

Научная статья

УДК 66.022.387

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210>

CC BY 4.0

Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции

Ильназ Ильгизович Зарипов* , Ирина Николаевна Вихарева , Карина Азатовна Мазитова ,
Иван Николаевич Шевелёв , Алия Карамовна Мазитова 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В данной научной статье рассмотрена схема процесса горения. Показано, что для замедления или подавления основного процесса, происходящего в конденсированной фазе и определяющего образование газообразного топлива, можно применять полимеры с повышенной термической стабильностью; использовать нанодобавки, уменьшающие количество газообразных продуктов деструкции; изменять теплофизические характеристики полимерного материала, вводя нанодобавки, влияющие на теплоемкость или теплопроводность системы. Для снижения скоростей реакций, происходящих в газовой фазе и поддерживающих процесс горения, можно уменьшать концентрации горючих газов; ингибировать реакции, ответственные за разветвление цепного процесса горения. **Методы и материалы.** Приведены состав и физические свойства каолина. Монокристалл каолина представляет собой двухслойный алюмосиликат, содержащий гидратационную воду и состоящий из химически связанных слоев диоксида кремния и гидратированного оксида алюминия. **Результаты и обсуждение.** Нами исследована зависимость времени затухания ПВХ-композиции от состава, содержащего от 3 до 10% каолина. Введение в ПВХ-пластикат каолина привело к уменьшению времени затухания от 4,5 до 1 с. Исследовано влияние количества пластификатора на кислородный индекс. Нами в качестве пластификатора использован дибутоксиэтиладипинат (ДБЭА). Он имеет хорошую совместимость с полимером и является экологически безопасным. Изучена возможность снижения содержания дибутоксиэтиладипината в базовой рецептуре исходного пластиката И40-13 за счет повышения количества карбоната кальция, затем исследованы эксплуатационные свойства полученных составов. Содержание ПВХ и остальных компонентов в базовой рецептуре оставалось при этом неизменным. Анализ данных показал, что для пластификации 62 масс.% ПВХ, содержащегося в И40-13А, достаточно 20 масс.% ДБЭА, при этом содержание наполнителя можно увеличивать минимум в два раза. Значение кислородного индекса (КИ) при соотношении компонентов 20% ДБЭА + 13,56% CaCO₃ повышается на 4 единицы и становится равным 29,1%. Исследована зависимость кислородного индекса ПВХ-пластиката от состава, содержащего от 5 до 20% каолина. Результаты показали, что кислородный индекс пластиката значительно повышается при увеличении содержания каолина. Оптимальным содержанием является 15%, так как при уменьшении количества введенной нанодобавки КИ падает, а при увеличении – остается без изменения. **Заключение.** Таким образом, каолин является перспективным, дешевым и экологически безопасным наполнителем для ПВХ- материалов, который эффективно снижает их горючесть. Такой же эффект достигается при увеличении содержания карбоната кальция в исходной рецептуре ПВХ-пластиката. При совместном использовании каолина и избытка карбоната кальция синергического эффекта не наблюдается.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанодобавки антипиренов, горючесть, огнестойкость, полимерные композиции.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А., Шевелёв И.Н., Мазитова А.К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 205–210. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-205-210>. – EDN: BQNGRC.

ВВЕДЕНИЕ

Способы снижения горючести полимерных материалов можно рассмотреть на основе анализа схемы процесса горения, представленной на рис. 1. Диффузионное горение полимеров представляет собой многостадийный циклический самоподдерживающийся процесс, в котором определяющую

роль играет взаимосвязанный перенос тепла и массы. Сложность и многостадийность процесса затрудняют исследование определяющих стадий, однако увеличивают число возможных путей такого воздействия. Действительно, можно влиять на зарождение процесса, на распространение пламени или на стационарную скорость горения для создания условий, способствующих прекращению процесса. Воздей-

© Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А., Шевелёв И.Н., Мазитова А.К., 2022

