

Изменение физико-механических свойств интумесцентных полимерных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида при введении твердофазных антиприренов

The influence of solid-phase fire retardants on the physical and mechanical properties of intumescent polymer materials based on plasticized polyvinyl chloride

A.A. ГАЛИГУЗОВ, А.А. СЕРДАН (МЛАДШ.), Н.В. ЯШИН, В.В. АВДЕЕВ

A.A. GALIGUZOV, A.A. SERDAN (JR.), N.V. YASHIN, V.V. AVDEEV

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

agaliguzov@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования изменения физико-механических свойств полимерных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида различного состава при введении твердофазных антиприренов в процессе переработки экструзией. В качестве комплексного антиприрена была использована смесь окисленного графита и ультрадисперсного гидроксида алюминия. Установлено влияние нескольких факторов на изменение физико-механических свойств: молекулярной массы полимера, содержания низко- и высокомолекулярного пластификатора, гранулометрического состава окисленного графита в составе комплексного антиприрена.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластификатор, антиприрен, окисленный графит, прочность при растяжении, твердость, плотность, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, интумесцентные материалы

The paper presents the results of a study of changes in the physical and mechanical properties of polymer materials based on plasticized polyvinyl chloride of various compositions with the introduction of solid-phase flame retardants during extrusion processing. A mixture of oxidized graphite and ultrafine aluminum hydroxide was used as a complex flame retardant. Several key factors influencing the changes in physical and mechanical properties have been identified: the molecular weight of the polymer, the content of low and high molecular weight plasticizer, and the granulometric composition of oxidized graphite in a complex flame retardant.

Keywords: polyvinyl chloride, plasticizer, fire retardant, expandable graphite, tensile strength, hardness, density, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, intumescence materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-3-8

Введение

В настоящее время огнезащитные материалы (ОЗМ) на основе поливинилхлорида (ПВХ) нашли широкое применение при создании изделий для пассивной огнезащиты промышленных и жилых зданий и сооружений [1–3]. ПВХ является негорючим полимером с высоким кислородным индексом (до 49%) [4], однако это достаточно жесткий полимер, и при создании изделий на его основе, в особенности, рулонных материалов и эластичных профилей, необходимо введение низкомолекулярных горючих пластификаторов, которые приводят к снижению кислородного индекса до 19–22% [5]. Для создания ОЗМ на основе пластифицированного ПВХ необходимо введение твердофазных антиприренов и интумесцентных материалов: окисленного графита, способного к резкому расширению при термическом ударе, гидроксидов металлов, разлагающихся при термолизе, триоксида сурьмы, соединений цинка, веществ, снижающих дымообразующую способность, и других [1–3, 6]. В таких материалах интумесцентный графит выполняет двойную функцию: он является как интумесцентным компонентом, способным к многократному вспениванию, так и эффективным антиприреном, при разложении которого образуются негорючие газы, вода, а также углекислый газ, содержание которых в продуктах разложения окисленного графита достигает 60 масс.% [1, 2, 7]. Применительно к рулонным ОЗМ, для определения их эффективности как средства пассивной огнезащиты используют несколько характеристик: степень вспенивания, воспламеняемость, прочность пенококса, физико-механические свойства материала и/или произведенного из него огнезащитного изделия. Последние, как правило, характеризуются эластичностью, которая важна при создании гибких рулонных материалов. Изменение физико-механических свойств материала при введении наполнителей является мерой их совместимости с полимерной матрицей [8–10].

Использование наполнителей в различных полимерных материалах обусловлено необходимостью изменения свойств, требуемых при создании конечных изделий. При модификации свойств полимерных материалов на основе ПВХ широко используются различные наполнители – инертные и активные. Первые снижают массу горючего компонента, вторые – влияют на химизм разложения полимера [11]. При выборе наполнителя руководствуются его физико-химической совместимостью с полимером, в обеспечении которой большую роль играет адгезия на границе раздела фаз полимер – наполнитель [12].

ПВХ – это полярный полимер, который имеет высокое содержание хлора (от 56,7 до 74,0 масс.-% [13]) и хорошо совмещается со многими минеральными наполнителями. Для высокого наполнения полимера требуется использование компатибилизаторов и/или обработка аппретами [14, 15]. Способ повышения прочности межфазной границы основан на увеличении количества гидроксильных групп на поверхности наполнителя [16–18], для этого используются различные модификаторы с их высоким содержанием: β -циклогексстрин [16], $\text{Ca}(\text{OH})_2$, осажденный на поверхность наполнителя [17], хитозан [18]. Модификация приводит к увеличению межфазной адгезии и, как следствие, улучшению физико-механических свойств материала. ПВХ обладает слабыми кислотными свойствами, при этом его α -водородные атомы могут формировать связь с протон-акцепторными веществами [19]. На поверхности раздела фаз ПВХ взаимодействует с наполнителями, имеющими основные свойства поверхности (CaCO_3 , гидроксидами металлов). В частности, гидроксиды металлов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$) являются примерами наполнителей, которые содержат реакционноспособные $-\text{OH}$ -группы, благодаря которым при совмещении с ПВХ образуется прочная связь на границе раздела фаз. Напротив, наполнители, поверхность которых обладает явно

Таблица 1. Фракционный состав (масс.%) частиц бисульфатного окисленного графита марки EG-250 (мм) (по данным ситового анализа, ГОСТ 18318 – 94).

