

Модификация полиоксадиазольных (ПОД) волокон микро- и нанодобавками с целью придания им повышенной термостабильности

О. И. Гладунова^{*1}, О. В. Асташкина^{*}, А. А. Лысенко^{*}

** Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*

Аннотация

В работе показана возможность получения модифицированных полиоксадиазольных волокон путем введения нанодобавок в массу прядильного раствора перед стадией формирования. Приведено описание разработанной авторами технологии получения модифицированных ПОД волокон. С использованием выбранных модифицирующих добавок получены нити Арселон нового поколения с повышенным кислородным индексом (выше на 20–25%). Сделаны выводы о влиянии нанодобавок на термостабильность ПОД волокон. Обоснован механизм действия наноразмерных частиц антипиренов. Представлены свойства модифицированных полиоксадиазольных волокон.

Ключевые слова

Полиоксадиазольные волокна, нанодобавки, модификация, антипирены, кислородный индекс.

Введение

В настоящее время одной из актуальных задач исследователей, работающих в области текстильной химии, является расширение области применения синтетических волокнистых материалов и придания им новых свойств не столько за счет разработки новых видов полимеров, сколько с помощью модификация уже существующих волокнообразующих полимеров [1].

Благодаря достижениям в области синтеза и модификации химических волокон, наряду с «классическими» видами волокон, созданы их модифицированные виды с оптимизированными характеристиками. Появились высокотехнологичные химические волокна нового поколения со

специальными функциями: с пониженной горючестью, антимикробные, антиаллергические, изменяющие цвет в зависимости от температуры и освещения, терморегулирующие, защищающие от статического электричества и ультрафиолетовых лучей, и т. д. [2, 3].

Модификацию волокон проводят на разных этапах производства: во время синтеза волокнообразующего полимера; в процессе переработки полимера в волокна или нити; на стадии заключительной отделки сформованного волокна или непосредственно перед использованием готового волокна. Выбор метода модификации зависит от структуры полимера,

¹ Для переписки:

Email: o.gladunova@kompomir.ru

экономических аспектов и назначения готового продукта [2, 4, 5].

Наиболее перспективными методами придания определенных желаемых свойств волокнам, которые нельзя получить с помощью использования различных исходных полимеров или их модифицированных форм, являются так называемые композитные методы модификации, когда модифицирующие добавки смешивают с расплавами или растворами полимеров непосредственно перед формованием волокон [6, 7].

Введение добавок непосредственно в расплав или раствор полимера позволяет сохранить обычную технологию производства текстильных материалов, обеспечивает экономичность метода и создает предпосылки для разработки экологически чистых технологий [8].

Модифицирующие добавки (наполнители), вступая во взаимодействие с основным полимером (связующим), располагаются между его макромолекулами, изменяя свойства полимера в целом. Таким способом можно придать волокну матовость, блеск, цветность, бактерицидные свойства, повысить устойчивость к термической и фотохимической деструкции [9, 10].

Одним из новых и малоразработанных вариантов модификации полимерных материалов является модификация за счет введения в их структуру нанодобавок — дисперсий с размерами частиц менее 100 нм (или близкими к этой величине). В качестве нанодисперсий могут выступать соли, оксиды металлов, такие углеродные частицы, как сажи, фуллерены, нанотрубки [11, 12]. Теоретически размер частиц и высокая удельная поверхность при их равномерном распределении в объеме волокна должны способствовать улучшению свойств даже при их низкой (0.1–0.01%) концентрации в полимерах.

Основная задача настоящей работы состояла в получении ПОД волокон пониженной горючести, изучении структуры и свойств полученных модифицированных волокон.

Материалы и методики

Работа проводилась совместно со специалистами ОАО «СветлогорскХимволокно» г. Светлогорск, Беларусь, где был разработан и запущен экспериментальный модуль с реактором, позволяющий формировать модифицированные полиоксадиазольные волокна.

