

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова**

На правах рукописи

САПАЕВ ХУСЕЙН ХАМЗАТОВИЧ

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

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор
Микитаев Абдулах Касбулатович

Нальчик – 2015 г.

Содержание	2
Список сокращений	6
Введение	8
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1. ПВХ композиты для кабельной промышленности	15
1.2. Влияние компонентов на физико-химические свойства кабельного ПВХ пластиката	20
1.2.1. Пластификаторы	20
1.2.2. Наполнители	31
1.2.3. Стабилизаторы	41
1.2.4. Антипирены	54
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	68
2.1.1 Объекты исследования	68
2.1.2. Поливинилхлоридный пластикат	68
2.1.3. Пластификаторы	71
2.1.4. Наполнители	73
2.1.5. Органомодифицированный монтмориллонит	73
2.1.6. Антипирены	73
2.2. Методика приготовления органоглины и нанокомпозита	76
2.2.1. Методика получения органоглины	76
2.2.2. Методика получения слоистосиликатных нанокомпозитов на основе поливинилхлоридного пластиката марки И40-13А	76
2.3. Методика приготовления ПВХ –пластикатов	76
2.3.1. Изготовление образцов ПВХ-пластиката для испытаний	77
2.4. Методики проведения испытания	78
2.4.1. Методика определения показателя текучести расплава (ПТР)	78
2.4.2. Определение удельного объемного электрического сопротивления при 20 °С	79
2.4.3. Определение горючести материала	79

2.4.4 Кислородный индекс (индекс воспламеняемости при ограниченном содержании кислорода) ISO4589 (ASTMD2863) ГОСТ 12.1.044-89	82
2.4.5. Определение термостабильности ПВХ – пластика по ГОСТ 14041-91	83
2.4.6.Метод растровой электронной микроскопии	85
2.4.7. Определение теплоты сгорания	86
2.4.8. Термофизические методы исследования	88
2.4.9. Определение максимальной оптической плотности дыма при горении по ГОСТ 24632-81	88
2.4.10. Определение температуры хрупкости по ГОСТ 16783 -71	92
2.4.11. Определение твердости по Шору (D)	96
2.4.12. Определение модуля упругости на изгиб	96
2.4.13.Определение прочности при разрыве и относительного удлинения при растяжении	97
2.4.14 ИК-спектроскопические исследования	98
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	99
3.1. Изучение влияния различных пластификаторов на свойства ПВХ – пластика	99
3.2. Исследование влияния карбоната кальция на свойства ПВХ-пластика	104
3.3. Исследования влияния неорганических антипиренов и их смесей на огнестойкость ПВХ –пластика	112
3.4. Исследование термических характеристик полученных ПВХ – пластикаторов	124
3.5. Исследование технологических свойств разработанных ПВХ-пластикаторов	132
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	140
4.1 Разработка карбамидсодержащей органоглины	140

4.2.1 Структура нанокомпозитов ПВХ-пластикат – органоглина	144
4.2.2 Исследование физико-механических свойств нанокомпозитов на основе ПВХ-пластиката и органоглины	150
4.2.3 Исследование теплостойкости нанокомпозитного ПВХ-пластиката	153
4.2.4 Исследование огнестойкости нанокомпозитов ПВХ-пластикат-органоглина	154
4.2.5 Исследование физико-механических свойств и огнестойкости нанокомпозитов ПВХ-пластикат – органоглина – безгалогенный антипирен	159
4.2.6 Термические свойства ПВХ/слоистосиликатных нанокомпозитов	167
4.2.7 Кон-калориметрический анализ нанокомпозитного ПВХ-пластиката	171
4.2.8 Оптимизация технологического процесса производства поливинилхлоридного пластиката для получения композиционного материала	172
4.2.9 Возможности оптимизации технологической схемы получения композиционного ПВХ-пластиката	180
4.2.10. Разработка новых рецептур огнестойкого ПВХ-пластиката для кабельной изоляции, оболочки и заполнения	185
ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	191
5.1. Теоретическое описание теплостойкости нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина	191
5.2. Фрактальная модель вязкости расплава нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина	198
5.3. Влияние крупномасштабного беспорядка на степень усиления нанокомпозитов поливинилхлорид/органоглина.	207
5.4. Модуль упругости тактоидов органоглины в полимерных	216

нанокомпозитах

5.5. Влияние молекулярных характеристик полимерной матрицы на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина. 224

Выводы 231

Список литературы 235

Список сокращений

ПВХ	Поливинилхлорид
ММТ	Монтмориллонит
ОММТ	органомодифицированный монтмориллонит
ОГ	Органоглина
ОМСС	Органомодифицированные слоистые силикаты
ПММА	Полиметилметакрилат
ООС	Оловоорганические стабилизаторы
СФТ	Соединения фенольного типа
АСС	Азотсодержащие соединения
ЭС	Эпоксидные соединения
ОФ	Фосфорсодержащие соединения
ТГА	Тригидрат алюминия
ПФА	Полифосфатаммония
РЭМ	растровая электронная микроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ДСК	дифференциально-сканирующая калориметрия
СЗМ	сканирующая зондовая микроскопия
АСМ	атомно-силовой микроскоп
КИ	кислородный индекс
РСА	рентгеноструктурный анализ
ЭН	эксфолированный нанокompозит
ИН	интеркалированный нанокompозит
НГП	негорючий пластикат
ППИ	пониженной пожароопасности изоляция
ППО	пониженной пожароопасности оболочка
ППВ	пониженной пожароопасности заполнение
ХВ	характеристическая вязкость
ДОФ	Диоктилфталат

ДИНФ	Диизононилфталат
DIDP	Диизодецил фталат
ЭСМ	эпоксидированное соевое масло
ДФП	Дифенилолпропан
КО	коксовый остаток
ПТР	показатель текучести расплава

Введение

По объему производства ПВХ занимает второе место в мире после пололефинов, а по способности к модификации свойств, по огромному количеству композитов и изделий из него прочно занимает первое место. 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. Поэтому требования по показателям пожарной безопасности к кабельной продукции постоянно растут, а создание пожаробезопасных полимерных кабельных материалов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, является приоритетной задачей. В связи с этим, разработка новых современных рецептур пожаробезопасных кабельных пластиков с повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной и востребованной промышленностью.

Несмотря на растущие потребности рынка и наличие достаточно широкой сырьевой базы в России, имеющийся ассортимент пожаробезопасных отечественных кабельных ПВХ-пластиков весьма ограничен. Около 75% российского рынка кабельных ПВХ-пластиков составляют разработанные более 30 лет назад пластики 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. Сегодня в России выпускается всего три марки ПВХ - пластиков с пониженной пожарной опасностью (для сравнения, европейские производители предлагают более 30 марок негорючих пластиков).

В развитии производства ПВХ-пластиков и непрерывном расширении областей их применения ведущее место занимает проблема снижения себестоимости полимерного сырья за счет совершенствования рецептур и импортозамещения модифицирующих добавок. В этих условиях чрезвычайно востребованы исследования, направленные на разработку эффективных

отечественных функциональных наполнителей ПВХ-пластикатов. В качестве такого наполнителя интерес представляет органомодифицированный монтмориллонит (органоглина). За последние годы различными группами исследователей подтверждено, что модификация полимеров различного класса органоглинами обеспечивает получение материалов с повышенными деформационными, термическими и барьерными свойствами.

Однако, несмотря на обширность проведенных исследований слоистосиликатные наноккомпозиты на основе поливинилхлорида упоминаются очень редко.

В этой связи выявление возможностей и исследование закономерностей модифицирующего действия органомодифицированного монтмориллонита на поливинилхлоридный пластикат, а также разработка рецептур конкурентоспособных ПВХ материалов является научно значимой и актуальной задачей особенно важной для кабельных поливинилхлоридных пластикатов.

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-пластикатов 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 – пластикутов;
- исследование процессов взаимодействия карбамида с природной формой ММТ месторождения КБР и разработка отечественной ОГ;
- выявление закономерностей влияния модифицированного ММТ, на эксплуатационные свойства ПВХ кабельного пластиката и оценка возможности его использования в качестве наполнителя, в том числе в сочетании с безгалогенными антипиренами;
- изучение физико-химических свойств новых ПВХ-пластикатов, 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-пластикатов 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 природа взаимодействия компонентов сложных рецептур ПВХ композитов на физико-химические свойства и огнестойкость кабельного пластиката.

Установлено, что для достижения высоких эксплуатационных показателей и огнестойкости ПВХ-пластиката наиболее эффективно

использование смеси пластификаторов диоктилфталата (ДОФ) и диизононилфталата (ДИНФ).

Определены смеси антипиренов, обеспечивающие получение огнестойких ПВХ композитов.

Обнаружено, что наибольшее влияние на термические свойства ПВХ-пластикатов 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 сочетаниях 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 нанокompозитов ПВХ/ММТ. Показано, что температура размягчения по Вика нанокompозитов 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 нанокompозитов 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 - пластиков, 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 пластикатов марок И40-13А, ОМ-40.

Способ получения и рецептуры нанокompозитных кабельных ПВХ-пластикатов защищены патентами Российской Федерации и использованы на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» (г.Прохладный, КБР) при выполнении комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства нанокompозитного кабельного пластиката 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 состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 331 наименование. В текст диссертации включено 37 таблиц и 92 рисунков.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1. ПВХ композиты для кабельной промышленности.

Поливинилхлоридный пластикат, применяемый в кабельной промышленности, представляет собой смесь поливинилхлоридной смолы (поливинилхлорида) с пластификаторами, стабилизаторами, наполнителями и другими компонентами.



Источник: "Инфомайн"

Рис. 1: Состав ПВХ-композиции, %

В кабельных композициях ПВХ - пластикатов используют ПВХ суспензионной полимеризации, при которой полимер получается малоразветвленным с узким молекулярно-массовым распределением. Поливинилхлорид, используемый для кабельных пластикатов, имеет молекулярную массу в пределах 60000 - 100000. Поливинилхлоридный пластикат предназначен для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей, работающих в зависимости от марки пластиката и конструкции проводов и кабелей в диапазоне температур от минус 60 до плюс 105 °С, а также для изготовления неразъемных вилок [1,2].

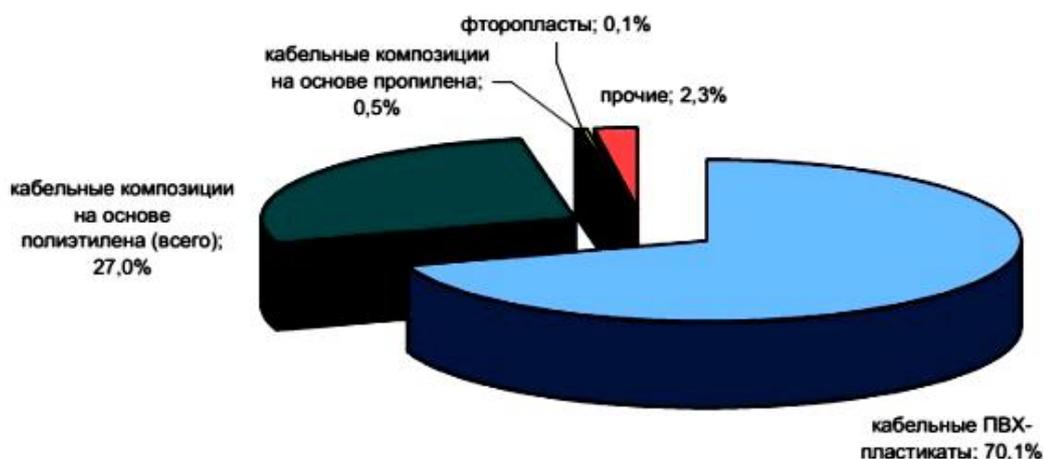
В 1939 г. ПВХ впервые был использован для электропроводки внутри помещений. Как огнестойкий материал для изоляции электропроводки

пластифицированный ПВХ был использован ВМФ США [3]. ПВХ-пластикаты начали активно применяться в мире в 50-х годах XX века.

Массовое производство кабельного ПВХ-пластиката с широким климатическим и отраслевым диапазоном применения было освоено в СССР с начала 1970-х годов, когда на базе завода «Капролактан» было создано производство кабельных ПВХ-пластикатов по технологии французской компании «Спейшим» [4].

Объем выпуска ПВХ-пластиката по РФ в последние годы составляет более 140 тыс. тонн — это основной изоляционный материал для кабелей, предназначенных для использования с напряжением до 6 кВ и в рабочем интервале температур от -40°C до $+100^{\circ}\text{C}$.

На первом месте среди кабельных пластикатов наиболее распространенными в кабельной промышленности России и стран СНГ является поливинилхлоридные (ПВХ) пластикаты (более 70%), за ними следуют полиэтиленовые (ПЭ) компаунды (около 27%, в том числе: не сшиваемый ПЭ – 15%, сшиваемый – 12%) (рис.2). На остальные кабельные пластикаты приходится меньше 3% рынка. Это связано с эксплуатационными и пожаростойкими свойствами этих материалов [5].



Источник: оценка "Инфолайн"

Рис. 2: Структура российского рынка основных полимеров для кабельной индустрии в 2013 г., %

В настоящее время ассортимент наименований марок и рецептур пластика составляет более 25 наименований. Основные марки общего назначения включают такие как И40-13А рецептуры 8/2 и О-40 рецептуры ОМ-40. Спецмарки представляют собой пластикаты пониженной горючести типа НГП, холодостойкие пластикаты (например, ОМ-50 в трех цветовых исполнениях, О-55, НГП 60-32), теплостойкий пластикат (ИТ-105), пластикаты с пониженной пожароопасностью типа ПП, пластикаты с повышенными диэлектрическими свойствами (например, И40-14, И50-14) [6]. Все марки выпускаемых промышленностью кабельных пластикатов представлены в (таб. 1, 2).

Таблица 1 - Основные отечественные изоляционные ПВХ-пластикаты.

Марка	Область применения	Температурный диапазон эксплуатации, °С
И 40-13 И 40-13А И 40-14	Для изоляции проводов и кабелей	От - 40 до + 70
И 50-13	Для изоляции проводов и кабелей	От - 50 до + 70
И 50-14	Рекомендованы для крайнего Севера	
И 60-12	Для изоляции проводов и кабелей. Рекомендованы для крайнего Севера	От - 60 до + 70
ИО 45-12	Для изоляции оболочек проводов и кабелей.	От - 45 до + 70

Таблица 2 - Основные отечественные изоляционные ПВХ-пластикаты.

Марка	Техническая документация	Область применения	Температурный диапазон эксплуатации, °С
О - 40	ГОСТ 5960-72	Для оболочек и защитных покровов проводов и кабелей	От -40 до + 70
О - 50	ГОСТ 5960-72	Для оболочек и защитных покровов проводов и кабелей. Рекомендованы для крайнего Севера	От – 50 до + 70
О - 55	ГОСТ 5960-72	Для оболочек и защитных покровов проводов и кабелей. Рекомендованы для крайнего Севера	От – 50 до + 70
ОМБ – 60 (масло-бензостойкий)	ГОСТ 5960-72	Для оболочек и защитных покровов проводов и кабелей работающих в среде с повышенным содержанием масла и бензина	От – 60 до + 70
ОНМ – 50 (с низкой миграцией полиэтилена)	ГОСТ 5960-72	Для оболочек кабелей связи	От – 50 до + 70
ОНЗ – 40 (с низким запахом)	ГОСТ 5960-72	Для оболочек и защитных покровов проводов и кабелей прокладываемые в замкнутых объемах	От – 40 до + 70
Нева	Техническая документация производителя	Для оболочек бытовых соединительных шнуров	От – 35 до + 70

Актуальным направлением для современной кабельной промышленности является переход на применение изоляции обеспечивающей кабелю пожаробезопасность. Введение в РФ новых правил и законов способствовало формированию спроса на такие кабели. Так Федеральный закон № 123 "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" вступил в действие в 2009 г.

К кабельной изоляции помимо нераспространения горения (нг), появились дополнительные требования:

- отсутствие в дымах, выделяющихся при горении и тлении проводов и кабелей, газов галогенных кислот (индекс HF – halogen free);
- огнестойкость, то есть сохранение работоспособности кабеля при пожаре до трех часов (индекс FRLS, FRHF).
- пониженное дымо- и газовыделение (индекс изделий LS – low smoke)

[7].

Основные материалы для снижения пожарной опасности кабельных изделий:

- полиолефины (полиэтилен, СЭВА, полипропилен) с добавками, обеспечивающими сопротивление горению (бромсодержащие – Low halogen; гидроксид алюминия, Mg(OH)₂– Zero halogen).
- усовершенствованный ПВХ компаунд (с низким выделением дыма – LS PVC; с повышенной способностью сопротивляться горению).
- фторполимеры (FEP, PVDF).

Таким образом, ПВХ пластикаты и полиолефины занимают одну и ту же нишу – область производства пожаробезопасных кабелей (рис 3).



Источник: "Инфолайн"

Рис. 3: Классификация пожаробезопасных кабелей

ПВХ остается основным изоляционным материалом не только в РФ, но и в Европейских странах, несмотря на рост спроса на кабель с изоляцией из ПЭ, около 57% полимеров для кабельной изоляции приходится на долю ПВХ композиций в ЕС.

В кабельной промышленности уменьшения использования ПВХ пластикаторов не произойдет, так как продолжается разработка новых ПВХ пластикаторов типа ППИ, ППО и ППВ с пониженной пожарной опасностью предназначенных для внутренних кабелей, для изоляции и оболочки.

1.2. Влияние компонентов на физико-химические свойства кабельного ПВХ пластиката

1.2.1. Пластификаторы

Одним из способов модификации ПВХ является пластификация, которая позволяет менять физико-механические свойства, например, повысить перерабатываемость, ударную вязкость, эластичность, морозостойкость и другие важные эксплуатационные свойства [8-10].

Возможность использования в качестве пластификатора того или иного соединения определяется совместимостью с ПВХ.

Если под совместимостью понимать способность образовывать гомогенную систему полимера и пластификатора, то вопрос о совместимости сводится к взаимной растворимости компонентов. Но даже при этом, казалось бы, четком определении возможны различные толкования. Так, способность пластификатора растворять полимер с совместимостью не отождествляет Тиниус [11]. Некоторое ограничение вносит Дарби [12] в понятие совместимости, который под совместимостью понимает способность полимера и пластификатора образовывать гомогенные композиции с полезными свойствами. Не лишена смысла, и такая точка зрения хотя исчезает почти полностью физико-химическая основа явления.

В основу определения совместимости можно положить только физико-химическое явление взаимной растворимости компонентов, т. е. образование термодинамически равновесной гомогенной системы. Все ограничения кинетического порядка (малые скорости растворения), структура и морфология, практические соображения (соответствие свойств системы той или иной практической задаче) и другие должны рассматриваться отдельно. Во многих работах принят такой подход Тагер [13], Козлова [9], Каргина и Флори [14], Слонимского [15], Воюцкого [16] и др.

Общепринятое определение пластификатора разработал в 1951 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC) как вещества или материала, вводимого для увеличения эластичности или перерабатываемости в материал (обычно пластмассу).

Пластификатор способен снижать вязкость расплава, понижать температуру перехода второго порядка, снижать модули упругости. Более 4,6 млн. т составлял мировой рынок пластификаторов в 2003 г., из которых 90% это пластификаторы для ПВХ. Потребление пластификаторов в Северной Америке составляет около 1 млн т, рынок пластификаторов в Европе составляет 1,3 млн т, на Дальний Восток приходится Наибольший объем выпуска пластификаторов 2,2 млн т. Рост мирового рынка пластификаторов за период с 1970 по 1995 г. превосходит рост валового национального

продукта некоторых стран. Самые высокие темпы роста приходится на китайский рынок пластификаторов который в 2002 г. составил 12%.

В работе [17] говорится, что использованию пластифицированного ПВХ с применением пластизолой положил начало Вальдо Семон из компании BF. Goodrich.

Использованные в полимерах пластификаторов описал Краускопф [18], начиная с братьев Хатт которые применили камфару в нитроцеллюлозе (1868), до запатентованного использования в начале 1940-х гг DOP (ди-2-этилгексил фталат) в ПВХ [19].

До конца 1970-х гг DOP использовался для ПВХ как пластификатор общего назначения. Сейчас около 80% общемировое потребление приходится на три пластификатора это диизононил фталат (DINP) , диизодецил фталат (DIDP) и ди-2-этилгексил фталат (DOP).

Выбор пластификатора

Пластифицированный ПВХ является самым массовым из полимерных изоляционных материалов [20-25]. Для получения кабельных пластикаторов на основе кислот и высших спиртов используется практически весь ассортимент адипинатов, себацинатов и фталатов.

Пиромеллитовый ангидрид и эфиры тримеллитового применяются в композициях кабельных пластикаторов [21], полиэфирные и фосфорсодержащие пластификаторы [23, 24]. В композиции кабельного пластиката количество пластификатора составляет 25-40% [25]. От типа пластификатора зависит подбор условий желатинизации при получении кабелей с высокими механическими характеристиками [26]. При экструдировании с высокой температурой получается изоляция с оптимальными свойствами [27]. Смеси с диоктилсебацинатом или фталатные пластификаторы используются для морозостойких композиций ПВХ [28].

Влияет на эффект пластификации как строение пластификаторов, так и химическая природа. От числа введенных в полимер молекул пластификатора считают Соколов и Фельдман [29], зависят механические свойства пластика независимо от их строения, молекулярной массы и состава. Эта точка зрения была опровергнута последующими работами [30-34]. Эффект пластификации полимеров различными пластификаторами неодинаков и зависит от их химической природы и строения [31-35].

Разные физико-механические характеристики имеют полимеры, содержащие эквимольные доли различных пластификаторов [35, 36], а по температурной зависимости модуля упругости, относительному удлинению, прочностным свойствам, содержащие одинаковые массовые количества пластификатора [31, 35 - 36].

Количество пластификаторов необходимое для достижения механических характеристик как при ПВХ 100 масс.ч. ДОФ необходимо [37]:

Фталаты

Ди-н-бутил фталат	81
Ди-втор-бутил фталат	87
Дикаприлфталат	105
Изооктилизодецилфталат	102
Ди (бутоксиптил) фталат	96

Адипинаты

Диизобутиладипинат	78
Ди (2-этилгексил) адипинат	91
Диизооктиладипинат	90
Ди (бутоксиптил) адипинат	80

Себацинаты

Ди-н-бутилсебацинат	80
Ди-втор-бутилсебацинат	86
Ди (2-этилгексил) себацинат	93

Фосфаты

Три (2-этилгексил) фосфат	91—130
Три (бутоксиэтил) фосфат	83
Трикрезилфосфат	112
Фенилдикрезилфосфат .	111

Полимерные

пластификаторы

Хлорпарафины (40%)	220
Бутадиен-нитрильный каучук	200

На прочность пластикаторов не влияет изомерия фталатных пластификаторов: относительное удлинение при разрыве пленок с с ортофталатами ниже чем с изо- и тетрафталатом [38]. На механические свойства пластифицированного ПВХ оказывает влияние строение спирта — первичный или вторичный— во фталевых эфирах [39].

Лучшим удельным объемным электрическим сопротивлением и худшей морозостойкостью характеризуются пластикаты, пластифицированные фталатами с использованием вторичных спиртов, чем на первичных спиртах [39].

Было установлено [40] при исследовании пластификации ПВХ диэфирными пластификаторами, что уменьшения расстояния между сложноэфирными группами и с увеличением относительного содержания алифатических групп снижается эффективность пластификатора.

Эффективность эфиров гликолей увеличивается при переходе от этиленгликоля к бутандиолу и далее гексанолу. В общем же эфиры гликолей менее эффективны, чем эфиры двухосновных кислот [41]. Пластикаты на эфирах лимонной кислоты обладают высокими механическими показателями [42]. С увеличением молекулярной массы и вязкости уменьшается эффективность пластификаторов [43, 44]. Не все исследователи разделяют это положение.

Исследование четырех полиэфирных пластификаторов полипропиленгликольсебацинатов показывает, что при растяжении пластифицированного ПВХ по изменению модуля упругости, содержание пластификатора колеблется от 38 до 43 %, хотя вязкость пластификаторов имело большую разность [45]. Айкеном [46] были получены аналогичные результаты. Нужно учитывать так же, что и от условий переработки зависят механические свойства пластификатов, а не только от типа пластификатора [45, 47-52].

Достигая определенного значения, механические характеристики пластифицированного ПВХ возрастают с повышением температуры переработки [45]. При различных температурах переработки могут быть получены ПВХ пластикаты с оптимальной прочностью вследствие различной способности пластификаторов растворять ПВХ пластикаты [48]. На прочность также влияет время переработки пластифицированного полимера [47]. В следствии прочность возрастает и находится в зависимости от количества в пластикате пластификатора: эффект повышения прочности тем больше чем меньше пластификатора и времени вальцевания, что показано в работе [47] механохимическими и структурными процессами которые происходят в системе пластификаторы – полимер.

При простом нагревании и введении в ПВХ сложноэфирного пластификатора происходит разрушение надмолекулярных структур, этим можно получить пластикат с различными физико-механическими свойствами, но одинаковым составом [49]. Так у вальцованного пластиката относительное удлинение при разрыве на порядок больше чем у невальцованного, при этом температура стеклования ниже на 40 °С. Абсолютные значения относительного удлинения возрастает, хотя практически не изменяется температурная область перегиба на кривой зависимости относительного удлинения при разрыве от температуры введение в ПВХ сложноэфирных пластификаторов. До малых значений понижается содержащие диэфирные пластификаторы модуль упругости ПВХ

пластикатов в узком интервале температур [50 - 52]. Обычное отношение в высокоэластическом состоянии модуль упругости к модулю упругости пластика в застеклованном состоянии составляет 1:100 [53]. Для расчета значения относительного удлинения при разрыве и разрушающего напряжения при растяжении авторы [53] предложили формулу зависимости от эффективности и количества вводимого в полимер пластификатора. Исследования показали, по мере возрастания эффективности пластифицирующего действия пластификатора разрушающее напряжение уменьшается.

Так же отметим, что при постоянной температуре определяется разрушающее напряжение, т.е. температура стеклования материала отличается от температуры испытания, и чем больше разность между температурой испытания и температурой стеклования пластифицированного полимера, т.е. тем меньше разрушающее напряжение, чем больше эффективность действия пластификатора, определяемое по ГОСТ.

Большинству изделий из пластифицированных полимеров приданы различные формы, т. е. отношение поверхности к объему смещено в сторону поверхности. Преобладающее значение приобретают факторы, удаляющие пластификатор с поверхности, поскольку молекула пластификатора должна пройти достаточно короткий путь на поверхность изделия изнутри. Путем миграции, экстракции или испарения может выделяться из композиции пластификатор.

Даже очень малое давление паров пластификаторов, сокращающееся в дальнейшем под действием взаимной растворимости пластификатора и полимера, все же имеет определенную величину, действие которой со временем проявляется [54]. Скорость потери пластификатора в общем удваивается при повышении температуры на 7°C [55]. Классическими физико-химическими методами можно получить первоначальные данные о давлении паров пластификатора при повышенной и комнатной температурах: тем выше качество пластификатора, чем ниже давление пара. Поскольку не

учитывается диффузия пластификатора к поверхности полимера и взаимодействие пластификатора с полимером, показатель давления пара пластификатора пригоден только для предварительной оценки и не является универсальным. Использование же метода определяющего после выдержки в условиях, близких к эксплуатации или стандартным, изменение массы пластифицированного полимера является более предпочтительным [56]. Данные об улетучивании некоторых пластификаторов из ПВХ приведены в (табл 3) [57].

Таблица 3. Улетучивание некоторых пластификаторов из ПВХ

Пластификатор	Убыль пластификатора, %	
	через 10 сут. при 60 °С	через 3 сут при 85 °С
Дибутилсебагинат	5,2	12,8
Диоктилсебагинат	0,46	0,8
Дибензилсебагинат	1,3	2,9
Дикаприлфталат	1,4	1,7
Диоктилфталат	0,9	1,3
Диметилциклогексилфталат	1,27	—
Дициклогексилфталат	1,2	—

Максимальную температуру эксплуатации предопределяет летучесть пластификатора в пластифицированном полимере. При использовании триоктилтримеллитата, ди- додецилфталата, тетраоктилпиромеллитата и полиэфирных пластификаторов получают наилучшие результаты по теплостойкости пластифицированных полимеров

Процесс диффузии к месту меньшей концентрации из места с большей концентрацией пластификатора представляет собой миграцию пластификатора [58]. В значительной степени величина миграции

определяется природой полимера, который взаимодействует с пластификатором (табл. 4).

Таблица 4. Миграция пластификатора из пластифицированного ПВХ (60% ПВХ, 40% ДОФ) в различные материалы [количество продифундирующего ДОФ выражено в % (масс.)] [57]

Температура, °С	Непластифицированный ПВХ	Пластифицированный ПВХ (5% ДОФ)
30	0,05	0,20
50	0,2	0,95
70	1,33	3,14

Можно использовать пластифицированный ПВХ с другими полимерами, при этом снижается его физико-механические показатели, повышает склонность к окислению и приводит к уменьшению эластичности пластика [59, 60]. Чем ниже его предел совместимости пластификатора с пластифицированным полимером, чем меньше взаимодействие, тем выше величина миграции [61]. Миграция возрастает незначительно при увеличении от 0 до 10% количества пластификатора. К повышению миграции приводит дальнейшее увеличение содержания пластификатора в композиции, при содержании 15-35 %, становится почти линейной зависимость количество миграции от количества пластификатора. Весь пластификатор бывает сольватирован полимером при малых количествах (до 10%) пластификатора в ПВХ, что приводит к снижению отрыва молекул пластификатора от полимера. Число не прочных связей возрастает в системе полимер- пластификатор с увеличением содержания пластификатора, что ведет к возрастанию миграции.

Огнестойкость пластифицированных полимеров

Существенное влияние на горючесть пластифицированных полимеров оказывают пластификаторы. Находящиеся в пластифицированном полимере пластификаторы типа сложных эфиров дикарбоновых кислот сначала выделяются при контакте с пламенем и только потом воспламеняются. От условий и состава зависит скорость горения пластификатора. С трудом воспламеняются ПВХ-пластикаты содержащие хлорирования хлорированные парафины. Частичная замена хлорированными парафинами диэфирного пластификатора [62—67] или галогенсодержащими диэфирами [68—70] приводит к неплохим результатам огнестойкости. Так же широкое применение нашли фосфорсодержащие пластификаторы в качестве огнезащитных пластификаторов [71—74]. Но триарилфосфаты являются наиболее эффективными пластификаторами, которые предотвращают горения пластифицированного ПВХ. При этом смеси хлорированного парафина с триоксидом сурьмы по эффективности находится на уровне огнезащиты с действием триксилилфосфата или трикрезилфосфата [74]. Значительно ухудшается термостойкость ПВХ при действии хлорированного триалкилфосфата, но обеспечивается высокая огнестойкость [74]. Огнестойкость ПВХ-композиции повышается при использовании смеси полиэфирного пластификатора с триарилфосфата [75, 76]. Значительно увеличивает огнестойкость пластиката добавление в состав ПВХ композиции оксидов сурьмы [77, 78]. Это положение справедливо считают авторы работы [75] только для композиций на основе диэфирных пластификаторов. Такого эффекта не наблюдается в композициях пластифицированных хлорпарафинами или фосфатными пластификаторами при добавлении оксида сурьмы. При увеличении содержания смеси хлорпарафинов и фосфатных пластификаторов огнестойкость возрастает в ПВХ-пластикатов. Смесь хлорпарафина - фосфатного пластификатора сама по себе меньше воспламеняема чем ПВХ заключают авторы работы [79].

Пластифицированная фосфатными пластификаторами или его смесью с хлорпарафином композиция ПВХ имеет гораздо большую огнестойкость чем непластифицированный ПВХ.

Грибостойкость пластифицированных полимеров

Пластифицированные полимеры подвергаются так же биологической коррозии, вызванной микроорганизмами в основном плесенью. Это способствует ухудшению электрических и механических свойств в пластифицированном материале в связи с тем, что плесень конденсирует водяные пары. Проблема стойкость пластификаторов к действию плесени рассматривается как проблема стойкости пластифицированных полимеров, так как некоторые пластификаторы используются в качестве питания некоторыми видами плесени. При действии на пластифицированный ПВХ плесневых грибов происходит изменение механических свойств, так относительное удлинение при разрыве уменьшается, а разрушающее напряжение при растяжении и напряжение при двойном удлинении увеличивается.

В область высоких температур сдвигается морозостойкость по Клашу — Бергу. В результате разрушения плесневыми грибами пластификатора эластичность уменьшается по мнению авторов [80]. При взаимодействии плесневых грибов с поверхностью, материал [80] теряет 30% пластификатора, что приводит к усадке образца достигающей 15-20% от размера. В работе [81 - 82] пластификаторы три (2-этилгексил) фосфате и ДОФ в ПВХ-композиции обладают при испытании в чашках Петри иммунологическим действием, однако значительно пораженными они оказались в почве. Обладающие плохой гибкостью ПВХ-композиции на полиэфирных пластификаторах, показали в процессе долговременной выдержки их в почве высокую стойкость, это можно объяснить тем, что из поверхностного слоя полимера полиэфирные пластификаторы имеют низкую

миграцию [83]. Содержащие различное количество ДОФ, ПВХ-композиций при выдержке в почве влияют на плесенестойкость полимерных материалов. С увеличением содержания в полимерной композиции пластификатора изменения заметно возрастают [84]. Содержащие на 100 масс.ч. ПВХ 35 масс. ч. пластификатора после четырехлетнего периода испытаний претерпевают незначительные изменения в полужестких композициях.

1.2.2. Наполнители

Наполнители являются модификаторами особого рода, они служат для снижения стоимости полимерного изделия [85] и как стабилизаторы свето- и радиационной стабильности ПВХ, а так же для повышенного электрического сопротивления, улучшенных физико-механических характеристик, негорючести и др. [86—89]. Не только взаимодействием между полимером и наполнителем обусловлено изменение физико-механических свойств материалов из ПВХ, но и влиянием высокодисперсного наполнителя [87, 90]. Природа взаимодействия наполнителя с пластифицированным ПВХ более сложная [86—89].

По происхождению наполнители делятся на природные и синтетические, по составу на органические и неорганические, по действию на материал они бывают активные и неактивные, могут быть жидкими, твердыми и газообразными. В полимере наполнители должны хорошо диспергироваться, быть устойчивыми при эксплуатации и переработке полимерного материала, а так же не вступать в химические реакции с другими компонентами рецептуры. Не превосходящие стандартизованную величину размером зерен и частиц обычно характеризуется наполнитель. Допустимая степень наполнения обычно увеличивается с уменьшением размера частиц наполнителя, что приводит к улучшению физико-механических свойств материалов. Суммарная поверхность частиц при этом возрастает, что приводит к адсорбции пластификатора, в основном

аморфными наполнителями. Нанесение на поверхность зерен стеариновой кислоты, стеарата кальция, титанорганических соединений, силанов, специальной обработки облегчает переработку, уменьшает поглощение пластификатора и образование агломератов, что приводит к усилению эксплуатационных характеристик изделий из ПВХ [91]. Некоторые из наполнителей ухудшают стабильность композиций к энергетическим воздействиям из-за содержания в них примесей (особенно асбест). Примеси солей железа положительно влияют, на светостабильность материалов связываясь с «комплексообразователями». Обычно не больше 50 % от массы ПВХ вводится наполнитель. Затруднения может вызвать повышению вязкости расплава при переработке, что связано с увеличением содержания наполнителя в композиции. К примеру, при содержании более 7,7 масс. ч. аэросила наблюдается этот эффект [92]. Отметим так же, что на реологические свойства большее влияние оказывает введенный в одинаковых количествах аэросил чем мел.

Вязкость расплава может несколько снижаться при малом содержании наполнителей, что обусловлено с разрыхлением частицами наполнителя структуры полимера [90].

Карбонат кальция

Карбонат кальция является одним из наиболее широко используемых дешевых наполнителей, улучшающих перерабатываемость ПВХ. Сочетание 15% осажденного или природного мела с ПВХ, обработанного стеаратами металлов или стеариновой кислотой, увеличивает ударную прочность изделий и облегчает экструзию жестких композиций [93, 94].

Введение в мягкие композиции до 50% осажденного карбоната кальция способствует получению устойчивой к царапинам, гладкой, блестящей поверхности. Так же вязкость пластизолей регулируют с помощью карбоната кальция. Часто снижая усадку, увеличивая ударную прочность и улучшая

размерную стабильность, он придает ПВХ жесткость. В гибком ПВХ концентрация наполнителя с размером частиц 3 мкм обычно лежит в диапазоне от 20 до 60 масс.ч. (части на 100 частей полимера) для таких применений [95]. На физические свойства ПВХ тонкие сорта имеют меньшее отрицательное влияние. Специальные требования предъявляются при использовании CaCO_3 (до 15 масс, ч.) в виниловых компаундах для изоляции проводов, где должны тщательно контролироваться ионные примеси, чтобы обеспечить соответствие стандартам объемного сопротивления [96]. В пластизолях и органозолях из ПВХ содержание составляет обычно от 20 до 100 масс, ч., и используется широкий диапазон размеров частиц, начиная от грубых сортов в подложках для напольных покрытий до ультратонких осажденных сортов и сортов с покрытием, управляющих реологическими свойствами. Наполнение до 400 масс.ч. перетертым карбонатом кальция тонких сортов можно использовать в напольных плитках из ПВХ, для которых требование легкости ломки по надрезу достигается высоким содержанием наполнителя [96]. Поверхностно-обработанный наполнитель ультратонкого (около 1,1 мкм) размера может увеличивать ударную вязкость и влиять на разрывную прочность [97]. Даже при температурах ниже 0 °С с введенным ультратонким осажденным карбонатом кальция в концентрации 5-10 масс.ч. сохраняется повышенная ударная прочность ПВХ, что позволяет снизить концентрацию эластичных добавок для поддержания пластичности [98]. Мелкий размер карбоната кальция хорошо совместим с частицами ПВХ, что улучшает дисперсию компонентов состава. При вторичной стабилизации ПВХ осажденный карбонат кальция может действовать как поглотители кислот, нейтрализующий ионы хлоридов, обеспечивающие однородную структуру ячеек в ПВХ и как реологический модификатор.

Органоглины

Монтмориллонит является одним из важнейших видов минерального сырья, нашедшего применение во многих отраслях промышленности. Однако в большинстве случаев возможности его практического использования ограничены. В связи с этим необходимым является активирование и модифицирование природных минералов с целью улучшения комплекса их свойств [99].

Уже давно обнаружено, что различные органические катионы образуют с бентонитами прочные комплексы (органоглины) [100]. Исследовательские работы в этом направлении начаты еще в 30-х годах прошлого столетия. Объектом изучения были реакции между бентонитом и органическими основаниями: пиперидином, гидразином, стрихнином, амиламином и аммиаком [101]. В результате модификации глинистых минералов органическими соединениями, содержащими ионообменные функциональные группы, улучшаются адсорбционные свойства минералов [102].

При “мягкой” химической обработке глинистых минералов в основном происходит модифицирование их поверхности, характер которой меняется с гидрофильного на гидрофобный, олеофильный. Установлено, что это происходит вследствие того, что органические катионы блокируют свободные отрицательные заряды на частицах глины; в то же время олеофильные радикалы покрывают поверхность, удерживаясь на ней Ван-дер-Ваальсовскими силами [101].

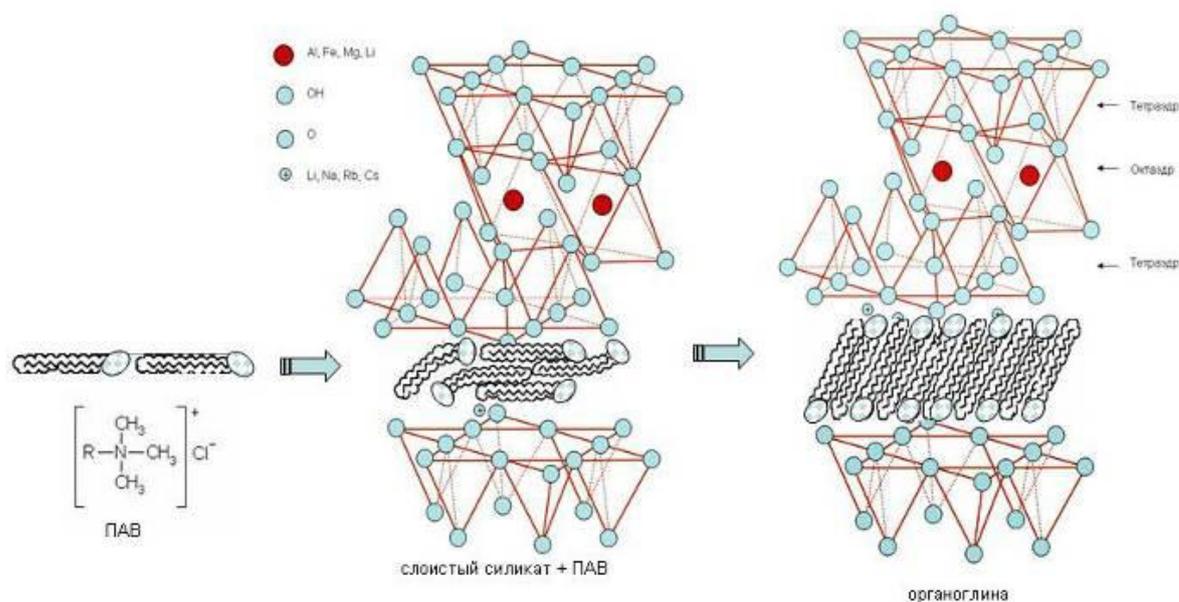


Рис.4. Схема образования органоминерального комплекса

Благодаря тому, что органические катионы адсорбируются на поверхности ММТ не только электростатически, но также силами Ван-дер-Ваальса возрастает прочность органоминеральных комплексов [103]. Кроме того, обнаружено, что в зависимости от структуры глинистого минерала образуются соединения с характерной окраской [101], а также повышается устойчивость дисперсий в воде, как, например, при обработке ММТ производными бетаина [104].

В изучении физико-химических свойств глинистых минералов и природы их взаимодействия с органическими веществами достигнуты значительные успехи. Для гидрофобизации монтмориллонита часто применяют алкиламмониевые соединения [105]. Полученный в результате реакции замещения глиноорганический комплекс имеет вид плоских слоистых кристаллов, в которых алкильные звенья расположены параллельно друг к другу и ориентированы перпендикулярно или наклонно к поверхности.

При замещении катионов металлов на ионы четвертичного аммония, содержащего органические радикалы, образуется глиноорганический комплекс sandwich-типа-бентон [105]. В ряде работ [106-118]

установлено, что обмен ионов происходит как на внешней поверхности, так и в межслоевом пространстве в направлении от ребер внутрь кристаллов, причем существует сравнительно резкая граница между набухшим кристаллом, содержащим крупные межслоевые органические ионы и исходным с небольшими межслоевыми неорганическими ионами.

Перспективность монтмориллонита как наноразмерного наполнителя обусловлена тем, что у данного слоистого силиката имеется потенциальная возможность перехода частиц к наноразмерам не за счет механического измельчения, а за счет органической модификации, которая также обеспечивает совместимость минерального компонента с полимерной матрицей.

В качестве наполнителя ПВХ монтмориллонит использован немецкими учеными в 1972 году [119]. В своем составе композиционный материал имел следующие компоненты, соотношении на 100 масс.ч ПВХ, диоксида кремния – 1, и монтмориллонит ММТ. Используемые размеры частиц в среднем диоксида кремния составили 1-9 мкм. Модификация используемого ММТ японского происхождения проводилась неорганическими кислотами, такими как серная, соляная и азотная кислоты. Полученный композиционный материал по утверждению авторов изобретения обладал отличными диэлектрическими свойствами, что позволяет использовать его для изготовления изоляционного материала в кабельной промышленности. Различными активными агентами и глинистым материалом проводили модификацию ПВХ-материала в 1989 авторы японского патента [120]. Были использованы каолинит, серицит, природный или синтетический цеолит в качестве глинистого минерала. ПВХ-композит обладал отличительными теплостойкими характеристиками.

Исследователи в КНР так же проводили модификацию поливинилхлоридного материала органоглиной [121]. Модифицированный органическими соединениями ММТ вводился в ПВХ-материал. Авторы патента утверждают, что композиционный ПВХ обладает высокими физико-

механическими характеристиками. Авторы другого патента [122] для электроизоляционной композиции в качестве наполнителя использовали наноглину, но в качестве матрицы использовали сополимер этилена с винилацетатом, а также модифицированный малеиновым ангидридом полиэтилен высокой плотности. Используемая в данном патенте наноглина зарубежного производства «PolyOne» состав и структура которой неизвестны. В патенте РФ [123] модифицированный 0,25-0,35 мас.% полифенилэтоксисилоксановой жидкостью 1-20 прокаленный каолин используется в качестве наполнителя суспензионного поливинилхлорида. Минеральные слоистосиликатные наполнители широко используются для модификации свойств ПВХ, несмотря на это в качестве наполнителя ПВХ органомодифицированный монтмориллонит используются крайне редко.

Технический углерод

Технический углерод (сажа) в больших концентрациях является наполнителем, он так же является красящим веществом, улучшающим погодостойкость и светостабилизатором для изделий из ПВХ. Разрушающее напряжение при растяжении, теплостойкость по Вика и твердость возрастают в жестких материалах с увеличением количества сажевого наполнителя. Для этой цели пригоден распыленный нефтяной кокс с защитным покрытием [124]. В пластифицированных материалах разрушающее напряжение при растяжении (293 К) практически не меняется до 50%-ного содержания сажи в композиции, однако выше этого количества наблюдается постепенное возрастание теплостойкости по Вика и твердости материала. Для жестких труб, профилей, оболочек проводов, гибких шлангов рекомендуется 1,5—2,75 масс.ч. сажи на 100 масс. ч. ПВХ [2, 125].

Каолин белая глина, состоящая из минерала каолинита. Формула: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Основные свойства каолина — высокая огнеупорность, низкая пластичность и связующая способность. Обогащенный каолин

используют как сырье в производстве: фарфора, фаянса, тонкой, электротехнической керамики; для получения ультрамарина, $Al_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$; в качестве наполнителя в производстве бумаги, резины, пластмасс, основ для кровельных материалов; он входит в состав пестицидов и парфюмерных изделий (под названием «белая глина») [88].

Каолин также служит функциональным наполнителем для проводной и кабельной изоляции. Поверхностно-обработанный каолин, как и в других применениях, дает более значительное улучшение функциональных качеств, так как подавляет полярные субстанции на поверхности минерала и обеспечивает более высокую степень гидрофобности. Лучшую совместимость с полимером и свести к минимуму проникновение воды через изоляцию позволяют получить сорта с обработанной поверхностью. В целом, при добавлении каолина улучшается диэлектрическая прочность, диэлектрические потери и объемное сопротивление. Более тонко помолотые частицы дают меньшие диэлектрические потери, что минимизирует тепловыделение в точке пробоя изоляции. Прокаленный каолин, обработанный виниловой функциональной добавкой, обеспечивает лучшие свойства, чем необработанный каолин, в части разрывного удлинения и сохранения электрических свойств после высокотемпературного старения на воздухе и в воде [126]. Благодаря малым диэлектрическим потерям в структуре аморфного каолина все прокаленные сорта обеспечивают отличный начальный коэффициент мощности (таб. 5).

Таблица 5 Влияние 10% различных наполнителей на объемное сопротивление низковольтного провода с изоляцией из ПВХ [126]

Наполнитель	Объемное сопротивление, Ом · см
Перетертый карбонат кальция	7×10^{12}
Водный каолин	30×10^{12}
Водный каолин, обработанный силаном	50×10^{12}
Прокаленный каолин	50×10^{12}
Прокаленный каолин, обработанный силаном	100×10^{12}
Метакаолин	300×10^{12}

Метакаолин — эффективный функциональный наполнитель в проводной изоляции из пластифицированного ПВХ при его содержании 10%. Он лучше защищает изоляцию от трещин и «веточек» — этим термином описывается картина физического пробоя полимерной матрицы кабеля вследствие наличия влаги или иного внешнего воздействия [127]. Введение метакаолина существенно улучшает объемное сопротивление, по сравнению с введенными другими минералами [126], по сравнению с использованием высокотемпературного, предельно прокаленного каолина, цвет не будет белым. Помимо всего метакаолин показывает высокую растворимость в кислотах, действуя как поглотитель кислот, защищая ПВХ от деструкции. Сорта каолина, используемые в проводной и кабельной промышленности, как правило, имеют мало растворимых солей и малое содержание несвязанной воды.

Метасиликат кальция (волластонит) улучшает электроизоляционные и термоизоляционные свойства, придает полимерным материалам влаго-, маслостойкость, высокую устойчивость к механическим воздействиям [128].

Асбест (гидросиликат Mg) улучшает теплоизоляционные свойства и повышает термостойкость ПВХ-материалов [2].

Кремнезем (аэросил) (SiO_2) и глинозем ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) также улучшают диэлектрические свойства ПВХ материалов.

Тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), барит (BaSO_4), доломит [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], слюда и т. д. также используются в ряде случаев как наполнители ПВХ. Применение талька в ПВХ состоит в изготовлении напольных покрытий, где содержание талька может достигать 50%. Для чего тальк должен быть ультрасухим, чтобы избежать неравномерного обесцвечивания из-за испарения влаги при переработке. Другим, применением талька с обработанной поверхностью является кабельно-проводная промышленность, для которой материал должен отвечать требованиям по разрывной прочности и диэлектрическим свойствам [2].

Стекланные микросферы или волокна являются упрочняющими наполнителями. Полученные материалы смешением ПВХ со стекловолокном (Sunloid IRV) или полимеризацией винилхлорида в присутствии стекловолокна (Sunloid FRV) обладают погодостойкостью, морозостойкостью, повышенными ударопрочностными свойствами [129, 130].

Крахмал, приводит к получению биодеструктурирующихся полимерных материалов при введении его в ПВХ в качестве наполнителя [131]. Аналогично эффекту действия неорганических наполнителей введение крахмала способствует увеличению твердости, удлинения материала и уменьшению прочности.

1.2.3. Стабилизаторы

В течение многих лет велись разработки по технологии стабилизации ПВХ. Широкие исследования вопроса стабилизации ПВХ привели к накоплению довольно большого объема информации о том, как действуют стабилизаторы, по которым в ПВХ происходит деструкция. В различных обзорах неоднократно рассматривается фотостабилизация и разные аспекты фотодеструкции [132-143], а так же вопросы термоокислительной деструкции [136]. Больше всего в литературе информации о механизмах стабилизации и неокислительной термической деструкции ПВХ [146—147]. Предотвращение дегидрохлорирования и разрушение ненасыщенных полиенов, которые образуются при дегидрохлорировании в различных условиях, являются ключевыми вопросами стабилизации ПВХ [136, 140, 148-154]. Детально эти вопросы представлены в работах [139, 141-144, 148, 155]. Показано, что в материалах на основе ПВХ важную роль в процессах деструкции играют процессы потери HCl, которые провоцируются аномальными структурами или дефектами структуры, имеющими более низкую стабильность. Это приводит к образованию в макромолекулах ПВХ единичных и сопряженных ненасыщенных полиенов [136, 144, 149, 151-153]. Процессы термической деструкции ПВХ могут сопровождаться также реакциями структурирования, окисления, дегградации и др.

При нагревании ПВХ в отсутствие кислорода можно рассматривать два основных типа стабилизации. Один из них может характеризоваться как «химическая» стабилизация, так как предотвращает изменения в молекулярной структуре полимера. Другой тип связан с восстановлением свойств структурно-поврежденного ПВХ реакциями, разрушающими полиеновые хромофоры.

При химической стабилизации важную роль играют добавки, обеспечивающие замену лабильного хлора. Названная в 1975 г. в честь ее создателей [156—157] теория Фрая-Хорста [156], является первой теорией

химической стабилизации, которая и поныне принимается почти всеми исследователями. Привести к химической стабилизации также может процесс поглощения автокаталитического HCl. С помощью слабощелочных добавок можно достичь этого, хотя для ускорения реакции дегидрохлорирования полимера их силы недостаточно. Также потенциальным способом химической стабилизации является дезактивация других катализаторов-продеградантов (кислот Льюиса).

Оловоорганические стабилизаторы

Из всех классов промышленных первичных термостабилизаторов оловоорганические соединения (ООС) являются самыми дорогими и самыми эффективными [159, 160]. Несмотря на эффективность ООС являются токсичными соединениями и в настоящее время имеется тенденция их замены на другие термостабилизаторы (соли Ba, Cd, Ca, Zn и даже Pb).

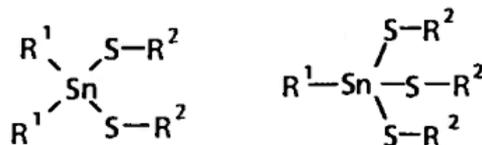
Производные диоктил-, дибензилолова, а также моноалкилолова признаны наименее физиологически опасными [158, 159, 161, 162]. По токсичности производные диоктилолова сравнимы с производными дибензилолова [162]. В ряде случаев соединения R_3SnX характеризующиеся повышенной токсичностью используются в качестве пестицидных добавок к ПВХ [163].

Юнгве из корпорации «Юнион Карбайд» в 1936 г. заявил об использовании тетраалкил- и тетраарилоловянных производных в качестве термостабилизаторов ПВХ со структурой R_4Sn , которые обеспечили ПВХ высокую прозрачность [164]. Опубликован ряд патентов охватывающих соединения с общей структурой $R_nSn(X)_{4-x}$, права на которые получила корпорация «Юнион Карбайд». Дилаурат дибутилолова стал первым промышленным продуктом в 1944 г. [165].

Уровень использования дилаурата дибутилолова ограничивала его смазывающая способность. Для понижения смазывающей способности

дилаурата дибутилолова был модификации частичным сложным эфиром малеата дибутилолова и малеатом дибутилолова, в результате повысили термостабилизирующую эффективность. Следующим прорывом в развитии оловоорганических стабилизаторов стало открытие эффективности в качестве термостабилизаторов оловоорганических меркаптидов [166]. В 1947 г. Роуланд (Rowland) и Рейд (Reid) впервые заявили об использовании для улучшения термостойкости материалов смесей меркаптанов (тиолов) с оловоорганическими карбоксилатами [167]. Дороговизна стимулировала снижение содержания олова в стабилизаторах разбавлением активными комплексами на основе бария или кальция и полное исключение олова за счет соединений сурьмы [168—170].

К началу 1980-х гг. были разработаны дешевые смазывающие обратные сложные смешанные меркаптоэфиры моно- и диметил олова с серными мостиками, которые оказались непревзойденными стабилизаторами при производстве труб и профилей из ПВХ, таким образом вытеснив с этих рынков конкурентные не содержащие олова продукты [166]. Самыми распространенными соединениями в качестве оловоорганических термостабилизаторов ПВХ являются соединения олова с общей формулой R_2SnX_2 и R_4SnX_4 где группа R — метил, н-бутил или н-октил, а лиганд X сложный меркаптоэфир, карбоксилат или сульфид (рис.5).



	Sn-R ¹	S-R ²	
CH ₃ -	Метилолово	-S-CH ₂ -CO-O- алкил	Тиогликолаты (алкилом в большинстве случаев является этилгексил или изо-октил)
n-C ₄ H ₉ -	Бутилолово	-S-CH ₂ -CH ₂ -CO-O- алкил	Меркаптопропионаты
n-C ₈ H ₁₇ -	Октилолово	-S-CH ₂ -CH ₂ -O-CO- алкил	Сложные эфиры меркаптоэтанола (так называемые обратные сложные эфиры)
		-S-	Алкилмеркаптиды
		-S-	Сульфиды

Структуры оловоорганических соединений

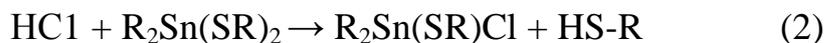
Рис. 5. Важные типы оловоорганических стабилизаторов

Твердые оловоорганические стабилизаторы, такие как малеат дибутилолова и 3-меркаптопропионат дибутилолова так же представляют некоторый интерес.

Такие как *бис*(изо-октил-меркаптоацетат) дибутилолова оловоорганические стабилизаторы могут стабилизировать ПВХ множеством механизмов, например, заместить лабильные хлориды:



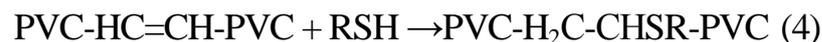
образуя при этом меркаптаны, могут нейтрализовать HCl:



меркаптан может впоследствии разлагать гидропероксиды,



или присоединяться к полиеновым последовательностям:



В способности связывать свободный HCl проявляется широкий спектр действия OOC [169, 159, 171—182]. OOC в некоторых случаях пластифицирует ПВХ [180].

Превосходная прозрачность и высокая эффективность являются сильной стороной оловоорганических меркаптидов. Содержанием в них серы

и связанные с ней запах, светостойкость и окрашивание ограничивают их применение. В большинстве изделий из мягкого ПВХ ограничивают использование стабилизаторов на основе оловоорганических меркаптидов проблемы с запахом и окрашиванием.

У оловоорганических карбоксилатов преимуществами являются их светостойкость, долговременная низкотемпературная стабильность и прозрачность, относительно высокая стоимость являются недостатками оловоорганических карбоксилатов.

Металлосодержащие стабилизаторы

Соли различных металлов являются самыми эффективными термостабилизаторами используемыми в промышленности ПВХ. Для нейтрализации HCl все они являются достаточно щелочными, у некоторых из этих добавок может быть это единственной важной функцией, например, соли двухвалентного свинца [142, 183], гидротальцитов и цеолитов [184]. Некоторые соли свинца также могут реагировать со стеариновой кислотой вследствие чего образуется стеарат свинца (II) [136, 185] (стабилизатор Фрая-Хорста). Солями являются также многие другие стабилизаторы способные замещать лабильный галоген, общая формула которых MY_2 , где M - это катион металла, как R_2Sn^{+2} (где R — алкил), Ba^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} или Pb^{+2} , а Y - органический анион, например, карбоксилат или тиолат [136-142, 182-184, 186-187].

Это замещение можно отобразить в следующих реакциях:



где R^*Cl — нестабильный дефект.

После образования хлорида металла возникает проблема, если он является сильной кислотой Льюиса. Это может привести к ускорению дегидрохлорирования, что при длительном нагревании приводит к уменьшению стабильности композиции. Эта трудность может быть преодолена использованием смеси солей металлов, которые действуют синергетически. Стеараты или лаураты являются такими «смешанными металлическими» стабилизаторами [136-143, 184, 175, 185-187].

Обмен лигандами и образование комплексов между частицами металлов оказывает значительное влияние на стабилизирующее действие смесей карбоксилатов [136-142, 188, 183, 185-187]. Синергизм кадмия и бария [189] обуславливает введение биметаллического комплекса в соотношение 1:1. Исследования показали, что совместное использование стеаратов цинка и кальция в соотношении 1:2, приводит к увеличению эффективности за счет нагрева стеарата цинка либо смеси стеаратов [190-193]. Природой связей между лигандами и металлами, а так же комплексообразованием объясняются все эти интересные наблюдения [190-193]. Так называемый «обратимый блокирующий механизм» описали Айван и другие [194, 195—197] активируемый при помощи HCl в реакциях которые включают отщепление лигандов стабилизатора от полимера [183, 185]. Это доказано в экспериментах с использованием растворов стеаратов металлов и ПВХ [196].

Преобладающим типом стабилизаторов используемых в изделиях из мягкого ПВХ мире являются смешанные металлические стабилизаторы. Предполагается, что они заменят большинство свинцовых стабилизаторов для изделий из жесткого и мягкого ПВХ. Синергизм намного лучше проявляется в композициях со смешанными металлическими стабилизаторами, чем в оловоорганических и свинцовых стабилизаторах/

Смешанные металлические композиции часто содержат более чем 50 % масс. синергистов, преимущественно сложных эфиров фосфористой кислоты, сложных эпоксиэфиров, полиолов, гидротальцитов и цеолитов. Они

действуют, прежде всего, как поглотители HCl и кислотных хлоридов металлов [166, 198, 199, 200].

Свинцовые стабилизаторы

Больше чем 50% от общемирового объема составляют ПВХ свинцовые стабилизаторы. Впервые об использовании для стабилизации ПВХ оксидов, гидроксидов и основных солей свинца упоминается в британском патенте за 1924 г. [201].

Из промышленных свинцовых стабилизаторов наиболее важными являются пять, которые можно расположить по эффективности в следующем порядке:

Трехосновный сульфат свинца	$3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Двухосновный стеарат свинца	$2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{OOC}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$
Двухосновный фталат свинца	$2\text{PbO}\cdot\text{Pb}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$
Двухосновный фосфит свинца	$2\text{PbO}\cdot\text{PbHPO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Нормальный стеарат свинца	$\text{Pb}(\text{OOC}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$

В большинстве стран мира основным используемым стабилизатором является трехосновный сульфат свинца.

За счет механизма названного «истинной стабилизацией» и предложенного Мишелем [202] двухосновный фосфит свинца и трехосновный сульфат свинца могут стать псевдопервичными термостабилизаторами хотя сами по себе не имеют этой способности. За счет содержания PbO любой основной свинцовый стабилизатор может стать истинным согласно Мишелю химически реагирующий как с пластификаторами на основе сложных эфиров, так и со свободной стеариновой кислотой. В результате образуются карбоксилаты свинца способные заместить карбоксильными лигандами нестабильные хлориды

ПВХ. Альтернативный механизм, предложенный Мишелем [80] резко критикуется в литературе [203].

Трехосновный сульфат свинца в сочетании с двухосновным стеаратом свинца являющимся еще и дополнительным стабилизатором-смазкой. Для всех видов изоляции проводов и кабелей двухосновный фталат свинца является предпочтительным стабилизатором.

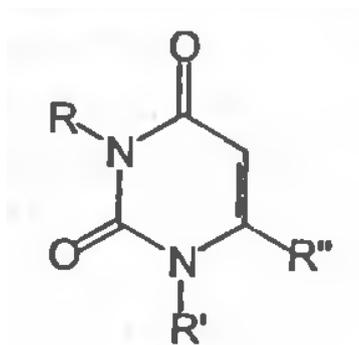
Применяемые в качестве термостабилизаторов ПВХ свинцовые стабилизаторы имеют три фундаментальных недостатка и три основных достоинства. Основными преимуществами является их хорошая и длительная термостойкость, высокие электрические свойства и дешевизна продукции композиции ПВХ, а недостатком является присущая им непрозрачность, что не позволяет их использовать в прозрачных композициях, так же изменение цвета при действии серы и токсичность. Соли свинца придают ПВХ длительную термостойкость и отсутствие сшивки, это связано с химической структурой солей. Наличие активных поверхностных гидроксильных групп и малый размер частиц сочетающийся с высокой площадью поверхности приводит к взаимодействию с HCl , что приводит к образованию хлоридов свинца на поверхности. Это препятствует появлению свободного HCl или любого растворимого хлорида в результате катализа либо дегидрохлорирования, либо сшивки [204].

Основным недостатком свинцовых стабилизаторов является их токсичность из-за чего ограничено их использование в США и Европе. В Европе и США начали менять свинцовые стабилизаторы на подходящие альтернативные во всех отраслях промышленности [205]. В промышленности ПВХ свинцовые соединения в США были заменены, кроме изделий для изоляции проводов и кабелей, так как свинцовые стабилизаторы являются непревзойденными для первичной изоляции, эксплуатируемой во влажных условиях и, особенно для строительной проводки промышленность не спешит внедрять замену для них.

Органические стабилизаторы

При распаде ПВХ стабилизаторы этого типа способны существенно ослаблять или предотвращать вредное влияние химических агентов (O_2 , R^* , $ROOH$, $MeCl$ и др.), а так же взаимодействовать с содержащимися в ПВХ различными группировками, ускоряя разложение полимера. Индивидуально органические стабилизаторы не применяются для стабилизации ПВХ, но улучшают и сохраняют эксплуатационные и технологических свойств ПВХ, усиливая действие термостабилизаторов. Эффективность не содержащих металлов органических соединений для термической стабилизации ПВХ слишком низка, для применения в отдельности.

