

На правах рукописи

Сапаев Хусейн Хамзатович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПВХ КОМПОЗИТОВ
НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАЗРАБОТКА
КАБЕЛЬНЫХ ПЛАСТИКАТОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Нальчик-2015

Работа выполнена на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Микитаев Абдулах Касбулатович

Официальные оппоненты:

Джалилов Абдулахат Турапович
доктор химических наук, профессор, ГУП «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии», директор;

Морозов Юрий Львович
доктор технических наук, профессор, заместитель директора ООО «Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий»;

Кувшинова Софья Александровна
доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры Химии и технологии высокомолекулярных соединений Ивановского государственного химико-технологического университета.

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва.

Защита диссертации состоится «23» марта 2016 г. в 13.00 на заседании Диссертационного совета Д212.076.09 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова и на сайте www.kbsu.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., профессор

Т.А. Борукаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. По объему производства ПВХ занимает второе место в мире после полиолефинов, а по способности к модификации свойств и количеству композитов и изделий из него прочно занимает первое место среди полимеров винилового ряда. Признание ПВХ основано на благоприятном соотношении «цена-качество».

Повышение пожаробезопасных характеристик полимерных кабельных материалов долгие годы привлекает пристальное внимание специалистов, как во всем мире, так и в России. Причина лежит на поверхности: часто пожары связаны с возгоранием кабельных изделий с последующим распространением огня по кабельным коммуникациям. В связи с этим требования к огнестойким показателям кабельной продукции постоянно повышается, а создание пожаробезопасных полимерных кабельных материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, является приоритетной задачей. В связи с этим, разработка новых рецептур пожаробезопасных кабельных пластикатов с повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной и востребованной различными отраслями экономики.

Несмотря на растущие потребности рынка и наличие достаточно широкой сырьевой базы в России, имеющийся ассортимент пожаробезопасных отечественных кабельных ПВХ-пластикатов весьма ограничен. Около 75% российского рынка кабельных ПВХ-пластикатов составляют разработанные более 40 лет назад пластикаты общепромышленного назначения для изоляции и оболочки проводов и кабелей - типа И40-13А, 0-40, ОМ-40, ИО45-12, которые не соответствуют по показателям международным стандартам. В настоящее время в России выпускается всего три марки ПВХ - пластикатов с пониженной пожарной опасностью (для сравнения, европейские производители предлагают более 30 марок негорючих пластикатов).

В развитии производства ПВХ-пластикатов и непрерывном расширении областей их применения ведущее место занимает проблема снижения себестоимости полимерного сырья за счет оптимизации рецептур и импортозамещения модифицирующих добавок. В этих условиях весьма актуальны исследования, направленные на разработку эффективных отечественных функциональных наполнителей ПВХ-

пластиков. В качестве такого наполнителя интерес представляет органомодифицированный монтмориллонит (ОММТ). Научно-прикладные работы, выполненные, за последние годы исследователями и практиками во многих странах подтверждают, что модификация полимеров различного класса органомлинами (ОГ) обеспечивает получение материалов с повышенными деформационными, термическими и барьерными свойствами.

Однако, несмотря на большой массив исследований в этой области, слоистосиликатные наноккомпозиты на основе ПВХ упоминаются очень редко.

В этой связи выявление возможностей и исследование закономерностей модифицирующего действия ОММТ на ПВХ-пластикат, а также разработка рецептур конкурентоспособных ПВХ материалов является научно значимой и актуальной задачей особенно важной для кабельных ПВХ-пластиков.

Работа является частью комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года (договор от «07» сентября 2010 г. № 13.G25.31.0048 с Минобрнауки России) по теме: «Разработка рецептуры и технологии получения наноккомпозитного ПВХ-компаунда для кабельной изоляции с повышенными значениями термо- и огнестойкости, барьерных свойств».

Цель настоящего исследования заключалась в разработке и исследовании новых кабельных ПВХ-пластиков с пониженной горючестью, отвечающих современным нормативным требованиям, а также новых наноккомпозитных материалов на основе ПВХ-пластиката и ОММТ, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками.

Достижение поставленной цели потребовало решения ряда задач, основными из которых являются:

- изучение влияния на эксплуатационные и технологические свойства ПВХ – пластиката различных пластификаторов, неорганических наполнителей и антипиренов;
- исследование закономерностей взаимосвязи между составом, структурой и эксплуатационными свойствами ПВХ-пластиката;
- определение интервалов количественного соотношения компонентов, обеспечивающих заданный уровень свойств многокомпонентного ПВХ пластиката;

- проведение комплекса исследований огнестойкости, термостабильности, физико-химических и технологических свойств новых ПВХ – пластиков;
- исследование процессов взаимодействия карбамида с природной формой ММТ месторождения КБР и разработка отечественной ОГ;
- выявление закономерностей влияния модифицированного ММТ, на эксплуатационные свойства ПВХ кабельного пластика и оценка возможности его использования в качестве наполнителя, в том числе в сочетании с безгалогенными антипиренами;
- изучение физико-химических свойств новых ПВХ-пластиков, в том числе огнестойкости, при введении модифицированной ОГ и оптимизации состава в многокомпонентных ПВХ-пластикатах для получения композитов с необходимым уровнем эксплуатационных и технологических свойств;
- теоретическое обоснование механизмов взаимодействия между ПВХ-пластикатом и ОГ;
- апробация разработанных рецептур ПВХ-пластиков для изготовления изоляции, оболочки и заполнения в производственных условиях.

Научная новизна работы. Разработаны новые рецептуры для получения огнестойких кабельных ПВХ пластикатов для изоляции, оболочки и заполнения с повышенными физико-химическими свойствами.

Впервые выявлено влияние природы взаимодействия компонентов сложных рецептур ПВХ композитов на физико-химические свойства и огнестойкость кабельного пластика.

Установлено, что для достижения высоких эксплуатационных показателей и огнестойкости ПВХ-пластиката наиболее эффективно использование смеси пластификаторов диоктилфталата (ДОФ) и диизонилфталата (ДИНФ).

Определены смеси антипиренов, обеспечивающие получение огнестойких ПВХ композитов.

Обнаружено, что наибольшее влияние на термические свойства ПВХ-пластиков оказывает состав антипиренов, причем наибольший термостабилизирующий эффект проявляют гидроксиды алюминия и магния.

Показана возможность получения высоконаполненных композитов на основе ПВХ-пластиката марки И40-13А и карбоната кальция с высокими физико-химическими свойствами.

Определены оптимальные соотношения компонентов ПВХ пластиката, позволяющих прогнозировать огнестойкости, морозостойкости, термостабильности и физико-химических характеристик.

Впервые экспериментально показано, что карбамидсодержащая ОГ является эффективным наполнителем ПВХ-пластиката. Разработаны рецептуры и технология изготовления новых полимерных нанокомпозитов на основе ПВХ-пластиката и ОММТ.

Установлено, что ОММТ оказывает ряд положительных эффектов на эксплуатационные свойства кабельного пластиката: повышает прочность, модуль упругости, теплостойкость, диэлектрические характеристики и огнестойкость.

Выявлены и интерпретированы основные закономерности в изменении свойств ПВХ-пластиката при введении ОГ.

Установлено, что оптимальное структурообразование нанокомпозитного ПВХ, приводящее к повышению эксплуатационных свойств, достигается при содержании ОГ в количестве 3 – 5 % масс.

Разработаны новые нанокомпозитные материалы на основе ПВХ-пластиката применением ОММТ в сочетании с безгалогенными антипиренами.

Показано, что использование смеси ОГ с $Mg(OH)_2$ и ПФА в качестве наполнителя ПВХ - пластиката позволяет существенно уменьшить расход дорогостоящих антипиренов и получать кабельный пластикат с высокими огнестойкими, теплостойкими и физико-химическими свойствами.

Предложена структурная модель, описывающая теплостойкость нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Показано, что температура размягчения по Вика нанокомпозитов ПВХ определяется структурой ОГ, ее объемным содержанием и уровнем межфазной адгезии. В рамках фрактальной модели течения вязкой жидкости показано, что агрегация исходных пластин ОГ может как повышать, так и снижать вязкость расплава нанокомпозитов ПВХ в зависимости от ее условий, но всегда снижает модуль упругости в твердофазном состоянии.

Показано, что молекулярные характеристики полимерной матрицы оказывают определяющее влияние на степень усиления нанокompозитов ПВХ. Увеличение длины статистического сегмента, которая зависит как от уровня межфазной адгезии, так и от содержания ОГ, приводит к повышению адгезии между компонентами.

Практическая значимость работы. Разработанные рецептуры позволяют повысить пожаробезопасность, уровень физико-химических показателей. При этом значительно повышается конкурентоспособность отечественной кабельной продукции. Полученные кабельные ПВХ - пластикаты не уступают по качеству импортным аналогам и готовы к использованию в промышленных масштабах.

Опытно-промышленные партии, разработанных ПВХ - пластикотов, выпущенные на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» (г. Прохладный, КБР) в количестве 2 т, успешно прошли испытания и рекомендованы к использованию для изготовления изоляции, оболочки и заполнения пожаробезопасных кабелей.

Разработаны способы получения наноразмерных наполнителей из природного сырья, принципы выбора органомодификаторов и их влияния на свойства наноразмерных слоистосиликатных наполнителей. Эффективность применения ОГ для модификации свойств полимерных материалов значительно расширяет представления о процессах модификации и структурообразования ПВХ и делает результаты диссертации востребованными для специалистов, работающих в области производства наполнителей, создания и переработки полимерных композиционных материалов и изделий из них.

На основе выполненных исследований расширен ассортимент используемых в ПВХ композитах нетоксичных наполнителей полифункционального действия, позволяющих повысить технологические свойства ПВХ композитов, производительность перерабатывающего оборудования, эксплуатационные свойства полимерных изделий, а также снизить общее количество вводимых в композиты антипиренов.

С использованием ОММТ разработаны и внедрены нанокompозитные ПВХ материалы в частности, на основе кабельных пластикотов марок И40-13А, ОМ-40.

Способ получения и рецептуры нанокompозитных кабельных ПВХ-пластикотов защищены патентами Российской Федерации и использованы на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» (г. Прохладный, КБР) при выполнении комплексного проекта по

созданию высокотехнологичного производства нанокompозитного кабельного пластика в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09 апреля 2010 года.

Практическое значение работы состоит в создании новых рецептур огнестойкого кабельного ПВХ-пластиката с повышенными эксплуатационными свойствами на основе доступного отечественного сырья.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена методически обоснованным комплексом исследований с использованием современных средств измерений, а также положительными результатами испытания опытных партий на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель».

Личный вклад автора. Результаты теоретических и экспериментальных исследований, включенные в диссертацию, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автору принадлежит решающая роль в планировании и непосредственном проведении эксперимента, в анализе полученных результатов, их интерпретации и обобщении.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на VII, VIII, IX, X Международной научно - практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик 2011, 2012, 2013, 2014; Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива», Нальчик 2011-2012; Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 10-летию со дня основания КНИИ РАН «Наука и образование в Чеченской Республике: состояние и перспективы развития», Грозный, 2011, Российском конгрессе переработчиков пластмасс, Москва, 2011; Международном форуме «Большая химия», Уфа, 2012. Результаты работы экспонировались на конференции-выставке по итогам реализации Постановления Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2012 года №218 "О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства" организованной Министерством образования и науки РФ 09 ноября 2012 года.

Публикации. По основным результатам диссертации опубликовано 30 работ, включая 17 статей в рецензируемых журналах, 5 патентов.

Структура и объем работы. Диссертация общим объемом 265 страниц состо-

ит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 311 наименований. В текст диссертации включено 37 таблиц и 92 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1 содержит обзор литературы, в котором анализируются современные тенденции развития выбранного научного направления; рассмотрены промышленные ПВХ-пластикаты пониженной горючести; структура и свойства пластификаторов, модификаторов, антипиренов и стабилизаторов ПВХ и закономерности их влияния на эксплуатационные свойства ПВХ – материалов; особенности разработки рецептур ПВХ-пластикатов пониженной горючести и их основные эксплуатационные свойства, а также исследования в области разработки кабельных ПВХ-пластикатов и слоисто-силикатных полимерных нанокомпозитов. Анализ отечественных и зарубежных литературных источников показал, что рассматриваемая проблема является актуальной и требует дальнейшего развития.

В главе 2 представлены основные объекты и методы исследования.

Композиты на основе ПВХ получали путем гомогенизации составных компонентов на высокоскоростном миксере с двумя режимами смешивания с последующим экструдированием на одношнековом экструдере с тремя зонами плавления. Стандартные образцы для изучения свойств полученных пластикатов, изготавливали методом литья под давлением.

Исследование полученных материалов проводили с использованием комплекса современных физико-химических исследований: растровая электронная микроскопия (РЭМ); термогравиметрический анализ (ТГА); дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); кон-калориметрический анализ; горючесть по UL-94 и определением кислородного индекса (КИ), твердость по Шору, модуль упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве; термостабильность, температура хрупкости, удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, определение максимальной оптической плотности дыма при горении.

В качестве базового компонента для получения новых композитов был выбран

ПВХ – пластикат марки И40-13А, широко используемый всеми отечественными кабельными заводами. Рецептура и свойства исходного ПВХ-пластиката приведена в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Рецептура ПВХ-пластиката марки И40-13А

Наименование компонента	Количество, масс %	Обозначение документа
ПВХ суспензионный	62,112	ТУ 2212-012-466963-2008
Диоктилфталат	27,39	ГОСТ 8728-88
Свинец сернистоокислый трехосновный	2,49	ТУ 2492-004-10269039-05
Дифинилпропан	0,0561	ГОСТ 12138-86
Мел природный тонкодисперсный	6,17	ТУ 5743-001-22242270-2002
Кислота стеариновая	0,0561	ГОСТ 6484-96
Кальция стеарат	1,261	ТУ 6-0917-317-96
Эпоксидированное соевое масло	0,365	ТУ 6-10-722-72

Таблица 2. Свойства ПВХ-пластиката марки И40-13А

Количество посторонних включений до 0,5 мм/свыше 0,5 мм, шт	24/нет
Плотность, г/см ³	1,32
Прочность при разрыве, МПа	не менее 19,6
Относительное удлинение, %	не менее 250
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см,	не менее 5·10 ¹³
Твердость при 20 °С, кгс/см ²	16-22
Кислородный индекс, %	26

В качестве антипиренов использованы гидроксид магния, полифосфат аммония, борат цинка, трехокись сурьмы и их смеси.