В соответствии с поставленной задачей предстояло провести поиск модифицирующих добавок, которые отвечали бы следующим требованиям:

- устойчивость к действию концентрированной серной кислоты и ее водных растворов;
- хорошая растворимость или диспергируемость в серной кислоте и растворах ПОД в серной кислоте;
- прочное закрепление в структуре полимерных волокон и отсутствие диффузии (вымывания) в процессе коагуляции, нейтрализации и промывки;
- сохранение свойств после кратковременного воздействия на добавки температур в интервале 400–500°C, при термической вытяжке волокон;
- добавки, в конечном итоге, не должны снижать физико-механических показателей готовых волокон;
- добавки должны быть доступны и недороги.

После предварительных экспериментов в качестве добавок-антипиренов были выбраны: декабромдифенилоксид (условное название АП1); бромсодержащий фталицианин (условное название АП2); хлорсодержащий фталицианин (условное название АП3), технический углерод П803-печной, малоактивный (условное название АП4). Основные свойства

модифицирующих добавок приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Свойства добавок для модифицирования полиоксадиазольных волокон

Добавка, условное обозначение	Термостойкость, °С	Размер частиц	Растворимость в воде	Растворимость в конц. H ₂ SO ₄
АП1	до 307	> 4.7 мкм	н/р	н/р
АП2	до 300	< 100 нм	н/р	о/р
АП3	до 350	< 100 нм	н/р	о/р
АП4	до 450	80–100 нм	н/р	н/р

На экспериментальном модуле формирования были получены ПОД волокна (комплексные нити) из полимера, наполненного модифицирующими добавками.

В соответствии с технологической схемой получение полиоксадиазольных (ПОД) волокон ведется из 5–6 % растворов полимера в 98% серной кислоте. Осаждение прядильных растворов проводится в ванне с 72% серной кислотой. Затем свежесформованные волокна (нити) отмывают последовательно раствором бикарбоната натрия, водой, сушат и подвергают термовытяжке.

Модифицирующая добавка вводится небольшими порциями после загрузки в реактор половины (по массе) прядильного раствора, необходимого для проведения экспериментальной наработки. После введения полного количества добавки в реактор следует цикл перемешивания, который длится в среднем 6 часов при температуре 60°C. Затем полимер из реактора перегоняется в гомогенизатор через фильтр. Гомогенизированный и обезвоздушенный прядильный раствор поступает на формование, где проходит предформовочная фильтрация. Давление на прядении составляет от 0.7 до 1 МПа.

Арселоновая нить заправляется на медленную (тянущую) галету, число витков на которой составляет 4. Затем переходит на быструю галету, число витков на которой составляет 3. Далее нить проходит стандартные технологические стадии. Параллельно с модифицированной нитью формируется исходная, как образец сравнения. Полученные волокна содержали до 10% модифицирующих добавок АП2.

Результаты и их обсуждение

Полученные модифицированные волокна и нити были исследованы с помощью электронного микроскопа марки JSM 35С японской фирмы «JEOL» для оценки качества волокна и изменения морфологии при введении добавки. Термостойкость модифицированных образцов изучали при помощи термограмм, полученных на дериватографе Q-1500D Венгерской фирмы «МОМ». Кислородный индекс определялся на установке «Oxygen Index» производства Англии.

Получены волокна, содержащие до 10% модифицирующих добавок АП1 и АП2. На фотографиях, приведенных на рисунке 1, видно, что модифицирующие частицы изменяют морфологию поверхности филаментов, размеры частиц находятся в диапазоне 300–370 нм. Частицы имеют округлую форму и распределены равномерно как по поверхности, так и во всем объеме. Волокна не имеют поверхностных дефектов (разрывов, пор, сколов). Модифицированное волокно имеет толщину около 12 мкм, у исходного диаметр около 9 мкм.

Образование частиц в объеме филаментов демонстрирует приведенная ниже схема (рисунок 2). Формование ведется из раствора серной кислоты и, как показано экспериментально, находящиеся в растворе фталоцианины имеют большее сродство к полимеру, чем к серной кислоте.

