

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Мурзаканова М. М., Борукаев Т. А., Хаширова С. Ю., Микитаев А. К.

ФБГОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х. М. Бербекова», Нальчик, Россия (360004, Нальчик, ул. Чернышевского, 173), e-mail: boruk-chemical@mail.ru

Получены композиты на основе вторичного полиэтилентерефталата и органо­модифицированного монтмориллонита. Введение органо­модифицированного монтмориллонита в вторичный полиэтилен­терефталат приводит к изменению всего спектра эксплуатационных характеристик. В частности, ог­нестойкость композита вторичный полиэтилентерефталат/органомодифицированный монтмориллонит выше, чем у исходного полимера. Влияние органо­глины заключается в снижении доступа кислорода из воздуха в зону пламени, а также в образовании коксовой корки органо­глины на поверхности полимерного материала. Исследование физико-механических свойств композитов показало, что добавки значи­тельно влияют на деформационно-прочностные свойства материала в сторону улучшения. Введение органо­глины в вторичный полиэтилентерефталат приводит к снижению вязкости расплава исходного полимера. Причем вязкость расплава композита становится соизмеримой с вязкостью расплава про­мышленного полимера при содержании добавки 2–3 % по массе. Именно при этих значениях концен­трации органо­глины композиты обладают повышенными значениями механических свойств.

Ключевые слова: вторичный полиэтилентерефталат, органо­модифицированный монтмориллонит, огнестой­кость, физико-механические свойства.

COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF SECONDARY POLYETHYLENETEREPHTHALATE AND ORGANOMODIFITSIROVANNOGO OF MONTMORILLONITE

Murzakanova M. M., Borukayev T. A., Hashirova S. Y., Mikitayev A. K.

FBGOU VPO "Kabardino-Balkarian state university of name H.M. Berbeko-va", Nalchik, Russia (360004, Nalchik, Chernyshevskogo St., 173), e-mail: boruk-chemical@mail.ru

The composites on basis of secondary polyethyleneterephthalate and organomodifitsirovanny montmorillonite are received. Introduction of organomodifitsirovanny montmorillonite in secondary polyethyleneterephthalate leads to change of all range of operational characteristics. In particular, fire resistance of a composite secondary polyethyleneterephthalat/organomodifitsirovanny montmorillonite is higher, than at initial polymer. Influence organogline consists in decrease in access of oxygen from air in a flame zone, and also in formation of a coke crust organogline on a surface of a polymeric material. Research physicommechanical properties of composites showed that additives considerably influence deformation and strength properties of a material towards improvement. Introduction organogline in secondary polyethyleneterephthalate leads to decrease in viscosity of fusion of initial polymer. And viscosity of fusion of a composite to become commensurable with viscosity of fusion of industrial polymer at the maintenance of an additive of 2–3 % on weight. At these values of concentration organogline, composites possess the increased values of mechanical properties.

Key words: secondary polyethyleneterephthalate, organomodifitsirovanny montmorillonite, fire resistance, physicommechanical properties.

Введение

Практически все полимерные материалы обладают одним существенным недостатком – повышенной пожарной опасностью [3,4]. Пожары, обусловленные воспламенением и горением полимерных материалов, ежегодно наносят большой вред человеку. Во многих странах мира приняты специальные постановления об ограничении использования горючих полимерных материалов в строительстве промышленных и гражданских сооружений, при проектировании и создании транспортных средств, в электротехнике, электронике, производстве товаров бытового назначения. Принятие этих мер способ-

ствуется интенсификации научных исследований по огнестойким полимерным материалам.

Нужно отметить, что природа полимерных материалов такова, что их невозможно сделать полностью пожаробезопасными. Единственное, что можно предпринять – снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения.

Эффективным методом понижения горючести полимерных материалов является применение огнегасящих добавок – антипиренов [1,2,6]. Универсальных антипиренов для разных полимеров не существует, что объясняется, прежде всего, специфическим взаимодействием полимера с антипиреном, индивидуальными термическими характеристиками полимера и добавок.

