

И. В. Долбин, В. З. Алоев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков,
Р. Я. Дебердеев

ВЗАИМОСВЯЗЬ ОГНЕСТОЙКОСТИ И СТРУКТУРЫ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД/ОРГАНОГЛИНА

Ключевые слова: наноккомпозит, органоглина, горение, межфазные явления, структура.

Показано, что стойкость к горению (время затухания) контролируется диффузионными процессами оксиданта (кислорода) в полимерных материалах. Предложенная количественная структурная модель, учитывающая роль межфазных явлений, позволяет достаточно точное описание как времени затухания, так и времени горения для наноккомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина.

Key words: nanocomposite, organoclay, combustion, interfacial phenomena, structure.

It has been shown that the flame resistance (going-out time) is controlled by oxidizer (oxygen) diffusive processes in polymeric materials. The proposed quantitative structural model, taking into account interfacial phenomena role, allows precise enough description of both going-out time and combustion time for nanocomposites polyvinylchloride plasticate/organoclay.

Введение

В настоящее время разрабатывается много способов повышения огнестойкости полимерных материалов, например, введением специальных добавок, называемых антипиренами [1], использованием нанонаполнителей [2, 3] и т.п. Введение органоглины в полимерную матрицу приводит к существенному снижению (в 2-3 раза) горючести получаемых наноккомпозитов [2, 3]. На сегодняшний день для объяснения влияния слоистых силикатов на процесс горения полимеров предлагается два механизма снижения горючести [2]. Один из них обусловлен формированием карбонизированного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимеров, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения.

Как показано в работе [4], введение органоглины в поливинилхлоридный пластика (ПВХ) приводит к существенному снижению горючести материала, характеризуемой временем затухания горения, которое при содержании органоглины 7 масс. % снижается в 5 раз по сравнению с исходным ПВХ. Авторы [4] объяснили этот эффект в рамках первой из двух упомянутых выше концепций.

Как хорошо известно [5], любое свойство полимерных материалов определяется их структурным состоянием. Поэтому целью настоящей работы является выяснение взаимосвязи структуры наноккомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина и их огнестойкости, характеризуемой временем затухания, в рамках разработанных ранее моделей [6, 7].

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат марки И40-13А стандартной рецептуры 8/2, изготовленный согласно ГОСТ 5962-72. В качестве нанонаполнителя исполь-

зован монмориллонит (ММТ), получаемый из природной глины согласно методике [8] с каталитической емкостью 95 мг-экв./100 г глины [4].

Наноккомпозиты ПВХ/ММТ с содержанием органоглины 1-7 масс. % получены смешиванием в двухскоростном смесителе R 600/НС 2500 производства фирмы "Diosns", конструкция которого обеспечивает турбулентное смешение с высокой гомогенизацией наноккомпозиции и продувку горячим воздухом. После интенсивного перемешивания ПВХ-пластиката с органоглиной в смесителе при температуре 383-393 К до получения сыпучей высокоомогенной смеси композицию охлаждали до 313 К и затем перерабатывали в двухшнековом экструдере Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42, производства ФРГ, при температуре 398-423 К и скорости вращения шнека 48 об./мин. Образцы для испытаний получены литьем под давлением гранулята наноккомпозитов на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре материального цилиндра 443 К, температуре формы 333 К и давлении запыриания 12 МПа в течение 3 мин [4].

Стойкость к горению (время затухания) измерена на приборе UL 94 фирмы Noselab ats (Италия) согласно ГОСТ 28157-80 [4].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине фирмы Gotech Testing Mashines, Inc. СТ-TCS 2000, производства Тайвань, при температуре $T=293$ К и скорости деформации $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [4].

Результаты и обсуждение

По своей физической сущности процесс горения является аналогом термоокислительной деструкции, т.е., для его реализации необходим оксидант (в нашем случае – кислород) [1-3]. Затухание образца происходит в случае недостатка кислорода для его горения. В этом случае для оценки времени горения $\tau_{гор}$ можно использовать следующее общее уравнение [7]:

$$\tau_{гор} = \frac{l^2}{6D}, \quad (1)$$

где l – половина толщины образца (в нашем случае 2 мм [4]), D – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии D_m для матричного ПВХ-пластиката можно определить с помощью уравнения (1) в предположении, что фронт горения достигает середины образца ($l=2$ мм) и время ее достижения равно экспериментальному значению времени затухания $\tau_{зам}=4,5$ с. Тогда $D_m=1,48 \times 10^{-7}$ см²/с, что согласуется с экспериментальными данными для ПВХ [7]. Расчет величины D (D_n) для нанокомпозитов можно выполнить в рамках мультифрактальной модели процессов газопереноса согласно уравнению [7]:

$$D_n = D_m \left(\frac{\alpha_{дост}^n}{\alpha_{дост}^m} \right)^{d_m}, \quad (2)$$

где $\alpha_{дост}^n$ и $\alpha_{дост}^m$ – доступная для диффузии газов доля нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, d_m – диаметр молекулы газодиффузанта, равный 3,0 Å для O₂ [7]. Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала $\alpha_{дост}$ определяется следующим образом [7]:

$$\alpha_{дост} = 1 - \varphi_{кл} - (\varphi_n + \varphi_{мф}), \quad (3)$$

где $\varphi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ – суммарная объемная доля нанонаполнителя и межфазных областей. Очевидно, для матричного ПВХ-пластиката $(\varphi_n + \varphi_{мф})=0$.

Как известно [2, 3], пластины органогины и формирующиеся на их поверхности межфазные слои образуют барьерный эффект, препятствующий горению нанокомпозита. Величину $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{мф})^{1,7}, \quad (4)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно.