+1,0	-1,0...+0,63	-0,63...+0,4	-0,4...+0,315	-0,315...+0,2	-0,2...+0,16	-0,16...+0,1	-0,1...+0,05	-0,05
0	0	0,5	1,7	54,8	27,4	0,1	13,9	1,5

выраженными кислотными свойствами, показывают плохую совместимость с ПВХ [14].

Для создания негорючих гибких материалов на основе ПВХ используется широкий ряд антиприренов различной природы и состава, которые обладают как кислотными (полифосфат меламина, фосфат и полифосфат аммония, цианурат меламина), так и основными свойствами (Sb_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgCO_3). Бисульфатный окисленный графит (ОГ) широко применяется для интумесцентных ОЗМ. В зависимости от природы, содержания остаточного интеркалята и наличия функциональных групп его показатель кислотности может изменяться в широком интервале.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния комплексного антиприрена, содержащего бисульфатный окисленный графит и ультрадисперсный гидроксид алюминия, на физико-механические свойства огнезащитных материалов на основе пластифицированного ПВХ различного состава.

Экспериментальная часть

Для получения полимерных огнезащитных материалов были использованы следующие компоненты:

- 1) суспензионный ПВХ по ТУ 20.16.30-001-83385954–2018 с различной молекулярной массой марок 257RF (КФ = 57), 263RB (КФ = 63) и 271PC (КФ = 71);
- 2) пластификатор диоктилфталат (ДОФ) высшего сорта (ГОСТ 8728–88);
- 3) комплексный стабилизатор на основе свинца марки РИТ-МИКС-2040/2 (ТУ 20.59.56-020-21996423–2020);
- 4) стеариновая кислота марки SA1860 (Китай), температура плавления – 52°C;
- 5) бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук марки ПБНК-3365 (ТУ 38.30328–2008), содержание связанного акрилонитрила 31–35% (ПБНК);
- 6) ультрадисперсный гидроксид алюминия марки TS 303 (ТУ 20.13.25.117-001-23374430–2022), размер частиц D90 – 15 мкм, pH водной суспензии – 9,2;
- 7) бисульфатный окисленный графит (ОГ) марки EG-250 (Китай), степень расширения – 250 см³/г, выход пенографита – 65%, pH водной вытяжки – 2,9, фракционный состав – см. табл. 1.
- 8) ОГ марки EG-250, фракция (-0,315 +0,2) мм;
- 9) ОГ марки EG-250, фракция (-0,2 +0,16) мм;
- 10) ОГ марки EG-250, фракция (-0,16) мм.

Компоненты 8, 9 и 10 были получены в результате фракционирования компонента 7 на грохотах с ячейкой квадратного сечения соответствующего размера.

В зависимости от рецептуры варьировали несколько параметров: – молекулярную массу ПВХ; – содержание низкомолекулярного пластификатора – ДОФ; – содержание высокомолекулярного пластификатора – ПБНК; – гранулометрический состав ОГ.

Во всех случаях содержание комплексного антиприрена составляло 40 масс.% (30% ОГ и 10% гидроксида алюминия), тогда как содержание полимерного материала – 60 масс.%. Содержание ДОФ варьировали в ряду 30–70–110 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Содержание ПБНК в ОЗМ варьировали в ряду от 0 до 20 масс.% с шагом 5%.

Для оценки влияния введения комплексного антиприрена на свойства полимерных материалов были получены композиции полимерных (ПМ) и огнезащитных материалов (ОЗМ) смешением в расплаве. Для получения материалов был использован трехстадийный процесс. На первой стадии был получен пластикат ПВХ в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS (LabTech, Тайвань) при конечной температуре смешения 105–110°C с последующим охлаждением и кондиционированием при комнатной температуре в течение 24 часов. На второй стадии компоненты в виде порошков были смешаны в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS при комнатной температуре при скорости вращения мешалки 1200–1400 об./мин. до получения премиксов. На третьей стадии премиксы ПМ и ОЗМ

были компаундированы и экструдированы на двушнековом экструдере LTE20-44 (LabTech, Тайвань) ($D_{\text{Ш}} = 20$ мм, $L/D = 44$) при температуре 160–165°C с использованием Т-образной плоскощелевой фильтры для получения полотна шириной 48–52 мм и толщиной 1,5–1,6 мм. Для всех составов при экструзии фиксировалась нагрузка на привод шнековой пары. Таким образом были наработаны материалы, указанные в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Состав и обозначение ПМ и ОЗМ при содержании ПБНК в ОЗМ 5,0 масс.%.

Марка ПВХ	Содержание ДОФ, масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ		
	30	70	110
257RF	–	257-70-5	–
263RB	–	263-70-5	–
271PC	271-30-5	271-70-5	271-110-5

Таблица 3. Состав и обозначение ПМ и ОЗМ при содержании ДОФ 70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.

Марка ПВХ	Содержание ПБНК в ОЗМ, масс. %				
	0	5	10	15	20
257RF	–	–	–	–	–
263RB	–	–	–	–	–
271PC	271-70-0	271-70-5	271-70-10	271-70-15	271-70-20

Для полимерных материалов обозначение имеет префикс ПМ, для огнезащитных – префикс ОЗМ (гранулометрический состав ОГ в их составе – см. табл. 1).

Для оценки влияния гранулометрического состава ОГ на физико-механические свойства ОЗМ было получено три материала, в которых компонент 7 был заменен на компоненты 8, 9 или 10 (базовый состав – ОЗМ 271-70-5).