В качестве наноразмерного наполнителя использовали монтмориллонит месторождения «Герпегеж» Кабардино-Балкарской республики катионообменной емкости 95 мг-экв/100 г модифицированный карбамидом (ГОСТ 2081-92), в количестве 10 % от массы монтмориллонита.

При выборе наполнителя учитывали имеющуюся сырьевую базу Кабардино-Балкарского месторождения монтмориллонитовой глины, которая составляет более 500 млн. т. и высокую эффективность ММТ как модификатора деформационно-прочностных, термических и барьерных свойств полимерных материалов. Выбор карбамида в качестве модификатора ММТ обусловлен его доступностью, а также наличием в структуре различных функциональных групп (карбонильные, аминные), спо-

способных взаимодействовать с базальными поверхностями слоистого силиката.

В главе 3 приведены результаты исследования влияния различных пластификаторов и наполнителей на термические и технологические свойства ПВХ – пластиков и предложены новые рецептуры огнестойких ПВХ пластиков.

Изучение влияния различных пластификаторов на свойства ПВХ – пластика. Огнестойкость ПВХ-пластиката напрямую зависит от содержания пластификатора, поэтому представляло интерес изучить возможность снижения содержания ДОФ в базовой рецептуре исходного пластиката И40-13А за счет повышения количества CaCO_3 . Результаты исследования физико-химических свойств и огнестойкости полученных композитов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние ДОФ и CaCO_3 на физико-химические свойства и огнестойкость ПВХ-пластиката

Состав	$\sigma_{\text{раз}}$, МПа	ϵ , %	$E_{\text{изг}}$, МПа	$T_{\text{хр}}$, °С	Термоста- бильность, при 200 °С, мин.	КИ, %
И 40-13 А-27,39% ДОФ + 6,17% CaCO_3 (исходная рецептура)	18,0	180	60,5	-28	60	26,0
И 40-13 А-25%ДОФ+8,56% CaCO_3	16,6	195	41,2	-23	47	29,7
И 40-13 А-23%ДОФ+10,56% CaCO_3	17,7	196	49,5	-20	47	28,7
И 40-13 А-20%ДОФ+13,56% CaCO_3	20,5	167	137,3	-16	65	30,1

Можно сказать, что для пластификации 62 масс. % ПВХ, содержащегося в И40-13А, достаточно 20 масс. % ДОФ, при этом содержание наполнителя можно увеличивать минимум в два раза. Значение КИ при данном соотношении компонентов повышается на 4 % и становится равным 30%. Однако, температура хрупкости повышается с уменьшением содержания пластификатора. Представляло интерес заменить ДОФ в рецептуре ПВХ пластиката на ДИНФ и исследовать его влияние на физико-химические характеристики и огнестойкость пластиката, данные приведены в таб. 4.

Таблица 4. Влияние ДИНФ и CaCO₃ на физико-химические свойства и огнестойкость ПВХ - пластика

Состав	$\sigma_{\text{раз}}$, МПа	ϵ , %	$E_{\text{изг}}$, МПа	$T_{\text{хр}}$, °С	Термоста- бильность, при 200 ⁰ С, мин	КИ, %
И 40-13 А -27,39% ДИНФ+6,17% CaCO ₃ (исходный пластикат)	15,0	133	46,5	-30	15	28,6
И 40-13 А – 25% ДИНФ+8,56% CaCO ₃	17,6	142	51,0	-25	18	29,1
И 40-13 А – 23% ДИНФ+10,56% CaCO ₃	17,4	121	108,0	-22	45	29,4
И 40-13 А – 20% ДИНФ+13,56% CaCO ₃	21,7	144	165,0	-18	70	29,3

Как видно из таблицы 4 уменьшение содержания ДИНФ оказывает влияние на эксплуатационные свойства ПВХ - пластика аналогично ДОФ. Но пластичность ПВХ при использовании ДОФ выше, о чем можно судить по значениям относительного удлинения и модуля упругости при изгибе исследованных образцов. При сравнении значений КИ, наблюдается такая же картина, составы с ДОФ, показали большее значение КИ, при его меньшем содержании, чем с ДИНФ. Результаты исследования разработанных рецептур приведены в таблице 5.

Таблица 5. Свойства ПВХ-пластиков на основе смесей ДИНФ и ДОФ

Состав	$\sigma_{\text{раз}}$, МПа	ϵ , %	$E_{\text{изг}}$, МПа	$T_{\text{хр}}$, °С	Термоста- бильность, при 200 ⁰ С, мин	КИ, %
И40-13А ДИНФ 8%+ДОФ 15%+ CaCO ₃ 10,56%	17,8	169	73,3	-30	58	29,1
И40-13А ДИНФ 15%+ДОФ 8%+ CaCO ₃ 10,56%	16,4	165	83,0	-32	75	28,5

Свойства полученных пластиков, приведенные в таблице 5, показали, что для создания перспективных рецептур ПВХ - пластиков наиболее оптимальным является использование смеси пластификаторов ДОФ и ДИНФ.

Исследование влияния карбоната кальция на свойства ПВХ – пластика.

В таблице 6 приведены результаты исследования зависимости деформационно-прочностных свойств ПВХ-пластика марки И40-13А от степени наполнения CaCO₃.

Таблица 6. Влияние CaCO₃ на деформационно-прочностные свойства

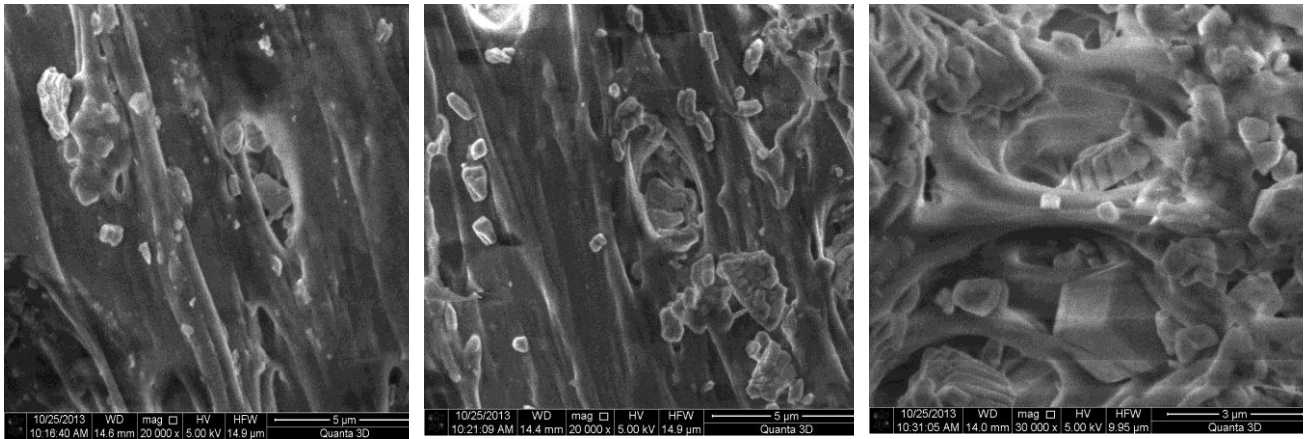
ПВХ – пластиката

Содержание CaCO ₃ , м. ч.	Относительное удлинение при растяжении, %	Прочность при разрыве, МПа
10	220	18
17	200	15
23	182	15
30	150	22
50	120	17
70	100	12
90 (55м.ч. ДОФ)	190	8
122 (55м.ч. ДОФ)	130	8

Как видно из таблицы 6 наблюдается равномерное уменьшение относительного удлинения испытуемых образцов до увеличения содержания CaCO₃ в 3 раза. Но материал сохраняет еще достаточную гибкость и неплохой запас прочности, что дает возможность для дальнейшего наполнения с условием увеличения содержания в смеси пластификатора. Увеличение содержания пластификаторов еще на 10 м. ч. на 100 м. ч. ПВХ, позволило увеличить концентрацию CaCO₃ до 90 м. ч., при этом относительное удлинение таких составов выше на 30 %. При доведении содержания CaCO₃ до 30 м. ч. на 100 м. ч. прочность материала резко возрастает и здесь наблюдается пик прочностных свойств исследуемых пластикаторов. При дальнейшем наполнении происходит снижение прочности, несмотря на дополнительную пластификацию.

Исследование структуры полученных композитов методом РЭМ (рис. 1) показало, что наполнитель обеспечивает изменение надмолекулярных структурных элементов в ПВХ - пластикате, имеющих четко выраженные границы. Наблюдается образование двухфазной гетерогенной системы с развитой поверхностью раздела и переходным слоем, в котором повышается подвижность элементов надмолекулярной структуры. Благодаря этому увеличивается скорость релаксационных процессов, способствующая уменьшению локальных напряжений в композите, приводящая к увеличению деформационно-прочностных характеристик полимерного композитного материала. При этом содержание 30 м. ч. CaCO₃ приводит к оптимальному соотношению дисперсной и дисперсионных фаз, обеспечивающему высокие прочностные свойства. Повышение содержания CaCO₃ до 90 и 120 м. ч. приводит к снижению прочности при

разрыве в 2 раза по сравнению с исходным пластикатом, но сохраняется на уровне 8 МПа. Полученное значение прочности является неплохим результатом при таком наполнении, и разработанный материал может быть использован в качестве внутреннего заполнения при изготовлении кабельной продукции.



10м.ч. CaCO₃30 м. ч.
на 100 м. ч. ПВХ

CaCO₃ на 122 м. ч.
на 100 м. ч. ПВХ

CaCO₃ на 100 м.ч
на 100 м. ч. ПВХ

Рис. 1. Микрофотографии РЭМ ПВХ – пластика марки И40-13А, наполненного CaCO₃.

Исследование горючести составов с высоким содержанием CaCO₃, а именно КИ и коксового остатка (КО) показало, что увеличение количества КО не оказывает значительного влияния на КИ данных пластиков и даже при максимальной концентрации CaCO₃ в составе композита значение КИ не поднимается выше 27% (рис.2).

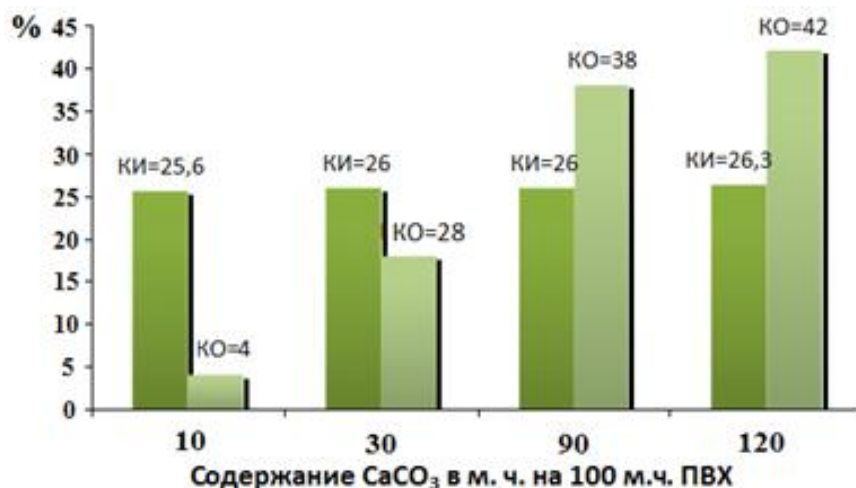


Рис.2. Диаграмма зависимости КИ и КО от [CaCO₃] в высоконаполненных пластиках

Проведенные исследования показали возможность наполнения пластика CaCO₃ до 120 м. ч. без ощутимого снижения его физико-химических свойств, что

указывает на способность ПВХ благоприятно переносить высокое наполнение при соответствующей пластификации.

Исследования влияние неорганических антипиренов и их смесей на огнестойкость ПВХ – пластика. Для повышения огнестойкости разрабатываемых ПВХ – пластиков в их состав вводили такие антипирены как $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, Sb_2O_3 , борат цинка и их смеси.

В таблице 7 приведены результаты исследования зависимости относительного удлинения при растяжении и кислородного индекса ПВХ – пластика марки И40-13А от содержания гидроксидов алюминия и магния.

Таблица 7. Влияние $Mg(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ на относительное удлинение при растяжении и огнестойкость ПВХ-пластика

Содержание гидроксидов, %	КИ, %		Относительное удлинение при растяжении, %	
	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$
0	26,0	26,0	240	240
6	28,4	28,0	225	233
8	29,7	30,0	228	230
10	31,2	31,0	230	224
15	32,0	31,7	210	220
25	33,2	33,0	200	213
30	33,5	33,1	190	200

Как видно из таблицы 7, введение в состав ПВХ - пластика различных концентраций $Mg(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ оказывает практически одинаковое влияние на КИ и относительное удлинение при растяжении. Повышение концентрации гидроксидов до 30 масс. % позволяет повысить КИ до значения 34 %. Однако, тенденция повышения КИ начиная с 15 % содержания до 30 % выражена незначительно, КИ повышается всего на 2 % при увеличении наполнения в два раза.

Было исследовано влияние на огнестойкость ПВХ - пластика Sb_2O_3 и бората цинка как по отдельности, так и при совместном применении. При добавлении в исследуемый пластикат до 10 масс. % оксида сурьмы КИ повышается до 30 %. Как видно из рис. 3 начиная с содержания в пластикате 5 – 6 % оксида сурьмы КИ меняется незначительно, что позволяет считать данную концентрацию оптимальной.

Индивидуальное воздействие бората цинка на огнестойкость пластика, как и ожидалось, ведет к повышению КИ (рис. 3), но не настолько, чтобы использовать его отдельно или полностью заменить им Sb_2O_3 . В случае бората цинка оптимальная концентрация его содержания в ПВХ пластикате, обеспечивающая повышение КИ составляет, 7%.

