На правах рукописи

ШЕКОВ Анатолий Александрович

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ДИАТОМИТА

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения по химическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Иркутск 2007

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Восточно-Сибирский институт МВД России" и Лимнологическом институте Сибирского отделения Российской Академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, ведущий научный сотрудник В.В. Анненков

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Л.Я. Царик

доктор химических наук, профессор С.А. Медведева

Ведущая организация: Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской Академии наук

Защита состоится 7 ноября 2007 г. в __10 00__ на заседании диссертационного совета Д 212.074.06 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте www.isu.ru Иркутского Государственного университета, в библиотеке Восточно-Сибирского института МВД России.

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664003, Иркутск-3, К.Маркса 1, ИГУ, Эдельштейн О.А.

Автореферат разослан "_6_" _октября_ 2007 г.

Учёный секретарь диссертационного совета:
к.х.н., доцент Эдельштейн О.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Полимерные материалы благодаря своим широким прикладным возможностям являются оптимальным решением в различных отраслях промышленности и строительства. Развиваются их новые области применения, связанные с вытеснением таких традиционных конструкционных материалов как металлы, древесина, бетон, природные минералы.

Ужесточение требований одновременно к горючести, воспламеняемости, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения полимерных материалов повлекло уменьшение спроса на мировом рынке на полимеры, содержащие в своём составе традиционные антипирены (полибромированные дифенилы и дифенилоксиды, оксиды сурьмы и т.д.), эффективно снижающие горючесть. Данные антипирены способствуют образованию при горении высокотоксичных соединений. В настоящее время идёт активный поиск рецептур, удовлетворяющих требованиям всех стандартов.

Наибольший интерес вызывают фосфор- и кремнийсодержащие замедлители горения. Первым посвящено огромное количество работ. Однако авторы исследуют только горючесть полимерных материалов, содержащих фосфорсодержащие антипирены. Токсичность продуктов горения авторы, как правило, не рассматривают, хотя даже продукты их полного сгорания – P_2O_5 и фосфорные кислоты, достаточно токсичны. Проявляется интерес к кремнийсодержащим наполнителям и их влиянию на горючесть полимерных материалов ввиду развития технологий получения нанокомпозитов на основе слоистых алюмосиликатов. В то же время, исследованиям горючести композиций на основе такого крупнотоннажного полимера как поливинилхлорид и кремнистые наполнители посвящено ограниченное число работ. Одной из причин такой ситуации является представление о кремнеземе, кварце и подобных материалах как об инертных наполнителях, способных влиять на горючесть композитов лишь за счет уменьшения количества горючего материала и затрат тепла на нагрев неорганической фазы. С другой стороны, исследования в области нано- и микрокомпозитов показывают, что при уменьшении размерности одной из фаз до нескольких сотен нанометров и ниже возможны значительные изменения в химических и физических свойствах

материала. Диатомит является осадочной породой, состоящей преимущественно из экзоскелетов ископаемых диатомей. С химической точки зрения он является, в основном, диоксидом кремния, но в отличие от большинства кремнистых минералов состоит из микрочастиц, имеющих значительное количество элементов (отверстия, шипы, выросты) с характерной размерностью 10-1000 нм. Несмотря на низкую стоимость диатомита, его использование в качестве наполнителя полимерных композиций весьма ограниченно (около 10% от общего производства диатомита).

Цели и задачи исследования

Целью работы является получение микроструктурированных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида и диатомита, изучение их горючести и поиск путей создания новых пожаробезопасных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- выявление факторов, способствующих снижению горючести полимерных композиций;
- разработка рецептур микроструктурированных поливинилхлоридных пластизолей;
- проведение комплексных исследований горючести, дымообразующей способности, токсичности продуктов горения и механических свойств разработанных композиционных материалов;
- анализ механизмов горения и снижения горючести разработанной рецептуры поливинилхлоридных пластизолей.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Восточно-Сибирского института "Полимеры пониженной горючести" (№ гос. рег. 01056163) и "Органо-неорганические композиты и гибридные полимерные материалы пониженной горючести" (№ гос. рег. 01056162), а также Лимнологического института СО РАН – проект № 20.3.6, Исследование функционирования и эволюции клеток диатомовых водорослей: метаболизм кремния и стратегии выживания (№ гос. рег. 0120.0 403616).

Научная новизна работы

Показана высокая способность кремнеземного минерала диатомита к подавлению процесса горения поливинилхлоридных пластизолей, значительно превосходящая эффективность известных силикатов и

алюмосиликатов в результате образования сетки зацеплений макромолекул полимера с микро- и нанопористыми частицами наполнителя.

Установлено, что замедление процессов горения поливинилхлоридных пластизолей при введении диатомита обусловлено как повышением термостойкости материала, так и образованием на его поверхности в процессе горения слоя пенококса, ограничивающего выход летучих продуктов в зону горения и перенос тепла в твердую фазу. Формирование указанного слоя происходит в результате взаимодействия полисопряженных продуктов деструкции полимера с диатомитом, протекающего с участием силанольных групп наполнителя.

Показано существенное снижение способности к горению пластизольных композиций при одновременном введении в их состав эфиров фосфорной кислоты и диатомита вследствие синергического влияния указанных добавок на процессы горения.

Предложен новый подход к конструированию огнестойких материалов на основе различных полимеров путем введения в них активных антипиренов и других добавок, в том числе обладающих ограниченной совместимостью с поливинилхлоридом, адсорбированных панцирями диатомей с образованием микрокапсул.

Практическая значимость

На основе диатомита получен микроструктурированный поливинилхлоридный пластизоль с повышенной огнестойкостью, который может быть использован для изготовления отделочных материалов и предметов бытового назначения. При невысокой степени наполнения (около 2.5 %) достигаются показатели горючести, дымообразования и токсичности продуктов горения, сравнимые с поливинилхлоридными материалами, содержащими более 10 % минеральных наполнителей (флогопит, вермикулит).

В результате наполнения пластизоля диатомитом почти в 2 раза увеличивается предел прочности при растяжении по сравнению с ненаполненным образцом, одновременно достигается снижение плотности материала и расхода базового полимера.

