

Обобщенная номограмма для определения типа структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами

Generalized nomogram for determining the type of structure and composition of fire-resistant polymer composite materials with fire-retardant fillers

К.А. БРЕХОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.A. BREKHOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), г. Москва, Россия

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education

“MIREA – Russian Technological University” (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

kr-otaku@mail.ru

Предлагается обобщенная номограмма для проектирования типа структуры и составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с наполнителями-антипиренами, с высокой стойкостью к горению и высоким значением кислородного индекса (КИ), на примере полимерного композита на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и гидроксида магния марки ЭкоПирен.

Номограмма объединяет в единое целое ранее полученные зависимости по расчету и организации разного типа структуры ДНПКМ и данные по стойкости к горению и значениям кислородного индекса.

Ключевые слова: номограмма, полимерные композиционные материалы, горючесть, кислородный индекс

A generalized nomogram for designing the type of structure and compositions of dispersion-filled polymer composite materials (DFPCM) with flame retardant fillers having high combustion resistance and a high oxygen index (OI) is proposed on the example of polymer composite based on ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and magnesium hydroxide of EcoPyrene brand.

The nomogram combines into a single whole the previously obtained dependencies for the calculation and organization of different types of structure of DFPCM and data on combustion resistance and OI values.

Keywords: nomogram, polymer composite materials, combustibility, oxygen index

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-3-5

Создание негорючих полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенной стойкостью к горению и низкой токсичностью выделяемых при горении газообразных веществ является актуальной задачей полимерного материаловедения.

Впервые в работе [1] на примере дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе сополимера этилена с винилацетатом (сэвилен, СЭВА) и гидроксида магния марки ЭкоПирен (ЭП), используемого в качестве безгалогенного наполнителя-антипирена, были получены зависимости кислородного индекса (КИ) и стойкости к горению от обобщенных (Θ) и приведенных параметров дисперсной структуры, а также от типа структуры (разбавленные – РС, низконаполненные – ННС, средне-наполненные – СНС-1 и СНС-2 и высоконаполненные системы – ВНС).

Установлено, что для структуры ДНПКМ типа СНС-2 и ВНС при обобщенном параметре $\Theta \leq 0,40$ об.д. достигается максимальная стойкость к горению (категория ПВ-0), а значение КИ возрастает примерно в 2 раза (до 40%) по сравнению с полимерной матрицей (20,5%).

Приведены критерии для получения стойких к горению ДНПКМ на основе СЭВА с КИ = 20,5% и гидроксида магния (брусит) – объем выделяющихся паров воды (V_{H_2O}) при разложении наполнителя-антипирена – не менее 250 мл на 1 г композиционного материала и не менее 600 мл на 1 г полимера.

Представлен алгоритм расчета обобщенных параметров, составов и создания ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры, высокой стойкостью к горению (ПВ-0) и значением КИ.

Целью настоящей работы является разработка обобщенной номограммы на основе установленных фундаментальных закономерностей [1, 2] для проектирования составов ДНПКМ с на-

полнителями-антипиренами, разными типами дисперсной структуры с высокой стойкостью к горению и значением кислородного индекса (КИ).

В качестве примера для построения номограммы использовали данные, полученные для ДНПКМ на основе сэвилена марки 11306-075 (СЭВА), с ПТР = 8 г/10 мин., компании ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия), и разных марок наполнителя-антипирена ЭкоПирен на основе гидроксида магния $Mg(OH)_2$, предоставленных компанией ООО «РГХО», производящей порошкообразный наполнитель-антипирен из минерала брусита, добываемого в ЕАО (Россия). ЭкоПирен является эффективным минеральным антипиреном и поглотителем дыма для полимерных компаундов.

Процесс термического разложения гидроксида магния разных марок ЭП и выделение воды изучали методом дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия).

Нагрев осуществляли в интервале от 25 до 997°C при скорости нагрева 10 град/мин, масса образцов составляла 50 ± 5 мг. За эталонный образец принимали корунд Al_2O_3 . Эксперимент проводили в инертной среде, а также в среде воздуха со скоростью подачи азота или азота/воздуха 100 мл/мин.

Для построения обобщенной номограммы были получены ТГ-кривые для наполнителя ЭкоПирен различных марок (рис. 1).