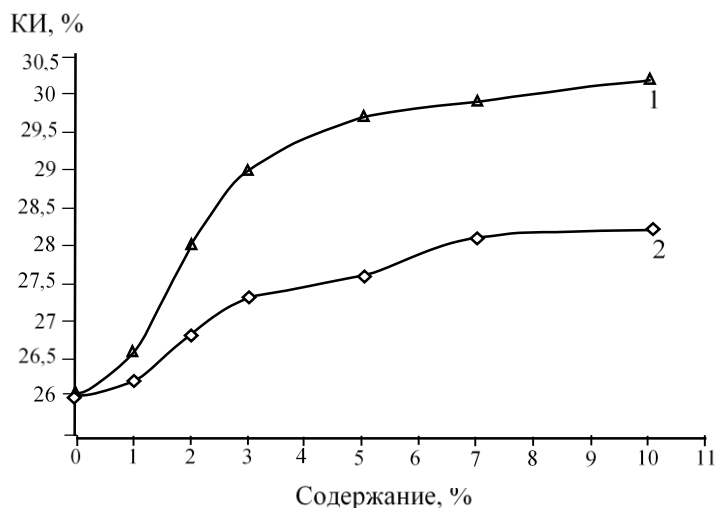


Рис 3. Зависимость КИ ПВХ-пластиката от содержания оксида сурьмы (1) и бората цинка (2).

Известно, что борат цинка и Sb_2O_3 являются синергистами и их совместное использование значительно усиливает их эффективность. Как видно из таблицы 8, при соотношении 2:2 % этих антипиренов в пластикате удастся повысить КИ на 6,5 % по сравнению с исходным пластикатом. Дальнейшее повышение концентрации антипиренирующей смеси не оказывает влияния на значение КИ. Данный факт благоприятен тем, что эффект повышения огнестойкости достигнут практически при минимальном содержании Sb_2O_3 .

Таблица 8. Влияние концентрации антипиреновой смеси борат цинка - трехокись сурьмы на кислородный индекс ПВХ – пластиката

№ п/п	Концентрация ПВХ – пластиката, %	Концентрация смеси борат цинка/трехокись сурьмы, %	КИ, %
1	100	0	26,0
2	96	2/2	32,5
3	94	3/3	32,5
4	92	4/4	32,4

С учетом полученных экспериментальных результатов представляло интерес исследование совместного влияния исследованных антипиренов на огнестойкость ПВХ – пластиката.

В таблице 9 приведены результаты влияния на КИ следующих смесей антипиренов:

- 1) $Mg(OH)_2$ (83 м. ч.) + Sb_2O_3 + борат цинка (17 м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ;
- 2) $Al(OH)_3$ (83 м. ч.) + Sb_2O_3 + борат цинка (17 м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ;
- 3) $Mg(OH)_2$ (50 м. ч.) + $Al(OH)_3$ (50 м. ч.) + Sb_2O_3 + борат цинка (22 м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ.

Образцы с содержанием первых двух соотношений показали максимальные значения КИ 34% для первой смеси антипиренов и 34,6% для второй. Примечательно, что для достижения КИ равного 32-33% достаточно использовать предложенные антипирены по отдельности в оптимальных концентрациях, но при совместном введении тех же концентраций, тех же антипиренов, аддитивного эффекта не наблюдается. Однако при совместном использовании всех четырех антипиренов проявляется синергизм. Как видно из таблицы 9, наибольшее значение КИ-35,2 наблюдается при введении в состав смеси из всех исследованных антипиренов, при этом все образцы сохраняют высокие значения разрывной деформации при растяжении.

Таблица 9. Результаты исследования огнестойкости и относительного удлинения при растяжении ПВХ-пластиката в зависимости от состава

№ п/п	Добавки к ПВХ	Содержание на 100 м. ч. ПВХ	КИ, %	$\epsilon_{отн}$, %
1 (И40-13А)	$Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$ Sb_2O_3 +БЦ ДОФ	0 0 0 44	26,0	240
2	$Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$ Sb_2O_3 +БЦ ДОФ+ДИНФ	83 0 17 66	34,0	200
3	$Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$ Sb_2O_3 +БЦ ДОФ+ДИНФ	0 83 17 66	34,6	200
4	$Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$ Sb_2O_3 +БЦ ДОФ+ДИНФ	50 50 19 76	35,2	220

Исследование термических характеристик ПВХ – пластикатов. Результаты анализа данных термоокислительной деструкции разработанных пластикатов, приведенных на рис. 4 показали, что потеря массы на первой стадии разложения снижается с 60 % до 23 %, а температура начала деструкции смещается на 20-40 °С, в зависимости от состава смеси антипиренов.

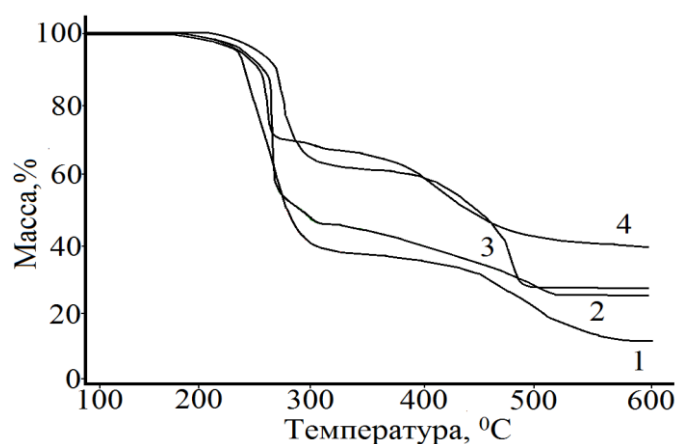


Рис.4. Термогравиметрический анализ ПВХ - пластикатов с различными смесями антипиренов: 1 – И40–13А; 2 – пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)₃ (83 м. ч.)/ Sb₂O₃ + борат цинка (17м. ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 3 - пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Mg(OH)₂ (83 м. ч.)/ Sb₂O₃ + борат цинка (17м. ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 4 - пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)₃+Mg(OH)₂ (50м. ч.:50м. ч.)/ Sb₂O₃ + борат цинка (19м. ч.)/пластификаторы (76 м. ч.)

Значение КО у образцов растет в следующем порядке 1<2<3<4. Наибольшее значение массы остатка (40 %) приходится на образец с комплексом всех антипиренов, что коррелирует со значением КИ равным 35,2 %.

На рис. 5 приведена ТГА кривая образца оптимального состава термостойкости, содержащего смесь всех использованных антипиренов с одновременным наложением на нее кривой ДСК. На кривой ДСК до 300 °С заметны два тепловых эффекта, первый из которых связан с разложением Al(OH)₃, второй с разложением пластификаторов, Mg(OH)₂ и самого ПВХ.

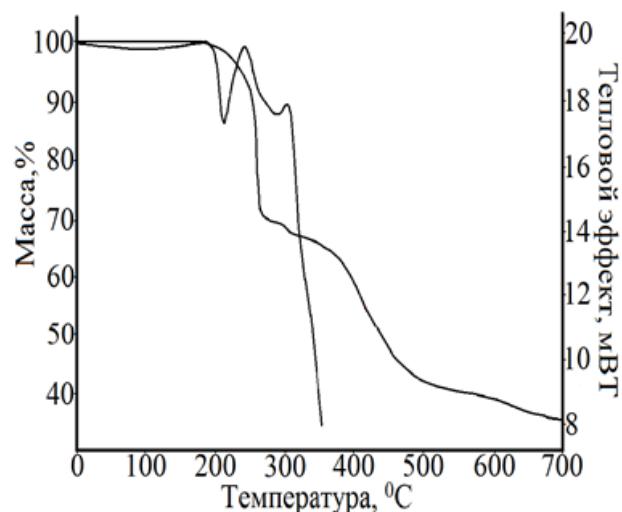


Рис.5. Кривые ТГА и ДСК ПВХ - пластиката с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)₃+Mg(OH)₂ (50м. ч.:50м. ч.) / Sb₂O₃ + борат цинка (19м. ч.) /пластификаторы (76 м. ч.).

Смещение температурного диапазона деструкции исследуемого пластика в сторону более высоких температур связано со стабилизирующим эффектом, который оказывают, прежде всего, гидроксиды, входящие в состав пластикаторов. Это вызвано тем, что в процессе деструкции пластикаторов, выделяющийся HCl купируется гидроксидами, что тормозит цепную реакцию разложения и значительно снижает скорость распада полимерных цепей ПВХ.

От содержания гидроксидов металлов напрямую зависит термостабильность ПВХ-пластиката, причем наибольшее влияние на повышение термостабильности ПВХ-пластиката оказывает $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Это подтверждается также результатами термостатирования полученных образцов ПВХ-пластиката при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ по ГОСТ 14041-91, приведенными на рис.6.

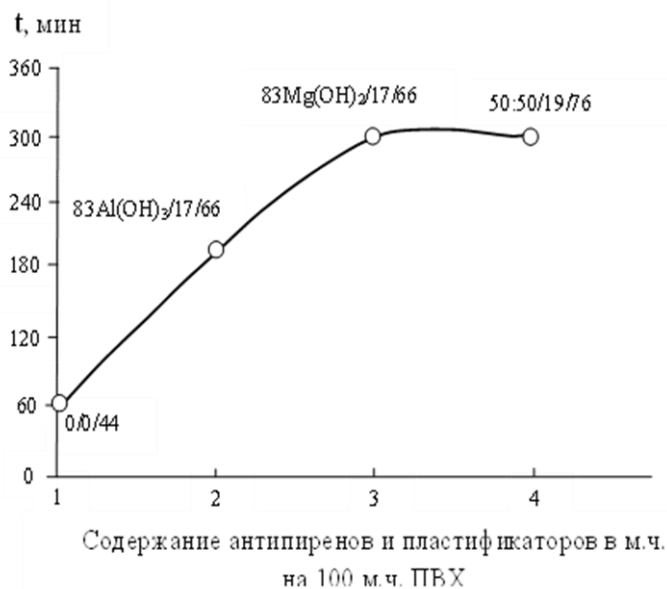


Рис.6. Зависимость времени термостабильности ПВХ - пластиката при $200\text{ }^\circ\text{C}$ от содержания антипиренов и пластификаторов (в м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ - $\text{Al}(\text{OH})_3$: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ / Sb_2O_3 +борат цинка/пластификаторы

Как видно на рис. 6 пластикаты, содержащие $\text{Mg}(\text{OH})_2$, выдерживают до 300 минут термостатирования при $200\text{ }^\circ\text{C}$, что в 5 раз выше, чем у исходного пластиката, а образцы с $\text{Al}(\text{OH})_3$ выдерживают до 200 мин. Совместное использование гидроксидов также позволяет термостатировать полученные образцы ПВХ-пластикатов до 300 мин без выделения HCl , что в 2,5 раза выше требований стандарта для кабельных ПВХ - пластикатов.

Исследование технологических свойств разработанных ПВХ-пластикатов.

Перерабатываемость ПВХ-композиов, изготовленных по разработанным рецептурам повышается. Как показывают данные, приведенные на рисунке 7, все полученные со-

ставы обладают значительно более высоким значением ПТР по сравнению с исходным пластикатом.

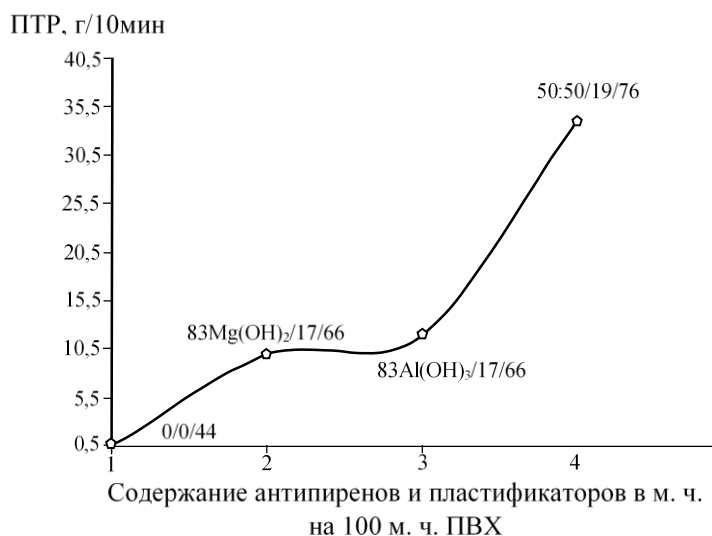


Рис.7. Зависимость показателя текучести расплава ПВХ – пластика ($T=190^{\circ}\text{C}$, нагрузка 2,16 кг) от содержания антипиренов и пластификаторов (в м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ - $\text{Al(OH)}_3:\text{Mg(OH)}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ + борат цинка/пластификаторы.

Мы считаем, что это обусловлено повышенным содержанием пластификаторов в рецептуре разработанного пластика по отношению к ПВХ матрице по сравнению с исходным пластикатом, а также удачным подбором смеси самих пластификаторов.

В 4 главе описывается разработка карбамидсодержащей органоглины.

В настоящее время основной упор в области создания слоистосиликатных полимерных нанокомпозитов делается на достижение высокого уровня эксфолиации наноразмерных частиц в полимерной матрице, определяющего достижение высоких эксплуатационных свойств. Поэтому актуальной проблемой является подбор эффективных органо модификаторов слоистого силиката, обеспечивающих высокую адгезию наполнителя с полимерной матрицей. Для модификации монтмориллонита в данной работе использован карбамид (мочевина). Известно, что в качестве органо модификатора ММТ для последующего получения слоистосиликатных полимерных нанокомпозитов мочевина не используется, хотя она гораздо доступнее и дешевле алкил аммониевых солей, которые традиционно применяют для этих целей. В связи с этим, представляло научный и практический интерес изучить эффективность органо модификации глины мочевиной и возможность использования полученной ОГ для получения нанокомпозитов на основе ПВХ-пластиката. ИК-спектры природного и модифицированного карбамидом ММТ приведены на рис. 8.

Как видно, в спектре модифицированного ММТ (рис. 8, кривая 2) помимо пика, свойственного чистому минералу появляется полоса валентных колебаний аминогрупп в области 3757 см^{-1} , а полоса в области 3400 значительно расширяется, что указывает на образование водородных связей аминогрупп карбамида с атомами кислорода силикатной группы ММТ.

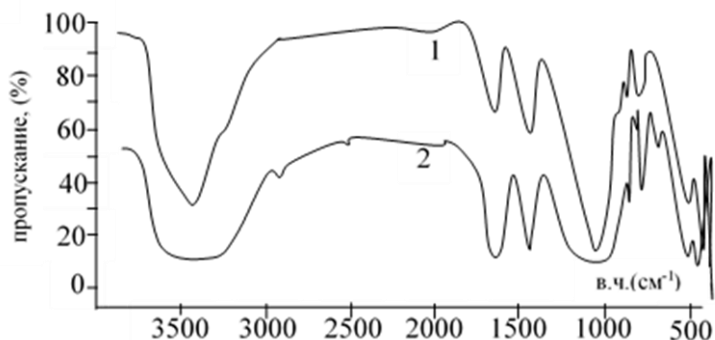


Рис. 8. ИК-спектр монтмориллонита (1) и ММТ, модифицированного карбамидом (2)

Также появляются полосы 777 и 1660 см^{-1} соответствующие валентным и деформационным колебаниям карбонильной группы в мочеvine. Полосы в области 1043 и 1650 см^{-1} значительно расширяются, что свидетельствует об образовании прочных координационных связей карбамида с функциональными центрами Si-O^- и Si-OH монтмориллонита. Для доказательства органоимодификации ММТ карбамидом нами были проведены рентгенодифракционные исследования (рис. 9) и сканирование поверхности полученных образцов на АСМ.