Для антиприренов были определены pH водной суспензии (для $\text{Al}(\text{OH})_3$ – по ГОСТ 21119.3–91) и водной вытяжки (для ОГ – по ГОСТ 17818.6–90).

Исследование состава антиприренов было проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker TENSOR 27 с детектором DLaTGS (Bruker, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Состав прессованных таблеток с галогенидами щелочных металлов (КBr): соотношение TS-303:KBr = 1:500, соотношение EG-250:KBr = 1:850.

Для образцов полимерных и огнезащитных материалов были определены прочность (σ_t) и относительное удлинение (ε_t) при растяжении согласно ГОСТ 270–75. Испытание было проведено при комнатной температуре на образцах типа II с использованием универсальной испытательной машины серии HxK-S/U, модификация H5K-S, при скорости перемещения 500 ± 50 мм/мин.

Плотность (D) и твердость по Шору А (H_A) экструдированных лент определяли по ГОСТ 15139–69 и ГОСТ 24621–2015 соответственно.

Исследование морфологии частиц антиприренов и полимерных и огнезащитных материалов было проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMU (TESCAN, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 В.

Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ образцов ОГ и ультрадисперсного $\text{Al}(\text{OH})_3$, представлены на рис. 1 и 2. Использованные наполнители имеют различные размеры и морфологию частиц: для ОГ характерна чешуйчатая форма с высокой анизотропией формы ($r \approx 20$), в то время как для частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ – высокая изотропия формы ($r < 2$). Частицы обоих наполнителей имеют низкую шероховатость поверхности. Эти наполнители имеют различные показатели кислотности: 2,9 – для ОГ и 9,2 – для $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Оценку химической структуры поверхности частиц наполнителей проводили по ИК-спектрам (рис. 3 и 4).

Согласно ИК-спектру (рис. 3), бисульфатный окисленный графит марки EG-250 характеризуется наличием ряда функциональных групп: O–H (3438 см⁻¹), карбоксильной –COOH (1388 см⁻¹), карбонильной –C=O (1700 см⁻¹), ароматической C=C группы (1633 см⁻¹).

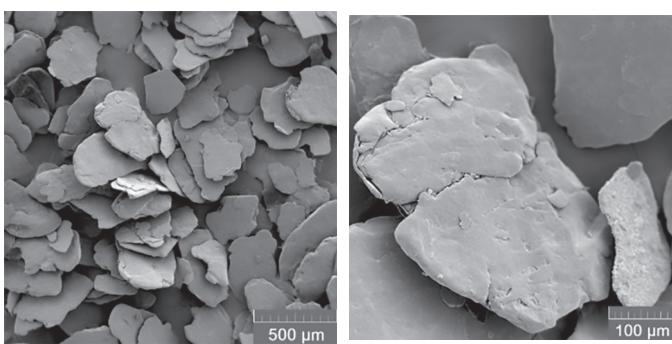


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц окисленного графита марки EG-250.

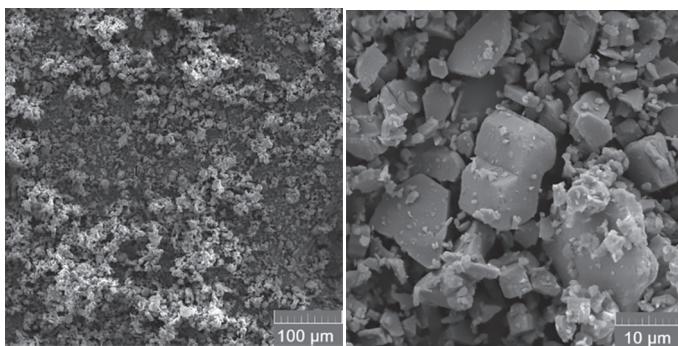
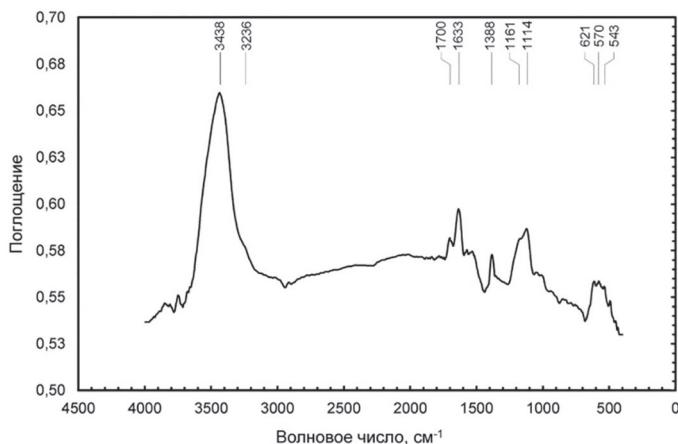
Рис. 2. СЭМ-изображения частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ марки TS 303.

Рис. 3. ИК-спектр поглощения бисульфатного окисленного графита марки EG-250.

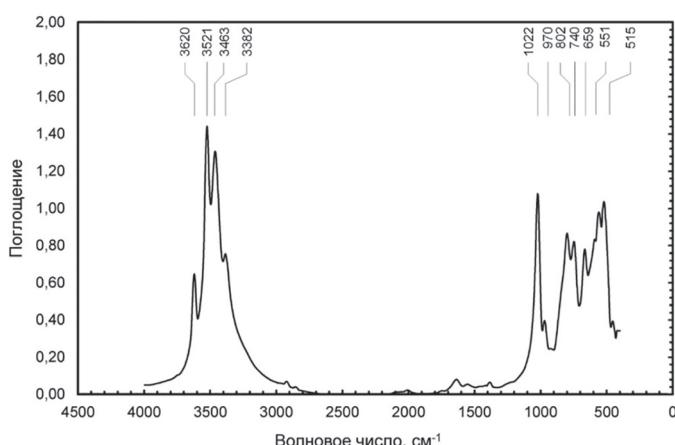


Рис. 4. ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303.