Наполнение полимера диатомитом обеспечивает повышение

термостабильности материала без изменения температуры текучести, что значительно расширяет допустимый температурный интервал переработки поливинилхлоридных пластмасс.

На основе диатомита и отработанной фосфорсодержащей гидравлической жидкости марки НГЖ-5у разработана пластизольная композиция, относящаяся к трудновоспламеняемым материалам, в отличие от прочих поливинилхлоридных пластизолей, являющихся материалами средней воспламеняемости. Положительный эффект достигнут при введении 1.7% НГЖ-5у, что в 5 раз меньше, чем без использования диатомита.

Публикации

По результатам диссертационного исследования опубликовано 7 научных статей и 9 материалов конференций.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов "Химия и химическая технология в XXI веке" (Томск, 2007 г.), III Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2004г.), 9-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы в современных условиях: проблемы и перспективы" (Иркутск, 2004 г.), 10-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием " Деятельность правоохранительных органов и ГПС в современных условиях " (Иркутск, 2005 г.).

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 186 источников. Общий объем диссертации составляет 149 страниц, иллюстрируемый материал представлен 27 рисунками и 22 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен анализ литературных данных. Рассмотрены основные направления снижения горючести полимерных материалов: синтез малогорючих полимеров; химическая и физическая модификация полимеров;

применение замедлителей горения (антипиренов) и других добавок влияющих на горючесть полимерных материалов.

Во **второй главе** дана характеристика исходных материалов, порядок приготовления композиций поливинилхлорида (ПВХ), методы исследования полученных материалов.

ПВХ-пластизоли готовили на основе ПВХ-Е-6250Ж производства ООО “УсольеХимпром”, стабилизатора - кадмий-барий стеарат соосажденный (ТУ 6-09-17-319-96), пластификатора - диоктилфталат (ДОФ), наполнителей – диатомит марки «Кизельгур Палл ЗейтцШенк MEDIA», кремнистые створки диатомей и добавок – гидравлическая жидкость НГЖ-5у (73 % трибутилфосфата), тетраэтоксисилан (ТЭОС). На 100 масс.ч. ПВХ брали 2 масс.ч. стабилизатора, 65 масс.ч. пластификатора, 2–5 масс.ч. наполнителей. Композиции выдерживали в сушильном шкафу 9–12 минут при 150–165ºС. Толщина получаемых образцов полимерных композиционных материалов составляла около 3 мм.

Горючесть и коэффициент дымообразования определяли в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89*, термостабильность – с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 Jupiter, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Морфологические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе “Axiovert 200” (Германия) и электронном сканирующем микроскопе “Philips SEM525M” (Голландия). ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Infralum FT-801 в таблетках с KBr и с помощью приставки диффузного рассеяния. Прочность и относительное удлинение материалов при разрыве определяли на разрывной машине РМИ-250. Термомеханический анализ проводили на консистометре Хепплера при нагрузке 0.375 кг/см^2 и скорости нагрева 1 град/мин.

В **третьей главе** приводятся результаты исследований горючести, воспламеняемости, дымообразующей способности и состава продуктов деструкции ПВХ-пластизолей, содержащих створки диатомей, и сравниваются их свойства с высоконаполненными материалами [Егоров, А.Н. Влияние природы минеральных наполнителей на процессы горения полимерных материалов: дис. … канд. хим. наук: 02.00.06: защищена 18.02.2004 / А.Н. Егоров. – Иркутск: ИрИХ СО РАН, 2004. – 142 с.].

1. Влияние кремнистых створок диатомей на свойства ПВХ-пластизолей

Диатомит представляет собой осадочную породу, состоящую, главным образом, из окаменелых кремнистых створок диатомовых водорослей с незначительной примесью глины (рис. 1).

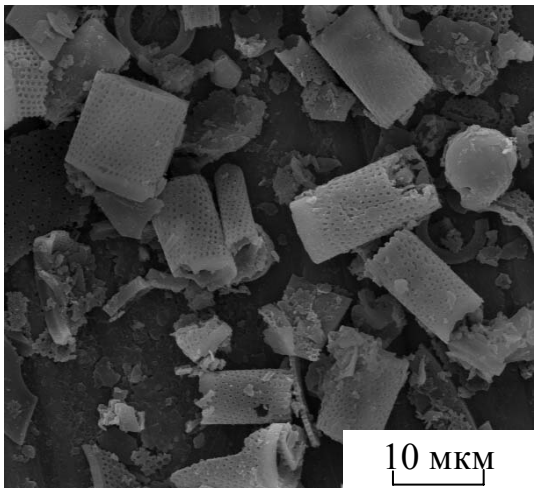


Рисунок 1. – Микрофотография диатомита

Низкая насыпная плотность диатомита (0.35 г/см^3) позволяет при степени наполнения около 2.5 % получать ПВХ-материал, объем которого аналогичен объему пластизоля, включающего 11 % вермикулита или флогопита. При этом добавки диатомита (2.3 %) по сравнению с ненаполненной композицией, а также содержащей 10.7 % вермикулита или флогопита, значительно повышают предел прочности при растяжении и относительное удлинение материалов при разрыве (табл. 1). Причиной этого может являться повышенная механическая адгезия на границе раздела полимер-наполнитель. Макромолекулы ПВХ способны проникать в микропоры наполнителя с образованием сетки зацеплений, в которую вовлекаются и другие элементы кремнистых створок, имеющие наноразмерность – шипы, выросты, отверстия. Вермикулит и флогопит состоят из цельных, относительно гладких частиц, неспособных к существенной адгезии с полимерными молекулами.

Таблица 1. – Механические свойства ПВХ пластизолей

Тип наполнителя	Содержание наполнителя		ρ, г/см^3	Предел прочности, Н/мм^2	Δl, %
	масс.ч.	%			
Нет	0	0	1.10	4.05	155
Диатомит	2	1.2	1.03	7.04	157
Диатомит	4	2.3	1.09	7.81	202
Диатомит	5	2.9	1.09	6.97	145
Вермикулит	20	10.7	1.54	0.82	23.5
Флогопит	20	10.7	1.19	0.2	19

При исследовании горючести образцов пластизолей установлено, что увеличение содержания диатомита в составе пластизолей до 2.3 % приводит к

снижению максимальной температуры продуктов горения (t_m) на 220 ºС и средней скорости её изменения (V_t) с 3.1 до 2.2 град./с (табл. 2).