В коммерческие марки ПВХ уже введены органические стабилизаторы или возможность их ввода рассматривается. Некоторыми из этих добавок являются β -аминокротонаты, фосфиты, эпоксиды, N,N -дифенилтиомочевина, 2-фенилиндол, β -дикетоны, сложные эфиры β -кетокислот, полиолы, дигидропиридины и дегидроуксусная кислота; сведения по их использованию и способам их действия представлены в обзорах [136-143, 206-208]. Функцией органических добавок в определенных случаях является нейтрализация HCl . При исследованиях модельных соединений показано, что по реакции алкилирования многие органические стабилизаторы замещают лабильный хлорид. Так же в результате комплексообразования некоторые из них могут нейтрализовать кислотные хлориды металлов. Механизмы действия органических добавок в целом схож с действиями металлосодержащих стабилизаторов. Существуют и исключения, состоящие в способности дигидропиридинов гидрировать двойные связи [209]. Описано использование в качестве органических стабилизаторов N -акрилоил- N' -замещенных тиомочевин [210], нитрилорганического стабилизатора, способного поглощать HCl с образованием имингидрохлорида [211]. В качестве термостабилизаторов внимание привлекают пиримидиндионы, которые имеют следующую структуру [206, 212].



Включающие их составы упоминаются как «на органической основе» [212], хотя они также содержат акцепторы HCl, основанные на металлах, такие как гидрокальциты, или карбоксилаты металлов [206, 212].

Пиримидиндионы связываются с полимером при его нагревании [212] и улучшают начальный цвет композиций [206, 212].

Основные стабилизаторы (сложные эфиры тиолов)

В наборах добавок для применения иногда предлагаются тиолы, которые содержат первичные термостабилизаторы на основе металлов. Однако в смесях эффективность действия тиолов низкая [213, 214]. Большое количество простых тиолов являются активными в качестве стабилизаторов цвета и за счет разрушения дефектных участков могут повышать термостойкость полимера [215]. Так, тиольные стабилизаторы, содержащие сложноэфирные группы карбоксилатов при введении в ПВХ показали эффект совместимости, например такие соединения как XV—XXI, где R — 2-этилгексил [213, 214, 216—223] (рис. 6).

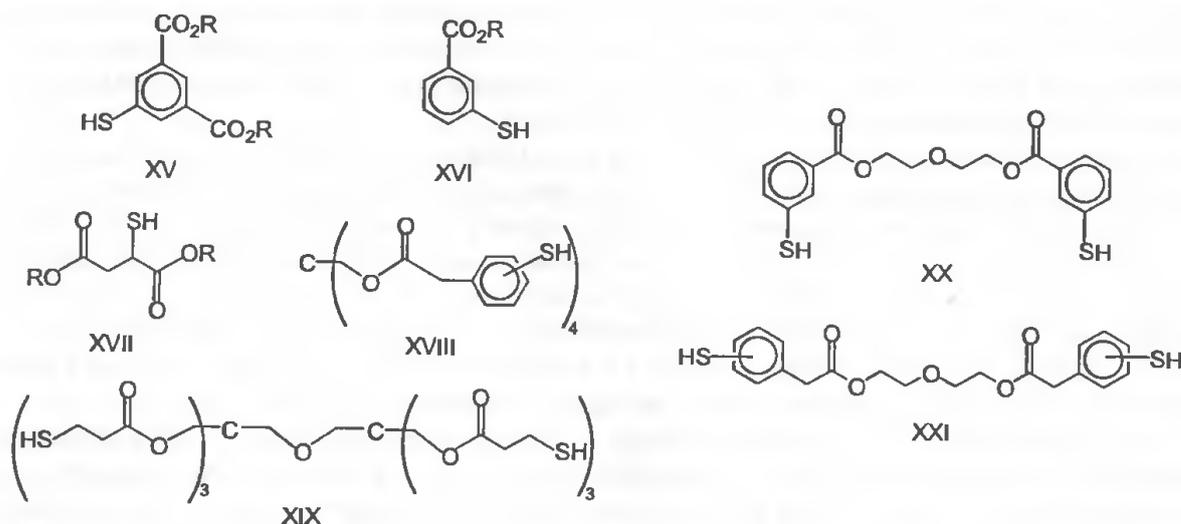


Рис. 6. Соединения XV—XXI тиольные стабилизаторы, содержащие сложноэфирные группы карбоксилатов

За счет замещения нуклеофильного хлорида сложные эфиры тиолов как показывают исследования механизма их действия в состоянии дезактивировать лабильные дефекты [222, 223].

Соединения фенольного типа

Соединения фенольного типа (СФТ) как одноатомные, так и многоатомные подавляют каталитическое действие O_2 воздуха во время хранения, переработки, эксплуатации и при энергетических воздействиях на полимер и свободных радикалов [224, 225, 226]. Соединения фенольного типа совмещают в пластифицированных композициях ПВХ защиту от окислительной деструкции и пластификацию [227, 228] и позволяют перерабатывать полимер при более высоких температурах. Использование СФТ в количестве 0,1 - 0,5% (масс.) в ПВХ улучшает атмосферостойкость изделий.

Азотсодержащие соединения

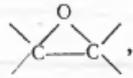
Азотсодержащие соединения (АСС) в значительно меньшей степени, чем стабилизаторы других классов применяют в качестве стабилизаторов ПВХ. Ограничение применение многих АСС объясняется недостаточной светостабильностью, изменением начального цвета, а так же ускорением распада ПВХ. В качестве специфических стабилизаторов ПВХ могут быть использованы лишь АСС низкой основности, обладающие слабой аминирующей способностью и не образующие устойчивых кислых солей [224, 229].

Преимущественно они применяются в предварительно стабилизированном солями щелочноземельных или щелочных металлов эмульсионного ПВХ [230, 227].

Для суспензионного ПВХ азотсодержащие соединения малоэффективны, но могут применяться как малые добавки к основным термостабилизаторам. При сочетании АСС с полиолами, карбоксилатами Са—Zn, эпоксидными соединениями и СФТ, возможно синергическое усиление стабилизирующего действия [227].

С осторожностью следует применять АСС для стабилизации ПВХ, предназначенного для эксплуатации в естественных условиях, и не рекомендуется использовать их в случае, если полимер должен эксплуатироваться в условиях интенсивного облучения УФ-лучами [128].

Эпоксидные соединения

Эпоксидные соединения (ЭС), содержащие в своем составе одну или несколько функциональных групп , используются для стабилизации ПВХ при получении жестких или пластифицированных материалов. Хотя ЭС сами достаточно реакционноспособны, они проявляют недостаточную

стабилизирующую эффективность при индивидуальном применении. ЭС повышают стойкость к действию тепла, холода, света, погоды и улучшают прозрачность материалов в синергических смесях с соединениями Sn, Ba, Cd, Ca, Zn АО фенольного типа ОФ [231 232]. Их часто классифицируют как стабилизаторы-пластификаторы в силу того, что большинство ЭС обладает пластифицирующим действием [233].

Первичные пластификаторы ЭС обычно заменяют 5 - 15% (масс.) в пластифицированных рецептурах. Использование ЭС дает возможность применения меньшего количества первичных пластификаторов и ТС без ухудшения, а чаще всего с улучшением эксплуатационных и технологических свойств композиций.

Фосфорсодержащие соединения

В различных композициях в качестве стабилизаторов ПВХ широко используются фосфорсодержащие соединения (ОФ), главным образом органические производные P^{3+} .

Их эффективность обусловлена высокой реакционной способностью атома фосфора, наличием незаполненных d-орбиталей и неподеленной пары электронов. Исходя из этого характерными реакциями взаимодействия для фосфитов являются как с нуклеофильными реагентами, в которых они выступают в качестве акцепторов электронов, так и с электрофильными реагентами, в которых они проявляют донорные свойства.

То как они вовлекаются, в реакции в процессе стабилизации ПВХ и продуктами его разложения определяется двойственная реакционная способность эфиров фосфористой кислоты. Они существенно улучшают цвет, термо- и светостабильность материалов, замедляют реакцию дегидрохлорирования ПВХ как в присутствии O_2 воздуха, так и в среде инертного газа или вакуума. ОФ применяют в сочетании с фенольными или эпоксидными химическими стабилизаторами ПВХ, причем эффективность

систем еще больше увеличивается вместе с металлсодержащими стабилизаторами. Замедление скорости дегидрохлорирования ПВХ является отличительной особенностью ОФ [234, 235, 236], это показано при экспозиции ПВХ с ОФ в мягких условиях с последующим удалением ОФ [234]. Замедление дегидрохлорирования ОФ в условиях переработки ПВХ зависит от эксплуатационных характеристик ПВХ-материалов [236].

1.2.3. Антипирены

Для увеличения пожаробезопасности полимерных материалов самым экономически эффективным способом является использование антипиренов [237].

Выбор антипирена зависит от требований предъявляемых к получаемому полимерному материалу. Идеальный антипирен помимо обеспечения огнестойкости должен быть совместимым с пластиком и легко вводиться в композицию. Антипирен должен быть эффективным даже в небольшой дозировке, желательно быть бесцветным, иметь хорошую УФ-стабильность, не должен сильно изменять физические характеристики полимера и недорогим.

Процесс горения может включать в себя следующие стадии:

а) нагревание твердого материала, скорость которого зависит от теплоемкости нагреваемых продуктов, теплопроводности твердого материала, скрытой теплоты плавления или испарения;

б) деструкция (разрыв слабых связей), скорость которой зависит от концентрации слабых связей и характера процесса (экзотермичности или эндотермичности);

в) разложение (разрыв главных связей), скорость которого зависит от температуры, скорости подвода энергии от внешнего источника воспламенения, суммарной теплоты разложения и некоторых других

факторов (копоти, распределения газообразных продуктов разложения, концентрации частиц дыма);

г) воспламенение, зависящее от наличия O_2 , температуры воспламенения материала, наличия вблизи материала продуктов испарения, распределения и горючести продуктов разложения;

д) горение, зависящее от скорости выделения энергии, скорости теплопередачи к твердому материалу, скоростей реакции на стадии разложения и распределения продуктов разложения [238].

Соответственно с целью замедления процесса горения или прекращения можно воздействовать на каждую из пяти стадий. Путем введения добавок, образующих стойкую к окислению стеклообразную пленку с высокой теплоотражающей способностью или низкой теплопроводностью можно замедлить первую стадию процесса, в материал можно вводить также добавки, разлагающиеся при умеренных температурах с выделением негорючих продуктов разложения, а также низкоплавкие добавки, плавление которых вызывает поглощение тепла.

Можно понизить скорость, второй и третьей стадий подвергая карбонизации поверхностный слой полимера или уменьшая концентрацию газообразных продуктов разложения. Четвертую стадию процесса горения можно регулировать путем образования негорючих газообразных продуктов и ограничивая выделения газообразных продуктов разложения, которые ограничивают доступ кислорода, для обрыва цепи и связывания свободных радикалов, поступающих их предпламенной зоны, также вводят различные добавки. Путем интенсификации дымовыделения или путем образования газообразных продуктов поглощающих световую энергию пламени можно ограничить скорость протекания пятой стадии. Связанной с горением дымообразование не всегда желательно, так как часто является главной опасностью выделение токсичных газов, особенно CO, причем важную роль в образования CO играют пламягасящие добавки, стабилизаторы, пластификаторы и др. [239] (таб. 6). Например, при

использовании стекловолокна в качестве неактивного наполнителя огнестойкость ПВХ повышается [240].

Заменой на фосфорсодержащие пластификаторы - антипирены фталатных и других традиционных пластификаторов ПВХ также достигается повышение огнестойкости [241]; при этом уменьшается стоимость и горючесть пластифицированных материалов. За счет применения фосфатных пластификаторов в пластикатах снижается вязкость, благодаря чему можно увеличить содержание наполнителя. Галогенсодержащие эфиры фосфорных кислот и крезил-, октил-, изодецилдифенилфосфаты дают хорошие результаты.

Таблица 6 - Индукционные периоды и скорости выделения углерода из ПВХ.

Полимер	Скорость выделения CO, 10 ⁶ %/с	Индукционный период выделения CO, 10 ² с
ПВХ с оловоорганическими стабилизатором	89,0	8,4-10,1
ПВХ с барий – кадмиевым стабилизатором	224	7,5
ПВХ с оксидом сурьмы	128,3	15,8
ПВХ, пластифицированный диоктилфталатом:		
5 %	73,4	15,0
10 %	66,0	11,7
20 %	48,2	10,1
40 %	40,0	9,2
ПВХ хлорированный	555	7,5-8,3

Хлорированные углеводороды также эффективны. Карбонаты металлов, неорганические бораты, тригидрат оксида Al, бромсодержащие органические соединения, соединения сурьмы (Sb_2O_3 , антимонит Na, диметилакрилат Sb и пр.) и др., являются специальными добавками-антипиренами целевого назначения [242-244]. Оксид сурьмы (ThermogardS и пр.), при добавлении в количестве от 2 до 5% (масс.) используется наиболее часто. Температуру воспламенения ПВХ сдвигает (до 10°) оксид сурьмы Sb_2O_3 из-за затраты тепла на нагревание и плавление образующегося хлорида сурьмы (III), так же эта соль является замедлителем окисления продуктов разложения ПВХ [244].

Отрицательное влияние на качество тепловой сварки, непригодность для материалов, окрашенных в сочные цвета и прозрачных материалов, являются недостатками Sb_2O_3 .

Интересны синергические смеси антипиренов: сочетание Sb_2O_3 с хлорированными парафинами, в том числе в комбинации с $2ZnO-3B_2O_3-3,5H_2O$; смеси SbO_2 и MoO_3 ; смеси $Al_2O_3-3H_2O$ с алкиларилфосфатами и др [128].

По целому ряду различных механизмов обеспечивают огнестойкость меламина и некоторые его производные [245]. Полифосфат меламина обеспечивает огнестойкость за счет интумесценции [246, 247].

Эффективными пламегасителями так же являются галогениды водорода эффективность которых меняется в следующем порядке $HI > HBr > HCl > HF$. Предполагают, что эффекты гашения пламени вызваны ингибированием реакций разветвления цепи за счет действия галогенида водорода, с образованием при этом менее активного радикала галогена

При нагревании многие хлорированные и бромированные антипирены выделяют HX (галогениды водорода). Однако на практике определено, что при добавлении металлических оксидов, таких как оксид сурьмы к галогенированным материалам достигается повышенная огнестойкость. Так как оксид сурьмы придает минимальную огнестойкость многим материалам

совместное использование галогенорганики и оксида сурьмы является истинным случаем синергизма [248].

Классификация антипиренов

Основные классы антипиренов и принцип их действия классификация антипиренов приведена в (табл. 7).

Таблица 7. Классификация антипиренов.

№ п/п	Класс антипиренов	Типичные представители	Примечания и пояснения
1.	Бромированные углеводороды, в том числе: а) реактивные; б) аддитивные;	а) тетрабромбисфенол А (ТВА), броми-рованные полиолы, тетрабромфталевый ангидрид; б) декабромдифенилоксид (DBDPO), гексабромциклодекан, бромиро-ванный полистирол, производные ТВА	Применяют совместно с синергистами - оксидами сурьмы (3:1). Бесперспективны с точки зрения токсичности — с 1.06.2006 г. директивой RoSH ограничено применение
2.	Соединения фосфора, в том числе: а) эфиры фосфорной кислоты; б) неорганические соединения фосфора, фосфина-ты и	а) трис(хлорпропил)фосфат, три-дих-лоризопропилфосфат, триарилфосфат, триалкилфосфаты; б)красный фосфор и полифосфаты аммония, фосфинаты Al (Zn)	Органические фосфаты одновременно являются пластификаторами для ПВХ. Механизм интумесценции - коксование и вспучивание

	N/P-систем		поверхности горящего полимера и образование защитного слоя
3.	Гидроксиды металлов	Алюминия тригидрат (АТН), магния гидроксид	АТН эффективен для пластиков, перерабатываемых до 230 град. (полиолефины, ПВХ). Гидроксид магния более перспективен из-за лучшего дымоподавления и низкой стоимости
4.	Хлорированные углеводороды	Олигомерные хлорпарафины	Одновременно являются пластификаторами для ПВХ. Применяют совместно с синергистами - оксидами сурьмы (3:1)
5.	Производные меламина	Цианураты и фосфаты меламина	Механизм интумесценции
6.	Другие	Борат цинка, соединения молибдена	Проявляют высокие дымоподавляющие свойства, конкурируют с оксидами сурьмы

1) галоидсодержащие антипирены, которые образуют химические соединения с оксидами сурьмы и активно вступают в радикальные реакции с продуктами горения полимеров в газовой фазе. Известно, что полиолефины при горении полностью газифицируются с образованием летучих соединений с высокой теплотой сгорания, практически не образуя карбонизированного остатка. Таким образом, присутствие антипиренов указанного класса приводит к эффективному замедлению и прерыванию автокаталитических реакций образования активных продуктов деструкции полимера.

Однако использование полигалогидрированных низкомолекулярных антипиренов в составе полимерных материалов сопровождается выделением побочных токсичных продуктов, существенно ограничивающих перспективы применения данного класса добавок в электротехнических изделиях согласно резолюции RoSH (ограничения на вредные вещества).

2) неорганические гидроксиды, действие основано на разбавлении полимера и газообразных продуктов горения и отводе тепла за счет эндотермических реакций;

3) фосфорсодержащие соединения, обеспечивающие формирование защитного угольного слоя за счет образующей в процессе горения фосфорной кислоты;

4) интумесцирующие системы, вызывающие образование керамикообразного защитного слоя (пенококса) на поверхности полимера за счет комбинации действующих веществ (фосфорорганика + вспениватель). Принцип действия пенококсовых слоев для огнезащиты полимера связаны с теплоизолирующими и барьерными эффектами при массопереносе, в частности:

- изменением направления термораспада полимера в сторону образования пенококса и негорючих летучих продуктов;
- изменением теплового баланса горения за счет реакций вспучивания;
- препятствием диффузии топлива (кислорода, углеводородов) в зону горения и т.п.[249]

Гидроксиды металлов

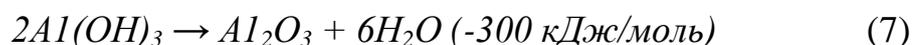
Гидроксиды металлов и в первую очередь $Al(OH)_3$ относятся к нетоксичным антипиренам. Однако в полимерные композиции в частности на базе поливинилхлорида (ПВХ) для существенного снижения горючести, нужно вводить 50-200 мас.ч. указанного антипирена [250, 251]. Эндотермическим разложением при нагревании, прежде всего, обусловлены свойства гидроксида алюминия как антипирена. От условий синтеза гидроксида алюминия и его структуру зависят количество поглощенной теплоты и температура проявления эндоэффектов [252, 253]. С поглощением тепла связано действие гидроксида алюминия при его разложении. Когда выделение дыма не играет большой роли только тогда целесообразно использование гидроксида алюминия. Степень дисперсности также влияет на эффективность гидроксида алюминия. Снижению горючести ПВХ материала способствует увеличение степени дисперсности порошка гидроксида алюминия до размера частиц 5 мкм показано в работе [251], все же очень высока рекомендуемая концентрация антипирена - 50 масс.ч. на 100 мас. ч. ПВХ. Лучше замедляют горение сорта с мелкими частицами размера 1 мкм, чем те, что с более крупными частицами. Кристаллогидрат $(NaAl(CO_3))_2$ имеющий игольчатую форму является по-видимому более эффективным, вследствие армирующего действия наполнителя улучшает и механические свойства материалов [254].

Тригидрат алюминия и гидроксид магния разлагаются эндотермически с выделением воды, в результате этого пиролиз в конденсированной фазе уменьшается. Способного проникать в пламя количество кислорода уменьшается с выделением воды, что позволяет избежать критического отношения горючее/кислород. С воспламенением борются оба механизма. Благодаря чему было значительно замедлено воспламенение в применяемых в промышленности электрических кабелей в некоторых противопожарных испытаниях. Эффективную защиту полимера при горении обеспечивает

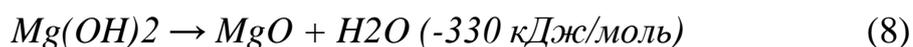
защитный слой на основе керамики, значительно уменьшая выделяемое тепло и дым.

Механизм действие неорганических антипиренов [249]:

Тригидрат алюминия (разложение при 200 °С)



Гидроксид магния (разложение при 300 °С)



- Эндотермическая реакция разложения, сопровождающаяся понижением температуры.

- Разложение сопровождается образованием воды, пары которой разбавляют горючие газы и экранируют поверхность полимера от воздействия кислорода.

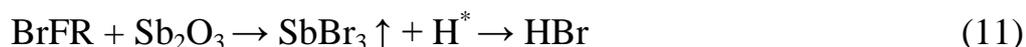
- Образующиеся оксиды действуют как изолирующий защитный слой [96, 255, 256].

Галогенизированные антипирены

Характер действия галогенизированных антипиренов зависит от реакции свободных радикалов на основе галогена с компонентами распространения огня в возбужденном состоянии в газовой фазе, ведущей к уменьшению температуры системы и уменьшению скорости реакции в химических процессах, поддерживающих горение.

Обычно используются в качестве антипиренов хлорированные и бромированные органические соединения. Поскольку йодсодержащие материалы проявляют меньшую стабильность их стараются не применять, чем их аналоги антипиренов хлорированные и бромированные антипирены. От нескольких факторов зависит выбор антипирена, например поведение галогенизированного антипирена в условиях переработки (стабильность, плавление, распределение и т. д.) или его влияние на свойства и долговременную стабильность конечного материала, а также тип полимера.

Применение модифицирующих добавок дает преимущество, которые в том же температурном диапазоне вводят галогенированное вещество в пламя, в котором на летучие горючие продукты разлагается полимер. Тогда горючее вещество и ингибитор достигают газовой фазы в соответствии с принципом «в нужном месте в нужное время». Механизм действия галогенсодержащих антипиренов описан в работе [249]:



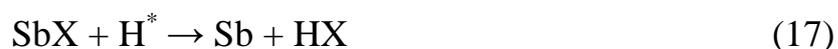
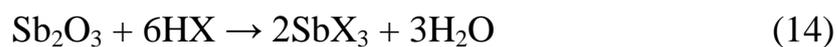
Галогенизированные органические антипирены можно отнести скорее к модифицирующим добавкам, чем к функциональным наполнителям. Многие из них являются жидкостями, другие относятся к высокомолекулярным полимерам, а третьи проявляют определенную степень взаимной растворимости с полимерной матрицей. Они часто применяются для взаимного усиления в сочетании с более традиционными неорганическими наполнителями, такими как оксид молибдена и триоксид сурьмы, а иногда и с три гидратом алюминия.

Синергизм в сочетании с триоксидом сурьмы

Часто в сочетании с галогенизированными антипиренами триоксид сурьмы (Sb_2O_3) служит синергистом.

Захват свободных радикалов должен происходить для эффективности действия, в газовой фазе и пламени, которые находятся в возбужденном состоянии, агент должен попадать в пламя в газовой фазе для захватывания радикала.

Механизм взаимного усиления действия галогенированных антипиренов и триоксида сурьмы [257]:



В некоторых случаях возникают проблемы токсичности за счет весьма высокой степени наполнения триоксидом сурьмы.

Во многих применениях полимеров в качестве эффективных антипиренов в газовой фазе могут использоваться бромсодержащие антипирены. Их можно разделить на ароматические и алифатические соединения. Более эффективными антипиренами являются алифатические соединения по сравнению с ароматическими бромсодержащими антипиренами, ввиду их более низких температур разложения, последние являются более термически стойкими [258].

Механизм действия галогенизированных антипиренов объясняется в табл. 8. и на рис. 7.

Таблица 8 - Продукты горения полимеров

Газообразные продукты горения полимеров	
<p>Постоянно возрастающие концентрации реакционно-способных групп радикалов OH^*, O^* и H^* и свободных радикалов CO_2, OH^*, O_2, O^*, CO, OH, H^* в возбужденном состоянии</p> <p>Полимеры без антипирена RX</p>	<p>Свободные радикалы в возбужденном состоянии удалены и сделаны недоступными для цикла горения CO_2, CO, HOH, HX, HX^*, HN.</p> <p>Полимер с антипиреном RX</p>

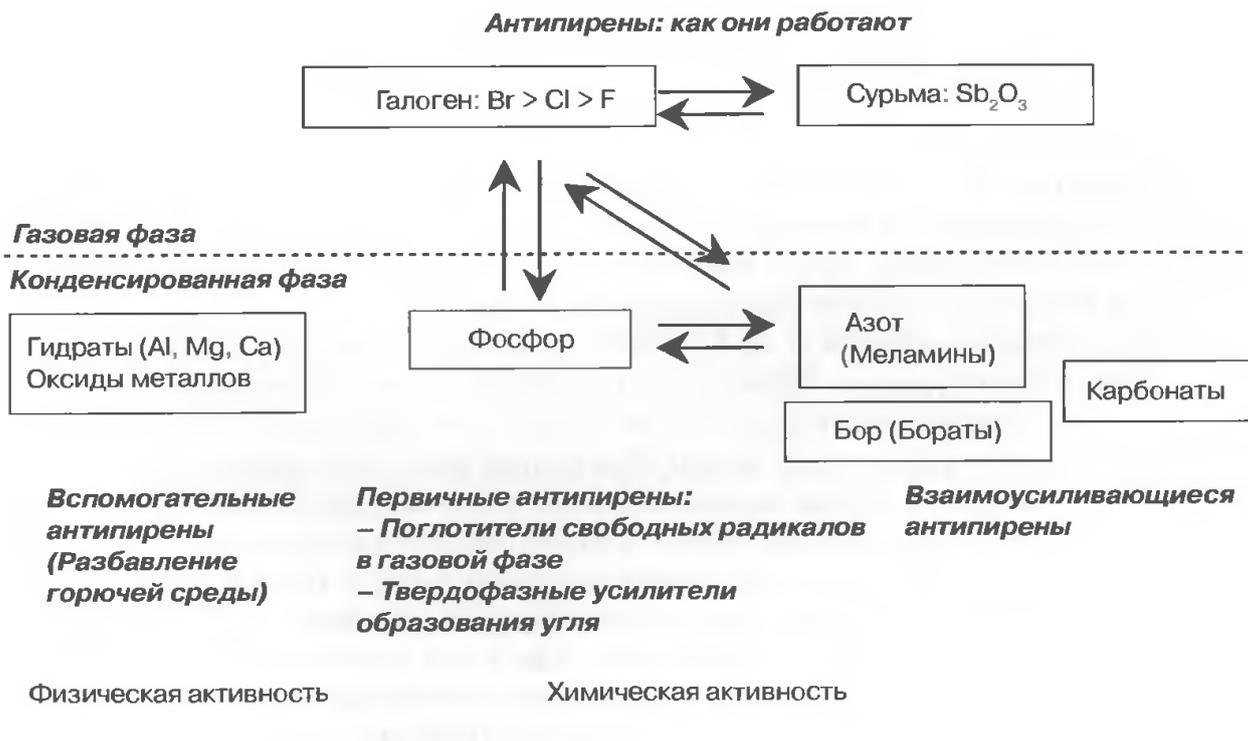


Рис. 7. Химический механизм действия антипиренов [95]

Системы цинк/бор

Борат цинка - это антипирен на основе бора, производимый в виде тонкого порошка с химическим составом $(\text{ZnO})_v(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z$. Наиболее распространенные сорта имеют строение $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.

В ПВХ, полиолефинах, эластомерах, полиамидах и эпоксидных смолах можно использовать борат цинка в качестве антипирена. Он применяется в сочетании с триоксидом сурьмы в галогенсодержащих системах, тогда как в сочетании с другими антипиренами он обычно используется в негалогенных системах, таких как, например, красный фосфор, тригидрат алюминия и гидроксид магния. Индивидуально используется борат цинк в небольшой группе особых применений [96].

Полифосфат аммония

Этот материал является неорганической солью полифосфорной кислоты и аммиака с общим строением $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$.

Ниже показаны два главных семейства полифосфатов аммония (ПФА):



Низкой температурой разложения (приблизительно 150 °С) и изменяющейся длиной цепи характеризуется кристаллическая фаза I ПФА (ПФА I), лучше растворима в воде, чем кристаллическая фаза II (ПФА II). Сшитую и разветвленную структуру имеет ПФА II. Намного выше молекулярный вес у ПФА II, чем у ПФА I, $n > 1000$. Нелетучим и стабильным материалом является ПФА. Температура деструкции ПФА зависит от длины полимерной цепи. При температурах выше 300 °С с образованием полифосфорной кислоты и аммиака начинают деструктировать длинноцепные ПФА. Имеющие длину цепи ниже 100 мономерных единиц определяемые как короткоцепные ПФА, начинают разлагаться при температурах, превышающих 150 °С.

Очень эффективными негалогенными антипиренами являются полифосфат аммония (ПФА) и системы на основе ПФА. Благодаря его вспучиванию он не генерирует добавочные порции дыма, являясь нетоксичным, экологически благоприятным материалом. В термопластичных системах он лучше поддается переработке, лучше сохраняет механические свойства и обеспечивает хорошие электрические свойства. В комбинации с ТГА его можно использовать в реактопластах, что снижает общее количество огнестойкого наполнителя. Такие сочетания используются в электротехнических и строительных применениях. При общем снижении

содержания наполнителей может быть улучшена перерабатываемость. Также можно применять сосинергисты. Добавление взаимно усиливающих веществ, таких как производные пентаэритрита, карбогидраты или вспенивающие агенты, значительно улучшает действие ПФА как антипирена [96].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1.1 Объекты исследования

2.1.2. Поливинилхлоридный пластикат

В работе в качестве матрицы использовали поливинилхлорид марки И40-13А рецептура 8/2 ГОСТ 5960-72. Это одна из наиболее распространенных марок ПВХ-пластиката. Пластикат применяется для изоляции проводов и кабелей, работающих в интервале температур от минус 40°С до плюс 70°С. Пластикат предназначен для производства автотракторных проводов, соединительных шнуров, силовых кабелей, проводов установочных и др. Пластикат позволяет вести переработку на высокопроизводительном оборудовании на высоких скоростях.

Свойства использованной марки представлены в таблице 9.

Таблица 9.

Наименование показателей	И40-13А рецептура 8/2	
	Высший сорт	Первый сорт
Количество посторонних включений, шт., не более, размер, мм:		
до 0,5	24	29
свыше 0,5	Отсутствие	
Удельное объемное электрическое сопротивление при 70°С, Ом*см, не менее	5*10 ¹³	3*10 ¹³
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°С, Ом*см, не менее	1*10 ¹¹	1*10 ¹¹
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²), не менее	19,6 (200)	17,6 (180)
Относительное удлинение при разрыве, % не	250	200

менее		
Температура хрупкости, оС, не выше	Минус 40	
Потери в массе при 160оС в течение 6 часов, % не более	2,0	
Светостойкость при 70оС, ч, не менее	1000	
Горючесть: метод А, с, не более	15	30
Наименование показателей	И40-13А рецептура 8/2	
	Высший сорт	Первый сорт
Количество посторонних включений, шт., не более, размер, мм: до 0,5	24	29
	свыше 0,5	
Отсутствие	Отсутствие	
Удельное объемное электрическое сопротивление при 70оС, Ом*см, не менее	5*1013	3*1013
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20оС, Ом*см, не менее	1*1011	1*1011
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см2), не менее	19,6 (200)	17,6 (180)
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	250	200
Температура хрупкости, оС, не выше	Минус 40	
Потери в массе при 160оС в течение 6 часов, % не более	2,0	
Светостойкость при 70оС, ч, не менее	1000	
Горючесть: метод А, с, не более	15	30
Наименование показателей	И40-13А рецептура 8/2	
	Высший	Первый

	сорт	сорт
Твердость при 20оС, МПа (кгс/см ²)	Не менее	
	0,78-1,17 (8-12)	0,68 (7)
Водопоглощение, %, не более	0,20	0,26
Температура размягчения, оС	180±10	
Плотность, г/см ³	1,28-1,32	
Цветостойкость в везерометре при 70оС, ч., не менее	96	
Сохранение относительного удлинения при разрыве после выдержки при (100±2)оС в течение 7 суток, % не менее	80	
Сопротивление раздиру, кН/м (кгс/см), не менее	Не нормируется	

Молекулярная масса указанной марки пластика составляет примерно 10 000-150 000.

В таблице 10 приведена рецептура пластика марки И40-13А.

Таблица 10

Рецептура ПВХ-пластика марки И40-13А

Наименование компонента	Количество, масса %	Обозначение документа
ПВХ суспензионный	62,112	ТУ 2212-012-466963-2008
Диоктилфталат (ДОФ)	27,39	ГОСТ 8728-88
Свинец сернокислый трехосновный	2,49	ТУ 2492-004-10269039-05
Дифенилолпропан (ДФП)	0,0561	ГОСТ 12138-86
Мел природный	6,17	ТУ 5743-001-22242270-

тонкодисперсный		2002
Кислота стеариновая	0,0561	ГОСТ 6484-96
Кальций стеарат	1,261	ТУ 6-0917-317-96
Эпоксидированное соевое масло (ЭСМ)	0,365	ТУ 6-10-722-72

2.1.3. Пластификаторы

В качестве пластификаторов для получения и исследования пластикаторов были использованы:

- диоктилфталат (ДОФ), $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$, ГОСТ 8728-88 [259];
- диизононилфталат (ДИНФ), $C_{26}H_{42}O_4$, ТУ 2493-005-78136798-2009 [260].

Таблица 11

Физико-химические характеристики пластификатора ДОФ

Наименование показателя	Нормы по ГОСТу	Фактические показатели
Цветность по платиново – кобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	40	29
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,982-0,986	0,984
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,07	0,03
Число омыления, мг КОН/г	284-290	286
Температура вспышки, °С, не ниже	205	211
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см, не менее	$1.0 \cdot 10^{11}$	$4.3 \cdot 10^{11}$
Массовая доля летучих веществ, % не более	0,1	0,05

Физико-химические характеристики пластификатора ДИНФ

№ п/п	Наименование показателя	Ед. изм.	Стандартные показатели	Типичный показатель
1	Внешний вид	Визуально	Прозрачная жидкость без механических примесей	Прозрачная жидкость без механических примесей
2	Цветность, не более	АРНА	20	9-10
3	Содержание эфира, не менее	%	99,00	99,95
4	Кислотное число, не более	Мг КОН/г	0,02	0,01
5	Содержание воды, не более	%	0,05	0,02
6	Плотность при 20 °С	г/см ³	0,976±0,003	0,976
7	Коэффициент преломления	nD/25	1,484±0,003	1,4837
8	Потери массы при нагревании при 125 °С в течении 3 часов, не более	%	0,06	0,02
9	Объемное сопротивление, не менее	Ом*см при 30 °С	5*10 ¹¹	6*10 ¹¹

2.1.4. Наполнители

В качестве наполнителей использовали минеральное сырье, тонкодисперсный, гидрофобизированный мел (М-90Т), ТУ 5743-001-22242270-2002 [261].

Таблица 13

Основные характеристики CaCO₃

Содержание CaCO ₃ + MgCO ₃ , %, не менее	98,5
Нерастворимый в HCl остаток, %, не более	1,0
Содержание Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ , %, не более	0,2
Содержание Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,1
Белизна, %, не менее	85,0
Гранулометрия: 99 %, мкм, не более	4,5
Гранулометрия: 90 %, мкм, не более	2,5
Гранулометрия: 50 %, мкм, не более	1,0
Массовая доля влаги, %, не более	0,3

2.1.5. Органомодифицированный монтмориллонит

Используемая в настоящей работе органоглина представляет собой продукт модификации монтмориллонита месторождения Герпегеж Кабардино-Балкарской республики катионнообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины мочевиной, в количестве 10% от массы монтмориллонита.

2.1.6. Антипирены

В качестве антипиренов были использованы:

-гидроксид магния, фирмы NuovaSima, марки Hydrofy G 2.5.

Физические характеристики приведены в таблице 14

Таблица 14

Физические характеристики гидроксида магния

Физические характеристики	Hydrofy G 2.5	Метод испытания
Плотность, г/см ³	2.36	ISO 787/10
Плотность кажущаяся (до уплотнения), г/см ³	0.40	DIN 1060
Плотность кажущаяся (до уплотнения), г/см ³	0.60	ISO 787/11
Температура разложения, °С	350	ТГА/TGA
Удельная поверхность В.Е.Т., м ² /g	70	Flowsorb 2300
Влажность, %	0.35	ISO 787/2
Массовая доля остатка (сито 44 мкм), %	0.01	ISO 787/7

- гидроксид алюминия фирмы NuovaSima, марки Alufy 6. Физические характеристики приведены в таблице 15

Таблица 15

Физические характеристики гидроксида алюминия

Физические характеристики	Alufy6	Метод испытания
Плотность, г/см ³	2.40	ISO 787/10
Плотность кажущаяся (до уплотнения), г/см ³	0.60	DIN 1060
Плотность кажущаяся (до уплотнения), г/см ³	0.80	ISO 787/11
Температура разложения, °С	180	ТГА/TGA
Удельная поверхность В.Е.Т., м ² /g	2.5	Flowsorb 2300
Влажность, %	0.02	ISO 787/2
Массовая доля остатка (сито 44 мкм), %	0.1	ISO 787/7

- трехокись сурьмы (Sb₂O₃),

Таблица 16

Основные физические характеристики Sb₂O₃

№	Физические свойства	Ед.	Норма
1	Массовая доля трехоксида сурьмы (Sb ₂ O ₃)	%	99,60
2	Средний размер частиц		1 Micron
3	Белизна	Усл.ед	94,7
4	Массовая доля свинца (PbO)	%	0,0115
5	Массовая доля оксида железа (Fe ₂ O ₃)	%	0,0012
6	Массовая доля мышьяка (As ₂ O ₃)	%	0,03
7	Residue on 325	Mesh	0,010%

-борат цинка, 2ZnO•3B₂O₃•3,5H₂O,

Таблица 17

Основные характеристик бората цинка

№	Наименование показателя	Значение
1	Белизна	98,4
2	Содержание поверхностной влаги, %	≤ 0,28
3	Размер частиц, мкм	2,36
4	Массовая доля оксида цинка (ZnO), %	37,5
5	Массовая доля борного ангидрида (B ₂ O ₃), %	47,51
6	Содержание кристаллизованной воды, %	13,5
7	Удельная масса, г/см ³	2,67
8	Температура плавления, °С	980
9	Температура дегидратации, °С	320
10	Показатель преломления	1,58
11	Массовая доля остатка при просеве через сито 45 мкм, %	≤ 0,1

2.2. Методика приготовления органоглины и нанокompозита

2.2.1 Методика получения органоглины

Для получения органоглины к суспензии очищенного бентонита в воде добавляли рассчитанное количество мочевины и перемешивали смесь в течение 6 часов при нагревании до 80°C. Полученную органоглину сушили при комнатной температуре и сушильном шкафу при температуре 150°C.

2.2.2 Методика получения слоистосиликатных нанокompозитов на основе поливинилхлоридного пластиката марки И40-13А

Приготовление композиционного материала ПВХ-пластикат/органомодифицированный ММТ проводился следующим образом:

В двухскоростном смесителе R600/HC2500 производства фирмы “Diosna”, конструкция которого обеспечивает интенсивное турбулентное смешение с высокой гомогенизацией композиции и продувку горячим воздухом смешивали компоненты: ПВХ-пластикат марки И40-13А рецептуры 8/2 изготовленный по ГОСТ 5960-72 [6], ОГ (и/или гидроксид магния и полифосфат аммония). После интенсивного перемешивания ПВХ-пластиката с органоглиной в горячем смесителе при температуре 110-120°C до получения сыпучего, высоко гомогенизированной смеси, композицию охлаждают до температуры 40°C и подают в двухшнековый экструдер. Температура в зонах экструдера I - 145°C, II-150°C, III- 155°C, IV- 165°C. Скорость вращения шнека 48 об/мин.

2.3. Методика приготовления ПВХ –пластикатов

Приготовление ПВХ – пластикатов для исследования проводился следующим образом:

В двухскоростном смесителе R600/HC2500 производства фирмы “Diosna”, конструкция которого обеспечивает интенсивное турбулентное

смешение с высокой гомогенизацией композиции, смешивали компоненты в следующем порядке:

- ПВХ и малые компоненты (свинец сернистокислый трехосновный, дифинилпропан (ДФП), кислота стеариновая, кальция стеарат, эпоксидированное соевое масло (ЭСМ), ионол) до 60 °С;
- пластификаторы (ДОФ, ДИНФ) до 90 °С;
- наполнители и антипирены (мел, гидроксид магния, гидроксид алюминия, бората цинка, трехокись сурьмы) до 115 °С.

После интенсивного перемешивания всех компонентов ПВХ-пластиката с в горячем смесителе при температуре 110-115 °С до получения сыпучей, высоко гомогенизированной смеси, композицию охлаждают до температуры 40 °С и выгружают из бункера. Полученный порошок подают в двухшнековый экструдер для дальнейшего экструдирования и гранулирования. Температура по зонам экструдера I - 145 °С, II-150 °С, III-155 °С, IV (головка) - 165 °С. Скорость вращения шнека 44 об/мин.

2.3.1. Изготовление образцов ПВХ-пластиката для испытаний

Образцы из разработанного ПВХ-пластика готовились методом литья под давлением на литьевой машине Politest компании Ray-Ran при температуре материального цилиндра 210-220°С, температуре формы 60°С и давлении запираания 8 бар.

Перед проведением физико-механических испытаний образцы кондиционировались в стандартной атмосфере по ГОСТ 12423—66 [262] не менее 16 ч.

2.4. Методики проведения испытания

2.4.1. Методика определения показателя текучести расплава (ПТР)

Методика определения ПТР заключается в измерении массы полимера продавливаемого поршнем через фильеры при воздействии определенного усилия. Материал загружают в нагретую до заданной температуры экструзионную камеру. После загрузки, для полного расплавления, материал выдерживается в приборе ИИРТ-5в течение 5 минут. После этого в камеру вводят поршень, нагруженный стандартной для испытуемого полимера нагрузкой 2,16 кг. Под действием этого усилия расплав выдавливается через стандартный капилляр диаметром 2,095 мм.

Для измерения показателя текучести расплава отбирались отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые каждые 30 секунд.

Отрезки, имеющие пузырьки воздуха, не использовались. После охлаждения полученные отрезки взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,0001 г числом не менее трех. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков.

ПТР определялся по соотношению:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/10 мин} \quad (23)$$

где m — средняя масса экструдированных отрезков, г;

t — интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с.

За результат испытаний принималось среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышало 5%.

2.4.2. Определение удельного объемного электрического сопротивления при 20 °С

Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С определялось по ГОСТ 6433.2 [263] на трех образцах в виде диска диаметром (150 ± 1) и толщиной $(1,0\pm 0,1)$ мм. Перед испытанием образцы выдерживались в течение 24 ч при (20 ± 2) °С в дистиллированной воде (ГОСТ 6709) [264] по ГОСТ 6433.1. [265]. Затем фильтровальной бумагой или хлопчатобумажной тканью воду с образцов удаляли так, чтобы не осталось ворса, и образцы протирались этиловым спиртом (ГОСТ 17299) [266]. Испытания проводились не позднее чем через 5 мин после извлечения образцов из воды. Измерение проводились при (20 ± 2) °С при одном из испытательных напряжений 100, 500 или 1000 В, применяя металлические электроды с диаметром измерительного электрода $(75\pm 0,2)$ мм при нагрузке на образец 0,01 (100) МПа (гс/см²). Допускается определение удельного объемного электрического сопротивления пластикатов после 2 ч выдержки в дистиллированной воде. При разногласиях испытания проводились после 24 ч выдержки образцов в дистиллированной воде при напряжении 1000 В.

2.4.3. Определение горючести материала.

Горючесть материала исследовали по ГОСТ 21207-81 [267] и UL-94.

По ГОСТ 21207-81 [267] для испытания применяют образцы в форме бруска длиной не менее 100 мм, шириной от 10 до 15 мм, толщиной от 3 до 5 мм и с площадью поперечного сечения от 40 до 50 мм². Предельные отклонения по толщине и ширине образцов не должны превышать $\pm 0,5$ мм. Рекомендуется применять образцы шириной $(10\pm 0,5)$ мм и толщиной $(4\pm 0,5)$ мм.

На образцы наносят линию - метку по ширине, перпендикулярно оси образца на расстоянии 80 мм от того конца, который будут поджигать.

Способ, режим изготовления образцов и их количество указывают в нормативно-технической документации на конкретную продукцию. Количество образцов для испытания должно быть не менее пяти.

Для проведения исследования необходимо следующее оборудование:

- шкаф лабораторный вытяжной или испытательная камера объемом около 1 м^3 , защищенная от сквозняка и снабженная вытяжным устройством, способным отключаться во время испытания и включаться сразу после испытания, стены камеры должны быть выстланы алюминиевой фольгой, жестью или другим аналогичным материалом;

- горелка газовая Бунзена, диаметром $(9,5 \pm 0,5)$ мм;

- установка для закрепления образца и горелки Бунзена, схема которой приведена на чертеже;

- секундомер по ГОСТ 8.423-81 [268]

- газ пропан-бутановый.

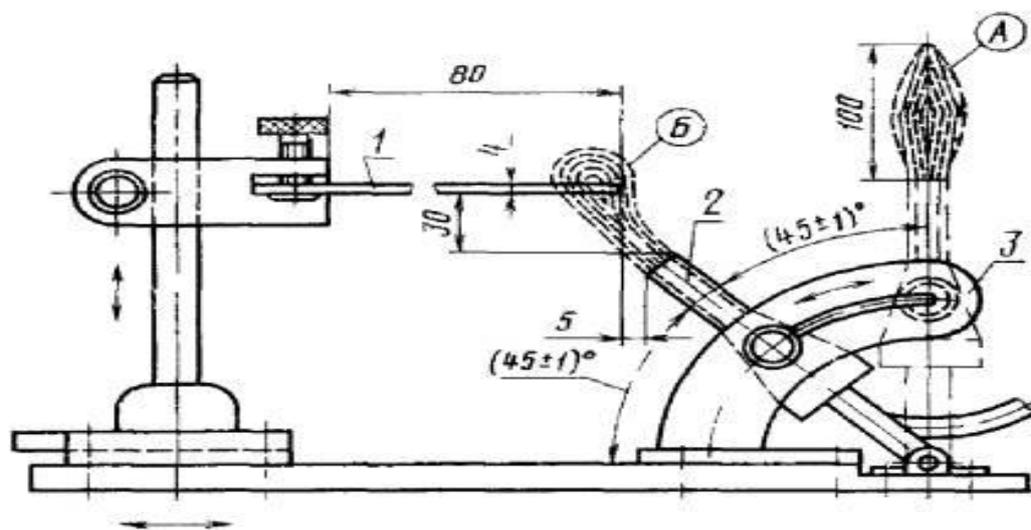


Рис. 8.- Схема установки по определению горючести ГОСТ 21207-81 [267]

1 -образец; 2 -горелка Бунзена; 3 -поворотное приспособление.

В камеру помещают установку для закрепления образца и горелки Бунзена. Образец закрепляют по ширине в горизонтальном положении так, чтобы длина незакрепленной части образца была не менее 80 мм (см. чертеж).

Горелку Бунзена устанавливают в вертикальном положении (А), поджигают газ, регулируя так, чтобы высота пламени составляла около 100 мм.

Подготовленную к испытанию горелку с помощью поворотного приспособления устанавливают в рабочее положение Б. Этот момент принимают за начало отсчета времени, поджога образца и включают секундомер. Через 60 с после поджога образца горелку выключают, одновременно включают секундомер и измеряют время горения образца.

Если передний край пламени достигнет метки на образце, то секундомер останавливают, испытание прекращают и пламя гасят. Если образец гаснет раньше достижения переднего края пламени метки на образце, то испытание прекращают не ранее, чем через 30 с после выключения горелки.

После окончания испытания включают вентиляцию для удаления продуктов сгорания.

Измеряют наименьшее расстояние между меткой и обуглившейся кромкой на обеих сторонах образца по его ширине. В дальнейший расчет принимают наименьшее из этих двух измерений (1).

Стандарты категорий UL94 для пластиков определяют способность материала к гашению пламени после воспламенения. Может быть присвоено несколько категорий на основе скорости горения, времени гашения, стойкости к образованию капель и в зависимости от того, горючие или негорючие образующиеся капли. Каждому испытываемому материалу может быть присвоено несколько категорий в зависимости от цвета и/или толщины. При конкретном выборе материала для применения категория UL должна определяться по самой тонкой стенке пластиковой детали. Категория UL всегда должна указываться вместе с толщиной: простое указание категории UL без толщины недостаточно.

Краткое описание классификационных категорий стандарта UL94 НВ Медленное горение горизонтального образца. Скорость горения менее 76

мм/мин при толщине менее 3 мм. Скорость горения менее 38 мм/мин при толщине более 3 мм.

V-0 Горение вертикального образца прекращается в пределах 10 с; образование капель не допускается.

V-1 Горение вертикального образца прекращается в пределах 30 с; образование капель не допускается.

V-2 Горение вертикального образца прекращается в пределах 30 с; допускаются капли горящих частиц.

5V Горение вертикального образца прекращается в пределах 60 с после пяти воздействий пламенем с длительностью каждого воздействия на испытуемый образец по 5 с.

5VB Образцы в виде широких пластин могут прогорать насквозь с образованием отверстий.

5VA Образцы в виде широких пластин не должны прогорать насквозь (т.е. не образовывать отверстия) - это самая жесткая категория UL.

2.4.4 Кислородный индекс (индекс воспламеняемости при ограниченном содержании кислорода) ISO4589 (ASTMD2863) ГОСТ

12.1.044-89

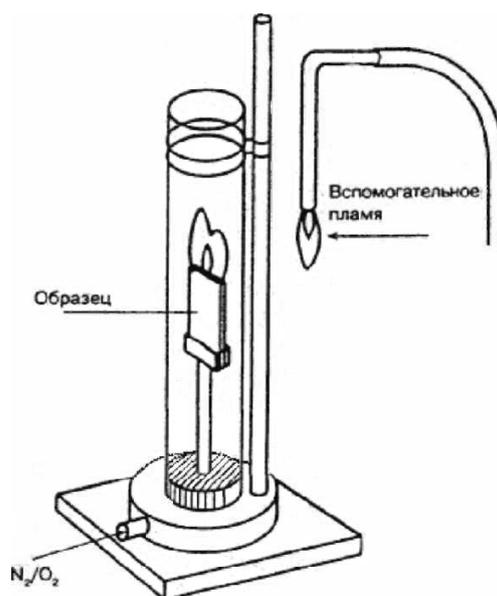


Рис.9. Испытание на определение кислородного индекса

Горючесть по методу кислородного индекса (КИ) определяют по ГОСТ 12.1.044-89 [269] на образцах формой в виде бруска длиной 80-120 мм, шириной $(10 \pm 0,5)$ мм и толщиной 3-4 мм. Образец закрепляют в вертикальном положении в центре колонки так, чтобы верхний край образца находился на расстоянии не менее 100 мм от верхнего открытого края колонки. Подводят нижнюю часть пламени горелки к верхней горизонтальной поверхности образца, медленно перемещая так, чтобы пламя покрывало ее полностью и не касалось вертикальных поверхностей и граней образца. Длительность воздействия пламени на образец составляет 30 с с короткими перерывами через каждые 5 с. Образец считается воспламененным, если после отвода горелки через 5 с вся его верхняя часть горит. За критерий окончания испытания

принимают концентрацию кислорода, при которой образец прогорел (180 ± 3) с или за время менее (180 ± 3) с величина сгоревшей части составила 50 мм, отмеряя от верхнего торца образца.

2.4.5. Определение термостабильности ПВХ – пластика по ГОСТ 14041-91

Образец ПВХ-пластиката в виде гранул загружают в 2 пробирки так, чтобы они были заполнены на 50 мм. Каждую пробирку осторожно встряхивают, чтобы кусочки не образовывали компактной массы или не прилипли к стенкам пробирки.

Масляную баню предварительно нагревают до температуры, близкой к заданной температуре испытания, а затем регулируют температуру до точной, указанной на термометре.

Температуры при дегидрохлорировании должны быть следующими:

200 °С - для не пластифицированных композиций и продуктов;

200 °С - для композиций и продуктов, которые используются для изоляции и покрытия оболочкой кабелей;

180 °С -для других пластифицированных композиций и продуктов.

Температура испытания указывается в НТД на конкретный материал. Для каждой пробирки отрезают или выбирают полоску индикаторной бумаги длиной 30 мм и шириной 10 мм. С одного конца полоску индикаторной бумаги складывают или скручивают и вводят в стеклянную трубку. Смачивают полоску индикаторной бумаги бидистиллированной водой. Стеклянную трубку вставляют в пробку. Трубку с пробкой вставляют в пробирку, закрывают пробирку пробкой и регулируют положение стеклянной трубки в пробке таким образом, чтобы нижний край бумаги был расположен на 25 мм выше поверхности образца.

Пробирку погружают в масляную баню до уровня верхней поверхности образца для испытания. Включают секундомер для каждой пробирки.

Секундомер останавливают для каждого определения, когда на индикаторной бумаге конго красный появится первое заметное изменение цвета от красного до голубого. При использовании универсальной индикаторной бумаги конечная точка должна соответствовать цвету, характеризующему рН 3.

При использовании некоторых стабилизаторов в ПВХ композициях изменение цвета происходит медленно и выражено недостаточно четко. В этом случае при использовании индикаторной бумаги конго красный регистрирует два разных значения времени, которые соответствуют появлению первых признаков изменения цвета от красного до фиолетового и затем постоянному изменению цвета от фиолетового до голубого. При таких обстоятельствах для проведения испытания требуются четыре секундомера.

Для каждого из двух определений измеряют время в минутах. Среднее арифметическое значение двух измерений - время стабильности ГОСТ 14041-91 (ИСО 182/1-90) Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой температуре у композиций и продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида [270]. Когда два значения отличаются больше

чем на $\pm 10\%$ от среднего значения, результаты аннулируют и испытание повторяют.

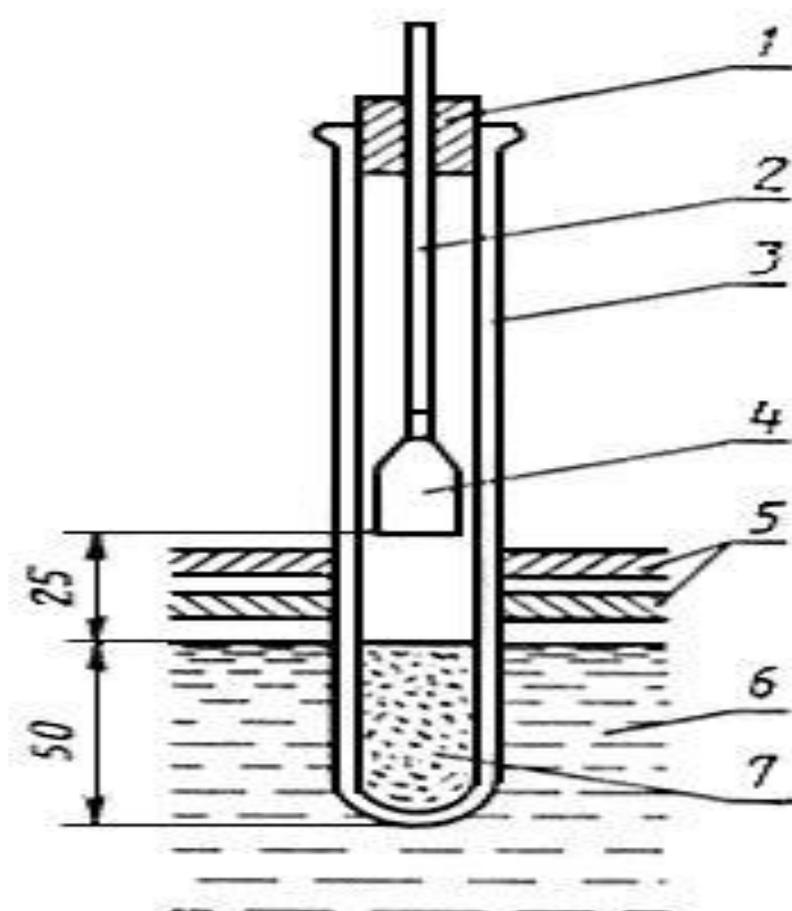


Рис. 10. Схема расположения пробирки в масляной бане 1 - пробка; 2 - стеклянная трубка; 3 - пробирка; 4 - индикаторная бумага "конго" красный; 5 - крышка; 6 - масляная баня; 7 - образец

2.4.6. Метод растровой электронной микроскопии

Объекты исследования препарировали в жидком азоте с целью получения сколов. Для получения изображений поверхности скола использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов, поскольку этот режим обеспечивал наиболее высокое разрешение (при энергии первичного пучка 1 кэВ разрешение составляло 1.5 нм, при 5 кэВ – 1 нм). С

целью исключения эффектов зарядки, а также разрушения объектов под воздействием электронного зонда (температура перегрева, оцененная по известной формуле Кастена, составила 10°C) применяли следующие методические подходы:

1) исследования проводили при низком токе электронного зонда ($3 \times 10^{-11}\text{A}$), что обеспечивалось наличием автоэмиссионного катода с холодной полевой эмиссией;

2) применяли специальный режим Gentle Beam, при котором электроны зонда замедлялись непосредственно у поверхности образца, в результате, с одной стороны энергия первичных электронов уменьшалась до ультра низких значений, что приводило к снижению зарядовых эффектов и исключению разрушения образца, с другой стороны диаметр электронного зонда оставался небольшим, что способствовало сохранению высокого разрешения.

3) на поверхность скола наносили методом магнетронного распыления металлическую пленку платины толщиной порядка 5 нм.

2.4.7. Определение теплоты сгорания

Определение эффективной теплоты сгорания определяют по ISO 5660-1:2002 [271] с использованием кон-калориметрического метода исследования горючести материалов.

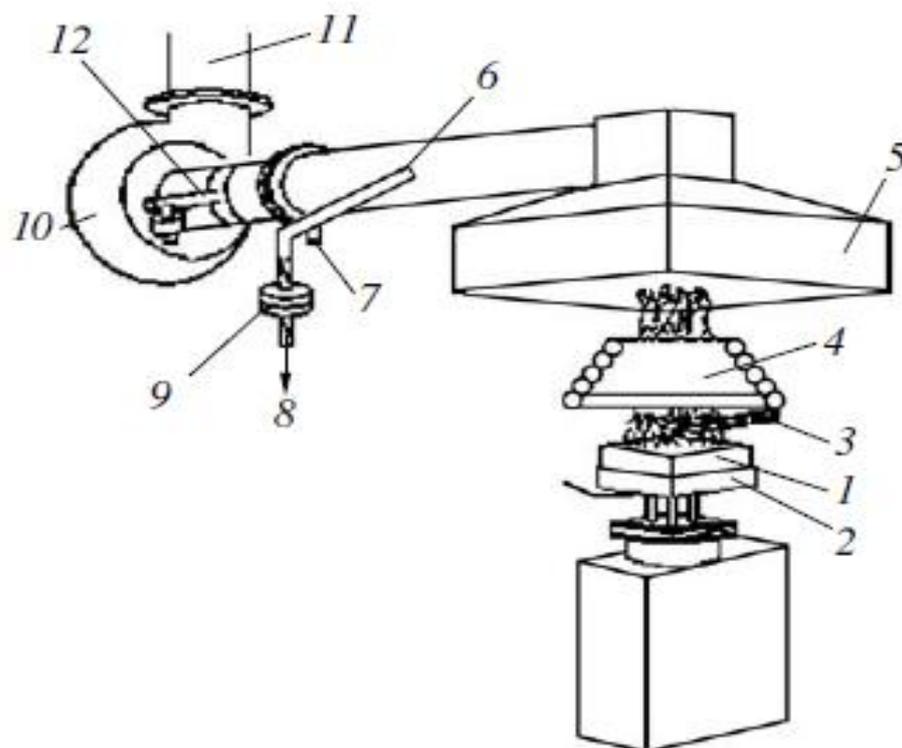


Рис.11. Схема кон-калориметра: 1 –образец, 2- держатель образца, 3 – поджиг, 4 –конический нагреватель, 5 –вытяжка, 6 –дымотборник, 7 – газоотборник, 8 –контролируемый поток газов, 9 –дымовой фильтр, 10 – насос, 11 – измеритель температуры и давления отходящих газов, 12 – лазерно-оптическое устройство

Образцы кабельных компаундов размером $150 \times 150 \times 2,0$ мм подвергаются воздействию теплового потока мощностью 35 кВт/м^2 . Существует два вида условий для проведения испытаний на кон-калориметре: без пламени (тление):

источник тепла – вертикальная печь с излучением $35\text{-}50 \text{ кВт/м}^2$; с пламенем (горение): пламя находится на расстоянии $6,4 \text{ мм}$ от образца. Этот метод исследования оценивает ослабление пламени, вызванное дымом, собирающимся в камере для испытаний. Образование дыма происходит в результате пиролиза (тления) или окисления (горение). За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов трех измерений.

2.4.8. Термофизические методы исследования

Термостойкость изучали методом дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной термической гравиметрии (ДТГ) на дериватографе «Perkin Elmer TGA 4000» в среде азота при скорости нагревания 15 град·мин⁻¹ от 30 до 900⁰С.

Фазовое поведение систем изучали на дифференциальном сканирующем калориметре «Perkin Elmer DSK 4000» при скорости нагревания 10 град·мин⁻¹ в атмосфере азота.

Теплостойкость по Вика определяли согласно ГОСТ 15088-83 [272].

2.4.9. Определение максимальной оптической плотности дыма при горении по ГОСТ 24632-81 [273]

Образец взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и устанавливают в держатель, плотно прижав его к кромкам держателя с помощью прижимной пластины, пружины и штыря. Излучающую печь выводят на рабочий режим, обеспечивающий плотность теплового потока 2,5 Вт/см².

Допускается проводить испытания при других плотностях теплового потока, но не более 4,0 Вт/см². Плотность теплового потока устанавливают с помощью радиометра. После установления заданной плотности теплового потока печи радиометр сдвигают в сторону, освобождая место для образца.

Включают фотометрическую систему, которая должна быть проверена и отрегулирована.

При испытании в режиме пламенного горения горелку поджигают, устанавливают расход газа 3,0 см³/с по ротаметру и поворачивают ее в рабочее положение. В режиме тления горелка не работает.

Держатель с образцом устанавливают на расстоянии 45 мм против излучающего отверстия печи и одновременно, нажатием кнопки «начало отсчета времени» на диаграмме самописца отмечают начало испытаний.

Испытания заканчивают, когда дымообразование достигнет максимума, что соответствует минимуму светопропускания. После этого включают вентиляцию, открывают дверь камеры и вентилируют камеру до очищения от дыма. Затем вынимают держатель с образцом, освобождают остатки образца и помещают их на 3 ч в эксикатор, после чего взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Плотность теплового потока печи контролируют радиометром непосредственно перед началом каждого испытания.

Удельную оптическую плотность дыма ($D_{уд}$) вычисляют по формуле

$$D_{уд} = \frac{V}{S \cdot L} \lg \frac{I_0}{I} = 132 \cdot \lg \frac{I_0}{I}, \quad (24)$$

где V - объем камеры, равный 0,51 м³;

S -экспонируемая поверхность образца, равная 4,225.10-3м²;

L -длина светового пути, равная 0,915 м;

I_0 ; I -величины, соответствующие интенсивности светового потока в начальный момент и в процессе испытания (соответственно)

Максимальную удельную оптическую плотность дыма D_{max} , удельную оптическую плотность дыма за 2- 4-минутный период испытания ($D_{t=2}$; $D_{t=4}$) вычисляют по формуле

$$D_{(max, t=2; t=4)} = 132 \cdot \lg \frac{I_0}{I_{(min, t=2; t=4)}}, \quad (25)$$

где I_{min} -величина, соответствующая минимальной интенсивности светового потока в течение испытания;

$I_{t=2}$; $I_{t=4}$ -величины, соответствующие ослаблению интенсивности светового потока за 2-4-минутный период испытания Время (t_{16}),

соответствующее достижению $D_{уд}=16$, определяют из графика зависимости $D_{уд} = f(t)$, который строят в соответствии с формулой по на основании измеренной величины интенсивности светового потока в процессе испытания.