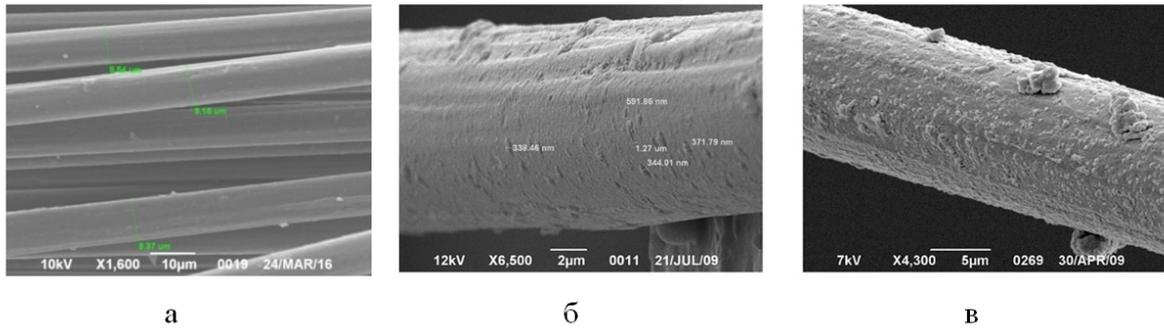


Рисунок 1 — Структура ПОД волокон: (а) исходное волокно, (б) модифицированное добавкой АП1 (10%), (в) модифицированное добавкой АП2

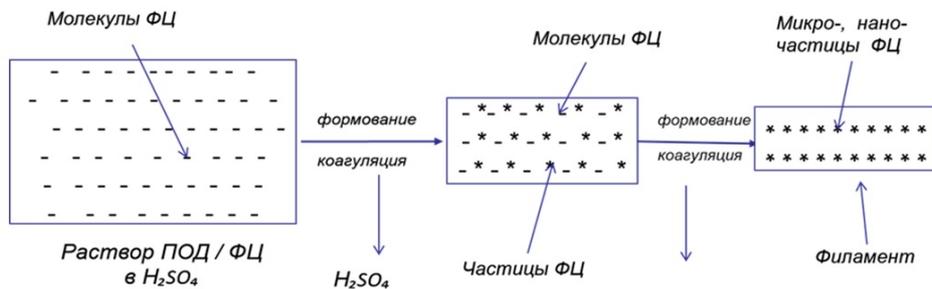


Рисунок 2 — Образование частиц в объеме филаментов

После вымывания серной кислоты добавка остается в полимере. Ее концентрация нарастает и происходит самосборка частиц от молекул к частицам. Ультразвуковое диспергирование позволяет получать частицы nano размера.

На основе полученных термограмм были построены зависимости потери массы и усадки от температуры для исходного и модифицированного ПОД волокон на примере образцов с добавкой АП2 (рисунок 3). Для обоих образцов интенсивный процесс разложения начинается при температурах выше 400 °С. При нагреве до 600 °С в ходе кривых различий практически нет, при этом наблюдается 50% потери массы у обоих образцов. Характерные различия наблюдаются при нагреве выше 900 °С: потеря массы исходного образца составляет 73.2%, а модифицированного — 66.9%.

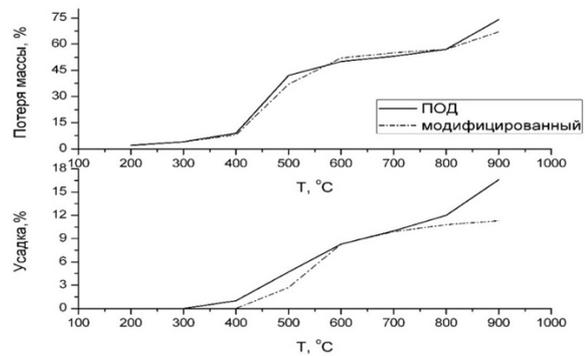


Рисунок 3 — Зависимости потери массы и усадки от температуры для исходного и модифицированного добавкой АП2 (10%) ПОД волокна

На рисунке 3 показано, что для обоих образцов ниже температуры 400 °С усадки не наблюдается. В интервале температур 400–600 °С усадка модифицированного волокна меньше исходного, но при достижении 600 °С усадка обоих образцов становится приблизительно одинаковой и составляет около 8 %.