Образец, наполненный диатомитом, по сравнению с ненаполненным при горении увеличился в объёме в 1.5-2 раза и образовал кокс с целостной структурой. Высокая пористость образующегося пенококса приводит к увеличению его теплоизолирующей способности, в результате чего наблюдается снижение горючести полимерного материала. Кокс, армированный частицами диатомита, более устойчив к воздействию на него теплового потока, что способствует снижению коэффициента дымообразования (D_m) почти на 500 м^2/кг. При содержании наполнителя более 2.3 % повышается горючесть и дымообразующая способность полимера, что связано с поглощением пластификатора частицами диатомита и снижением однородности конечного материала.

Таблица 2. – Горючесть ПВХ композиций с добавками створок диатомей

№ п/п	Вид наполнителя	Содержание наполнителя		Потеря массы, %	t_m, ºС	τ_m, с	V_t, ºС/с	D_m, м^2/кг
		масс.ч.	%					
1.	Нет	0	0	91.0	540	174	3.1	1860
2.	Диатомит	2	1.2	89.6	510	182	2.8	1809
3.		3	1.8	89.1	450	189	2.4	1503
4.		4	2.3	88.3	320	145	2.2	1380
5.		5	2.9	89.8	450	170	2.6	1485
6.	Створки диатомей рода *Stephanodiscus*	2	1.2	87.9	500	167	3.0	-
7.		3	1.8	90.8	240	139	1.7	1554
8.		4	2.3	88.0	355	193	1.8	1576
9.		5	2.9	88.8	390	205	1.9	-
10.	Вермикулит	20	10.7	76.4	400	164	2.4	1405
11.	Флогопит	20	10.7	77.3	410	135	3.0	1303

Примечание: τ_m – время достижения максимальной температуры отходящих газообразных продуктов горения материала.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают активное влияние небольших количеств диатомита на горение пластизолей ПВХ. Спектр ненаполненного пластизоля ПВХ (рис. 2, кривая 5) содержит все характерные полосы ПВХ и ДОФ, введение диатомита практически не изменяет спектр из-за малого его количества. Все изученные продукты сгорания не содержат полосы колебаний C-Cl (600-650 см$^{-1}$). Спектр остатка после сгорания ненаполненного пластизоля

(рис. 2, кривые 6, 7) содержит полосу валентных колебаний карбонильной группы (1720 см$^{-1}$), связанную, вероятно с остаточным содержанием ДОФ. Полоса при 1600 см$^{-1}$ может быть отнесена к колебаниям графитоподобных структур кокса. Введение уже 1.2 % диатомита (рис. 2, кривые 8, 9) приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы при 1720 см$^{-1}$. При 1100 см$^{-1}$ наблюдается полоса колебаний Si-O-Si диатомового кремнезема, причем она значительно сильнее у пробы, взятой из внутренней части обоженного образца. Таким образом, горение пластизоля, наполненного диатомитом, сопровождается полным выгоранием пластификатора и формированием поверхности из прочного органо-неорганического кокса. Повышение содержания диатомита до 2.9 % (рис. 2, кривые 10, 11) увеличивает интенсивность полосы колебаний при 1720 см$^{-1}$, при этом практически не наблюдается отличий между спектрами поверхностного и глубинного слоев продуктов сгорания. Спектр пластизоля, наполненного вермикулитом (рис. 2, кривая 12), после сгорания практически не содержит полос органических соединений. По-видимому, образующийся при горении этого материала твердый остаток