Учитывая экологическую сторону проблемы, достаточно перспективным направлением в области снижения горючести полимерных материалов является применение в качестве антипиренов органомодифицированной глины [5]. В связи с этим в работе в качестве антипирена для вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТФ) использован органомодифицированный монтмориллонит (ММТ). Выбор органоглины ещё обусловлен отсутствием их негативного воздействия на окружающую среду, дешевизной и доступностью.

Для оценки огнестойкости полимерных материалов нами были исследованы такие характеристики, как линейная скорость выгорания образцов и коксовый остаток.

Для определения линейной скорости выгорания применяли стандартные пластины с размером 100·10·1 мм, высота пламени 100 мм.

Как показали наши исследования, горение исходного ВПЭТФ сопровождается достаточно сильным капанием расплава полимера, образованием черного дыма, интенсивным горением. В отличие от него композиты, содержащие органомодифицированный монтмориллонит, горят значительно медленнее, с незначительным образованием капель расплава полимера и дыма. Последнее обстоятельство играет важную роль в предотвращении попадания вредных продуктов разложения полимерных материалов в окружающую среду. Уменьшение линейной скорости выгорания и незначительное образование капель расплава в композитах ВПЭТФ + органоглина, очевидно, связано со снижением доступа кислорода из воздуха в зону пламени или с образованием коксовой корки органоглины на поверхности полимерного материала. Это образование снижает, во-первых, выход горючих продуктов в газовую фазу, во-вторых, уменьшает поток горючих газов к пламени. В свою очередь эти обстоятельства препятствуют распространению пламени, снижая тем самым скорость горения материала. Действительно, углерод, остающийся в твердой фазе, мог бы попасть в пламя и окислиться

до углекислого газа с большим тепловым эффектом. Конечно, в большом пожаре этим всё дело и кончится, и никакой пользы от образования кокса мы не получим, разве, что снижение выбросов загрязняющих веществ. Но следует заметить, что в данном случае плотность исходит от слабых источников зажигания, поэтому эффект от образования кокса так важен.

При этом следует отметить, что образующаяся в поверхностной зоне корка ММТ способствует охлаждению поверхностных слоев материала, т.е. температура поверхности композиционного материала при горении ниже температуры пламени. Последнее обстоятельство приводит к большим тепловым потерям, и скорость горения материала становится малой. Кроме того, следует отметить, что корка ММТ будет препятствовать переходу активных различных частиц из материала в пламенную зону, тем самым снижая горючесть данного материала. В результате этого композиты остывают раньше, чем превращаются в газообразные продукты горения.

На рис. 1 приведена зависимость линейной скорости выгорания полученных композитов от содержания ММТ. Как видно из рисунка, введение органоглины способствует уже при ее концентрации 0,5 масс. % значительному снижению горючести полимера. А при введении органомодифицированного ММТ в ВПЭТФ в количестве 2 и 5 масс. % данные композиционные материалы гаснут сразу и через 40 с, соответственно. При этом следует отметить, что горение данных композитов сопровождалось незначительным каплеобразованием и присутствием черного дыма. Однако композиты ВПЭТФ + органоглина по значениям линейной скорости выгорания лучше исходного ВПЭТФ.