При нагревании выше 700 °С усадка модифицированного волокна значительно меньше исходного и при 900 °С составляет 11.3 %, для исходного — 16.7 %. Таким образом модифицирующая добавка АП2 оказывает термостабилизирующее действие на ПОД, увеличивая температуру начала его термодеструкции и формоустойчивость.

В таблице 2 приведены физико-механические и термические характеристики модифицированных волокон. Анализ полученных результатов показывает, что прочностные характеристики экспериментальных образцов в среднем находятся на уровне контрольных. Разрывное удлинение нитей с добавками несколько выше, чем у стандартных образцов; термостойкость модифицированных волокон выше или значительно выше, чем у стандартных нитей; кислородный индекс (КИ) лежит в пределах 26–34 %, что значительно

превышает этот показатель для нитей без добавок.

В ходе работы были выдвинуты предположения о механизме замедления горения наночастицами антипирена, распределенными по всему объему полимера (рисунок 4). Принцип действия добавок антипиренов состоит в следующем: молекулы добавок содержат от 10 до 16 атомов Вг или Сl, добавки разлагаются при Т 350 °С, то есть до деструкции полимера, выделяются соединения Сl или Вг, которые не поддерживают горение и таким образом защищают полимер. На рисунке 4а схематически изображено распределение частиц макроразмера на поверхности филамента и область, на которые распространяется защитное действие добавки, на рисунке 4б показаны частицы наноразмера на поверхности филамента и области, на которые распространяется защитное действие добавки.

Таблица 2 — Характеристики полиоксадиазольных нитей, модифицированных нанодобавками антипиренов

Показатели	Вид добавки				
	без добавки	АП1	АП2	АП3	АП4
Фактическая линейная плотность, текс	149.0	150.8	145.0	132.0	145.0
Кондиционная линейная плотность, текс	144.1	146.2	143.0	130.0	142.0
Разрывная нагрузка, Н	53 ± 10	56 ± 10	49 ± 10	25 ± 10	52 ± 10
Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	365 ± 10	377 ± 12	372 ± 10	363 ± 12	360 ± 10
Разрывное удлинения, %	16.0 ± 0,4	17.0 ± 0,4	17.0 ± 2	18.0 ± 2	17.4 ± 2
Термостойкость, %	55 ± 3	70 ± 4	78 ± 4	56 ± 4	84 ± 4
Кислородный индекс, %	22 ± 2	29 ± 3	34 ± 2	26 ± 2	30 ± 2

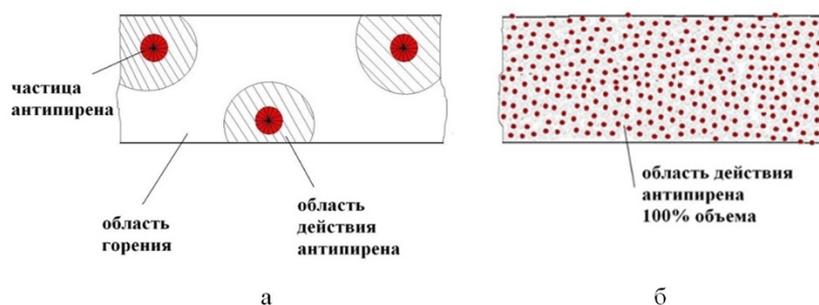


Рисунок 4 — Схема распределения макро (а) и нано (б) частиц на поверхности филамента и области защитного действия добавки

По-видимому, полимерные макроцепи находятся как бы между слоями антипирена, и при нагревании выше температур термодеструкции будет происходить рассеивание тепловой энергии на введенных частицах и замедление теплообмена, а при вспучивании наночастиц образовавшаяся твердая пена предотвращает проникновение кислорода в структуру и защищает от теплообмена (рисунок 4б). Данный эффект позволяет уменьшить количество вводимой добавки.

Заключение

В работе показана возможность повышения кислородного индекса и термостойкости ПОД волокон за счет введения микро- и нанодобавок в массу прядильного раствора перед формованием. Достигнуто увеличение кислородного индекса волокон Арселон с 21–22 % до 32–34 % при сохранении прочностных характеристик.

Теоретически обосновано и практически показано увеличение показателей КИ при синтезе тонких дисперсий фталоцианиновых добавок в объеме филаментов.