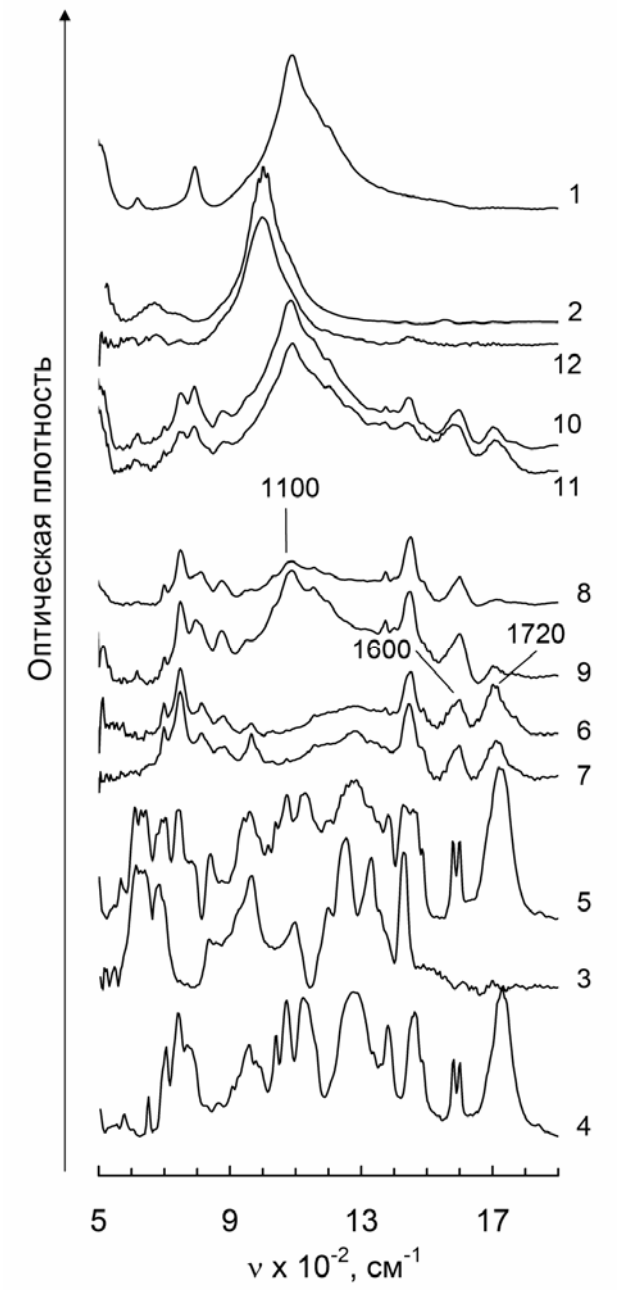


Рисунок 2. – ИК-спектры диатомита (*1*), вермикулита (*2*), ПВХ (*3*), ДОФ (*4*), пластизоля без наполнителя (*5*), коксовых остатков после сгорания пластизоля без наполнителя (*6, 7*), а также наполненного 1.2 % диатомита (*8, 9*), 2.9 % диатомита (*10, 11*) и 10.7 % вермикулита (*12*). Пробы 6, 8, 10 и 12 взяты с внешней поверхности кокса, 7, 9 и 11 – из внутреннего слоя.

практически полностью состоит из наполнителя, что объясняет необходимость его присутствия в значительных количествах (10.7%) для достижения огнезащитного эффекта.

Наполнитель, получаемый из природных диатомей рода *Stephanodiscus*, имеет низкое содержание примесей глины и других компонентов, забивающих его поры. Это способствует увеличению прочности сцепления наполнителя с полимерной матрицей, и, вероятно, изменению теплопроводности получаемого материала.

Исследование горючести пластизолей показало, что наибольший огнезащитный эффект достигается при содержании створок диатомей в количестве 1.8 % (табл. 2). При данной степени наполнения максимальная температура продуктов горения 240 ºС достигалась за 139 с. Средняя скорость изменения температуры по сравнению с ненаполненным пластизолем снижается почти в 2 раза.

При увеличении содержания панцирей диатомей как и для диатомита характерно постепенное увеличение максимальной температуры продуктов горения, что также связано с недостатком пластификатора и появлением дефектов в матрице полимера за счет образующихся агломератов несмоченных частиц наполнителя и ПВХ. Это способствует выгоранию органической составляющей материала и разрушению кокса. Особенностью полученных материалов является сохранение в течение продолжительного времени максимальной температуры продуктов горения (в этот период горелка не выключалась), в результате чего наблюдаются высокие значения потери массы до 90.8 %. Можно предположить, что в данном случае существенно изменяется характер термоокислительной деструкции образца, он становится ближе к окислению в твердой фазе (тлению), чем к горению.

Рассмотрение данных термического анализа пластизоля ПВХ (рис. 3) показывает, что в области температур 200-300 ºС происходит резкое уменьшение массы образца до 28-35 %, как при нагревании на воздухе, так и в инертной среде. Подобная потеря массы соответствует удалению всего пластификатора (38.2 %) и хлористого водорода в процессе термодеструкции ПВХ (34.3 %). После удаления пластификатора и HCl структура образца близка к полиацетилену и он стабилен до ≈450 ºС. Образующийся продукт, по-

видимому, представляет собой коксовый остаток, который выгорает в окислительной среде с большим экзотермическим эффектом при 500 ºС.

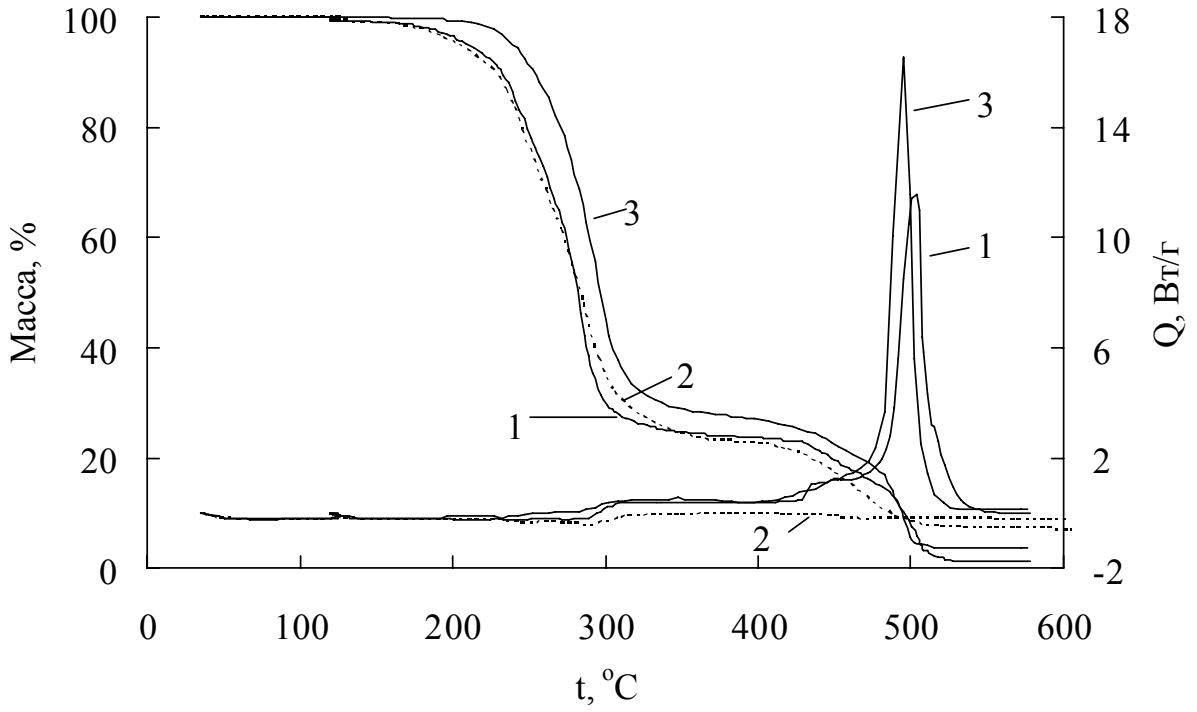


Рисунок 3. – ТГ и ДСК анализ исходного пластизоля (1, 2) и содержащего 2.9 % диатомита (3). Образцы 1, 3 исследовались в окислительной среде, 2 – в инертной

Рассмотрение количественного состава газовой смеси, образующейся до 420 ºС (табл. 3) свидетельствует о повышенном содержании водорода в продуктах окисления: отношение H/C превышает 5, в то время как аналогичная величина при полном сгорании диоктилфталата и полиацетилена должна составлять 1.58 и 1 соответственно. Данный факт связан с неполным сгоранием пластизоля в этом температурном интервале, приводящем к образованию сажи. Введение диатомита повышает отношение H/C, причем одновременно повышается с 23.2 до 26 % остаточная масса образца при 420 ºС, что указывает на большую степень карбонизации этого образца. Разложение пластизолей выше 420 ºС сопровождается значительным экзотермическим эффектом (рис. 3), а состав газовой смеси приближается к продуктам сгорания полиацетилена.