Рис. 9. Дифрактограмма исходного (1) и модифицированного карбамидом ММТ (2). Как видно из рис.9 в процессе органоимодификации ММТ карбамидом пик соответствующий ММТ в области $2\theta = 7,53^\circ$ ($d = 1,1\text{ нм}$) смещается в малоугловую область $2\theta = 4,9^\circ$ ($d=1,8\text{ нм}$), что подтверждает внедрение органоимодификатора между слоями наносиликата.

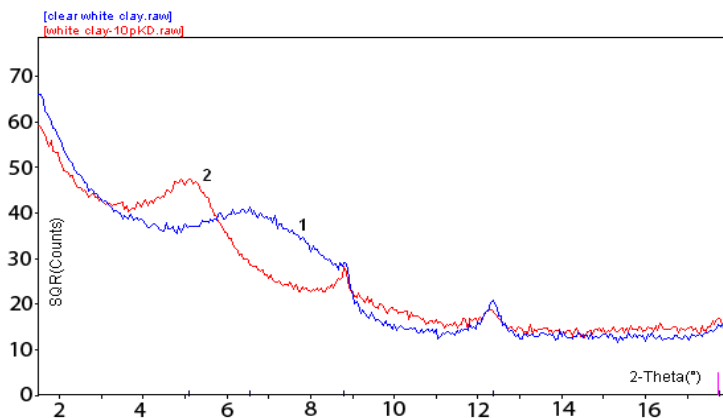


Рис.9. Дифрактограмма исходного (1) и модифицированного карбамидом ММТ (2)

Как видно из рис.9 в процессе органоимодификации ММТ карбамидом пик соответствующий ММТ в области $2\theta = 7,53^\circ$ ($d = 1,1\text{ нм}$) смещается в малоугловую область $2\theta = 4,9^\circ$ ($d=1,8\text{ нм}$), что подтверждает внедрение органоимодификатора между слоями наносиликата.

На взаимодействие карбамида с активными функциональными центрами базальных поверхностей ММТ Si-O^- и Si-OH указывают и результаты сканирования поверхности модифицированного ММТ (рис. 10, 11).

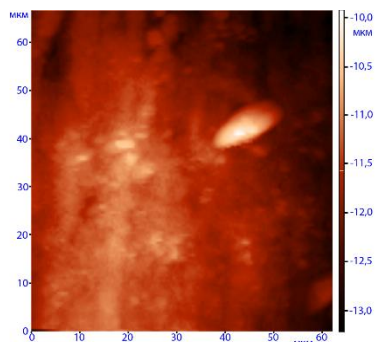


Рис. 10. Изображение рельефа поверхности ММТ

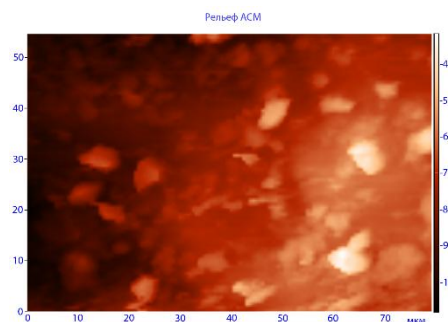


Рис. 11. Изображение рельефа поверхности ММТ, модифицированного карбамидом

Из рис. 11 видно изменение рельефа поверхности ММТ при модификации карбамидом. На поверхности появляются ярко выраженные неровности, связанные с включением в структуру слоистого силиката органического модификатора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что карбамид является эффективным органомодификатором базальных поверхностей ММТ.

Структура нанокompозитов ПВХ-пластикат – органоглина.

Результаты исследования образцов ПВХ нанокompозитов методом РСА в интервале углов 2θ от $2,0^\circ$ до $20,0^\circ$ приведены на рис.12. Как видно из рис.12 при содержании в ПВХ-пластикате 3 масс. % ОГ (кривая 4) структура нанокompозита является эксфолиированной, что подтверждается отсутствием пика ОГ на дифрактограмме композита. По мере увеличения количества слоистосиликатного нанонаполнителя до 7 масс. % (кривая 5), наблюдается появление небольшого пика в области $2,4^\circ$ ($d = 3,5$ нм), свидетельствующего о переходе к смешанной структуре, содержащей как эксфолиированные, так и интеркалированные силикатные пластинки.

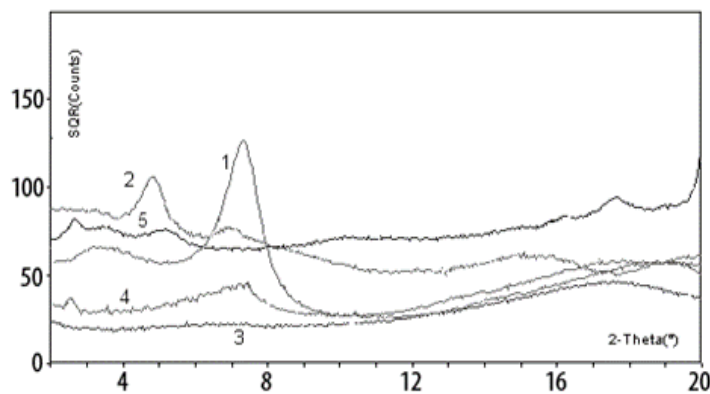


Рис. 12. Дифрактограммы: 1- ММТ; 2- органомодифицированный ММТ; 3- ПВХ-пластикат; 4 - ПВХ пластикат +3% ОГ; 5- ПВХ пластикат +7% ОГ

Анализ ИК спектров ПВХ - пластиката и нанокompозитов на его основе пока-

зал, что пик в области 1124 см^{-1} наблюдаемый в ПВХ - пластике уменьшается в нанокompозитах. Причем, в случае нанокompозита с содержанием 5 % ОГ этот пик наименьший, что подтверждает образование эксфолиированной структуры.

Изменение структуры при введении в ПВХ-пластикат органоглины было подтверждено также при исследовании исходного и модифицированного ПВХ-пластиката методом РЭМ и АСМ (рис. 13, 14).

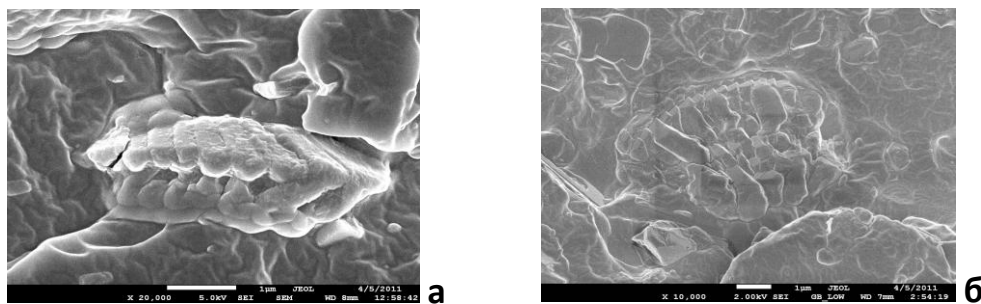


Рис. 13. Электронные микрофотографии ПВХ-пластиката (а) и нанокompозита на его основе (б)

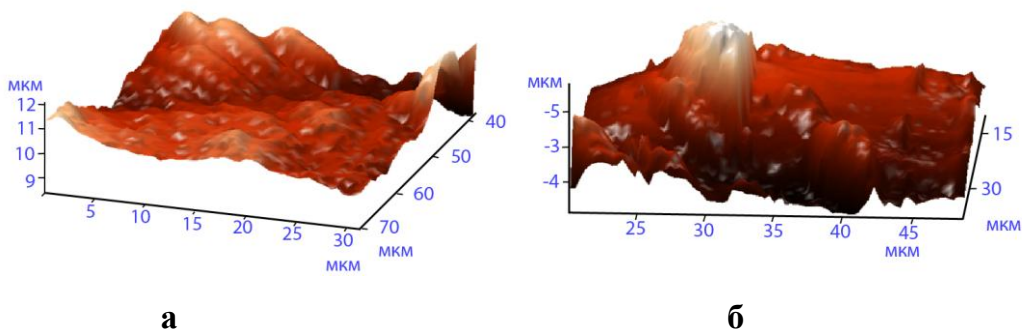


Рис. 14. Изображение рельефа поверхности ПВХ-пластиката (а) и нанокompозита на его основе (б)

Как видно из рисунков 13 и 14, при введении ОГ в ПВХ-пластикат наблюдается заполнение межглобулярного пространства ПВХ наноразмерным наполнителем с выраженным изменением надмолекулярной структуры исходного пластиката и образованием новых кристаллических образований. Видимо, наночастицы ОГ являются нуклеаторами кристаллизации.

Образование новых кристаллических надмолекулярных структур подтверждено также дифференциально-термическим анализом (рис. 15).

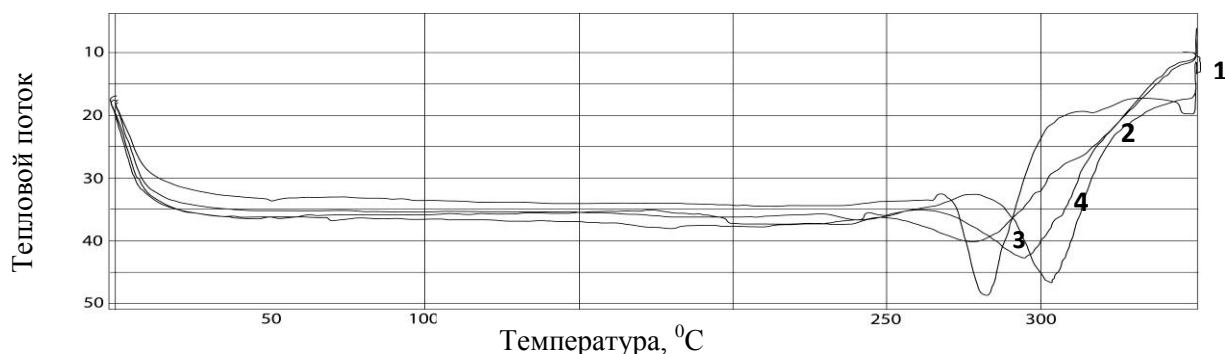


Рис. 15. Кривые ДСК ПВХ-пластиката (1), ПВХ-пластиката+5 % ОГ (2), ПВХ пластиката+7 % ОГ (3), ПВХ пластиката+10 % ОГ (4)

Наблюдаемое на термограммах (рис. 15) смещение точки начала плавления в низкотемпературную область с увеличением количества введенной ОГ свидетельствует об увеличении количества кристаллитов и уменьшении их размеров.

Увеличение количества кристаллических областей в ПВХ - пластикате при введении ОГ подтвердили также данные полученные методом рентгеновской дифракции на больших углах.

Исследование физико-химических свойств нанокомпозитов на основе ПВХ-пластиката и органоглины. Результаты изучения влияния разработанной ОГ на физико-химические свойства ПВХ-пластиката приведены на рис. 16.

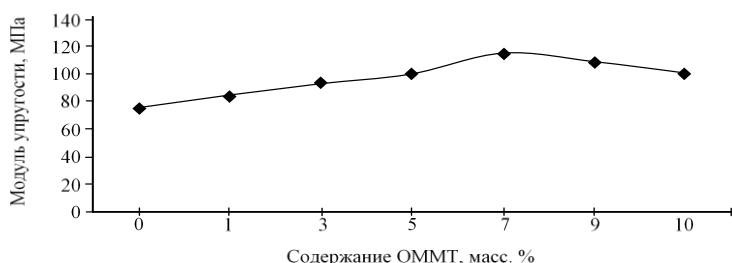


Рис. 16. Зависимость модуля упругости при растяжении ПВХ пластиката от содержания ОММТ

Из рис. 16 видно, что модуль упругости нанокомпозитов превосходит модуль исходного пластика на 20-40 %, при этом прочность при растяжении и относительное удлинение практически остаются на уровне исходного полимера, что свидетельствует о хорошем адгезионном взаимодействии между макромолекулами ПВХ и ОГ.

Как следует из рис. 17 с увеличением содержания ОММТ происходит повышение показателя текучести расплава ПВХ-пластиката. Это интересное явление связано с изменением надмолекулярной структуры композита при введении ОММТ, что было подтверждено РЭМ.



Рис. 17. Зависимость показателя текучести расплава от количества вводимой ОГ

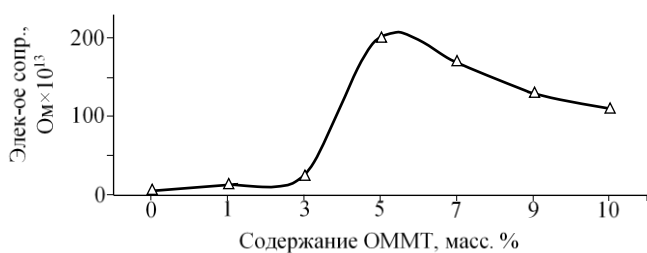


Рис. 18. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления ПВХ пластика от содержания ОММТ

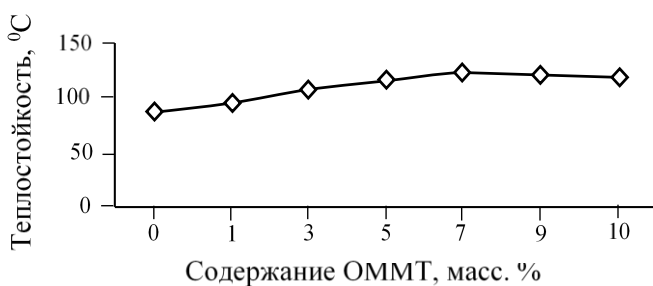


Рис. 19. Зависимость теплостойкости по Вика ПВХ пластика от содержания ОММТ

структурообразование нанокомпозитного ПВХ, приводящее к повышению свойств достигается при содержании нанонаполнителя в количестве 3 - 5%.