Выпущены опытно-промышленные партии нитей с повышенной термостойкостью и кислородным индексом.

Работа выполнена в рамках программы Союзного государства Россия-Беларусь «Современные технологии и оборудование для производства новых полимерных и композиционных материалов,

химических волокон и нитей на 2008–2011 гг.»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Слепнева Е. В., Абдуллин И. Ш., Хамматова В. В. Современные методы модификации биополимеров. *Вестник Казанского технологического университета*, 2010, № 10, с. 161
- [2]. Перепелкин К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов (обзор). *Химические волокна*, 2005, № 2, с. 37–51.
- [3]. Franz, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim 13, 2003.
- [4]. Дружинина Т. В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирование: учебное пособие для химикотехнологических факультетов высших учебных заведений. М., МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006, 472 с.
- [5]. Кочнев А. М. Модификация полимеров. Казань, Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2002, 379 с.
- [6]. Перепелкин К. Е. Структура и свойства волокон. М., Химия, 1985, 208 с.
- [7]. Preston J. Man-made fibre, *Encyclopedia Britannica* URL: <https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber> (дата обращения 05.09.2022).

[8]. Зубкова Н.С., Антонов Ю.С. Снижение горючести текстильных материалов — решение экологических и социально-экономических проблем. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2002, т. XLVI, № 1, с. 96–102.

[9]. Перепелкин К. Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим., об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2002, т. XLVI, № 1, с. 31–48.

[10]. Иваненков Д. А. Получение, строение, свойства химических нитей: методические указания к лабораторным работам по курсу «Материаловедение» для студентов специальности 1-50 01 01 01, Витебск, ВГТУ, 2009, 29 с.

[11]. Сальникова П. Ю., Житенева Д. А., Лысенко В. А., Михалчан А. А., Чвириков П. В. Термические свойства полиакрилонитрильных волокон, модифицированных наночастицами углерода. *Вестник СПГУТД*, 2010, серия 1, №4, с. 8–12.

[12]. Симонян Л. М., Хилько А. А., Михалчан А. А., Асташкина О. В., Басок М. О. Структура и свойства металлооксидных порошков электросталеплавильной пыли и полимерных композитов с их использованием. *Известия вузов. Технология легкой промышленности*, 2011, т. 12, №2, с. 67–71.

Гладунова Ольга Игоревна — соискатель ученой степени кандидата технических наук, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Асташкина Ольга Владимировна — канд. техн. наук, профессор, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Лысенко Александр Александрович — д-р технических наук, профессор, заведующий кафедрой, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Modification of polyoxadiazole (POD) fibers with micro- and nano-additives to give them increased thermal stability

O. I. Gladunova^{*,1}, O. V. Astashkina^{*}, A. A. Lysenko^{*}

** Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg, Russia*

Abstract

This article shows the possibility of obtaining modified polyoxadiazole fibers by introducing nanoadditives into the mass of the spinning solution before the spinning stage. A description of the technology developed by the authors for obtaining modified POD fibers is given. Using the selected modifying additives, a new generation of Arselon yarns with an increased oxygen index (up by 20-25%) was obtained. Conclusions are drawn about the effect of nanoadditives on the thermal stability of POD fibers. The mechanism of action of nanosized particles of flame retardants is substantiated. The properties of modified polyoxadiazole fibers are presented.

Keywords

Polyoxadiazole fibers, nanoadditives, modification, flame retardants, oxygen index.

REFERENCES

- [1]. Slepneva E. V., Abdulin I. S., Khammatova V. V. Sovremennye metody modifikacii biopolimerov. [Modern methods of biomodification of polymers], Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University], 2010, № 10, p. 161. (In Russ.)
- [2]. Perepelkin K. E. Principy i metody modifizirovaniya volokon i voloknistyh materialov (obzor) [Principles and methods of modification of fibers and fibrous materials (review)]. Khimicheskie volokna [Fiber chemistry], 2005, № 2, p. 37-51. (In Russ.)
- [3]. Franz G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim 13. 2003.
- [4]. Druzhinina T. V. Himicheskie volokna: osnovy polucheniya, metody issledovaniya i modifizirovanie: uchebnoe posobie dlya himikotekhnologicheskikh fakul'tetov vysshih uchebnyh zavedenij [Chemical fibers: basics of obtaining, research methods and modification. Textbook for chemical engineering departments of higher educational institutions]. Moscow, MSTU im. A.N. Kosygin Publ., 2006, 472 p. (In Russ.)
- [5]. Kochnev A. M. Modifikaciya polimerov [Polymer modification]. Kazan',