Начало активного разложения наполненного образца (рис. 3) сдвигается на 40 ºС в сторону высоких температур, вероятно в связи с защитным действием наполнителя и образующегося в большем количестве кокса. У ненаполненной

композиции уже при температуре около 140 ºС масс-спектрометром фиксируется выделение токсичных CO и HCl (рис. 4). При этом в интервале температур 140-350 ºС для материалов с 2.9 % диатомита снижается концентрация хлороводорода и количество угарного газа в продуктах термоокислительной деструкции.

Таблица 3. – Относительный состав газовой смеси при термическом анализе пластизолей*

Газ	Ненаполненный пластизоль		2.9 % диатомита		2.9 % диатомита + 1.7 % НГЖ-5у	
	Масса	Моли	Масса	Моли	Масса	Моли
145-420 ºС						
H_2O	88.96	4.94	84.32	4.68	98.81	5.49
HCl	100.00	2.74	100.00	2.74	100.00	2.74
CO	41.02	1.46	28.87	1.03	28.65	1.02
CO_2	13.55	0.31	11.89	0.27	9.96	0.23
H/C в продуктах окисления	-	5.58	-	7.20		8.79
CH_4	8.45	0.47	6.12	0.34	6.23	0.35
Арены	4.72	-	5.16	-	5.69	-
420-550 ºС						
H_2O	89.50	4.97	71.33	3.96	81.64	4.54
HCl	0	0	0	0	0	0
CO	49.70	1.77	54.65	1.95	72.60	2.59
CO_2	269.03	6.11	241.96	5.50	269.04	6.11
H/C в продуктах окисления	-	1.26	-	1.06	-	1.04
CH_4	5.71	0.32	5.00	0.28	3.42	0.19
Арены	1.07	-	0.18	-	1.96	-

Примечание: массовое содержание газов нормировано на общее количество выделившегося HCl.

Результаты термомеханических исследований показывают, что добавки диатомита практически не изменяют температуру перехода в вязкотекучее состояние, которая остается на уровне 120 ºС. Как известно, переработка пластических масс в конечные изделия производится в интервале между температурой текучести и температурой начала разложения. Близость данных температур является известной проблемой для композиций на основе ПВХ. Учитывая, что введение диатомита в пластизоль ПВХ повышает температуру начала разложения со 140 до 180 ºС, допустимый интервал переработки увеличивается в 3 раза.

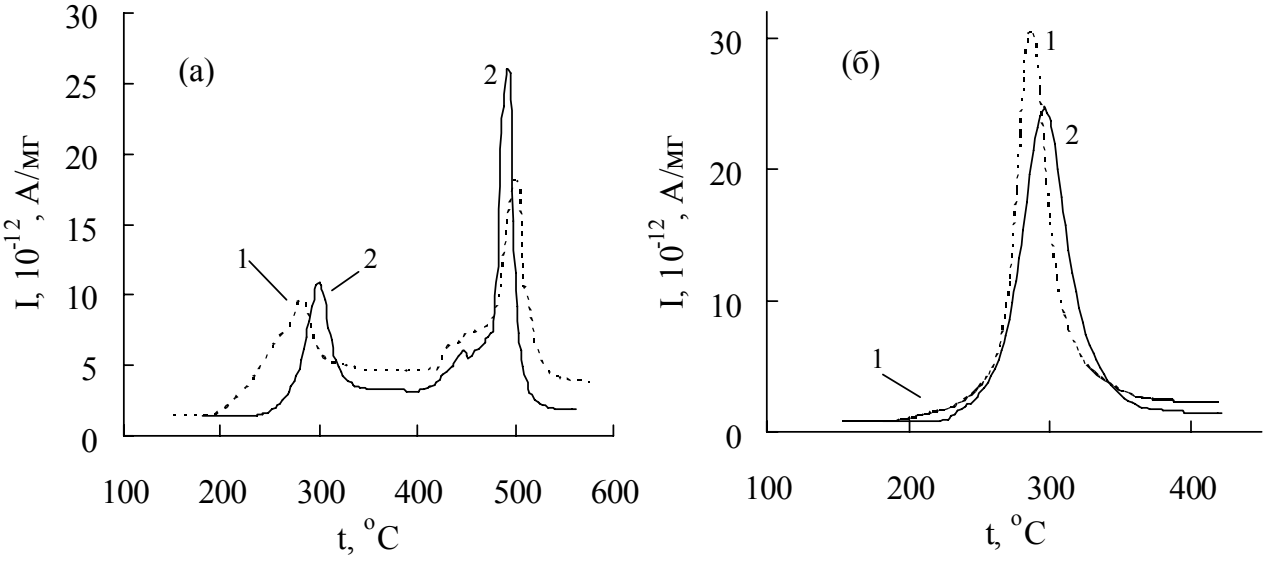


Рисунок 4. – Выход CO (а) и HCl (б) для исходной композиции (1) и содержащей 2.9 % диатомита (2)

Таким образом, показано, что диатомит эффективно снижает горючесть и увеличивает термостабильность ПВХ материалов. При этом достигаются высокий выход продукта при незначительной массовой степени наполнения (2.5-3 %) полимера, хорошие физико-механические и технологические свойства по сравнению с высоконаполненными ПВХ материалами, содержащими вермикулит или флогопит.