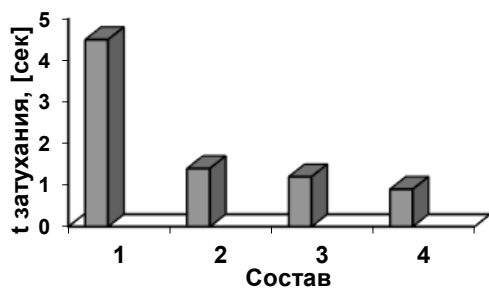


Рис. 20. Зависимость времени затухания от состава композита: 1 - ПВХ-пластикат; 2 – ПВХ-пластикат+3% ОГ; 3 - ПВХ-пластикат+5% ОГ; 4 – ПВХ-пластикат+5% ОГ

Из рис. 18 видно, что наблюдается существенное увеличение удельного объемного электрического сопротивления пластифицированного ПВХ при введении ОГ в количестве 5-7 %.

Вероятно, слоистая природа ММТ служит препятствием для траектории утечки электричества по композиту. Снижение электропроводности и возрастание пробивного напряжения наблюдается также при появлении кристаллических областей в полимерах.

Сравнение теплостойкости по Вика нанокомпозитов (рис. 19) с различным содержанием ОГ показывает ее повышение симбатно увеличению концентрации нанонаполнителя.

В результате проведения исследований установлено, что оптимальное

Исследование огнестойкости нанокомпозитов ПВХ-пластикат – органоглина. Введение в ПВХ-пластикат ОГ привело к повышению огнестойкости полученных композитов относительно исходного пластика (рис. 20).

Можно предположить, что в рассматриваемом случае часть макромолекул ПВХ интеркалируется в галереи ОГ,

которая создает барьерный эффект на пути летучих продуктов термоокислительной деструкции. Исследование нанокompозитного ПВХ-пластиката на горючесть показали, что при горении они образуют прочный коксовый слой. При этом, несмотря на эффективное коксообразование, максимальный уровень образования дыма при горении нанокompозитов на основе ПВХ не превышает уровень обычного ПВХ, а его количество во всех случаях практически одинаково. Полученные результаты приводят к выводу о ключевой роли коксообразования нанокompозитов в механизме замедления их горения.

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

Важно отметить, что физико-химические свойства и огнестойкость нанокompозитного пластиката во многом зависят от схемы введения ОГ в ПВХ-пластикат. Например, КИ нанокompозита выше в случае введения ОГ в реакционную смесь совместно с малыми компонентами.

На рис. 22 приведены рентгенофлюорограммы КО исходного ПВХ-пластиката и модифицированного 5 масс. % ОГ.

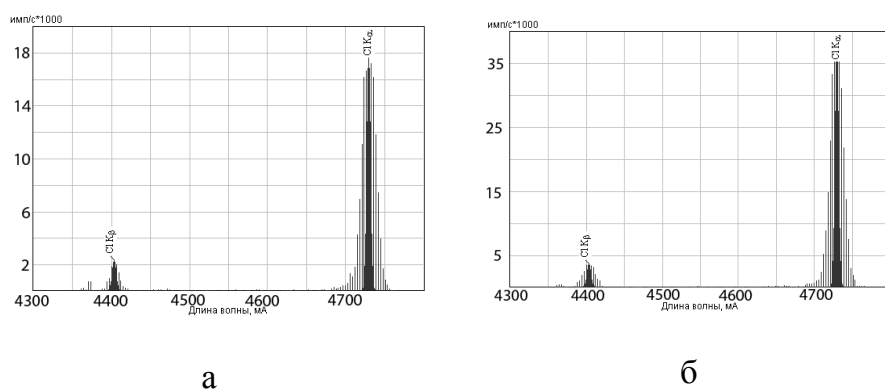


Рис. 22. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ-пластиката (а) и ПВХ-пластиката, модифицированного 5 % ОГ (б)

Элементный анализ коксового остатка ПВХ-пластиката и нанокompозитов на его основе, на содержание хлора показал, что КО нанокompозитов (рис. 22 б) содержит в 2 раза больше хлора по сравнению с исходным пластикатом, что свидетельст-

вует о снижении выделения HCl при горении.

Данные результаты подтверждены результатами измерения массовой доли HCl, выделяющегося при горении ПВХ-пластиката и нанокompозитов на его основе по ГОСТ Р МЭК 60754-1.

Исследование физико-химических свойств и огнестойкости нанокompозитов ПВХ-пластикат органоглина + безгалогенный антипирен. Способы ингибирования процессов горения основаны на введении в материал добавок (антипиренов), содержащих атомы хлора или брома, или на химической модификации полимеров также путем введения в них хлора или брома. С другой стороны, галогенсодержащие полимеры рассматриваются как нежелательные во многих странах мира по экологическим соображениям, так как содержание их в полимере приводит к образованию при горении и тлении повышенных количеств ядовитых газов.

В связи с этим галоидсодержащие антипирены постоянно заменяют более безопасными, наиболее перспективными среди которых, являются фосфорсодержащие соединения и гидроксиды металлов. Однако, несмотря на ряд положительных достоинств, для достижения необходимой степени огнестойкости содержание антипирена в композите должно составлять 40-50 %. Содержание такого количества неорганического наполнителя, увеличивая огнестойкость, значительно ухудшает физико-химические свойства композита.

Поэтому для повышения огнестойкости полимеров перспективным представляется использование смесей традиционных антипиренов с ОММТ.

Поставленная задача решалась модификацией ПВХ-пластиката антипирирующими составами (АС):

- 1) ПФА –ОГ в соотношении 10:5 масс.%, соответственно;
- 2) Mg(OH)₂ – ОГ в соотношении 10:5 масс.%, соответственно.

Изготовление модифицированного ПВХ-пластиката проводилось на пилотном участке цеха ПВХ-пластиката ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель». Входной контроль качества модифицированного ПВХ-пластиката проводился в заводской лаборатории ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» в соответствии с ГОСТ 5960-72.

В табл. 12 представлены результаты исследования разработанных композитов на основе ПВХ по физико-химическим показателям.

Таблица 12. Физико-химические показатели ПВХ-пластиката

и композитов на его основе

Образец	Плотность, [г/см ³]	Прочность при разрыве, [МПа]	Относительное удлинение при разрыве, [%]	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, [Ом*см]	Твердость при 20 °С, [кгс/см ²]
ПВХ пл. исходный	1,32	19,6	250	$5 \cdot 10^{13}$	15
ПВХ пл.+10%ПФА	1,34	20	252	$6,3 \cdot 10^{13}$	18
ПВХ пл.+10%ПФА+5%ОГ	1,36	22,6	266	$3,2 \cdot 10^{14}$	22
ПВХ пл.+10% Mg(OH) ₂	1,35	21,3	258	$7,1 \cdot 10^{13}$	20
ПВХ пл. + 10%Mg(OH) ₂ +5%ОГ	1,38	22,8	273	$1,2 \cdot 10^{15}$	23

Как видно из табл. 12, прочность при разрыве ПВХ марки И 40-13 А составляет 19,6 МПа, а при введении АС прочностные свойства композитного ПВХ пластиката могут достигать 22,8 МПа. Относительное удлинение при разрыве для композитного ПВХ-пластиката также повышается по сравнению со значениями исходного кабельного ПВХ-пластиката.

Результаты изучения огнестойкости композитного ПВХ-пластиката, приведенные на рис. 23, показали, повышение КИ ПВХ-пластиката при введении антипиренов совместно с ОГ.

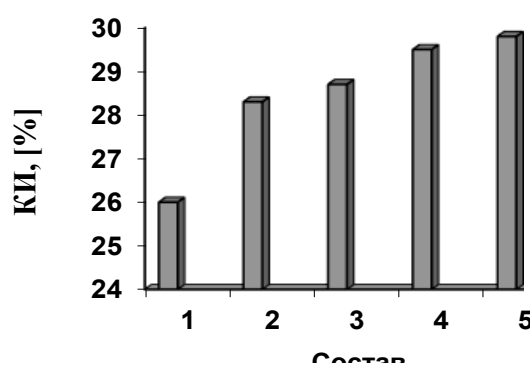


Рис. 23. Зависимость КИ нанокompозитного ПВХ-пластиката от состава: 1. ПВХ-пластикат; 2. ПВХ пл. + 5% ОГ; 3. ПВХ пл. + 10% Mg(OH)₂; 4. ПВХ пл. + 10% ПФА+ 5% ОГ; 5. ПВХ пл. + 10% Mg(OH)₂+ 5% ОГ

Важной характеристикой ПВХ-пластиката является способность сохранять ряд эксплуатационных свойств при повышенных температурах, так теплостойкость композитов методом Вика, в соответствии с ГОСТ 15088-83 показали хороший результат (табл. 13).

Таблица 13. Зависимость теплостойкости от состава композита

Состав	Теплостойкость, °С
ПВХ пл. исх.	80
ПВХ пл. + 10% ПФА	82
ПВХ пл. + 10% Mg(OH) ₂	84
ПВХ пл. + 5% ОГ	91
ПВХ пл. + 10% ПФА + 5% ОГ	98
ПВХ пл. + 10% Mg(OH) ₂ + 5% ОГ	103

Как видно из табл. 13, теплостойкость пластика модифицированного смесью ОГ с Mg(OH)₂ и ПФА повышается, причем наиболее теплостойким являются образцы с Mg(OH)₂+ОГ.

Рентгенофлюорограммы коксового остатка ПВХ-пластика марки И40-13А и нанокompозитов на его основе на содержание хлора показали, что содержание хлора в коксовом остатке ПВХ-пластика, модифицированного смесью ОГ с антипиренами в три раза больше по сравнению с исходным пластиком, что свидетельствует о снижении токсичности дыма в условиях горения. При этом наилучшее поглощение HCl проявляют композиты с Mg(OH)₂. Методом ТГА и РФА выявлена степень связывания HCl гидроксидом магния и ОГ. Показано, что Mg(OH)₂ связывает до 40 % хлора за счет образования в процессе термической деструкции хлорида магния. Таким образом, использование ОГ, а также ее смеси с Mg(OH)₂ и ПФА в качестве наполнителя ПВХ-пластика позволяет значительно повысить огнестойкость, теплостойкость, физико-химические и диэлектрические свойства и существенно уменьшить расход дорогостоящих антипиренов.

Термические свойства ПВХ/слоистосиликатных нанокompозитов.

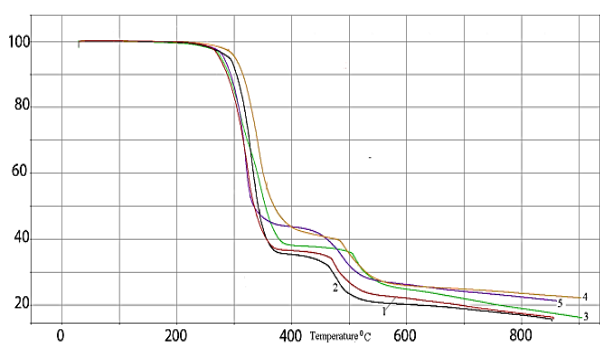


Рис. 24. Термогравиметрический анализ образцов: 1- ПВХ пластикат; 2- ПВХ пл. + 5% ОММТ; 3- ПВХ пл. + 10 % ОММТ; 4- ПВХ пл. + 10% ПФА + 5 % ОММТ; 5- ПВХ пл. +10% Mg(OH)₂ + 5 % ОММТ

Оценку термической стабильности полученных нанокompозитов осуществляли методом ТГА. Результаты исследований представлены на рис.24. Из рис.24 видно, что введение 5 % ОГ приводит к увеличению начала темодеструкции ПВХ-

пластиката, так потеря 10 % массы наблюдается для исходного пластиката при 280°C, а при содержании 5 % ОГ при 310°C. Дальнейшее увеличение содержания ОГ приводит к уменьшению температуры деструкции, потеря 10% массы наблюдается при 285°C (10 масс. %). Как было показано при изучении структуры нанокомпозитов методом РСА, при содержании 7-10 масс. % ОГ ПВХ/слоистосиликатные нанокомпозиты имеют смешанную структуру из интеркалированных и эксфолиированных областей, а нанокомпозиты с 5 масс. % ОГ являются эксфолиированными, которые, как известно, обладают наибольшей термостойкостью. Видимо этим и объясняется понижение температуры деструкции нанокомпозита со смешанной структурой. Кривые, соответствующие ПВХ-пластикату, модифицированному $Mg(OH)_2$ и ОГ, также демонстрируют увеличение термостабильности на 10 °С по сравнению с исходным пластикатом. Однако наилучшие результаты показали нанокомпозиты с содержанием 5 % ОГ совместно с ПФА. Здесь потеря 10 % массы начинается при 330 °С. В данном случае эффект термозащиты силикатного наполнителя усиливается присутствием фосфорсодержащего антипирена. Соединения фосфора при термическом воздействии катализируют процессы коксования и зауглероживания поверхности полимера. При термическом воздействии, очевидно, резко возрастает скорость процессов коксообразования и структурирования в приповерхностном слое, что приводит к образованию защитного слоя с низкой теплопроводностью. Сочетание слоистосиликатного наполнителя и фосфорсодержащего антипирена способствует повышению термостойкости наполненных образцов ПВХ - пластиката на 50 °С.

Разработка новых рецептур огнестойкого ПВХ - пластиката для кабельной изоляции, оболочки и заполнения. Обеспечение всего комплекса требований пожарной безопасности кабеля требует разработки ПВХ-пластиков пониженной пожарной опасности отдельно для изоляции, оболочки и заполнения с разными требованиями к каждому материалу. Сложность решения задачи заключалась в том, что ПВХ-пластикат представляет собой многокомпонентную систему и достижение одного параметра эксплуатационных или технологических свойств может ухудшить другой не менее важный показатель. Например, достижение требуемого значения КИ и дымообразования приводит к снижению деформационно-прочностных свойств, температуры хрупкости и некоторых других важных показателей. При этом как показали

проведенные исследования использование индивидуальных компонентов для модификации свойств ПВХ-пластиката (CaCO₃, ДОФ, ДИНФ, галоидные антипирены, гидроксиды металлов, ОГ и т. д.) не позволяет достичь необходимого комплекса свойств. Учитывая полученные результаты, показывающие влияние природы и концентрации каждого компонента сложных рецептур ПВХ композитов на физико-химические показатели: термостабильность и огнестойкость кабельного пластиката экспериментально определены и обоснованы интервалы соотношения компонентов ПВХ-пластиката, что позволило разработать рецептуры кабельных пластикатов для изоляции, оболочки и заполнения с требуемым комплексом свойств. Характеристики разработанных ПВХ-пластикатов приведены в таблице 10.