Кроме того, барьерный эффект создают нанокластеры, которые, подобно межфазным областям, имеют плотноупакованную структуру [9]. Относительная доля нанокластеров $\varphi_{кл}$ может быть рассчитана согласно уравнению [9]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (5)$$

где T_c и T – температуры стеклования и испытаний ПВХ-пластиката, соответственно. Для ПВХ-пластиката $T_c=348$ К [4], что дает величину $\varphi_{кл}=0,272$ для $T=293$ К.

На рис. 1 приведена зависимость разности $\Delta\tau=(\tau_{гор}-\tau_{зам})$ от величины $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ для исследуемых нанокомпозитов, где значения $\tau_{гор}$ рассчитаны согласно уравнению (1), а в качестве $\tau_{зам}$ приняты экспериментальные значения этого параметра. Как можно видеть, эта зависимость линейна, проходит через начало координат и может быть описана аналитически следующим образом:

$$\Delta\tau = \tau_{гор} - \tau_{зам} = 54(\varphi_n + \varphi_{мф}), \text{ с}, \quad (6)$$

или в более удобном для определения $\tau_{зам}$ виде:

$$\tau_{зам} = \tau_{гор} - 54(\varphi_n + \varphi_{мф}). \quad (7)$$

Из уравнения (7) непосредственно следует, что именно введение в ПВХ-пластикат органогины и сопровождающее его формирование межфазных областей приводят к снижению времени затухания для нанокомпозитов ПВХ/ММТ по сравнению с матричным ПВХ-пластикатом [10]. Отметим, что указанная зависимость является достаточно сложной, поскольку рост $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ одновременно приводит к увеличению $\tau_{гор}$, хотя и более медленному, что следует из снижения $\tau_{зам}$ по мере увеличения содержания органогины [4]. Тем не менее, уравнение (7) позволяет получить критерий реализации негорючего нанокомпозита:

$$(\varphi_n + \varphi_{мф}) = \frac{\tau_{гор}}{54}. \quad (8)$$

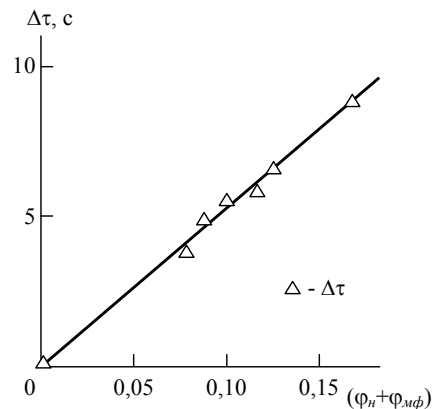


Рис. 1 - Зависимость разности $\Delta\tau=(\tau_{гор}-\tau_{зам})$ от суммарной объемной доли нанонаполнителя и межфазных областей $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Как показали оценки согласно критерию (8), указанное условие достигается при $(\varphi_n + \varphi_{мф}) \approx 0,23$. Уравнение (7) также позволяет расчет теоретических значений $\tau_{зам}$, сравнение которых с экспериментальными величинами $\tau_{зам}$ приведено на рис. 2.

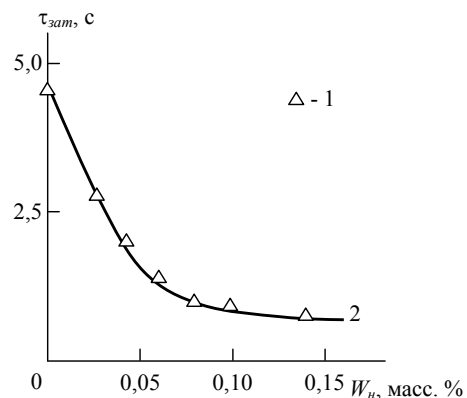


Рис. 2 - Зависимости экспериментальных (1) и рассчитанных согласно уравнению (7) (2) значений времени затухания $\tau_{зам}$ от массового содержания органогины W_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Как можно видеть, предложенная модель дает хорошее соответствие теории и эксперимента.

И в заключение отметим влияние двух структурных факторов на параметры процесса горения исследуемых нанокомпозитов. Величина $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ может быть выражена так [6]:

$$(\varphi_n + \varphi_{mf}) = c\varphi_n b_\alpha, \quad (9)$$

где c – коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной, b_α – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии.

Следовательно, из сравнения уравнений (7) и (9) следует, что на процесс горения нанокомпозитов полимер/органоглина оказывают существенное влияние как структура нанонаполнителя, так и уровень межфазной адгезии.

Литература

1. Асеева, Р.М. Заиков, Г.Е. Горение полимерных материалов. М., Наука, 1981.
2. Ломакин, С.М. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов. // Высокомолекулярные соединения Б, **47**, 104 (2005).

3. Ломакин, С.М. Дубникова, И.Л. Березина, С.М. Заиков, Г.Е. Термическая деструкция и горение нанокомпозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата. // Высокомолекулярные соединения А, **48**, 90 (2006).
4. Хаширова, С.Ю. Борукаев, Т.А. Сапаев, Х.Х. и др. Слоистосиликатные нанокомпозиты на основе поливинилхлоридного пластика. Матер. VIII Международн. научн.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик, КБГУ, 2012.
5. Бартнев, Г.М. Френкель, С.Я. Физика полимеров. Л., Химия, 1990.
6. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009.
7. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Микитаев, А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. Теория и практические приложения. М., Наука, 2009.
8. Clarey, M. Edwards, J. Tzipursky, S.J. a.a. Patent 6050509 USA, 2001.
9. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М., Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009.
10. Долбин, И.В. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели. М., Изд-во «Академия Естественных наук», 2007.

© **И. В. Долбин** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); **В. З. Алоев** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова (КБГАУ); **Г. В. Козлов** – ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф., зав. отделом ИБХФ РАН; **Р. Я. Дебердеев** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.