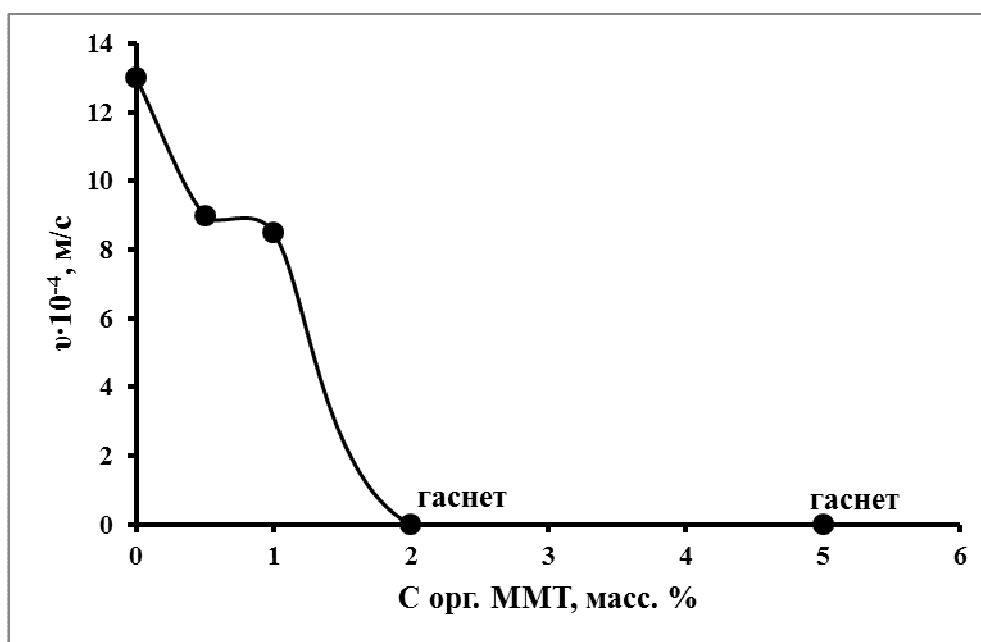


Рис. 1. Зависимость линейной скорости выгорания композитов

ВПЭТФ + органоглина от содержания антипирена

Для подтверждения понижения горючести полученных композитов был определен коксовый остаток по данным термических исследований (рис. 2).

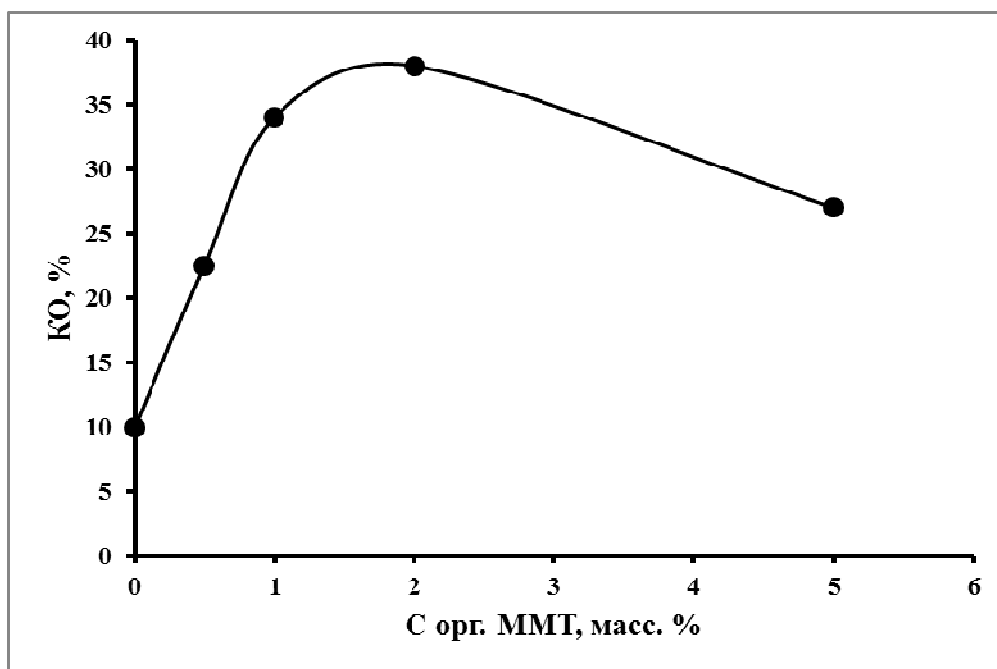


Рис. 2. Зависимость коксового остатка композитов ВПЭТФ + органоглина от содержания антипирена

При этом было обнаружено, что введение в ВПЭТФ органоглины способствует увеличению коксового остатка по сравнению с исходным полимером. Причем, для композитов на основе ВПЭТФ и органоглины в количестве 1 и 2 масс. % характерно значительное коксовое число 34, 38 %, соответственно. Результаты определения коксового остатка согласуются со значениями линейной скорости выгорания композитов. Как видно из рис. 2, добавка органоглины в той или иной мере повышает огнестойкость ВПЭТФ. При этом можно утверждать, что найдена достаточно оптимальная концентрация органоглины во ВПЭТФ – содержание органоглины в количестве 2 масс. %, для которой характерны лучшие результаты линейной скорости выгорания и коксового остатка. Кроме того, важно отметить, что при повышенных температурах органоглина не разлагается с выделением токсичных веществ в окружающую среду. В этом плане органоглина – весьма перспективная добавка к полимерным материалам не только для повышения их огнестойкости, но и в качестве экологически чистого антипирена, продукты разложения которой не представляют опасности для людей.

