

Введение В настоящее время разрабатывается много способов повышения огнестойкости полимерных материалов с помощью специальных добавок, называемых антипиренами. Они действуют на различные пути возникновения и распространения горения: на сам материал, теплоту горения и приток воздуха. В качестве таких эффективных антипиренов могут быть использованы гидроксиды металлов [1]. Авторы работы [2] использовали гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ для повышения огнестойкости полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Определение величины коксового остатка $W_{\text{ко}}$ по данным термического анализа показало [2], что введение в ПЭВП гидроксида алюминия способствует увеличению $W_{\text{ко}}$ по сравнению с исходным полимером, для которого $W_{\text{ко}}=0$, т.е. повышает огнестойкость ПЭВП. Целью настоящей работы является получение структурной трактовки образования коксового остатка в композитах ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$. Эта трактовка будет получена в рамках фрактального анализа [3, 4].

Экспериментальная часть В качестве матричного полимера использован газофазный ПЭВП промышленного производства марки ПЭВП-273, ГОСТ 16338-85 со средневесовой молекулярной массой $2,5 \cdot 10^5$ и степенью кристалличности 0,69. В качестве нанонаполнителя (антипирена) использован $\text{Al}(\text{OH})_3$ марки ALFRIMAL 106, имеющий плотность 2400 кг/м³ и удельную поверхность по БЭТ 30 м²/г. Содержание $\text{Al}(\text{OH})_3$ в композитах ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ варьировалось в пределах 5-50 масс. %. Композиции ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42, производства ФРГ. Смешивание выполнено при температурах 463-503 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 483 К и давлении 43 МПа. Для оценки огнестойкости композиций ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ использована величина коксового остатка, измеренная в термических испытаниях на дериватографе MOM Q 1500 (Венгрия). Результаты и обсуждение На рис. 1 приведено соотношение экспериментальных значений коксового остатка $W_{\text{ко}}$ и массового содержания антипирена $W_{\text{н}}$ для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, при малых $W_{\text{н}}$ порядка 5-10 масс. % наблюдается примерное равенство указанных параметров, но при $W_{\text{н}} > 10$ масс. % величина $W_{\text{ко}}$ систематически уменьшается по сравнению с $W_{\text{н}}$. Одной из возможных причин наблюдаемого эффекта может быть агрегация частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ по мере увеличения его содержания. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Диаметр агрегатов наполнителя $D_{\text{агр}}$ можно оценить из следующего эмпирического уравнения [3]: , (1) где $j_{\text{н}}$ – объемное содержание $\text{Al}(\text{OH})_3$, которое определяется согласно хорошо известному уравнению [3]: , (2) где плотность агрегатов частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\rho_{\text{н}}$ принята равной 2000 кг/м³, т.е. несколько ниже плотности компактного материала ($\rho_{\text{ком}}=2400$ кг/м³). Оценки согласно уравнению (1) показали, что величина $D_{\text{агр}}$ для агрегатов $\text{Al}(\text{OH})_3$ варьируется в пределах 0,83-

2,62 мкм. Используя калибровочные графики, приведенные в работе [4], можно оценить значения фрактальной размерности поверхности агрегатов $\text{Al}(\text{OH})_3$ d_n как равную $\sim 2,20$ и фрактальной размерности их структуры d_f как равную $\sim 2,35$. Далее можно определить удельную поверхность S_u указанных агрегатов, используя следующую формулу [4]: $S_u = \frac{D_{\text{агр}}}{d} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{фр}}}$, м²/г, (3) где $D_{\text{агр}}$ дается в нм, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$). Рис. 1 - Соотношение между величиной коксового остатка $W_{\text{ко}}$ и массовым содержанием антипирена W_n для композитов ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$. 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет согласно уравнению (7); 3 – соотношение 1:1 Плотность фрактальных агрегатов $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\rho_{\text{фр}}$ можно рассчитать согласно уравнению [5]: $\rho_{\text{фр}} = \frac{W_n}{V_{\text{фр}}}$. (4) Оценки согласно уравнению (4) показали снижение $\rho_{\text{фр}}$ от 2190 до 1730 кг/м³ в интервале $W_n=5-50$ масс. %, что хорошо согласуется с принятой выше аппроксимацией $\rho_n=2000$ кг/м³. Как известно [4], фрактальные кластеры в центре своей структуры формируют плотноупакованную область размером a , величину которого можно определить с помощью следующего уравнения [4]: $a = \frac{W_n}{\rho_{\text{фр}}}$. (5) Следует предположить, что плотноупакованная центральная область фрактальных агрегатов $\text{Al}(\text{OH})_3$ не пропускает воздух и, следовательно, не подвергается разложению. Указанное обстоятельство определяет наблюдаемое на рис. 1 расхождение параметров $W_{\text{ко}}$ и W_n при условии $W_{\text{ко}}$