2. Влияние добавок на свойства ПВХ-пластизолей

Модификация ПВХ путем введения различных добавок часто осложняется их плохой совместимостью с полимером. Высокая пористость диатомита позволяет его использовать как носитель подобных жидких веществ.

2.1. Влияние тетраэтоксисилана на горючесть ПВХ пластизолей

ТЭОС был использован в качестве прекерамической добавки, которая в ходе термического разложения полимера может образовывать керамические структуры на поверхности образцов, выполняющих защитные функции.

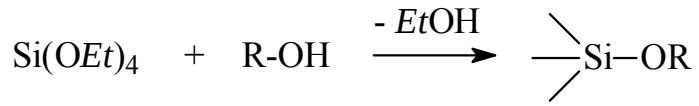
Анализ результатов термических исследований материалов показывает, что ТЭОС незначительно влияет на максимальную температуру продуктов горения. Положительным эффектом можно считать снижение потери массы образцов на 2.5 и 10.8 % у образцов, содержащих 0.6 и 1.4 % ТЭОС соответственно (табл. 4), по сравнению с композициями без кремнийорганических добавок. Снижение потери массы, по-видимому, связано с укреплением кокса, что снижает диффузию продуктов термоокислительной

деструкции в газовую фазу, тем самым, замедляя рост температуры. Данный эффект возможно также объясняет снижение коэффициента дымообразования на 200 $м^2$/кг при добавке к 1.2 % диатомита 0.6 % ТЭОС. Однако при увеличении содержания диатомита до 2.9 % и ТЭОС до 1.4 % дымообразующая способность композиций практически не отличается.

Таблица 4. – Результаты исследований композиций с ТЭОС

Вид добавки	Содержание добавки		Потеря массы, %	t_m, °C	τ_m, с	D_m, $м^2$/кг
	масс.ч.	%				
Нет	0	0	91.0	550	174	1860
Диатомит	2	1.2	89.6	510	182	1809
Диатомит	5	2.9	89.8	450	170	1485
Диатомит ТЭОС	2 1	1.2 0.6	87.1	510	198	1611
Диатомит ТЭОС	5 2.5	2.9 1.4	79.0	440	231	1465

Способность ТЭОС укреплять поверхностный слой кокса может быть связана с его активностью в реакциях с гидроксильными группами органического и неорганического происхождения, что приводит к сшиванию материала при горении:



2.2. Влияние композиции диатомит/антипирен на горючесть ПВХ-пластизолей

С целью дальнейшего понижения горючести пластизолей в их состав вводили отработанную гидравлическую жидкость марки НГЖ-5у, представляющую интерес в связи с хорошо известными антипиреновыми свойствами соединений фосфора. НГЖ-5у состоит из смеси эфиров фосфорной кислоты с присадками и применяется в гидравлических системах авиационной техники. Утилизация этой жидкости представляет достаточно серьезную проблему для авиапредприятий.

Егоровым А.Н. предпринималась попытка вводить НГЖ-5у в ПВХ пластизоль, при этом огнезащитный эффект достигался лишь при 19.5 % НГЖ-5у. Высокое содержание фосфорорганического компонента, плохо совместимого с ПВХ ухудшало механические свойства пластизоля, особенно при длительной эксплуатации. Кроме того, при горении фосфорных

соединений выделяются токсичные оксид фосфора и фосфорные кислоты. С другой стороны, способность частиц диатомита адсорбировать жидкости позволяет использовать их для конструирования микрокапсулированных антипиренов, представляющих собой микрочастицы, внутри которых находится жидкий антипирен. При этом исключается проблема совместимости антипирена с полимером, а при горении материала происходит разбрызгивание микрокапель антипирена, что позволяет достигать максимального эффекта.

Результаты, представленные в табл. 5, показывают, что для снижения максимальной температуры продуктов горения достаточно 1.7 % микрокапсулированного НГЖ-5у, в отличие от композиции, в которую вводилось 16.8 % НГЖ-5у обычным способом. Наибольшее время достижения максимальной температуры продуктов горения при этом составило 275 с, что позволяет отнести эту композицию к трудновоспламеняемым материалам (ГОСТ 12.1.044), в отличие от прочих ПВХ пластизолей, являющихся материалами средней воспламеняемости.

Таблица 5. – Влияние диатомита на горючесть ПВХ пластизолей

№ п/п	Вид добавки	Содержание добавки		Потеря массы, %	t_m, °C	τ_m, с	D_m, $м^2/кг$
		масс.ч.	%				
1.	Нет	0	0	91.0	540	174	1860
2.	Диатомит	5	2.9	89.8	450	170	1485
3.	Диатомит НГЖ-5у	5 1	2.9 0.6	86.3	450	180	1521
4.	Диатомит НГЖ-5у	5 2	2.9 1.1	87.3	440	235	1422
5.	Диатомит НГЖ-5у	5 3	2.9 1.7	75.7	440	275	1431
6.	Диатомит НГЖ-5у	5 4	2.8 2.3	87.5	540	200	1513
7.	Диатомит НГЖ-5у	10 6	5.5 3.3	80.5	465	245	1442
8.*	Флогопит Диопсид Мусковит Палыгорскит Вермикулит Кремнезём НГЖ-5у	5 4 5 3 5 5 32.5	2.6 2.1 2.6 1.5 2.6 2.6 16.8	-	450	-	-

*Данные работы Егорова А.Н.

Добавка 2.3 % фосфорсодержащей жидкости приводит к увеличению горючести и коэффициента дымообразования, что связано с неоднородностью получаемого материала.

Снижение сорбционной способности диатомита, пропитанного гидравлической жидкостью, по отношению к ДОФ дает возможность увеличить содержание наполнителя в материале. Добавки 5.5 % диатомита и 3.3 % НГЖ-5у снижают количество полимера, используемого для приготовления композиции, однако по сравнению с пластизолем содержащим 2.9 % диатомита и 1.7 % НГЖ-5у увеличивают максимальную температуру продуктов горения на 25 ºС и снижают время ее достижения на 30 с.