Следует отметить, что перед исследователем всегда стоит проблема сохранения основных физико-механических показателей полимерного материала при введении в него различных добавок. В связи с этим в рамках данной работы нами были проведены исследования влияния органоимодифицированного ММТ на эксплуатац-

онные характеристики ВПЭТФ, а именно на реологические и механические свойства полученных композитов.

Информативным и надежным методами оценки реологических и механических свойств полученных композиций являются определение показателя текучести расплава (ПТР) и деформационно-прочностных характеристик. В частности, по изменению ПТР можно судить о структурных, реологических, молекулярно-массовых изменениях, происходящих в полимерной матрице под действием различных факторов. Исследование зависимости ПТР ВПЭТФ от содержания органофицированного ММТ показало, что добавка значительно влияет на вязкость расплава полимера (рис. 3). Как видно из рис. 3, введение органоглины в ВПЭТФ приводит к достаточно резкому увеличению значений ПТР полимера. При этом следует отметить, что при содержании органофицированного ММТ в ВПЭТФ 0,5 масс. % значение ПТР несколько выделяется.

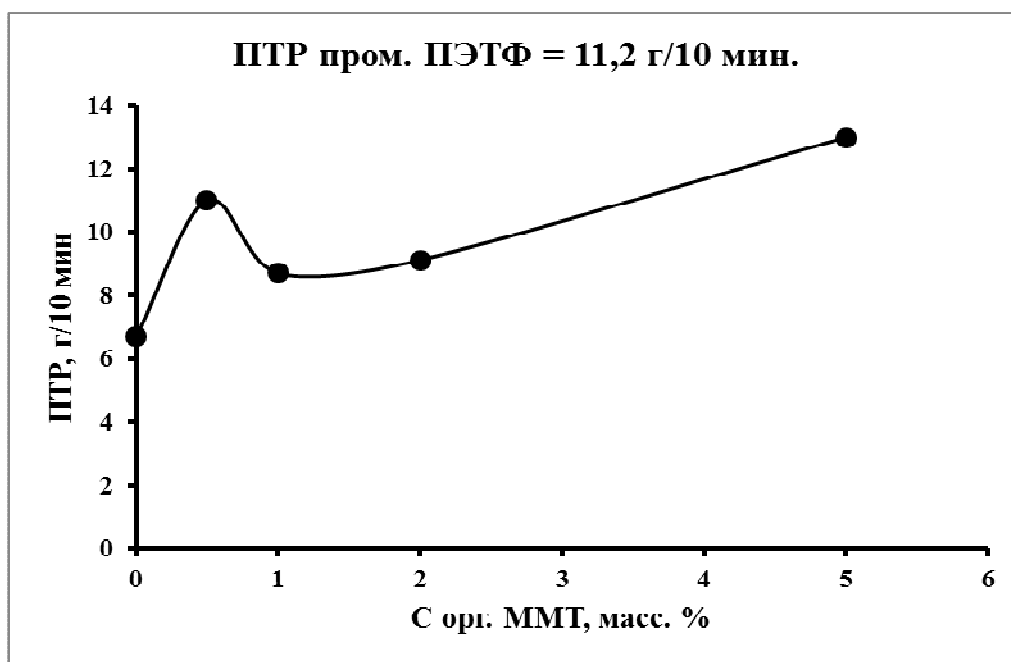


Рис. 3. Зависимость ПТР композитов ВПЭТФ + органоглина от содержания добавки. Очевидно, такое поведение связано со структурными изменениями, происходящими в полимерной матрице. Можно предположить, что при смешении полимера и органоглины, частицы последней разделяются на отдельные силикатные слои и распределяются в матрице, образуя эксфолированную структуру. В свою очередь, такая эксфолиация органоглины приведет к изменению основных эксплуатационных свойств полимера. В целом значения ПТР полученных композитов выше, чем у исходного полимера и близки к значениям ПТР промышленного ПЭТФ.