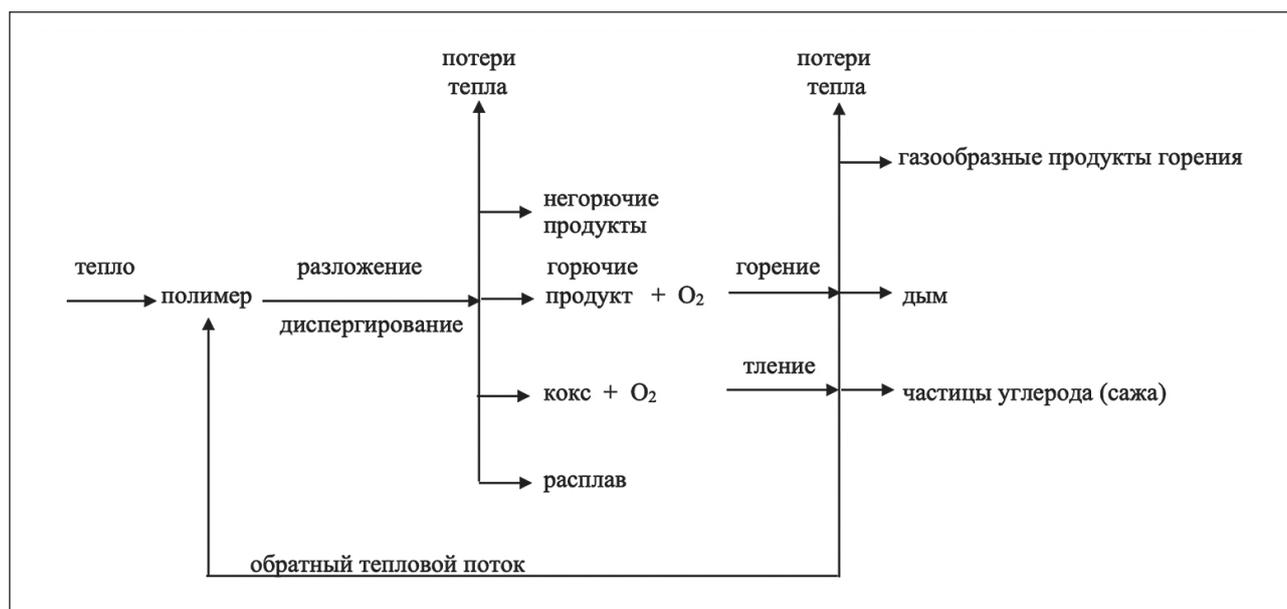


Рис. 1. Схема процесса горения полимеров

ствовать на процесс горения возможно в конденсированной и газовых фазах, а также на поверхности их раздела. В любом случае цель воздействия — разрыв цикла процесса горения в каком-либо месте. В зависимости от места и способа разрыва цикла горения можно, в принципе, предложить множество путей получения полимерных материалов с пониженной горючестью. Эти пути можно сгруппировать следующим образом [1–5].

1. Для замедления или подавления основного процесса, термической деструкции, приводящего к газификации полимера можно: а) применять полимеры с повышенной термической стабильностью, например, полимеры с ароматическими или гетероциклическими звеньями в основной цепи, элементоорганические и галоидсодержащие полимеры либо модифицированные полимеры, создавая сшитые структуры с помощью сшивающих агентов или ионизирующего излучения; б) использовать нанодобавки, уменьшающие количество газообразных продуктов деструкции, например, направляющие процесс деструкции по пути образования нелетучего карбонизованного остатка; в) изменять теплофизические характеристики полимерного материала, вводя нанодобавки, влияющие на теплоемкость или теплопроводность системы.

2. Для снижения скоростей реакций, происходящих в газовой фазе и поддерживающих процесс горения, можно: а) уменьшать концентрации горючих газов, например, используя полимеры или нанодобавки, разлагающиеся с выделением негорючих и малогорючих продуктов; б) ингибировать реакции, ответственные за разветвление цепного процесса

горения как химическим воздействием на активные центры пламени продуктов разложения, замедляющих горение нанодобавок или фрагментов полимерных цепей, так и дезактивацией активных центров в результате столкновения с аэрозольными частицами, образующимися при газификации и горении полимерных материалов.

3. Разрыв цикла горения возможен также на поверхности раздела между конденсированной и газовой фазами в результате изменения массо- и теплообмена между этими фазами. Это достигается предварительным нанесением на поверхность защитного покрытия или образованием защитного поверхностного слоя в ходе термического разложения полимерного материала. Покрытия могут быть трудновоспламеняемыми или негорючими, предотвращающими воспламенение основного полимерного материала или теплоизолирующими, основное назначение которых — ослаблять воздействие на материал обратного теплового потока от пламени. При термическом разложении полимеров, обладающих повышенной склонностью к коксообразованию, а также карбоцепных полимеров с нанодобавками фосфор- или бромсодержащих соединений на поверхности образуется стекловидный слой или слой в виде твердой пены с закрытыми порами. Этот защитный слой ограничивает выход в газовую фазу горючих продуктов термодеструкции полимера и уменьшает тепловое воздействие на полимер.