Таблица 10. Характеристики разработанных ПВХ - пластикатов пониженной пожарной опасности

Показатели	Тип ППИ (изоляция)	Тип ППО (оболочка)	Тип ППВ (заполнение)
Удельное объемное электрическое сопротивление при (20±2)°С, Ом·см	7,3×10 ¹³	1×10 ¹⁴	-
Прочность при разрыве, МПа	16	19	5
Относительное удлинение при разрыве, %	272	253	202
Плотность, г/см ³	1,5	1,5	1,6
Температура хрупкости, °С	-30	-30	-30
Кислородный индекс (КИ), %	35,2	35	35
Дымовыделение при горении, Д _м	150	150	100
Термостабильность при 200°С, мин.	200	200	300
Выделение HCl, мг/г	120	120	80

Как видно из таблицы 10, полученные ПВХ - пластикаты сочетают высокую огнестойкость с повышенными физико-химическими, диэлектрическими и термическими свойствами. Однако следует отметить, что ни один метод испытаний горючести в индивидуальном исследовании не может дать информацию об истинной пожарной опасности полимерных материалов. Поэтому кроме КИ нами оценены также такие характеристики, как стойкость к горению по американскому стандарту UL-94 и тепловыделение при горении с использованием метода кон-калориметрии. Определение стойкости к горению исследуемых составов по американскому стандарту UL-94, показало, что образцы, разработанных рецептур, затухают сразу после выноса из пламени, тогда как исходный пластикат продолжает гореть в течении 6 сек. На рис.26 приведены кон-калориметрические кривые тепловыделения разработанных ПВХ пласти-

катов (ППИ, ППО, ППВ) в сравнении с пластикатом марки И40-13А, полученные при тепловом инициирующем импульсе 50 кВт/м^2 по стандартному методу ISO 5660-1.

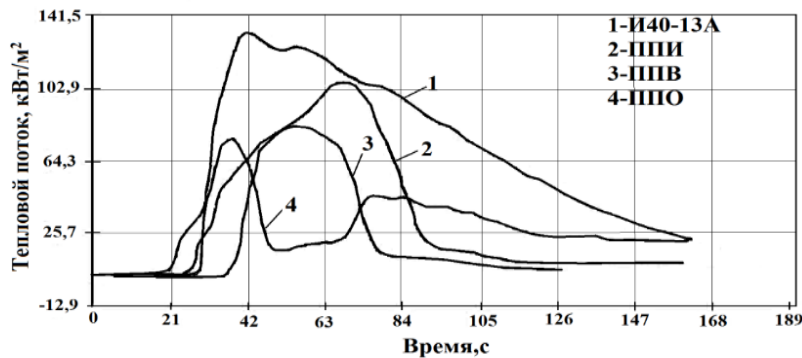


Рис. 26. Тепловыделение разработанных ПВХ пластикатов ППИ, ППО, ППВ в сравнении с пластикатом марки И40-13А.

Как видно на рис. 26, тепловыделение разработанных образцов значительно ниже по сравнению со стандартным пластикатом. Максимальное тепловыделение для разработанных образцов 104 кВт/м^2 , что на 40 единиц ниже по сравнению с известными зарубежными марками Элигран 2110 и Лоугстран 2110. Выполненный комплекс испытаний показал, что разработанные ПВХ-пластикаты для изоляции, оболочки и заполнения превышают зарубежные и отечественные аналоги по стойкости к воспламенению и горению, показателю дымообразования, значению теплоты сгорания (таблица 11).

Таблица 11. Сравнение основных параметров зарубежных и отечественных кабельных ПВХ – пластикатов для изоляции и разработанных пластикатов

Наименование показателя	Известные зарубежные марки		Отечественная марка	Разработанный ПВХ-пластикат
	Трудногорючий пластикат фирмы Лоугстран® ППИ 30-30Т	Трудногорючий пластикат Фирмы Элигран® ППИ 30-30Т	ППИ 30-30	Разработанный пластикат
Кислородный индекс, %	30	30	30	35
Выделение HCl, мг/г	150	130	130	120
Дымообразование, $D_{\text{макс}}$	220	200	280	150
$T_{\text{хр}}, ^\circ\text{C}$	-30	-30	-30	-30
Прочн. при разрыве, МПа	15	15	15	16
Отн. удлинение, %	250	250	250	270
Плотность, г/см^3	1,55	1,55	1,52	1,5
Тепловыделение, кВт/м^2	147	140	-	104

На основе разработанных рецептур на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» получены опытно-промышленные партии ПВХ кабельного пластика для оболочки, изоляции и заполнения. Испытания опытно-промышленной партии показали, что разработанные рецептуры позволяют повысить технологичность ПВХ композитов при переработке и получать огнестойкие материалы с повышенными физико-химическими показателями.

В главе 5 приводится теоретическое описание теплостойкости нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина. Введение небольших количеств (до 5 масс. %) ОГ в полимерную матрицу приводит к существенному улучшению практически всех эксплуатационных характеристик. В частности, наблюдается повышение теплостойкости, характеризуемой температурой размягчения по Вика. Указанное повышение обусловлено теми же структурными факторами, что и увеличение температуры стеклования нанокомпозитов, поэтому использовали модель, предложенную Дросте и ДиБенедетто для описания этого эффекта. Изучение экспериментальных зависимостей температуры размягчения T_p и модуля упругости E_n от содержания ОГ для рассматриваемых нанокомпозитов показало их симбатность с максимумом при содержании ОГ 7 масс. %. Такая симбатность предполагает определенную корреляцию между T_p и E_n . Действительно, приведенная на рис. 27 зависимость для нанокомпозитов ПВХ/ММТ показывает линейный рост T_p по мере увеличения E_n .

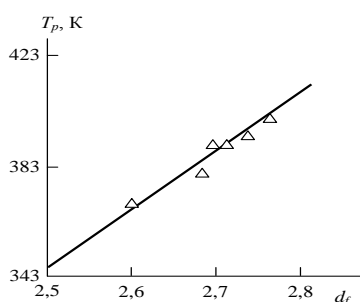


Рис.27. Зависимость температуры размягчения по Вика $T_{pн}$ от модуля упругости E_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

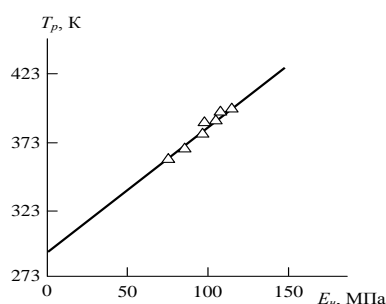


Рис. 28. Зависимость температуры размягчения по Вика T_p от фрактальной размерности структуры d_f для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Значение $E_n \approx 0$ достигается в том случае, когда температура размягчения равна температуре испытаний, т.е. когда полимерный материал становится каучукоподоб-

ным. Указанная корреляция $T_p(E_n)$ предполагает, что температура размягчения контролируется теми же структурными факторами, что и модуль упругости нанокомпозита. На рис. 28 приведена зависимость $T_p(d_f)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая оказалась линейной, показала увеличение T_p по мере роста d_f .

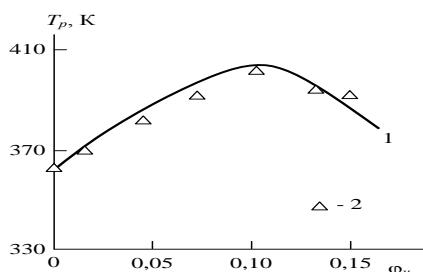


Рис. 29. Сравнение рассчитанной согласно уравнению $(T_p = 293 + 0,95E_m [1 + 11(c\phi_n b_\alpha)^{1,7}])$; $(T_p = 0,95E_n + 293)$ и полученной экспериментально

$$(C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3})$$

зависимостей температуры размягчения по Вика T_p от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

дельные значения указанной температуры и условия их реализации.

На рис. 29 приведено сравнение зависимостей $T_p(\phi_n)$, рассчитанной согласно уравнению $T_p = 293 + 0,95E_m [1 + 11(c\phi_n b_\alpha)^{1,7}]$ и полученной экспериментально, для рассматриваемых нанокомпозитов.

Из графика рис. 29 следует что теория и эксперимент хорошо соответствуют (среднее расхождение менее 1 %).

Предложена структурная модель, описывающая теплостойкость нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Показано, что температура размягчения по Вика нанокомпозитов полимер/органоглина определяется структурой ОГ, ее объемным содержанием и уровнем межфазной адгезии. Определены пре-

Фрактальная модель вязкости расплава нанокомпозитов ПВХ пластикат/органоглина. Использование неорганических нанонаполнителей различных типов для получения полимерных нанокомпозитов получило в настоящее время широкое распространение. Однако свойства расплавов указанных наноматериалов не исследованы достаточно полно. Исходя из этого, важным аспектом исследования полимерных нанокомпозитов является соотношение между концентрацией и геометрией нанонаполнителя и свойствами расплава нанокомпозитов. Поэтому одной из целей настоящей работы является исследование и теоретическое описание зависимости вязкости расплава нанокомпозитов ПВХ пластикат/органоглина от содержания нанонаполнителя. Для полимерных микрокомпозитов, т.е. композитов с наполнителем микрометровых размеров, были получены два простых соотношения между вязкостью

расплава η , модулем сдвига G в твердофазном состоянии и объемной степенью наполнения ϕ_n .

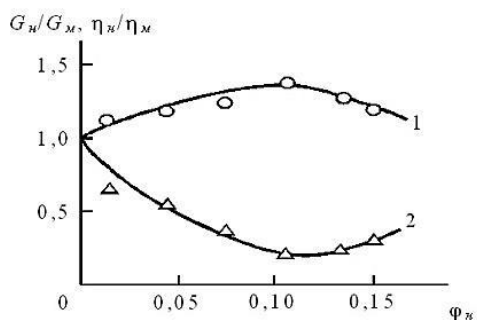


Рис.30.Зависимости отношений модулей сдвига G_n/G_m и вязкостей расплава η_n/η_m нанокompозита G_n , η_n и матричного полимера G_m , η_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПВХ/ММТ

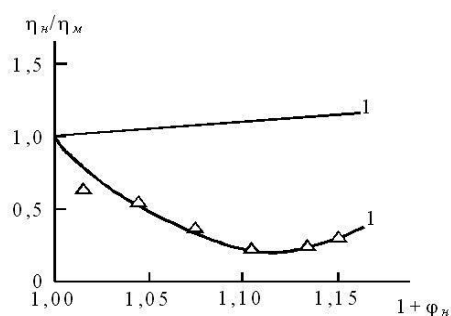


Рис. 31. Зависимости отношения вязкостей расплава нанокompозита и матричного полимера η_n/η_m от объемного содержания нанонаполнителя $(1+\phi_n)$ для нанокompозитов ПВХ/ММТ. Прямая 2 показывает соотношение 1:1.

Данные рис. 30 наглядно демонстрируют, что в случае исследуемых нанокompозитов (как и всех нанокompозитов вообще) соотношение не выполняется как качественно, так и количественно: спад отношения η_n/η_m по мере роста ϕ_n соответствует повышению G_n/G_m и наоборот, а абсолютные величины η_n/η_m существенно ниже соответствующих значений G_n/G_m .

На рис. 31 приведено сравнение параметров η_n/η_m и $(1+\phi_n)$ для нанокompозитов ПВХ/ММТ. Снова получено несоответствие экспериментальных данных и соотношения (2): наблюдается расхождение абсолютных величин η_n/η_m и $(1+\phi_n)$ и повышению $(1+\phi_n)$ соответствует снижение относительной вязкости расплава. Следовательно, данные рис. 31 и 32 показали, что выполняемые в случае полимерных микрокомпозитов соотношения (1) и (2) некорректны для нанокompозитов.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали, что разработанные для описания реологии микрокомпозитов модели не дают адекватной трактовки вязкости расплава для нанокompозитов полимер/органоглина. Корректное описание реологических свойств указанных нанокompозитов можно получить в рамках фрактальной модели течения вязкой жидкости. Характерно, что такой подход принципиально отличается от используемых при описании микрокомпозитов. Так, агрегация исходных пластин ОГ может как повышать, так и понижать вязкость расплава нанокompозитов полимер/органоглина в зависимости от ее условий, но всегда снижает модуль упругости в

твердофазном состоянии. Для микрокомпозитов повышение вязкости расплава сопровождается увеличением модуля упругости.

Влияние крупномасштабного беспорядка на степень усиления нанокомпозитов поливинилхлорид/органоглина. Органоглина относится к анизотропным нанонаполнителям, для которых большое значение имеет степень их анизотропии, т.е. отношение длины к толщине пластин (агрегатов пластин) α .

В случае агрегации пластин ОГ, т.е. формирования их «пачек» (тактоидов), происходит увеличение толщины таких «пачек» по сравнению с отдельной пластиной, что приводит к снижению отношения длина/толщина α при постоянной длине пластины и, как следствие, реализуется снижение степени усиления матрицы нанокомпозитов.

Основным процессом, повышающим уровень крупномасштабного беспорядка в полимерных нанокомпозитах, является агрегация исходных частиц нанонаполнителя.

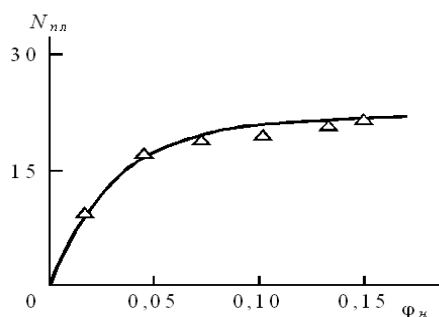


Рис. 32. Зависимость числа пластин ОГ в одном тактоиде N_{nl} от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Для каждого типа нанонаполнителя этот процесс имеет свою специфику, но в случае применения анизотропных нанонаполнителей (ОГ, углеродных нанотрубок) этот процесс всегда уменьшает степень их анизотропии, т.е. отношение сторон α , что снижает степень усиления нанокомпозитов.

Рассмотрим физические основы снижения величины α по мере увеличения содержания ОГ в рассматриваемых нанокомпозитах.

