – С. 1635-1651.