Максимальная скорость дымообразования определяется наибольшим значением тангенса наклона касательной к линии $D_{уд}=f(t)$ на участке максимального приращения удельной оптической плотности дыма в минуту.

Среднюю скорость дымообразования ($K_{ср}$) вычисляют по формуле:

$$K_{ср} = \frac{I}{4} \left(\frac{0,9D_{м} - 0,7D_{м}}{t_{0,9} - t_{0,7}} + \frac{0,7D_{м} - 0,5D_{м}}{t_{0,7} - t_{0,5}} + \frac{0,5D_{м} - 0,3D_{м}}{t_{0,5} - t_{0,3}} + \frac{0,3D_{м} - 0,1D_{м}}{t_{0,3} - t_{0,1}} \right), \quad (26)$$

где $t_{0,9}$; $t_{0,7}$; $t_{0,5}$; $t_{0,3}$; $t_{0,1}$ -время достижения соответствующих значений $0,9D_{м}$; $0,7D_{м}$; $0,5D_{м}$; $0,3D_{м}$; $0,1D_{м}$, которые определяют графически из зависимости $D_{уд}=f(t)$.

Индекс прозрачности дыма ($U_{пн}$) вычисляют по формуле:

$$U_{пн} = \frac{D_{м} \cdot K_{ср}}{100t_{16}}. \quad (27)$$

Массовую оптическую плотность дыма ($D_{м}$) вычисляют по формуле:

$$D_{м} = \frac{V}{m \cdot L} \cdot \lg \frac{I_0}{I}, \quad (28)$$

где m - потеря массы образца в граммах, вычисляемая по формуле

$m = m_1 - m_2$, где m_1 - масса образца до испытания, г; m_2 - масса образца после испытания, г.

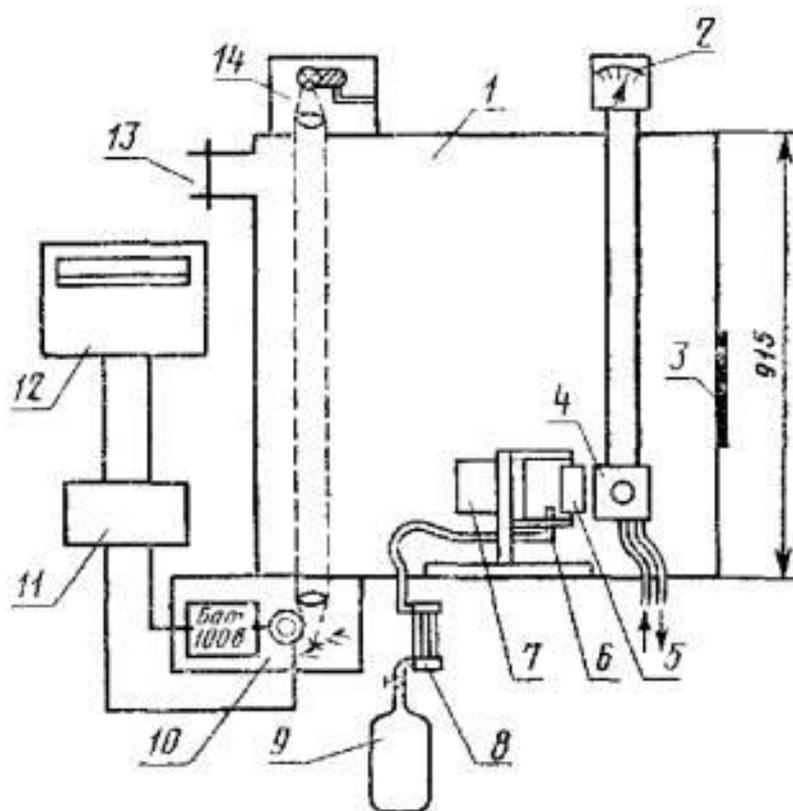


Рис. 12. Установка для определения оптической плотности при горении

Для испытания используют установку (рис. 12) в которую входят:

камера дымовая герметичная 1 размером (915 ´ 915 ´ 610) мм внутрь которой из-за термического разложения образца выделяется дым, имеющая предохранительную панель 3 для сброса давления, смотровое стекло, вентиляционный канал 13, окно для прохождения светового потока; печь излучающая 7, обеспечивающая равномерный по всей экспонируемой поверхности образца тепловой поток плотностью до 4,0 Вт/см². Мощность нагревателя печи - не более 800 Вт; держатель образца 5 из нержавеющей стали толщиной 0,5 мм; горелка шестифакельная 6, представляющая собой трубку из нержавеющей стали диаметром (2,0-2,5) мм.

2.4.10. Определение температуры хрупкости по ГОСТ 16783 -71

[274]

Испытания проводят на приборе, который должен содержать следующие основные части: зажим для закрепления образцов; наковальню, на которую помещают рабочую часть образца; пуансон для сдавливания образца; криокамеру; термометр.

Основные размеры и взаимное расположение зажима, образца, пуансона и наковальни в начальный и конечный моменты воздействия пуансона на образец должны соответствовать чертежу (рис. 13).

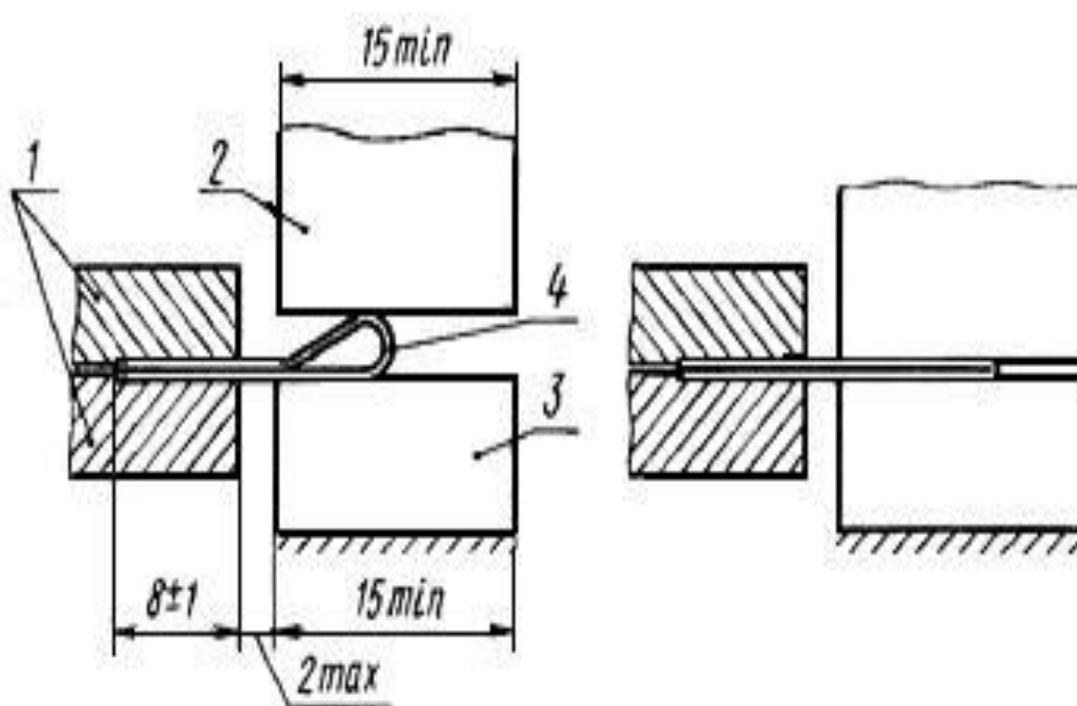


Рис. 13. Прибор для определения температуры хрупкости

1 - зажим; 2 - пуансон; 3 - наковальня; 4 - образец

Скорость движения пуансона в процессе деформирования образца должна составлять:

(0,75±0,10) см/с - в статическом режиме;

(2,0±0,2) м/с - в динамическом режиме.

В качестве испытательной среды в криокамере применяют воздух, а также другие газы и жидкие смеси (например, этиловый спирт по ГОСТ 18300-87 [275] с твердой двуокисью углерода по ГОСТ 12162-77 [276]). Охлаждающая среда не должна быть агрессивной по отношению к испытываемой пластмассе.

Температура газовой испытательной среды должна поддерживаться с погрешностью до $\pm 1,5$ °С при температурах до минус 80 °С и с погрешностью до ± 3 °С при более низких температурах, жидкой испытательной среды - с погрешностью до ± 1 °С.

Термометр для измерения температуры испытательной среды должен иметь цену деления 1°С.

При измерении температуры испытательной среды шарик термометра или рабочая часть термопары должны находиться вблизи места расположения испытываемых образцов.

Образцы для испытаний должны иметь форму полоски длиной (40 ± 1) мм, шириной $(6 \pm 0,5)$ мм, толщиной $(0,5 \pm 0,05)$ мм.

Допускается испытание образцов толщиной менее 0,5 мм, равной толщине выпускаемой пленки. Результаты испытания сопоставляют только при одинаковой толщине образцов материала.

Поверхность образцов должна быть ровной и гладкой, без раковин, трещин, посторонних включений и других дефектов, видимых невооруженным глазом.

Образцы вырезают из предварительно изготовленных пластин толщиной $(0,5 \pm 0,05)$ мм. Рекомендуется сначала отрезать от пластин заготовки шириной (40 ± 1) мм, а затем из них нарезать образцы. Образцы следует вырезать ножом, бритвенным лезвием или другим инструментом так, чтобы края образцов были ровными и гладкими.

Образцы перед испытанием кондиционируют по ГОСТ 12423-2013 [262], если в стандартах и технических условиях на пластмассы не указаны другие условия кондиционирования.

Температуру испытательной среды в криокамере доводят до величины, близкой к ожидаемой температуре хрупкости испытуемой пластмассы.

Образцы закрепляют зажимами и помещают в испытательную среду, где их выдерживают при заданной температуре. Время выдержки образцов в газовой среде должно составлять (5 ± 1) мин, в жидкой среде (2 ± 1) мин, считая от момента установления заданной температуры. После указанной выдержки образцы в испытательной среде с помощью пуансона подвергают деформированию, затем вынимают из криокамеры и осматривают.

Если у образца не обнаружены явные признаки разрушения (разделение на части, большие трещины), то его вручную сдавливают таким же образом, как это происходило в процессе испытания, и невооруженным глазом осматривают поверхность образца в месте перегиба. При обнаружении на поверхности образца трещины или какого-либо другого повреждения образец считают разрушенным.

При каждой заданной температуре испытывают 10 образцов. После их осмотра определяют количество разрушившихся образцов в процентах к числу испытанных. Допускается при каждой заданной температуре испытывать 5 или 20 образцов, если это оговорено в стандартах и технических условиях на пластмассы. Если зажим не вмещает всего необходимого количества образцов, то испытание при одной и той же температуре проводят в несколько приемов.

Первоначальную температуру испытания выбирают близкой к ожидаемой температуре хрупкости. Если в результате испытания одна часть образцов разрушилась, а другая не разрушилась, то проводят испытания новых образцов при температурах выше и ниже предыдущей. При этом должны быть достигнуты крайние температуры, при одной из которых не разрушится ни один образец, а при другой - разрушатся все образцы; крайние и промежуточные температуры должны составить ряд с постоянным интервалом от $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Нахождение крайних температур и соблюдение

постоянства интервала не требуется в том случае, когда результаты испытания обрабатывают графическим способом.

Если при первоначально выбранной температуре ни один из испытанных образцов не разрушился, проводят испытания новых образцов при температурах, каждая из которых ниже предыдущей на 10 °С или меньше до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой часть образцов разрушится.

Если при первоначально выбранной температуре все испытанные образцы разрушились, проводят испытания новых образцов при температурах, каждая из которых выше предыдущей на 10 °С или меньше до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой часть образцов не разрушится.

Результаты испытаний обрабатывают аналитическим или графическим способами. При арбитражных испытаниях применяют только аналитический способ. Пример обработки результатов испытаний приведен в рекомендуемом приложении к настоящему стандарту.

При аналитическом способе обработки результатов испытаний температуру хрупкости в °С вычисляют по формуле

$$T_x = T' + \Delta T \left(\frac{S}{100} - \frac{1}{2} \right) \quad (29)$$

где T' -наивысшая температура, взятая с соответствующим знаком, при которой разрушаются все образцы, °С;

-выбранный температурный интервал для последовательных опытов, °С;

S - сумма относительных долей разрушившихся образцов при всех температурах опытов, начиная от температуры, при которой не разрушился ни один образец, и до температуры включительно, %.

Полученное значение температуры хрупкости округляют до 1 °С.

2.4.11. Определение твердости по Шору (D)

Твердость по Шору шкала D определялась согласно ГОСТ 24621-91 [277] на твердомере Hildebrand. Проводилось измерение значения максимальной твердости и твердости после прохождения процессов релаксации, после 1 секунды и после 10 секунд пребывания образца под нагрузкой соответственно. Проводилось не менее пяти измерений твердости в разных местах поверхности образца на расстоянии не менее 6 мм от точки предыдущего измерения. За результат испытания принимали среднее арифметическое не менее пяти определений.

2.4.12. Определение модуля упругости на изгиб

Для проведения испытаний применяли универсальную испытательную машину GT-2000, соответствующую ГОСТ 4648-71 [278]. Для изгиба определяются:

предел прочности при изгибе σ (МПа) – максимальное изгибающее напряжение, возникающее при испытании образца, измеряемое величиной угла, образуемого положением до и после приложения нагрузки.

Результаты испытаний используются для сравнительной характеристики свойств материалов.

Образцы для определения предела прочности при изгибе представляют собой бруски размером 4×6×15 мм.

Предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг.}$) вычисляется по формуле:

$$\sigma_{изг.} = M/W, \quad (30)$$

где M – изгибающий момент, кДж/м²;

$W = b \times h^2/6$ – момент сопротивления поперечного сечения образца, см³;

b –ширина в середине образца, см;

h –толщина в середине образца, см.

2.4.13.Определение прочности при разрыве и относительного удлинения при растяжении

Зависимости напряжения-деформации при растяжении определяют следующим образом. Образец, имеющий форму двойной лопатки, растягивают на испытательной машине GT-2000, соответствующую ГОСТ 4648-71 [278] с постоянной скоростью и регистрируют приложенную нагрузку и удлинение.

После этого вычисляют напряжения и деформации:

Напряжение:	Нагрузка/единица площади исходного поперечного сечения, МПа
Деформация:	(Удлинение/исходная длина) x 100 %
Модуль:	Напряжение/деформация, МПа
Предел текучести:	Макс. напряжение начала пластического течения материала, МПа
Предел прочности	Напряжение при разрушении, МПа
Разрушающая деформация	Деформация при разрушении или макс. относительное удлинение, %
Предел пропорциональности	Точка начала нелинейности
Модуль упругости	Модуль ниже предела пропорциональности, МПа



Рис.14. Диаграмма растяжения: А – предел пропорциональности; В – предел текучести; С – предел прочности; Х – разрушение; 0-А – область предела текучести, упругие свойства; после А – пластичные свойства.

Физико-механические испытания композитов на растяжение проводили на образцах в виде лопаток согласно ГОСТ 14236-81 [279]. Данные растяжения получены при температуре $20\pm 3^\circ\text{C}$ и скорости подвижного захвата разрывной машины 10 мм/мин.

2.4.14 ИК-спектроскопические исследования

ИК-спектры нанокompозитов записывались на спектрофотометре “Perkin Elmer FT-IR” с использованием гранулированных образцов.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Изучение влияния различных пластификаторов на свойства ПВХ – пластика

Одним из основных компонентов кабельных пластиков является пластификатор, применяемый для придания ПВХ эластичных свойств и повышения морозостойкости. Наиболее распространенный пластификатор ПВХ как в России, так и за рубежом — ДОФ (ди-(2-этилгексил)-фталат). Он имеет оптимальное сочетание свойств и сравнительно дешев.

Пластификаторы оказывают существенное влияние на горючесть пластифицированных полимеров. Низкомолекулярные пластификаторы типа сложных эфиров дикарбоновых кислот, находящиеся в пластифицированном полимере, при контакте с пламенем выделяются из полимерной пленки, а затем воспламеняются. Потери массы ПВХ-композиции вследствие разложения пластификаторов в температурном интервале до 360 °С в 1,5 раза больше, чем может дать реакция дегидрохлорирования ПВХ [280-282]. Испарение пластификаторов при повышенных температурах приводит к возрастанию концентрации горючих продуктов в газовой фазе [283].

В связи с тем, что огнестойкость ПВХ-пластиката напрямую зависит от содержания пластификатора, представляло интерес изучить возможность снижения содержания ДОФ в базовой рецептуре исходного пластиката И 40 -13

А за счет повышения количества карбоната кальция и исследовать эксплуатационные свойства полученных составов. Содержание ПВХ и остальных компонентов в базовой рецептуре оставалось при этом неизменным.

Результаты исследования физико-механических свойств и огнестойкости полученных композиций приведены в таблице 18.

Таблица 18 -Влияние ДОФ и карбоната кальция на физико-механические свойства и огнестойкость ПВХ-пластиката

Состав	$\sigma_{раз}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{изг}$, МПа	$T_{хр}$, °С	Термоста - бильность, при 200 ⁰ С, мин	КИ,%
И40-13А - 27,39% ДОФ + 6,17% СаСО ₃ (исходная рецептура)	18,0	180	60,5	-28	60	26,0
И40-13А- 25%ДОФ,+8,56% СаСО ₃	16,6	195	41,2	-23	47	29,7
И40-13А- 23%ДОФ,+10,56% СаСО ₃	17,7	196	49,5	-20	47	28,7
И40-13А – 20%ДОФ,+13,56% СаСО ₃	20,5	167	137,3	-16	65	30,1

Анализируя данные таблицы 18, можно сказать, что для пластификации 62 масс.% ПВХ, содержащегося в И 40-13А, достаточно 20 масс.% ДОФ, при этом

содержание наполнителя можно увеличивать минимум в два раза. Значение КИ при данном соотношении компонентов повышается на 4 единицы и становится равным 30%. Однако, температура хрупкости с уменьшением содержания пластификатора уменьшается.

В настоящее время, при производстве кабельных пластикотов стараются все чаще, заменять ДОФ на более эффективные пластификаторы, с большим содержанием углерода в их молекулах. Считается, что по сравнению с ДОФ они более устойчивы к низкотемпературным воздействиям, менее токсичны, менее летучи, что снижает миграцию пластификатора при переработке ПВХ -пластиката и количество испарения с

уже готовых композиций. В связи с этим, представляло интерес заменить ДОФ в рецептуре ПВХ пластиката на ДИНФ (диизононилфталат) и исследовать его влияние на физико-механические характеристики и огнестойкость пластиката.

Таблица 19

Влияние ДИНФ и карбоната кальция на физико-механические свойства и огнестойкость ПВХ-пластиката

Состав	$\sigma_{\text{раз}}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	$T_{\text{хр}}$, °С	Термоста - бильность, при 200°С, мин	КИ,%
И40-13А -27,39% ДИНФ+6,17% CaCO ₃ (исходный пластикат)	15,0	133	46,5	-30	15	28,6
И40-13А – 25%ДИНФ+8,56% CaCO ₃	17,6	142	51,0	-25	18	29,1
И40-13А – 23%ДИНФ+10,56% CaCO ₃	17,4	121	108,0	-22	45	29,4
И40-13А – 20%ДИНФ+13,56% CaCO ₃	21,7	144	165,0	-18	70	29,3

Как видно из таблицы 19 уменьшение содержания ДИНФ оказывает влияние на эксплуатационные свойства ПВХ-пластиката аналогично ДОФ. Но при проведении подробного сравнительного анализа полученных результатов, можно увидеть, что пластичность ПВХ при использовании ДОФ выше, о чем можно судить по значениям относительного удлинения (рис.15) и модуля упругости при изгибе (рис.16) исследованных образцов.

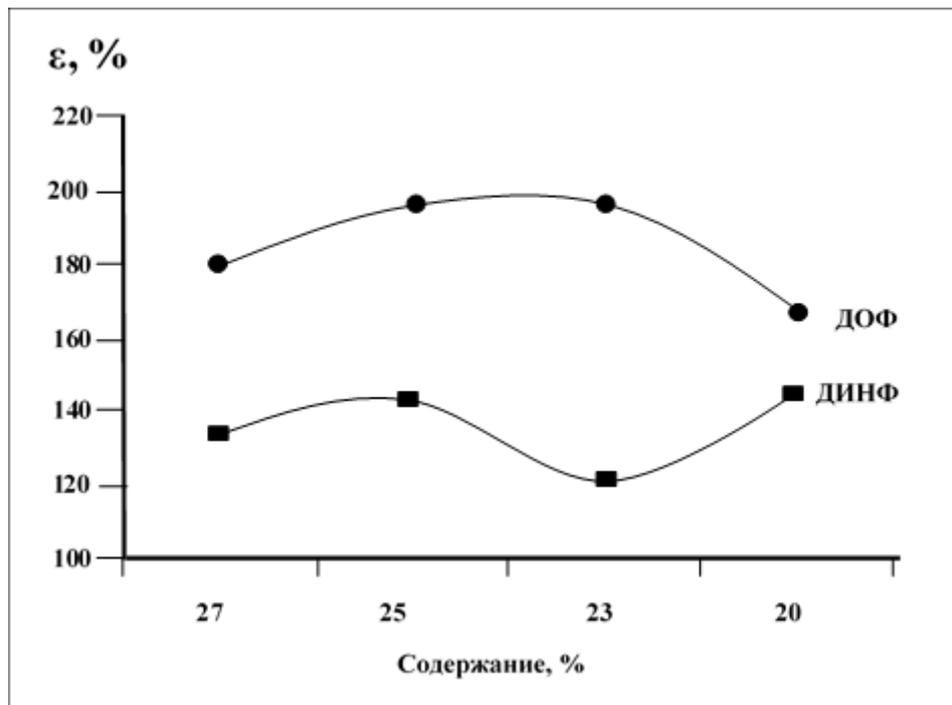


Рис.15. Зависимость относительного удлинения ПВХ-пластиката от содержания пластификаторов ДОФ и ДИНФ

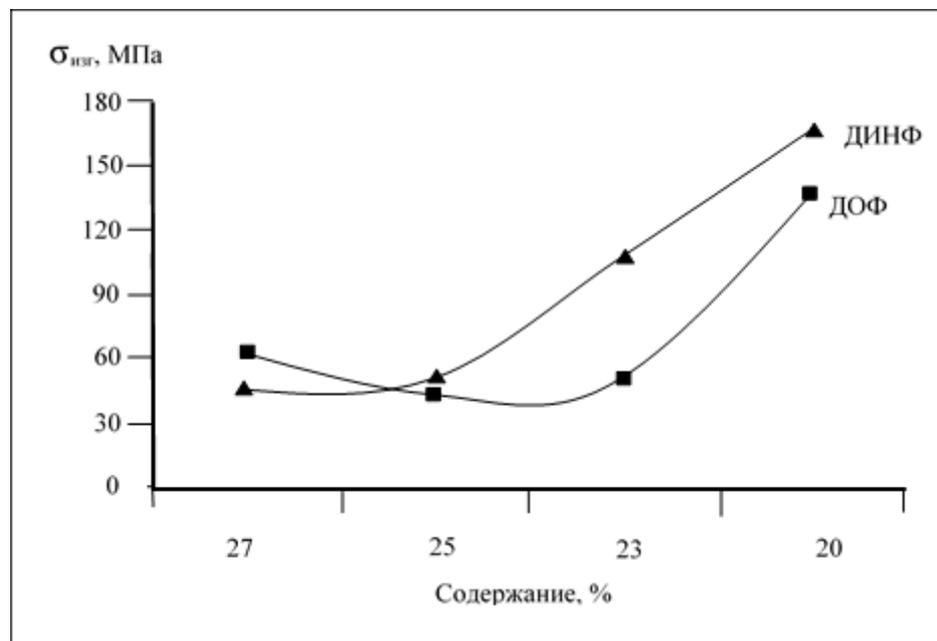


Рис.16. Зависимость модуля упругости ПВХ -пластиката от пластификаторов ДОФ и ДИНФ.

При сравнении значений КИ, наблюдается такая же картина (рис.17), составы с ДОФ, показали большее значение КИ, при его меньшем содержании, чем с ДИНФ.

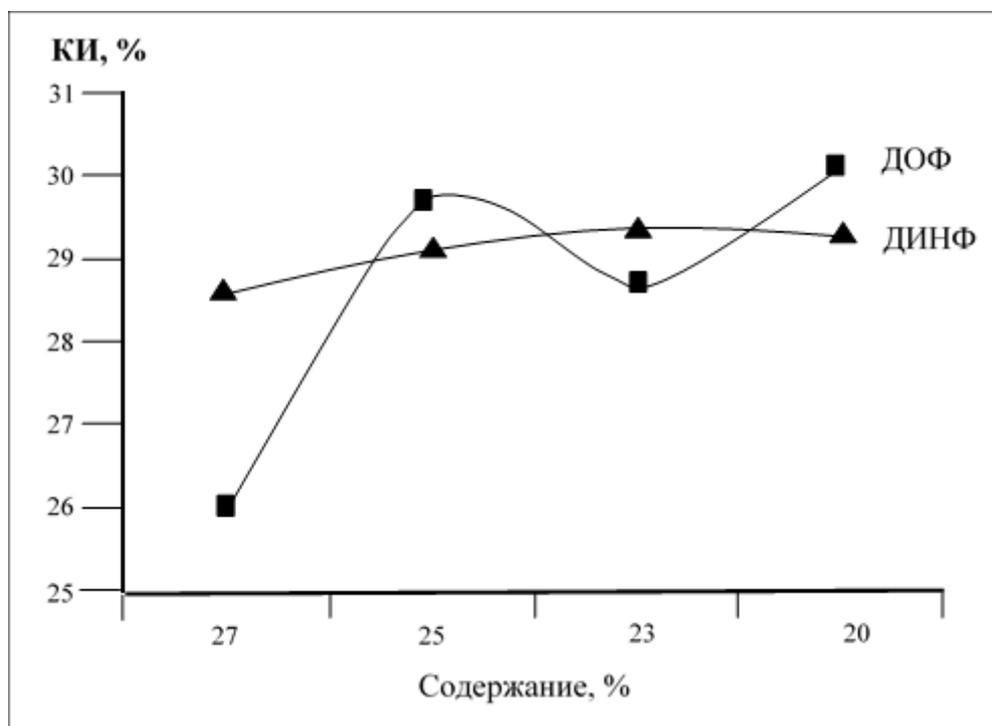


Рис. 17. Зависимость кислородного индекса ПВХ-пластиката от содержания пластификаторов ДОФ и ДИНФ.

Казалось бы, использование ДИНФ в получении ПВХ-пластиков является нецелесообразным, но необходимо учитывать, что он менее токсичен по сравнению с ДОФ и обеспечивают готовым изделиям более высокую морозостойкость.

Поэтому для снижения токсичности пластиката и повышения его морозостойкости были получены и исследованы рецептуры ПВХ-пластиката, где ДОФ частично заменен на ДИНФ. Результаты исследования разработанных рецептур приведены в таблице 20.

Свойства ПВХ-пластиков на основе смесей ДИНФ и ДОФ

Состав	$\sigma_{\text{раз}}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	$T_{\text{хр}}$, °С	Термоста- - бильность , при 200 ⁰ С, мин	КИ, %
И40-13А- ДИНФ8%+ДОФ15%+CaCO ₃ 10,56 %	17,8	16 9	73,3	-30	58	29,1
И40-13А- ДИНФ15%+ДОФ8%+CaCO ₃ 10,56 %	16,4	16 5	83,0	-32	75	28,5

Свойства полученных пластиков, приведенные в таблице 20, показали, что для дальнейшего проектирования рецептур ПВХ -пластиков наиболее оптимальным является использование смеси пластификаторов ДОФ и ДИНФ.

3.2. Исследование влияния карбоната кальция на свойства ПВХ-пластика

Российский рынок является самым бурно развивающимся рынком ПВХ-материалов. Следствием этого является их дефицит, достигающий в настоящее время 100 тыс. т в год. Цены на 15-20% превышают мировые. Решением проблемы дефицита полимерного сырья (и не только ПВХ) является наполнение полимерных материалов дешевыми минеральными наполнителями. При этом мел занимает первое место среди наполнителей ПВХ.

Поэтому следующим этапом работы стало получение и исследование высоконаполненных ПВХ – пластикатов на основе выбранной нами марки. На рисунке 18 показаны результаты исследования зависимости относительного удлинения при растяжении ПВХ – пластика марки И40-13А от степени наполнения карбонатом кальция.

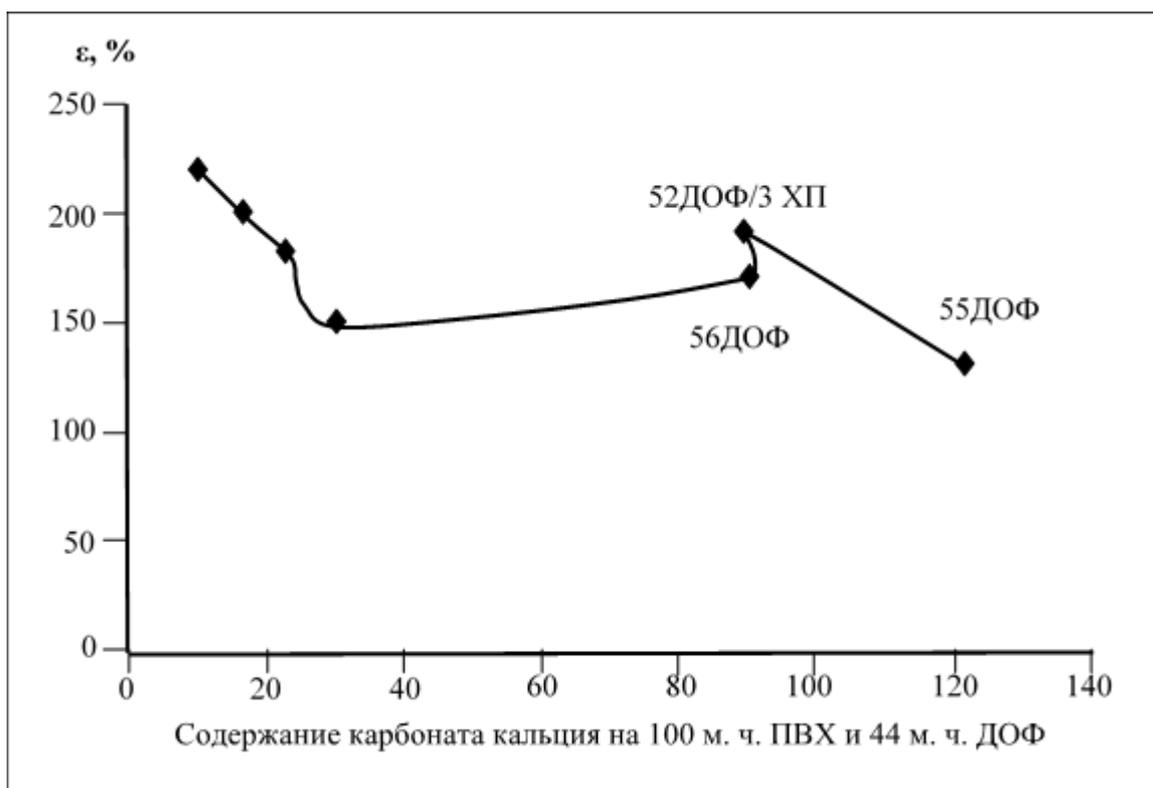


Рис. 18 Зависимость относительного удлинения при растяжении ПВХ – пластика марки И40-13А от степени наполнения карбонатом кальция.

Как видно на рис.18 наблюдается равномерное уменьшение относительного удлинения испытуемых образцов до увеличения содержания мела в 3 раза. Но, несмотря на этот спад, материал сохраняет еще достаточную гибкость и неплохой запас прочности, что дает возможность для дальнейшего наполнения с условием увеличения содержания в смеси пластификатора. Так увеличение содержания пластификаторов еще на 10 м.

ч. на 100 м. ч. ПВХ, позволило увеличить концентрацию мела до 90 м. ч., при этом относительное удлинение таких составов выше на 30%.

Изучение прочностных характеристик полученных образцов пластика, показало (рис. 19), что при незначительном повышении содержания мела происходит небольшое снижение прочности при разрыве.

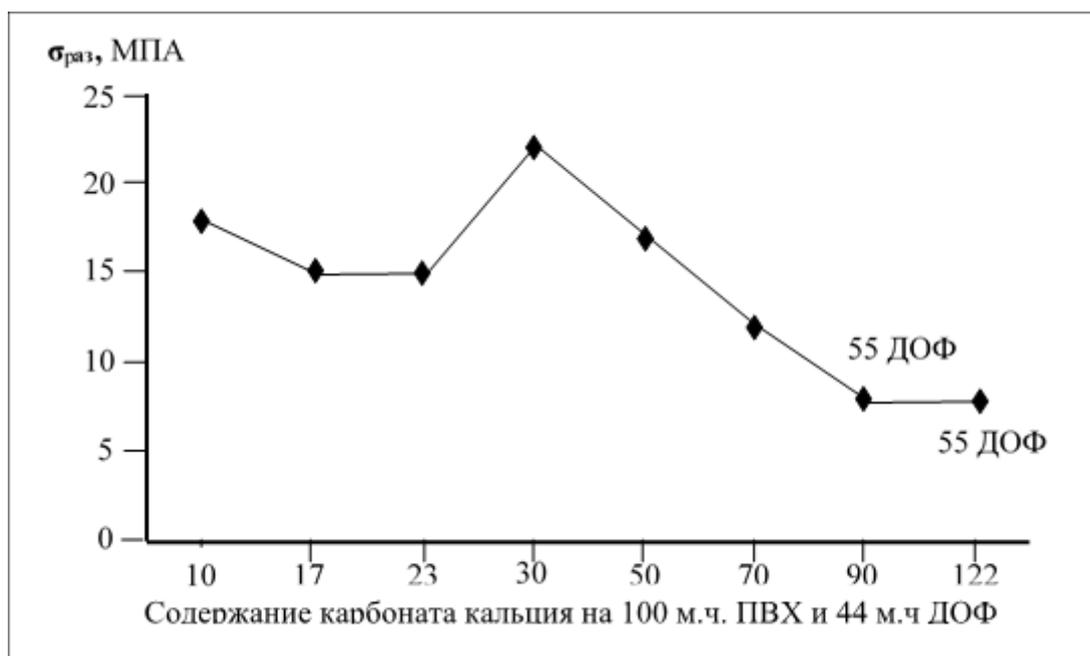
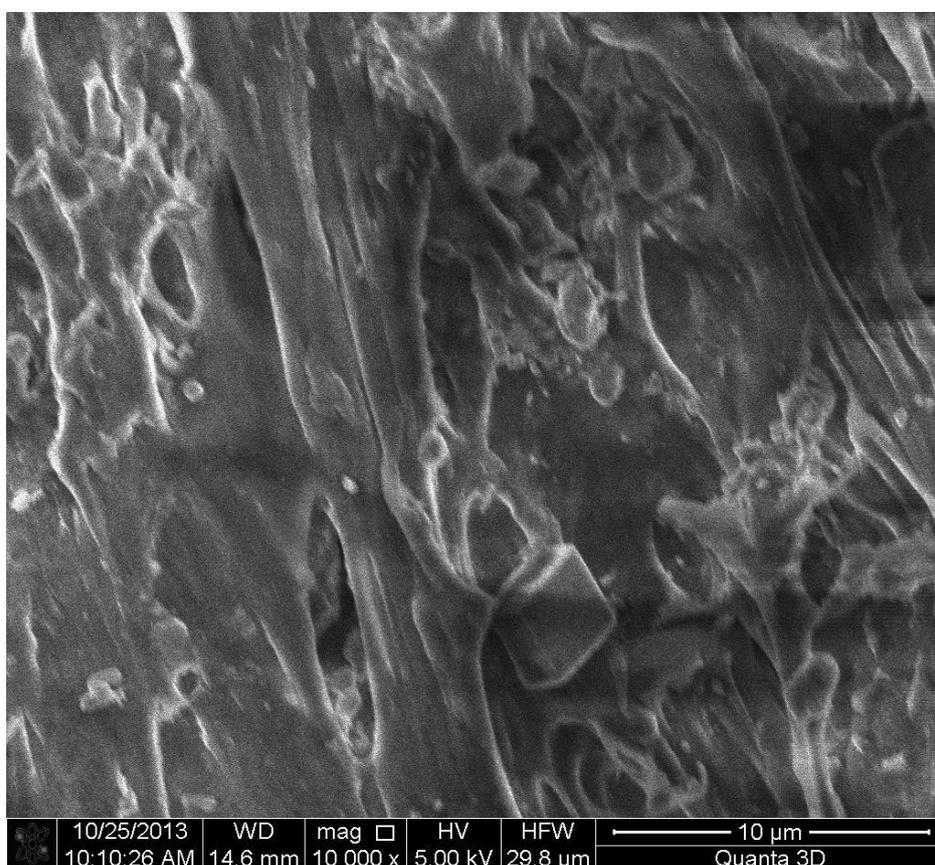


Рис.19. График зависимости прочности при разрыве ПВХ – пластика марки И40-13А от степени наполнения карбонатом кальция.

При доведении содержания карбоната кальция до 30 м. ч. на 100 м. ч. прочность материала резко возрастает и здесь наблюдается некий пик прочностных свойств исследуемых пластикутов, так как при дальнейшем наполнении происходит снижение прочности, несмотря на дополнительную пластификацию.

Как видно из рис. 19 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 композиционного материала. При этом содержание 30 м. ч. мела приводит к оптимальному соотношению дисперсной и дисперсионных фаз для обеспечения высоких прочностных свойств.



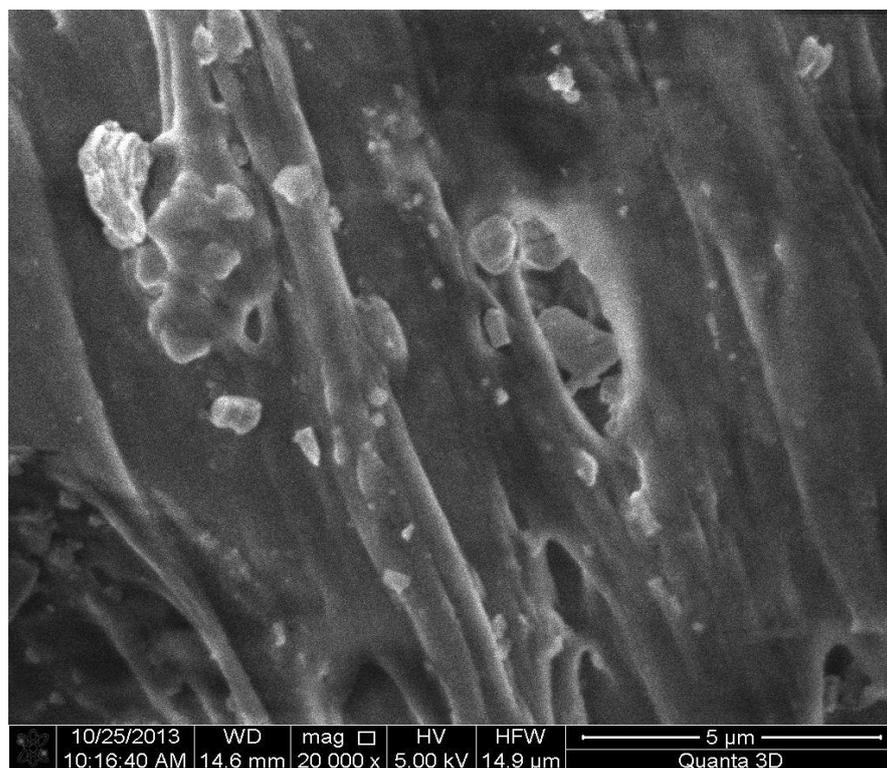
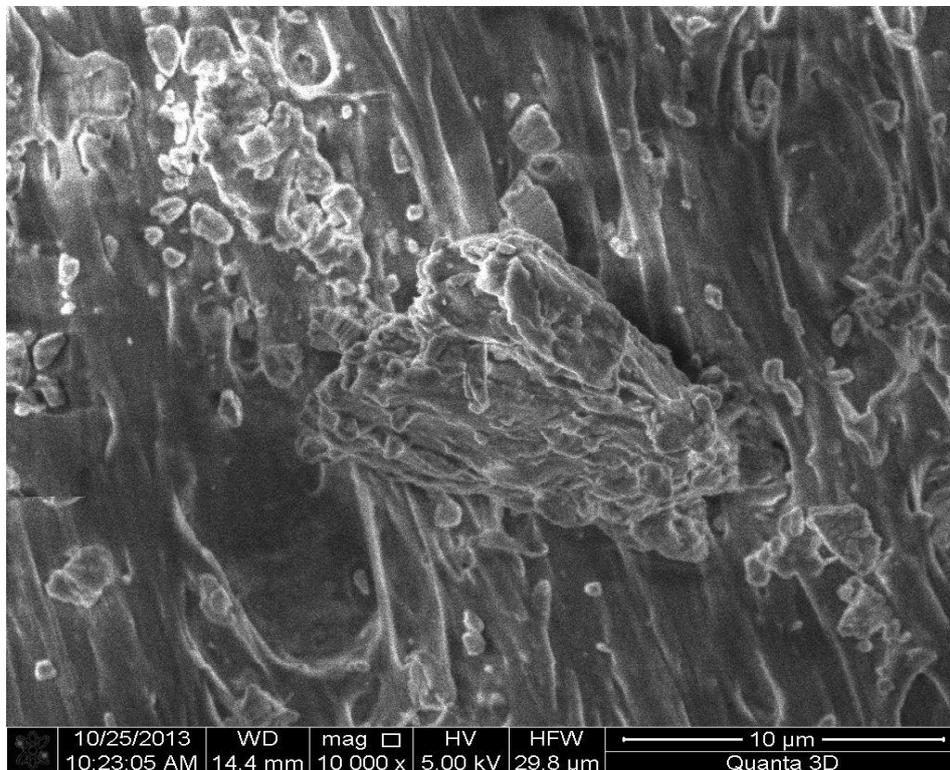


Рис. 20. Микрофотографии РЭМ ПВХ –пластиката марки И40-13А
наполненных 10 м. ч. карбонатом кальция на 100 м. ч. ПВХ.



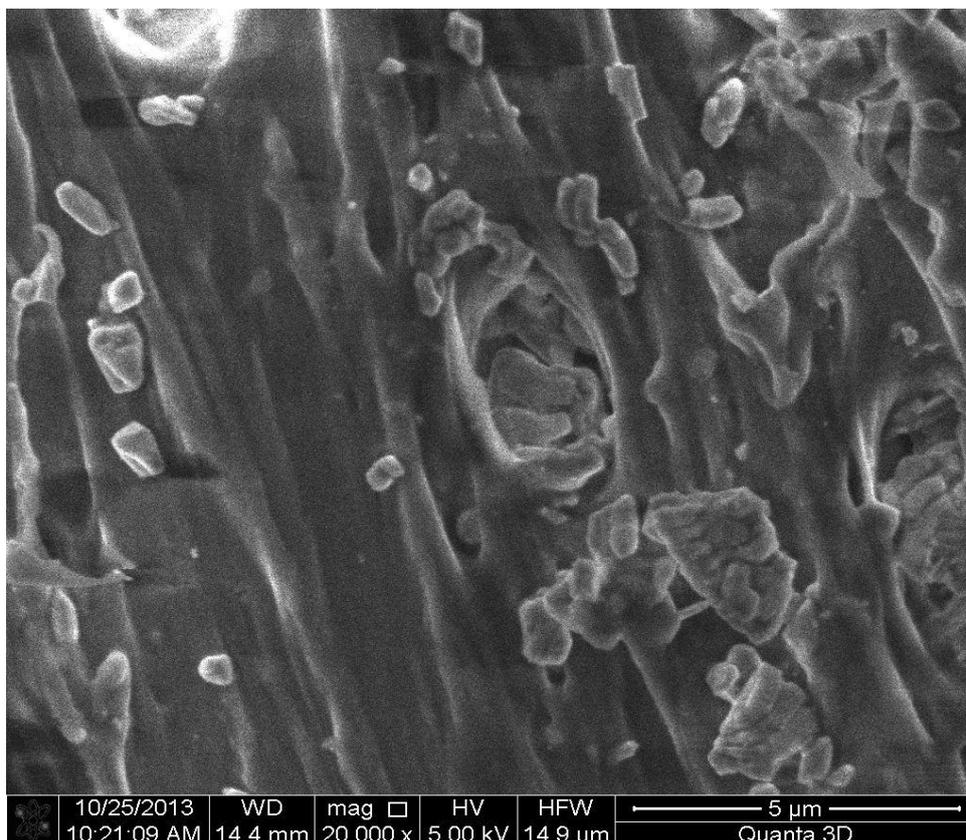
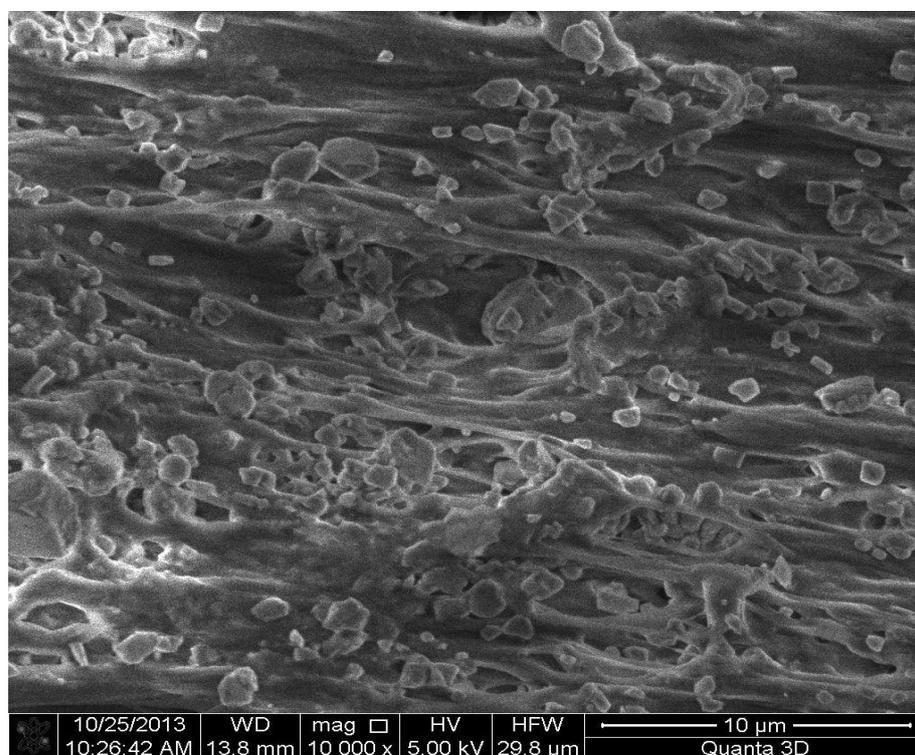


Рис. 21. Микрофотографии РЭМ ПВХ –пластиката марки И40-13А
наполненных 30 м. ч.карбонатом кальцияна 100 м. ч. ПВХ.



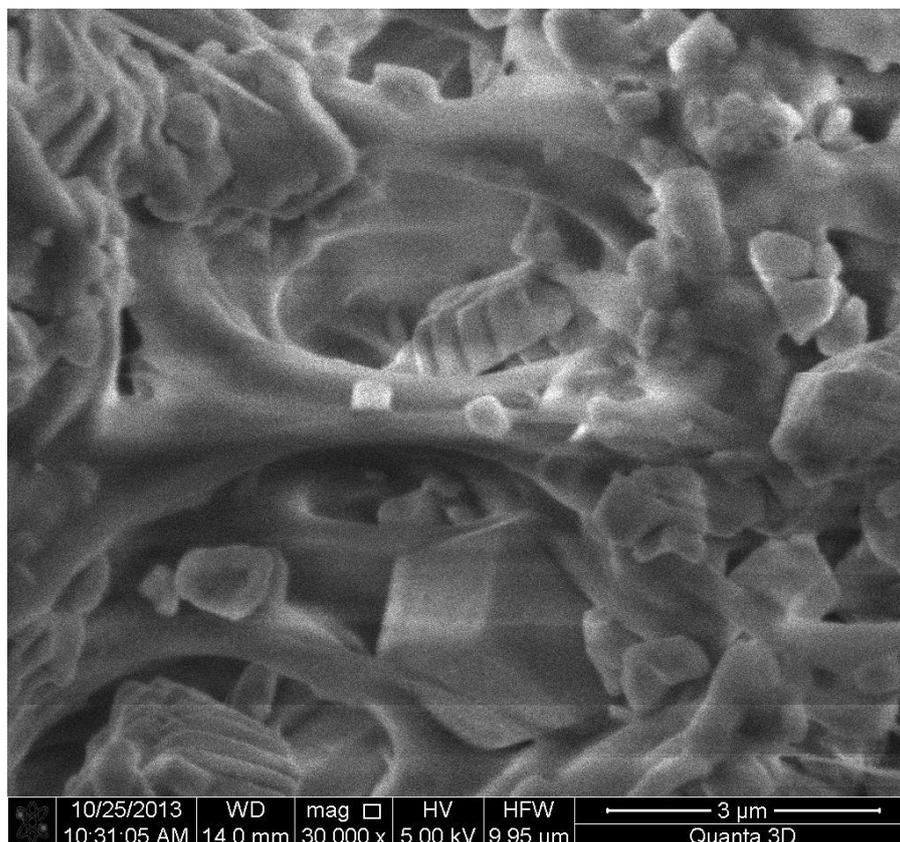


Рис. 22. Микрофотографии РЭМ ПВХ –пластиката марки И40-13А наполненных 120 м. ч.карбонатом кальцияна 100 м. ч. ПВХ.

Как известно [284], в композитах с инертным наполнителем после формирования пространственных структур наблюдается нарастающее падение прочности, поскольку отсутствует упрочненный граничный слой. Прочностные показатели композиции увеличиваются до некоторой его критической концентрации, после чего начинается их резкое ухудшение, что наблюдалось нами при наполнении ПВХ-пластиката карбонатом кальция выше 30 масс. %.

Очевидно, этот момент связан с предельным наполнением, выше которого непрерывная полимерная матрица теряет сплошность из-за недостатка полимерного вещества. При возникновении межфазной поверхности с введением наполнителя появляется возможность адсорбционного связывания примесей дисперсной фазой. В результате

полимерная матрица освобождается от примесей и становится более однородна. Границы структурных элементов освобождаются от многочисленных дефектов, и композиция в целом становится прочнее. В результате такого адсорбционного механизма усиления в первую очередь качественно преобразуются промежуточные, аморфные зоны полимера, так как меняется их состав. В данном случае основные изменения аморфной фазы следует рассматривать не только как следствие межструктурного наполнения [285], но и как результат влияния наполнителя также на формирование структуры и неупорядоченных межструктурных зон [286].

Повышение содержания мела до 90 и 120 м. ч. приводит к снижению прочности при разрыве в 2 раза по сравнению с исходным пластиком, но сохраняется на уровне 8 МПа. Полученное значение прочности, по нашему мнению, является неплохим результатом при таком наполнении, и разработанный материал вполне может быть использован в качестве внутреннего заполнения при изготовлении кабельной продукции.

Инертные и активные наполнители не оказывают значительного влияния на горючесть [287]. Первые просто снижают массу горючего компонента. Поэтому введение инертных наполнителей не может обеспечить значительное снижение горючести полимерных материалов [288].

Авторы работы [289] отмечают, что введение до 40 % каолина, мела, талька повышают кислородный индекс (КИ) полиолефинов, полиакрилатов, полиацеталей не более чем на 1 %.

Исследование огнестойкости составов с высоким содержанием карбоната кальция, а именно кислородного индекса (КИ) и коксового остатка (КО) показало, что высокое значение коксового остатка не оказывает значительного влияния на КИ данных пластикутов и даже при максимальной концентрации мела в составе композита значение КИ не поднимается выше 27% (рис.23).

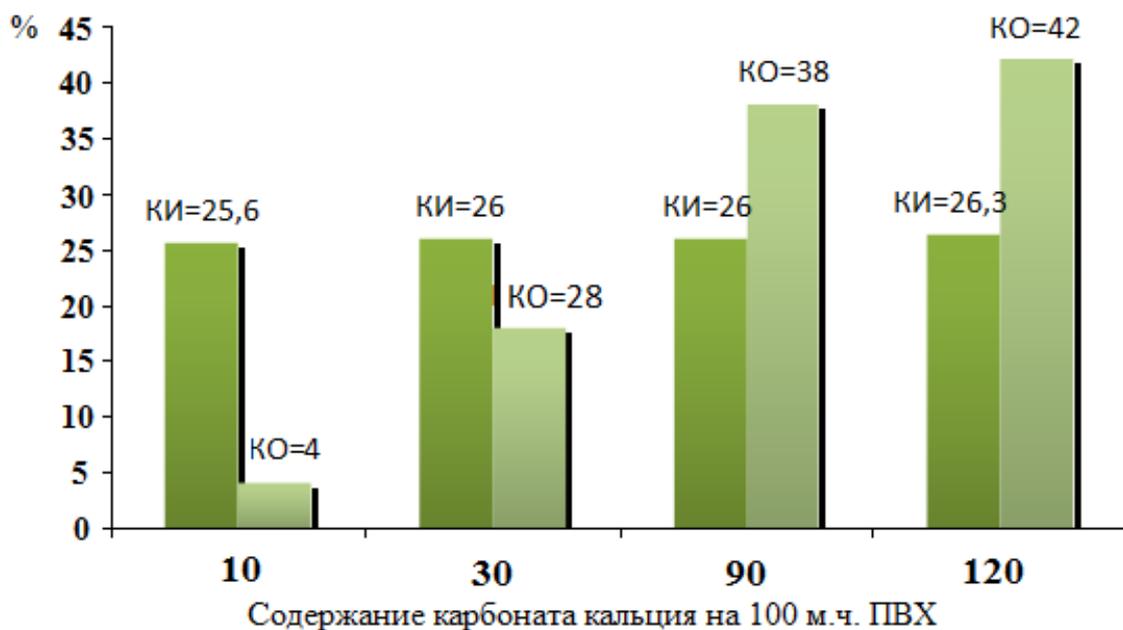


Рис.23 Диаграмма сравнения кислородного индекса и коксового остатка, высоконаполненных карбонатом кальция образцов пластика

Таким образом, проведенные исследования показали возможность наполнения пластика мелом до 100 м. ч. и более без ощутимого снижения его физико–механических свойств, что указывает на способность поливинилхлорида благоприятно переносить высокое наполнение при соответствующей пластификации. При этом, как показали исследования, карбонат кальция не оказывает влияния на огнестойкость кабельных композиций, так как значение КИ ПВХ – пластика даже при огромном значении содержания мела практически не меняется.

3.3. Исследования влияния неорганических антипиренов и их смесей на огнестойкость ПВХ –пластиката

Провода и кабели часто становятся причиной загорания и распространения пламени. В связи с этим, к их полимерным составляющим - изоляции, внутренним и наружным оболочкам традиционно предъявляются высокие

требования по негорючести. Однако в последние десятилетия требования по характеристикам пожаробезопасности значительно расширились, стали предъявляться также требования по снижению дымообразования, выделения коррозионно-активных газов при горении.

С учетом многообразия условий загорания и распространения пламени при пожарах и, учитывая то, что дымообразование при термоокислительном разложении полимерных материалов в значительной степени зависит от того, происходит ли это в условиях пламенного горения или в условиях беспламенного горения (тления), в полимерные материалы добавляются различные антипирены.

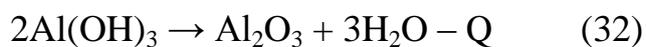
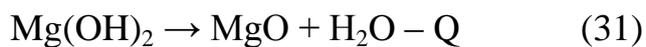
Для повышения огнестойкости разрабатываемых ПВХ – пластикатов в качестве объектов исследования были выбраны такие антипирены как: гидроксид магния, гидроксид алюминия, оксид сурьмы и борат цинка, а также их смеси. Важно отметить, что основные разработчики ПВХ – пластикатов для повышения огнестойкости без снижения основных физико-механических свойств материала, рекомендуют вводить антипирены в количестве до 110 масс.ч. В связи с этим представляло интерес определить в нашем случае оптимальное количество данных добавок, которые необходимо вводить в ПВХ-пластикаты без снижения основных эксплуатационных характеристик материала.

Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объёму применения (более 40% всего объёма антипиренов).

Применение гидроксидов в качестве антипиренов постоянно возрастает, что обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора и нетоксичностью.

Антипиряющее действие гидроксида алюминия и магния состоит в поглощении подводимого тепла, затрачиваемого на испарение связанной воды, и снижении температуры пламени за счет освобожденной воды, которая также может препятствовать цепной реакции окисления в газовой фазе.

Гидроксиды металлов разлагаются с выделением воды:



Выделение воды способствует охлаждению пламени. Вода также образует над зоной горения паровую оболочку, препятствующую диффузии кислорода к поверхности полимера и разбавляя выделяющиеся при деструкции горючие газы, что защищает поверхность полимера от обратной тепловой энергии пламени [290].

В связи с этим, гидроксиды магния и алюминия (особенно последний) занимают первое место в ряду антипиренов по объему потребления в ведущих промышленно-развитых странах при производстве полимерных композиционных материалов [291-296]. Гидроксиды алюминия и магния выполняют три функции: наполнителя, замедлителя горения и дымоподавляющей добавки.

Гидроксиды также способствуют образованию обуглившегося вещества, уменьшая передачу поступающего тепла и заметно снижая образование дыма за счет поглощения углем дыма, проявляя себя еще и хорошими дымоподавителями. Различие в работе этих антипиренов заключается, в том, что они начинают отщеплять воду при разных температурах(рис. 24).

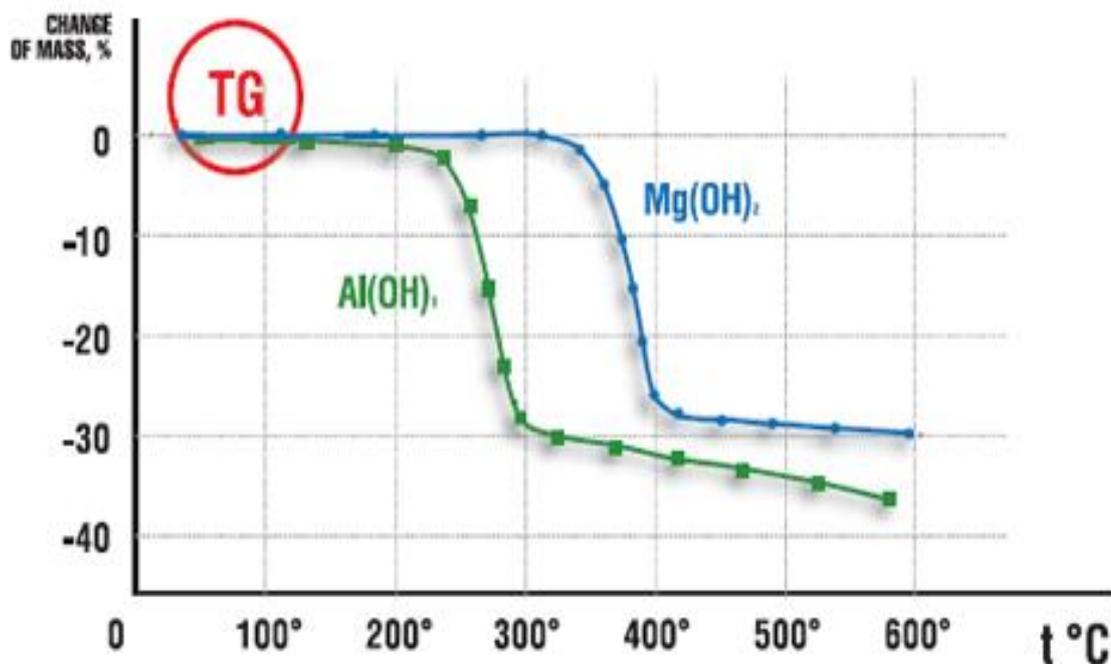


Рис. 24. Сравнение воздействия температуры на $Mg(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ [86]

Для выявления оптимального содержания гидроксида алюминия и магния в разрабатываемых пластикатах варьировали их содержание в широких пределах.

Как видно из рисунков 25 и 26, введение в состав ПВХ-пластиката различных концентраций гидроксида магния и гидроксида алюминия оказывает практически одинаковое влияние на кислородный индекс и относительное удлинение при растяжении. Повышение концентрации гидроксидов до 30 масс. % позволяет повысить кислородный индекс до значения 34%. Однако, как видно на рис. 25 тенденция повышения кислородного индекса начиная с 15 % содержания до 30% выражена незначительно, КИ повышается всего на 2 единицы при увеличении наполнения в два раза. При этом наблюдается снижение относительного удлинения (рис. 26) испытываемых образцов, что естественно при высоком содержании минеральных наполнителей. Поэтому мы посчитали нецелесообразным дальнейшее повышение содержания данных антипиренов в ПВХ-пластикате.

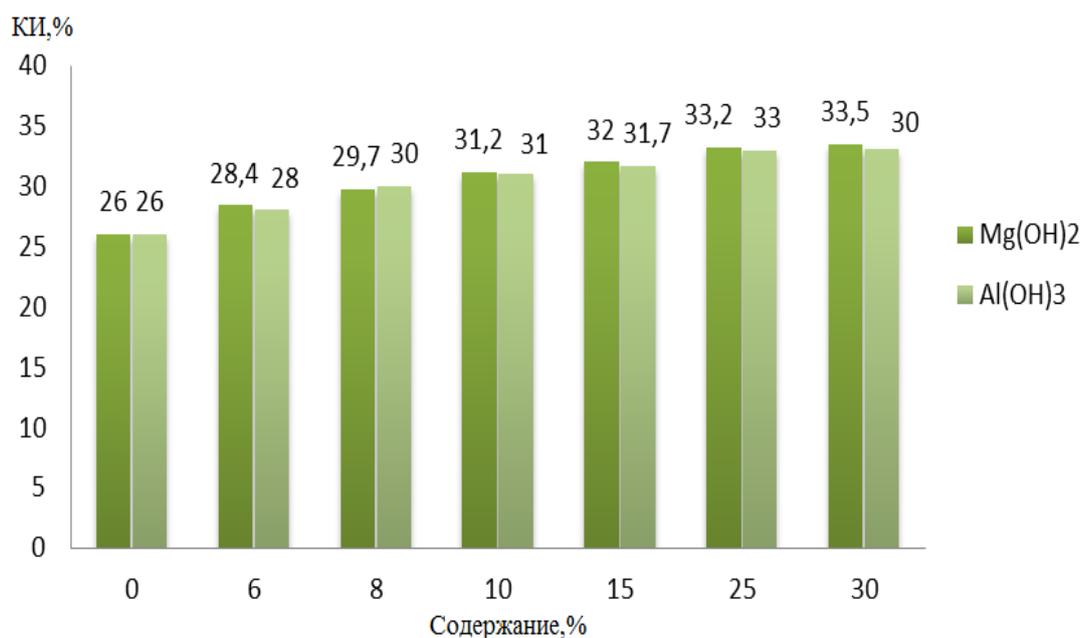


Рис.25. Диаграмма зависимости кислородного индекса ПВХ – пластика от содержания гидроксидов магния и алюминия

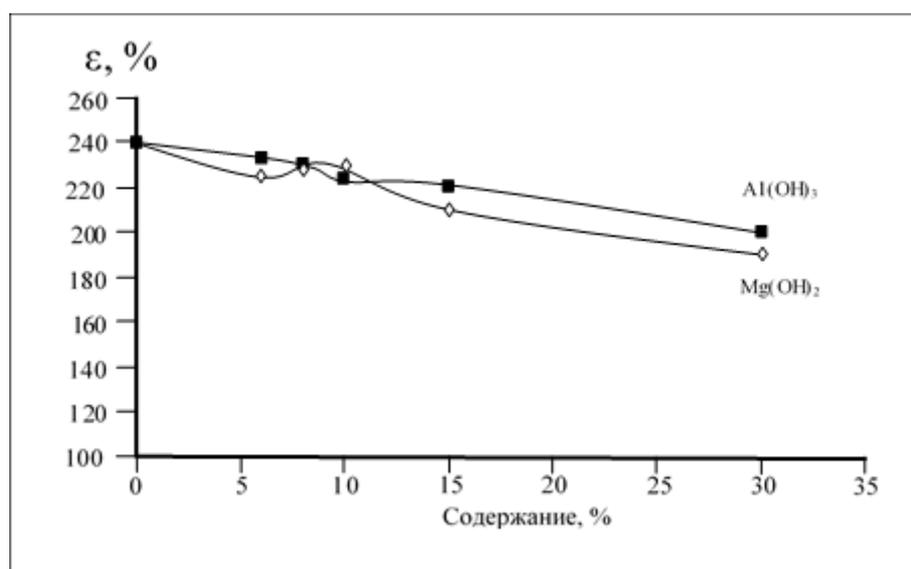


Рис.26. Относительное удлинение при растяжении пластика, в зависимости от содержания гидроксидов магния и алюминия.