Приведенный перечень, конечно, не исчерпывает всех возможных путей снижения горючести полимерных материалов. Это лишь наиболее распространенные способы. Применяемые на практике мето-

ды снижения горючести обычно сочетают элементы различных способов, перечисленных выше [6–10].

Для материалов на основе крупнотоннажных полимеров, главным образом, полимеризационных – полиолефинов, поливинилхлорида, стирольных пластиков и других углеводородных полимеров – снижение горючести достигается, главным образом, введением замедляющих горение наполнителей.

Из литературных данных известно, что природные силикаты предложены в качестве наполнителей для снижения горючести полимерных материалов [11–14]. Однако такая дешевая экологически безопасная нанодобавка, как каолин, изучена недостаточно. Поэтому в данной работе приведены результаты исследования возможности использования каолина в качестве нанодобавки антипиренов.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Каолин, состав, свойства

Каолин, или белая глина ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), – минерал, представляющий собой гидратированный силикат алюминия. На практике используют каолин двух основных типов: природный каолин, содержащий гидратную воду, и прокаленный обезвоженный каолин. Частицы каолина относительно больших средних размеров состоят из нескольких пластинчатых чешуек, соединенных между собой. Наиболее мелкие фракции представляют собой, главным образом, единичные тонкие пластинчатые чешуйки.

Каолин, содержащий гидратационную воду, является неабразивным, химически стойким, а его частицы имеют относительно высокую площадь поверхности, что способствует резкому нарастанию вязкости наполненных композиций. При введении каолина в реакционноспособные системы необходимо учи-

тывать кислотность создаваемой им среды. Каолин, содержащий гидратационную воду, легко диспергируется в большинстве полимеров и связующих, особенно в присутствии диспергирующих агентов или поверхностно-активных веществ. При наполнении каолином термореактивных (отверждающихся) смол, армированных короткими волокнами, улучшается равномерность их течения, что позволяет получать композиционные материалы с более однородными свойствами.

Для прокаленного (обезвоженного) каолина характерна значительно более высокая твердость, а термо- и реактопласты на его основе обладают повышенными электрическими характеристиками.

Для обеспечения повышенной водостойкости, улучшения электрических свойств и достижения максимального упрочняющего эффекта используют каолин со специально обработанной поверхностью частиц (табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние количества каолина на кислородный индекс

Изучение горючести ПВХ-пластиката и его модифицированных композиций показало, что при использовании в качестве наполнителя каолина огнестойкость повышается (табл. 2).

Из приведенных данных видно, что введение в ПВХ-пластикат каолина привело к уменьшению времени затухания от 4,5 до 1 с.

В литературе предложено два механизма снижения горючести полимеров, модифицированных силикатами. В первом случае положительный эффект обусловлен формированием карбонизированного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной

Таблица 1

Типичный химический состав каолина

Элемент	Соединение, в состав которого входит данный элемент	Содержание соединения, %	
		в гидратированном каолине	в прокаленном каолине
Кремний	SiO_2	45,4	52,1–52,9
Алюминий	Al_2O_3	38,8	44,4–45,2
Железо	Fe_2O_3	0,3	Следы
Титан	Ti_2O_3	1,5	0,8–2,0
Кальций	CaO	0,1	–
Натрий	Na_2O	0,1	–
Калий	K_2O	Следы	–
Потери при прокаливании	H_2O	13,8	0,5–0,9

Таблица 2
Зависимость времени затухания от состава композиций

Состав	Время затухания, с
ПВХ-пластикат (исходная рецептура)	4,5
ПВХ-пластикат + 3% каолина	1,5
ПВХ-пластикат + 5% каолина	1
ПВХ-пластикат + 10% каолина	1

горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения [15–17].

Можно предположить, что в рассматриваемом случае часть макромолекул поливинилхлорида, расположенных внутри силикатных нанослоев, трансформируются в конденсированный коксокерамический остаток, гораздо более термостабильный, чем обычный углеродный кокс.