На рис. 32 приведена зависимость $N_{nl}(\varphi_n)$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, уже при достаточно малых величинах $\varphi_n \leq 0,05$ происходит быстрый рост N_{nl} , т.е. сильная агрегация исходных пластин ОГ, и при $\varphi_n > 0,05$ величина N_{nl} выходит на асимптотическую ветвь: $N_{nl} \approx 2,2$. Как отмечалось выше, снижение степени анизотропии нанонаполнителя, характеризуемой параметром α , определяется его агрегацией, уровень которой можно охарактеризовать параметром N_{nl} .

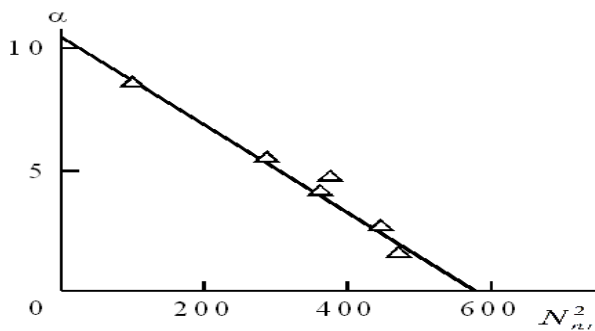


Рис. 33. Зависимость степени анизотропии органоглины α от числа ее пластин в одном тактоиде $N_{пл}$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

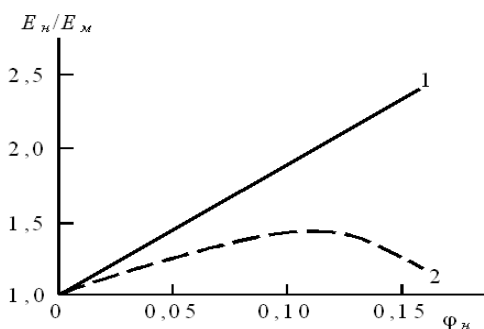


Рис. 34. Сравнение рассчитанных при условии минимальной агрегации ОГ (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

На рис. 33 приведена зависимость $\alpha(N_{пл}^2)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, где квадратичная форма зависимости выбрана с целью ее линеаризации. Как и следовало ожидать, наблюдается снижение степени анизотропии ОГ, характеризуемой параметром α , по мере усиления агрегации ее пластин.

На рис. 34 приведены экспериментальная и рассчитанная согласно уравнению $\left(\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2\alpha C_a \phi_n\right)$ при минимальном уровне агрегации ОГ ($N_{пл}=9,70$, $b_\alpha=2,51$, $\alpha=8,6$), соответствующем содержанию ОГ $W_n=1$ масс. %, зависимости $E_n/E_m(\phi_n)$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как следует из этого сравнения, и более низкие значения степени усиления, и ее спад при $W_n > 7$

масс. % обусловлены именно агрегацией пластин ОГ в «пачки» (тактоиды).

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что агрегация пластин ОГ в «пачки» (тактоиды) приводит к усилению крупномасштабного беспорядка, что снижает степень анизотропии нанонаполнителя. В свою очередь, этот фактор существенно уменьшает степень усиления (или модуля упругости) нанокомпозитов полимер/органоглина, причем при достаточно больших содержаниях ОГ (>7 масс. %) наблюдается снижение степени усиления по мере роста содержания нанонаполнителя. Показана важная роль межфазной адгезии в определении уровня анизотропии ОГ.

Модуль упругости тактоидов органоглины в полимерных нанокомпозитах. Для описания модуля упругости полимерных композитов (нанокомпозитов) в рамках микромеханических моделей часто используется правило смесей (параллель-

ная модель), которое предполагает эквивалентную деформацию в полимерной матрице и наполнителе (нанонаполнителе):

$$E_k = E_m(1 - \varphi_n) + E_{nan}\varphi_n, \quad (1)$$

где E_k , E_m и E_{nan} – модули упругости композита, полимерной матрицы и наполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание наполнителя.

Однако, на практике уравнение (1) практически всегда дает завышенные значения E_k как для микрокомпозитов, так и нанокомпозитов и поэтому используется, как правило, для расчета верхней границы модуля упругости композитов. Причиной указанного эффекта является агрегация исходных частиц наполнителя, особенно сильно выраженная для нанонаполнителей, которая всегда снижает эффективный модуль упругости наполнителя.

На рис. 35 приведена зависимость $E_{agr} = bE_{nan}$ от параметра $b_\alpha^{1/2}$. Такая форма зависимости $E_{agr}(b_\alpha)$ выбрана с целью получения линейной корреляции. Как можно видеть, получена линейная зависимость $E_{agr}(b_\alpha^{1/2})$, которая проходит через начало координат.

Тем не менее, b_α не является единственным параметром, от которого зависит величина E_{agr} . На рис. 36 приведена зависимость $E_{agr}(b_\alpha^{1/2})$, аналогичная показанной на рис. 5, для нанокомпозитов линейный полиэтилен низкой плотности/Na⁺-монтмориллонит (ЛПЭНП/ММТ), которая построена по данным работы.

Как можно видеть, для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ выполняются те же общие тенденции, что и для ПВХ/ММТ, но наблюдается существенное различие в абсолютных значениях постоянного коэффициента в уравнении ($E_{agr} = 0,44b_\alpha^{1/2}$).

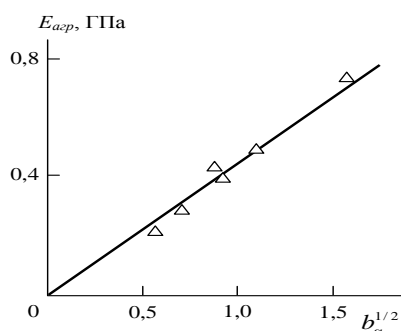


Рис.35. Зависимость модуля упругости агрегатов органоглины E_{agr} от параметра b_α для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

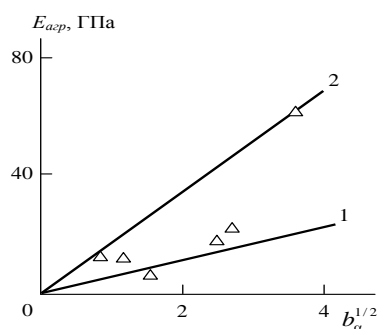


Рис.36. Зависимости модуля упругости агрегатов органоглины E_{agr} от параметра b_α для нанокомпозитов ЛПЭНП/ММТ в случае интеркалированной (1) и эсфолированной (2) ОГ.

Так, для нанокompозитов ЛПЭНП/ММТ с интеркалированной ОГ указанный коэффициент равен 5,80, т.е. он более чем на порядок превосходит соответствующий параметр для ПВХ/ММТ. Кроме того, для единственного нанокompозита ЛПЭНП/ММТ с эксфолиированной ОГ величина указанного коэффициента достигает 17,3. Приведенный пример показывает, что кроме параметра b_α , который характеризует условия переноса приложенного напряжения через межфазную границу, величину E_{aep} определяют, как минимум, еще два фактора. Первый из них, который приводит к росту постоянного коэффициента в уравнении ($E_{aep} = 0,44b_\alpha^{1/2}$) от 0,44 для нанокompозитов ПВХ/ММТ до 5,80 для ЛПЭНП/ММТ, можно связать с соответствующим увеличением модуля упругости матричного полимера E_M : от 77 МПа для пластика ПВХ до 580 МПа для ЛПЭНП. Влияние типа структуры ОГ (интеркалированная или эксфолиированная) может быть обусловлено исключением во втором случае из процесса переноса напряжения слабых «внутригаллерейных» областей тактоида и включением в указанный процесс исключительно межфазных областей, сформированных в свободных условиях на поверхностях отдельных пластин эксфолиированной ОГ.

На рис. 37 приведена зависимость $b_\alpha(\alpha^2)$ для рассматриваемых нанокompозитов, где с целью ее линейризации выбрана квадратичная форма зависимости. Как можно видеть, линейная корреляция $b_\alpha(\alpha^2)$ проходит через начало координат и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$b_\alpha = 0,035\alpha^2 . \quad (2)$$

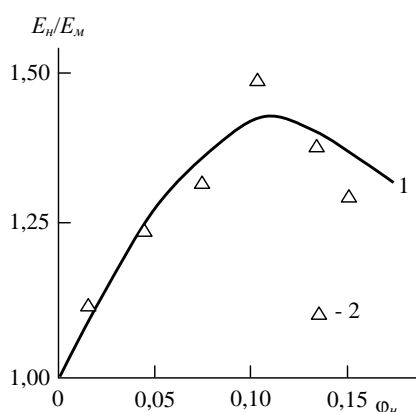


Рис.37. Зависимость параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии, от параметра α , характеризующего уровень анизотропии тактоидов органоглины, для нанокompозитов ПВХ/ММТ.

Нетрудно видеть, что формирование тактоидов ОГ, т.е. ее агрегация, будет приводить к увеличению толщины агрегата ОГ при постоянной его длине и, как следствие, уменьшать величину α и снижать параметр b_α согласно уравнению (2). Таким образом, агрегация пластин ОГ будет снижать уровень межфазной адгезии в полимерных нанокompозитах.

На рис. 38 сравниваются экспериментальная и рассчитанная согласно уравнениям (1) и ($E_{aep} = 0,44b_{\alpha}^{1/2}$) зависимости степени усиления E_H/E_M от объемного содержания ОГ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Видно хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение $\sim 3\%$). Еще более важным является качественное соответствие указанных зависимостей – теоретическая кривая достаточно точно отражает экспериментально наблюдаемый максимум степени усиления.

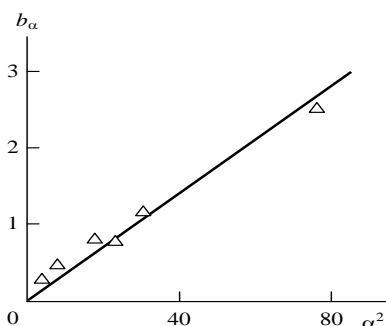


Рис. 38. Сравнение рассчитанной согласно уравнениям (1) и ($E_{aep} = 0,44b_{\alpha}^{1/2}$) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_H/E_M от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

Из чего следует, что модуль упругости агрегатов (тактоидов) пластин ОГ не зависит от модуля упругости собственно ОГ. Этот параметр определяется структурными особенностями тактоидов: уровнем межфазной адгезии, модулем упругости матричного полимера, из которого состоят межслоевые прослойки тактоида, и типом структуры ОГ (интеркалированная или эксфолиированная).

В свою очередь, уровень межфазной адгезии определяется степенью агрегации нанонаполнителя.

Влияние молекулярных характеристик полимерной матрицы на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. Существующие в настоящее время концепции усиления нанокомпозитов полимер/органоглина, не учитывают влияния гибкости цепи полимерной матрицы. Тем не менее, влияние последнего фактора существует для полимерных нанокомпозитов, поскольку гибкость цепи является важнейшей характеристикой таких специфических твердых тел как полимеры, состоящих из длинных цепных макромолекул. Предполагается, что усиление межфазных взаимодействий между полимерной и матрицей и ОГ (повышает уровень межфазной адгезии) облегчает укладку полимерных цепей на поверхности пластин ОГ, увеличивает относительную долю межфазных областей и повышает степень усиления нанокомпозитов. Согласно существующим в настоящее время представлениям, усиление межфазной адгезии должно способствовать «растяжению» макромолекулярно-

го клубка полимера на поверхности пластины ОГ и следовательно, изменять конформацию и молекулярные характеристики полимерной цепи.

На рис. 39 сравниваются экспериментальные и рассчитанные согласно уравнению $(\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/2}l_{cm})$ зависимости степени усиления E_n/E_m от объемного содержания ОГ φ_n для рассматриваемых нанокомпозитов. Получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента (среднее расхождение составляет $\sim 9\%$). Еще более важным результатом указанного расчета является тот факт, что он корректно описывает экстремальную природу зависимости $E_n/E_m(\varphi_n)$. Как следует из уравнения $(\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/2}l_{cm})$, единственной причиной экстремальной зависимости $E_n/E_m(\varphi_n)$, приведенной на рис. 39 является аналогичное изменение C_∞ с φ_n (или W_n), поскольку W_n изменяется монотонно, а $l_0 = \text{const} = 0,154$ нм. Это обстоятельство предполагает прямую зависимость степени усиления E_n/E_m от статистической гибкости цепи полимерной матрицы, характеризуемой параметром C_∞ .

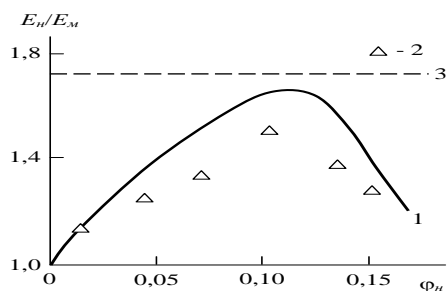


Рис.39. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (1) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. 3 – предельное значение E_n/E_m для рассматриваемых нанокомпозитов.

На рис. 40 приведена зависимость $E_n/E_m(C_\infty)$, которая оказалась линейной, показывает увеличение E_n/E_m по мере роста C_∞ .

На рис. 41 приведена зависимость степени усиления E_n/E_m от фрактальной размерности структуры df для рассматриваемых нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, получена линейная зависимость E_n/E_m от df .

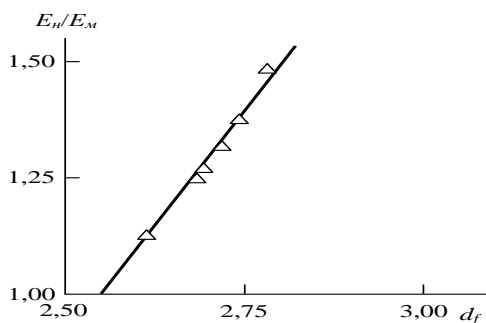


Рис.40. Зависимость степени усиления E_n/E_m от характеристического отношения C_∞ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

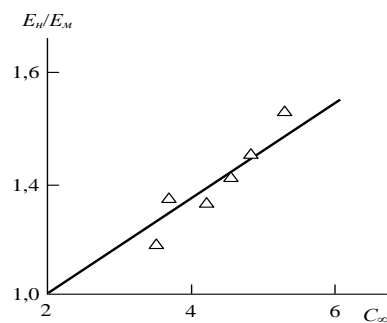


Рис.41. Зависимость степени усиления E_n/E_m от фрактальной размерности структуры d_f для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Из выше сказанного следует, что молекулярные характеристики полимерной матрицы оказывают определяющее влияние на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. Увеличение длины статистического сегмента, которая зависит как от уровня межфазной адгезии, так и от содержания ОГ, приводит к повышению степени усиления рассматриваемых нанокомпозитов. Молекулярные характеристики макромолекулярных клубков в реальных полимерных нанокомпозитах («динамические» условия) существенно отличаются от полученных традиционными методами («статические» условия). Фрактальная размерность структуры нанокомпозитов однозначно определяет их степень усиления.