Далее было исследовано влияние на огнестойкость ПВХ-пластика оксида сурьмы и бората цинка как по отдельности, так и при совместном применении.

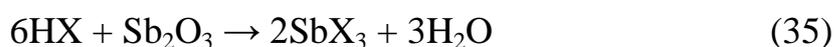
Оксиды сурьмы часто используются для повышения огнестойкости ПВХ, из-за синергического эффекта с хлором, содержащимся в исходном полимере.

Сам по себе оксид сурьмы не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температур воспламенения большинства пластмасс. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями оксид сурьмы образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы [297].

Оптимальной является комбинация, содержащая 3 моля галогена на 1 моль сурьмы. Поскольку галогенсодержащие соединения вводятся в большем количестве, они сильнее влияют на физические свойства пластмасс, причем большое значение при этом имеет тип такого соединения. Поэтому анализ эффективности использования оксида сурьмы в качестве антипирена обязательно требует учета свойств галогенсодержащих соединений.

Кроме того, галогениды и оксигалогениды сурьмы действуют как оглотители радикалов OH^* аналогично действию HCl и HBr .

Ниже приведен примерный механизм реакций выделения галогена и взаимодействия его с оксидом сурьмы:



где R —органический радикал; X —галоген (бром или хлор).

Было предложено две гипотезы [298-300], объясняющие огнезащитное действие галогенидов сурьмы (III). Согласно одной из них между полимером и галогенидом сурьмы (III) протекает реакция, приводящая к образованию негорючих твердых продуктов (кокса) вместо горючих газов. Коксеце

больше снижает выделение газов, действуя как теплоизолятор, предохраняя лежащий под ним полимер от дальнейшей термодеструкции. Антипирен также способствует образованию инертной атмосферы, которая подавляет горение, уменьшая доступ кислорода к пламени. Согласно другой гипотезе, галогенид сурьмы (III) испаряется и разлагается в пламени на различные соединения сурьмы и свободные радикалы галогена. Эти продукты разложения действуют как ингибиторы горения путем диссипации энергии и изменения химического состава пламени. В качестве диссипатора энергии выступают соединения сурьмы, а свободные радикалы галогена изменяют химизм горения.

Эффективное огнезащитное действие смесей оксида сурьмы с галогенсодержащими соединениями определяется соотношением сурьмы и галогена, доступностью галогенсодержащего соединения и характером продуктов разложения. Смеси на основе галогенсодержащих соединений, выделяющих галогенсодержащую кислоту, при мольном отношении галогена и сурьмы 3:1 образуют исключительно галогенид сурьмы (III). При меньшем соотношении или если основным продуктом разложения является элементный галоген, образуется смесь галогенида и галогеноксида сурьмы.

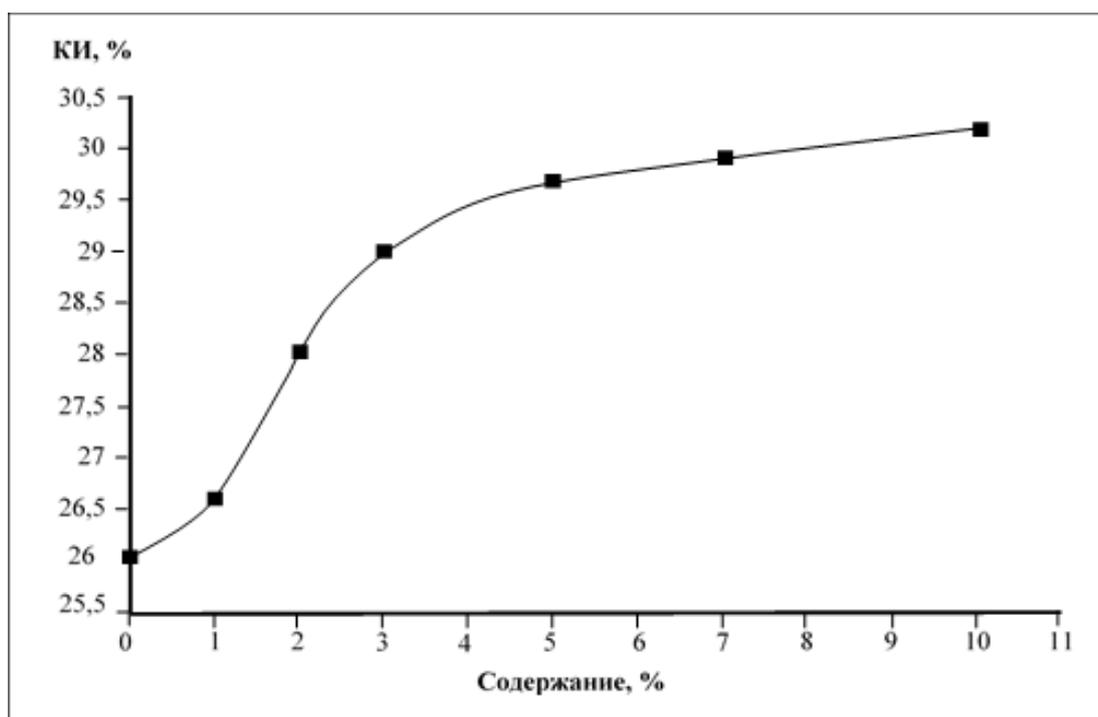


Рис. 27. Зависимость влияния оксида сурьмы на значение кислородного индекса ПВХ –пластиката.

Исследования влияния оксида сурьмы на разрабатываемый поливинилхлоридный композит показали, что при добавлении в исследуемый пластикат до 10 масс. % оксида сурьмы кислородный индекс повышается до 30%. Как видно из рис. 27 начиная с содержания в пластикате 5 - 6% оксида сурьмы КИ меняется незначительно, что позволяет считать данную концентрацию оптимальной.

Огнегасящие свойства бората цинка в основном являются следствием его способности образовывать прочное угольное покрытие после первоначального высвобождения содержащейся в нем кристаллизационной воды. Кроме того, существует взаимное влияние газовой фазы на горение, наиболее вероятно за счет хлоросодержащих соединений бора. [301]

Индивидуальное воздействие бората цинка на огнестойкость пластиката, как и ожидалось, ведет к повышению КИ (рис. 28), но не настолько, чтобы использовать его отдельно или полностью заменить им оксид сурьмы. Стоит отметить, что борат цинка, как и оксид сурьмы

оказывают влияние на кислородный индекс пластика только до определенных концентраций. В случае бората цинка оптимальная концентрация его содержания в ПВХ пластике, обеспечивающая повышение КИ составляет 7%.

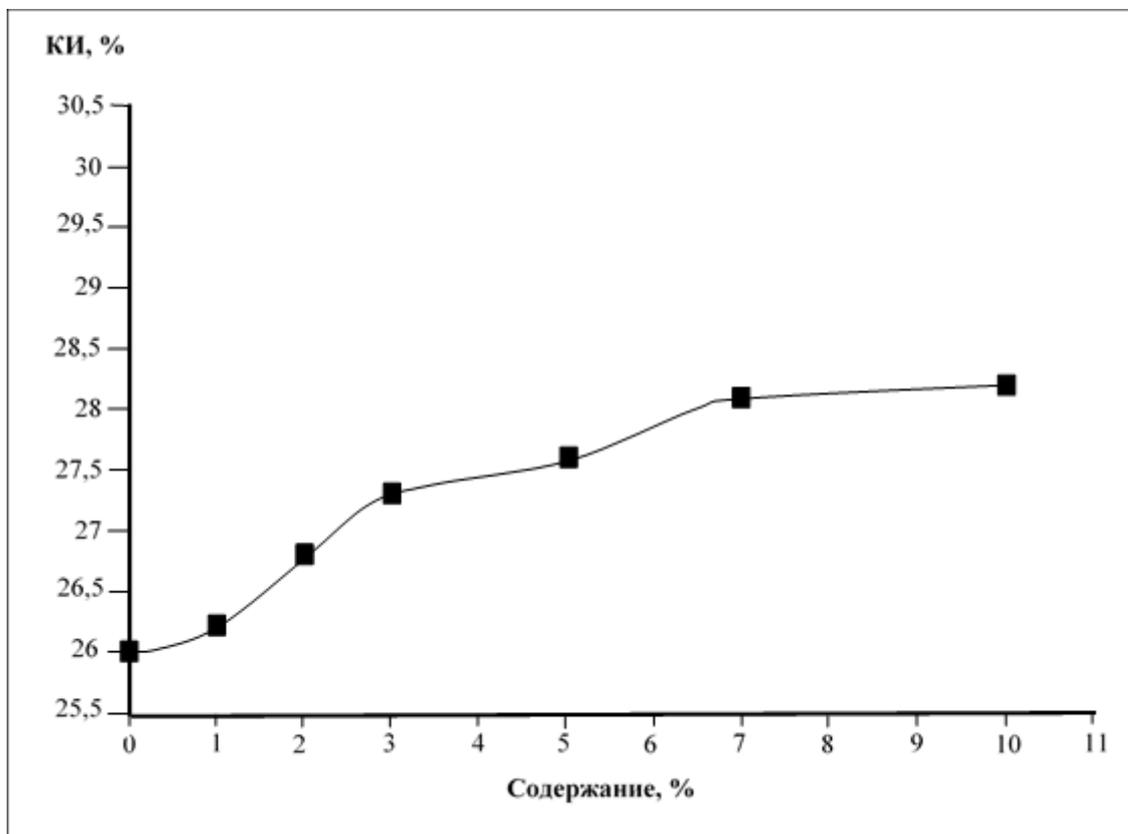


Рис.28. Зависимость влияния бората цинка на кислородный индекс ПВХ –пластиката.

Известно, что борат цинка и трехокись сурьмы являются синергистами и их совместное использование значительно усиливает их эффективность. При введении в базовую рецептуру ПВХ-пластиката небольших концентраций смеси бората цинка и оксида сурьмы, наблюдается ощутимое повышение КИ. Как видно из таблицы 21, при соотношении 2/2 этих антипиренов в пластике удастся повысить КИ на 6,5 пунктов по сравнению с исходным пластикатом.

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

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

Дальнейшее повышение концентрации антипиренирующей смеси не оказывает влияния на значение КИ. Данный факт благоприятен тем, что эффект повышения огнестойкости достигнут практически при минимальном содержании оксида сурьмы, так как использование последнего, в мировой практике, считается нежелательным, из-за его токсичности. Основанием для этого является подозрение в канцерогенности, возникшее из опубликованных отчетов о повреждении хромосом лабораторных грызунов, усвоивших значительное количества триоксида сурьмы. Хотя, при исследовании уровней подачи, соответствующих вероятной промышленной экспозиции, выявили, что оксид сурьмы не является канцерогенным [302].

Обобщая полученные данные по влиянию исследуемых антипиренов по отдельности на огнестойкость пластиката, можно сказать, что, несмотря, на достигнутые положительные эффекты, с помощью указанного традиционного набора средств снижения пожароопасности ПВХ пластикатов удается достичь лишь результатов удовлетворительного уровня, которые не соответствуют современным повышенным требованиям в этой области.

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

На рис.29 приведены данные по влиянию на КИ следующих смесей антипиренов:

- 1) гидроксид магния (83м.ч.) + оксид сурьмы + борат цинка (17 м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ;
- 2) гидроксид алюминия (83м.ч.) + оксид сурьмы + борат цинка (17 м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ;
- 3) гидроксид магния (50 м.ч.) + гидроксид алюминия (50 м.ч.) + оксид сурьмы + борат цинка (22м.ч.) на 100 м. ч. ПВХ.

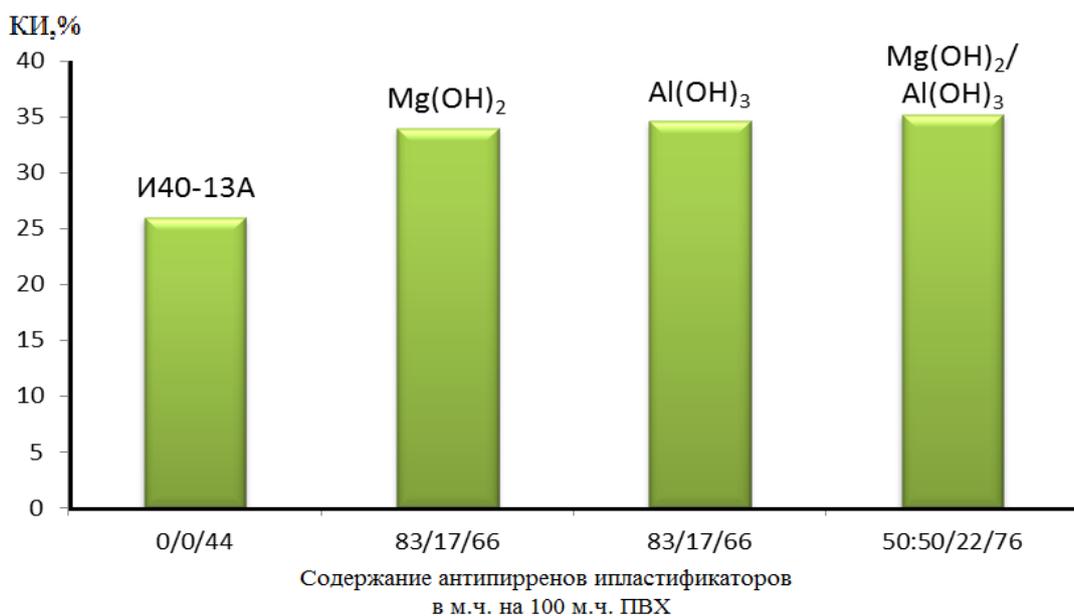


Рис.29. Значения КИ ПВХ – пластиката, в зависимости от содержания антипиренов и пластификаторов (в м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ - Al(OH)₃:Mg(OH)₂/трехокисьсурьмы+борат цинка/пластификаторы.

Образцы с содержанием первых двух соотношений показали максимально приближенные к необходимому показателю значения КИ: 34% для первой смеси антипиренов и 34,6% для второй. Примечательно, что для достижения КИ равного 32-33% достаточно использования предложенных антипиренов

по отдельности в установленных концентрациях, но при совместном введении тех же концентраций, тех же антипиренов, суммирование их эффектов не наблюдается. Однако при совместном использовании всех четырех антипиренов проявляется синергизм. Так, наибольшее значение КИ - 35,2 наблюдается при введении в состав третьей смеси всех исследованных антипиренов.

О физико – механических свойствах полученных образцов пластикатов, содержащих различные смеси антипиренов судили по их относительному удлинению при растяжении, приведенному на рис.30.

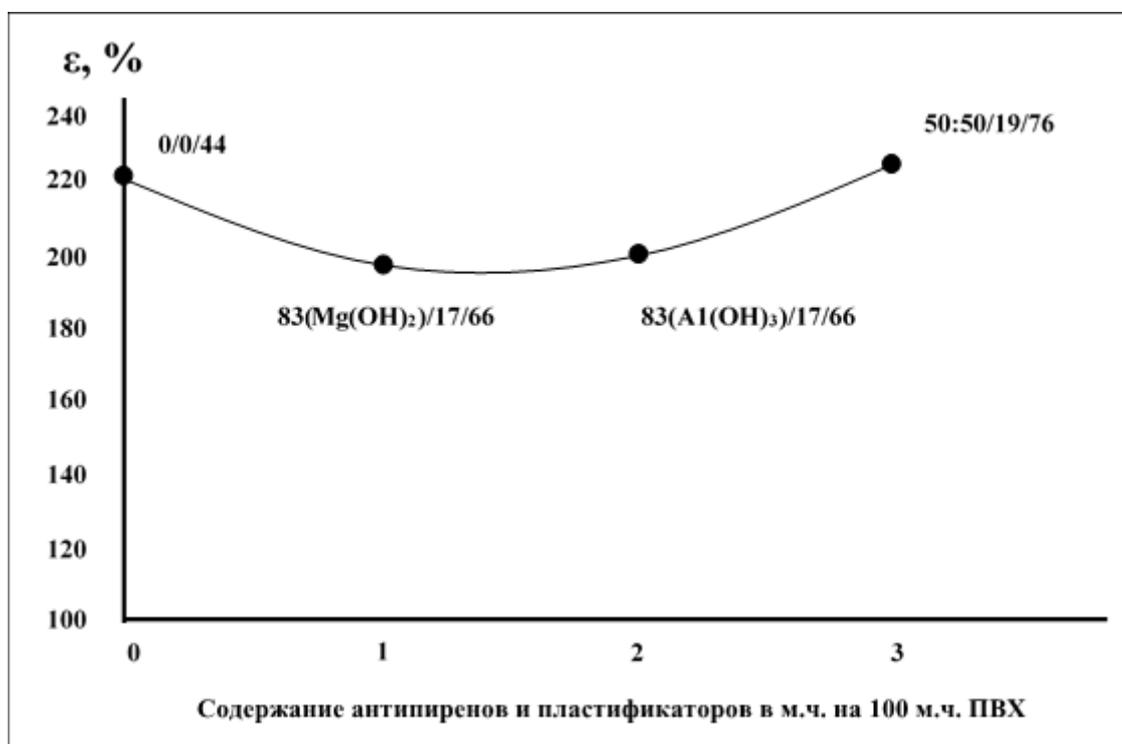


Рис.30. Изменения относительного удлинения при растяжении ПВХ – пластиката, в зависимости от содержания антипиренов и пластификаторов (в м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ - Al(OH)₃:Mg(OH)₂/трехокись сурьмы+борат цинка/пластификаторы.

Как видно на рис.30, образцы сохраняют хорошую стойкость к деформации, а при незначительном увеличении содержания пластификатора

по отношению к ПВХ при увеличении содержания антипиренов, возможно, достичь исходного значения относительного удлинения базового пластика.

3.4. Исследование термических характеристик полученных ПВХ – пластиков

Исследование термической стабильности исходного пластика и полученных композиций методом термогравиметрического анализа показало, что разложение ПВХ – пластиков протекает в две стадии, что подтверждают кривые ТГА (рис.31) полученные для исходного пластика и исследуемых составов.

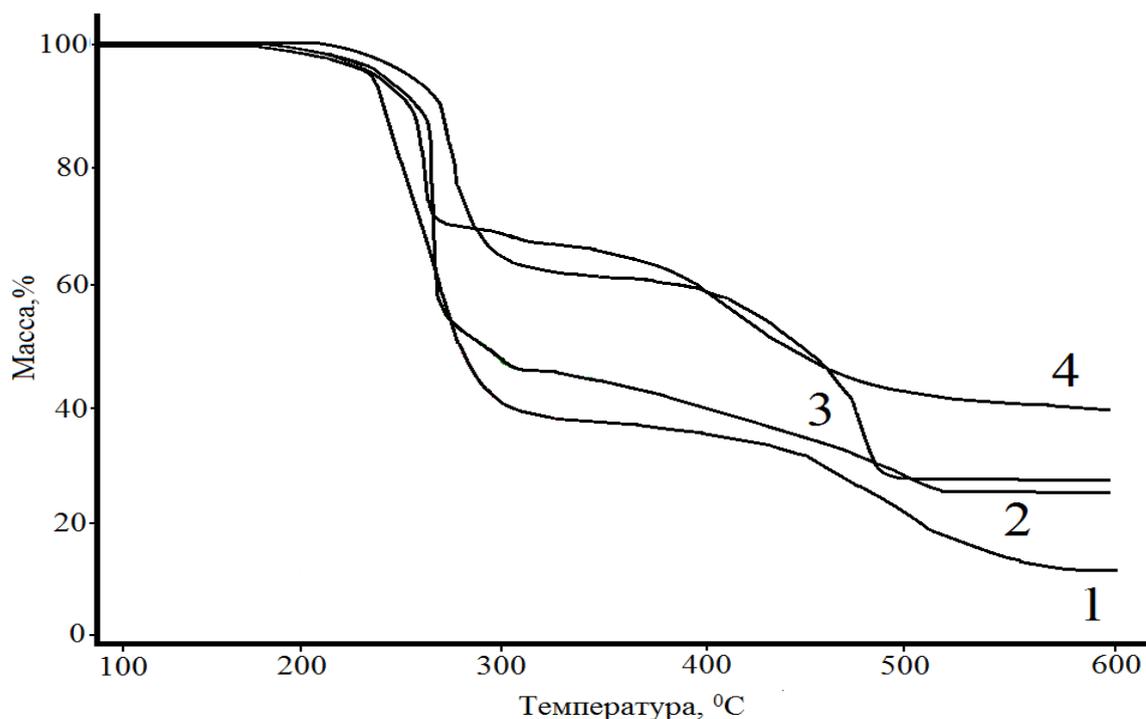


Рис.31. Термогравиметрический анализ ПВХ -пластиков с различными смесями антипиренов: 1 –И40 –13А; 2 –пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ $Al(OH)_3$ (83 м. ч.)/ трехокись сурьмы + борат цинка (17м. ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 3 - пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ $Mg(OH)_2$ (83 м. ч.)/трехокись сурьмы + 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.)/ трехокись сурьмы + борат цинка (19м. ч.)/пластификаторы (76 м. ч.)

Как следует из рис.31, все добавки приводят к существенным изменениям процесса разложения ПВХ – пластиката и значительно препятствуют потеремассы образца, увеличивая температуру потери 50% массы более чем на 200 °С, по сравнению с исходным пластикатом.

Подробный анализ данных термоокислительной деструкции разработанных пластикатов (таблица 22) показал, что потеря массы на первой стадии разложения снижается с 60% (кривая 1) до 23% (кривая 4), а температура начала деструкции смещается на 20-40 °С, в зависимости от состава антипиреновых смесей. Значение коксового остатка 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%.

Таблица 22

Данные по термоокислительной деструкции исследуемых ПВХ – пластикатов

№ п/п	Образец	T ₀ , °С	T _{5%} , °С	T _{кон1} , °С	M ₁ , %	T _{кон2} , °С	M _{ост.} , %
1	И40-13А 0/0/44	175	230	280	60	524	12
2	83Al(OH) ₃ /17/66	175	252	300	54	521	24
3	83(Mg(OH) ₂)/17/66	200	270	326	39	506	34
4	50(Mg(OH) ₂ : 50 Al(OH) ₃ /19/76	175	250	265	23	513	40

Примечание. T₀, °С – температура начала убыли массы; T_{5%}, °С – температура, при которой наблюдается 5% убыли массы; T_{кон1}, °С – температура, при которой завершается первая стадия термического разложения ПВХ –пластиката; M₁, % -потеря массы на первой стадии

деструкции ПВХ – пластика; $T_{\text{кон}2}$, $^{\circ}\text{C}$ – температура, при которой завершается вторая стадия разложения ПВХ – пластика; $M_{\text{ост.}}$, % -масса остатка при 600°C .

На рис. 32 приведена термогравиметрическая кривая с одновременным наложением на нее кривой ДСК для наиболее термостабильного образца (кривая 2, рис.32), содержащего смесь всех использованных антипиренов.

На кривой ДСК до 300°C имеет место три выраженных тепловых эффекта. Причем два из них наблюдаются до заметного падения массы. Эти тепловые эффекты, вероятно, вызваны разложением пластификаторов. В условиях воздушной среды эти составляющие сгорают.

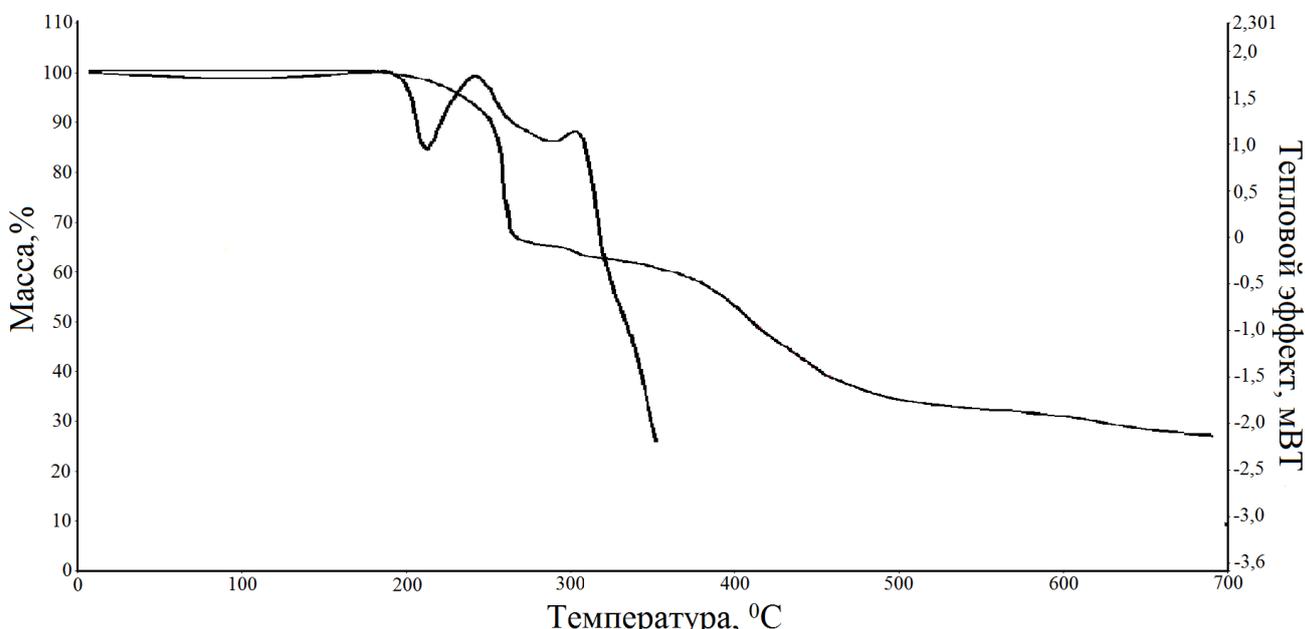
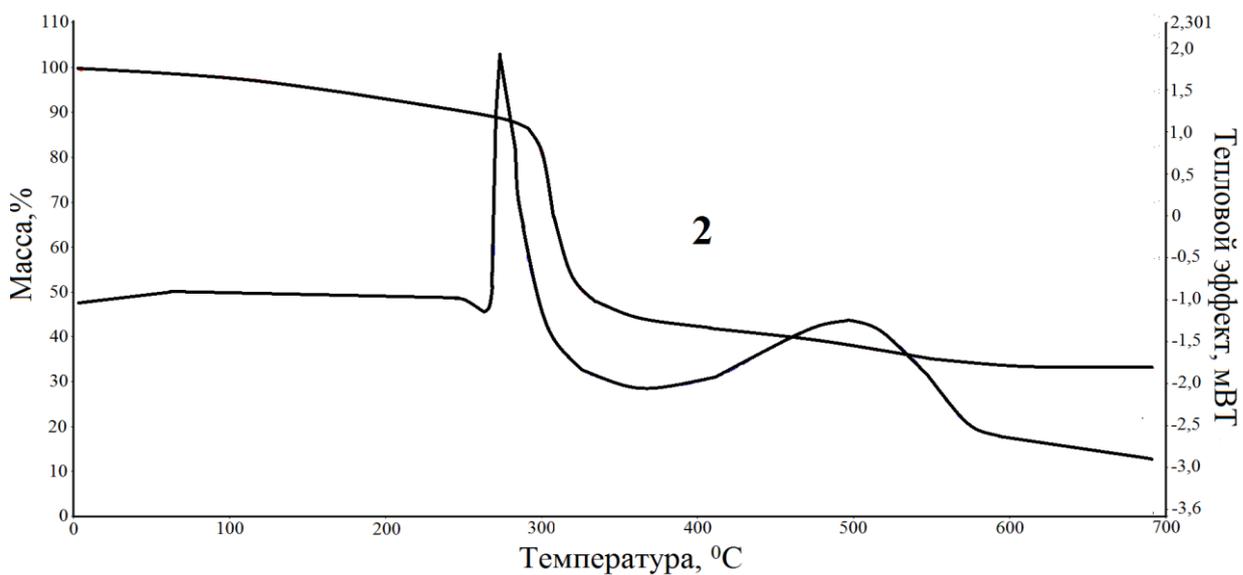
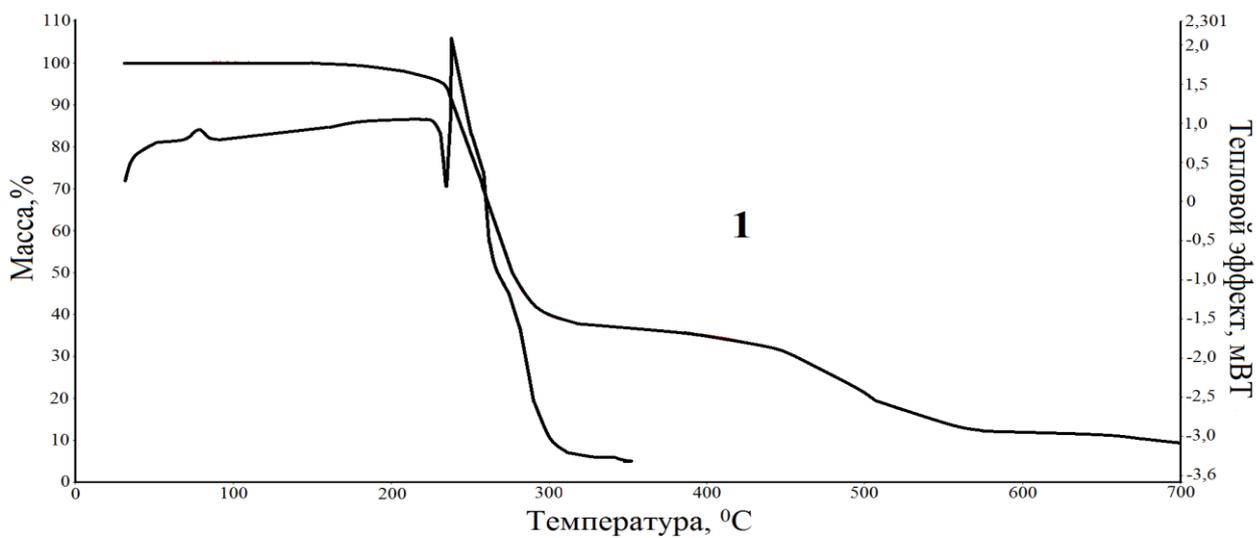


Рис.32. Кривые ТГА и ДСК ПВХ -пластиката с содержанием на 100 м. ч. ПВХ $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{Mg}(\text{OH})_2$ (50м. ч.:50м. ч.)/трехокись сурьмы + борат цинка (19м.ч.)/пластификаторы (76 м. ч.).

Сравнительный анализ кривых ДСК разработанных пластификаторов позволил установить, что третий интенсивный тепловой эффект связан с процессом окисления самой полимерной основы пластификаторов. Начало деструкции ПВХ матрицы наблюдается в диапазоне температур $250-285^{\circ}\text{C}$.

Максимальная скорость термоокислительной деструкции наблюдается при 270°C, окончание процесса окисления отмечается при температуре 300°C.



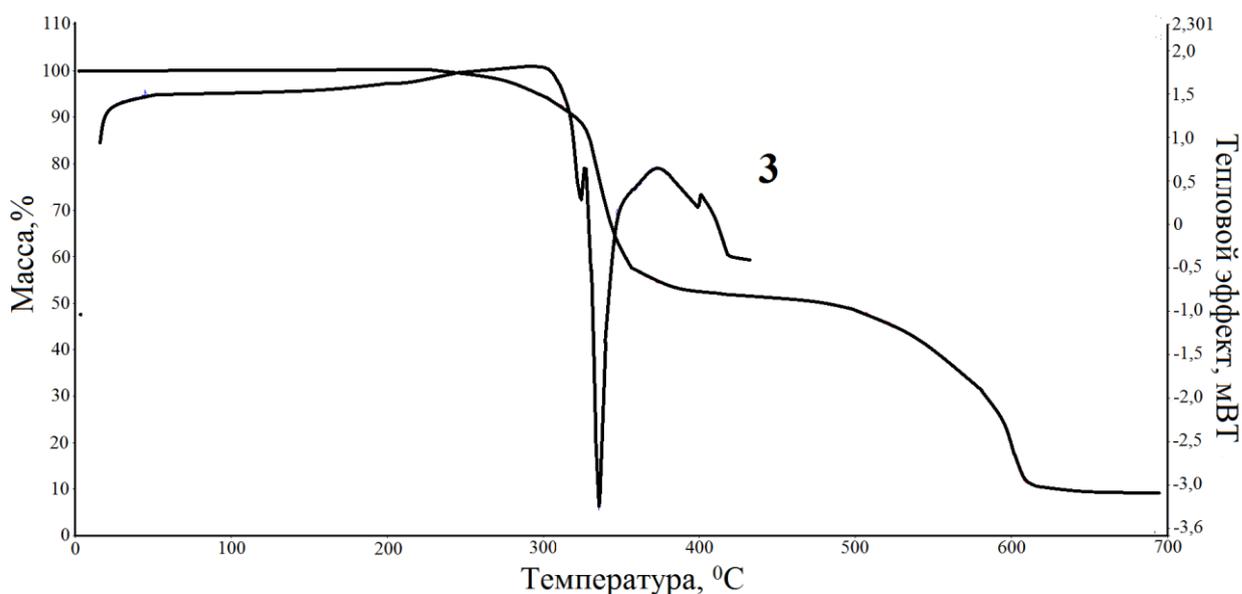


Рис. 33. Кривые ТГА и ДСК ПВХ - пластиков с различными см есями антипиренов: 1 – И40 – 13А; 2 – пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Al(OH)3 (83 м. ч.)/ трехокись сурьмы + борат цинка (17м.ч.)/пластификаторы (66 м. ч.); 3 - пластикат с содержанием на 100 м. ч. ПВХ Mg(OH)2 (83 м. ч.)/ трехокись сурьмы + боратцинка (17м.)/пластификаторы (66 м. ч.).

Таким образом, на первой стадии разложения пластиков, имеет место несколько параллельных процессов: переход пластификаторов в паро - жидкостную фазу с последующим их окислением кислородом воздуха при повышенных температурах (200-230 °С) и термоокислительной деструкции ПВХ, которая сопровождается образованием сшитого пластика темно - коричневого цвета. Это указывает на образование полиеновых структур, которые более устойчивы, чем исходная полимерная основа пластика.

Разложение вторичной структуры заметно начинается при температурах выше 400°С. Смещение температурного диапазона деструкции исследуемого пластика в сторону более высоких температур связано со стабилизирующим эффектом, который оказывают, прежде всего, гидроксиды, входящие в состав пластиков. Это вызвано тем, что в процессе деструкции пластиков выделяющийся хлороводород (HCl) купируется гидроокисями, что тормозит реакцию развития цепи и значительно снижает

скорость распада полимерных цепей ПВХ. Поглощение хлороводорода гидроксидами подтверждено методом рентгенофлюорисцентного анализа коксовых остатков разработанных ПВХ пластикутов на содержание хлора. Данные результаты подтверждены при измерении массовой доли хлористого водорода, выделяющегося при горении ПВХ пластикута и нанокомпозитов на его основе по ГОСТ Р МЭК 60754-1 [303].

Рентгенофлюорограммы коксового остатку ПВХ пластикута марки И 40-13 А и композитов на его основе на содержание хлора приведены на рисунках 34-36.

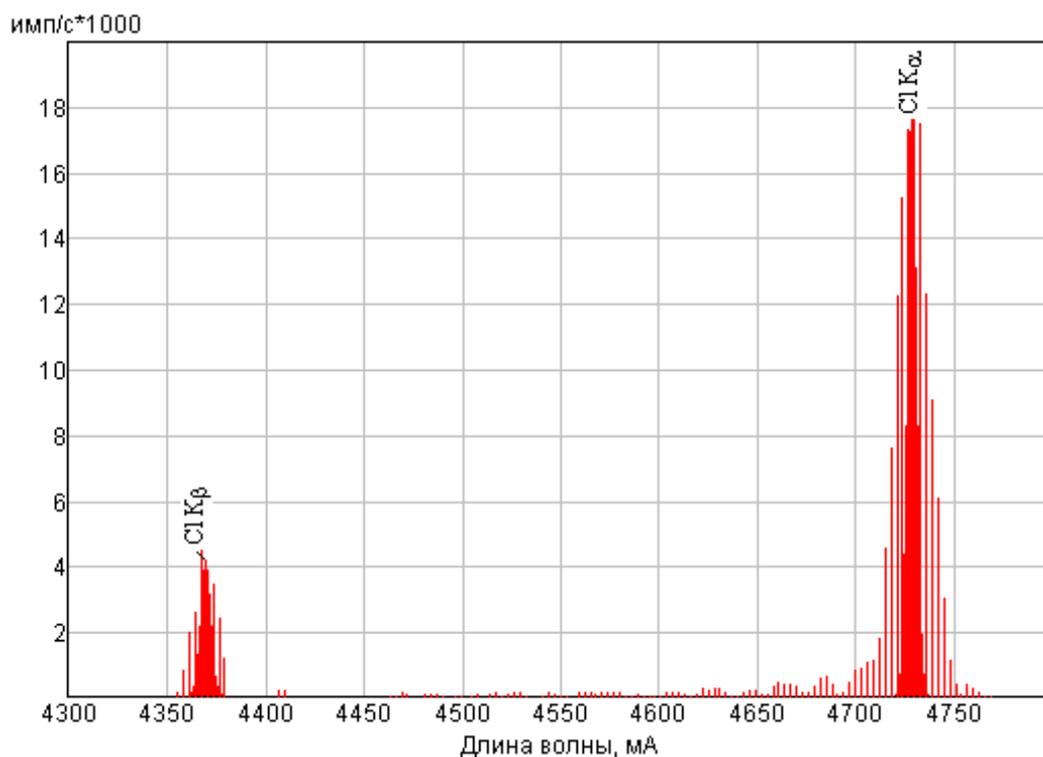


Рис. 34. Рентгенофлюорограмма коксового остатку ПВХ пластикута

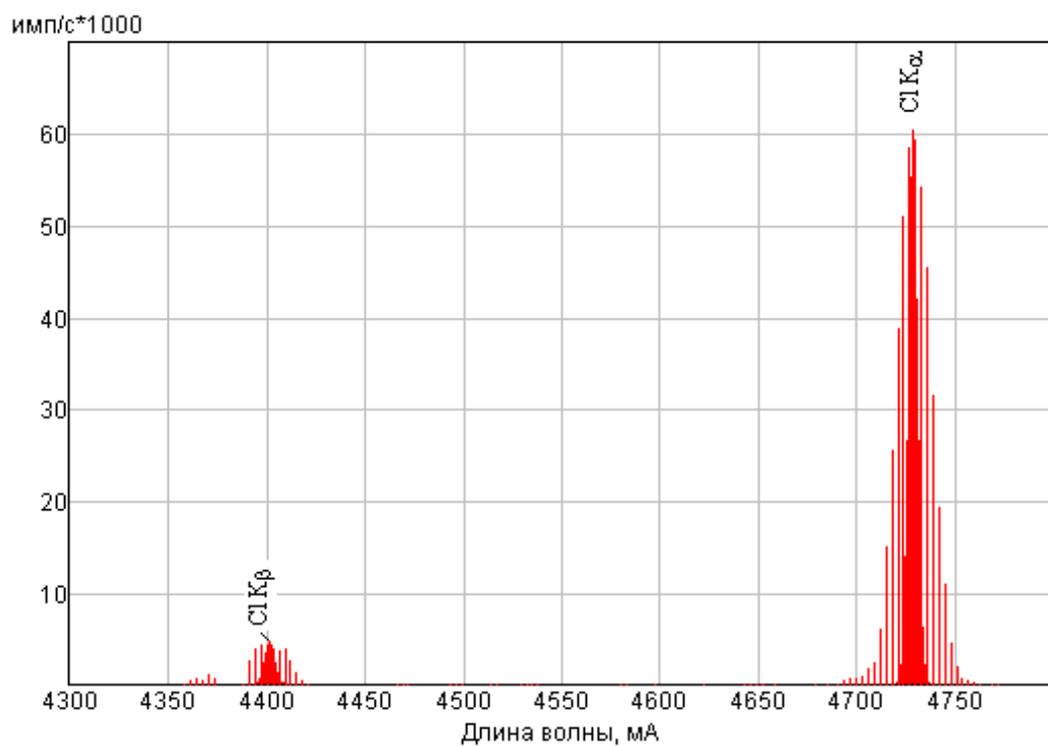


Рис. 35. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ пластика с содержанием 10 % Mg(OH)₂

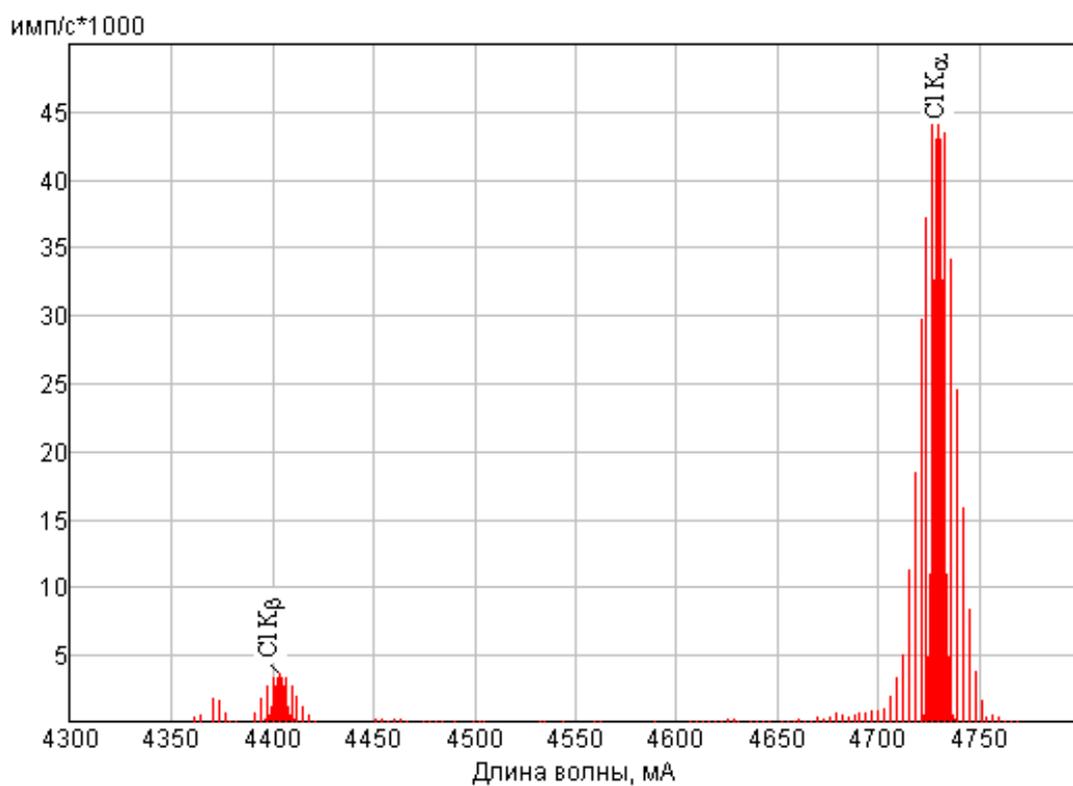


Рис. 36. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ пластика с содержанием 10 % Al(OH)₂

Как видно из рисунков, содержание хлора в коксовом остатке ПВХ-пластиката, модифицированного гидроксидами металлов в три раза больше по сравнению с исходным пластикатом, что свидетельствует о снижении токсичности дыма в условиях горения. При этом наилучшее поглощение хлороводорода проявляют композиции с гидроксидом магния.

Очевидно, влияние на термические свойства полученных пластикатов гидроксидов алюминия и магния. Причем наиболее выраженное влияние на термостабильность пластиката оказывает гидроксид магния. Это подтверждается также результатами термостатирования полученных образцов ПВХ-пластиката при температуре 200 °С по ГОСТ 14041-91 [270], приведенными на рис.37.

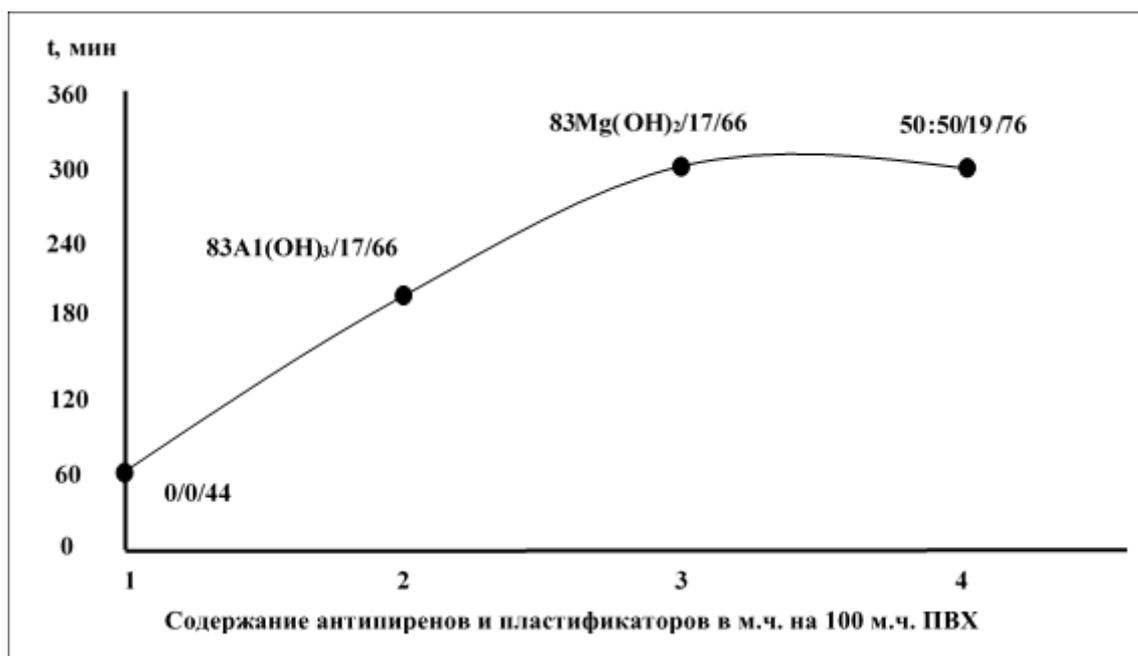


Рис.37. Зависимость времени термостабильности ПВХ -пластиката при 200 °С от содержания антипиренов и пластификаторов (в м. ч.) на 100 м. ч. ПВХ -Al(OH)₃:Mg(OH)₂/трехокись сурьмы+борат цинка/пластификаторы.

Как видно на рис. 37 пластикаты, содержащие гидроксид магния выдерживают до 300 минут термостатирования при 200 °С, что в 5 раз выше чем у исходного пластика, а образцы с гидроксидом алюминия выдерживают до 200 мин. Совместное использование гидроксидов также позволяет термостатировать полученные образцы ПВХ-пластиков до 300 мин без выделения соляной кислоты, что в 2,5 раза выше, чем требования по стандартам для кабельных ПВХ-пластиков.

3.5. Исследование технологических свойств разработанных ПВХ-пластиков

Результаты исследования технологических свойств разработанных ПВХ -композиций по величине показателя текучести расплава (ПТР), широко применяемого при оценке технологичности полимеров в промышленности, показывают, что перерабатываемость ПВХ-композиций, изготовленных по разработанным рецептурам повышается.

Как показывают данные, приведенные на рисунке 38, все полученные составы обладают значительно более высоким значением ПТР по сравнению с исходным пластиком.

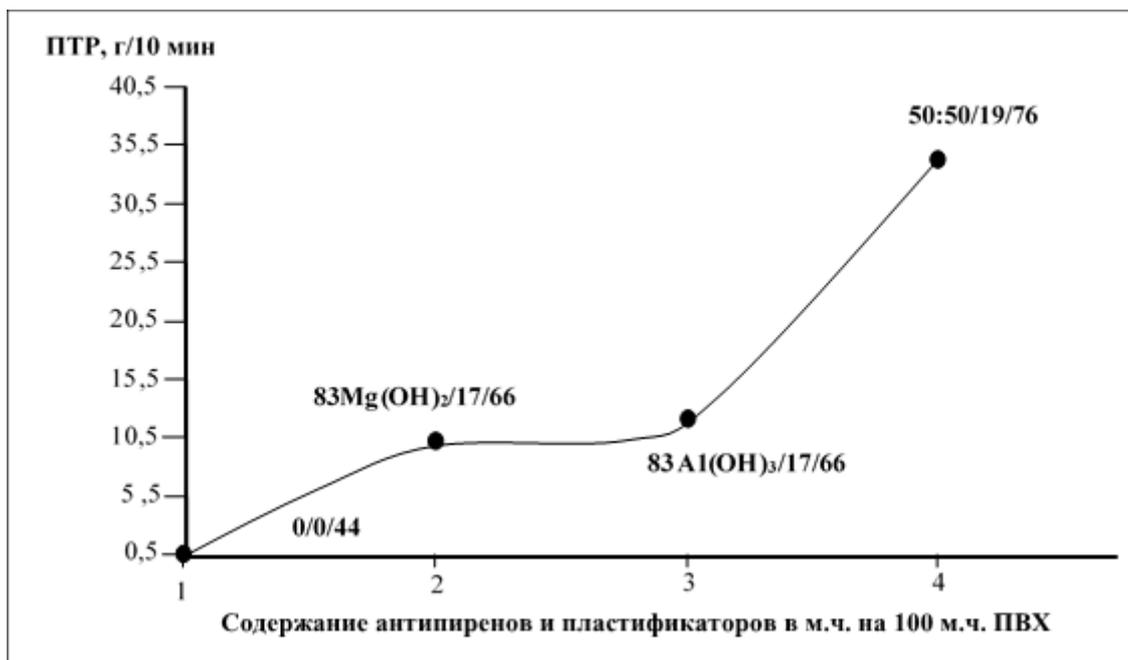


Рис.38. Зависимость показателя текучести расплава ПВХ – пластика (Т=190 °С, нагрузка 2,16кг) от содержания антипиренов и пластификаторов (в м.ч.) на 100 м. ч. ПВХ - Al(OH)₃:Mg(OH)₂/трехокись сурьмы + борат цинка/пластификаторы.

Мы считаем, что это обусловлено повышенным содержанием пластификаторов в рецептуре разработанного пластика по отношению к ПВХ матрице по сравнению с исходным пластиком, а также удачным подбором смеси самих пластификаторов. Такие значения ПТР облегчают перерабатываемость полимера различными способами, такими как экструдирование, вальцевание, литье под давлением и свидетельствует о возможности увеличения температурного интервала переработки ПВХ композиции и повышения производительности перерабатывающего оборудования. Проведены многочисленные эксперименты варьирующие соотношение и состав компонентов, которые обобщены в таблицах 23-28.

Таблица 23 Рецептуры разработанных ПВХ –пластикатов (состав приведен в масс.%)

Состав	ППО-1	ППО-2	ППО-3	ППВ-1	ППВ-2	ППВ-3	ППИ-1	ППИ-2	ППИ-3	ППИ-4	ППИ-5	ППИ-6	ППИ-7	ППИ-8
Смола ПВХ С-70	41,0	40,88	39,1	41,8	42,0	39,1	51,64	51,64	51,64	51,64	43,94	43,94	43,94	43,94
ДОФ	14,2	14,2	14,0	13,7	13,7	13,7	16,04	12,5	13,0	13,06	14,0	14,0	14,0	14,0
ДИНФ	10,32	9,32	9,32	8,0	10,6	6,0	3,32	4,32	6,0	5,32	6,0	6,0	6,0	6,0
ТОСС	0,62	0,62	0,72	0,54	0,64	0,54	2,066	2,06	1,44	2,2	2,08	2,08	2,08	2,08
ДФП	0,1	0,1	0,1	0,09	0,1	0,1	0,46	0,1	0,06	0,046	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеар. кислота	-	-	-	-	-	-	0,06	0,04	0,06	0,46	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеарат Са	0,7	0,7	1,76	0,72	0,72	0,72	1,0	1,04	1,06	1,048	1,0	1,0	1,0	1,0
Мел	10,98	13,5	10	11,22	15,5	11,5	13,42	10,12	7,94	5,9	4,6	8,6	6,6	11,1
Эпокс.соев. масло	-	-	-	-	-	-	0,3	0,5	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Mg(OH) ₂	7,0-	17,0	13,5	18,42	15,0	21,0	10,0	13,32	16	18	14	20,0	21	14,0
Sb ₂ O ₃	3,32	2,42	6,0	2,0	1,8	6,0	2,0	2,0	2,2	4,7	6,0	6,0	6,0	6,0
ZnO	-	-	2,5	-	-	2,0	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,4
С техн.	1,76	1,76	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Основные характеристики														
Коксовый остаток, %	19,73	-	16,55	-	19,73	21,70	15,47	16,37	-	-	14,59	14,76	15,25	16,50
Прод. горен. После нах.в плам. 60 с, с	2,4 гаснет	Не горит	Не гор.	Не горит	4,4 гаснет	Не горит	2,5 гаснет	Не горит	Не горит	Не горит	Не горит	Не горит	Не горит	Не горит
КИ, %	28,6	28,7	32,5	28,4	29,6	34,2	29,5	31,2	28,4	29,7	35,0	33,5	35,8	34,0
Плотность, г/см ³	1,46	-	1,52		1,46	1,57	1,43	1,45			1,50	1,50	1,54	1,56
σ при разрыве, МПа	16,1		17,0		17,0	16,5	22,3	23,2			19,3	20,1	20,5	19,5
ε при разрыве, %	275		234		267	190	232	184			202	202	193	212
ρ _v при 20 °С, Ом.см	2,6x10 ¹⁵		3,1x10 ¹⁵		-	-	5,5x10 ¹⁴	7,4x10 ¹⁴			1,1x10 ¹⁴	2,3x10 ¹⁵	6,3x10 ¹⁵	4,8x10 ¹⁵

Твердость при 20 °С, МПа (кгс/см ²)	20-		19,6		-	-	39	50			26,5	31,4	22	22
---	-----	--	------	--	---	---	----	----	--	--	------	------	----	----

Таблица 24

Рецептуры разработанных ПВХ –пластиков (состав приведен в масс.%)

Состав	ППО-1	ППО-2	ППО-3	ППО-4	ППВ-1	ППВ-2	ППВ-3	ППВ-4	ППИ-1	ППИ-2	ППИ-3	ППИ-4	ППИ-5
Смола ПВХ С-70	41,0	41,0	40,7	40,0	41,8	42,0	39,1	39,0	43,94	43,94	42,04	41,88	42,04
ДОФ	14,0	14,0	14,0	14,0	13,7	13,0	13,7	13,0	14,0	14,0	16,0	14,0	16,0
ДИНФ	10,0	10,0	10,0	10,0	8,0	7,0	6,0	8,0	6,0	7,0	8,0	6,0	8,0
ТОСС	1,62	1,62	0,7	1,62	0,58	0,64	1,0	1,58	2,08	2,08	2,02	2,08	2,02
Диан	0,10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Стеар. кислота	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеарат Са	0,7	0,7	0,7	0,7	0,72	0,72	1,0	0,72	1,0	1,22	1,5	1,0	1,5
Мел	5	5	5,0	10,5	8,5	10,44	9	11,0	6,0	5,0	4,5	7,0	4,5
Гидроксид алюминия	10,0	8	8	10,0	12,0	9	11	11,0	8,0	10,0	9,0	10,0	6,5
Борат цинка	3,0	3,0	3,0	1,5	2,0	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0	3,0
Эпокс.соев. масло	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Mg(OH) ₂	8	10,0	8,0	5	7,5	10,0	11	11	10,0	9,0	10,0	10,0	10
Sb ₂ O ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0	3,0
ZnO	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,6	2,5
Стеарат цинка	0,7	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0	0,6	1,5	1,22	1,4	1,0	1,4
ионол	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	-	0,1
С техн.	2,0	2,0	2,0	1,88	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Основные характеристики													
Коксовый остаток, %	19,432	16,921	15,343	-	22,564	20,804	22,403	31,717	17,720	20,355	17,975	29,308	16,704
КИ, %	33,5	33,8	35,2	-	35,3	34,8	34,8	35,3	32,4	32,7	30,8	31,8	34,6
Плотность, г/см ³	-	1,48	1,48	-	1,53	1,52	1,56	1,63	1,52	1,49	-	1,52	1,50
Прочность при разрыве, МПа	-	13,6	16,3	-	16,2	12,2	14,5	9,9	20,3	25,1	-	12,8	25,4
ε удлинение при разрыве, %	-	198	290	-	218	253	233	203	237	266	-	235	284

ρ_v при 20 °С, Ом.см	-	$9,2 \times 10^{12}$	$6,3 \times 10^{12}$	-	-	-	-	-	$4,3 \times 10^{12}$	$3,4 \times 10^{12}$	-	$8,5 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^{12}$
Твердость при 20 °С, МПа (кгс/см ²)	-	19,6	16,7	-	-	-	-	-	23,7	19,5	-	14,9	17,3

Таблица 25

Рецептуры разработанных ПВХ –пластиков (состав приведен в масс.%)

Состав	ППО-1	ППО-2	ППО-3	ППИ-1	ППИ-2	ППИ-3	ППИ-4	ППИ-5
Смола ПВХ С-70	41,4	41,4	41,4	43,94	43,94	43,84	43,84	43,84
Диоктилфталат	16,0	18,0	20,0	20,9	20,9	20,0	20,0	20,0
ДИНФ	8,0	6,0	4,0	-	-	-	-	-
ТОСС	1,7	1,7	1,7	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08
Диан	0,1	0,1	0,1	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеар. кислота	-	-	-	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеарат Са	0,7	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Мел	7,0	6,0	4,0	4,6	2,6	4,6	2,6	9,6
Борат цинка	3,5	4,0	4,5	3,0	4,0	4,5	5,0	4,0
ЭСМ	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Al(OH) ₃	6,0	4,0	10,0	8,0	11,0	8,0	9,0	6,0
Mg(OH) ₂	8,0	10,0	5,0	11,0	8,0	8,5	9,0	6,0
Sb ₂ O ₃	3,5	4,0	4,5	3,0	4,0	4,5	5,0	4,0
ZnO	2,0	2,0	2,0	2	2,0	2,0	2,0	2,0
ионол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
С техн.	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-
Основные характеристики								
КИ, %	34,2	34,0	34,0	31,0	34,5	34,5	34,7	34,7
Плотность, г/см ³ , не более	1,61	1,51	1,42	1,48	1,50	1,52	1,51	1,50
σ при разрыве, МПа, не менее	16,1	16,2	15,8	14,7	16,0	17,3	16,9	16,0
ϵ при разрыве, %, не менее	311	276	308	273	282	277	260	265
ρ при 20 °С, Ом×см, не менее	$7,5 \times 10^{12}$	$8,1 \times 10^{11}$	$2,2 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{13}$	$3,1 \times 10^{13}$	$3,3 \times 10^{13}$	$5,8 \times 10^{13}$	$7,2 \times 10^{13}$

Твердость при 20 ⁰ С, МПа (кгс/см ²), не менее	18,7	19,0	17,1	19,7	21,2	19,5	20,7	19,8
Т хр. при -30 ⁰ С	не разр.	не разр.	не разр.	разр. выд. -25	разр. выд. -25	разр. выд. -25	разр. выд. -25	разр. выд.-25

Таблица 26

Рецептуры разработанных ПВХ –пластикатов (состав приведен в масс.%)

Состав	ППО-1	ППО-2	ППИ-1	ППИ-2	ППИ-3	ППИ-4
Смола ПВХ С-70	41,4	41,4	43,84	43,84	43,84	43,84
ДОФ	16,0	16,0	24,0	23,0	20,0	20,0
ДИНФ	8,0	8,0	-	-	2,0	3,0
ТОСС	1,7	1,7	2,08	2,08	2,08	2,08
Диан	0,1	0,1	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеар. Кислота	-	-	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеарат Са	0,7	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0
Мел	8,0	7,0	10,6	6,6	4,6	11,6
Борат цинка	3,0	3,0	3	3,0	3,0	3,0
Эпокс.соев. масло	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3
Mg(OH) ₂	6,5	8,0	6,0	4,0	11,0	5,0
Al(OH) ₃	8,5	7,0	6,0	11,0	6,0	5,0
Sb ₂ O ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ZnO	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0	2,0
ДФА	-	-	-	-	1,0	-
Ионол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
С техн.	2,0	2,0	-	-	-	-
Основные характеристики						
Плотность, г/см ³	1,498	1,509	1,448	1,466	1,176	1,467
Прочность при разрыве, МПа	13,7	14,0	15,4	13,1	16,6	15,7
ε при разрыве, %, не менее	277	210	341	248	293	284
Уд. объемное электр. сопрот. При 20 ⁰ С	1,5x10 ¹²	7,6x10 ¹²	4,2x10 ¹²	6,8x10 ¹²	4,3x10 ¹²	3,3x10 ¹²
Тхр., ⁰ С, не выше -30	не разр.	не разр.	не разр.	разр.	не разр.	разр.
КИ, %	35	35	31	32	33	31

Таблица 27

Рецептуры разработанных ПВХ –пластиков (состав приведен в масс.%)

Состав	ППО-1	ППИ-1	ППИ-2	ППИ-3	ППИ-4	ППИ-5	ППИ-6	ППИ-7
Смола ПВХ С-70	40,7	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84
Диоктилфталат	16,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
ДОФ	8,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ТОСС	1,7	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08
Диан	0,1	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеар. кислота	-	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеарат Са	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Мел	7,0	6,6	2,6	2,6	3,6	15,6	14,6	13,6
Борат цинка	3,5	3,0	3,0	4,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ЭСМ	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Al(OH) ₃	6,7	9,0	6,0	13	10,0	6,0	6,0	6,0
Mg(OH) ₂	8,0	7,0	14,0	6,0	10,0	4,0	4,0	4,0
Sb ₂ O ₃	3,5	3,0	3,0	4,0	3,0	1,0	2,0	3,0
ZnO	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ионол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
С техн.	2,0	-	-	-	-	-	-	-
КИ, %	34,6	34,0	33,4	33,8	34,1	30,8	33,8	34,9
Основные характеристики								
Плотность, г/см ³ , не более	1,510	1,490	1,480	1,465	1,480	1,465	1,460	1,500
σ при разрыве, МПа, не менее	16,9	18,0	14,7	12,7	16,4	16,1	17,5	17,9
ε при разрыве, %, не менее	254	220	212	240	248	256	281	281
ρ при 20 ⁰ С, Ом×см, не менее	2,1×10 ¹⁰	6,7×10 ¹¹	3,5×10 ¹⁰	4,1×10 ⁹	7,9×10 ¹¹	4,9×10 ¹¹	7,3×10 ¹¹	4,3×10 ¹²
Твердость при 20 ⁰ С, МПа (кгс/см ²), не менее	17,1	17,9	15,4	14,9	21,3	21,1	19,7	16,0
Т хр. при -30 ⁰ С	разр.	не разр.	разр.	разр.	не разр.	не разр.	не разр.	разр.