Несколько полос в области 1050–950 cm^{-1} могут соответствовать колебаниям группы $\text{S}=\text{O}$, их низкая интенсивность связана с низкой концентрацией этих групп в составе ОГ. Полоса 1114 cm^{-1} может соответствовать как кислородсодержащей группе $\text{C}-\text{O}$, так и асимметричным колебаниям SO_4^{2-} [20–22]. Гидроксильные группы находятся на поверхности базальных слоев. Судя по высокой интенсивности пика 3438 cm^{-1} , их содержание велико.

ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303 характеризуется наличием, главным образом,

полос валентных (в диапазоне от 3620 до 3382 cm^{-1}) и деформационных колебаний (1022 и 970 cm^{-1}) $\text{HO}-$ группы. Полосы в диапазоне от 650 до 515 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\text{HO}-$ группы и колебаниям $\text{Al}-\text{O}-$ группы [23].

При получении полимерных и огнезащитных материалов были использованы два компонента – пластикат ПВХ и бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук (рис. 5). Последний рассматривается как высокомолекулярный пластификатор [24].

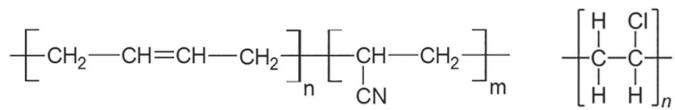


Рис. 5. Структурная формула ПБНК (слева) и ПВХ (справа).

Оба компонента являются полярными полимерами вследствие содержания полярных групп ($-\text{Cl}$ и $-\text{CN}$) и обладают высокой взаимной совместимостью [24, 25].

Таблица 4. Свойства полимерных и огнезащитных материалов в зависимости от их состава.

Материал	Плотность, D , g/cm^3	Твердость по Шору А, H_A , у. е.	Прочность при растяжении, σ_t , MPa	Относительное удлинение при максимальном напряжении, ϵ_t , %
257-70-5	ПМ	1,234	55	7,2
	ОЗМ	1,458	78	4,2
263-70-5	ПМ	1,242	58	9,0
	ОЗМ	1,447	78	5,1
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9
	ОЗМ	1,423	77	6,0
271-30-5	ПМ	1,312	80	19,3
	ОЗМ	1,393	86	9,1
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9
	ОЗМ	1,423	77	6,0
271-110-5	ПМ	1,195	44	6,5
	ОЗМ	1,414	70	4,1
271-70-0	ПМ	1,236	61	10,9
	ОЗМ	1,382	77	6,2
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9
	ОЗМ	1,423	77	6,0
271-70-10	ПМ	1,219	55	10,8
	ОЗМ	1,405	75	5,8
271-70-15	ПМ	1,175	49	10,6
	ОЗМ	1,367	73	5,1
271-70-20	ПМ	1,085	41	9,5
	ОЗМ	1,350	69	4,6
271-70-5 (базовый)	ОЗМ	1,423	77	6,0
	ОГ -0,315...+0,2 мм	1,383	73	4,7
271-70-5 ОГ -0,2...+0,16 мм	ОЗМ	1,392	74	5,7
	ОГ -0,1 мм	1,433	74	6,8

Далее было изучено влияние состава материалов на их плотность, прочность и твердость.

1. Плотность.

При изменении молекулярной массы ПВХ значение плотности ПМ практически не изменяется, тогда как для ОЗМ происходит снижение плотности на 2,5%, что может быть связано с образованием более пористой и дефектной структуры в случае состава с ПВХ с большей молекулярной массой, который имеет высокую вязкость расплава при переработке [2] (рис. 6).

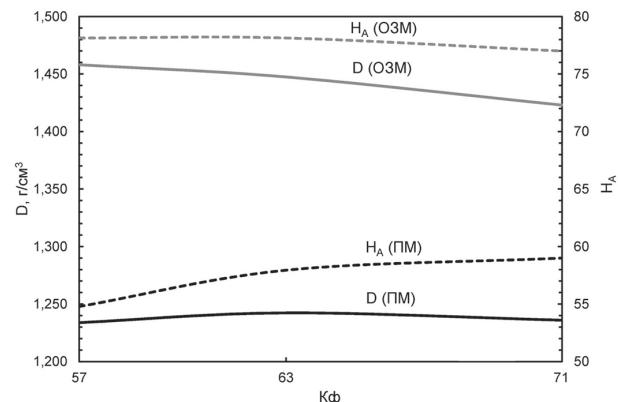


Рис. 6. Изменение D и H_A для ПМ и ОЗМ при увеличении молекулярной массы ПВХ.

Введение комплексного наполнителя приводит к росту плотности полимерного материала, в среднем, на 16–18%.

Введение пластификаторов по-разному влияет на свойства ПМ и ОЗМ. При увеличении содержания низкомолекулярного пластификатора (ДОФ) в ПМ от 30 до 110 масс.ч. наблюдается снижение плотности на 9%, тогда как увеличение содержания высокомолекулярного пластификатора (ПБКН) приводит к снижению плотности на 12%. Для ОЗМ плотность незначительно возрастает (на 1,5%) и снижается на 2% соответственно (рис. 7 и 8).