Полученные для частиц $Mg(OH)_2$ разного размера при одинаковой массе навески (50 ± 5 мг) данные по потерям массы и выделению структурной воды показывают, что в условиях разложения они практически не зависят от диаметра частиц (различие менее 2%). Так, выше 750°C (до 997°C) при разложении минерала брусита формируется твердый коксовый остаток (КО), который

в основном состоит из оксида магния (85%), диоксида кремния (10%) и оксида кальция (5%). Для частиц с диаметром от 3 до 45 мкм масса КО составляет 0,68–0,69 мг/г, а для ультрадисперсных частиц с диаметром 100–200 нм – 0,67 мг/г [1, 2]. Уменьшение размера частиц гидроксида магния с 45 мкм до 100–200 нм практически не оказывает влияния на величину КО, которая составляет 67–69%.

(параметр φ_m), который для макрочастиц с диаметром 10 мкм достигает 0,62 об.д. [3].

Проектирование дисперсной структуры разных типов с различными обобщенными параметрами и составом ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителей-антипиренов разных марок ЭкоПирен проводили согласно разработанному ранее алгоритму [3].

Содержание дисперсного наполнителя-антипирена (φ_n , об.д.) с известным параметром φ_m , которое обеспечивает формирование ДНПКМ с заданным типом структуры (классификация по структурному принципу – обобщенный параметр θ), рассчитывали по формуле [3]:

$$\varphi_n = (1 - \theta) \varphi_m, \text{ где}$$

θ – доля полимерной матрицы, формирующей непрерывные прослойки между дисперсными частицами наполнителя в ДНПКМ, об.д.

Ниже приведены составы ДНПКМ с наполнителем-антипиреном марки ЭП 10R ($d_{cp} = 25$ мкм, $\varphi_m = 0,60$ об.д.) и разными типами структур, использованные для проведения экспериментальных исследований:

- РС с $\theta = 0,95$ об.д. и $\varphi_n = 0,03$ об.д.;
- ННС с $\theta = 0,75$ об.д. и $\varphi_n = 0,15$ об.д.;
- СНС-1 с $\theta = 0,60$ об.д. и $\varphi_n = 0,24$ об.д.
- СНС-1 с $\theta = 0,50$ об.д. и $\varphi_n = 0,30$ об.д.;
- СНС-2 с $\theta = 0,45$ об.д. и $\varphi_n = 0,33$ об.д.
- СНС-2 с $\theta = 0,30$ об.д. и $\varphi_n = 0,42$ об.д.;
- ВНС с $\theta = 0,20$ об.д. и $\varphi_n = 0,48$ об.д.

Для определения кислородного индекса (КИ) по ГОСТ 21793-76 и категории стойкости к горению по ГОСТ 28157-2018 (метод Б) из ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры методом литья под давлением получали стандартные образцы в виде бруска (длина 150 мм, ширина 10 мм, толщина 4 мм) на термопластавтомате ARBURG (Германия) при давлении литья 50 МПа, температуре расплава 200°C, температуре формы 30°C, времени выдержки под давлением 5 с и времени охлаждения 24 с.

Испытания ДНПКМ с различными типами дисперсной структуры на стойкость к горению были проведены в отделении исследований и испытаний АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова».

Для исходной полимерной матрицы СЭВА были определены параметры горючести: КИ = 20,5% и категория стойкости к горению – ВН.

Результаты по стойкости к горению и параметру КИ для всех исследованных образцов ДНПКМ на основе СЭВА марки 11306-075 с наполнителем-антипиреном марки ЭкоПирен (ЭП 10R) приведены в таблице 1.

По результатам эксперимента самой высокой категорией стойкости к горению (ПВ-0) обладают ДНПКМ с содержанием гидроксида магния марки ЭП 10R не менее 0,36 об.д. (0,59 масс.д.), что соответствует типам дисперсной структуры СНС-2 ($\theta \leq 0,40$ об.д.) и ВНС ($\theta \leq 0,20$ об.д.).

По полученным данным была построена зависимость КИ = f(φ_n), а также впервые представлена для ДНПКМ зависимость КИ от обобщенного параметра дисперсной структуры (θ , об.д.), которая позволяет связать тип дисперсной структуры с параметром КИ и стойкостью к горению.

