

И. В. Долбин, В. З. Алоев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков,
А. К. Микитаев

ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОКСОВОГО ОСТАТКА ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ / ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: композит, полиэтилен гидроксид алюминия, горение, коксовый остаток, агрегация.

Выполнен структурный (фрактальный) анализ образования коксового остатка при горении композитов полиэтилен высокой плотности/гидроксид алюминия. Показано, что формирование агрегатов частиц гидроксида алюминия приводит к тому, что разложение указанных частиц реализуется только в рыхлых поверхностных слоях агрегатов, тогда как плотноупакованные центральные области образуют коксовый остаток.

Key words: composite, polyethylene, aluminum hydroxide, combustion, coke residue, aggregation.

The structural (fractal) analysis of coke residue formation at composites high density polyethylene/aluminum hydroxide combustion was performed. It has been shown that aluminum hydroxide particles aggregates formation results in such situation, when the indicated particles decomposition is realized in loose surface layers of aggregates, whereas densely-packed central regions form coke residue.

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 среднемолекулярной массой $2,5 \times 10^5$ и степенью кристалличности 0,69. В качестве нанонаполнителя (антипирена) использован $\text{Al}(\text{OH})_3$ марки ALFRIMAL 106, имеющий плотность 2400 кг/м^3 и удельную поверхность по БЭТ $30 \text{ м}^2/\text{г}$. 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 Naake, 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_n для рассматриваемых композитов. Как можно видеть, при малых W_n порядка 5-10 масс. % наблюдается примерное равенство указанных параметров, но при $W_n > 10$ масс. % величина $W_{\text{ко}}$ систематически уменьшается по сравнению с W_n . 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]:

$$D_{\text{агр}} = 5,24 \varphi_n^{1/2}, \quad (1)$$

где φ_n – объемное содержание $\text{Al}(\text{OH})_3$, которое определяется согласно хорошо известному уравнению [3]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где плотность агрегатов частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ ρ_n принята равной 2000 кг/м^3 , т.е. несколько ниже плотности компактного материала ($\rho_{\text{ком}} = 2400 \text{ кг/м}^3$).

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]:

$$S_u = 410 \left(\frac{D_{a2p}}{2} \right)^{d_n - d}, \quad \text{м}^2/\text{г}, \quad (3)$$

где D_{a2p} дается в нм, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

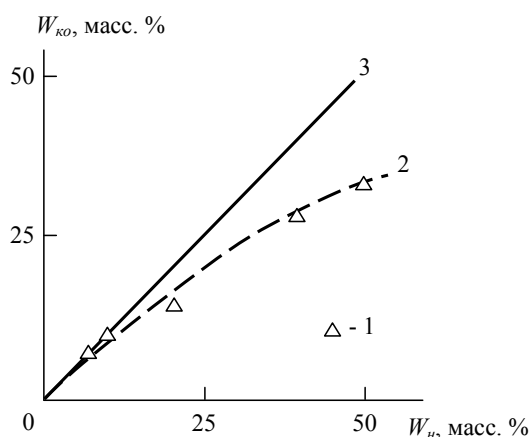


Рис. 1 - Соотношение между величиной коксового остатка $W_{ко}$ и массовым содержанием антипирена W_n для композитов ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$. 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет согласно уравнению (7); 3 – соотношение 1:1

Плотность фрактальных агрегатов $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\rho_{фр}$ можно рассчитать согласно уравнению [5]:

$$\rho_{фр} = \frac{6}{S_u D_{a2p}}. \quad (4)$$

Оценки согласно уравнению (4) показали снижение $\rho_{фр}$ от 2190 до 1730 $\text{кг}/\text{м}^3$ в интервале $W_n=5-50$ масс. %, что хорошо согласуется с принятой выше аппроксимацией $\rho_n=2000 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Как известно [4], фрактальные кластеры в центре своей структуры формируют плотноупакованную область размером a , величину которого можно определить с помощью следующего уравнения [4]:

$$\rho_{фр} = \rho_{ком} \left(\frac{D_{a2p}}{a} \right)^{d_f - d}. \quad (5)$$

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 $W_{ко}$ и W_n при условии $W_{ко} < W_n$. Относительная доля рыхлого материала ϕ_p агрегата $\text{Al}(\text{OH})_3$, подвергающегося разложению, может быть оценена следующим образом:

$$\phi_p = \frac{D_{a2p}^3 - a^3}{D_{a2p}^3}. \quad (6)$$

Тогда доля антипирена $\text{Al}(\text{OH})_3$, не подвергающего

разложению, т.е. коксового остатка $W_{ко}$, определяется из уравнения:

$$W_{ко} = W_n (1 - \phi_p). \quad (7)$$

На рис. 1 штриховой линией показана теоретическая корреляция $W_{ко}(W_n)$, рассчитанная согласно уравнению (7). Как можно видеть, она хорошо согласуется с экспериментальными данными, что подтверждает корректность предложенной выше фрактальной (структурной) модели образования коксового остатка для композитов ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Далее рассмотрим корректность оценки диаметра агрегатов $\text{Al}(\text{OH})_3$ согласно эмпирическому соотношению (1). В рамках модели необратимой агрегации при наличии большого числа мест зарождения («затравок») агрегатов, которая отвечает рассматриваемому случаю, критический радиус этих агрегатов R_c , при достижении которого их рост прекращается, можно оценить с помощью соотношения [6]:

$$c \sim R_c^{d_f}, \quad (8)$$

где c – исходная концентрация агрегирующихся частиц.

В рассматриваемом случае $c=\phi_n$, $2R_c=D_{a2p}^T$, а величина d_f принята, как и ранее, равной 2,35. На рис. 2 приведено сравнение теоретических значений диаметра агрегатов $\text{Al}(\text{OH})_3$ D_{a2p}^T , оцененных указанным образом, и величин D_{a2p} , рассчитанных согласно уравнению (1). Как следует из этого сравнения, соотношение между D_{a2p}^T и D_{a2p} хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, проходящей через начало координат, и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$D_{a2p} = 4,72 \phi_n^{1/d_f}, \quad \text{мкм}. \quad (9)$$

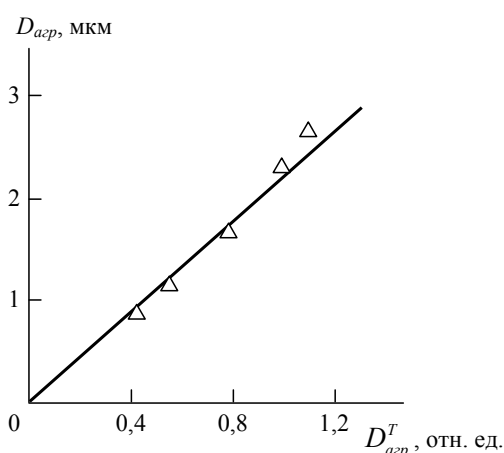


Рис. 2 - Сравнение величин диаметра фрактальных агрегатов D_{a2p} (уравнение (1)) и D_{a2p}^T (соотношение (8)) для композитов ПЭВП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$

Как известно [7], в случае, когда фрактальный кластер растет за счет необратимого присоединения

диффундирующих частиц, то новые частицы составляют только небольшую часть общего числа N агрегирующихся частиц. Эти новые частицы представляют собой растущую межфазную границу фрактального кластера, состоящую из N_i частиц. Для трехмерного евклидова пространства авторы [7] получили следующее соотношение между N_i и N :

$$N_i \sim N^{0,7}. \quad (10)$$

Можно предположить, что разложению в процессе горения композитов ПЭВП/Al(OH)₃ подвергаются именно N_i частиц, составляющих только что сформированную и поэтому наиболее рыхлую часть фрактального агрегата. Оценить число частиц N в указанном агрегате можно с помощью следующего уравнения [4]:

$$\frac{D_{azp}}{2} = \left(\frac{N \cdot S_q}{\pi \eta} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

где S_q – площадь поперечного сечения частиц, составляющих кластер, η – плотность упаковки частиц в кластере, равная 0,74 [4].