По данным ИК-спектроскопии при наличии в составе пластизоля НГЖ-5у значительно увеличивается интенсивность полосы поглощения 1720 $см^{-1}$, характерной для ДОФ, по сравнению с образцами, не содержащими гидравлической жидкости. Низким содержанием ДОФ отличается проба, взятая с внешнего слоя коксового остатка пластизоля, содержащего 0.6 % НГЖ-5у. Кроме того, у данного образца появляется полоса колебаний 1100 $см^{-1}$ диатомита, что связано с выгоранием кокса при более длительном горении.

Исследование элементного состава коксовых остатков ПВХ пластизолей показало, что во внутренних слоях образцов с НГЖ-5у остается до 25 % хлора (табл. 6), что в 5 раз выше, чем у кокса исходного материала. Присутствие значительного количества хлора в составе пластизолей после их обжига свидетельствует о высокой теплоизолирующей способности и барьерных свойствах образующегося кокса на поверхности образцов с композицией диатомит/НГЖ-5у, а также о снижении токсичности продуктов горения.

Исследование ПВХ пластизолей, содержащих НГЖ-5у методами ТГ и ДСК анализа показало, что их термодеструкция в инертной среде начинается при температуре около 180 ºС, что на 40 ºС выше, чем для исходных образцов (рис. 4). Эндотермический пик смещен с 290 к 305 ºС, вероятно из-за более позднего отщепления хлороводорода. Выделение HCl в интервале температур 250 – 350 ºС у материала, содержащего антипирен, идет интенсивнее, в результате чего резко уменьшается остаточная масса образца и эндотермический эффект имеет большее значение.

Термодеструкция в окислительной среде как и у ненаполненного

материала начинается при температуре около 150 ºС, однако скорость снижения массы образца до 235 ºС оказалась меньше. Сопоставление количества выделяющихся продуктов окисления (табл. 3) указывает на повышенное содержание воды в низкотемпературной (до 420 ºС) стадии разложения образца с НГЖ-5у, что связано с большей ролью процесса карбонизации, способствующего образованию защитного слоя.

Таблица 6. – Элементный анализ ПВХ материалов и их коксов

№ п/п	Вид добавки	Содержание добавки		Cl, %	P, %
		масс.ч.	%		
1.	Нет	0	0	33.9-34.6	-
2.	Диатомит НГЖ-5у	5 3	2.9 1.7	31.6-32.0	0.21
3.	Нет	0	0	4.6-5.3	-
4.	Диатомит НГЖ-5у	5 3	2.9 1.7	3.9-3.9	0.41
5.	Диатомит НГЖ-5у	5 3	2.9 1.7	22.4-25.0	0.9

Примечание: образцы 1 и 2 необожженные, образец 4 взят с поверхности, 5 - с внутреннего слоя

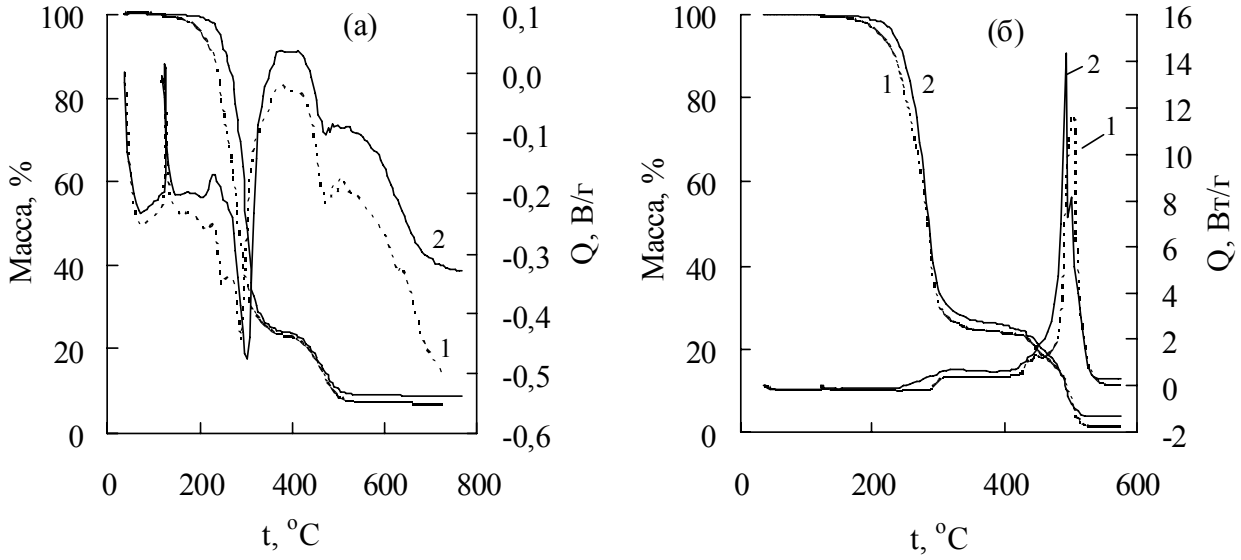


Рисунок 4. – ТГ и ДСК анализ в инертной (а) и окислительной (б) среде образцов исходного пластизоля (1) и содержащего 2.9 % диатомита и 1.7 % НГЖ-5у (2)

Таким образом, добавка 2.9 % диатомита, пропитанного 1.7 % фосфорсодержащей жидкостью НГЖ-5у способствует увеличению термостабильности ПВХ пластизолей, а также снижению горючести по сравнению с исходным материалом и содержащим диатомит.

Кроме того, использование в качестве наполнителя композиции диатомита с НГЖ-5у повышает механические свойства по сравнению с ненаполненным пластизолем: предел прочности при растяжении возрастает в 2 раза (до 8.3 Н/мм^2), относительное удлинение при разрыве – в 1.5 раза (до 240 %). Увеличение относительного удлинения при добавке к диатомиту НГЖ-5у связано со снижением его сорбционной способности по отношению к пластификатору.