Таким образом, образцы разработанных нанокомпозитных ПВХ-пластикатов обладают повышенной коксообразующей способностью типа «ПП» – пониженной пожароопасности.

Важно отметить, что в данном случае в качестве антипирена выступает карбамидсодержащий монтмориллонит, который является экологически безопасным продуктом, не приводящим к загрязнению окружающей среды при тепловом воздействии и в условиях эксплуатации.

При этом, несмотря на эффективное коксообразование, максимальный уровень образования дыма при горении нанокомпозитов ПВХ не превышает уровень обычного ПВХ, а его количество во всех случаях практически одинаково. Полученные результа-

ты приводят к выводу о ключевой роли коксообразования нанокомпозитов в механизме замедления их горения.

Элементный анализ коксового остатка ПВХ-пластиката и нанокомпозитов на его основе на содержание хлора показал, что коксовый остаток нанокомпозитов содержит в 2 раза больше хлора по сравнению с исходным пластикатом, что свидетельствует о снижении выделения хлористого водорода при горении.

Данные результаты подтверждены при измерении массовой доли хлористого водорода, выделяющегося при горении ПВХ-пластиката и нанокомпозитов на его основе по ГОСТ Р МЭК 60754-1-2015 [18].

Влияние количества пластификаторов на кислородный индекс

Одним из основных компонентов кабельных пластификаторов является пластификатор, применяемый для придания ПВХ эластичных свойств и повышения морозостойкости. Нами в качестве пластификатора использован ДБЭА (дибутоксидэтиладипинат). Он имеет хорошую совместимость с полимером и является экологически безопасным.

Пластификаторы оказывают существенное влияние на горючесть пластифицированных полимеров. Низкомолекулярные пластификаторы типа сложных эфиров дикарбоновых кислот, находящиеся в пластифицированном полимере, при контакте с пламенем выделяются из полимерной пленки, а затем воспламеняются. Потери массы ПВХ-композиции вследствие разложения пластификаторов в температурном интервале до 360°C в 1,5 раза больше, чем может дать реакция дегидрохлорирования ПВХ [19–23]. Испарение пластификаторов при повышенных температурах приводит к возрастанию концентрации горючих продуктов в газовой фазе.

В связи с тем, что огнестойкость ПВХ-пластиката напрямую зависит от содержания пластификатора, представляло интерес изучить возможность сниже-

Таблица 3
Влияние ДБЭА и карбоната кальция на физико-механические свойства и огнестойкость ПВХ-пластиката

Состав	$\sigma_{\text{раз}}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	$T_{\text{хр}}$, °C	Термостабильность, при 200°C, мин	КИ, %
27% ДБЭА + 6,56% CaCO ₃ (исходная рецептура)	18,0	180	60,5	–28	60	25
25% ДБЭА + 8,56% CaCO ₃	16,6	195	41,2	–23	47	28,6
23% ДБЭА + 10,56% CaCO ₃	17,7	196	49,5	–20	47	27,5
20% ДБЭА + 13,56% CaCO ₃	20,5	167	137,3	–16	65	29,1

ния содержания ДБЭА в базовой рецептуре исходного пластика И40-13 за счет повышения количества карбоната кальция, а затем исследовать эксплуатационные свойства полученных составов. Содержание ПВХ и остальных компонентов в базовой рецептуре оставалось при этом неизменным.

Результаты исследования физико-механических свойств и огнестойкости полученных композиций приведены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 3, можно сказать, что для пластификации 62 масс. % ПВХ, содержащегося в И40-13А, достаточно 20 масс. % ДБЭА, при этом содержание наполнителя можно увеличивать минимум в два раза. Значение КИ при данном соотношении компонентов повышается на 4 единицы и становится равным 29,1%. Однако температура хрупкости с уменьшением содержания пластификатора уменьшается.

В дальнейшем нами исследовано влияние количества наполнителя (каолина) на огнестойкость ПВХ-пластиката (табл. 4).

Результаты изучения огнестойкости композиционного ПВХ-пластиката, приведенные в табл. 4, показывают, что кислородный индекс пластиката значительно повышается при увеличении содержания каолина. Оптимальным содержанием является 15%, так как при уменьшении количества введенного наполнителя КИ падает, а при увеличении — остается без изменения.

