

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 нанокомпозитов [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 нанокомпозитов 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 использован монмориллонит (ММТ), получаемый из природной глины согласно методике [8] с каталитической емкостью 95 мг-экв./100 г глины [4]. Нанокомпозиты 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 нанокомпозиции 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 нанокомпозитов 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 запираания 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. CT-TCS 2000, производства Тайвань, при температуре $T=293$ К и скорости деформации $2 \cdot 10^{-3}$ 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 $t_{гор}$ можно использовать следующее общее уравнение [7]: , (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 $t_{зат}=4,5$ с. Тогда $D_m=1,48 \cdot 10^{-7}$ см 2 /с, что согласуется с экспериментальными данными для ПВХ [7]. Расчет величины D (D_n) для нанокompозитов можно выполнить в рамках мультифрактальной модели процессов газопереноса согласно уравнению [7]: , (2) где ϕ – доступная для диффузии газов доля нанокompозита и матричного полимера, соответственно, d_m – диаметр молекулы газа-диффузанта, равный 3,0 Å для O $_2$ [7]. Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала адост определяется следующим образом [7]: , (3) где $j_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), $(j_n+j_{мф})$ – суммарная объемная доля нанонаполнителя и межфазных областей. Очевидно, для матричного ПВХ-пластиката $(j_n+j_{мф})=0$. Как известно [2, 3], пластины органоглины и формирующиеся на их поверхности межфазные слои образуют барьерный эффект, препятствующий горению нанокompозита. Величину $(j_n+j_{мф})$ можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [6]: , (4) где E_n и E_m – модуль упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно. Кроме того, барьерный эффект создают нанокластеры, которые, подобно межфазным областям, имеют плотноупакованную структуру [9]. Относительная доля нанокластеров $j_{кл}$ может быть рассчитана согласно уравнению [9]: , (5) где T_c и T – температуры стеклования и испытаний ПВХ-пластиката, соответственно. Для ПВХ-пластиката $T_c=348$ К [4], что дает величину $j_{кл}=0,272$ для $T=293$ К. На рис. 1 приведена зависимость разности $Dt=(t_{гор}-t_{зат})$ от величины $(j_n+j_{мф})$ для исследуемых нанокompозитов, где значения $t_{гор}$ рассчитаны согласно уравнению (1), а в качестве $t_{зат}$ приняты экспериментальные значения этого параметра. Как можно видеть, эта зависимость линейна, проходит через начало координат и может быть описана аналитически следующим образом: , с, (6) или в более удобном для определения $t_{зат}$ виде: . (7) Из уравнения (7)

непосредственно следует, что именно введение в ПВХ-пластикат органоглины 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 $(j_n + j_{mf})$ одновременно приводит к увеличению $t_{гор}$, хотя и более медленному, что следует из снижения $t_{зат}$ по мере увеличения содержания органоглины [4]. Тем не менее, уравнение (7) позволяет получить критерий реализации негорючего нанокомпозита: . (8) Рис. 1 - Зависимость разности $Dt = (t_{гор} - t_{зат})$ от суммарной объемной доли нанонаполнителя и межфазных областей $(j_n + j_{mf})$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ Как показали оценки согласно критерию (8), указанное условие достигается при $(j_n + j_{mf}) \gg 0,23$. Уравнение (7) также позволяет расчет теоретических значений $t_{зат}$, сравнение которых с экспериментальными величинами $t_{зат}$ приведено на рис. 2. Рис. 2 - Зависимости экспериментальных (1) и рассчитанных согласно уравнению (7) (2) значений времени затухания $t_{зат}$ от массового содержания органоглины 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 $(j_n + j_{mf})$ может быть выражена так [6]: , (9) где c – коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной, ba – 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.