Выводы

1. Установлено, что кремнеземный минерал диатомит при низком содержании (1-3 %) в полимере способен эффективно армировать пластизоли ПВХ. Прочность композитов при этом повышается в 2 раза, что связано с образованием сетки зацеплений макромолекул ПВХ с микро- и нанопористыми частицами наполнителя, характерные размеры неоднородностей которых сопоставимы с размерами макромолекул полимера.
2. Показано, что введение диатомита в пластизоль ПВХ существенно понижает горючесть получаемого композиционного материала. Максимальная температура горения и время ее достижения, дымообразование при оптимальном наполнении (2.3 %) ниже, чем у пластизолей, наполненных 10.7 % вермикулита или флогопита.
3. Методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термического анализа и масс-спектроскопии продуктов термодеструкции установлено, что понижение горючести композитов на основе диатомита обусловлено изменением механизма горения за счет образования механически прочного кокса, в состав которого входят частицы диатомита, скрепленные продуктами термоокислительной деструкции ПВХ. В результате этого резко понижается вынос частиц полимера и пластификатора в газовую фазу, окисление протекает преимущественно в твердой фазе.
4. Использование в качестве наполнителя кремнистых створок природных диатомей рода *Stephanodiscus* позволило понизить оптимальную степень наполнения до 1.8 %. Максимальная температура продуктов горения при этом понизилась с 540 ºС для ненаполненного материала до 240 ºС, т.е. окисление происходит преимущественно в твердой фазе и параметры

процесса приближаются к тлению. Причиной высокой активности створок природных диатомей является отсутствие в них глинистых примесей и, соответственно, большее количество наноструктурных элементов, пригодных для взаимодействия с цепями ПВХ.

5. Обнаружено, что адсорбция частицами диатомита жидких веществ позволяет вводить их в состав пластизоля, даже если они не совместимы с ПВХ. Установленный эффект микрокапсулирования позволил ввести в ПВХ пластизоль тетраэтоксисилан в качестве прекерамической добавки и фосфорсодержащий антипирен – отработанную гидравлическую жидкость марки НГЖ-5у. Присутствие 1-2 % этих добавок привело к дальнейшему понижению горючести материала без ухудшения его механических свойств. В случае НГЖ-5у композит перешел в группу трудновоспламеняемых материалов.
6. Показано, что температура начала разложения композитов на основе диатомита повышается со 140 до 180 ºС по сравнению с ПВХ пластизолем, а температура текучести не изменяется, составляя 123 ºС. Допустимый температурный интервал переработки материала в изделия методом литья увеличивается более чем в три раза.
7. Введение диатомита в пластизоль ПВХ понижает плотность материала, причем расход ПВХ на единицу объема конечного композита не превышает его расход для высоконаполненных материалов на основе флогопита, вермикулита, глины и мела. Данный факт, наряду с низкой стоимостью диатомита, отсутствием у него токсичности, высокой прочностью и пожаробезопасностью ПВХ композитов на его основе свидетельствует о перспективности использования диатомита для создания новых композиционных материалов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Шеков, А.А. Влияние диатомита на процессы горения поливинилхлоридных пластизолей / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – № 6. – С. 1072-1079.
2. Шеков, А.А. Новый наполнитель для снижения горючести поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, В.В. Анненков // Пластические массы. – 2007. – № 9.– С. 42-43.
3. Шеков, А.А. Поливинилхлоридные материалы пониженной горючести на основе кремнистых створок диатомей / А.А. Шеков, В.В. Анненков, Е.Н. Даниловцева, А.Н. Егоров // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – № 4. – С. 21-25.
4. Шеков, А.А. Влияние кремнийсодержащих наполнителей на свойства поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – №6. – С. 57-62.
5. Шеков, А.А. Экспертные исследования наполненных поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров // Судебная экспертиза. – 2005. – № 4. – С. 69-74.
6. Шеков, А.А. Влияние органо-неорганических наполнителей на пожарную опасность полимерных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Вестник Восточно-Сибирского института МВД России. – 2004. – Т. 28. – № 1. – С. 89-92.
7. Егоров, А.Н. Влияние размеров частиц наполнителей на огнестойкость полимерных материалов на основе поливинилхлорида / А.Н. Егоров, А.А. Шеков // Судебная экспертиза. – 2006. – Т. 5. – № 1. – С. 58-61.
8. Шеков, А.А. Микроструктурированные поливинилхлоридные материалы пониженной горючести / А.А. Шеков, В.В. Анненков, Е.Н. Даниловцева // Химия и химическая технология в XXI веке: Материлы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – С. 184-185.
9. Шеков, А.А. Диатомит как носитель антипирена в составе поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, В.В. Анненков // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – С. 185-186.
10. Шеков, А.А. Влияние наноразмерных добавок на горючесть поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III Всероссийской научной конференции. – Томск: Изд-во

Томского политехнического университета, 2004. – С. 112-113.
11. Шеков, А.А. Роль модифицированного наполнителя в повышении огнестойкости поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III Всероссийской научной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 113-114.
12. Шеков, А.А. Исследование влияния модификации минеральных наполнителей на пожарную опасность ПВХ пластизолей / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы в современных условиях: проблемы и перспективы: Материалы 9-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Иркутск: ВСИ МВД России, 2004. – С. 229-230.
13. Шеков, А.А. Наполненные поливинилхлоридные материалы с низкой токсичностью продуктов горения / А.А. Шеков, А.Н. Егоров // Проблемы безопасности современного мира: способы защиты и спасения "Безопасность-05": Материалы докладов X Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – Т.1. – 2005. – С. 113-114.
14. Шеков, А.А. Использование модифицирующих добавок для снижения горючести наполненных полимерных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров // Проблемы безопасности современного мира: способы защиты и спасения "Безопасность-05": Материалы докладов X Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – Т.1. – 2005. – С. 115-116.
15. Шеков, А.А. Влияние тетраэтоксисилана на горючесть поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров // Проблемы безопасности современного мира: способы защиты и спасения "Безопасность-05": Материалы докладов X Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – Т.1. – 2005. – С. 117-118.
16. Шеков, А.А. Роль тетраэтоксисилана и модифицированных им минеральных наполнителей в снижении горючести поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, В.В. Анненков, А.Н. Егоров // Деятельность правоохранительных органов и ГПС в современных условиях: Материалы 10 Всероссийской научно-практической конференции. – Иркутск: ВСИ МВД РФ, 2005. С. 303–305.