Таблица 28

Рецептуры разработанных ПВХ –пластиков (состав приведен в масс.%)

Состав	ППО-2	ППИ-8	ППИ-9	ППИ-10	ППИ-11	ППИ-12
Смола ПВХ С-70	40,7	43,84	43,84	43,84	43,84	43,84
Диоктилфталат	16,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
ДИНФ	8,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ТОСС	1,7	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08
Диан	0,1	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеар. Кислота	-	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Стеарат Са	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Мел	10,7	5	5,6	4,6	-	27,6
Борат цинка	3,0	3,0	5,48	8,77	8,77	-
ЭСМ	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Al(OH) ₃	6,0	-	18,15	7,5	4,5	-
Mg(OH) ₂	6,0	18,6	-	4,0	13,13	-
Sb ₂ O ₃	3,0	3,0	5,48	2,2	2,2	2,0
ZnO	2,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0
ионол	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
С техн.	2,0	-	-	-	-	-
Основные характеристики						
КИ, %	34,4	33,5	33,0	33,0	34,3	29,5
Плотность, г/см ³ , не более	1,500	1,485	1,485	1,480	1,480	1,500
σ при разрыве, Мпа, не менее	13,4	16,0	16,7	16,8	15,5	15,0
ε при разрыве, %, не менее	250	262	285	298	270	292
ρ при 20 ⁰ С, Ом×см, не менее	8,1x10 ¹¹	1,2x10 ¹²	9,3x10 ¹¹	3,1x10 ¹⁰	1,8x10 ¹²	4,9x10 ¹²
Твердость при 20 ⁰ С, Мпа (кгс/см ²), не менее	16,9	17,5	20,8	17,1	17,6	19,7
Т хр. При -30 ⁰ С	не разр.	разр.	разр.	разр.	не разр.	не разр.

ГЛАВА 4.

4.1 Разработка карбамидсодержащей органоглины

При получении полимер-слоистосиликатных нанокомпозитов используют монтмориллонит, гидрофобизированный поверхностно-активными соединениями (органоглину). Нами для модификации монтмориллонита использован карбамид (мочевина).

В качестве органоимодификатора монтмориллонита для последующего получения слоистосиликатных полимерных нанокомпозитов мочевина не используется, хотя она гораздо доступнее и дешевле алкиламмониевых солей, которые традиционно применяют для этих целей. В связи с этим, представляло научный и практический интерес изучить процесс органоимодификации глины мочевиной и возможность использования полученной органоглины для получения нанокомпозитов на основе поливинилхлоридного пластика.

ИК-спектры природного и модифицированного карбамидом монтмориллонита приведены на рис. 39 и 40.

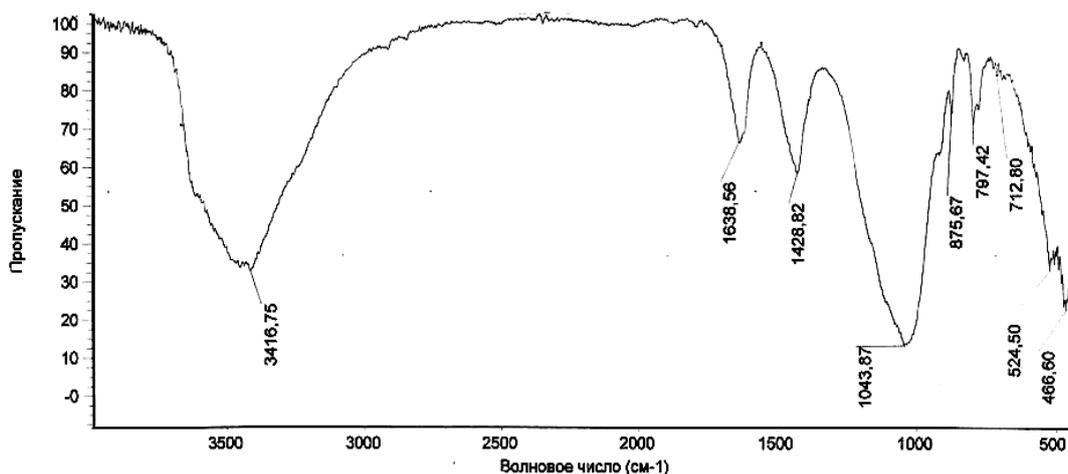


Рис. 39. ИК-спектр монтмориллонита

Как видно из рис.39 в спектре ММТ основные характеристические полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Широкая полоса в области 1040 см⁻¹ соответствует валентным

колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса, а полосы 467 и 524 см⁻¹ деформационным колебаниям связей Me – O. Полоса в интервале 797 см⁻¹ отвечает Si–O–Si колебаниям колец из SiO₄ тетраэдров. Полосы поглощения в области 712 и 1429 см⁻¹ связаны с примесью кальцита. Интенсивная, растянутая полоса в интервале 3100–3500 и полоса 1638 см⁻¹ относится к OH-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды.

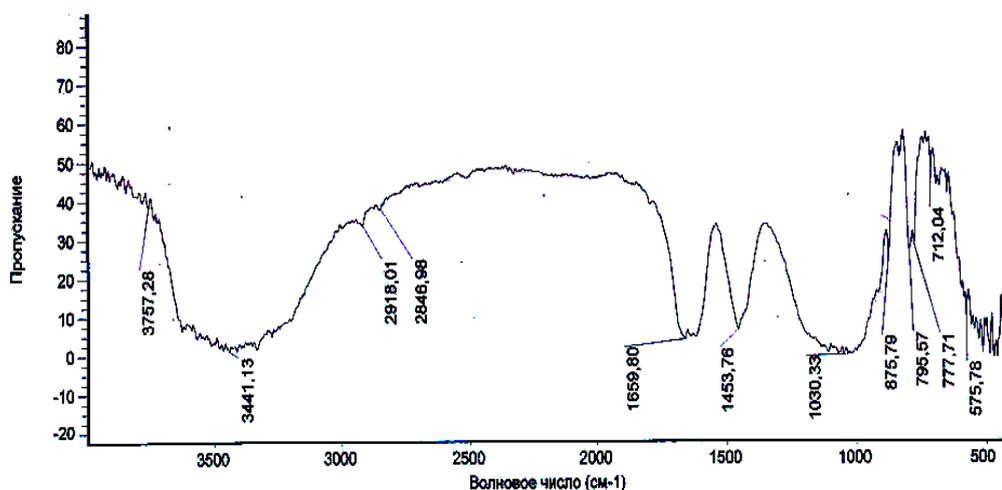


Рис. 40. ИК-спектр ММТ, модифицированного карбамидом

Как видно, в спектре модифицированного монтмориллонита (рис. 40) помимо полос, свойственных чистому минералу появляется полоса валентных колебаний аминогрупп в области 3757 см⁻¹, а полоса в области 3400 значительно расширяется, что показывает образование водородных связей аминогрупп карбамида с атомами кислорода силикатной группы монтмориллонита. 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 и

сканирование поверхности полученных образцов на атомно-силовом микроскопе (рис.41-43)

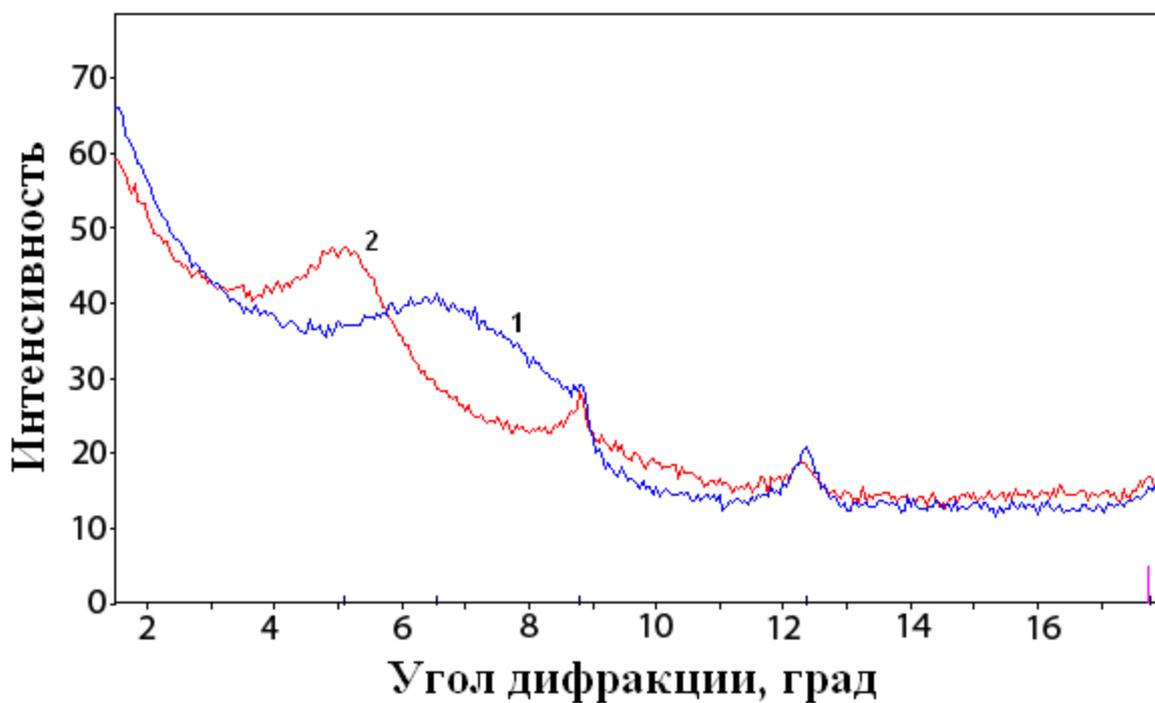


Рис. 41. Дифрактограмма исходного (1) и модифицированного ММТ (2)

Как видно из рис.41 в процессе органомодификации монтмориллонита карбамидом пик соответствующий ММТ в области $2\theta = 7,53^\circ$ ($d = 1,1$ нм) смещается в малоугловую область $2\theta = 4,9^\circ$ ($d=1,8$ нм), что подтверждает внедрение органомодификатора между слоями наносиликата.

На взаимодействие карбамида с активными функциональными центрами базальных поверхностей монтмориллонита Si-O^- и Si-OH указывают и результаты сканирования поверхности модифицированного ММТ (рис.42, 43).

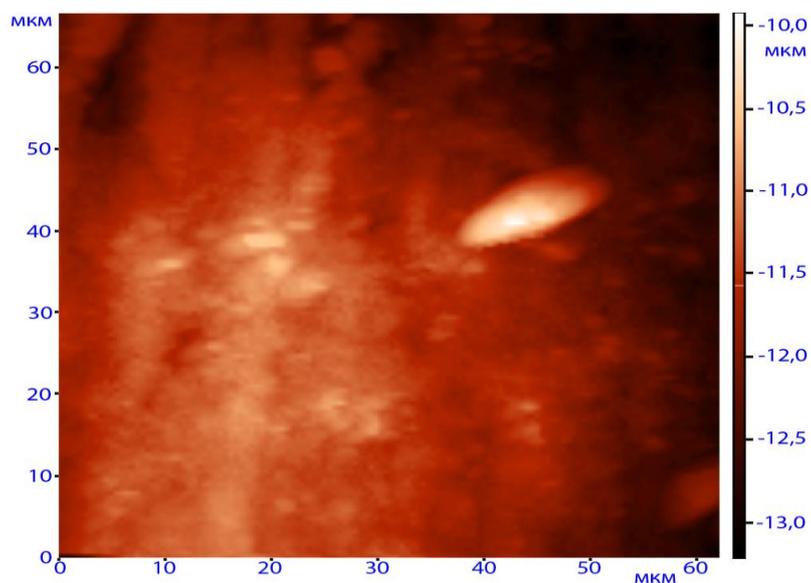


Рис. 42. Изображение рельефа поверхности монтмориллонита

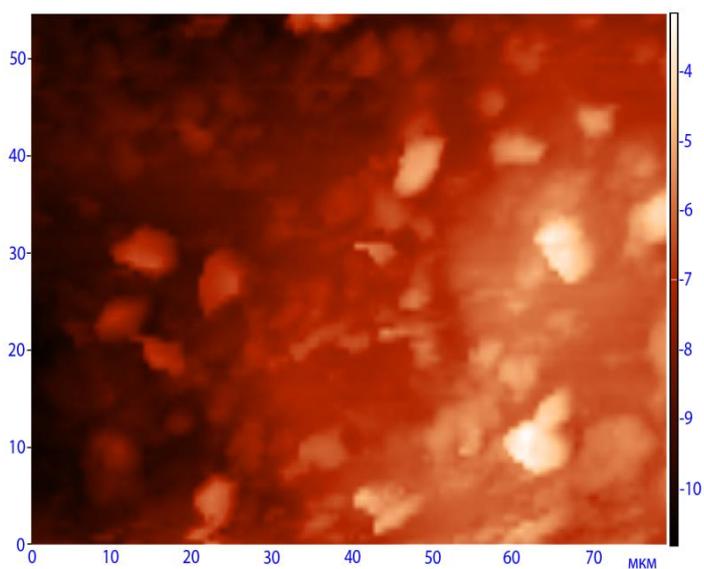


Рис. 43. Микрофотография АСМ поверхности ММТ, модифицированного карбамидом

Из рис. 43 видно изменение рельефа поверхности монтмориллонита при модификации карбамидом. На поверхности появляются ярко выраженные неровности, связанные с включение в структуру слоистого силиката органического модификатора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что карбамид является эффективным органомодификатором базальных поверхностей монтмориллонита [304].

4.2.1 Структура нанокомпозитов ПВХ-пластикат – органоглина

Результаты исследования образцов поливинилхлоридных нанокомпозитов методом рентгеноструктурного анализа в интервале углов 2θ от $2,0^\circ$ до $20,0^\circ$ приведены на рис.44.

Как видно из рис. 44 при содержании в ПВХ-пластикате 3 масс. % органоглины (кривая 4) структура нанокомпозита является эксфолиированной, что подтверждается отсутствием пика органоглины на дифрактограмме композита. По мере увеличения количества слоистосиликатного нанонаполнителя до 7 масс. % (кривая 5), наблюдается появление небольшого пика в области $2\theta=2,4^\circ$ ($d=3,5$ нм), свидетельствующего о переходе к смешанной структуре, содержащей как эксфолиированные, так и интеркалированные силикатные пластинки.

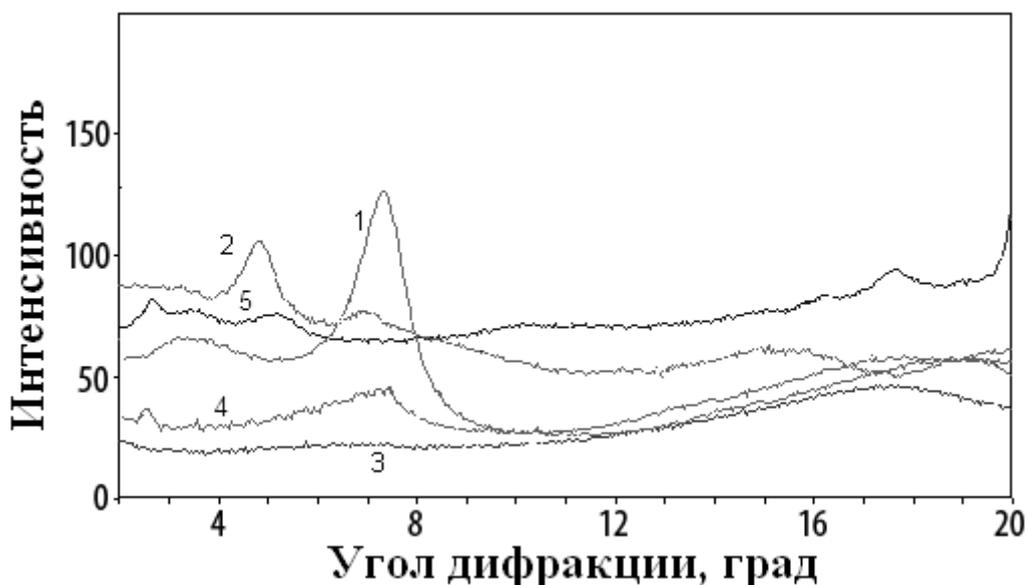
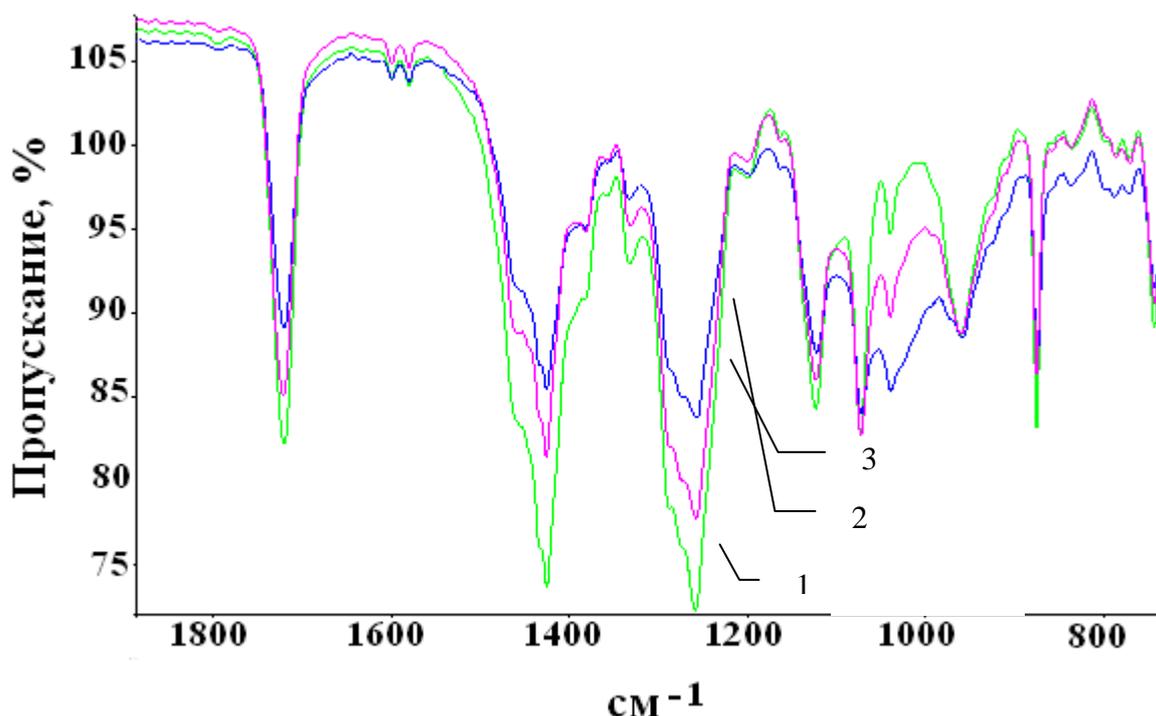


Рис.44. Дифрактограммы: 1 - монтмориллонит; 2 - органомодифицированный монтмориллонит; 3 - ПВХ-пластикат; 4 – ПВХ-пластикат+3% органоглины; 5 – ПВХ-пластикат+7 % органоглины

О хорошем распределении и экфолировании органоглины в ПВХ-пластикате свидетельствуют и данные ИК-спектроскопии.

Как известно [305] в случае хорошего распределения глины в полимерном нанокомпозите пик в области $1000-1100\text{ см}^{-1}$ становится меньше по сравнению с полимерной матрицей или раскладывается на два пика – один обусловлен параллельно расположенными Si-O связями, а второй – перпендикулярно расположенными по отношению к плоскости пластин глины. Анализ ИК-спектров ПВХ-пластиката и нанокомпозитов на его основе показал, что пик в области 1124 см^{-1} уменьшается в нанокомпозитах, что косвенно свидетельствует о хорошем распределении слоистосиликатного наполнителя в ПВХ-пластикате (рис. 45).



ис. 45. ИК-спектры ПВХ-пластиката (1), ПВХ-пластиката+10% органоглины (2), ПВХ-пластиката+5% органоглины (3)

Изменение структуры при введении в ПВХ-пластикат органоглины было подтверждено также при исследовании исходного и модифицированного поливинилхлоридного пластиката методом растровой

электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (рис.46, 47, 48, 49).

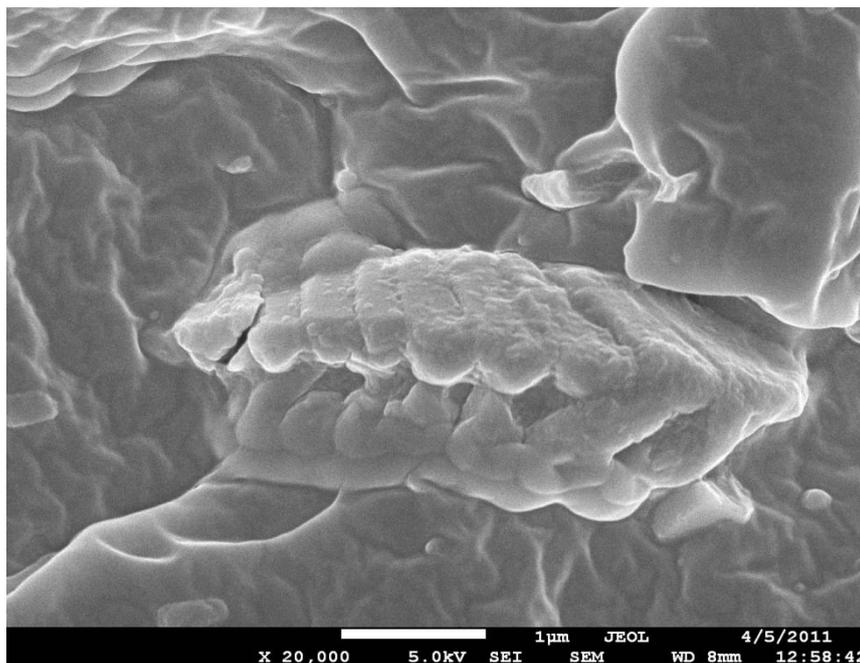


Рис. 46. Электронная микрофотография исходного ПВХ-пластиката

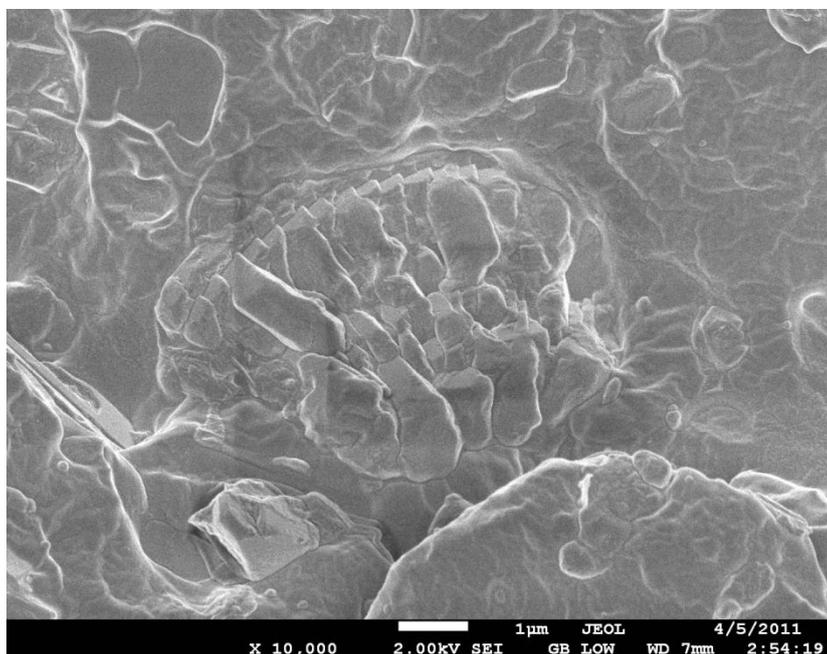


Рис. 47. Электронная микрофотография нанокompозита на основе ПВХ-пластиката

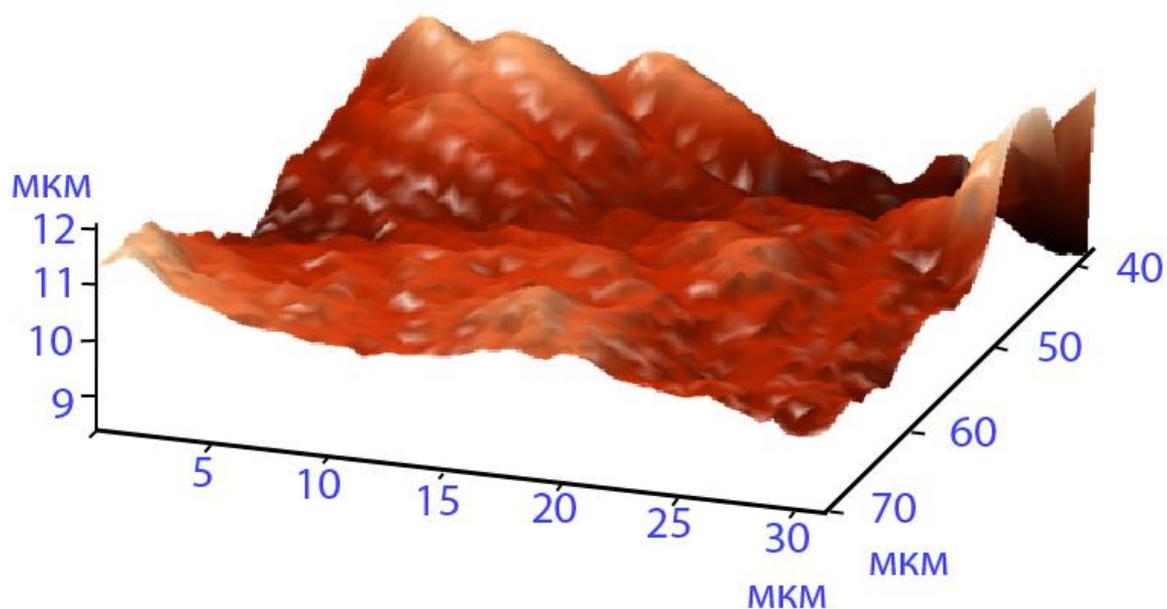


Рис.48. Изображение рельефа поверхности ПВХ-пластиката

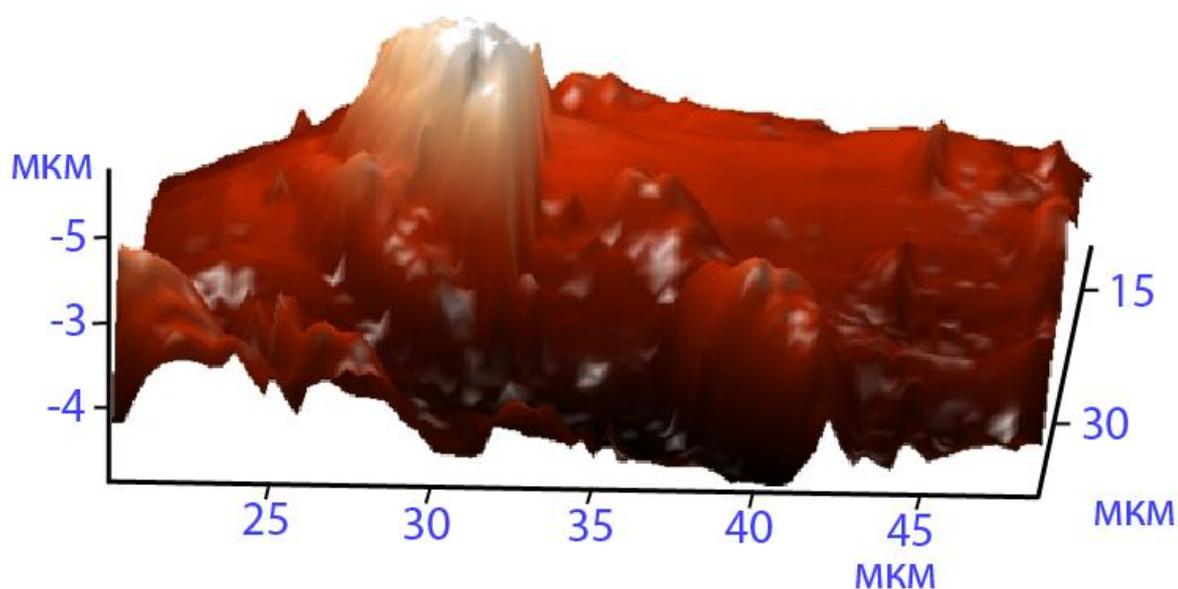


Рис.49. Изображение рельефа поверхности нанокompозита на основе ПВХ-пластиката

Как видно из рисунков 46, 47 и 48, 49 при введении разработанной органоглины наряду с сохранением имеющихся надмолекулярных структур в

расплаве возникают «новые» надмолекулярные образования. Видимо наночастицы органоглины являются нуклеаторами кристаллизации.

Образование новых кристаллических надмолекулярных структур подтверждено также методом дифференциально-термической калориметрии (рис.50). Наблюдаемое на рисунке 50 смещение в низкотемпературную область точки начала плавления и положения максимума на термограммах с увеличением количества введенного наполнителя свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов и увеличении их количества.

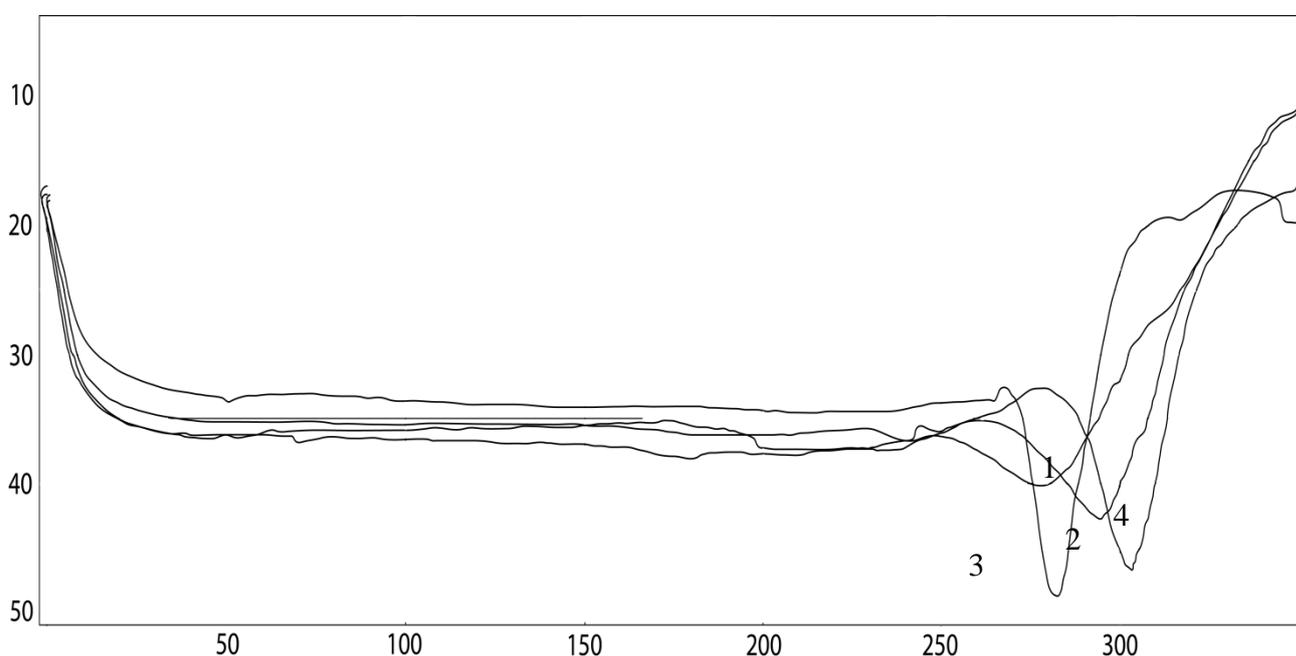


Рис.50. Кривые ДСК ПВХ-пластиката (1), ПВХ-пластиката+5% ОГ (2), ПВХ-пластиката+7% ОГ (3), ПВХ-пластиката+10% ОГ (4)

Об увеличении количества кристаллических областей ПВХ пластиката при введении органоглины свидетельствуют и данные полученные методом рентгеновской дифракции на больших углах (рис.51-53).

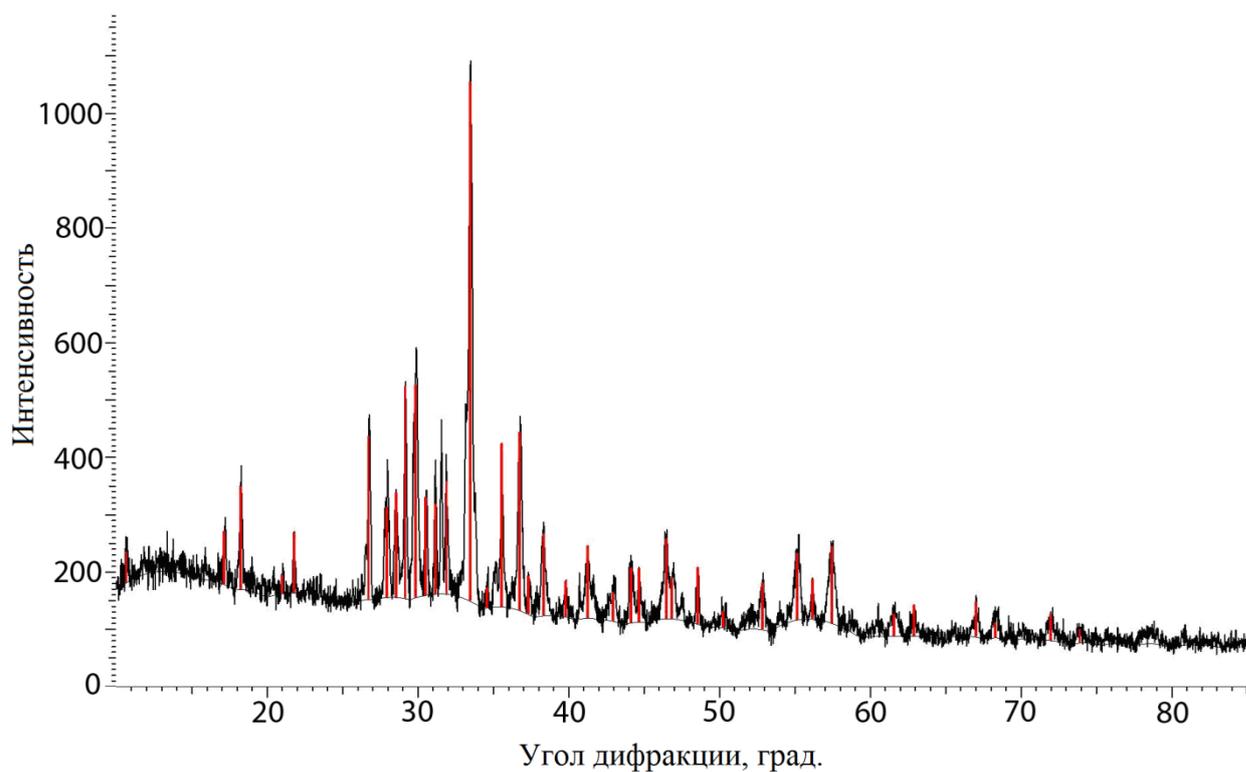


Рис.51. Дифрактограмма ПВХ-пластиката

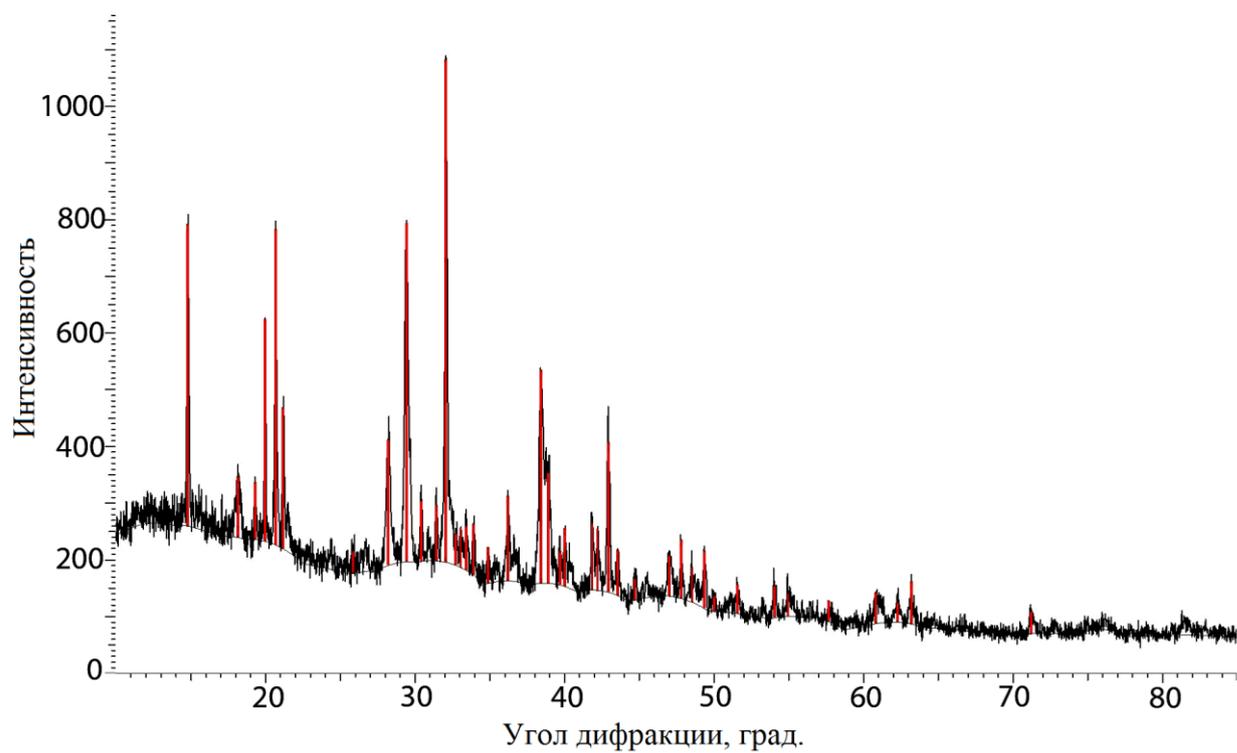


Рис.52. Дифрактограмма ПВХ-пластиката+5 % органоглины

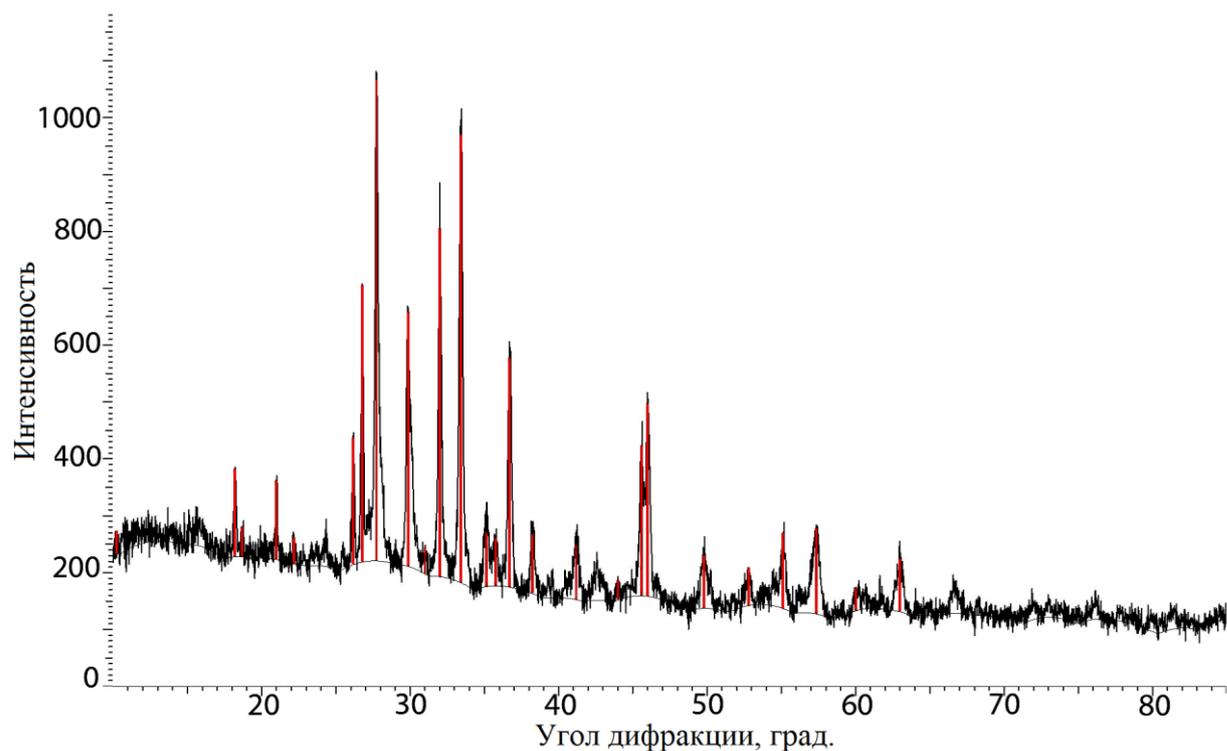


Рис.53. Дифрактограмма ПВХ-пластиката+10% органоглины

4.2.2 Исследование физико-механических свойств нанокompозитов на основе ПВХ-пластиката и органоглины

Результаты изучения влияния разработанной органоглины на физико-механические свойства ПВХ-пластиката приведены на рисунках 54-56.

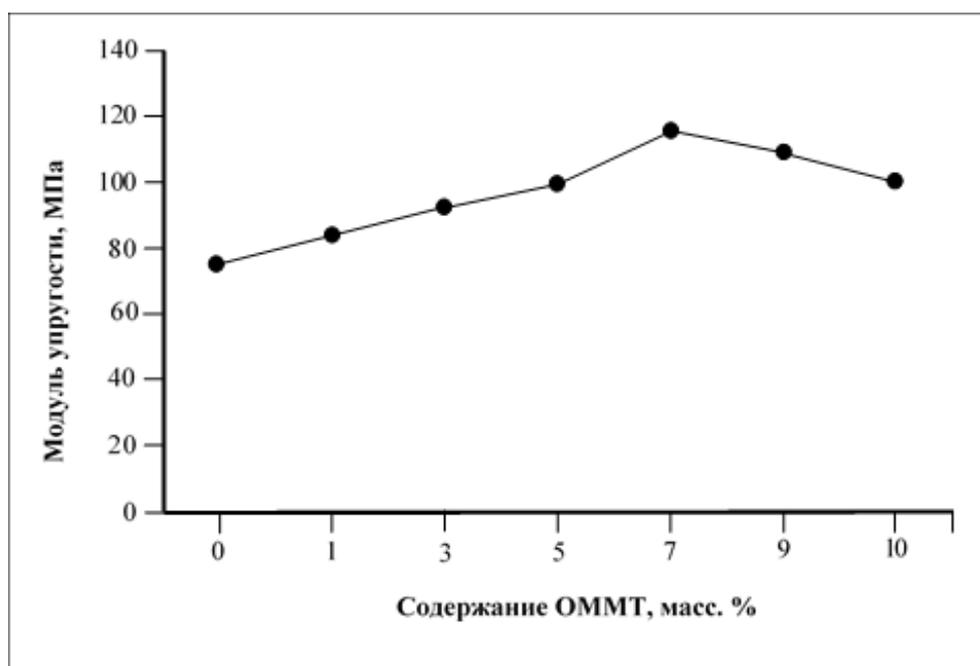


Рис. 54. Зависимость модуля упругости при растяжении от количества вводимой органоглины

Из рисунка 54 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.

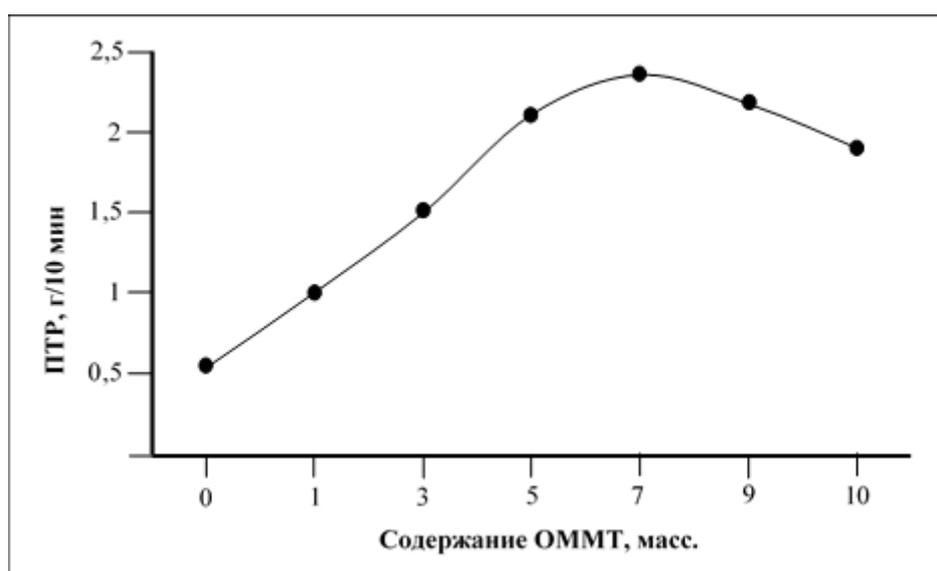


Рис. 55. Зависимость показателя текучести расплава от количества вводимой органоглины

С увеличением содержания органофицированного монтмориллонита происходит повышение показателя текучести расплава ПВХ-пластиката (рис.55). Это связано с изменением надмолекулярных структур в расплаве полимера при введении органофицированного монтмориллонита. Т.е., видимо, наночастицы органоглины являются в данном случае зародышами кристаллизации.

Как следует из всего выше изложенного, при введении в поливинилхлоридный пластикат ОГ способность полимерного материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений повышается, то есть не наблюдается кратковременного нарушения сплошности материала, приводящего к разрыву, с последующим образованием новых поверхностей. Полученный в процессе модификации полимерный материал обладает повышенными прочностными характеристиками в связи, с чем в пластикате создается ориентированная бездефектная однородная структура.

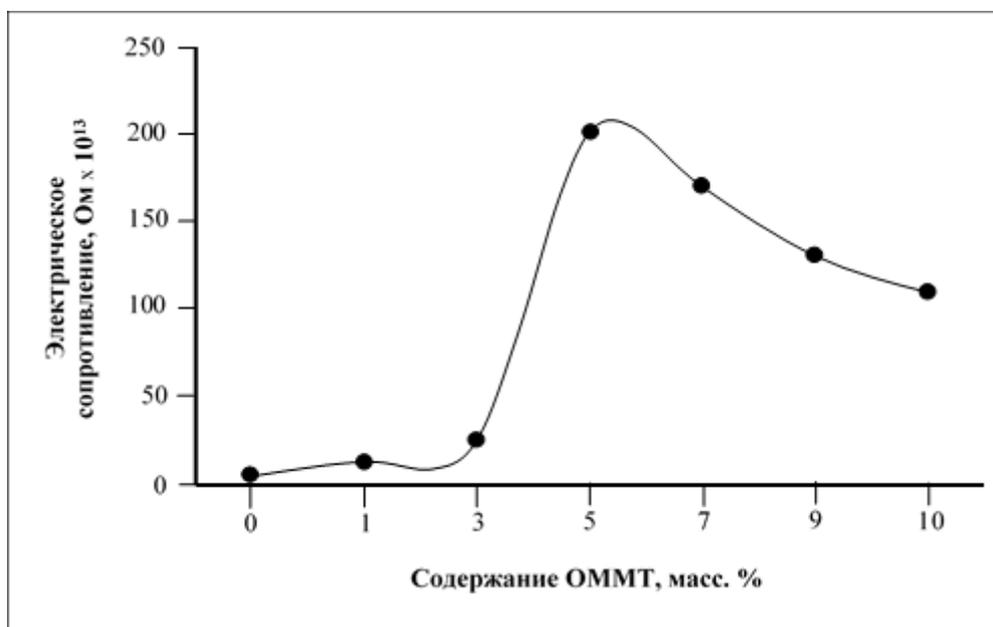
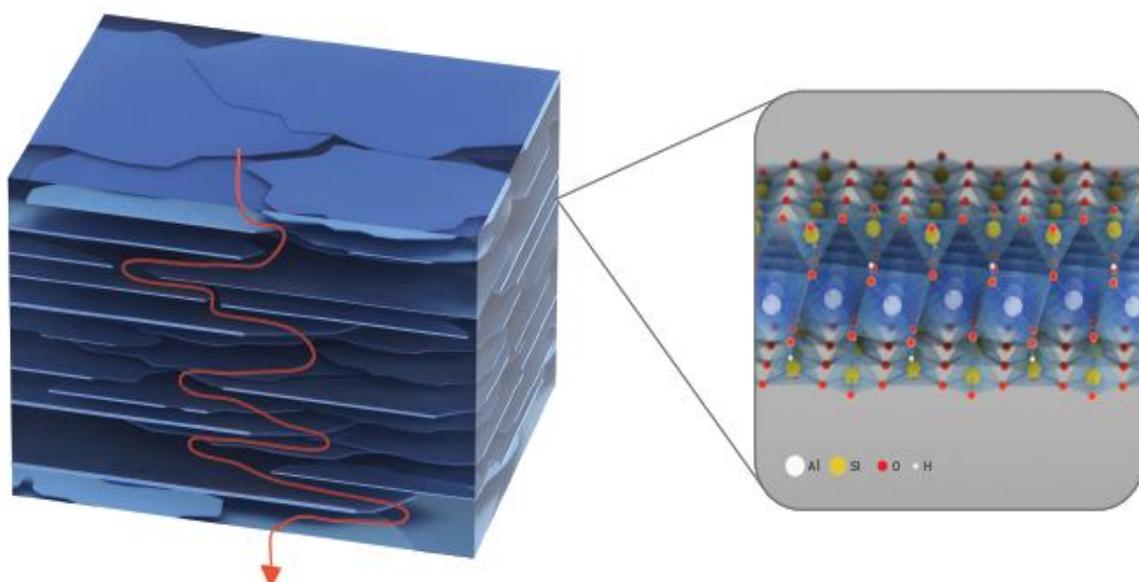


Рис. 56. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления от количества органоглины

На рисунке 56 приведена зависимость удельного объемного электрического сопротивления от количества вводимой ОГ. Как видно из рис. 56 наблюдается также улучшение удельного объемного электрического сопротивления пластифицированного ПВХ при добавлении органоглины. Вероятно, слоистая природа монтмориллонита служит препятствием для траектории утечки электричества по композиции:



Снижение электропроводности и возрастание пробивной напряженности наблюдается также при появлении кристаллических областей в полимерах. В нашем случае возможно появление релаксационной области дипольных потерь, обусловленных движением полимерных цепей внутри кристаллических образований [306].

4.2.3 Исследование теплостойкости нанокompозитного ПВХ-пластиката

Важной характеристикой поливинилхлоридного (ПВХ) пластиката является способность сохранять при повышенных температурах свойства, необходимые для эксплуатации изготовленных изделий и снижения степени

возгорания полимерного материала. Теплостойкость модифицированных композиций определялась по методу Вика, в соответствии с ГОСТ 15088-83 [272].

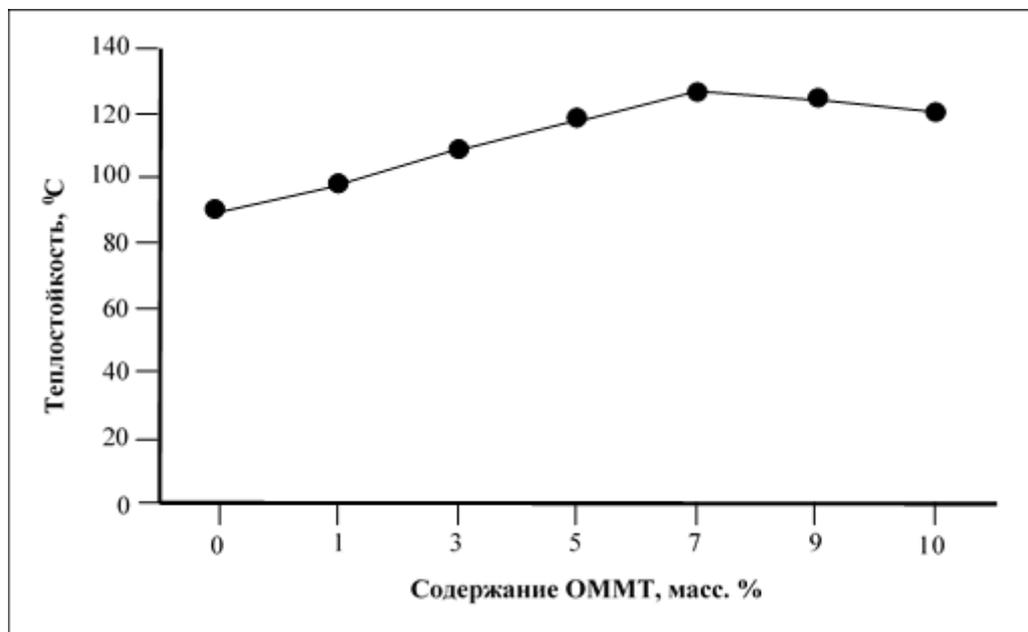


Рис. 57. Зависимость теплостойкости по Вика от количества вводимой органической глины

Сравнение теплостойкости по Вика нанокompозитов (рис.57) с различным содержанием органической глины показывает ее повышение симбатно увеличению концентрации нанонаполнителя.

4.2.4 Исследование огнестойкости нанокompозитов ПВХ-пластикат-органическая глина

Изучение горючести ПВХ-пластиката и его модифицированных композиций, показало, что при использовании в качестве наполнителя органической глины огнестойкость повышается.

Введение в ПВХ-пластикат органической глины привело к повышению огнестойкости полученных композитов относительно исходного пластиката (рис.58).

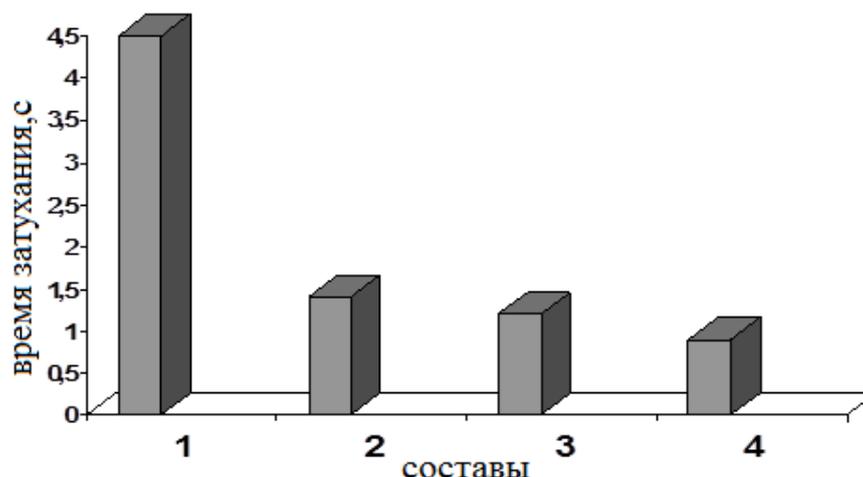


Рис.58. Зависимость времени затухания от состава композиций: 1 – ПВХ-пластикат; 2 – ПВХ-пластикат+3% органоглины; 3 – ПВХ-пластикат+5% органоглины; 4 – ПВХ-пластикат+5% органоглины

В настоящее время для объяснения влияния слоистых силикатов на процесс горения полимеров предлагается два механизма понижения горючести. Один из них обусловлен формированием карбонизованного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения.

Можно предположить, что в рассматриваемом случае часть макромолекул поливинилхлорида, расположенных внутри силикатных нанослоев, благодаря низкому близкому контакту с каталитическими активными силикатными поверхностями и кислородом трансформируются в конденсированный коксокерамический остаток, гораздо более термостабильный, чем обычный углеродный кокс.

Исследование нанокompозитного ПВХ-пластиката на горючесть показали, что при горении они образуют прочный коксовый слой. На рис. 59 показано состояние образцов после испытаний.

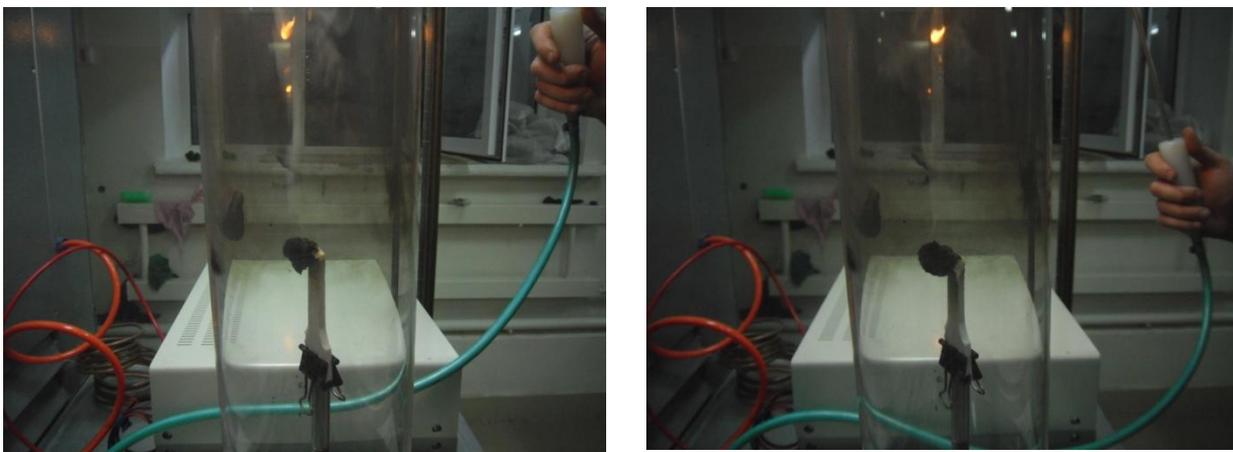
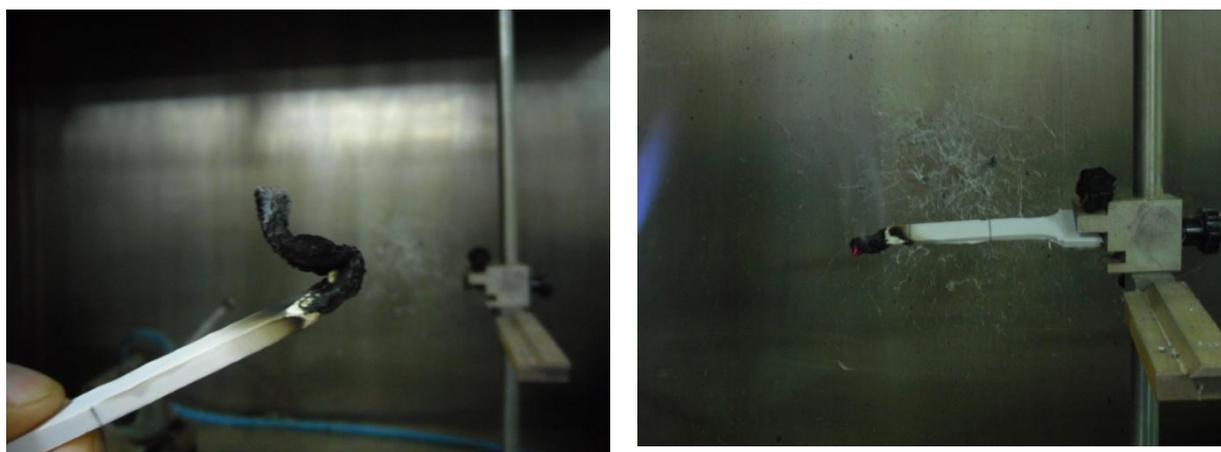


Рис. 59. Коксообразование образцов нанокompозитного ПВХ-пластиката после воздействия открытого пламени

Причем все образцы сразу же затухают после прекращения воздействия открытого пламени в соответствии с рисунком 60.



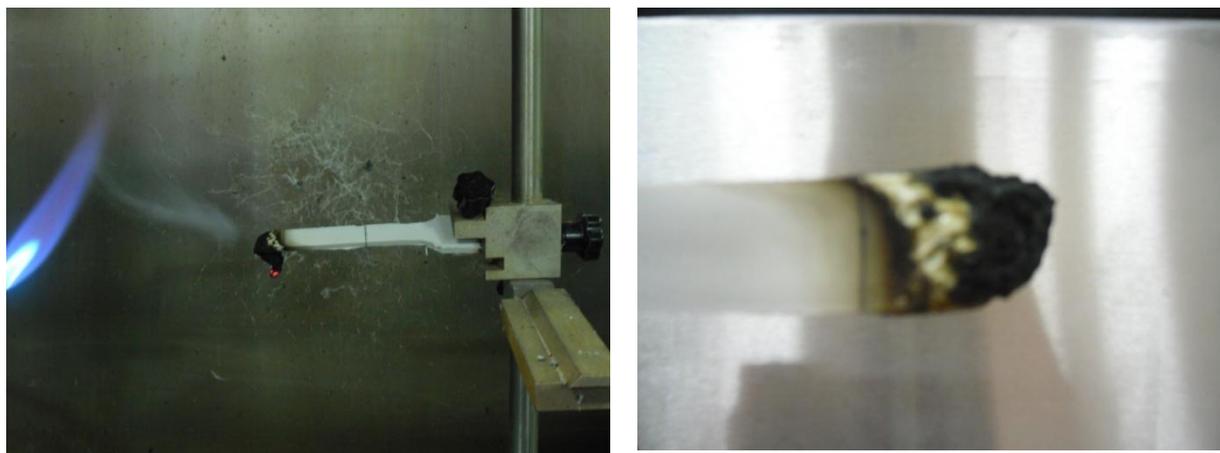


Рис. 60. Самозатухание образцов после вынесения из открытого пламени

Таким образом, образцы разработанных нанокompозитных ПВХ-пластикатов обладают повышенной коксообразующей способностью типа «ПП-ВК».

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

При этом, несмотря на эффективное коксообразование, максимальный уровень образования дыма при горении нанокompозитов 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.

На рис. 61 приведены рентгенофлюорограммы коксового остатка исходного ПВХ-пластиката и модифицированного 5 масс. % органоглины.

Элементный анализ коксового остатка ПВХ-пластиката и нанокompозитов на его основе, на содержание хлора показал, что коксовый остаток нанокompозитов (рис. 62) содержит в 2 раза больше хлора по сравнению с исходным пластикатом, что свидетельствует о снижении выделения хлористого водорода при горении.