Одной из характеристик полимера, на что следует обратить внимание – это надмолекулярная структура. При этом одним из параметров, характеризующих

надмолекулярную структуру и во многом определяющей механические свойства, является плотность, которую оценивали гидростатическим взвешиванием (рис. 4).

Как видно из рис. 4, введение органофицированного ММТ в количестве до 1 масс. % приводит к резкому падению значений плотности материала. Падение плотности связано с влиянием ММТ на надмолекулярную структуру полимерной матрицы. Можно предположить, что частицы глины разрыхляют полимерную матрицу за счет эксфолиации, который впоследствии приводит к снижению сил межмолекулярного взаимодействия. Дальнейшее увеличение содержания органоглины приводит к некоторому повышению плотности композитов. Очевидно, частицы ММТ выполняют роль зародышей кристаллических образований или более упорядоченных структур, которые и приводят к изменению плотности материала в сторону повышения.

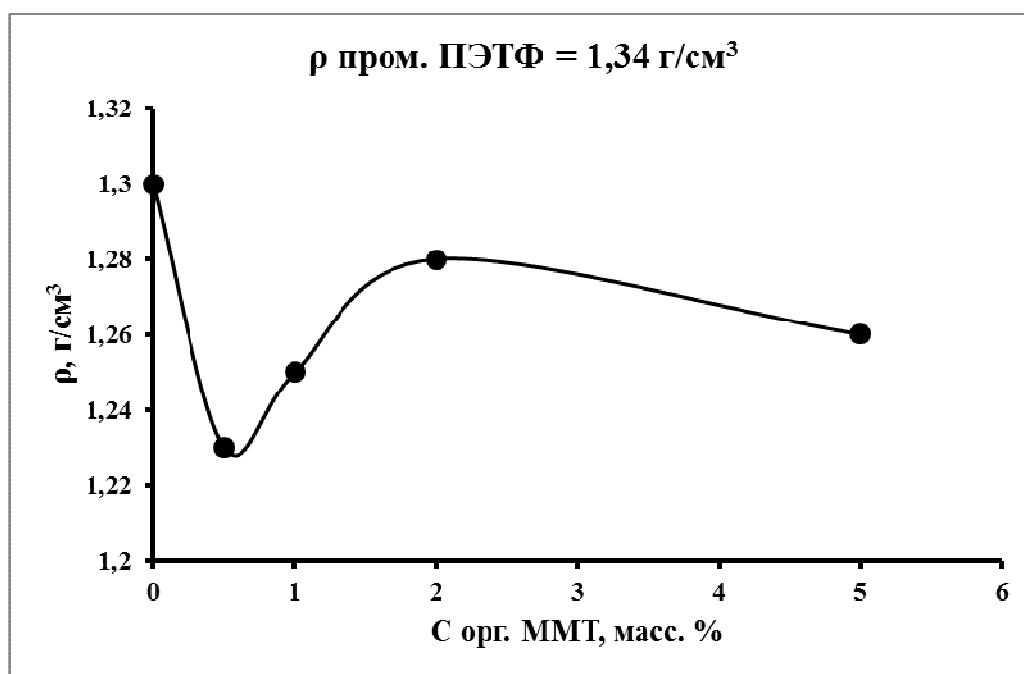


Рис. 4. Зависимость плотности композитов ВПЭТФ + органоглина от содержания антипирена

Все эти структурные преобразования будут оказывать определенное влияние и на механические, прочностные свойства материала. Так, исследование ударной вязкости ВПЭТФ, модифицированного органоглиной (рис. 5), показало, что значения ударной вязкости модифицированного ПЭТФ выше, чем у исходного полимера. Экстремальный рост наблюдается при содержании ММТ в композитах до 2 масс. %. Дальнейшее повышение содержания ММТ в полимере приводит к снижению ударной вязкости. Очевидно, такое поведение композитов ВПЭТФ + органоглина в ударных испытаниях объясняется тем, что при содержании органоглины в композитах до 2 % материал становится более прочным за счет упрочняющего действия частиц глины.