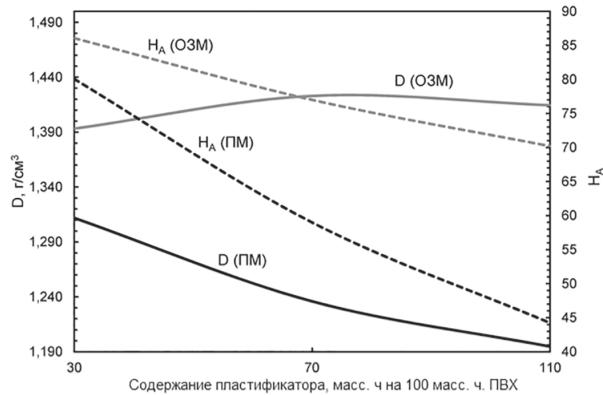


Рис. 7. Изменение D и H_A для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ДОФ.

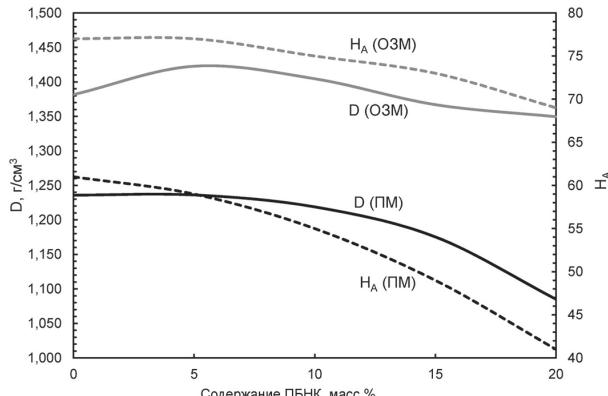


Рис. 8. Изменение D и H_A для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ПБКН.

В первом случае введение комплексного антиприпера в ПМ приводит к увеличению плотности, в среднем, на 6–18%, во втором – в среднем, на 12–24%. Такая разница объясняется тем, что при введении большей доли ДОФ межмолекулярные связи между макромолекулами ПВХ ослабляются и снижается вязкость полимерного материала. При снижении содержания ДОФ вязкость, напротив, возрастает, и в процессе экструзии степень механического воздействия на расплав снижается, что приводит к недостаточной степени деагломерации наполнителя и образованию дефектов (рис. 9) [28].

Введение наполнителя в пластикат ПВХ сопровождается миграцией части пластификатора из глобул полимера и смачиванием поверхности наполнителя. Увеличение содержания высокомолекулярного пластификатора (ПБКН), напротив, сопровождается рос-

тим вязкости полимерного материала, что приводит к образованию более дефектной структуры наполненного полимерного материала (рис. 10).

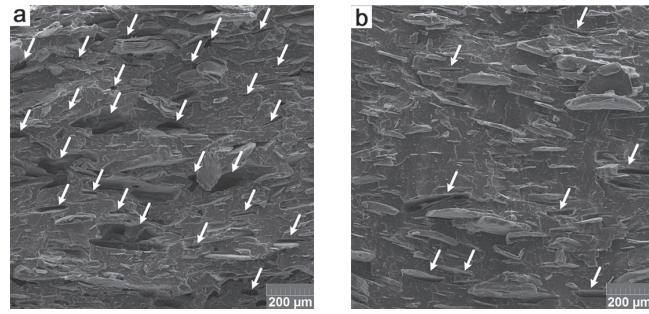


Рис. 9. СЭМ-изображения изломов ОЗМ 271-30-5 (а) и ОЗМ 271-100-5 (б).

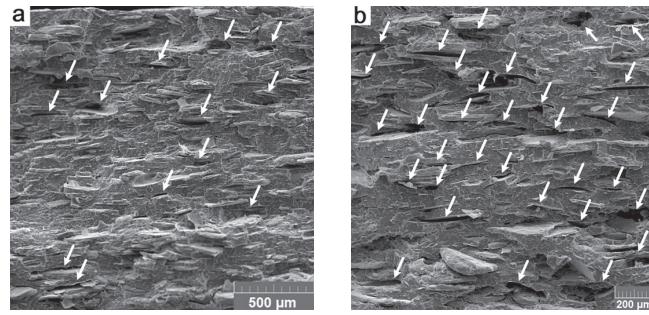


Рис. 10. СЭМ-изображения изломов ОЗМ 271-70-0 (а) и ОЗМ 271-70-20 (б).

2. Твердость.

При увеличении молекулярной массы ПВХ значение H_A незначительно возрастает (с 55 до 59 у.е.), что связано с ростом длины макромолекулы. В случае ОЗМ значение H_A не изменяется (рис. 6). Введение антиприпера в ПМ приводит к увеличению твердости, в среднем, в 1,3–1,4 раза. При увеличении содержания ДОФ от 30 до 110 масс.ч. наблюдается снижение твердости ПМ с 80 до 44 у.е. (в 1,8 раза), что является типичным при получении пластиков ПВХ (рис. 7). Снижение этого показателя лежит в основе методики определения эффективности пластификатора [29]. Твердость для ОЗМ снижается в 1,2 раза. Такая разница связана с тем, что наполнители усиливают связь между макромолекулами полимера, затрудняя их скольжение относительно друг друга [27]. Увеличение содержания ПБКН приводит к снижению твердости ПМ и ОЗМ в 1,5 и 1,1 раза для ПМ и ОЗМ соответственно (рис. 8). Характер этого изменения обусловлен твердостью ПБКН (49 у.е) [29]. Введение наполнителей приводит к увеличению твердости в 1,3–1,7 раза.