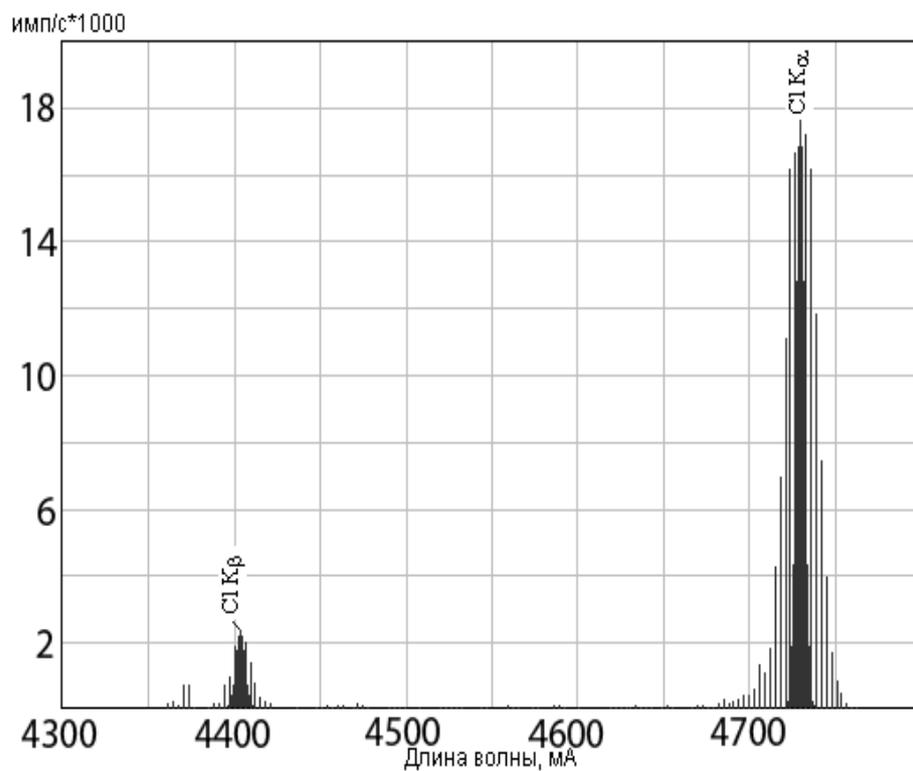


Рис.61. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ-пластиката

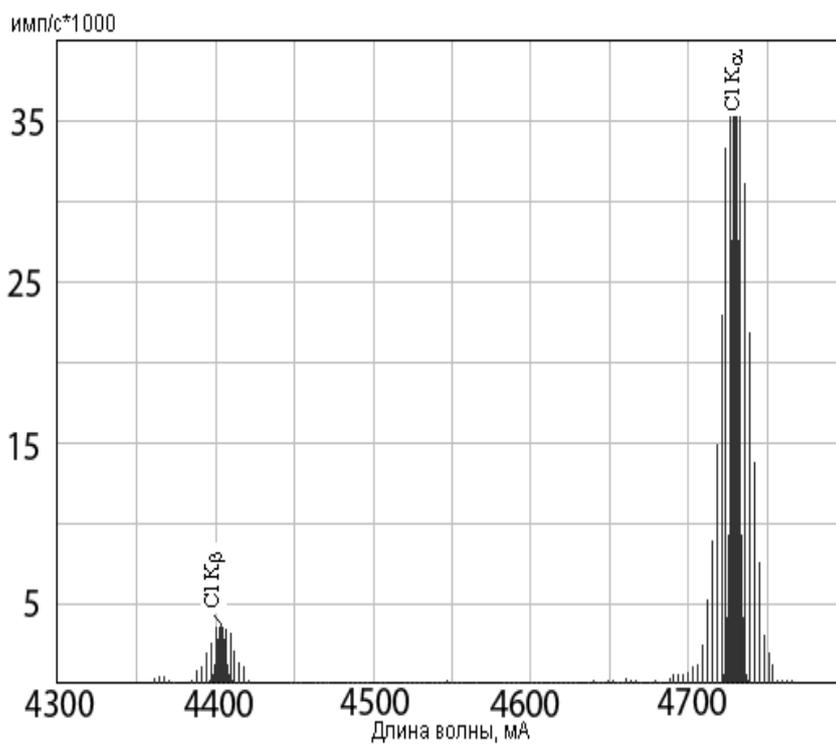


Рис.62. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ-пластиката модифицированного 5% органоглины на содержание хлора

Данные результаты подтверждены при измерении массовой доли хлористого водорода, выделяющегося при горении ПВХ-пластиката и нанокompозитов на его основе по ГОСТ Р МЭК 60754-1 [303].

4.2.5. Исследование физико-механических свойств и огнестойкости нанокompозитов ПВХ-пластикат – органоглина – безгалогенный антипирен

Требования по показателям пожарной безопасности к кабельной продукции становятся все более жесткими, большое внимание уделяется принципам подбора замедлителей горения, рецептурам антипиреирующих составов, реакциям модификации с введением фрагментов, снижающих горючесть полимеров.

Однако следует отметить, что многие 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 добавление их в полимеры приводит к образованию при тлении повышенных количеств ядовитых газов.

В связи с этим, галоидсодержащие антипирены постоянно заменяют более экологически чистыми, наиболее перспективными среди которых, являются фосфорсодержащие соединения и гидроксиды металлов.

Однако, несмотря на ряд положительных достоинств, для достижения необходимой степени антипирирования содержание наполнителя в композиции должно составлять 40-50%. Содержание такого количества неорганического наполнителя, увеличивая огнестойкость, значительно ухудшает физико-механические свойства композиции [307].

В связи с этим, для повышения огнестойкости полимеров перспективным представляется использование смесей традиционных антипиренов с органомодифицированными слоистыми силикатами. Известно, что слоистосиликатные нанокомпозиты также проявляют повышенную стойкость к распространению пламени даже при очень низких концентрациях слоистого силиката. Формирование термоизоляции и незначительная проницаемость обугленного полимера для огня обеспечивают преимущества использования этих материалов.

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

- 1) полифосфат аммония (ПФА) – органоглина (ОГ) в соотношении 10:5 масс.%, соответственно;
- 2) гидроксид магния – органоглина в соотношении 10:5 масс.%, соответственно.

Изготовление модифицированного ПВХ-пластиката проводилось на пилотном участке цеха поливинилхлоридного 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 [6].

В таблице 29 представлены результаты проведенных испытаний разработанных композиций по физико-механическим показателям.

Таблица 29

Физико-механические показатели ПВХ-пластиката и его
модифицированных композиций

Свойство 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*10 ¹³	15
ПВХ пл.+10% ПФА	1,34	20	252	6,3*10 ¹³	18
ПВХ пл.+10% ПФА+5% ОГ	1,36	22,6	266	3,2*10 ¹⁴	22
ПВХ пл.+10% Mg(OH) ₂	1,35	21,3	258	7,1*10 ¹³	20
ПВХ пл.+10% Mg(OH) ₂ +5% ОГ	1,38	22,8	273	1,2*10 ¹⁵	23

Как видно из таблицы 29 прочность при разрыве ПВХ-пластиката марки И40-13А 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 [297].

Результаты изучения огнестойкости композитного ПВХ-пластиката, приведенные на рис. 63 показали, что кислородный индекс пластиката значительно повышается при введении антипиренов совместно с органоглиной.

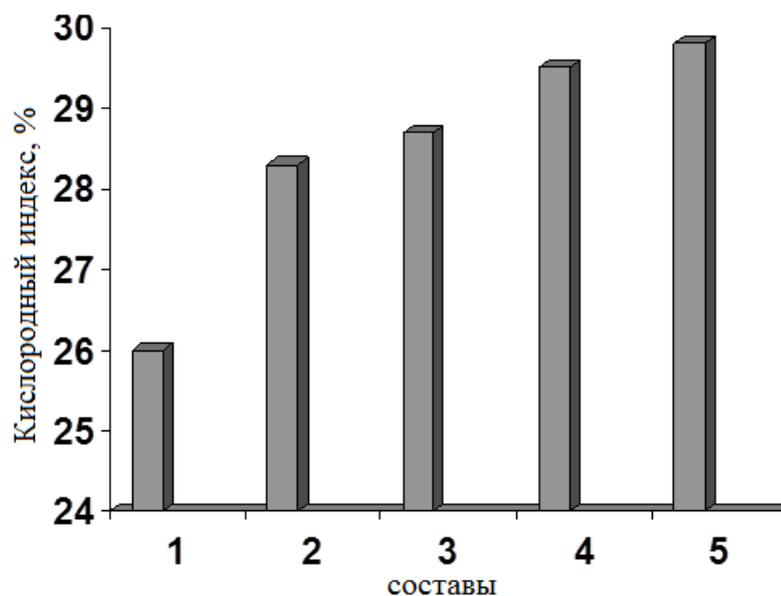


Рис.63. Зависимость кислородного индекса нанокompозитного ПВХ-пластиката от состава: 1 - ПВХ-пластикат; 2 – ПВХ-пластикат + 5% ОГ; 3 – ПВХ-пластикат +10% Mg(OH)₂; 4 – ПВХ-пластикат + 10% ПФА + 5% ОГ; 5 – ПВХ-пластикат + 10% Mg(OH)₂ + 5% ОГ

Важной характеристикой ПВХ-пластиката является способность сохранять при повышенных температурах свойства, необходимые для эксплуатации изготовленных изделий и снижения степени возгорания полимерного материала. Теплостойкость модифицированных композиций определялась по методу Вика, в соответствии с ГОСТ 15088-83 [272].

Результаты исследования теплостойкости приведены в табл. 30.

Зависимость теплостойкости от состава композиций

<i>Состав</i>	<i>Теплостойкость, °С</i>
ПВХ-пластикат исх.	80
ПВХ-пластикат + 10% ПФА	82
ПВХ-пластикат + 10% Mg(OH) ₂	84
ПВХ-пластикат + 5% ОГ	91
ПВХ-пластикат + 10% ПФА + 5% ОГ	98
ПВХ-пластикат + 10% Mg(OH) ₂ + 5% ОГ	103

Как видно из таблицы 30, теплостойкость пластика при модифицировании смесью органоглины с гидроксидом магния и ПФА также повышается, причем наилучшей теплостойкостью обладают образцы с Mg(OH)₂+ОГ.

Рентгенофлюорограммы коксового остатка ПВХ-пластиката марки И40-13А и нанокомпозитов на его основе на содержание хлора приведены на рисунках 64-66.

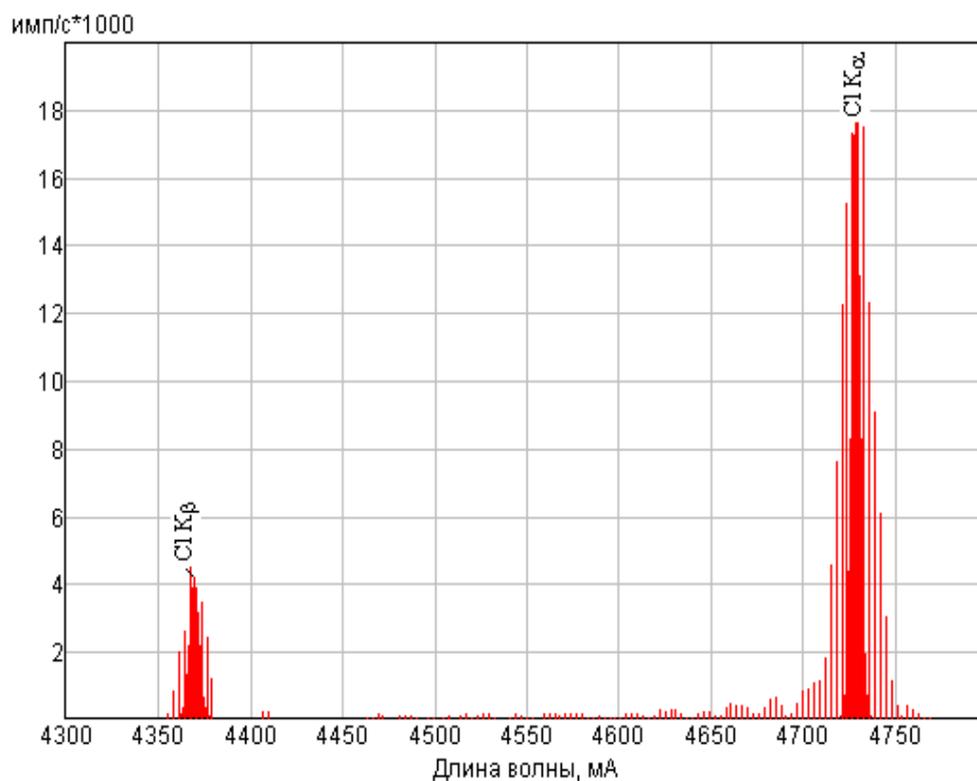


Рис. 64. Рентгенофлюорограмма коксового остатка ПВХ-пластиката

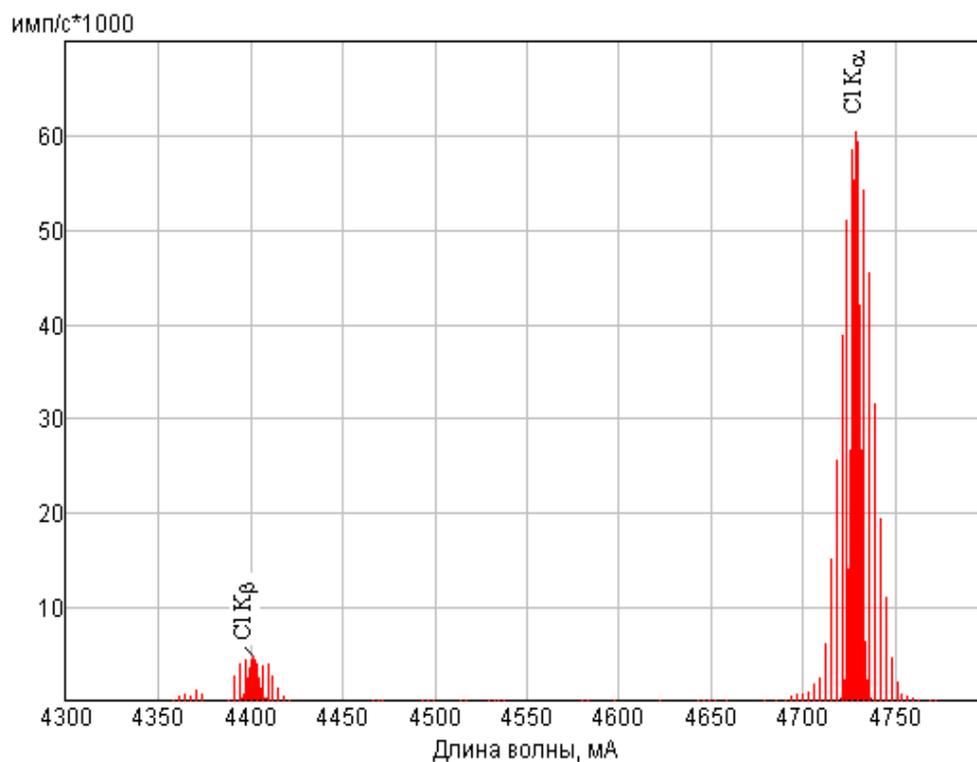


Рис. 65. Рентгенофлюорограмма коксового остатка нанокompозита:
ПВХ-пластикат + 10% $Mg(OH)_2$ + 5% ОГ

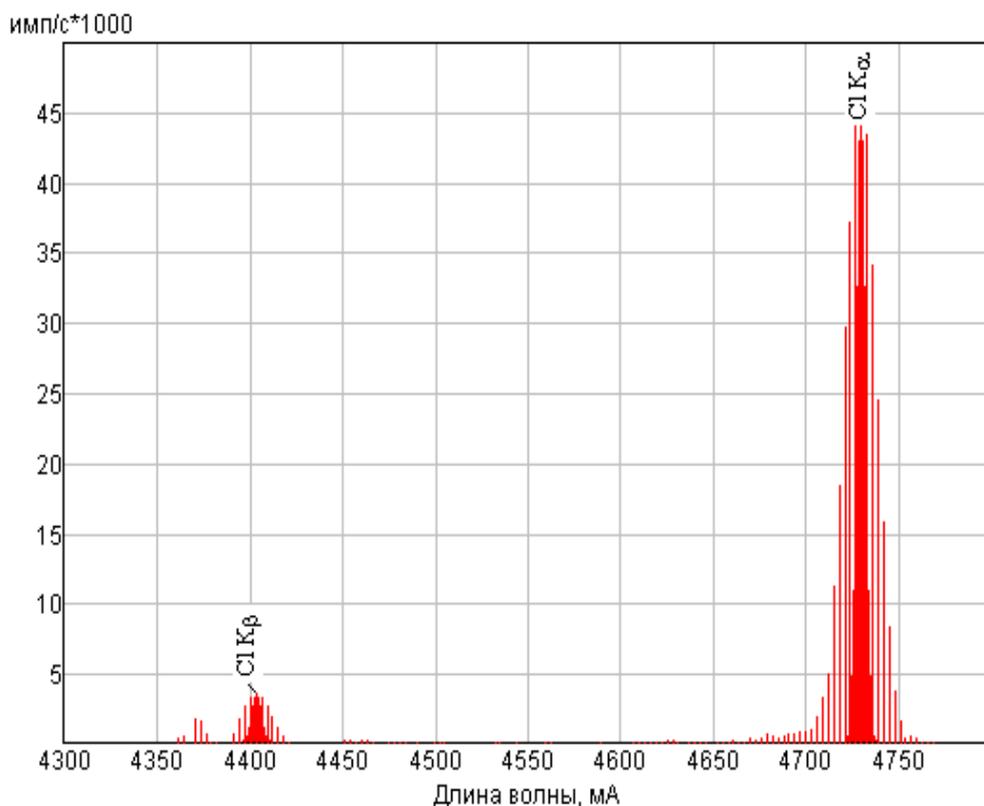


Рис. 66. Рентгенофлюорограмма коксового остатка нанокompозита:
ПВХ-пластикат + 10 % ПФА + 5% ОГ

Как видно из рисунков содержание хлора в коксовом остатке ПВХ-пластиката, модифицированного смесью органоглины с антипиренами в три раза больше по сравнению с исходным пластикатом, что свидетельствует о снижении токсичности дыма в условиях горения. При этом наилучшее поглощение хлороводорода проявляют композиции с гидроксидом магния.

Деструкция поливинилхлоридного пластиката и вторичные реакции в смеси ПВХ пл.- $Mg(OH)_2$ протекают в три стадии в интервале температур 220-510°C (рис. 67).

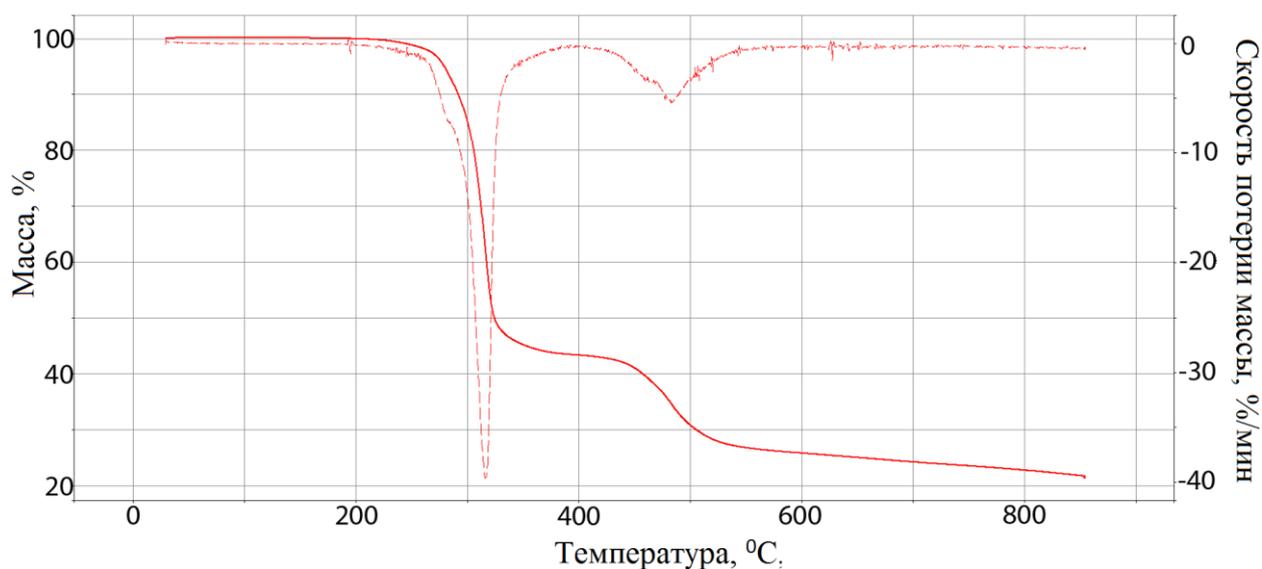


Рис.67. ДТА- и ТГ-кривые при нагревании ПВХ-пластиката с $Mg(OH)_2$ в атмосфере азота

Первая стадия 220-320°C, сопровождающаяся выделением тепла, характеризует реакции дегидрохлорирования ПВХ и взаимодействия выделяющегося хлороводорода с гидроксидом магния. При этом количество хлорида магния в остатке после нагревания образцов до температуры 750 и 300°C в условиях ТГ-ДТА, определенное методом рентгенофлуорисцентного анализа, практически одинаково, а степень связывания хлора ПВХ составляет 34-36%. Как показал анализ остатка после нагревания образца до температуры 300 °C, смесь содержит небольшое количество карбоната магния, соответствующее степени связывания углерода 9 %; содержание органического углерода составляет 6 масс.%, водорода – 0,9 масс.%. Согласно расчету по дериватограмме, с учетом определенного экспериментально количества образовавшегося хлорида магния в остатке при температуре 300°C должно содержаться 10,1 масс.% углерода. Таким образом, часть углерода остатка ПВХ теряется на этой стадии, очевидно в виде бензола, который наряду с хлороводородом является основным продуктом термической деструкции ПВХ ниже температуры 350°C.

Вторая стадия общего процесса превращений в смеси ПВХ- $Mg(OH)_2$ – дегидратация гидроксида – протекает количественно в интервале температур 320-430°C. Наконец, на третьей стадии процесса в интервале температур 430-530°C с тепловыделением окисляется углеродсодержащий остаток ПВХ, который содержит по результатам элементного анализа смесь оксида и хлорида магния.

Таким образом, использование органоглины, а также ее смеси с гидроксидом магния и полифосфатом аммония в качестве наполнителя ПВХ-пластиката позволяет значительно повысить его огнестойкость, теплостойкость, физико-механические и диэлектрические свойства и существенно уменьшить расход дорогостоящих антипиренов. С положительным результатом проведены опытные испытания разработанных нанокompозитных ПВХ-пластикатов на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель». Разработанные рецептуры позволяют повысить технологичность ПВХ-композиций при переработке и получать материалы с улучшенными физико-механическими показателями.

4.2.6 Термические свойства ПВХ/слоистосиликатных нанокompозитов

Введение в полимерную матрицу органомодифицированных слоистых силикатов приводит к изменению термической стабильности полимера. Для оценки термической стабильности полученных нанокompозитов использовался термогравиметрический анализ (ТГА).

На рисунке 68 представлены кривые зависимости потери массы от температуры в условиях термической деструкции ПВХ-пластиката и нанокompозитов на его основе в среде азота.

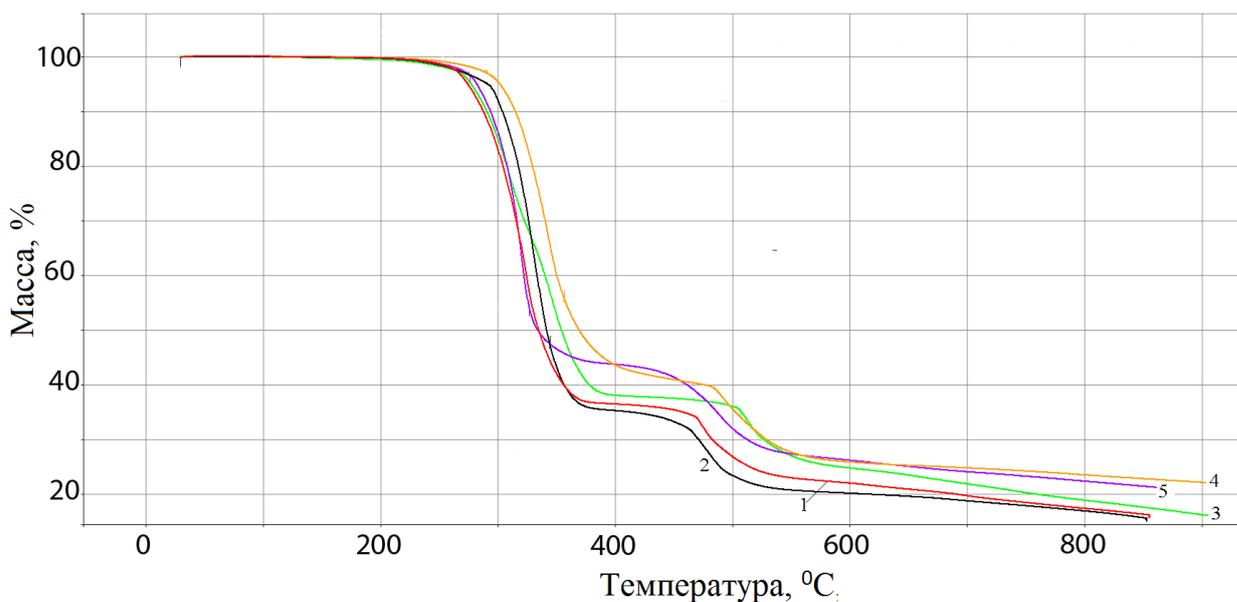


Рис.68. Термогравиметрический анализ образцов:

- 1- ПВХ пластикат; 2- ПВХ пл. + 5% ОГ; 3- ПВХ пл. + 10% ОГ;
 4- ПВХ пл. + 10% ПФА + 5% ОГ; 5- ПВХ пл. + 10% Mg(OH)₂ + 5% ОГ

Как видно из рисунка, введение 5% органоглины приводит к увеличению начала температуры деструкции ПВХ-пластиката, так потеря 10% массы наблюдается для исходного пластиката при 280°C, а при содержании 5% органоглины при 310°C. Дальнейшее увеличение содержания органоглины приводит к уменьшению температуры деструкции, потеря 10% массы наблюдается при 285°C (10 масс. %).

Увеличение температуры деструкции нанокompозитов с содержанием 5 масс. % органоглины связано с эффектом термозащиты оказываемого на макромолекулы полимера со стороны силикатных слоев. Казалось бы, что с увеличением содержания слоистого силиката температура деструкции должна продолжать расти, но такого эффекта не наблюдается.

Как было показано при изучении структуры нанокompозитов методом РСА, при содержании 7-10 масс. % органоглины ПВХ/слоистосиликатные нанокompозиты имеют смешанную эксфолиированно-интеркалированную структуру, тогда как нанокompозиты содержащие 5 масс. % органоглины

являются эксфолированными. Как известно наибольшей термической стабильностью обладают полностью эксфолиированные нанокomпозиты с максимально развитой поверхностью силикатной фазы. Это и объясняет понижение температуры деструкции нанокomпозита со смешанной структурой.

Кривые соответствующие ПВХ-пластикату, модифицированному гидроксидом магния и органоглиной, также демонстрируют увеличение термостабильности на 10 °С по сравнению с исходным пластикатом. Однако наилучшие результаты показали нанокomпозиты с содержанием 5% органоглины совместно с полифосфатом аммония. Здесь потеря 10% массы начинается при 330°С.

В данном случае эффект термозащиты силикатного наполнителя усиливается присутствием фосфорсодержащего антипирена. Как известно [297], 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 термостабильности наполненных образцов ПВХ-пластиката на 50°С. Результаты ИК-спектроскопических исследований и испытаний на горючесть свидетельствуют об участии фосфорсодержащих компонентов в структурировании и коксообразовании композиционных материалов.

Величины коксовых остатков и температуры потери 10 % массы исследованных образцов приведены в таблице 31.

Таблица 31

Результаты термогравиметрического анализа нанокompозитов

<i>№ n/n</i>	<i>Исследуемый образец</i>	<i>Температура потери 10 % массы, °С</i>	<i>Величина коксового остатка При 900°С, %</i>
1	ПВХ-пластикат	280	6
2	ПВХ-пластикат + 5% ОГ	310	8
3	ПВХ-пластикат + 10% ОГ	285	12
4	ПВХ-пластикат + 10% Mg(OH) ₂	286	13
5	ПВХ-пластикат + 10% Mg(OH) ₂ + 5% ОГ	290	15
6	ПВХ-пластикат + 10% ПФА	293	9
7	ПВХ-пластикат + 10% ПФА + 5% ОГ	330	12

Из таблицы 31 видно, что в отличие от исходного ПВХ-пластиката, при деструкции нанокompозитов образуется большее количество коксового остатка, количество которого зависит от содержания органоглины, что говорит о более сложном характере термодеструкции нанокompозитов. Сложность процесса термодеструкции может быть результатом того, что добавка органоглины играет роль инициатора коксообразования, вследствие оказываемых барьерных эффектов на летучие продукты, образующиеся в результате термической деструкции, а также и других явлений, связанных с изменением энтропии цепей макромолекул приповерхностного слоя нанокompозитов.

4.2.7 Кон-калориметрический анализ нанокompозитного ПВХ-пластиката

С целью определения количества выделяющейся теплоты в процессе горения композиционного материала проводились исследования с использованием калориметрического анализа. Исследованию подвергались образцы исходного ПВХ-пластиката и модифицированного 5% и 10% ОГ, полученные результаты отражены на рисунке 69.

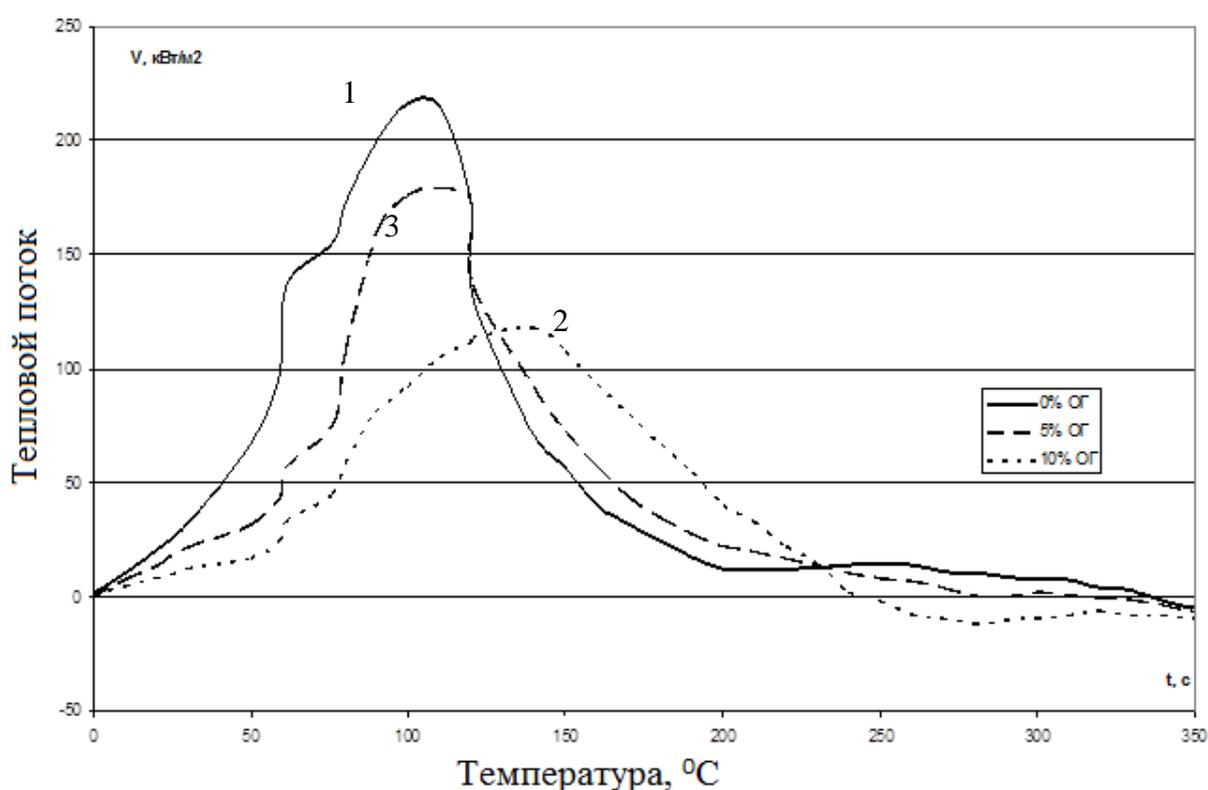


Рис.69. Временная зависимость скорости тепловыделения образцов:

1 - ПВХ-пластикат; 2 – ПВХ-пластикат + 5% ОГ,

3 – ПВХ-пластикат + 10% ОГ

Видно, что скорость тепловыделения в случае нанокompозита практически в 2 раза ниже, чем для исходного поливинилхлоридного пластиката. Проведенные эксперименты позволили установить, что при горении нанокompозита большая часть поверхности покрывалась коксом,

служащим тепловым и диффузионным барьером для фронта горения материала.

Интересно также отметить влияние структуры нанокompозита на его горючесть. Наименьшей горючестью обладает эксфолиированный нанокompозит (скорость тепловыделения 110 кВт/м^2) с максимально развитой поверхностью силикатной фазы, тогда как горючесть интеркалированного нанокompозита существенно выше (скорость тепловыделения 170 кВт/м^2).

Полученные данные показывают, что в равных условиях горение кабелей на основе нанокompозитного ПВХ-пластиката прекратится, а кабели с исходным пластикатом будут способствовать дальнейшему распространению зоны горения.

4.2.8 Оптимизация технологического процесса производства поливинилхлоридного пластиката для получения композиционного материала

Интенсивное развитие промышленности синтетических полимеров предполагает не только расширение производства полимерных материалов, но и разработку оптимальных режимов их переработки.

Многообразие свойств поливинилхлоридных материалов достигается не столько различиями параметров самого полимера, его суспензионных, микросуспензионных, эмульсионных и массовых марок, сколько широчайшим кругом добавок как полимерного характера, так и низкомолекулярной природы. По числу компонентов в композициях поливинилхлорид может сравниться только с резиной. Но среди термопластов ему нет равных по этому показателю. Зачастую в смеси на основе ПВХ входят более десяти компонентов. При этом вследствие многокомпонентности и многофункциональности добавок разработка ПВХ-композиций может существенно осложниться, поскольку требует учета

механизмов действия присадок, их возможного взаимного влияния и других аспектов формирования композиционных материалов.

Разработка и внедрение в производство новых рецептур кабельных пластикатов, отвечающих современным требованиям потребительского рынка, требует комплексного подхода, а именно модернизации действующих технологических процессов, стабилизации качественных характеристик выпускаемой продукции, увеличения точности дозировки компонентов, улучшения перерабатываемости композиции.

В связи с этим для целенаправленного регулирования свойств новой композиционной кабельной продукции и обеспечения наиболее оптимального соотношения «цена-качество» проведены работы по оптимизации технологической схемы получения ПВХ-пластиката с учетом вводимых в систему органоглины и антипиренов.

Технологический процесс изготовления нанокompозитного ПВХ-пластиката включает 2 основные стадии: смешение и экструдирование.

Стадия смешения

Смешивание происходило на смесителе DIOSNAD-49074 (Германия). Порядок приготовления рабочей смеси изоляционного поливинилхлоридного пластиката марки И 40-13 А включал следующие операции:

1. Взвешивание ПВХ порошка;
2. Взвешивание в весах для жидких продуктов диоктилфталата;
3. Запуск горячего смесителя на первой скорости;
4. Дозировка ПВХ порошка в горячий смеситель;
5. Загрузка малых компонентов в горячий смеситель;
6. Перевод смесителя на вторую скорость;
7. Загрузка диоктилфталата в горячий смеситель при 60°C;
8. Загрузка мела в горячий смеситель при 95°C;
9. Переход горячего смесителя на первую скорость при 105°C;
10. Переход горячего смесителя на вторую скорость при 110°C;
11. Выгрузка смеси в холодный смеситель при 125°C;

12. Выгрузка смеси в промежуточную емкость при 40°C.

Процесс смешения компонентов нанокompозитного ПВХ-пластиката осуществлялось на оборудовании, приведенном в таблице 32.

Таблица 32

Оборудование для смешивания компонентов ПВХ-пластиката

<i>Наименование</i>	<i>Марка</i>	<i>Вместимость, л</i>	<i>Мощность, кВт</i>
Горячий смеситель	R 600	600	145
Холодный смеситель	НС 2500	2500	30
Промежуточная емкость	T 01 - 7022	1500	5

Для приготовления рабочей смеси ПВХ-пластиката марки И40-13А использовались материалы, приведенные в таблице 33.

Таблица 33

Основные материалы для изготовления ПВХ-пластиката марки И40-13 А

<i>Материал</i>	<i>Обозначение документа</i>
Поливинилхлорид суспензионный (ПВХ)	ТУ 2212-012-46696320-2008
Диоктилфталат (ДОФ)	8728-88
Свинец сернистокислый трехосновный	ТУ 2492-004-10269039-05
Дифенилолпропан технический	ГОСТ 12138-86
Мел природный тонкодисперсный	ТУ 5743-001-22242270-2002
Кислота стеариновая	ГОСТ 6484-96
Кальция стеарат	ТУ 6-0917-317-96
Эпоксидированное соевое масло	ТУ 6-10-722-72

Введение наполнителя – органоглины осуществлялось на различных стадиях технологического процесса.

Порядок введения нанонаполнителя на разных стадиях технологического процесса

Введение нанонаполнителя на стадии загрузки малых компонентов включало следующие операции:

1. Взвешивание ПВХ порошка;
2. Взвешивание в весах для жидких продуктов диоктилфталата;
3. Запуск горячего смесителя на первой скорости;
4. Дозировка ПВХ порошка в горячий смеситель;
5. Загрузка малых компонентов в горячий смеситель с добавлением органоглины;
6. Переход горячего смесителя на вторую скорость;
7. Загрузка диоктилфталата в горячий смеситель при 60°C;
8. Загрузка мела в горячий смеситель при 95°C;
9. Переход горячего смесителя на первую скорость при 10°C;
10. Переход горячего смесителя на вторую скорость при 110°C;
11. Выгрузка смеси в холодный смеситель при 125°C;
12. Выгрузка смеси в промежуточную емкость при 40°C.

Введение нанонаполнителя на стадии загрузки пластификатора включало следующие операции:

1. Взвешивание ПВХ порошка;
2. Взвешивание в весах для жидких продуктов диоктилфталата;
3. Запуск горячего смесителя на первой скорости;
4. Дозировка ПВХ порошка в горячий смеситель;
5. Загрузка малых компонентов в горячий смеситель;
6. Переход на вторую скорость;
7. Загрузка диоктилфталата в горячий смеситель при 60 °С, с добавлением органоглины;
8. Загрузка мела в горячий смеситель при 95 °С;

9. Переход на первую скорость при 105 °С;
10. Переход на вторую скорость при 110 °С;
11. Выгрузка смеси в холодный смеситель при 125 °С;
12. Выгрузка смеси в промежуточную емкость при 40 °С;

Введение нанонаполнителя на стадии загрузки мела включало следующие операции:

1. Взвешивание ПВХ порошка;
2. Взвешивание в весах для жидких продуктов диоктилфталата;
3. Запуск горячего смесителя на первой скорости;
4. Дозировка ПВХ порошка в горячий смеситель;
5. Загрузка малых компонентов в горячий смеситель;
6. Переход горячего смесителя на вторую скорость;
7. Загрузка диоктилфталата в горячий смеситель при 60 °С;
8. Загрузка мела в горячий смеситель при 95 °С, с добавлением органоглины;
9. Переход горячего смесителя на первую скорость при 105 °С;
10. Переход горячего смесителя на вторую скорость при 110 °С;
11. Выгрузка смеси в холодный смеситель при 125 °С;
12. Выгрузка смеси в промежуточную емкость при 40 °С.

Введение нанонаполнителя после загрузки всех компонентов включало следующие операции:

1. Взвешивание ПВХ порошка;
2. Взвешивание на весах для жидких продуктов диоктилфталата;
3. Запуск горячего смесителя на первой скорости;
4. Дозировка ПВХ порошка в горячий смеситель;
5. Загрузка малых компонентов в горячий смеситель;
6. Переход горячего смесителя на вторую скорость;
7. Загрузка диоктилфталата в горячий смеситель при 60 °С;
8. Загрузка мела в горячий смеситель при 95 °С;
9. Загрузка органоглины в количестве 0,5 кг;

10. Переход горячего смесителя на первую скорость при 105 °С;
11. Переход горячего смесителя на вторую скорость при 110 °С;
12. Выгрузка смеси в холодный смеситель при 125 °С;
13. Выгрузка смеси в промежуточную емкость при 40 °С.

Стадия экструдирования

Полученные смеси засыпаются в экструдер, с целью экструдирования и гранулирования композиций. Для исключения попадания в гранулы посторонних включений, на экструдере были установлены две стальные сетки с размерами ячейки 0,5 мм и одна латунная с размерами ячеек 0,15 мм между стальными. При повышении давления более чем на 25 %, проводили замену сеток. При достижении максимального уровня в резервуаре для гранулята выгрузку готового продукта производили в биг-бэги. К каждому заполненному биг-бэгу прилагалась бирка с указанием на ней: датой, маркой, номером партии.

Параметры режима работы экструдера для изготовления нанокompозитного ПВХ-пластиката приведены в таблице 34.

Таблица 34

Режим работы экструдера

<i>Температура по зонам шнека, °С</i>				<i>Температура по зонам головки битрудера, °С</i>			
1	2	3	4	1	2	3	4
145	150	155	160	165	165	165	165

Частота вращения шнека воронки, об/мин	4-20
Частота вращения шнека битрудера, об/мин	8-40
Частота вращения ножей, об/мин	100-400
Давление расплава в битрудере, об/мин	22
Давление массы в воронке, об/мин	1

Оценка качества нанокompозитного ПВХ-пластиката

Результаты исследования композитов, полученных при варьировании стадии введения нанонаполнителя показали, что наилучшие результаты достигнуты при добавлении органоглины совместно с малыми компонентами и эпоксидным соевым маслом. Установлено, что удельное объемное электрическое сопротивление экспериментальных образцов полученных при введении нанонаполнителя совместно с малыми компонентами повысилось и составило $120 \cdot 10^{13}$ Ом*см (рис. 70).

Прочность при разрыве улучшается при введении нанонаполнителя на стадии загрузки природного тонкодисперсного мела и составляет 23,2 МПа (рис. 71).

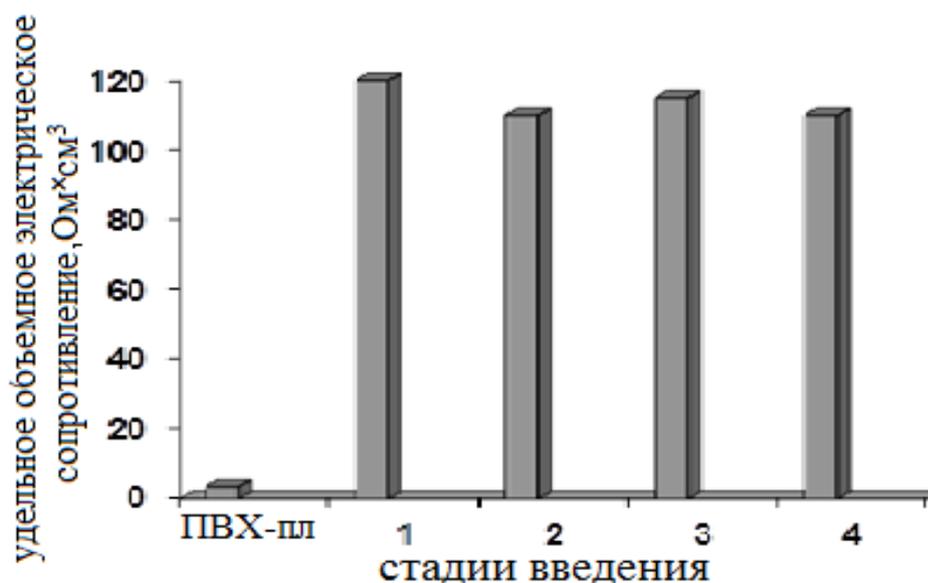


Рис. 70. Удельное объемное электрическое сопротивление экспериментальных образцов полученных при введении ОГ на различных стадиях технологического процесса: 1 – совместно с малыми компонентами смеси; 2 – совместно с ДОФ; 3 – совместно с мелом; 4 – после всех компонентов смеси

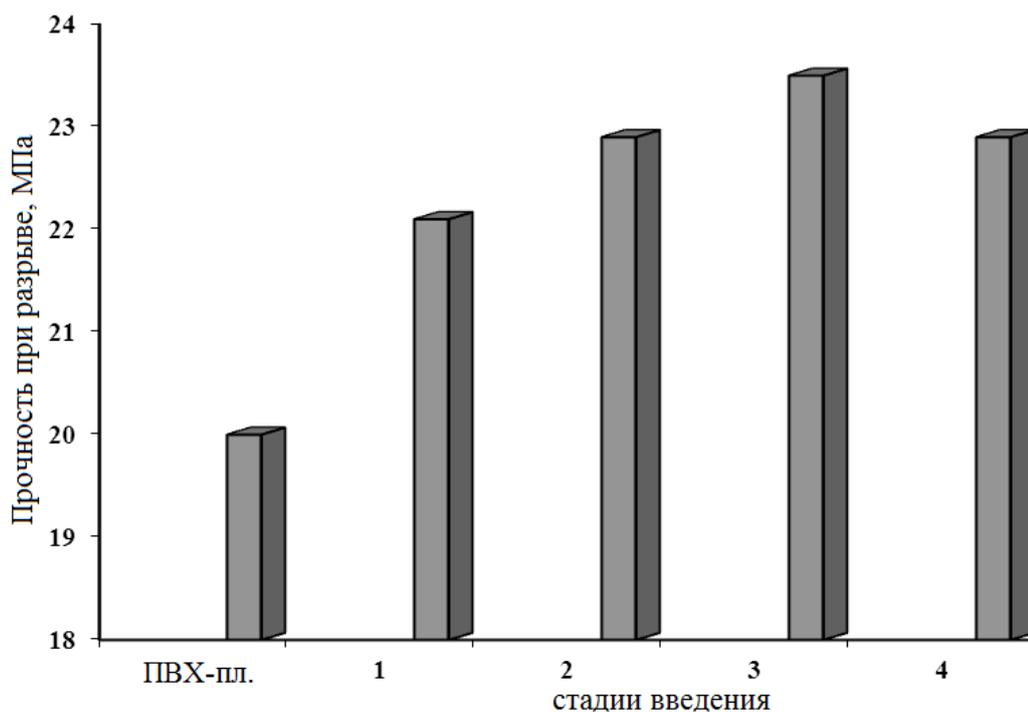


Рис.71. Прочность при разрыве экспериментальных образцов при введении полученных при введении ОГ на различных стадиях технологического процесса:

1 – совместно с малыми компонентами смеси; 2 – совместно с ДОФ;
3 – совместно с мелом; 4 – после всех компонентов смеси.

На рисунке 72 приведены результаты измерения кислородного индекса экспериментальных образцов.

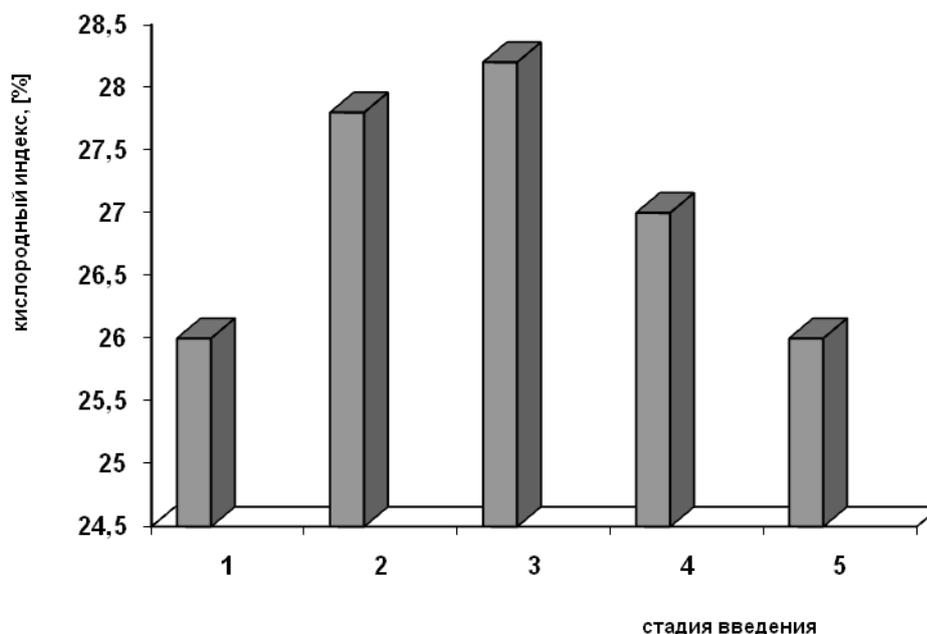


Рис.72. Зависимость кислородного индекса от стадии введения органоглины в реакцию смесь: 1- исходный ПВХ-пластикат; введение 5 % органоглины: 2 - со сложноэфирным пластификатором (ДОФ); 3- с малыми компонентами смеси; 4- с мелом; 5- после всех компонентов смеси.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальным является введение нанонаполнителя совместно с малыми компонентами смеси.

4.2.9 Возможности оптимизации технологической схемы получения композиционного ПВХ-пластиката

До экструдирования полимерной композиции с целью получения нанокompозитного ПВХ-пластиката, необходимо провести подготовительные мероприятия. К подготовительным операциям относятся, просеивание, сушка, взвешивание компонентов. Просеивание производят с целью очистки материала от посторонних включений и крупных агломератов. При этом материалы, в частности ПВХ, подлежащие просеиванию, высыпают на специальное сито и после просеивания с помощью вакуума направляют в

бункеры. Особенно тщательно необходимо просеивать органоглину. Так, при хранении наночастицы, вследствие высокой удельной поверхности, слипаются, образуя агломераты. Предварительное просеивание нанонаполнителя до введения в технологический процесс приводит к полному отсутствию посторонних включений, улучшению прочности, твердости и соответствию требованиям технического задания.

Взвешивание компонентов при приготовлении ПВХ-пластиката производят непрерывно в специальных весовых (для сыпучих веществ) или объемных дозаторах (для жидких компонентов). Малые компоненты взвешиваются по отдельности, но до введения в реакционную смесь предварительно перемешиваются механически, что также способствует получению лучшего качества нанокompозитного кабельного пластиката.

После определения состава ПВХ-пластиката необходимо осуществить смешение выбранных компонентов. Под смешением понимается принудительно осуществляемый процесс перехода системы из состояния, характеризуемого сосуществованием областей, состоящих из большого числа молекул одного из компонентов, в состояние со статистическим случайным распределением ингредиентов. Как правило, смешение основных компонентов при получении ПВХ-пластиков, осуществляют в две стадии: например, сначала горячее смешение, а затем холодное смешение.

Этап горячего смешения представляет собой приготовление при повышенной температуре однородной смеси на основе основных компонентов, используемых при производстве ПВХ-пластиката. Для приготовления смесей наиболее эффективно использование смесителей с мешалками. Под действием лопастей мешалок будет достигаться вращение частиц основных компонентов композиции и взаимное перемещение их в объеме смесителя, что позволит быстро получить однородную смесь. Именно на этой стадии происходит процесс набухания ПВХ в пластификаторе. Последнее Важно отметить, что для более эффективного набухания ПВХ в пластификаторе, смешение проводят при повышенной температуре. При

этом нагрев смеси происходит за счет внешнего источника и за счет сил трения, которая создается внутри смесителя при движении частиц твердых компонентов ПВХ-пластиката.

Вторая стадия смешения – холодная, проводят на горизонтально цилиндрическом смесителе, лопасти мешалки также расположены горизонтально. При вращении мешалки перемешивание компонентов происходит за счет циркуляции сыпучего материала. Данный способ, несмотря на простоту, обеспечивает достаточно хорошее смешение и за счет отсутствия внешнего источника тепла и сил трения позволяет снизить температуру смеси достаточно интенсивно до температуры производственного помещения. Оптимизацию процесса смешения, дающую идеальное смешение ингредиентов смеси можно было бы осуществить при использовании барабанных смесителей со встроенными внутри мешалками. При таких условиях проводят дополнительное перемешивание компонентов.

Именно на этой стадии, когда смесь представляет собой холодную массу, необходимо введение новой добавки - органоглины, частицы которой имеют наноразмер.

Процесс введения органоглины можно рассматривать как перемешивание данной добавки к уже имеющейся ПВХ системы – смеси. При этом распределение наночастиц примешиваемого компонента (органоглины) в процессе смешения становится все более равномерным похожим на «идеальное смешение». Такое равномерное распределение наночастиц органоглины достигнуто только при введении их на стадии холодного смешения и увеличении дополнительно продолжительности процесса смешения на 5-7 мин. Выход композиционного материала при введении на стадии холодного смешения показывает больший выход продукции и более однородное смешение.

При этом, введение добавки в полимерную композицию возможно только после охлаждения смеси до температуры производственного помещения. введение наночастиц органоглины в горячую полимерную

композицию приведет к их агломерации и пассивации поверхности частиц активного наполнителя-модификатора вследствие взаимодействия его с жидкими добавками. В частности, имея развитую поверхность, наночастицы органоглины могут поглощать пластификатор, содержащийся в системе. Это в свою очередь приведет к получению неоднородной смеси, а также к невозможности реализации потенциальных возможностей активного наполнителя влиять на весь комплекс свойств полимерной композиции. При испытании технологического процесса показано, что при введении нанонаполнителя вместе с пластификатором не достигается необходимое качество пластика, выход продукции также меньше.

Следует отметить, что смешение компонентов в твердом порошкообразном состоянии в смесителях с мешалками не приведет к той однородной смеси, к которой стремятся технологи. Кроме того, использование этой порошкообразной смеси для нанесения в качестве изоляции на электрические кабели достаточно непросто. Гранулирование – это превращение полимера в сыпучий зернистый продукт, состоящий из однородных по размеру частиц. Гранулы могут иметь форму цилиндра, шара, куба, прямоугольной пластины и т.д. Исходя из этого для решения задач дополнительного распределения наночастиц органоглины в ПВХ-композиции, а также с целью получения гранулированного материала используют экструзию. При этом при введении порошкообразных наполнителей – модификаторов в полимерные материалы, исследователями и технологами приходится решать ряд сложных задач, таких, как определение оптимального размера частиц, концентрации модификатора, желательного вида структуры системы полимер-наполнитель. В последнем случае следует определить, какой тип структуры (более или менее равномерное распределение частиц в объеме полимерной матрицы, образование различных структур с участием частиц наполнителя-модификатора) наиболее целесообразен для достижения заданного комплекса свойств изделий.

Процесс экструзии заключается в смешении основных компонентов полимерной композиции в расплаве и непрерывном выдавливании расплава композиции через формующую головку, получении гранулята или придании ему необходимой конфигурации. Именно после сухого смешения основных ингредиентов ПВХ-пластиката, последние поддают в экструдер для дополнительного смешивания и получения гранулята на их основе. Экструдер должен обеспечивать передвижение ПВХ-пластиката вдоль цилиндра, его плавление и гомогенизацию, а также создание в цилиндре машины гидростатического давления. Поскольку процесс экструзии можно осуществлять непрерывно, он вполне является достаточно прогрессивным, который позволит получить композиционные материалы на основе ПВХ-пластиката с небольшими трудовыми и энергетическими затратами.

Как правило, экструзия материалов на основе ПВХ сопровождается выделением газообразных продуктов, возникает необходимость их удаления. В связи с этим возникает необходимость введения дополнительной зоны – зоны дегазации (отсоса), на протяжении которой осуществляют удаление летучих газообразных продуктов.

Применительно к выбранному типу экструдера необходимо определить режимы, обеспечивающие наибольшую производительность экструдера. Это диктуется настоящей необходимостью увеличения производительности труда при переработке ПВХ-пластиката.

Оптимальные температурные режимы работы экструдера при переработке нанокompозитов на основе ПВХ-пластиката устанавливают в пределах, указанных в таблице 35.

Температурные режимы работы экструдера

Назначение пластиката	Температура, °С				
	в зонах цилиндра			в головке	в матрице
	1	2	3		
Для изоляции	135±5	155±5	165±5	165±5	160±5
Для оболочек	135±5	155±5	165±5	165±5	160±5

На основании совокупности исследований показаны возможности оптимизации ТП получения нанокompозитного поливинилхлоридного пластиката в части введения нанонаполнителя.

4.2.10. Разработка новых рецептур огнестойкого ПВХ-пластиката для кабельной изоляции, оболочки и заполнения

Обеспечение всего комплекса требований пожарной безопасности кабеля требует разработки поливинилхлоридных пластикатов пониженной пожарной опасности отдельно для изоляции, оболочки и заполнения с разными требованиями к каждому материалу.

Сложность решения задачи заключалась в том, что поливинилхлоридный пластикат представляет собой многокомпонентную систему и достижение одного параметра эксплуатационных или технологических свойств может ухудшить другой не менее важный показатель. Например, достижение требуемого значения кислородного индекса 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 поливинилхлоридного пластиката (карбонат кальция, ДОФ, ДИНФ, галоидные антипирены, гидроксиды

металлов, органоглина и т. д.) не позволяет достичь необходимого комплекса свойств. Учитывая полученные результаты по выявлению влияния природы и концентрации каждого компонента сложных рецептур поливинилхлоридных композитов на физико-химические показатели, термостабильность и огнестойкость кабельного пластика экспериментально определены и обоснованы интервалы сочетания компонентов ПВХ-пластиката, что позволило разработать рецептуры кабельных пластикатов для изоляции, оболочки и заполнения с требуемым комплексом свойств.

С учетом проведенных исследований и сделанных выводов оптимизированы рецептуры ПВХ-пластикатов, предназначенных для изготовления оболочки (ППО), заполнения (ППВ) и изоляции (ППИ) кабеля. Основные характеристики разработанных поливинилхлоридных пластикатов, для изоляции, оболочки и заполнения приведены в таблице 36.

Таблица 36

Характеристики разработанных ПВХ -пластикатов с повышенной огнестойкостью

Типы разработанного пластиката Показатели	Тип ППИ (изоляция)	Тип ППО (оболочка)	Тип ППВ (заполнение)
Удельное объемное электрическое сопротивление при $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, Ом·см	$7,3 \times 10^{13}$	1×10^{14}	-
Прочность при разрыве, МПа	16	19	5
Относительное удлинение	272	253	202

при разрыве, %			
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 36, полученные ПВХ-пластикаты сочетают высокую огнестойкость с повышенными физико-механическими, диэлектрическими и термическими свойствами.

Однако следует отметить, что ни один метод испытаний горючести в самостоятельном виде не может дать информацию об истинной пожароопасности полимерных материалов. Поэтому кроме КИ нами оценены также такие характеристики, как стойкость к горению по американскому стандарту UL94 и тепловыделение при горении с использованием метода конкалориметрии.

Определение стойкости к горению исследуемых составов по американскому стандарту UL-94, показало, что образцы, полученные по разработанным рецептурам, затухают сразу после выноса из пламени, тогда как исходный пластикат продолжает гореть в течении 30 сек.

По стандарту UL-94 полученные образцы ПВХ-пластиката относятся к категории V-0, т.е. к полимерным материалам пониженной горючести. На рис.73 приведены кон-калориметрические кривые тепловыделения разработанных ПВХ - пластикутов (ППИ, ППО, ППВ) в сравнении с

пластиком марки И40-13А, полученные при тепловом инициирующем импульсе 50 кВт/м² по стандартному методу ISO 5660-1 [271].

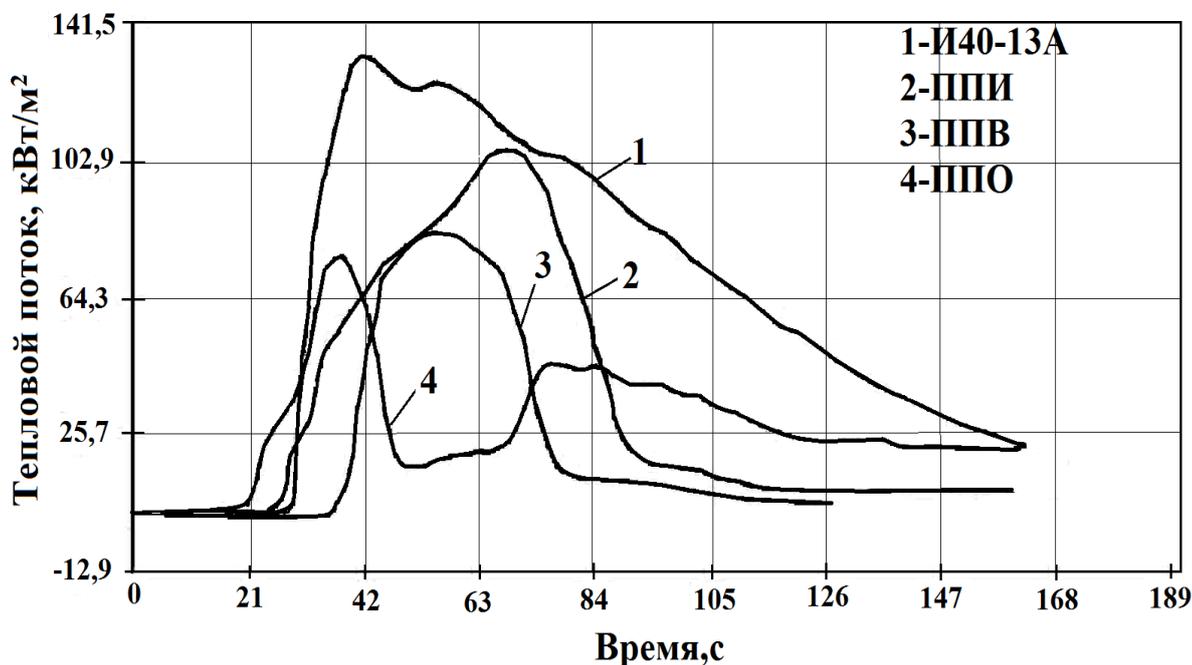


Рис. 73. Тепловыделение разработанных поливинилхлоридных пластиков ППИ, ППО, ППВ в сравнении с пластиком марки И40-13А.

Как видно из рис. 73, тепловыделение разработанных образцов значительно ниже по сравнению со стандартным пластиком. Максимальное тепловыделение для разработанных образцов 104 кВт/м², что на 40 единиц ниже по сравнению с известными зарубежными марками Элигран 2110 и Лоугстран 2110.

Выполненный комплекс испытаний показал, что разработанные ПВХ-пластики для изоляции, оболочки и заполнения превышают зарубежные и отечественные аналоги по стойкости к воспламенению и горению, показателю дымообразования, значению теплоты сгорания (таблица 37).

Сравнение основных параметров зарубежных и отечественных кабельных ПВХ –пластикатов для изоляции с разработанным пластикатом

Наименование показателя	Известные зарубежные марки		Отечественная марка	Разработанный ПВХ-пластикат
	Трудногорючий пластикат фирмы Лоусгран® ППИ 30-30Т	Трудногорючий пластикат фирмы Элигран® ППИ 30-30Т	ППИ 30-30	ППИ
Кислородный индекс, % не менее	30	30	30	35
Выделение HCl, мг/г	150	130	130	120
Дымообразование, $D_{\text{макс}}$	220	200	280	150
Температура хрупкости, °С,	-30	-30	-30	-30
Прочность при разрыве, МПа	15	15	15	16
Относительное 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 рецептов на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель» получены опытно-промышленные партии поливинилхлоридного кабельного пластиката для оболочки, изоляции и заполнения. Испытания опытно-промышленной партии показали, что разработанные рецептуры позволяют повысить технологичность ПВХ

компози́тов при переработке и получать огнестойкие материалы с повышенными физико-химическими показателями.

Акт внедрения разработанных рецептур ПВХ-пластикатов приведен в приложении к диссертации.

ГЛАВА 5.

5.1. Теоретическое описание теплостойкости нанокompозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина.

Как известно [308, 309], введение небольших количеств (до 5 масс. %) органоглины в полимерную матрицу приводит к существенному улучшению практически всех эксплуатационных характеристик. В частности, наблюдается повышение теплостойкости, характеризуемой температурой размягчения по Вика [309]. Указанное повышение обусловлено теми же структурными факторами, что и увеличение температуры стеклования нанокompозитов, поэтому авторы [309] использовали модель, предложенную Дросте и ДиБенедетто [310] для описания этого эффекта. Целью настоящей главы диссертации является прямая структурная трактовка теплостойкости нанокompозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина.

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки U40-13A, рецептура 8/2 ГОСТ 5960-72 [6]. В качестве нанонаполнителя применялся продукт модификации монтмориллонита (ММТ) месторождения Герпегеж (КБР, Российская Федерация), модифицированный мочевиной в количестве 10 масс. % с катионнообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины. Содержание органоглины в нанокompозитах варьировалось в пределах 1-10 масс. %.