Выводы

1. В результате проведения комплексных исследований выявлено действие каждого компонента сложных рецептур и их взаимного влияния на физико-химические показатели и огнестойкость ПВХ пластиката развито научное направление, позволившее разработать новые рецептуры, обеспечивающие высокую огнестойкость, повышенные физико-химические свойства, стабильную переработку и требуемые свойства для отечественных кабельных ПВХ-пластикатов.

2. Определены интервалы количественного соотношения пластификаторов, наполнителей и антипиренов с различными механизмами действия, обеспечивающие комплекс оптимальных технологических, эксплуатационных свойств и огнестойкости ПВХ пластиката, а также установлено, что использование смеси пластификаторов ДОФ и ДИНФ наиболее эффективно для достижения высоких эксплуатационных показателей и огнестойкости ПВХ пластиката.

3. Выявлено, что при совместном использовании $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Sb_2O_3 и бората цинка в качестве антипиренов значительно повышается кислородный индекс ПВХ-пластиката. При этом антипирены действуя по различным механизмам и проявляя синергический эффект оказывают комплексное воздействие на огнестойкость и основные физико-химические свойства ПВХ пластиката. Показано, что наиболее оптимальным содержанием (суммарное) антипиренов на 100 ч. ПВХ является 80-90 м.ч.

4. Разработаны новые нанокompозитные материалы на основе пластифицированного ПВХ и ОММТ. С помощью современных физико-химических методов анализа изучены их структура и физико-химические свойства, а также процессы взаимодействия карбамида с природной формой ММТ и показано, что карбамид является эффективным органомодификатором базальных поверхностей ММТ. Выявленный факт позволяет увеличить доступность ОГ и открывает возможности для эффективного использования функциональных наноразмерных наполнителей для создания полимерных наноматериалов.

5. Выявлены и интерпретированы основные закономерности изменения физико-химических свойств ПВХ пластиката, в том числе огнестойкости, при введении карбамидсодержащей ОГ. Показано, что физико-химические свойства и огнестойкость нанокompозитного ПВХ пластиката зависят от структуры нанокompозита. При формировании эксфолированной структуры нанокompозита увеличивается термическая стабильность, тепловыделение при горении уменьшается в два раза.

6. Установлено, что введение ОГ в ПВХ-композиции позволяет в 3 раза повысить показатель текучести расплава и на порядок диэлектрические свойства по сравнению с исходным кабельным пластикатом. Эффект повышения текучести расплава объяснен изменением надмолекулярных структур в расплаве полимера при введении ОММТ. Повышение диэлектрических свойств обусловлено слоистой структурой ММТ, что усложняет траекторию утечки электричества по композиту. Получены экспериментальные подтверждения высказанных соображений.

7. Установлено, что совместное использование ОГ с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и ПФА в качестве наполнителя ПВХ-пластиката позволяет существенно уменьшить расход дорогостоящих антипиренов и получать кабельный пластикат с высокими значениями огнестойкости, теплостойкости, физико-химическим свойствам и пониженным

образованием токсичных газов при горении. Методами ТГА и РФА выявлена степень связывания HCl гидроксидом магния и ОГ. Изучены термические свойства ПВХ нанокompозитов. Выявлены зависимости между потерей массы, КО и содержанием ОГ в нанокompозитном пластикате. Показано, что коксовый остаток значительно превышает количество введенного слоистого силиката, что объясняется особенностями термодеструкции нанокompозитного ПВХ пластиката.

8. Предложена структурная модель, описывающая теплостойкость нанокompозитов ПВХ/ММТ. Показано, что температура размягчения по Вика нанокompозитов полимер/органоглина определяется структурой ОГ, ее объемным содержанием и уровнем межфазной адгезии. Определены предельные значения указанной температуры и условия их реализации, а также показано, что модуль упругости агрегатов (тактоидов) пластин ОГ не зависит от модуля упругости собственно ОГ. Этот параметр определяется структурными особенностями тактоидов: уровнем межфазной адгезии, модулем упругости матричного полимера, из которых состоят межслоевые прослойки тактоида, и типом структуры ОГ (интеркалированная или эксфолированная). В свою очередь, уровень межфазной адгезии определяется степенью агрегации нанонаполнителя.

9. Известные модели описания реологии микрокомпозитов не дают адекватной трактовки поведения вязкости расплава для нанокompозитов полимер/органоглина. Корректное описание реологических свойств указанных нанокompозитов можно получить в рамках фрактальной модели течения вязкой жидкости. Так, агрегация исходных пластин ОГ может как повышать, так и снижать вязкость расплава нанокompозитов полимер/органоглина в зависимости от ее условий, но всегда снижает модуль упругости в твердофазном состоянии. Для микрокомпозитов повышение вязкости расплава сопровождается увеличением модуля упругости.

10. Показано, что молекулярные характеристики полимерной матрицы оказывают определяющее влияние на степень усиления нанокompозитов полимер/органоглина. Увеличение длины статистического сегмента, которая зависит как от уровня межфазной адгезии, так и от содержания ОГ, приводит к повышению степени усиления рассматриваемых нанокompозитов. Молекулярные характеристики макромолекулярных клубков в реальных полимерных нанокompозитах («динамические» условия) существенно отличаются от полученных традиционными методами («статические» условия). Фрактальная размерность структуры

нанокompозитов однозначно определяет степень их усиления.

11. На основе разработанных рецептов на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» (г. Прохладный, КБР) выпущены опытно - промышленные партии ПВХ-пластикатов для изоляции, оболочки и заполнения в количестве 2 тонн. По результатам испытания опытно-промышленной партии разработанные рецептуры рекомендованы к использованию для изготовления изоляции, оболочки и заполнения пожаробезопасных кабелей. Результаты модификации разработки ОГ и созданные рецептуры кабельных ПВХ-пластикатов нашли применение при разработке технологии получения нанокompозитного кабельного пластиката, которая внедрена на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель». Разработаны технические условия на органоглину и нанокompозитный ПВХ пластикат.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Сапаев Х.Х. Разработка огнестойкого поливинилхлоридного пластиката./ Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х., Микитаев А.К. // Пластические массы. - 2011. - № 10. - С. 34-36.

2. Сапаев Х.Х. Разработка новых рецептов кабельных пластикатов пониженной горючести./ Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Мусов И.В., Шокумова М.У. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Перспектива-2011”. – Нальчик, 2011. – Том II. – С. 102-106.

3. Kh.Kh. Sapaev, S.Yu. Khashirova and A.K. Mikitaev. Layered Silicate Nanocomposites Based on Polyvinylchloride Plastic. Journal of Characterization and Development of Novel Materials, 2011, №12, с.21-28.

4. Сапаев Х.Х. Изучение эффективности новых антипирюющих составов для повышения огнестойкости ПВХ-пластиката./ Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Шокумова М.У. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции посвященной 10-летию со дня основания КНИИ РАН “Наука и образование в Чеченской Республике: состояние и перспективы развития”. – Грозный, 2011. – С. 223-226.

5. Сапаев Х.Х. Разработка новых рецептов кабельных пластикатов с повышенными эксплуатационными свойствами./ Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Микитаев А.К. // Пластические массы. - 2011. - № 12. - С. 47-49.

6. Сапаев Х.Х. Разработка поливинилхлоридных композиций с повышенной огнестойкостью / Сапаев Х.Х. , Мусов И.В., Шокумова М.У. // Материалы Всероссийской

ской научно-практической конференции посвященной 10-летию со дня основания КНИИ РАН “Наука и образование в Чеченской Республике: состояние и перспективы развития”. Грозный, 2011. С. 235-237.

7. Сапаев Х.Х. Разработка огнестойкого поливинилхлоридного пластика. / Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Материалы VII Международной научно - практической конференции. Нальчик 2011. с. 50-53.

8. Сапаев Х.Х. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью./ Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Микитаев А.К. // Научно-технические технологии. - 2012. - № 1. - С. 27-30.

9. Сапаев Х.Х. Влияние оксидов и гидроксидов металлов на процесс коксообразования и выделения хлороводорода при термическом разложении ПВХ-пластиката./ Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К.// Материалы VIII Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы”. – Нальчик, 2012. – С. 171-173.

10. Сапаев Х.Х. Разработка поливинилхлоридных композиций повышенной огнестойкости./ Сапаев Х.Х., Шокумова М.У., Хаширова С.Ю., Виндижева А.С. // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Перспектива-2012”. – Нальчик, 2012. – Том III. – С. 400-402.

11. Сапаев Х.Х. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной пожаробезопасностью / Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Виндижева А.С., Кармоков А.М., Карамурзов Б.С., Данилова-Волковская Г.М., Оранова Т.И.// Известия Кабардино-Балкарского государственного университета, 2012, Т.2, №2, С.5-9.

12. Sapaev, Kh. Kh. The development of fire-resistant plasticized polyvinylchloride. / Sapaev, Kh. Kh.; Vindizheva, A. S.; Musov, I. V.; Khashirova, S. Yu.; Ligidov, M. Kh.; Mikitaev, A. K. // International Polymer Science & Technology; 2012, Vol. 39 Issue 12, pT-59

13. Сапаев Х.Х. Слоистосиликатные нанокompозиты на основе поливинилхлоридного пластика и карбомидсодержащей органоглины: синтез, структура, свойства. / Сапаев Х.Х., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. //Материаловедение, 2012, № 4, с. 24-32.

14. Сапаев Х.Х. Нанокompозитный ПВХ-пластикат пониженной горючести. / Сапаев Х.Х. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Том III, № 5, Нальчик, 2013. стр. 104-109

15. Сапаев Х.Х. Теоретическое описание теплостойкости нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина / Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К.// Вестник Казанского технического университета. – 2013. – Т.16. - №20. – С.93-96.

16. Сапаев Х.Х. Модуль упругости тактоидов органоглины в полимерных нанокомпозитах/ органоглина / Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К.// Вестник Казанского технического университета. – 2013. – Т.16. - №20. – С.97-100.

17. Сапаев Х.Х. Влияние молекулярных характеристик полимерной матрицы на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина / Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К.// Вестник Казанского технического университета. – 2013. – Т.16. - №20. – С.104-106.

18. Kh. Kh. Sapaev. Layered Silicate Nanocomposites Based on Polyvinylchloride Plasticate and Carbamide-Containing Organoclay: Synthesis, Structure, and Properties./Kh, Kh, Sapaev, S. Yu. Khashirova, A, K, Mikitaev. // ISS 2075-1133, Inorganic Materials: Applied Research, 2013, Vol. 4, No.1, pp 1-6. @Pleiades Publishing, Ltd., 2013.

19. Сапаев Х.Х., Фрактальная модель вязкости расплава нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина. Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Фрактальная модель вязкости расплава нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина. // Тепловые процессы в технике. 2014. Т. 6. № 5. С. 221-224.

20. Сапаев Х.Х. Влияние крупномасштабного беспорядка на степень усиления нанокомпозитов поливинилхлорид/органоглина./ Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Козлов Г.В., Микитаев А.К. // Журнал «Материаловедение» - 2014. - № 7. - С. 31-34 .

21. Сапаев Х.Х. Изучение влияния различных пластификаторов на свойства ПВХ – пластика. Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Долбин И.В./ Материалы X Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы”. – Нальчик, 2014. – С. 239-242.

22. Сапаев Х.Х. Исследование влияния карбоната кальция на свойства ПВХ-пластика./ Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Долбин И.В.// Материалы X Международной научно-практической конференции “Новые полимерные композиционные материалы”. – Нальчик, 2014. – С. 242 – 245.

23. Kh. Kh. Sapaev., The Influence of Large Scale Disorder on the Degree of Polyvinylchloride/Organoclay Nanocomposite Reinforcement/ Kh. Kh. Sapaev, I. V. Musov, G. V. Kozlov, and A. K. Mikitaev // ISSN 20751133, Inorganic Materials: Applied Research, 2015, Vol. 6, No. 1, pp. 49–52. © Pleiades Publishing, Ltd., 2015.

24. Кузнецов В.М., Ельцов С.Я., Кармов Х.А., Хаширова С.Ю., Виндижева А.С., Борукаев Т.А, Микитаев А.К., Сапаев Х. Х. Электроизоляционная полимерная композиция // Патент России № 2469055, 2012. Бюл. № 34

25. Кузнецов В.М., Ельцов С.Я., Кармов Х.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К., Виндижева А.С., Борукаев Т.А, Сапаев Х. Х. Электроизоляционная полимерная композиция // Патент России № 2477295, 2013. Бюл. № 7

26. Кузнецов В.М., Ельцов С.Я., Кармов Х.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К., Сапаев Х. Х., Виндижева А. С., Мусов И. В., Борукаев Т.А. Электроизоляционная полимерная композиция // Патент России № 2495890, 2013. Бюл. № 29

27. Кузнецов В.М., Ельцов С.Я., Кармов Х.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К., Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Мусов И. В., Электроизоляционная композиция // Патент России № 2500048, 2013. Бюл. № 33

28. Кузнецов В.М., Ельцов С.Я., Кармов Х.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К., Сапаев Х.Х., Виндижева А.С., Мусов И. В., Борукаев Т.А. Электроизоляционная полимерная композиция // Патент России № 2501108, 2013. Бюл. № 34

29. Сапаев Х. Х. Изучение влияния различных пластификаторов на свойства поливинилхлоридного пластика./ Сапаев Х. Х. Мусов И. В., Хаширова С. Ю., Башоров М. Т., Шогенов В. Н., Кушхов Х. Б., Микитаев А. К., Заиков Г. Е.// Вестник Казанского технического университета. - 2015. - Т. 18, - №9. – С. 102-105.

30. Сапаев Х. Х. Исследование термических свойств и разработка новых рецептур огнестойкого поливинилхлоридного пластика для кабельной изоляции, оболочки и заполнения/ Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Кучменова Л.Х., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Башоров М.Т., Микитаев А.К. // Известия вузов. Химия и химическая технология – Иваново.– 2015. – Т -58, - № 9. – С 47- 51.