Таким образом, были получены основные зависимости для построения составов ДНПКМ на основе СЭВА и наполнителя-антипирена марки ЭП 10R с заданным типом структуры $\varphi_n = f(\theta)$; объема паров воды, выделяемых гидроксидом магния при разло-

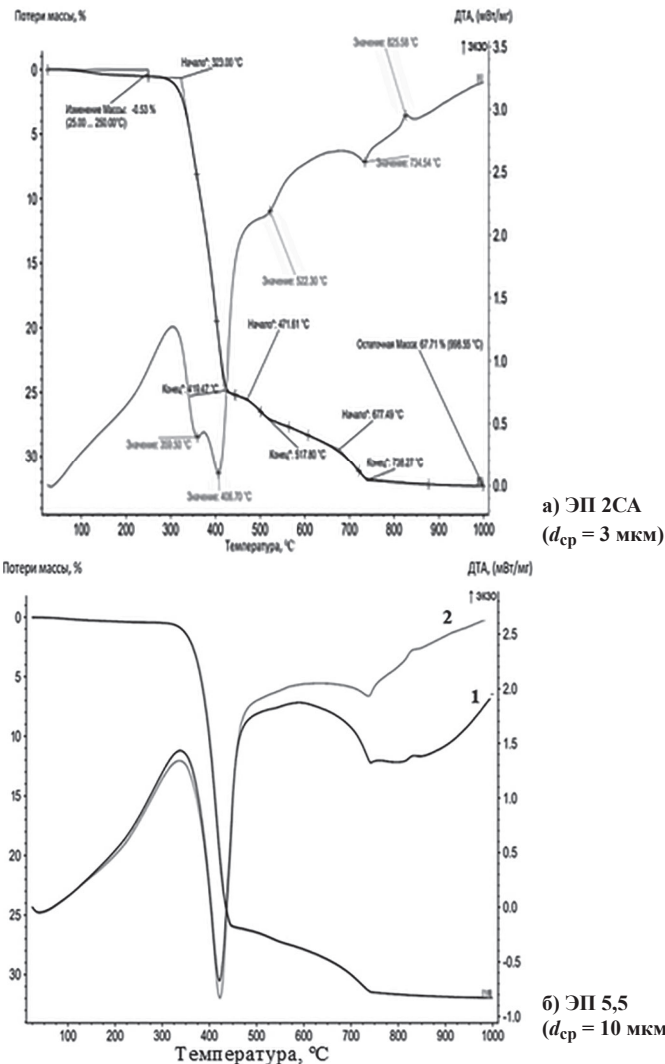


Рис. 1. Кривые ТГА и ДТА для гидроксида магния различных марок с частицами разного размера: 1 – на воздухе, 2 – в азоте.

На примере частиц $Mg(OH)_2$ с диаметром 10 мкм представлены данные, полученные в разных средах – в азоте и на воздухе. Показано, что среда проведения эксперимента практически не оказывает влияния на процесс дегидратации $Mg(OH)_2$ (рис. 1 б).

В работе [1] из данных ТГ было рассчитано количество выделяющихся паров воды из наполнителя-антипирена (брусит), которое зависит от диаметра частиц и достигает своего максимального значения ($V_{H_2O} \approx 425$ мл/г) при диаметре частиц более 10 мкм.

Для расчета обобщенного параметра дисперсной структуры (θ , об.д.) и построения ДНПКМ с заданным типом структуры определяли максимальное содержание наполнителя-антипирена

Таблица 1. Тип структуры, обобщенные параметры, составы ДНПКМ на основе СЭВА + ЭП 10R, стойкость к горению и КИ.

Состав ДНПКМ	Тип структуры	Обобщенный параметр θ , об. д.	Содержание ЭП 10R (φ_n),		Категория стойкости к горению, ГОСТ 28157 – 2018	КИ, % ГОСТ 21793 – 76
			об. д.	масс. д.		
СЭВА марки 11306-075	–	1,0	–	–	ВН	20,5
СЭВА 11306-075 + ЭП 10R	РС	0,95	0,03	0,07	ВН	20,5
	ННС	0,75	0,15	0,31	ВН	21,0
	СНС-1	0,60	0,24	0,45	ПВ-2	22,0
		0,50	0,30	0,52	ПВ-2	26,0
	СНС-2	0,45	0,33	0,56	ПВ-1	37,0
		0,40	0,36	0,59	ПВ-0	40,0
		0,30	0,42	0,65	ПВ-0	40,0
ВНС	0,20	0,48	0,70	ПВ-0	40,0	

жении, от содержания наполнителя-антипирена на грамм ПКМ $V_{H_2O, ПКМ} = f(\varphi_n)$, и полимерной матрицы $V_{H_2O, ПМ} = f(\varphi_n)$; кислородного индекса от объема паров воды $KИ = f(V_{H_2O, ПКМ}$ или $V_{H_2O, ПМ})$ и $KИ$ от обобщенного параметра дисперсной структуры $KИ = f(\theta)$.