Таблица 4

Зависимость кислородного индекса ПВХ-пластиката от состава

Состав	Кислородный индекс, %
ПВХ-пластикат (исходная рецептура)	25
ПВХ-пластикат + 5 % каолина	27,5
ПВХ-пластикат + 10 % каолина	28
ПВХ-пластикат + 15 % каолина	29,5
ПВХ-пластикат + 20 % каолина	29
ПВХ-пластикат + 15 % каолина + 7% CaCO ₃	29,4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, каолин является перспективным, дешевым и экологически безопасным наполнителем для ПВХ-материалов, который эффективно снижает их горючесть. Такой же эффект достигается при увеличении содержания карбоната кальция в исходной рецептуре ПВХ-пластиката. При совместном использовании каолина и избытка карбоната кальция синергического эффекта не наблюдается.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. М.: Знание, 1981. 61 с.
2. Вейл Э., Левчик С. Антипирены для пластмасс и текстиля. Практическое применение. Мюнхен: Изд-во Хансер, 2009.
3. Гликштерн М. В. Антипирены // Полимерные материалы. 2003. № 3. С. 22–23; № 4. С. 15–18.
4. Халтуринский Н.А., Берлин А.А., Попова Т.В. Горение полимеров и механизмы действия антипиренов // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 2. С. 21.
5. Копылов В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. 224 с.
6. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Изд. Лабиринт, 1994. 367 с.
7. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
8. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я., Михайлов Д.С., Ушков В.А., Филин Л.Г. Пожарная опасность строительных материалов. М.: Стройиздат, 1988. 380 с.
9. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 160 с.
10. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
11. Булах А.Г. Общая минералогия. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2002. 356 с.
12. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
13. Кац С., Милевски Д. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М.: Химия, 1981. 736 с.
14. Плотникова Г.В., Егоров А.Н., Халиуллин А.К., Гусарова Н.К., Шайхутдинова С.И. Влияние фосфорорганических добавок и минеральных наполнителей на горючесть пластизолов // Пожаровзрывобезопасность. 2002. Т. 11, № 5. С. 24–27.

15. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. Свойства нанокомпозитов // Каучук и резина. 2004. № 6. С. 33.
16. Ланина Т.Ф., Тимошенко В.Б. и др. Применение модифицированного термоударом фосфогипса в резиновых смесях, наполненных светлыми минеральными наполнителями // Каучук и Резина. 2003. № 4. С. 21–22.
17. Архиреев В.П., Готлиб Е.М., Ибрагимов М.А., Наумов С.В. Нанокомпозиты на основе силоксановых каучуков и слоистых силикатов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 514–518.
18. Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Микитаев А.К. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью // Научные технологии. 2012. № 1. С. 27–30.
19. Hirschler M.M. Thermal decomposition (STA and DSC) of PVC compounds under variety of atmosphere and heating rates. *Polymer Journal*. 1985; 22(2): 153–170.
20. Levchik S.V. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. 2006; 1–29.
21. Shaklein A.A. et al. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel. *Fuel*. 2019; 255(115878).
22. Snegirev A.Y. et al. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers. *Polymer degradation and stability*. 2017; 137: 151–161.
23. Edgeriey P.C., Oldland S.R. HCL-bildung beim verbrennung von PVC. *Kunststoffe*. 1980; 70(4): 217–221.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зарипов Ильназ Ильгизович – ассистент каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ilnaz.zaripov1996@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2051-831X>

Вихарева Ирина Николаевна – ассистент каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, irina.vikhareva2009@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5681-2767>

Мазитова Карина Азатовна – студент каф. «Водоснабжение и водоотведение», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, mazitova02@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1981-8756>

Шевелёв Иван Николаевич – студент каф. «Автомобильные дороги и технология строительного производства», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, ivanshevelev02@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9353-3241>

Мазитова Алия Карамовна – доктор химических наук, профессор, заведующий каф. «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, elenaasf@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2304-1692>

ВКЛАД АВТОРОВ

Зарипов И.И. – развитие методологии; участие в разработке материала; написание исходного текста; доработка текста.

Вихарева И.Н. – концепция исследования.

Мазитова К.А. – сбор материала.

Шевелёв И.Н. – сбор материала.

Мазитова А.К. – научное руководство; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 15.04.2022; одобрена после рецензирования 11.05.2022; принята к публикации 18.05.2022.