Согласно полученным результатам, ОЗМ 271-110-5 и ОЗМ 271-70-20 имеют приблизительно равные значения твердости – 70 и 69 у.е. При сравнении этих составов важно понимать, что ДОФ является низкомолекулярным пластификатором, склонным к миграции и выпотеванию. Составы с таким количеством ДОФ со временем становятся более жесткими и менее эластичными [24]. В случае высокомолекулярного пластификатора (ПБКН) миграции не происходит, но введение большого количества каучука приводит к значительной нагрузке на привод шнековой пары. Для сравнения, для материалов ОЗМ 271-70-0 и ОЗМ 271-70-20 этот показатель составляет 15 и 47%, соответственно.

3. Прочность (σ_t) и относительное удлинение (ϵ_t) при растяжении.

При увеличении молекулярной массы ПВХ происходит существенное увеличение значений σ_t (51% для ПМ и 42% для ОЗМ) и ϵ_t (58% для ПМ и 160% для ОЗМ), что связано с увеличением длины макромолекул ПВХ. При введении наполнителей с суммарной долей 40 масс.% происходит снижение значений σ_t (в среднем на 41–45%) и ϵ_t (в 1,7–2,8 раза) (рис. 11).

При увеличении содержания ДОФ значение σ_t снижается в 3,0 раза для ПМ и 2,2 раза для ОЗМ, в то время как значение ϵ_t увеличивается в 1,5 раза для ПМ и в 3,1 раза для ОЗМ. Введение наполнителей приводит к снижению значений σ_t и ϵ_t в 1,6–2,1 раза и 1,6–3,4 раза, соответственно (рис. 12).

При увеличении содержания ПБКН показатель σ_t меняется незначительно для ПМ и снижается на 25% для ОЗМ, для ϵ_t характерно увеличение: 1,86-кратное для ПМ и 2,52-кратное для ОЗМ.

Введение наполнителей приводит к снижению σ_t и ε_t : в 1,8–2,1 и 1,2–1,7 раза, соответственно (рис. 13).

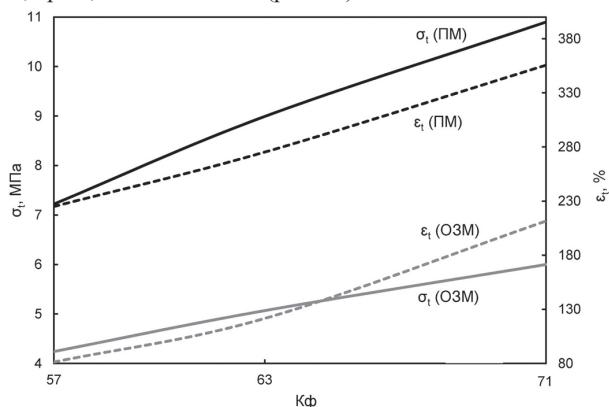


Рис. 11. Изменение σ_t и ε_t для ПМ и ОЗМ при увеличении молекулярной массы ПВХ.

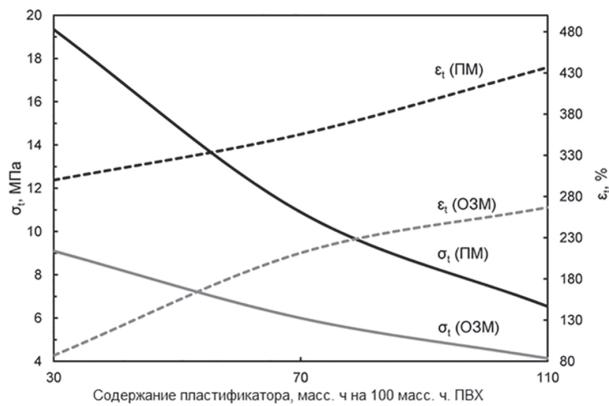


Рис. 12. Изменение σ_t и ε_t для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ДОФ.

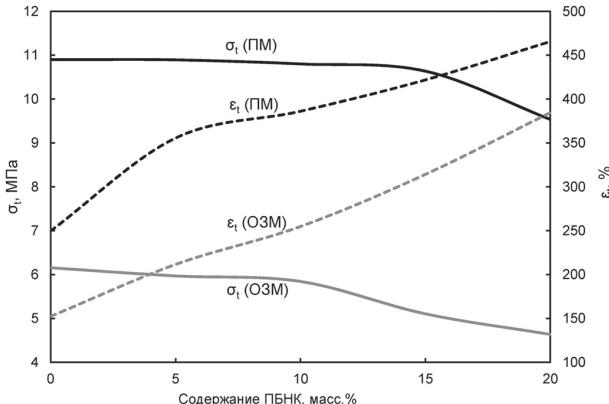


Рис. 13. Изменение σ_t и ε_t при растяжении для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ПБНК.

Для получения ОЗМ была использована смесь наполнителей ОГ:Al(OH)₃ в соотношении 3:1 масс.ч. В целом, ее введение во всех случаях приводит к заметному снижению прочности при растяжении – до 3,4 раз. Это связано с тем, что основным наполнителем в смеси антиприренов является ОГ: он обладает явно выраженным кислотными свойствами (рН 2,9). Несмотря на высокое содержание гидроксильных групп, вероятно, их наличие не играет определяющей роли в формировании прочной связи на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Очевидно, падение прочностных свойств связано с кислотными свойствами ОГ [14] и, в особенности, с анизотропией формы.