При этом композиты становятся менее дефектными. Снижение ударной вязкости при увеличении содержания ММТ выше 2 масс. % объясняется тем, что полимерная матрица не справляется со значительным количеством частиц глины, которые могут находиться в матрице в качестве агломератов. Последнее обстоятельство может привести к образованию дефектной структуры, т.е. точек разрушения.

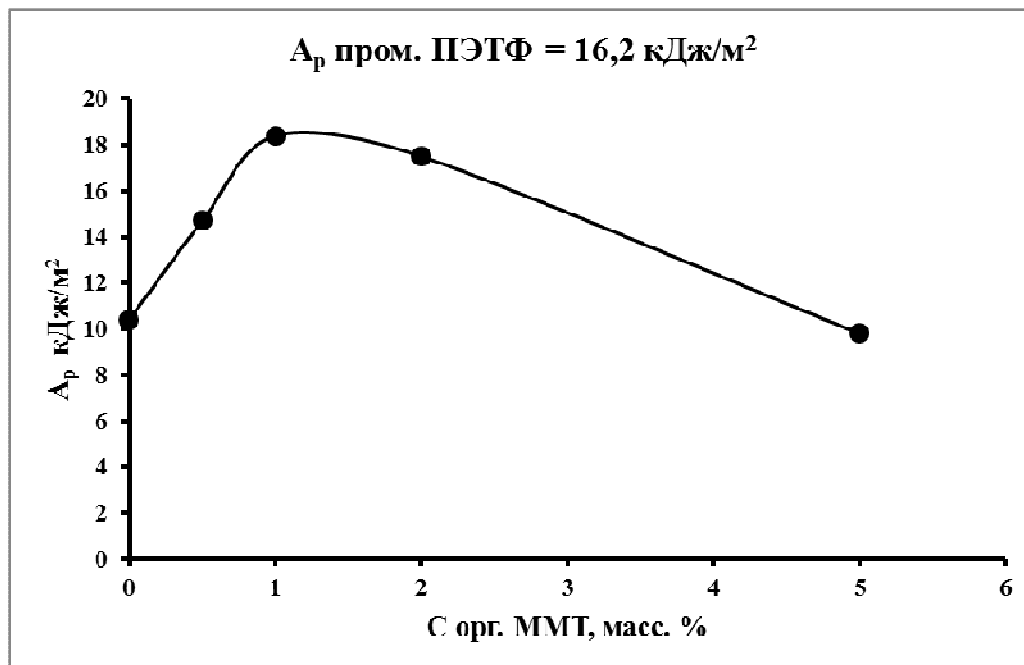


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости композитов ВПЭТФ + органоглина от содержания антипирена

Таким образом, учитывая результаты оценки огнестойкости и физико-механических свойств полимерных композитов, можно утверждать, что оптимальным содержанием органомодифицированного ММТ в ВПЭТФ является до 2 масс. %. При этом получены самозатухающие композиты. Исходя из результатов работы, полученные композиты на основе ВПЭТФ и органомодифицированного ММТ, которые обладают пониженной горючестью, можно рекомендовать в качестве перспективных огнестойких полимерных материалов различного назначения, а также могут быть использованы для решения проблемы утилизации отходов на основе ПЭТФ.

Список литературы

1. Брацыхин Е. А. и др. Переработка пластических масс в изделия. – Л.: Химия, 1960. – 168 с.
2. Заиков Г. Е., Арцис М. И. Антипирены для полимерной промышленности // Химическая промышленность. – 2000. – № 5. – С. 50.

3. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 158 с.
4. Копылов В. В. Полимерные материалы с пониженной горючестью. – М.: Химия, 1986. – 222 с.
5. Ломакин С. М., Заиков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47. – № 1. – С. 104-120.
6. Узденский В. Б. Трудногорючие полимерные материалы // Пластические массы. – 2003. – № 2. – С. 10-15.

Рецензенты:

Шогенов Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией горного природопользования ИЭГТ КБНЦ РАН, г. Нальчик.

Алоев Владимир Закиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В. М. Кокова, г. Нальчик.