¹ Corresponding author

Email: o.gladunova@kompomir.ru

Publishing House of Kazan State Technological University, 2002, 379 p. (In Russ.)

[6]. Perepelkin K. E. *Struktura i svoystva volokon* [Structure and properties of fibers]. Moscow, Chemistry publ., 1985, 208 p. (In Russ.)

[7]. Preston J. Man-made fibre, Encyclopedia Britannica URL: <https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber>.

[8]. Zubkova N. S., Antonov U. S. *Snizhenie goryuchesti tekstil'nykh materialov — reshenie ekologicheskikh i social'no-ekonomicheskikh problem*. [Reducing the combustibility of textile materials is a solution to environmental and socio-economic problems]. *Ros. him. zhurnal* (Zhurnal Rossiiskogo himicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva) [Russian chem. Journal (J. Ros. Chemical Society named after D.I. Mendeleev)], 2002, V. XLVI, № 1, p. 96–102. (In Russ.)

[9]. Perepelkin K. E. *Sovremennye himicheskie volokna i perspektivy ih primeneniya v tekstil'noj promyshlennosti* [Modern chemical fibers and prospects for their use in the textile industry] *Ros. him. zhurnal* (Zhurnal Rossiiskogo himicheskogo obshchestva imeni D.I. Mendeleeva) [Russian chem. Journal (J. Ros. Chemical Society named after D.I. Mendeleev)], 2002, V. XLVI, № 1, p. 31–48. (In Russ.)

[10]. Ivanenkov D. A. *Poluchenie, stroenie, svoystva khimicheskikh nitej: metodicheskie ukazaniya k laboratornym rabotam po kursu «MaterialovedeniE» dlya studentov special'nosti 1-50 01 01 01* [Obtaining, structure, properties of chemical threads: guidelines for laboratory work on the course "Materials Science" for students of the specialty 1-50 01 01 01] Vitebsk, VGTU [Vitebsk, VGTU], 2009, 29 p. (In Russ.)

[11]. Salnikova P. U., Zhiteneva D. A., Ly-senko V. A., Mikhanchan A. A., Chvirov P. V. *Termicheskie svoystva poliakrilonitril'nykh volokon, modifitsirovannykh nanochastitsami ugleroda*. [Thermal properties of polyacrylonitrile fibers modified with carbon nanoparticles]. *Vestnik SPGUTD* [Vestnik SPGUTD], 2010, part 1, №4, p. 8–12. (In Russ.)

[12]. Симонян Л. М., Хилько А. А., Михалчан А. А., Асташкина О. В., Басок М. О. *Struktura i svoystva metall-oksidnykh poroshkov ehlektrostaleplavil'noj pyli i polimernykh kompozitov s ikh ispol'zovaniem*. [Structure and properties of metal-oxide powders of electric arc-furnace dust and polymer composites with their use.] *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya legkoj promyshlennosti* [Izvestiya vuzov. Light industry technology], 2011, V.12, №2, p. 67–71. (In Russ.)

Gladunova O. I. — Applicant for the Degree of Cand. Sc. (Eng.), Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Astashkina O. V. — Cand. Sc. (Eng.), Professor, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Lysenko A. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Модификация полиоксадиазольных (ПОД) волокон микро- и нанодобавками с целью придания им повышенной термостабильности / О. И. Гладунова, О. В. Асташкина, А. А. Лысенко // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 44 – 53.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-44-53

Please cite this article as:

Gladunova O. I., Astashkina O. V., Lysenko A. A. Modification of polyoxadiazole (POD) fibers with micro- and nano-additives to give them increased thermal stability. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2., no. 5(7), pp. 44 – 53.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-44-53