Получение нанокompозитов ПВХ/ММТ выполнено следующим образом. Компоненты смешивались в двухскоростном смесителе R 600/НС 2500 фирмы Diosna, конструкция которого обеспечивает интенсивное перемешивание в турбулентном режиме с высокой гомогенизацией смесей и продувку горячим воздухом. После интенсивного перемешивания компонентов при температуре 383-393 К композицию охлаждали до температуры 313 К и перерабатывали на двухшнековом экструдере JiangsuXindaScienceandTechnology, марки PSHJ-20, производство Китай, при температуре 418-438 К и скорости вращения шнека 150 об/мин.

Листовой нанокомпозит получен методом горячего вальцевания при температуре (433 ± 10) К в течение 5-15 мин. Образцы в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80 [311] вырубались штампом. Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на универсальной испытательной машине GotechTestingMachineCT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2\times 10^{-3}$ с⁻¹.

Для оценки теплостойкости нанокомпозитов использовали метод определения температуры размягчения по Вика согласно ГОСТ 15088-83 [272]. Сущность метода заключается в определении температуры, при которой стандартный индентор проникает под действием нагрузки в испытуемый образец, нагреваемый с постоянной скоростью, на глубину 1 мм. Иглу с плоским концом, нагруженную определенной массой, вводили в прямой контакт с образцом. Используемая масса обеспечивала нагрузку $10\pm 0,2$ Н. Образец и игла нагревались со скоростью 50 ± 5 К/час. Температура, при которой игла внедряется на глубину $1\pm 0,01$ мм, регистрировалась в качестве теплостойкости по Вика T_p .

Изучение экспериментальных зависимостей температуры размягчения T_p и модуля упругости E_n от содержания органоглины для рассматриваемых нанокомпозитов показало их симбатность с максимум при массовом содержании органоглины 7 масс. %. Такая симбатность предполагает определенную корреляцию между T_p и E_n . Действительно, приведенная на рис. 74 зависимость для нанокомпозитов ПВХ/ММТ показала линейный рост T_p по мере увеличения E_n и эта корреляция аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$T_p = 0,95E_n + 293, \text{ К}, \quad (38)$$

где величина E_n дается в МПа.

Значение $E_n \approx 0$ достигается в том случае, когда температура

размягчения равна температуре испытаний, т.е. когда полимерный материал становится каучукоподобным. Указанная корреляция $T_p(E_n)$ предполагает, что температура размягчения контролируется теми же структурными факторами, что и модуль упругости нанокомпозита. Сначала рассмотрим зависимость T_p от наиболее общей характеристики структуры полимерных материалов – ее фрактальной размерности d_f , которую можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [312]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (39)$$

где C_∞ - характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [313], d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

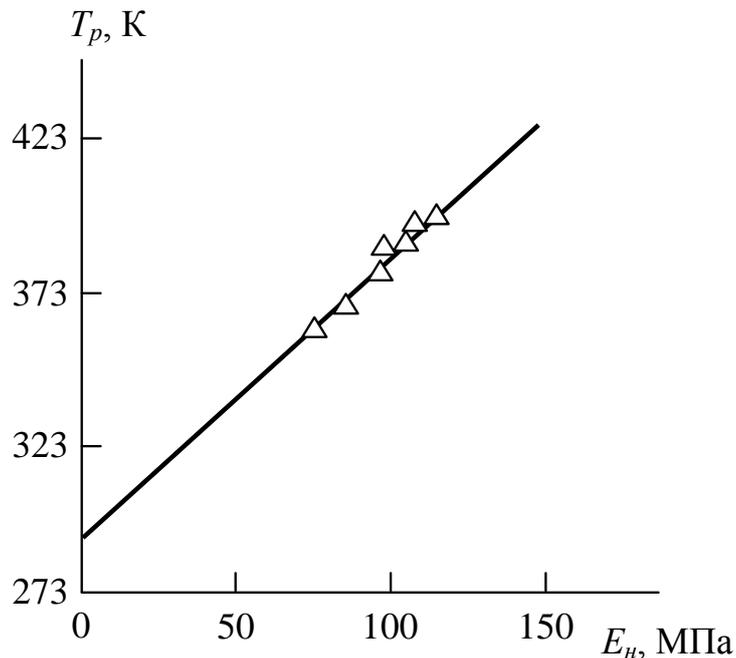


Рис. 74. Зависимость температуры размягчения по Вика T_p от модуля упругости E_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Величину C_∞ можно определить следующим образом [309]:

$$C_{\infty} = 2 + 0,6b_{\alpha}W_n, \quad (40)$$

где b_{α} - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах, W_n – массовое содержание органоглины.

Величина b_{α} для нанокомпозитов полимер/органоглина может быть оценена с помощью следующего соотношения [308]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_{\alpha})^{1,7}, \quad (41)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной [308], φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, которое определяется согласно хорошо известной формуле [308]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (42)$$

где ρ_n – плотность нанонаполнителя, которая в случае наночастиц рассчитывается следующим образом [308]:

$$\rho_n = 188(D_c)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (43)$$

где D_c – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм.

В случае органоглины параметр D_c определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [308].

На рис. 75 приведена зависимость $T_p(d_f)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, которая оказалась линейной, показала увеличение T_p по

мере роста d_f и аналитически может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$T_p = 243 + 206(d_f - 2), \quad \text{К.} \quad (44)$$

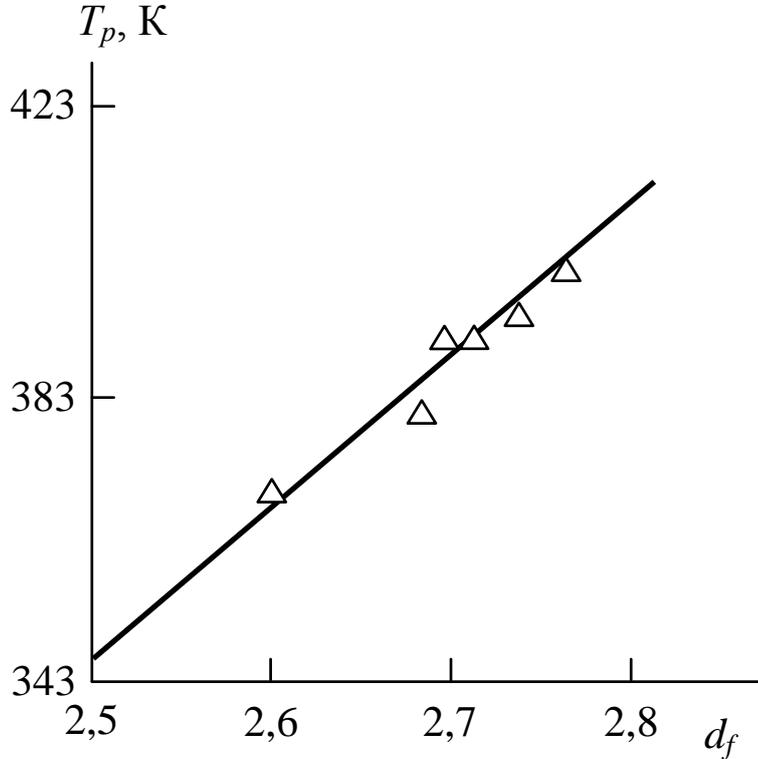


Рис. 75. Зависимость температуры размягчения по Вика T_p от фрактальной размерности структуры d_f для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Уравнение (44) позволяет сделать ряд выводов. Как известно [308], одним из достоинств фрактального анализа являются четко определенные граничные значения его основных характеристик – фрактальных размерностей. Например, величина d_f для реальных твердых тел варьируется в пределах 2,0-2,95 [314]. Это позволяет определить предельные значения T_p для рассматриваемых нанокомпозитов. Так, минимальная величина T_p (T_p^{\min}) достигается при $d_f=2$ и равна 243 К. Эта величина T_p^{\min} не является случайной – она соответствует температуре β -перехода T_β , т.е. температуре размораживания крупномасштабной сегментальной подвижности, которая

для ПВХ равна 230-250 К [315]. Отметим, что для нанокompозитов с пористой полимерной матрицей ($d_f < 2$) величина T_p^{\min} может быть ниже 243 К. Максимальная величина T_p (T_p^{\max}) достигается при $d_f = 2,95$ и равна 439 К согласно уравнению (44). В свою очередь, температура T_p^{\max} соответствует температуре так называемого перехода «жидкость 1 – жидкость 2» T_{II} , при которой реализуется переход от «жидкости с фиксированной структурой» к истинно жидкому состоянию. По существу, T_{II} -переход определяет физическую границу между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями полимеров. Величину T_{II} можно оценить следующим образом [315]:

$$T_{II} = (1,20 \pm 0,05)T_c, \quad (45)$$

где T_c – температура стеклования, равная для ПВХ 350 К [294].

Из уравнения (45) следует, что для рассматриваемых нанокompозитов $T_{II} = 403-438$ К. Поэтому переработка нанокompозитов ПВХ/ММТ выполняется именно при этой температуре (см. экспериментальный раздел).

Далее рассмотрим более подробно те структурные характеристики, которые определяют величину T_p . Сочетание уравнений (38) и (41) позволяет получить следующее соотношение:

$$T_p = 293 + 0,95E_m \left[1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^{1,7} \right]. \quad (46)$$

Из уравнения (46) следует, что при $E_m = \text{const}$ величина T_p определяется тремя структурными характеристиками: типом структуры органоглины (эсфолиированная или интеркалированная), характеризуемым коэффициентом c , объемным содержанием органоглины φ_n и уровнем межфазной адгезии b_α между полимерной матрицей и нанонаполнителем. Например, при постоянных значениях φ_n и b_α изменение структуры органоглины с интеркалированной на эсфолиированную увеличивает значение T_p на 11-31 К в зависимости от содержания органоглины. Отметим,

что приведенная оценка дает заниженное приращение T_p , поскольку указанное изменение структуры органоглины существенно повышает уровень межфазной адгезии [309].

На рис. 76 приведено сравнение зависимостей $T_p(\varphi_n)$, рассчитанной согласно уравнению (46) и полученной экспериментально, для рассматриваемых нанокомпозитов. Из графика рис. 76 следует хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет менее 1 %.

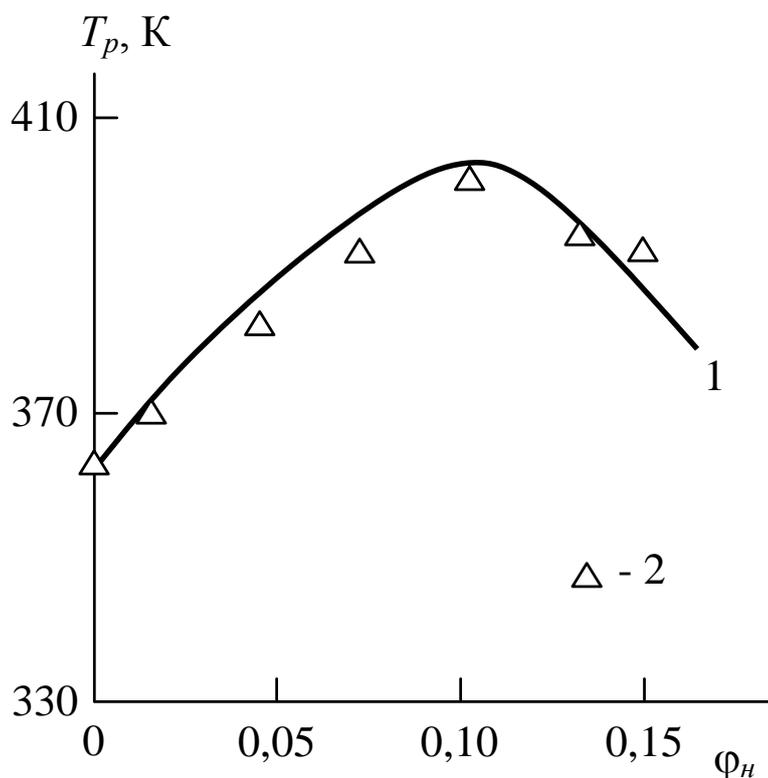


Рис. 76. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (60) (52) и полученной экспериментально (2) зависимостей температуры размягчения по Вика T_p от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Отметим, что уравнение (60) использует параметр E_m и поэтому дает корректную величину T_p только для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Для нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/монтмориллонит

(ПЭВП/ММТ) и полипропилен/монтмориллонит (ПП/ММТ) величины T_p примерно равны полученным для ПВХ/ММТ, но величина E_m для них примерно в 13 раз выше, чем для пластика ПВХ [309, 316, 317]. Очевидно, что по этой причине уравнение (46) для нанокompозитов ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ неприменимо. Унифицировать эту формулу можно использованием в ней степени усиления E_n/E_m в следующей форме:

$$T_p = 293 + 68 \left(\frac{E_n}{E_m} \right), \quad \text{К.} \quad (47)$$

В этом случае расчет величины T_p согласно уравнению (47) дает соответствие экспериментальным данным для нанокompозитов ПВХ/ММТ, ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ с точностью $\pm 1,5\%$.

Особое внимание следует обратить на роль межфазной адгезии для повышения теплостойкости нанокompозитов полимер/органоглина. Так, согласно уравнению (46) максимальное значение $T_p^{\max} = 439$ К может быть достигнуто при увеличении параметра b_α в пределах 10,3-0,83 вместо полученных значений 2,50-0,39 при прочих равных условиях.

5.2. Фрактальная модель вязкости расплава нанокompозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина

Использование неорганических нанонаполнителей различных типов для получения полимерных нанокompозитов получило в настоящее время широкое распространение [308]. Однако свойства расплавов, указанных наноматериалов не исследованы достаточно полно. Как правило, когда рассматривается применение нанонаполнителей, то достигается компромисс между улучшением механических свойств в твердофазном состоянии, повышением вязкости расплава при переработке, проблемой диспергирования нанонаполнителей и экономическими показателями процесса. Исходя из этого, важным аспектом исследования полимерных

нанокompозитов является соотношение между концентрацией и геометрией нанонаполнителя и свойствами расплава нанокompозитов. Поэтому целью настоящей работы является исследование и теоретическое описание зависимости вязкости расплава нанокompозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина от содержания нанонаполнителя.

Вязкость расплава нанокompозитов ПВХ/ММТ характеризовалась показателем текучести расплава (ПТР). Измерения ПТР выполнены на экструзионном пластометре UUPТ-5 с диаметром капилляра $2,095 \pm 0,005$ мм при температуре 458 К и нагрузке 2,16 кг. Образец выдерживался при указанной температуре в течение $4,5 \pm 0,5$ мин.

Для полимерных микрокомпозитов, т.е. композитов с наполнителем микронных размеров, были получены два простых соотношения между вязкостью расплава η , модулем сдвига G в твердофазном состоянии и объемной степенью наполнения φ_n [318]. Соотношение между η и G имеет следующий вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{G}{G_0}, \quad (48)$$

где η_0 и G_0 – вязкость расплава и модуль сдвига матричного полимера, соответственно.

Кроме того, увеличение вязкости расплава микрокомпозита можно оценить следующим образом (для $\varphi_n < 0,40$) [318]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \varphi_n. \quad (49)$$

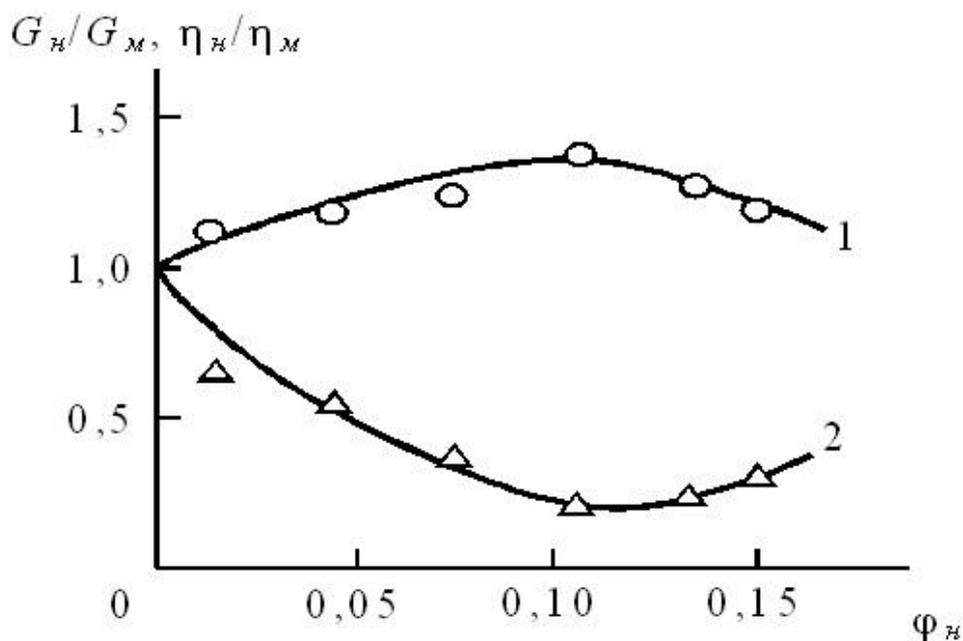


Рис. 77. Зависимости отношений модулей сдвига G_n/G_m (1) и вязкостей расплава η_n/η_m (2) нанокompозита G_n, η_n и матричного полимера G_m, η_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПВХ/ММТ.

На рис. 77 приведены зависимости отношений G_n/G_m и η_n/η_m (где G_n и η_n – модуль сдвига и вязкость расплава нанокompозита, G_m и η_m – эти же показатели для исходного матричного полимера, соответственно) от массового содержания органоглины W_n для нанокompозитов ПВХ/ММТ. Модуль сдвига G был рассчитан согласно следующему общему соотношению [308]:

$$G = \frac{E}{d_f}, \quad (50)$$

где E – модуль Юнга, d_f – фрактальная размерность структуры нанокompозита.

Размерность d_f определяется следующим образом. Сначала рассчитывается характеристическое отношение C_∞ согласно уравнению [309]:

$$C_{\infty} = 2 + 0,6b_{\alpha}W_n, \quad (40)$$

где b_{α} - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в нанокompозитах полимер/органоглина, W_n – массовое содержание органоглины.

Параметр b_{α} можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [288]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_{\alpha})^{1,7}, \quad (41)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолированной [308], а объемное содержание органоглины φ_n определяется согласно хорошо известной формуле [308]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (42)$$

где ρ_n – плотность нанонаполнителя, которая для наночастиц может быть оценена следующим образом [308]:

$$\rho_n = 188(D_q)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (43)$$

где D_q – диаметр исходной частицы нанонаполнителя, который дается в нм.

В случае органоглины параметр D_q определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее отдельной пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [308].

Далее можно рассчитать размерность d_f , используя следующее уравнение [312]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (39)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

В качестве меры вязкости расплава η принята обратная величина ПТР. Данные рис. 77 наглядно демонстрируют, что в случае исследуемых нанокомпозитов (как и всех нанокомпозитов вообще [309, 319, 320]) соотношение (1) не выполняется как качественно, так и количественно: спаду отношения η_n/η_m по мере роста ϕ_n соответствует повышение G_n/G_m и наоборот, а абсолютные величины η_n/η_m существенно ниже соответствующих значений G_n/G_m .

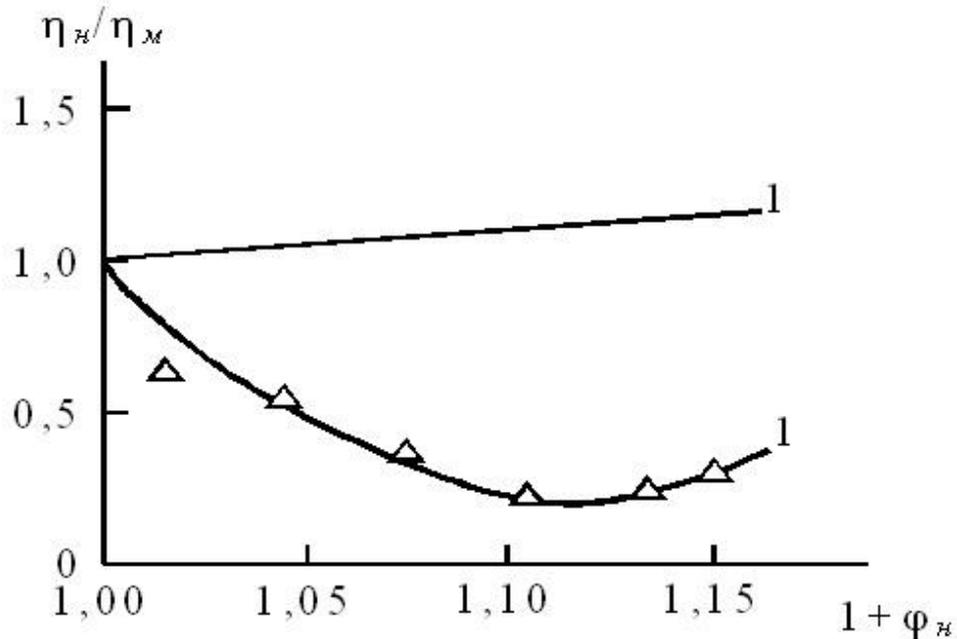


Рис. 78. Зависимости отношения вязкостей расплава нанокомпозита и матричного полимера η_n/η_m от объемного содержания нанонаполнителя ($1+\phi_n$) для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Прямая 2 показывает соотношение

1:1.

На рис. 78 приведено сравнение параметров η_n/η_m и $(1+\phi_n)$ для нанокомпозитов 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. 1 и 2 показали, что выполняемые в случае полимерных микрокомпозитов соотношения (1) и (2) некорректны для нанокомпозитов.

Указанное несоответствие требует применения принципиально отличающегося подхода для описания вязкости расплава полимерных нанокомпозитов. Таким подходом может быть фрактальный анализ, в рамках которого авторы [321] предложили следующее соотношение для оценки вязкости фрактальной жидкости η :

$$\eta(l) \sim \eta_0 l^{2-d'_f}, \quad (51)$$

где l – характерный линейный масштаб течения, η_0 – константа, d'_f – фрактальная размерность.

В случае органоглины входящие в соотношение (51) параметры определяются следующим образом. В качестве характерного линейного масштаба течения l следует принять толщину тактоида органоглины l_m , поскольку его длина и ширина остаются примерно постоянными (100 и 35 нм, соответственно [309]). Величина l_m рассчитывается следующим образом [309]:

$$l_m = (N_{nl} - 1)d_{001} + d_{nl}, \quad (52)$$

где N_{nl} – число исходных пластин в одном тактоиде интеркалированной органоглины, d_{001} – межслоевой интервал, т.е. расстояние между пластинами органоглины в тактоиде, d_{nl} – толщина одной пластины органоглины, равная 0,65 нм [309].

Величину N_{nl} можно определить согласно уравнению [309]:

$$N_{nl} = 24 - 5,7b_{\alpha}, \quad (53)$$

а межслоевой интервал d_{001} рассчитывается с помощью уравнения [309]:

$$\varphi_{m\phi} = \varphi_n \left(\frac{d_{001} - d_{nl}}{d_{nl}} \right), \quad (54)$$

где $\varphi_{m\phi}$ – относительная доля межфазных областей, которую можно оценить с помощью следующего перколяционного соотношения [308]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{m\phi})^{1,7}. \quad (55)$$

В качестве размерности d'_f следует принять фрактальную размерность d_n поверхности пластин органоглины, поскольку именно она контактирует с полимерным расплавом. Для монтмориллонита $d_n=2,78$ [322].

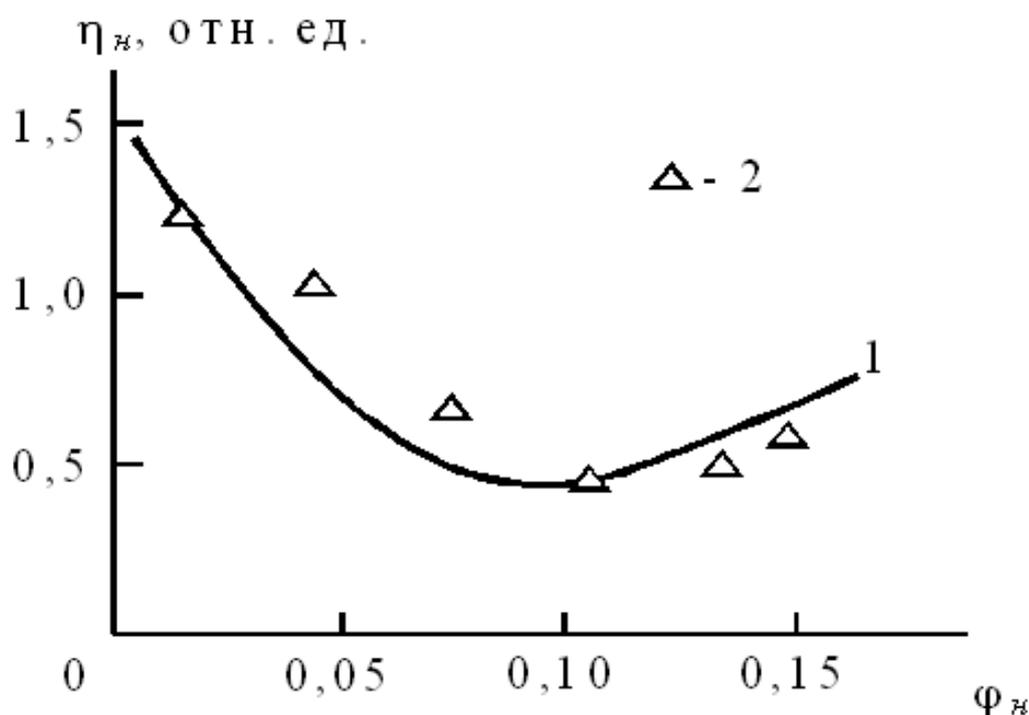


Рис. 79. Сравнение рассчитанной согласно соотношению (1) (48) и экспериментальной (49) зависимостей относительной вязкости расплава η_n от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

На рис. 79 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (51) с $\eta_0=4,5$ зависимостей вязкости расплава η_n от объемного содержания органоглины для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, предложенная фрактальная модель корректно описывает экстремальный характер экспериментальной зависимости $\eta_n(\phi_n)$. Количественное соответствие также достаточно хорошее – среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 12 %.

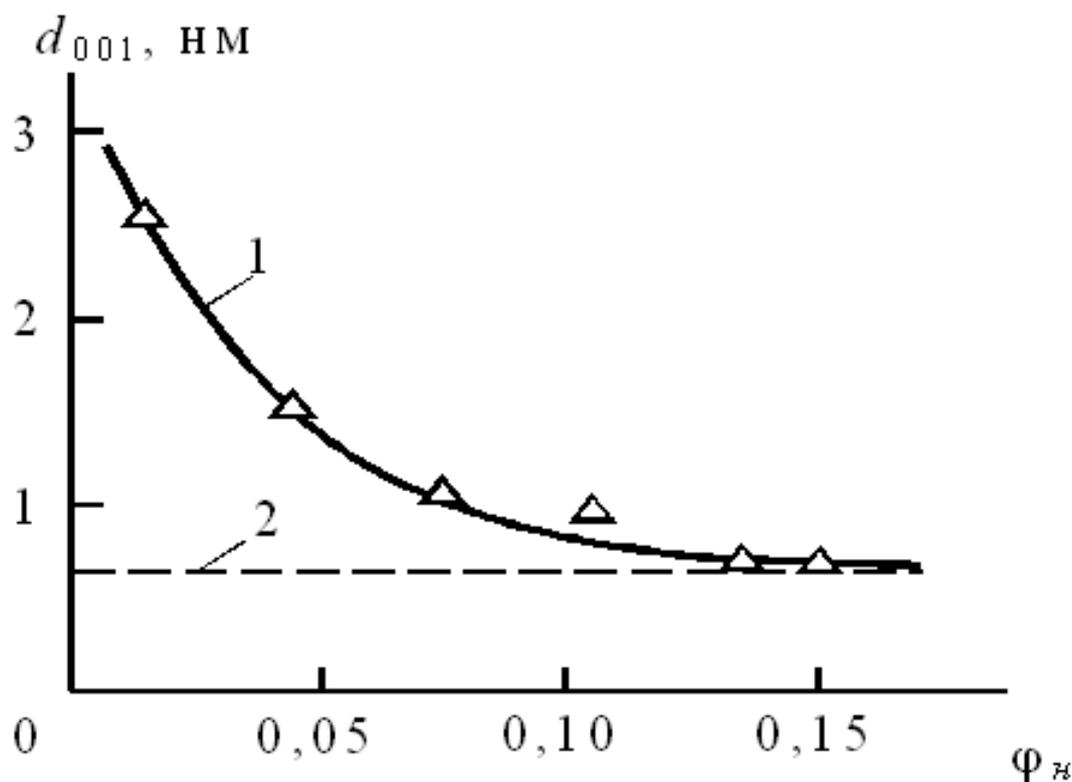


Рис. 80. Зависимость межслоевого интервала d_{001} от объемного содержания нанонаполнителя φ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ (1). Горизонтальная штриховая линия 2 указывает толщину отдельной пластины органоглины d_{nl} .

И в заключение рассмотрим причины роста η_n при $\varphi_n > 0,105$ (см. рис. 79). На рис. 80 приведена зависимость межслоевого интервала d_{001} от объемного содержания органоглины φ_n для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, наблюдается снижение d_{001} по мере роста φ_n и при $\varphi_n > 0,105$ величина $d_{001} = d_{nl}$, что означает отсутствие полимерных прослоек в тактоиде органоглины. Тогда уравнение (52) упрощается до:

$$l_m = N_{nl} d_{nl}, \quad (56)$$

что приводит к снижению l_m и росту η_n согласно соотношению (51).

5.3. Влияние крупномасштабного беспорядка на степень усиления нанокompозитов поливинилхлорид/органоглина.

Органоглина относится к анизотропным нанопополнителям, для которых большое значение имеет степень их анизотропии, т.е. отношение длины к толщине пластин (агрегатов пластин) органоглины α [323]. Степень усиления E_n/E_m нанокompозитов полимер/органоглина можно оценить согласно уравнению [302]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2\alpha C_a \varphi_n, \quad (57)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно, C_a – фактор ориентации, который для органоглины равен примерно 0,5 [323], φ_n – объемное содержание органоглины.

В случае агрегации пластин органоглины, т.е. формирования их «пачек» (тактоидов) [308], 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 нанокompозитов согласно уравнению (57). Целью настоящей работы является аналитическое исследование влияния агрегации органоглины, т.е. крупномасштабного беспорядка, на степень усиления на примере нанокompозитов поливинилхлоридный пластикат/органомодифицированный монтмориллонит.

Основным процессом, повышающим уровень крупномасштабного беспорядка в полимерных нанокompозитах, является агрегация исходных частиц нанопополнителя. Для каждого типа нанопополнителя этот процесс имеет свою специфику, но в случае применения анизотропных нанопополнителей (органоглины, углеродных нанотрубок) этот процесс

всегда уменьшает степень их анизотропии, т.е. отношение сторон α , что снижает степень усиления нанокompозитов согласно уравнению (57). Рассмотрим физические основы снижения величины α по мере увеличения содержания органоглины в рассматриваемых нанокompозитах. Как известно [309] число пластин органоглины N_{nl} в «пачке» (тактоиде) можно определить следующим образом:

$$N_{nl} = 24 - 5,7b_{\alpha}, \quad (39)$$

где b_{α} - безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель, который определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [308]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_{\alpha})^{1,7}, \quad (41)$$

где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,90 – для эфолиированной.

В свою очередь, величину φ_n можно определить согласно хорошо известной формуле [308]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (42)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, которая для наночастиц оценивается следующим образом [308]:

$$\rho_n = 188(D_c)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (43)$$

где D_c – диаметр исходной наночастицы, который дается в нм.

В случае органоглины параметр D_c определяется как среднеарифметическое трех основных ее размеров: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [308].

Альтернативный метод оценки величины N_{nl} дает следующее уравнение [308]:

$$\chi = \frac{N_{nl} d_{nl}}{(N_{nl} - 1)d_{001} + d_{nl}}, \quad (58)$$

где χ - относительное объемное содержание монтмориллонита в тактоиде («эффективной частице» [324]), d_{nl} - толщина отдельной пластины органоглины, d_{001} - межслоевой интервал, т.е. расстояние между пластинами органоглины в тактоиде, который можно оценить согласно следующей формуле [309]:

$$d_{001} = 1,27b_{\alpha, \text{нм.}} \quad (59)$$

В свою очередь, параметр χ определяется следующим образом [309]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{mf}}, \quad (60)$$

где φ_{mf} - относительная доля межфазных областей в нанокompозите, оцениваемая с помощью следующего перколяционного соотношения [308]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}. \quad (61)$$

Сравнение расчетов величины N_{nl} согласно уравнениям (53) и (58) показало их близкое соответствие.

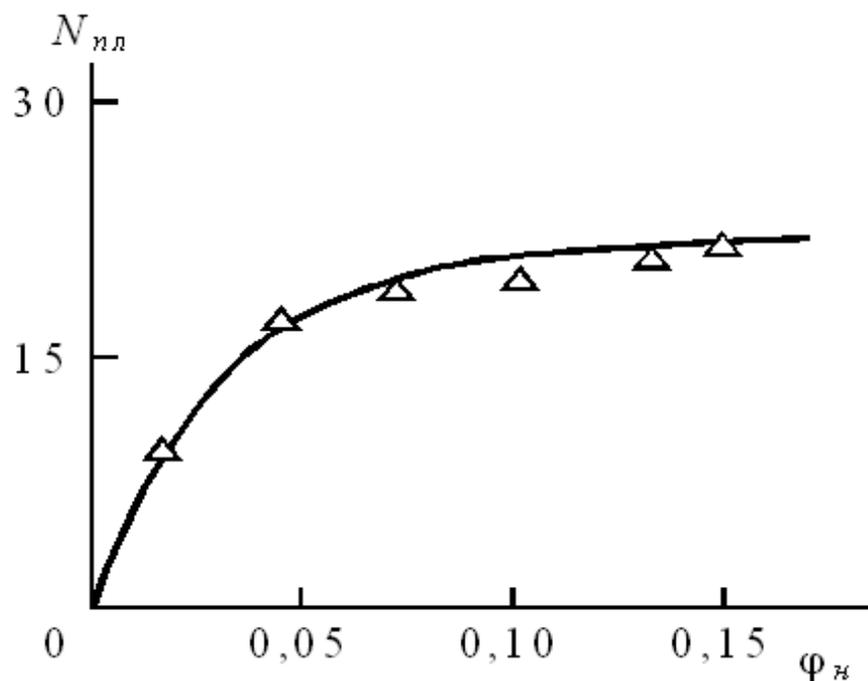


Рис. 81. Зависимость числа пластин органоглины в одном тактоиде N_{nl} от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

На рис. 81 приведена зависимость $N_{nl}(\phi_n)$ для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, уже при достаточно малых величинах $\phi_n \leq 0,05$ происходит быстрый рост N_{nl} , т.е. сильная агрегация исходных пластин органоглины, и при $\phi_n > 0,05$ величина N_{nl} выходит на асимптотическую ветвь: $N_{nl} \approx 22$. Как отмечалось выше, снижение степени анизотропии нанонаполнителя, характеризуемой параметром α , определяется его агрегацией, уровень которой можно охарактеризовать параметром N_{nl} .

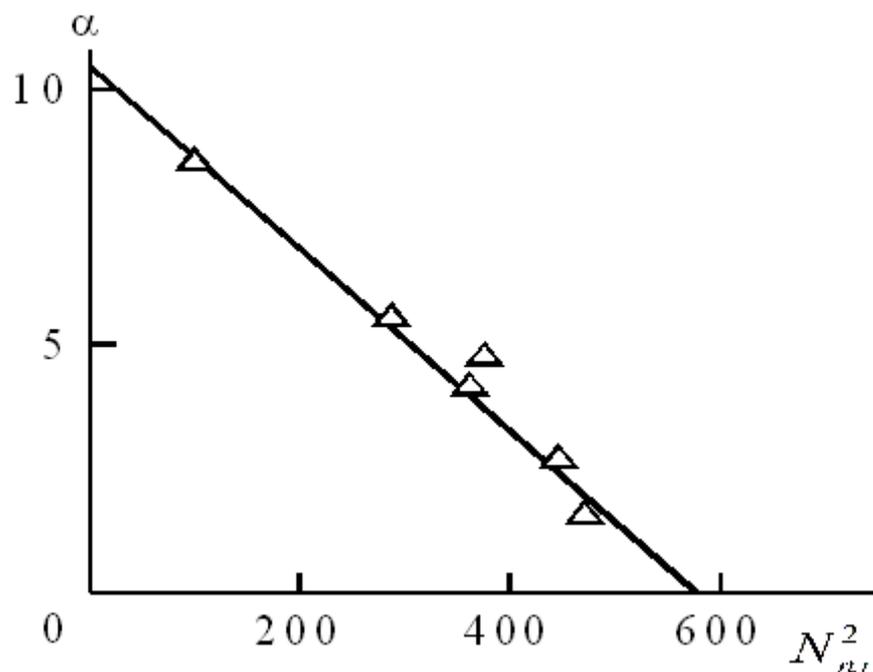


Рис. 82. Зависимость степени анизотропии органоглины α от числа ее пластин в одном тактоиде N_{pl} для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

На рис. 82 приведена зависимость $\alpha(N_{pl}^2)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, где квадратичная форма зависимости выбрана с целью ее линеаризации. Как и следовало ожидать, наблюдается снижение степени анизотропии органоглины, характеризуемой параметром α , по мере усиления агрегации ее пластин, характеризуемой величиной N_{pl} , которое аналитически выражается следующим уравнением:

$$\alpha = 10,5 - 0,018N_{pl}^2, \quad (62)$$

где величина α оценена согласно уравнению (1).

Теоретический метод оценки параметра α (α^T) можно получить следующим образом. Степень анизотропии агрегатов (тактоидов) органоглины можно определить согласно уравнению:

$$\alpha^T = \frac{L_{орг}}{t_{орг}}, \quad (63)$$

где $L_{орг}$ – длина пластины органоглины, равная ~ 100 нм [308], $t_{орг}$ – толщина ее тактоида.

В свою очередь, величина $t_{орг}$ определяется следующим образом:

$$t_{орг} = d_{001} N_{пл} + 1. \quad (64)$$

Кроме того, следует помнить, что экспериментальная величина α в уравнении (57) определяется на основе степени усиления E_H/E_M , т.е. по результатам механических испытаний. Это означает, что величина α зависит от условий передачи напряжения на межфазной границе полимерная матрица-органоглина, т.е. от величины параметра b_α . Тогда параметр α^T можно окончательно определить следующим образом:

$$\alpha^T = \frac{L_{орг} b_\alpha}{1,27 b_\alpha N_{пл} + 1}. \quad (65)$$

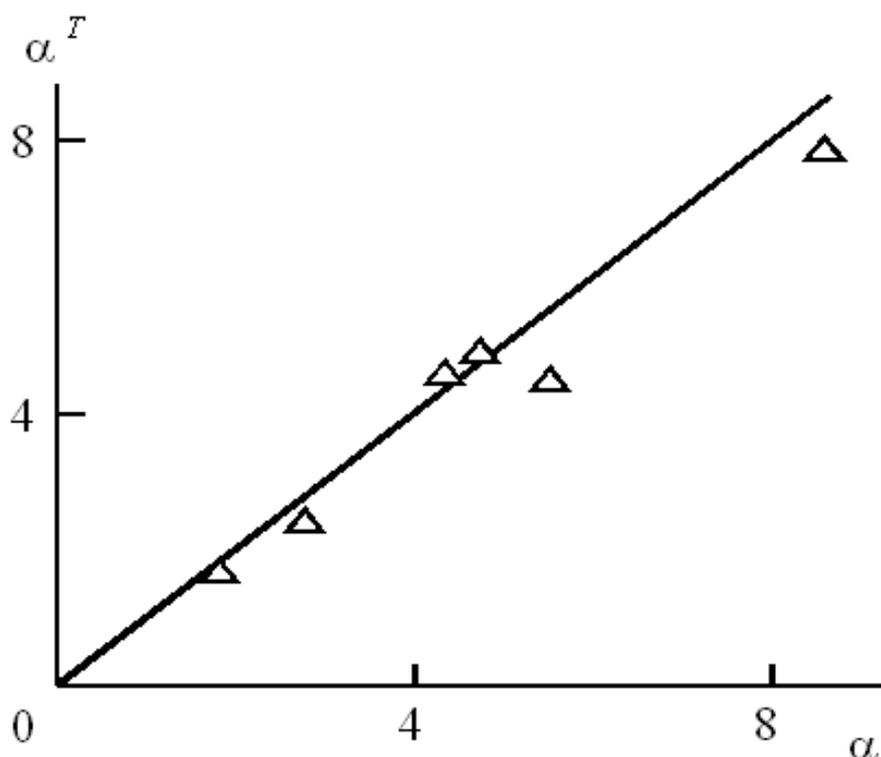


Рис. 83. Сравнение экспериментальной α и рассчитанной согласно уравнению (13) α^T степени анизотропии органоглины для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

На рис. 83 приведено сравнение экспериментальных α и рассчитанных согласно уравнению (65) α^T значений отношения сторон тактоидов органоглины, характеризующего уровень крупномасштабного беспорядка, для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие эксперимента и теории (среднее расхождение α и α^T составляет $\sim 9\%$).

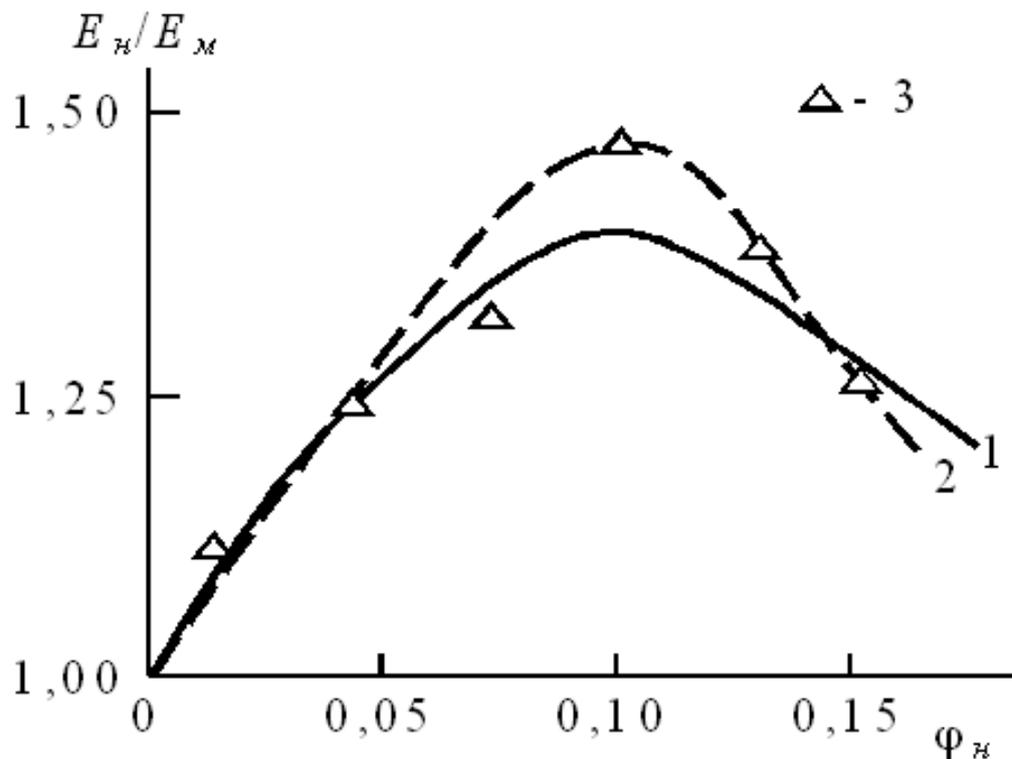


Рис. 84. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (71) с использованием формул (62) (57) и (65) (53) для определения параметра α^T и экспериментальной (55) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПВХ/ММТ.

Уравнения (53) и (65) позволяют прогнозировать степень усиления E_n/E_m по известным структурным характеристикам (N_{nl} и d_{001}) органоглины.

На рис. 84 приведено сравнение теоретических кривых $E_n/E_m(\phi_n)$, рассчитанных согласно уравнению (57), где параметр α^T определен из формул (62) и (65), и соответствующих экспериментальных данных. Как можно видеть, получено хорошее как качественное (теоретические кривые отражают максимум экспериментальной зависимости без наличия максимумов для параметров N_{nl} и d_{001}), так и количественное соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет менее 2,5 %).

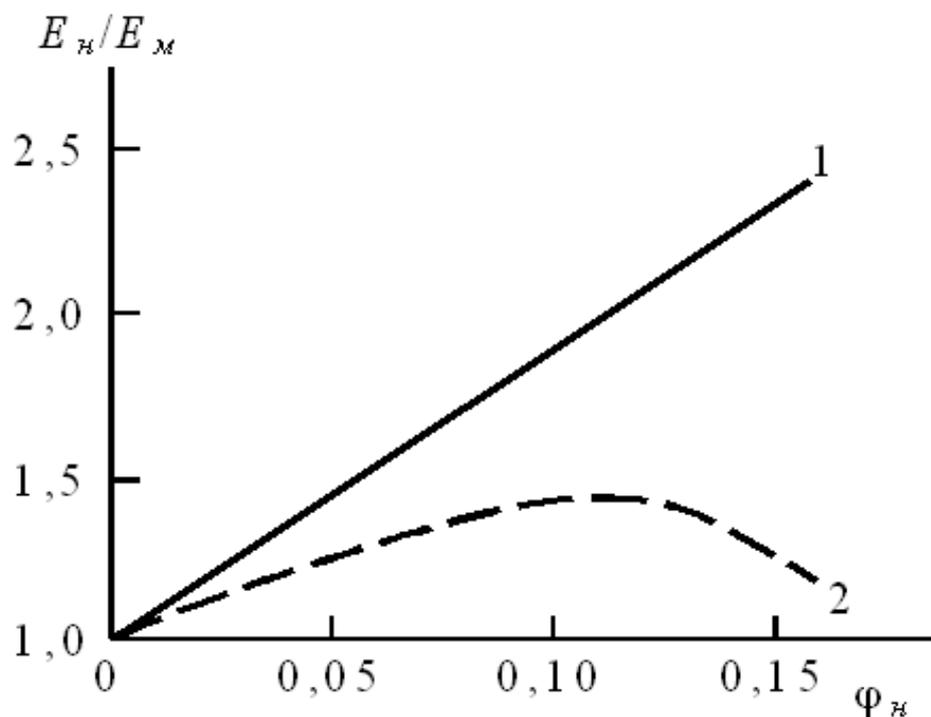


Рис.85. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (71) при условии минимальной агрегации органоглины (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

И в заключение рассмотрим влияние агрегации пластин органоглины или крупномасштабного беспорядка на степень усиления рассматриваемых нанокомпозитов. На рис. 85 приведены экспериментальная и рассчитанная согласно уравнению (57) при минимальном уровне агрегации органоглины ($N_{nl}=9,70$, $b_\alpha=2,51$, $\alpha=8,6$), соответствующем содержанию органоглины $W_n=1$ 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 органоглины в «пачки» (тактоиды).

Таким образом, агрегация пластин органоглины в «пачки» (тактоиды) приводит к усилению крупномасштабного беспорядка, что снижает степень

анизотропии нанонаполнителя. В свою очередь, этот фактор существенно уменьшает степень усиления (или модуль упругости) нанокомпозитов полимер/органоглина, причем при достаточно больших содержаниях органоглины (>7 масс. %) наблюдается снижение степени усиления по мере роста содержания нанонаполнителя. Показана важная роль межфазной адгезии в определении уровня анизотропии органоглины.

5.4. Модуль упругости тактоидов органоглины в полимерных нанокомпозитах

Для описания модуля упругости полимерных композитов (нанокомпозитов) в рамках микромеханических моделей часто используется правило смесей (параллельная модель), которое предполагает эквивалентную деформацию в полимерной матрице и наполнителе (нанонаполнителе) [325]:

$$E_K = E_M (1 - \varphi_n) + E_{nan} \varphi_n, \quad (66)$$

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 (66) практически всегда дает завышенные значения E_K как для микрокомпозитов [325], так и нанокомпозитов [323] и поэтому используется, как правило, для расчета верхней границы модуля упругости композитов [325]. Причиной указанного эффекта является агрегация исходных частиц наполнителя, особенно сильно выраженная для нанонаполнителей [308], которая всегда снижает эффективный модуль упругости наполнителя. Кроме того, существует эффект переноса приложенного напряжения на межфазной границе полимерная матрица-наполнитель, который тем сильнее, чем выше уровень межфазной адгезии на указанной границе.

Авторы [326] предложили использовать для определения модуля

упругости E_n нанокompозитов модифицированный вариант уравнения (66):

$$E_n = E_m (1 - \varphi_n) + bE_{nan} \varphi_n, \quad (67)$$

где E_m и E_{nan} – модули упругости матричного полимера и нанонаполнителя, соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, $b < 1$ – коэффициент, отражающий степень реализации свойств нанонаполнителя в полимерном нанокompозите. Параметр bE_{nan} по существу представляет собой эффективный модуль нанонаполнителя или, более точно, его агрегатов E_{agr} .

Величину φ_n можно определить согласно известной формуле [308]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (42)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [308]:

$$\rho_n = 188(D_c)^{1/3}, \text{ кг/м}^3, \quad (43)$$

где D_c – диаметр исходных частиц нанонаполнителя, который дается в нм.

В случае органоглины параметр D_c определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно [308].

Для полимерных нанокompозитов перенос приложенного к образцу напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель определяется уровнем межфазной адгезии, характеризуемого безразмерным параметром b_a , который можно рассчитать с помощью следующего перколяционного соотношения [308]:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 11(c\varphi_H b_\alpha)^{1,7}, \quad (41)$$

где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной [308], а отношение E_H/E_M принято называть степенью усиления нанокомпозита.

Отметим, что параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_\alpha=0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а условие $b_\alpha>1,0$ дает критерий реализации эффекта наноадгезии [308].

На рис. 86 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 и аналитически может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$E_{agr} = 0,44b_\alpha^{1/2}, \text{ ГПа. (68)}$$

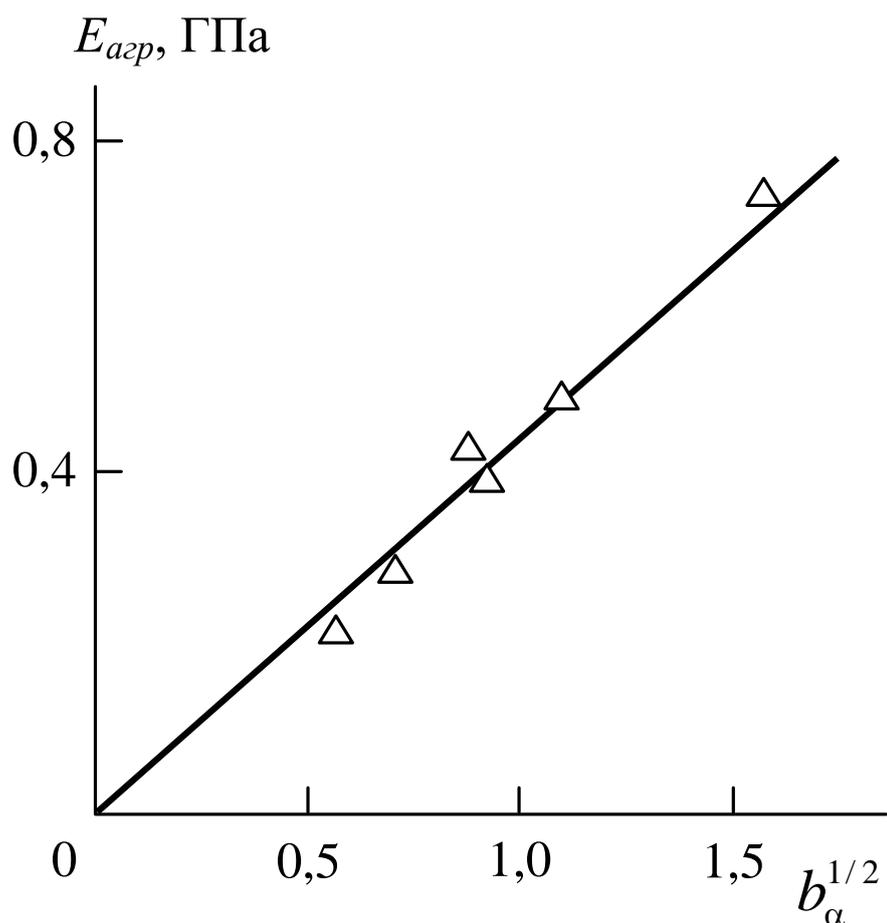


Рис. 86. Зависимость модуля упругости агрегатов (тактоидов) органоглины E_{agr} от параметра b_{α} для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Уравнение (68) демонстрирует очень примечательный аспект проблемы: модуль упругости агрегатов (тактоидов) органоглины не зависит от модуля упругости собственно органоглины, а регламентируется только условиями переноса приложенного к нанокомпозиту напряжения на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель, т.е. уровнем межфазной адгезии. В свою очередь, как следует из уравнения (66), это означает, что модуль упругости нанокомпозита в целом E_n также не зависит от модуля упругости органоглины, величина которого принята равной 400 ГПа [327] в указанном уравнении.

Тем не менее, b_{α} не является единственным параметром, от которого

зависит величина E_{agr} . На рис. 87 приведена зависимость $E_{agr}(b_\alpha^{1/2})$, аналогичная показанной на рис. 86, для нанокompозитов линейный полиэтилен низкой плотности/ Na^+ -монтмориллонит (ЛПЭНП/ММТ), которая построена по данным работы [328]

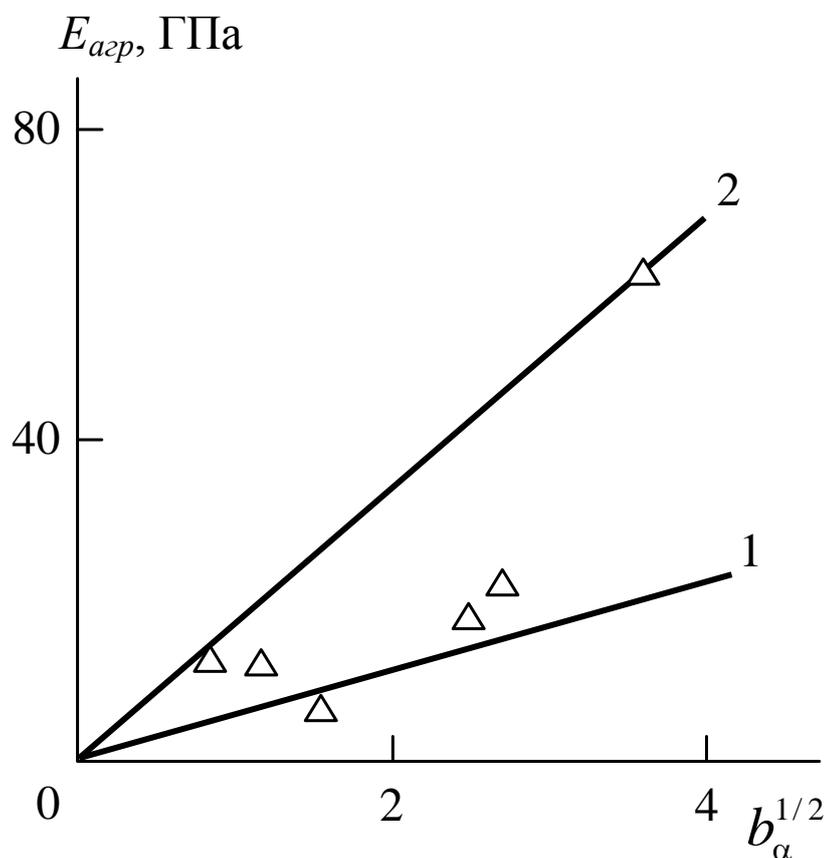


Рис. 87. Зависимости модуля упругости агрегатов (тактоидов) органоглины E_{agr} от параметра b_α для нанокompозитов ЛПЭНП/ММТ в случае интеркалированной (1) и эсфолиированной (2) органоглины.

Как можно видеть на рис 87, для нанокompозитов ЛПЭНП/ММТ выполняются те же общие тенденции, что и для ПВХ/ММТ, но наблюдается существенное различие в абсолютных значениях постоянного коэффициента в уравнении (68). Так, для нанокompозитов ЛПЭНП/ММТ с интеркалированной органоглиной 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 эсфолиированной органоглиной величина указанного коэффициента достигает 17,3. Приведенный пример показывает, что кроме параметра b_α , который характеризует условия переноса приложенного напряжения на межфазной границе, величину E_{agr} определяют, как минимум, еще два фактора. Первый из них, который приводит к росту постоянного коэффициента в уравнении (68) 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 [328]. Влияние типа структуры органоглины (интеркалированная или эсфолиированная) 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 эсфолиированной органоглины.

Совершенно очевидно, что сам параметр b_α определяется структурными особенностями как органоглины, так и нанокompозита в целом. Авторы [323] предложили следующее соотношение для оценки степени усиления E_n/E_m нанокompозитов полимер/органоглина:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha \varphi_n, \quad (69)$$

где α - характеристика степени анизотропии органоглины, по своему физическому смыслу представляющая отношение длина/толщина пластин (тактоидов) органоглины. На рис. 88 приведена зависимость $b_\alpha(\alpha^2)$ для рассматриваемых нанокompозитов, где квадратичная форма зависимости выбрана с целью ее линеаризации. Как можно видеть, получена линейная корреляция $b_\alpha(\alpha^2)$, которая проходит через начало координат и аналитически

описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$b_{\alpha} = 0,035\alpha^2 \quad (70)$$

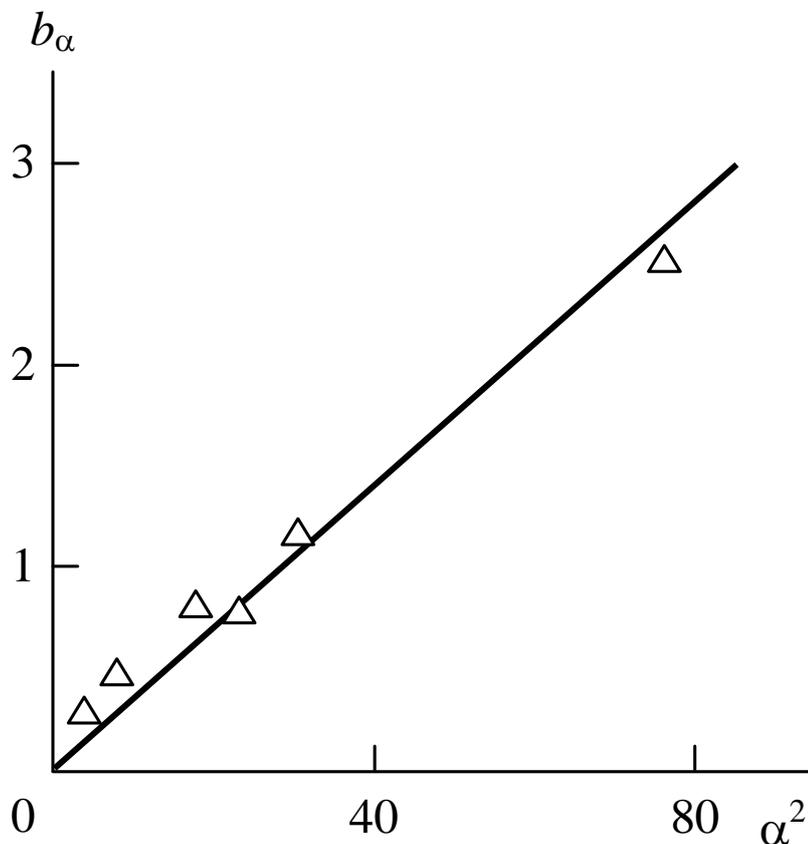


Рис. 88. Зависимость параметра b_{α} , характеризующего уровень межфазной адгезии, от параметра α , характеризующего уровень анизотропии тактоидов органоглины, для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

Нетрудно видеть, что формирование тактоидов органоглины, т.е. ее агрегация, будет приводить к увеличению толщины агрегата органоглины при постоянной его длине и, как следствие, уменьшать величину α и снижать параметр b_{α} согласно уравнению (70). Таким образом, агрегация пластин органоглины будет снижать уровень межфазной адгезии в полимерных нанокомпозитах.

На рис. 89 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной

согласно уравнениям (66) и (68) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания органоглины для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет $\sim 3\%$. Еще более важным является качественное соответствие указанных зависимостей – теоретическая кривая достаточно точно отражает экспериментально наблюдаемый максимум степени усиления.

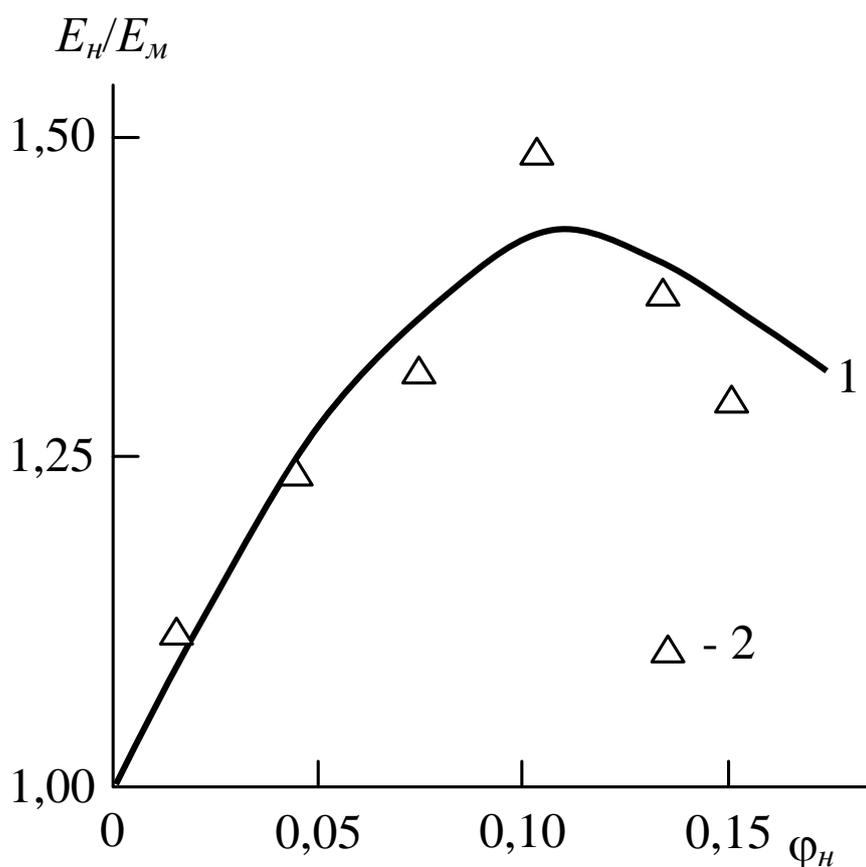


Рис. 89. Сравнение рассчитанной согласно уравнениям (66) и (68) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ.

5.5. Влияние молекулярных характеристик полимерной матрицы на степень усиления нанокомпозитов полимер/органоглина.

Существующие в настоящее время концепции усиления нанокомпозитов полимер/органоглина (например, [324]) не учитывают влияния гибкости цепи полимерной матрицы. Тем не менее, влияние последнего фактора должно существовать для полимерных нанокомпозитов, поскольку гибкость цепи является важнейшей характеристикой таких специфических твердых тел как полимеры, состоящих из длинных цепных макромолекул. Предполагается [329], что усиление межфазных взаимодействий полимерная матрица-органоглина (повышение уровня межфазной адгезии) облегчает укладку полимерных цепей на поверхности пластин органоглины, увеличивает относительную долю межфазных областей и повышает степень усиления нанокомпозитов. Согласно существующим в настоящее время представлениям [329], усиление межфазной адгезии должно способствовать «растяжению» макромолекулярного клубка полимера на поверхности пластины органоглины и, следовательно, изменять конформацию и молекулярные характеристики полимерной цепи.