Для оценки влияния размера частиц на физико-механические свойства ОЗМ были использованы материалы, полученные с ОГ различного гранулометрического состава: фракции –0,315...+0,2, –0,2...+0,16 и –0,16 мм. С уменьшением размера частиц их анизотропия формы снижается с 25 до 7,5 (рис. 14).

Уменьшение размера частиц ОГ приводит к незначительному росту плотности (на 3,6%), твердость ОЗМ практически не изменяется. Значения σ_t и ε_t возрастают в 1,45 и 2,0 раза, соответственно (рис. 15).

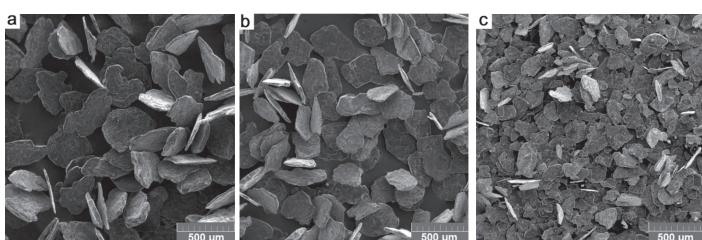


Рис. 14. СЭМ-изображения частиц окисленного графита марки EG-250: a) –0,315 +0,2 мм, b) –0,2 +0,16 мм, c) –0,16 мм.

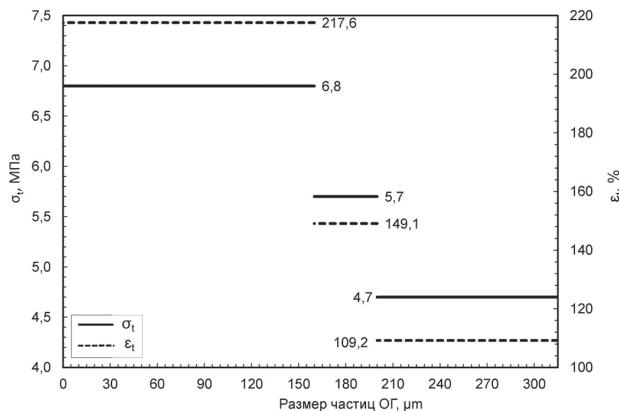


Рис. 15. Изменение σ_t и ε_t для ОЗМ в зависимости от гранулометрического состава ОГ.

Согласно [26, 27], размер частиц наполнителя определяет формирование дефектов на поверхности раздела фаз матрица-наполнитель в форме либо овальной, либо ромбовидной. Первые образуются при размере частиц наполнителя до 100 мкм, их наличие не снижает механические свойства, вторые – при размере частиц наполнителя более 100 мкм. В этом случае возникают дефекты, которые вначале растут как овальные поры, а затем трансформируются в поры ромбовидной формы. Они являются микротрецинами, растущими поперец направления вытяжки. Это приводит к раннему разрушению полимерного материала. При растяжении отслаивание матрицы происходит по ромбовидным дефектам, что сказывается на характерном снижении прочности [28]. Также в случае частиц меньшего размера возрастает однородность смешения [31].

Заключение

В результате исследования было установлено:

1. Введение комплексного антиприrena, содержащего окисленный графит и гидроксид алюминия, приводит к значительному снижению прочностных свойств полимерных материалов – падение прочности при растяжении достигает 3,4 раза. Характер такого изменения существенно зависит от гранулометрического состава окисленного графита: для более мелких фракций окисленного графита снижение прочности ПВХ-материалов с его участием менее выражено.

2. Увеличение молекулярной массы полимера приводит к росту прочности и при этом образованию более дефектной структуры ОЗМ.

3. Введение низко- и высокомолекулярного пластификатора схожим образом влияет на изменение свойств полимерных материалов: при увеличении содержания пластификатора происходит снижение прочности и рост относительного удлинения при растяжении.

4. При введении комплексного антиприrena увеличивается плотность, однако в случае более вязких составов (с низким и высоким содержанием низко- и высокомолекулярного пластификатора, соответственно) образуется более дефектная структура полимерного материала.

5. При изменении молекулярной массы полимера твердость материалов на его основе практически не меняется, тогда как, введение пластификатора приводит к существенному снижению этого показателя.

6. Полученные зависимости физико-механических свойств интумесцентных ПВХ-материалов от состава наполнителя и молеку-

лярной массы полимерного связующего следует принимать во внимание при оценке влияния на данные наполненные полимерные (огнезащитные) материалы внешних механических, а также атмосферных воздействий.

7. Проведенные исследования позволяют спрогнозировать физико-механические свойства гибких огнезащитных полимерных материалов при введении твердофазных антиприренов, в состав которых входит окисленный графит.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011590086-0.