В предлагаемой для создания стойких к горению и имеющих высокий $KИ$ ДНПКМ на основе полимерных матриц и наполнителей-антипиренов на примере СЭВА и гидроксида магния (брусит) номограмме (рис. 2) обобщены в единое целое все основные полученные зависимости.

Номограмма (рис. 2) наглядно показывает последовательность создания разного типа структуры и составов ДНПКМ (первая четверть – $\varphi_n = f(\theta)$), что показано в работе [4]. Вторая четверть – $V_{H_2O, ПКМ}$; $V_{H_2O, ПМ} = f(\varphi_n)$ номограммы связана с разложением конкретного наполнителя-антипирена и выделением паров воды из ДНПКМ с разным типом структуры и состава. Завершают построение номограммы третья и четвертая четверти, которые связывают $KИ$ и стойкость к горению с эффектом разбавления газовой фазы в зоне горения за счет выделения объема паров воды при разложении наполнителя-антипирена $KИ = f(V_{H_2O, ПКМ}$ или $V_{H_2O, ПМ})$; и, наконец, представлена связь $KИ$ с обобщенным параметром дисперсной структуры (θ , об.д.) и типом структуры ДНПКМ (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС).

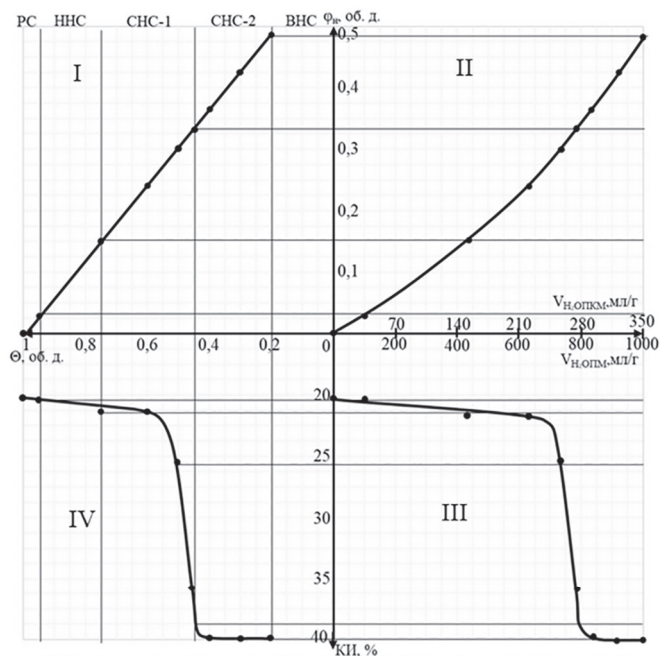


Рис. 2. Обобщенная номограмма для определения типа структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами.

Представленная обобщенная номограмма демонстрирует связь в единой взаимозависимой системе параметров, определяющих стойкость к горению: объем выделяющихся при разложении наполнителя-антипирена паров воды, $KИ$, типы структур и составы ДНПКМ, имеющих различную горючесть.

Таким образом, исследователю-технологу, проектирующему составы и структуру ДНПКМ с пониженной горючестью, несомненно, будет полезно наглядно решать проблему создания негорючих и трудногорючих полимерных материалов с наполнителями-антипиренами в форме связанных в единое целое отдельных задач.

Кроме того, разработка обобщенных номограмм для определения типа структуры и составов ДНПКМ будет способствовать развитию цифровизации технологии получения материалов со специальными свойствами.

Литература

1. Брехова К.А. Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния для полимерных материалов и влияние размера частиц на процесс дегидратации при высоких температурах / К.А. Брехова, И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. 2022. №7–8. С 44–47. – DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-44-47.
2. Брехова К.А. Проектирование структуры и составов стойких к горению полимерных композиционных материалов с наполнителями-антипиренами на основе гидроксида магния / К.А. Брехова, И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин // Тонкие химические технологии. 2023. №2. С 109–122. – DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-2-109-122
3. Симонов-Емельянов И.Д. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами / И.Д. Симонов-Емельянов, К.И. Харламова // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. №6. С. 768–774. – DOI 10.31857/S0040357120060214.
4. Симонов-Емельянов И. Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. 2015. №9–10. С. 29–36.