Число частиц $N_p = N_i$, подвергающихся разложению в процессе горения композитов ПЭВП/Al(OH)₃, можно определить следующим образом:

$$N_p = N \varphi_p. \quad (12)$$

На рис. 3 приведена зависимость $N_p(N)$ в двойных логарифмических координатах для композитов ПЭВП/Al(OH)₃, которая оказалась линейной, что позволяет определить показатель в соотношении $N_p(N)$, равный ~ 0,78.

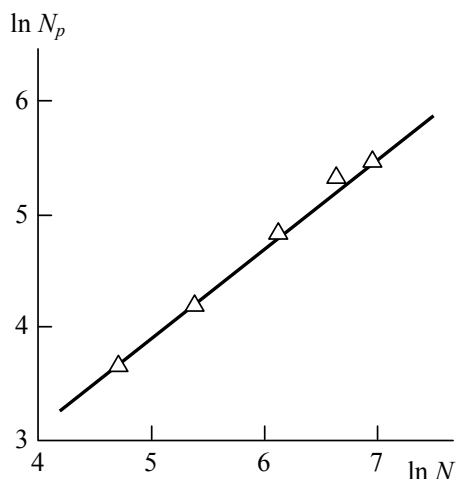


Рис. 3 - Соотношение между числом частиц N_p антипирена Al(OH)₃, подвергающихся разложению, и общим числом частиц N во фрактальном агрегате в двойных логарифмических координатах для композитов ПЭВП/Al(OH)₃

Указанный показатель близок по абсолютной величине к соответствующему показателю в соотношении (10). Это соответствие предполагает, что разложению в процессе горения композитов ПЭВП/Al(OH)₃ подвергаются частицы Al(OH)₃, формирующие внешний слой (межфазную границу) фрактальных агрегатов указанных частиц, что обусловлено рыхлоупакованной структурой этого слоя.

Выводы

Таким образом, предложенная в настоящей работе структурная (фрактальная) трактовка объясняет количественно процесс образования коксового остатка при горении композитов ПЭВП/Al(OH)₃. Разложение антипирена (в рассматриваемом случае - Al(OH)₃) реализуется в поверхностных (межфазных) слоях фрактальных кластеров, формируемых частицами Al(OH)₃ в процессе их агрегации. Этот процесс в данном случае обусловлен рыхлой структурой указанных слоев, что позволяет легкий доступ в них необходимого для разложения воздуха.

Литература

1. Асеева, Р.М. Заиков, Г.Е. Горение полимерных материалов - М.: Наука, 1981. – 278 с.
2. Борукаев, Т.А. Хацуква, Р.Б. Использование гидроксидов металлов в качестве антипиренов для полимерных материалов. Матер. VI Междунар. научн.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» - Нальчик: КБГУ, 2010. – С. 126-131.
3. Козлов, Г.В. Яновский, Ю.Г. Карнет, Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ – М.: Альянстрасаном, 2008. – 363 с.
4. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложения – М.: Наука, 2009. – 278 с.
5. Бобрышев, А.Н. Козомазов, В.Н. Бабин, Л.О. Соломатов, В.И. Синергетика композитных материалов – Липецк: НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.
6. Witten, T.A. Meakin, P. Diffusion-limited aggregation at multiple growth sites. // Phys. Rev. B, 1983. – V. 28. - № 10. – P. 5632-5642.
7. Meakin, P. Witten, T.A. Growing interface in diffusion-limited aggregation. // Phys. Rev. A, 1983. – V. 28. - № 5. – P. 2985-2988.