Литература

1. Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластиков различного состава // Пластические массы. 2023. №11–12. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25.
2. Галигузов А.А., Сердан (младш.) А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Влияние состава ПВХ-пластиката на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе // Пожаровзрывобезопасность. 2023. Т. 32, №5. С. 26–39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39.
3. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // Polymer Degradation and Stability. 2014. N100. P. 63–69. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.024.
4. Lagreve C., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M. Flame Retardant Polymer Materials Design for Wire and Cable Applications. In: Flame Retardant Polymeric Materials. A Handbook. Ed. by Hu Y., Wang X. Boca Raton: Taylor and Francis Group. 2020. P. 294. DOI: 10.1201/b22345-14.
5. Carty P., White S. The effect of DOP plasticizer on smoke formation in poly(vinyl chloride) // Polymer. 1992. V. 33, N5. P. 1110–1111. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90033-S.
6. Levchik S.V., Weil E.D. Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC // Polymers for Advanced Technologies. 2005. V.16, N10. P. 707–716. DOI: 10.1002/pat.645.
7. Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю.К., Шорникова О.Н. Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29, №5. С. 71–81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81.
8. Yadav R., Singh M., Shekhawat D., Lee S.-Y., Park S.-J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. V. 175. P. 107775. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107775.
9. Park S.-J., Seo M.-K. Element and Processing. In: Interface Science and Technology. Ed. by Ma M., Ji X.-X. 2011. V. 18. P. 431–499. DOI: 10.1016/B978-0-12-375049-5.00006-2.
10. Verma R., Rathod M.J., Goyal R.K. A review on the effect of processing techniques and functionalization of filler on mechanical properties of polymer nanocomposites // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2020. V. 798, N1. P. 012031. DOI: 10.1088/1757-899X/798/1/012031.
11. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия. 1989. 184 с. ISBN 5-7245-0304-2.
12. Glazkov S.S. A model of thermodynamic compatibility of the filler with the polymeric matrix in a composite // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80, P. 1594–1597. DOI: 10.1134/S1070427207090297.
13. Coaker A.W. Fire and flame retardants for PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2003. V. 9, N3. P. 108–115. DOI: 10.1002/vnl.10072.
14. Guler S.H., Simsek T., Guler O., Dikici B. Possible Interaction of PVC with Micro- and Nano-filters. In: Poly(Vinyl Chloride) Based Composites and Nanocomposites. Ed. by Akhina H., Sabu T. Cham: Springer. 2024. P. 335–360. DOI: 10.1007/978-3-031-45375-5_16.
15. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 254.
16. Bi Q., Lu Y., Zhao C., Ma X., Khanal S., Xu S. A facile approach to prepare anhydrous MgCO₃ and its effect on the mechanical and flame retardant property of PVC composites // Journal of Applied Polymer Science. 2021. V. 138. N45. P. 51349. DOI: 10.1002/app.51349.
17. Lu Y., Jiang N., Li X., Xu S. Effect of inorganic–organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker/poly(vinyl chloride) composites // RSC Advances. 2017. N7. P. 46486–46498. DOI: 10.1039/C7RA09193A.
18. Gong J., Guo W., Wang K., Xiong J. Surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers and its toughness and reinforcement for polyvinyl chloride // Polymer Composites. 2017. V. 39. N 10. P. 3676–3685. DOI: 10.1002/pc.24396.
19. Huang X.D., Goh S.H. Miscibility of C60-end-capped poly(ethylene oxide) with poly(vinyl chloride) // Polymer. 2002. V. 43. N4. P. 1417–1421. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00705-4.
20. Pan N., Guan D., He T., Wang R., Wyman I., Jin Y., Xia C. Removal of Th4+ ions from aqueous solutions by graphene oxide // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2013. V. 298. P. 1999–2008. DOI: 10.1007/s10967-013-2660-2.
21. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogi V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. P. 167. DOI: 10.1186/s11671-017-1930-2.
22. Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J. Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid // Crystals. 2022. V. 12, N3. P. 421. DOI: 10.3390/cryst12030421.
23. Madejova J., Gates W.P., Petit S. IR-Spectra of Clay Minerals. In: Developments in Clay Science. Ed. by Zhuang G., Yuan P. 2017. V. 8. P. 107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9.
24. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) // Пластические массы. 2020. №3–4. С. 55–59. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59.
25. Milner P.W. Modification of PVC with NBR. In: Developments in Plastics Technology-4. Ed. by Whelan A., Goff J. P. Dordrecht: Springer. 1989. P. 99–137. DOI: 10.1007/978-94-009-1101-7_3.
26. Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л. Деформационные свойства полиэтилена средней плотности, наполненного частицами резины // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, №5. С. 759–766.
27. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно-наполненном композите // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47, №1. С. 64–72. EDN: HSAFLN.
28. Гузев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. С. 95–130. ISBN 978-5-91703-024-1.
29. Краускопф Л.Г., Годвин А. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка. Под ред. Саммерс Д., Уилки Ч., Даниэлс Ч. СПб.: Профессия, 2007. С. 218–220. ISBN 978-5-93913-153-7.
30. Manohar D.M., Chakraborty B.C., Begum S.S. Hardness–Elastic Modulus Relationship for Nitrile Rubber and Nitrile Rubber–Polyvinyl Chloride Blends. In: Advances in Design and Thermal Systems. Select Proceedings of ETDMMT 2020. Ed. by Ganappa L., Karthikeyan R., Muralidharan V. Singapore: Singapore Pte Ltd. 2021. P. 301–314. DOI: 10.1007/978-981-33-6428-8_24.
31. Liu J., Pang X., Shi X., Xu J. Expandable Graphite in Polyethylene: The Effect of Modification, Particle Size and the Synergistic Effect with Ammonium Polyphosphate on Flame Retardancy, Thermal Stability and Mechanical Properties // Combustion Science and Technology. 2020. V. 192. P. 575–591. DOI: 10.1080/00102202.2019.1584797.