Исходя из изложенных выше общих соображений с использованием большого числа экспериментальных данных авторы [329] получили следующую зависимость степени усиления E_n/E_m нанокомпозитов полимер/органоглина от длины статистического сегмента l_{cm} цепи полимерной матрицы:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 0,32W_n^{1/2}l_{cm}, \quad (71)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, W_n – массовое содержание органоглины, которое дается в

масс. %.

Величина l_{cm} определяется согласно следующему уравнению [312]:

$$l_{cm} = l_0 C_\infty, \quad (72)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи полимера, равная 0,154 нм для ПВХ [330], C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [313].

Для нанокомпозитов полимер/органоглина параметр C_∞ может быть определен следующим образом [327]:

$$C_\infty = 2 + 0,6b_\alpha W_n, \quad (40)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии, который может быть рассчитан с помощью следующего перколяционного соотношения [308]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c\varphi_n b_\alpha)^{1,7}, \quad (41)$$

где c – постоянный коэффициент, равный 1,955 в случае интеркалированной органоглины, φ_n – объемное содержание органоглины, которое определяется согласно хорошо известному уравнению [324]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (42)$$

где ρ_n – плотность нанонаполнителя, которая для наночастиц оценивается следующим образом [308]:

$$\rho_H = 188(D_c)^{1/2}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (43)$$

где D_c – диаметр исходной наночастицы, который дается в нм.

В случае органоглины параметр D_c определяется как среднеарифметическое трех основных размеров ее пластины: длины, ширины и толщины, которые равны 100, 35 и 0,65 нм, соответственно.

Отметим, что параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие $b_\alpha=0$ определяет отсутствие межфазной адгезии, $b_\alpha=1,0$ – совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий $b_\alpha>1,0$ дает условие реализации эффекта наноадгезии [308].

На рис. 90 приведено сравнение экспериментальной и рассчитанной согласно уравнению (71) зависимостей степени усиления E_H/E_M от объемного содержания органоглины φ_H для рассматриваемых нанокомпозитов. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента – их среднее расхождение составляет ~ 9 %. Еще более важным результатом указанного расчета является тот факт, что он корректно описывает экстремальную природу зависимости $E_H/E_M(\varphi_H)$.

Как следует из уравнения (71), единственной причиной экстремальной зависимости $E_H/E_M(\varphi_H)$, приведенной на рис. 90 является аналогичное изменение C_∞ с φ_H (или W_H), поскольку W_H изменяется монотонно, а $l_0=\text{const}=0,154$ нм. Это обстоятельство предполагает прямую зависимость степени усиления E_H/E_M от статистической гибкости цепи полимерной матрицы, характеризуемой параметром C_∞ . На рис. 91 приведена зависимость $E_H/E_M(C_\infty)$, которая оказалась линейной, показывает увеличение E_H/E_M по мере роста C_∞ и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 0,13(C_\infty - 2) \quad (73)$$

Из уравнения (73) следует, что отсутствие усиления ($E_H/E_M=1,0$) достигается при $C_\infty=2$, т.е. в случае использования модели макромолекулярного клубка с фиксированными валентными углами для тетраэдрических углов [313] или при минимальном значении C_∞ .

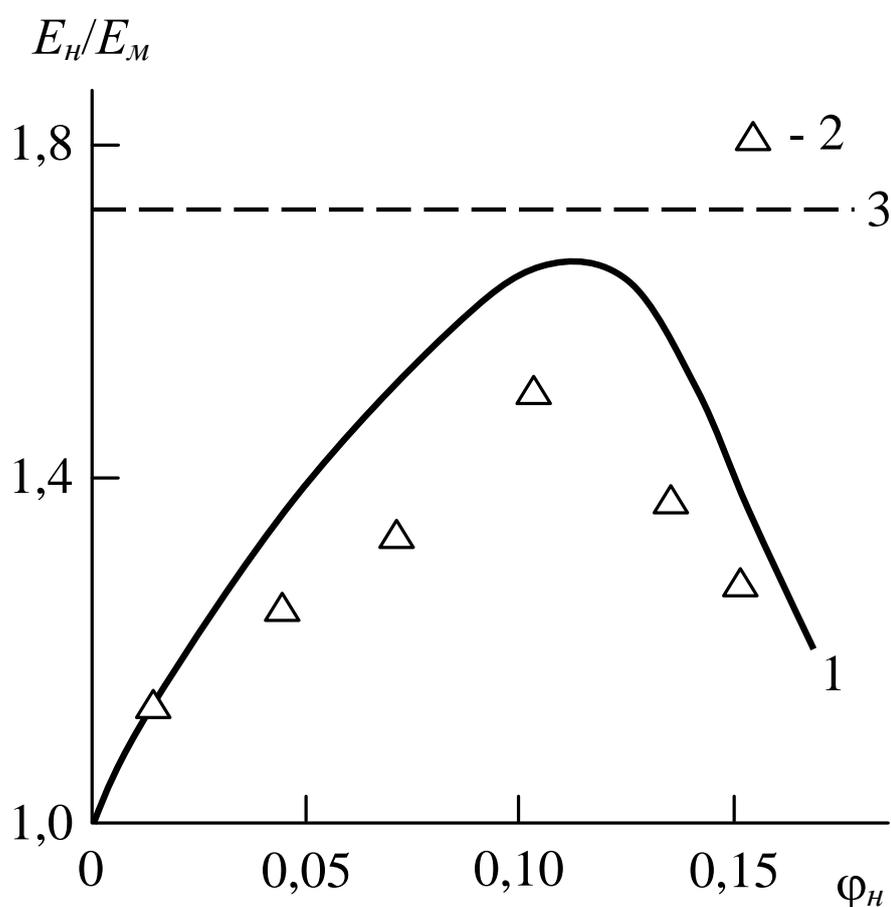


Рис. 90. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (71) (1) и экспериментальной (2) зависимостей степени усиления E_H/E_M от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_H для нанокомпозитов ПВХ/ММТ. 3 – предельное значение E_H/E_M для рассматриваемых нанокомпозитов.

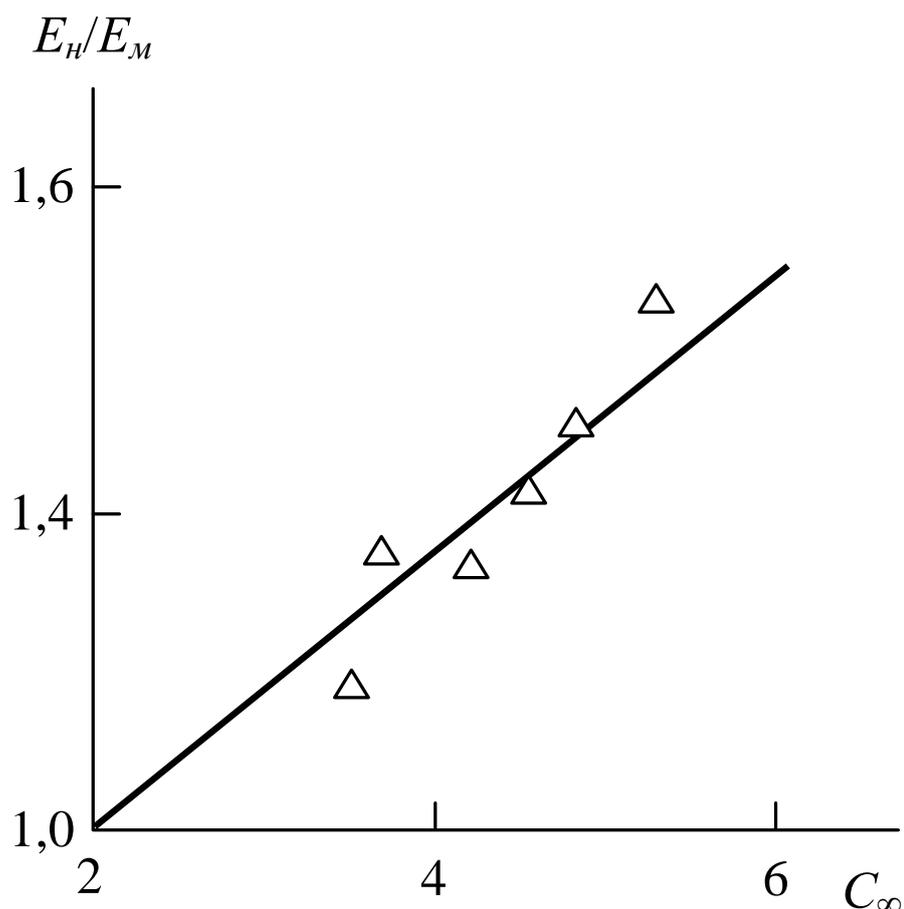


Рис. 91. Зависимость степени усиления E_H/E_M от характеристического отношения C_∞ для нанокompозитов ПВХ/ММТ.

Как известно [331], фрактальная размерность d_f полимерных материалов является наиболее общим информатором относительно их структуры. Взаимосвязь параметров C_∞ и d_f дается следующим соотношением [312]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (39)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

На рис. 92 приведена зависимость степени усиления E_H/E_M от фрактальной размерности структуры d_f для рассматриваемых нанокompозитов

ПВХ/ММТ. Как можно видеть, получена линейная зависимость E_H/E_M от d_f , которая аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\frac{E_H}{E_M} = 1 + 1,92(d_f - 2,55) \quad (74)$$

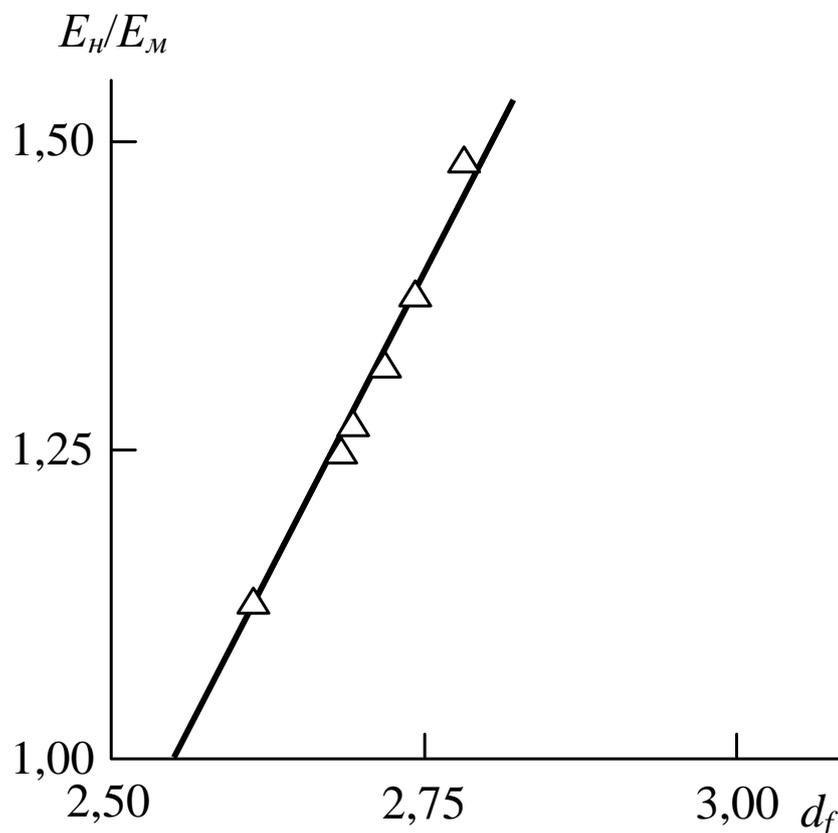


Рис. 92. Зависимость степени усиления E_H/E_M от фрактальной размерности структуры d_f для нанокompозитов ПВХ/ММТ.

Как известно [314], максимально достижимая размерность $d_f=2,95$ для реальных твердых тел. Это позволяет оценить предельную степень усиления для рассматриваемых нанокompозитов ПВХ/ММТ, которая равна 1,768. Это предельное значение E_H/E_M показано на рис. 90 горизонтальной штриховой линией. Из приведенных оценок следует, что максимальная экспериментальная величина $E_H/E_M=1,50$ меньше предельной примерно на 15 %. Согласно уравнению (39) можно оценить соответствующее предельное

значение C_{∞} , которое равно $\sim 7,90$. Эта величина C_{∞} достаточно близка к значению $C_{\infty}=6,7$, полученному для «статических» условий ее определения [330]. Это означает, что введение органоглины в поливинилхлоридный пластикат компактизирует макромолекулярный клубок в полимерной матрице и в этом случае для указанного клубка в «динамических» условиях достижение «статического» значения C_{∞} возможно только в качестве предельного случая.

Выводы

1. В результате проведения комплексных исследований по выявлению действия каждого компонента сложных рецептур и их взаимного влияния на физико-химические показатели и огнестойкость поливинилхлоридного пластика 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 поливинилхлоридного пластика, а также установлено, что использование смеси пластификаторов ДОФ и ДИНФ наиболее эффективно для достижения высоких эксплуатационных показателей и огнестойкости поливинилхлоридного пластика.

3. Выявлено, что при совместном использовании в качестве антипиренов гидроксидов алюминия и магния, оксида сурьмы и бората цинка 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 поливинилхлоридного пластика. Показано, что наиболее оптимальным содержанием (суммарное) антипиренов на 100 ч. ПВХ является 80-90 м.ч.

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

5. Выявлены и интерпретированы основные закономерности в изменении физико-химических свойств поливинилхлоридного пластика, в том числе

огнестойкости, при введении карбамидсодержащей органоглины. Показано, что физико-химические свойства и огнестойкость нанокompозитного поливинилхлоридного пластика зависят от формирующейся структуры нанокompозита. При формировании эксфолиированной структуры нанокompозита увеличивается термическая стабильность, тепловыделение при горении уменьшается в два раза.

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

7. Установлено, что совместное использование органоглины с гидроксидом магния и полифосфатом аммония в качестве наполнителя ПВХ-пластика позволяет существенно уменьшить расход дорогостоящих антипиренов и получать кабельный пластик с высокими значениями огнестойкости, теплостойкости, физико-химическим свойствам и пониженным образованием токсичных газов при горении. Методами термогравиметрического и рентгенофлуорисцентного анализа выявлена степень связывания хлористого водорода гидроксидом магния и органоглиной. Изучены термические свойства поливинилхлоридных нанокompозитов. Выявлены зависимости между потерей массы, коксовым остатком и содержанием органоглины в нанокompозитном пластике. Показано, что коксовый остаток значительно превышает количество введенного слоистого силиката, что объяснено особенностями термодеструкции нанокompозитного поливинилхлоридного пластика.

8. Предложена структурная модель, описывающая теплостойкость нанокompозитов ПВХ/ММТ. Показано, что температура размягчения по Вика нанокompозитов полимер/органоглина определяется структурой органоглины, 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 органоглины не зависит от модуля упругости собственно органоглины. Этот параметр определяется

структурными особенностями тактоидов: уровнем межфазной адгезии, модулем упругости матричного полимера, из которых состоят межслоевые прослойки тактоида, и типом структуры органоглины (интеркалированная или эсфолиированная). В свою очередь, уровень межфазной адгезии определяется степенью агрегации нанонаполнителя.

9. Известные для описания реологии микрокомпозитов модели не дают адекватной трактовки вязкости расплава для нанокомпозитов полимер/органоглина. Корректное описание реологических свойств указанных нанокомпозитов можно получить в рамках фрактальной модели течения вязкой жидкости. Характерно, что такой подход принципиально отличается от используемых при описании микрокомпозитов. Так, агрегация исходных пластинок органоглины может как повышать, так и снижать вязкость расплава нанокомпозитов 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 нанокомпозитов полимер/органоглина. Увеличение длины статистического сегмента, которая зависит как от уровня межфазной адгезии, так и от содержания органоглины, 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.

11. На основе разработанных рецептур 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 по разработке органоглины и созданные рецептуры кабельных ПВХ-пластикатов нашли применение при разработке технологии получения нанокомпозитного кабельного пластиката, которая внедрена на ЗАО «Кабельный завод «Кавказкабель». Разработаны

технические условия на органоглину и нанокompозитный поливинилхлоридный пластикат.

Список литературы

1. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного поливинилхлорида. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – С. 284.
2. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Ф. Гроссмана. 2-е издание: пер. с англ. / под ред. В.В. Гузеева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
3. Vinyl Institute – Electrical Materials Council, Note: Vinyl – An enlightening look at the 50-year history of the world’s leading electrical material // Vinyl Addit. Technol. – 1991. V. 13 (4). – P. 223–225.
4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemkorplast.ru>.
5. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemkorplast.ru/stati/item/obzor-rynka.html>.
6. ГОСТ 5960-72 Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей. Технические условия. ВЗАМЕН ГОСТ 5960-51; введен 01.01.74. – М.: Изд-во стандартов, 1974.
7. Николаев В.Г., Китайгора Е.А., Головенко Н.И., Каменский М.К., Тараскина Т.Г. К вопросу создания ПВХ пластикатов с пониженной пожарной опасностью и кабелей на их основе // Первая Межд. конф. по полимерным материалам пониженной горючести. – 1990 – Т. 2. – С. 135.
8. Штаркман Б.П. Основы разработки термопластических полимерных материалов. – Н. Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004. – С. 328.
9. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1975. – С. 248.
10. Козлов В.П., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. – С. 283.
11. Тиниус К. Пластификаторы. – М.: Химия, 1964. – С. 16, 65.
12. Darby J.R., Sears J.K. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 10. – New York, J. Wiley, 1969. – P. 228.

13. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1968.
14. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. Cornell Univ. – Press, 1953. – P. 586.
15. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М.: Химия, 1967.
16. Воюцкий С.С. Растворы высокомолекулярных соединений. – М.: Госхимиздат, 1960.
17. Weinberg E.L., In: Encyclopedia of PVC, 2nd ed. / eds. L.I. Nass and C.A. Heiberger. Marcel Dekker. – New York, 1986. – V. 1. – P. 3.
18. Krauskopf L. G.f In: Encyclopedia of PVC, 2nd ed. / eds. L.I. Nass and C.A. Heiberger. Marcel Dekker. – New York, 1988. – V. 2. – Pp. 144–145.
19. Thomas L Gresham. Polyvinyl halide composition // US patent № 2325951 of 03.08.1943.
20. Баранова А. В. Полимерные материалы в установках по использованию солнечной энергии. Химическая промышленность за рубежом. - 1982. - №8. - С. 54-63.
21. Гузеев В.В., Котенков В.И, Рафиков М.Н., Белякова Л.К. Полимерная композиция // Ав. св. № 554272 от 15.04.1977.
22. Белоруссов Н.И., Федосеева Е.Г. Кабели, провода и шнуры с пластмассовой изоляцией. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1960. – 320 с.
23. Арон И. В., Смирнов С. П. Устройство для транспортировки рыбы из одного бьефа в другой через гидротехническое сооружение // Ав. св. № 338588 от 01.01.1972.
24. Котляревский Г.А., Барштейн Р.С., Горбунова В.А., Хрусталева Л.Х. Способ получения полиэфирных пластификаторов для поливинилхлоридных композиция // Ав. св. № 149217 от 01.01.1962.
25. Теплофизические и реологические характеристики полимеров: справочник / под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Наукова думка, 1977. – 244 с.

26. Zanella A., Omacini A. Influenza delle condizioni di lavorazione e di estrusione sulle caratteristiche tecnologiche di mescole di PVC per isolamento di cavi di energia. // *Materie Plastiche ed Elastomeri*. - 1968. - Vol. 2, Pp. 188-202.

27. Pezzin G., A. Omacini and F. Zilio-Grandi. La transizione vetrosa dei sistemi cloruro di polivinile-diluente. // *Chim. Ind. Milan*. - 1968. - Vol. 50. - Pp. 309-313.

28. Гузеев В. В., Рациональный выбор добавок для композиций ПВХ// . – 2010. - № 7–8. - С. 38-48

29. Соколов С.И., Фельдман Р.И. Исследования в области высокомолекулярных соединений. Доклады VI конференции ВМС. – М.–Л.: АН СССР, 1949. – С. 329–334.

30. Каргин В.А., Малинский Ю.М. Влияние: объёмной концентрации пластификатора на температуру стеклования пластиката. // Докл. АН СССР. – 1950. -Т.73. – С. 967-970.

31. Резникова Р.А., Зайончковский А.Д., Воюцкий С.С. Влияние на совместимость полимеров и эффект пластификации содержания бутадиеновых и нитрильных группировок в бутадиеннитрильном сополимере // Коллоидный журнал. – 1953. – Т. 15, № 3. – С. 108.

32. Козлов П. В., Папков С. П. Физико- химические основы пластификации полимеров. -М, Химия, - 1982. - С. 224.

33. Terry B.W. Low-Temperature Tensile Evaluation of Plasticized PVC. // *Mod. Plast*. – 1967. – Vol. 44, N 5. P. 160–164.

34. Барштейн Р.С., Ермолаев Г.С. Совместимость полиэфирных пластификаторов с поливинилхлоридом // *Пласт, массы*. – 1970. – № 10. – С. 47–51.

35. Armstrong R.W., and Strauss, U.P. Polyelectrolytes. // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. - New York, 1969. - Vol. 10. - 861 p.

36. Linhardt F., Entropieelastizität bei Hochpolymeren. Frankfurt. // *Kunststoffe*. – 1963. – Bd 53, S. 18–21.

37. Хрулев М.В. Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1964. – 263 с.

38. Smith P.V., Newberg R.G., Young G.D. Properties of Polyvinyl Chloride Compounds // *Industr. Eng. Chem.* – 1950. – Vol. 42. – P. 2576–2583.
39. Кутепова, А.И. Фталатные пластификаторы на основе синтетических спиртов широких фракций / А.И. Кутепова, Н.И. Гришко, Т.Б. Муравлянская, В.В. Машкова, Н.М. Суворова // *Пласт, массы.* 1966. - № 11. - С.28-30.
40. Shah, Pravin L. How Plasticizers and Resin Particle Size Affect PVC Fusion Rate, // *SPE Journal.* – 1970. – Vol. 26, N 3. – P. 56–60.
41. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. - М.: Химия, 1982. — С. 174.
42. Юдкин Б.И., Кадышева В.С., Черканова И.П. и и В. Н. Одинокоев. // Эфиры лимонной кислоты в качестве пластификаторов поливинилхлорида. *Пласт, массы.* –1969. – № 5. – С. 31–32.
43. Iones H., Hadwick E. //Plasticisers, Fillers, Catalysts and Accelerators. *Monograph // Plastics Institute* - 1947. Vol. 30. – P. 199–207.
44. Jones H. Polymer behavior relative to homologous series of ethers. *Trans. Inst. Pubb. Ind.,* 1945, v.21, p.298-310.
45. Тиниус К. Пластификаторы. – М.: Химия, 1964. – 915 с.
46. Aiken W. Creep behavior of plasticized vinylite VYNW // *Polymer Sci.* – 1947. – Vol. 2. – P. 178–183.
47. Рудницкий В.П., Тимергалеев Р.Г., Орлов М.В. Исследования влияния вибрации оформляющей части головки экструдера на разбухание экструдата. — В кн.: Реология переработки полимеров. — Казань, 1974, №5, с.48-49.
48. Манушин В.И. Канд. дис. – М.: НИИПМ, 1973.
49. Разинская И.Н., Штаркман Б.П., Козлов П.В. Исследование структурных особенностей поливинилхлорида методом пластификации. // *Высокомолек. соед.* – 1964. Т.6. - № 3, - С.427-431.
50. Оганесов Ю.Г., Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С. Оганесов Ю.Г., Кулезнев В.Н., Воюцкий С.С. Структура и физико-механические свойства

смесей поливинилхлорида с бутадиен-нитрильным эластомером.
//Высокомол. соед. -1970, -Сер.Б. - Т.9. -С. 691—693.

51. Перепечко И.И. и др. Изучение пластификации поливинилхлорида акустическим методом. // Высокомол. соед. – 1968. – Сер. Б. – Т. 10. – С. 507–510.

52. Белоруссов Н.И., Федосеева Е.Г. Кабели, провода и шнуры с пластмассовой изоляцией. – М.: Госэнергоиздат, 1960. – 320 с.

53. Linhardt E. Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Weich-PVC-Massen. // Kunststoffe. – 1963. – Bd. 53. – S. 18–21. См. № 36.

54. Барштейн Р.С., Кирилов В.И. Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с.

55. Reed M.C., Connor E.L. Behavior of Plasticizers in Vinyl Chloride-Acetate Resins // Industr. Eng. Chem. – 1948. – Vol. 40. –P. 1414.

56. Соколова А. Г., Готлиб Е. М. Композиционные строительные материалы на основе поливинилхлорида.-М: ЦМИПКС.-1998.- С. 29.

57. Доллежалъ Б. Коррозия пластических материалов и резин: пер. с чешск. – М.: Химия, 1964. – 248 с.

58. Knappe W. Die Festigkeit thermoplastischer kunststoffe in abhangigkeit von den verarbeitungsbedingungen.// Kunststoffe. - 1960. - Vol. 63. – S. 30.

59. Хинькис С.С. , Фролова Е.Б. , Емельянова А.Т. и др. Полиолефины, стабилизированные олигомерными антиоксидантами // Пласт, массы. -1972.- № 7.-С. 20-23.

60. Axelrods S. // Effect of rubber compositions and plasticizers upon polyethylene [film]. / Soc. Plastics Engrs.– 1961. – Vol. 17. – P. 992–996.

61. Манушин В.И., Исакова В.А, Барштейн Р.С. Влияние малых количеств полиэфирных пластификаторов на свойства поливинилхлорида. // Пласт, массы. 1975. - № 8. - С. 63 - 64.

62. Alfred P. Wilson. Flame retardant plasticized compositions // US patent № 3933721 of 20.01.1976.

63. Sowa M. W. Rotational Molding of Reinforced PE.// SPE Journal. – 1970. – Vol. 26. – P. 31-36.
64. Барштейн Р. С., Носовский Ю. С., Кирилович В. И. Пластификаторы для полимеров.-М.- Химия, 1982 200 с.
65. Caesar H. J. Chlorinated parafins as secondary plasticizers in PVC // J. Chemistry and Industry. 1978. - № 19. - P. 615 - 620.
66. John J. Kracklauer. Flexible polyvinyl chloride plastics having improved flame retardancy and reduced smoke generating // US patent № 3926881 of 16.12.1975.
67. BICC LTD. Polymer compositions and electric cables made with them // GB patent № 1418027 of 17.12.1975.
68. John H. Deatcher. Flame retardant plasticizer formulation for polyvinyl chloride containing dimethyl methylphosphonate for haze reduction // US patent № 4111882 of 05.09. 1978.
69. Joseph H. Ruby. Precision pneumatic pressure supply system // US patent № 4086804 of 02.05.1978.
70. Мамедов Р.И., Пишнамаздаде Б.Ф., Гусейнов Ф.И., Набиев Н.Н., Сулейманов Г.Н. Полимерная композиция на основе поливинилхлорида // Ав. св. № 405911 от 05.11.1973.
71. Мойса ЮН., Барштейн Р.С. Диаграммы состояния системы ПВХ-полиэфирный пластификатор //Пласт, массы,- 1983.-№1,- С.52.
72. Ottmar L. PVC-Mischung. фг. Kabelmdntel. // Kunststoffe. – 1971. – Bd. 61. – N 1. – S. 40–46.
73. Tashiro K & Tsdokoro, H. In Encyclopedia of Polym. // Science and Engineering. New York.- 1987. - P. 187.
74. Тхкйс Е., Banai Е. Кемйну PVC-fyлибк gyбртмбнуйс gyбртбсfejlesztйсе.// Мыаныаг йс gumi. - 1983. - йvf. 20. - old. 3-7.
75. Maheshkumar Parmananddas Valia, William Charles Vesperman. Strand material covered with clear flame retardant composition and methods of making // US patent № 3941908 of 02.03.1976.

76. Jarzebowska B., Wypych A., Wypych J. In Photolytic Stabilization of PVH // *Przwlok.* – 1975. – Vol. 29, N 2. – P. 93–95.
77. Luna S. R sistance a la flamme du chlorure de polyvinyle plastifi  contenant de l'oxyde d'antimoine. // *Rev. Plasticos.* - 1961. - Vol. 12. – P. 16–.
78. Сакура Я. Когё дзайрё. // *Eng. Mater.* – 1970. – Vol. 18. – P. 18–21.
79. Keith M., Bell M., Mc Adam B. Flammhemmende PVC Mischungen mit Chlorparaffinen. Teil I // *Kunststoffe.* – 1969. – Bd. 59. – S. 272–276.
80. Бочкарева Г.Г., Овчинников Ю.В. Влияние биологической среды на физико-механические свойства иодивинилхлоридных материалов // *Мех. полимеров.* – 1977. – № 6. С. 1117–1119.
81. Berk, S., Eberl, H., and Teitell, L., Utilization of Plasticizers and Related Organic Compounds by Fungi. // *Industr. Eng. Chem.* – 1957. – V. 49. – P. 1115–1118.
82. Brown A.E. The problem of fungal growth on synthetic resins, plastics, and plasticizers.// *Mod. Plast.* – 1946. – V. 23, N 8. – P. 189–193.
83. Готлиб, Е.М. Пластификация полярных каучуков, линейных и сетчатых полимеров: монография/ – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, - 2008. – С. 271.
84. A.D. Godwin and L.G. Krauskopf R.F., Grossman Ed., Handbook of Vinyl Formulating, 2nd Edition // Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2008.
85. Miller B. Encyclopedia of polymer science and engineering. // *Plast. World.* – 1975. – V. 33, N 6. – P. 42–43.
86. Гузеев В.В., Булучевский А.Г., Рафиков М.Н. и др. Изменение объема наполненного пластифицированного поливинилхлорида при деформации // *Высокомол. соединения.* – Сер. А. – 1975. – Т. 17, вып. 12. – С. 408–410.
87. Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. О влиянии дисперсности наполнителей на вязкость расплавов ПВХ. // *Высокомол. соедин.* – 1975. – Сер. А. – Т. 17, № 4. – С. 804–806.

88. Рафиков М.Н., Гузеев В.В., Малышева Г.П. и др. Исследование взаимодействия наполнителей с поливинилхлоридом // Высокомолекул. соединения. – Сер. А. – 1975. – Т. 17, вып. 7. – С. 557–559.
89. Обрядчикова К.Н., Гузеев В. В., Коврига В. В., Рафиков М. Н. Влияние наполнителей на некоторые свойства пластифицированного ПВХ. // Пласт, массы. – 1975. – № 7. – С. 61–63.
90. Шапиро Т.М., Горшков В.С. Взаимодействие поливинил- хлорида с наполнителем.// Пласт, массы. – 1968. – № 11. С. 10–12.
91. Naitove M.I., Evans L. PVC Plastics: Properties, Processing, and Applications./ Plast. Technol. – 1976. – V. 22, № 8. – P. 49, 51–74.
92. Neue hoch temperatur best and ige Polymere.// Kunststoffe. – 1972. – Bd. 62, Ns 4. – S. 267–288.
93. Wypych, G., Handbook of Fillers, ChemTec Publ., Toronto, Ont., Canada, 2000. – Pp. 48–58 and p. 800.
94. Solvay Precipitated Calcium Carbonate, technical information at www.solvaypcc.com/market/application.
95. Пенева, А. и А. Никова. Върху някои свойства на смеси от поливинилхлорид и високомолекулни съединения. — Год. на Висшия химико-технол. инст. — Бургас, т. VI, кн. 2, 1969, с. 59- 66.
96. Katz H.S., Milewski J.V. (Eds.), Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, Chapter 5, Van Nostrand Reinhold Co. – New York, 1978.
97. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса: пер. с англ., под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 311 с.
98. Crowe G., Kummer P.E. Extending Resins with Calcium Carbonate.// Plastics Compounding, Sept./Oct. – 1978. – Pp. 14–23.
99. Акимбаева А.М. Успехи и проблемы в области полимеризации мономеров на поверхности дисперсных слоистых силикатов // Изв. МОН и НАН РК. Сер. хим. – 2003. – № 3. – С. 31–45.

100. Shen Y.-H. Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects.* – 2004. – Vol. 232, № 2–3. – P. 143–149.

101. Дашинамжилова Э.Ц., Брызгалова Л.В. Влияние полигидроксокомплексов железа (3+) на адсорбционные свойства глины // Тезисы докл. Всеросс. науч. чтения с межд. участием, посвящ. 70-летию со дня рожд. чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева. – Улан-Удэ, 2002. – С. 127–129.

102. Bartelt-Hunt Sh.L., Burns S.E., Smith J.A. Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic carbon content // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2003. – № 2. – P. 251–258.

103. Гулямова Д.Б., Муминов С.З., Сеитова Э.А. Адсорбция толуола на монтмориллонитовых микропористых адсорбентах // *Узб. хим. журн.* – 2002. – № 3. – С. 15–18.

104. EI-Nahhal Y.Z., Safia J.M. Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water // *Colloid and Interface Sci.* – 2004. – Vol. 269, № 2. – P. 265–273.

105. Набивач В.М. Органоглины в газохроматографическом анализе коксохимических продуктов // *Кокс и химия.* – 1995. – № 4. – С. 17–25.

104. Xie Songgui, Sheng Zhongy. Solid phase intercalation preparation method of nano montmorillonite and its prepared nano montmorillonite base material // CN Patent № 1556155 of 22.12.2004.

105. Tietz H. Perspektiven der Ansiedlung innovativer Technologien in Sudvestsachsen. Expertenanalyse zum Teilgebit Neue Werkstoffe. – Zwickau: B1., 2002. – 27 s.

106. Blumstein R., Parikh K.K., Malhotra S.L. Polymerization of monolayers. VI. Influence of the nature of the exchangeable ion on the tacticity of insertion poly(methyl methacrylate) // *Polym.Sci.* – 1971. – V. 9. – P. 1681.

107. Beall G.W., Tsipursky S.J. // *Chemistry and Technology of Polymer Additives* / ed S. By Al-Malaika, A. Golovoy, C.A. Wilkie. – Oxford: Blackwell Science Ltd., – 1999. Ch. 15.
108. Balkose Devrim, ismet G6k9el H., Goktepe Evren S. Synergism of Ca/Zn soaps in poly(vinyl chloride) thermal stability // *European Polymer Journal*. – 2001. – N 37. – P. 1191–1197.
109. Научная библиотека диссертаций и авторефератов disser Cat [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dissercat.com>.
110. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. – Киев: Наукова думка, 1976.
111. Shi H., Lan T., Pinnavaia T.J. Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer–Organoclay Nanocomposites // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 1584.
112. Segermann E. Conformational analysis of tris (ethylenediamine) ruthenium(II) ion by proton magnetic resonance // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – V. 68. – P. 1946.
113. Greenland D.J., Laby R.H., Quirk I.P. Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite. Part 2. Physical adsorption // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – V. 61. – P. 2024.
114. Bower C.A. Iowa Agricultural Experiment Station Research Bull. – 1949. – V. 362. – P. 39.
115. Усков И.А. Наполненные полимеры. III. Полимеризация ММА при диспергировании натриевого бентонита // *Высокомолек. соед.*, 1960. – Т. 2. – № 6. – С. 926–930.
116. Yoshiyuki N., Tsutomu O., Tokunosuké W. The Crystal Structure of Phenazine-5, 10-dioxides // *Bull. Chem. Soc.* – 1961. – P. 889.
117. Greenland D.J. Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite // *Coll. Sci.* – 1963. – V. 18. – P. 647.

118. Tanihara K., Nakagama M. Interlamellar Complex Formation between Various Ion Forms of Montmorillonite and Poly(ethylene oxide) or Polyacrylamide // Nippon Kagaku Kaishi. – 1975. – V. 5. – P. 782.

119. Lu Minqiu. PVC nanocomposite manufacturing technology and applications // US the patent application № 20080194736 of 14.08.2008.

120. Chapman Bryan, Valentage Jeffrey, Hill Jared m, Lundmark Bruce Plasticized hetero-phase polyolefin blends // US the patent application № 20080045638 of 21.02.2008.

121. Rieser Theresia, Lutz Walter, Gmbh Kallc Food casing based on regenerated cellulose with a fully synthetic fiber reinforcement // US The patent application № 20070160783 of 12.07.2007.

122. Васильев Е.Б. Каменский М.К., Мещанов Г.И., Паверман Н.Г., Пешков И.Б., Семенова А.Б., Домнич И.К., Кислов И.А., Крамаренко Н.Н., Ларина Т.В., Довженко И.Г., Ляшенко Д.В., Денисенко С.Н., Солодовников И.О. Электроизоляционная композиция // Патент РФ № 2394292 от 10.07.2010.

123. Киселев А.М., Малышева Г.П., Мозжухин В.Б., Гузеев В.В., Суворов В.Н., Бурлакова Г.И., Гушин А.И. Фенелонов В.В. Электроизоляционная композиция на основе суспензионного поливинилхлорида // Патент РФ № 1811191 от 20.06.1996.

124. Lomakin S.M., Giannelis E.P., Manias E // Chemistry and Technology of Polymer Additives / ed S. By Ak-Malaika, A. Golovoy, C.A. Wilkie. Malden, MA: Blackwell Sci. Inc. – 1999. – Ch. 14. – P. 249.

125. Мамбиш С.Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс // Пластические массы. – № 12. – 2007. – С. 35.

126. Khokhani A., “Kaolins in Wire & Cable”, Technical Report, Engelhard Corp., Iselin, N 1994.

127. Функциональные наполнители для пластмасс / под ред. М. Ксантоса: пер. с англ., под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – С. 271.

128. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие: пер. с англ. / под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с. – Нью-Йорк: Ван Ностран Рейнольдс, 1978.
129. Kmita S. Dynamic Young's modulus and mechanical damping of reinforced PVC. // *Kunststoffe*. – 1974. – Bd. 64. – Ns 7. – S. 376–379.
130. Frisch H.L., Mark J.E. Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 1736.
131. Westhoff R. P., Otey, F. H., Mehitretter, C. L., and Russell, C. R., Starch-Filled Polyvinyl Chloride Plastics. Preparation and Evaluation. // *Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Devel.* – 1974. – V. 13, N 2. – P. 123–125.
132. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1972. – С. 207.
133. Zhou Q., Tang C., Wang Y.Z., Zheng L. Catalytic degradation and dechlorination of PVC-containing mixed plastics via Al-Mg composite oxide catalysts // *Fuel*. – 2004. – V. 83. – P. 1727–1732.
134. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Лисицкий В.В., Колесов С.В., Корнева Р.С. О связи термической стабильности окисленного поливинилхлорида с химическим строением его макромолекул // *Доклады АН СССР*. – 1977. – Т. 232, № 1. С. 93–96.
135. Минскер К.С., Колесов С.В., Янборисов В.М., Берлин Ал.Ал., Заиков Г.Е. Еще раз о причинах низкой стабильности поливинилхлорида // *Высокомолек. соед. А*. – 1984. – Т. 26, № 5. С. 883–899.
136. Ivan B., Kelen T, Tiidos E. In *Degradation and Stabilization of Polymers*, Vol. 2. Jellinek H.H.G., Kachi, H. (Eds.) Elsevier. – New York, 1989. – Pp. 483–714.
137. Gugumus F., In *Plastics Additives Handbook*, 5th ed. / ed. H. Zweifel. Hanser, Munich. 2001. – Pp. 141–425.
138. Decker C. Photodegradation of *PVC*. In *Degradation and Stabilisation of PVC* / ed E.D. Owen. Elsevier Applied Science. – New York, 1984. – Pp. 81–136.

139 . Owen E.D. Chemical Aspects of PVC Stabilisation. In Degradation and Stabilisation of PVC. Owen, E.D. (Ed.) Elsevier Applied Science. – New York, 1984. – Pp. 197–252.

140 . Yassin A.A., Sabaa M.W., Degradation and Stabilization of PVC. //J. Macromol Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. – 1990. – V. 30. – P. 491-558.

141 . Wypych J. // Polyvinyl Chloride Degradation. – New York: Elsevier. - 1985. – P. 59-109.

142 . Wypych J. // Polyvinyl Chloride Stabilization. – New York: Elsevier. - 1986. – P. 87.

143 . Minsker K.S., Kolesov S.V., Zaikov G.E. Degradation and Stabilization of Vinyl Chloride-Based Polymers. Peigamon. – New York, 1988. – P. 508.

144 . Hjertberg T., Sorvik E.M., Thermal Degradation of PVC. // Degradation and Stabilisation of PVC / ed. E.D. Owen. Elsevier Applied Science. – New York, 1984. – Pp. 21–79.

145 . Starnes Jr., Edelson D. Mechanistic Aspects of the Behavior of Molybdenum(VI) Oxide as a Fire-Retardant Additive for Poly(vinyl chloride). // Macromolecules. 1979. – V. 12. – P. 797.

146 . Lattimer R.P., Kroenke W.J. The Formation of Volatile Pyrolyzates from Poly(vinyl chloride). // Appl. Polym. Sci. – 1980. V. 25. – P. 101.

147 . Starnes W.H., Wescott L.D., Reents W.D., Cais R.E., Villacorta G.M., Plitz I.M., Anthony L.J. Mechanism of Poly(vinyl chloride) Fire Retardance by Molybdenum(VI) Oxide. Further Evidence in Favor of the Lewis Acid Theory // Polymer Additives / ed. J.E. Kresta. New York: Plenum, 1984. – Pp. 237–248.

148 . Starnes Jr.W.H. Structural and Mechanistic Aspects of the Thermal Degradation of Poly (vinyl chloride) // Prog. Polym. Sci. – 2002. – V. 27. – P. 2133-2170.

149 . Bacaloglu R., Fisch M.H., Kaufhold J., Sander H.J., PVH Stabilizers In zweifel h (ed). In Plastics Additives Handbook, 5th ed. / ed. H. Zweifel. Hanser, Munich. – 2001. – Pp. 427–483.

150 . Naqvi, M. K., Kulshreshtha, A. K., Vinyl-chloride Manufacture: Technology Trends and an Energy Economic-Perspective. // Polym-Plast Technol. – 1995. - P. 213-226.

151 . Starnes W.H. Poly(vinyl chloride): Mechanisms of Stabilization. // In Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 9 / ed. J.C. Salamone. CRC Press. – New York. – 1996. – Pp. 7042–7048.

152 . Ivan, B., Thermal stability, degradation, and stabilization mechanisms of poly (vinyl chloride). Adv // Chem. Ser. – 1996. – V. 249. – P. 19-32.

153 . Starnes W.H., Girois S. Degradation and Stabilization of Poly (vinyl chloride): The Current Status.// Polym. Yearb. 1995. – V. 12. – P. 105.

154 . Jennings T.C., Starnes W.H. PVC Stabilizers and lubricants. In PVC Handbook. Wilkes C.E., Summers J.W. / eds. C.A. Daniels. – 2005. Hanser Publishers, Munich. – Pp. 95–171.

155 . Braun D., Bezdadea E., In Encyclopedia of PVC, 2nded., Vol. 1. Nass L.I. / eds. C.A. Heiberger // Marcel Dekker. – New York, 1986. – Pp. 397–433.

156 . Starnes W.H., Plitz I.M. Developments in Polymer Degradation // Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.). – 1975. –V. 16 (2). – P. 500.

157 . Frye, A.H., Horst, R. W. Mechanism of Polyvinyl Chloride Stabilization by Barium, Cadmium, and Zinc Carboxylates.//Journal Polymer Science. – 1960. - V. 45. – P. 1.

158 . Starnes W H., Plitz I.M. Chemical Stabilization of Poly(vinyl chloride) by Prior Reaction with Di(n-butyl)tin Bis(ndodecyl mercaptide. // Macromolecules. – 1976. V. 9. – P. 633; correction: Macromolecules. – 1976. – V. 9. –P. 878.

159 . Klimsch P. Developments in the stabilisation of PVC // Plaste n. Kantschuk. – 1972. – Bd. 19, N 5. – S. 325–343, 360.

160 . Pukánszky, B.jun.; Pukánszky, B.sen.; Józsa S.// Influence of lubricants on the rheological properties of PVC compounds/ Plaste n. Kantschuk. – 1976. – Bd. 23, N 7. – S. 503–505.

161 . Киносита Е. «Нихон тому кёкай си» // Soc. Rubb. Ind. – 1965. – V. 38, N 9. – P. 803–807. (Перев. БТИ ВНИИСВ, Калинин, 1967.)

162 . Mazur H. Effect of oral administration of dioctyltin bisisooctylthioglycolate and dibenzyltin bisisooctylthioglycolate on rat body.// Roczniki panstw. zakl. hig. – 1971. – V. 22, N 1. – P. 39–54.

163 Busygina, Yu. M., Zavarova, T.B., Pilyasova, L.I., Ovchinnikov, Yu.V., Teplov, B.F.: Translucent Mould-Resistant Films Based on Plasticised PVC. *Plasticheskie Massy*, No.1. 1971, p.55-6; *Soviet Plastics*. No.1, 1971, p.57-8.

164 . Yngve Victor. Stabilized vinyl resins // US patent № 2219463 of 29.10.1940.

165. Quattlebaum Jr William M, Rugeley Edward W. Spinning composition and textile fiber made therefrom // US patent № 2344002 of 14.03.1944.

166. Ханс Цвайфель Ральф Д. Маер Михаэль Шиллер Добавки к полимерам: справочник. – СПб., 2010. 401 с.

167. Russell H Schlattman. Compositions comprising a polyvinyl chloride resin stabilized with the dialkyl tin salts of ortho-sulfobenzimide // US patent № 2455613 of 07.12.1948.

168. Elliott L Weinberg, Ernest W Johnson, Banks Clarence Kenneth. Antimony mercaptoesters and chlorinated organic compounds stabilized therewith // US patent № 2680726 of 08.07.1956.

169. Razuvaev G.A., Troitskaya L.S., Troitskii B.B. Mechanism of Action of Some Stabilizers in the Thermal Degradation of Poly(vinyl Chloride). // *Polymer Sci.* – 1971. – A. – V. 9, № 8. – V. 2673–2688.

170. Dale J. Dieckmann. Vinyl halide stabilizer compositions of antimony organic sulfur-containing compounds and ortho-dihydric phenols // US patent № 4029618 of 14.07.1977.

171. Троицкий Б.Б. и др. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. – Горький, 1976. – № 1 (47). – С. 58–61.

172. Седелъникова В.Н., Терман Л.М., Разуваев Г.А. Стабилизирующее действие изоцианата трифенилолова в процессе термодеструкции поливинилхлорида. // Высокомол. соед. – 1975. – Б. – Т. 17, № 3. – С. 237–238.

173. Седелъникова В.Н. Терман Л.М., Колесов С.В., Минскер К.С., Разуваев Г.А. К механизму стабилизирующего действия оловоорганических изо-цианатов при термораспаде поливинилхлорида. // Высокомол. соед. – 1976. – Б. – Т. 18, № И. – С. 849–851.

174. Rockett B.W., Hadlington M., Poyner W.R. The mechanism of stabilization of poly(vinyl chloride). II. Cleavage of organotin sulfur compounds by anhydrous hydrogen chloride. // Appl. Polymer Sci. – 1973. – V. 17, N 11. – P. 3457–3464; 1974, V. 18, N 3. – P. 745–752.

175. Abb&s S.Z., Poller R.C. More efficient stabilizers for PVC. // Polymer. – 1974. – V. 15, N 8. – P. 543.

176. Starnes W.H., Plitz L.M. Chemical Stabilization of Poly(vinyl chloride) by Prior Reaction with an Organotin Mercaptide”, Polymer Preprints, // Am. Chem. Soc. Polymer Prepr. – 1975. – V. 16, N 2. – P. 500–505.

177. Ayrey G., Poller R.C., Siddigui I.H. The use of organotin compounds in the thermal stabilization of poly (vinyl chloride). Part III. Reactions of dialkyltin mercaptides, thioglycollates, and carboxylates with chlorohydrocarbons, // Polymer Sci. – 1972. – A-1. – V. 10, N 3. – P. 725–735.

178. Минскер К.С., Бубис Л.Д. Кинетический анализ реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида в присутствии стабилизаторов, связывающих HCl // Высо-комлек. соед. А. 1967. - Т.9. - № 1. - С. 52-57.

179. Минскер К.С., Редосеева Г.Т., Заварова Т.Б. О стабилизации поливинилхлорида производными ди- и моноалкилолова. // Высокомол. соед. – 1969. – Б. –Т. 11, № 8. – С. 603–605.

180. Заварова Т.Б., Окладнов Н.А., Федосеева Г.Т., Минскер К.С. О некоторых физических и химических процессах, происходящих при стабилизации поливинилхлорида оловоорганическими соединениями. // Высокомол. соед. – 1971. – А. – Т. 13, № 5. – С. 1003–1008.

181. Минскер К.С., Крац Э.О. Об отнесении отдельных максимумов в электронных спектрах поглощения дегидрохлорированного поливинилхлорида и расчете распределения полиеновых последовательностей. // Высокомогл. соед. -1971. - А. - Т. 13. - № 5. - С. 1205-1207.
182. Минскер К.С., Федосеева Г.Т., Заварова Т.Б., Крац Э.О. Стабилизация поливинилхлорида оловоорганическими соединениями // Высокомолек. соед. -1971. - А. - Т.13. - № 10. - С. 2265-2278.
183. Starnes, Jr., W. H., Kinetic and Thermodynamic Appraisal of a Remarkable Cyclic Mechanism for Poly(vinyl chloride) Dehydrochlorination, Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 1996. – V. 37. – 1. – P. 697.
184. Bacaloglu R., Fisch M.H., Kaufhold J., Sander H.J. “PVC Stabilizers,” // In Plastics Additives Handbook, 5th ed. / ed .H. Zweifel. Hanser, Munich, 2001. – Pp. 427–483.
185. Starnes W.H., Girois S. Degradation and Stabilization of Poly(vinyl Chloride). // Polym. Yearb. – 1995. – V. 12. – P. 105-127.
186. Braun D., Bezdadea E., In Encyclopedia of PVC, 2nded., Vol. 1 / eds. Nass L.I., C.A. Heiberger. Marcel Dekker. – New York, 1986. – Pp. 397–433.
187. Baker P., Grossman R.F., Non-Lead Stabilizers In Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating / ed. E.J. Wickson. John Wley & Sons, New York, 1993. – Pp. 303–337.
188. Naqvi, M. K. and Joseph, P. A study of the kinetics of acetoxylation of PVC under homogeneous conditions and the thermal stability of the modified polymer. // Polymer Communications, - 1986. - V27. - P. 8-11.
189. Grossman R.F. Mixed metal vinyl stabilizer synergism—reactions with model compounds.// Vinyl Technoi. – 1990. – V. 12. – P. 34.
190. Benavides R., Edge M., Allen N.S. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride). I. Influence of preheating on melt

complexation.// Polym. Degrad. Stab. – 1994. – V. 44. – P. 375-378.

191. Benavides R., Edge M., Allen N.S. The mode of action of metal stearate stabilizers in poly (vinyl chloride): II. Influence of pre-heating on induction times and carbonyl formation. // Polym. Degrad. Stab. – 1995. – V. 49. – P. 205 - 211.

192. Benavides R., Edge M., Allen N.S., Shah M., Tellez M.M. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly (vinyl chloride): III. Influence of pre-heating on polyene formation and secondary reactions. // Polym. Degrad. Stab. – 1995. – V. 48. – P. 377 - 385.

193. Benavides R., Edge M., Allen N.S., Shah M. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride). IV. The application of fluorescence spectroscopy to characterise chromophoric species.// Polym. Degrad. Stab. – 1997. – V. 57. – P. 25 - 30.

194. Ivan B. Thermal stability, degradation, and stabilization mechanisms of poly(vinyl chloride). // Adv. Chem. Ser. – 1996. – V. 249. – P. 19.

195. Ivan B., Kelen T., Tiidos F. The Main Elementary Events of Degradation and Stabilization of PVC. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. – 1989. – V. 29. – P. 59-72.

196. Ivin B., Turcsanyi B., Kelen X, Tiidos F. Effect of metal stearate stabilizers on the thermal degradation of PVC in solution: The reversible blocking mechanism of stabilization. // Vinyl Technoi. – 1990. – V. 12. – P. 126 - 135.

197. Ivan B., Turcsanyi B., Kelen X., Tiidos F. Thermo-oxidative degradation of PVC in solution in the presence of metal stearate stabilizers.// Angew. Makromol. Chem. – 1991. – V. 189. – P. 35 - 49.

198. Frye A.H., Horst R.W. Mechanism of Polyvinyl Chloride Stabilization by Barium, Cadmium, and Zinc Carboxylates. // Polym. Sci. – 1959. – V. 40. – P. 419.

199. Frye A.H., Horst R.W. Mechanism of Polyvinyl Chloride Stabilization by Barium, Cadmium, and Zinc Carboxylates // Polym. Sci. – 1960. – V. 45. – P. 1.

200. Grossman R.J. Mixed metal vinyl stabilizer synergism—reactions with model compounds. // *Journal of Vinyl and Additives Technology*. – 1990. – V. 12. – Pp. 34–37.

201. CARBIDE & CARBON CHEM CORP. Improvements in vinyl resin compositions and processes employing the same // GB patent № 450856 of 24.07.1936.

202. Michell E.W.J. True stabilization: A mechanism for the behavior of lead compounds and other primary stabilizers against PVC thermal dehydrochlorination. // *Journal of Vinyl Additives and Technology*. – 1986. – V. 8. – Pp. 55–65.

203. Starnes W.H., Girois S. Degradation and Stabilization of Poly(vinyl Chloride). // *Polym. Yearb.* – 1995. – V. 12. – P. 105.

204. Grossman R.W. The structure of lead stabilizers. 3: Reaction products with HCl. // *Vinyl Addit. Technol.* – 1998. – V. 4. – Pp. 182–183.

205. Hurley, D.W. Lead chemicals—compliance with environmental regulations. // *Vinyl Technol.* – 1982. – V. 4. – Pp. 10–15.

206. Bacaloglu R., Fisch M.H., Kaufhold J., Sander H.J. PVC stabilizers. // In *Plastics Additives Handbook*, 5th ed. / ed. Zweifel H. – Hanser, Munich, 2001. – Pp. 427–483.

207. Starnes W.H. Polymeric materials encyclopedia. // In *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 9 / ed. J.C. Salamone. CRC Press. – New York, 1996. – Pp. 7042–7048.

208. Braun D., Bezdadea E., In *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed., Vol. 1 / eds. L.I. Nass, C.A. Heiberger. Marcel Dekker. – New York, 1986. – V. 1. – Pp. 397–433.

209. Garrigues, C., Guyot, A., Tran, V. H., *Polym. Thermal dehydrochlorination and stabilization of polyvinylchloride in solution: Part VIII. Dialkyltin carboxylates: substitution reaction.* // *Polymer Degradation and Stability*. 1994. -V. 43. - P. 299–306.

210. Sabaa M. W., Mohamed R. R., Yassin A. A. Organic thermal stabilizer for rigid PVC. VII. Phenylurea and Phenylthiourea derivatives. // Polym. Degrad. and Stabil.- 2003.- V. 81.- №1.- P. 37-45.

211. Abdel-Naby A.S. Stabilization of Rigid Poly(vinyl chloride) by 5,6,7,8-Tetrahydro-2-Mercapto-4- (p-Methoxyphenyl)-3-Quinolinecarbonitrile. // Vinyl Addit. Technol. – 1999. – V. 5. – P. 159.

212. Pfaendner R., Wehner W., Ryningen., Stoffelsma J.U. "ORGANIC-BASED PVC STABILIZER - EFFECTIVE ALTERNATIVES FOR THE STABILIZATION OF PVC PIPES // Kunststoffe. – 1998. – V. 88. – P. 704 706.

213. Starnes W.H., Du B., Zaikov V.G. Heat Stabilization and Plasticization by “Plasticizer Thiols”, a Remarkable New Class of Nonmetallic Additives for PVC, Polymer Preprints. // Polym. Prepr: (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.). – 2001. – V. 42 (2). – P. 881.

214. Starnes W.H., Du B., Zaikov V.G. Thermal Stabilization of PVC by ‘Plasticizer Thiols // Vinyl Addit. Technol. – 2001.V. 7. – P. 250.

215. Starnes W.H., Plitz I.M., Hische D.C., Freed D.J., Schilling F.C., Schilling M.L. Stabilization of Poly(vinyl chloride) by Thiols. A Mechanistic Study. // Macromolecules. – 1978. – V. 11. – P. 373.

216. William Herbert Starnes, Jr., Bin Du. Organic thiol metal-free stabilizers and plasticizers for halogen-containing polymers // US patent № 6667357 of 23.12.2003.

217. William Herbert Starnes, Jr. Organic thiol metal-free stabilizers and plasticizers for halogen-containing polymers // US patent № 6747081 of 08.06.2004.

218. William Herbert Starnes, Jr., Bin Du. Organic thiol metal-free stabilizers and plasticizers for halogen-containing polymers // US patent № 6762231 of 13.07.2004.

219. William Herbert Starnes, Jr., Soungkyoo Kim. Organic thiol metal-free stabilizers and plasticizers for halogen-containing polymers // US patent № 6927247 of 09.08.2005.

220. William Herbert Starnes, Jr., Bin Du. Organic thiol metal-free stabilizers and plasticizers for halogen-containing polymers // US patent № 7250457 of 31.07.2007.

221. William Herbert Starnes, Jr., Bin Du. Organic thiol metal-free stabilizers and plasticizers for halogen-containing polymers // US patent № 7312266 of 25.12.2007.

222. Starnes W.H., Du B., Kim S., Zaikov V.G., Ge X., Culyba E.K. Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status // *Thermochim. Acta.* – 2006. – V. 442. – P. 78.

223. Ge X., Culyba E.K., Grinnell C.L., Zestos A.G., Starnes W.H. Mechanism of action and effectiveness of ester thiols as thermal stabilizers for poly(vinyl chloride) // *J. Vinyl Addit. Technol.* – 2007. – V. 13. – P. 170.

224. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1972. – 420 с.

225. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. – М.: Химия, 1972. – 544 с.

226. Минскер К.С., Крац Э.О., Пахомова И.К. О распределении полиеновых участков при термодеструкции поливинилхлорида // *Высокомолек. соед. А.* 1970. - Т.12. - № 3. - С. 483-488.

227. Klimsch. P., Kuhnert. P., Synergetische Effekte bei der Stabilisierung von PVH mit Organozinnverbindungen. // *Plaste Kautschuk*, - 1969. - Bd. 16, - S. 51.

228. Wolkober Z. Einfluß von Zusatzstoffen auf die Wärme stabilitat von auf PVC basierenden Systemen. // *Mag. kem. lap.* – 1968. V. 8, N 8. – P. 433–439; «*Plaste u. Kautschuk*», 1968. – Bd. 15, N 8. – S. 560–564; *Angew. makromol. Chem.*, 1968, Bd. 3r N 25. S. 38–68; *Europ. Polymer J., Suppl.* – 1969. – V. 5, N 4. – P. 533–560.

229. Зильберман. Е.Н., Куликова. А.Е., Тепляков. Н.М., Зотова. З.А. Стабилизация поливинилхлорида аминами. // *Пласт, массы.* – 1968. № 1. – С. 6–8.

230. Jamieson A., McNeill Degradation of polymer mixtures. IV. Blends of poly(vinyl acetate) with poly(vinyl chloride) and other chlorinecontaining polymers //– Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. – 1974. – V. 12*, N 2. P. 387–401.
231. Anderson D.F., McKenzie D.A. Mechanism of the thermal stabilization of the poly (vinyl chloride) with metal carboxylates and plasticizers. // Polymer Sci. – 1970. – A-1. – V. 8, - N 10. – P. 2905–2922.
232. Абдрахманова Л.А. и др. Об эффективности стабилизации ПВХ эпоксиуретановыми олигомерами. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1976. – Т. 19, № 5. – С. 762–765.
233. Заварова Т.Б. и др. Об оценках термической устойчивости поливинилхлорида и эффективности действия термостабилизаторов // Высокомогл. соедин. – 1966. – Т. 8, № 4. – С. 599–604.
234. Минскер К.С. и др. Влияние эфиров фосфористой кислоты на дегидрохлорирование поливинилхлорида // ДАН СССР. – 1976. – Т. 226, № 5. – С. 1088–1091.
235. Кирпичников П.А. и др. Эфиры пирокатехинфосфористой кислоты – стабилизаторы поливинилхлорида // Пласт, массы. – 1966. – № 12. – С. 24–27.
236. Минскер К.С. и др. Стабилизация поливинилхлорида фосфорсодержащими соединениями // Высокомогл. соедин. – 1968. – А. – Т. 10, № 11. – С. 2500–2511; Пласт, массы. – 1968. – № 4. – С. 35–39.
237. Recent reviews of Flame Retardants have been published by Green J. // J. of Fire Sciences. – 1997. – V. 15. – P. 52–67, and the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, V. 10, John Wiley & Sons. – New York. – P. 930–998.
238. Hoke C.E. Compounding flame retardation into plastics // SPE Journal. – 1973. – V. 29, N 5. – P. 36–40.
239. Jacobs M.J. // Factors affecting the measurement of smoke generation by burning polymers.. J. Fire Flammability, – 1975. – V. 6, № 3. – P. 347–354.

240. Xanthos M., "The Physical and Chemical Nature of Plastics Additives", New York. - 1994. – P . 471,
241. Разинская И.Н. Фосфорсодержащие пластификаторы -антипирены для ПММА. // Пласт. Массы. – 1977. – № 1. – С. 27–29.
242. Naitove Mathew H. More on that new polyphthalamide.- Plast. Technol. – 1991. - V. 37. №4, -P .45-47.
243. Johnson P.R. A general correlation of the flammability of natural and synthetic polymers.// Appl. Polymer Sci. – 1974. – V. 18, N 2. – P. 691–504.
244. Yoshinaga S. e. a. «Ниппон кагаку кайси», J. Chem. Soc. Japan. Chem. a. Indr Chem., 1973, N 1, p. 175–182; N 10, p. 2007–2016; 1974, N 8, p. 1569–1576.
245. Weil E.D., and V. Choudhary Flame-retarding plastics and elastomers with melamine // J. of Fire Science. – 1995. – V. 13. – P. 104–126.
246. Petrella R.V. Flame-retarding plastics and elastomers with melamine in Flame-Retardant Polymeric Materials, Vblume 2, Lewin, M., Atlas S.M., and E.M. Pearce (eds.).– New York and London: Plenum Press, 1978.
247. Hastie J.W. Mass Spectrometric Studies of Flame Inhibition: Analysis of Antimony Trihalides in Flames // Combust. Flame. – 1973. –V. 21. – P. 49-54.
248. Grabner R., presented at the Fire Retardant Chemicals Association Conference, New Orleans, Louisiana, USA, March. – 1999.
249. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии Р.И. Аблеев, КАБЕЛЬ–news / № 6-7 / июнь-июль 2009, стр. 65-66.
250. Огнестойкость ПВХ композиции с пониженным дымо-, газовыделением: Обзорная информация. – М.: НИИТЭИ химпром, 1984. – 39 с.
251. Гукешева Л.М., Тхакахов Р.Б., Бегретов М.М. и др. Влияние концентрации и степени измельчения антипирена-наполнителя на

физические свойства ПВХ композиций // Пластические массы. – 2006. – № 6. – С. 13–14.

252. Аптикашева А.Г., Ламберов А.А., Егорова С.Р. и др. Морфология поверхности гидроксидов алюминия, полученных в процессе промышленного синтеза // ЖФХ. – 2005. – Т. 79, № 9. – С. 1633.

253. Аптикашева А.Г., Ламберов А.А., Егорова С.Р. и др. Особенности формирования фазового состава гидроксидов алюминия периодического осаждения в условиях промышленного синтеза // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 9. – С. 396–401.

254. Yoshinaga S. e. a. «Ниппон кагаку кайси» // Chem. Soc. Japan. Chem. a. Indr Chem., 1973, N 1, p. 175–182; N 10, p. 2007–2016; 1974, N 8, p. 1569–1576.

255. Robertson, A.F., Surfase Flammability Measurements by the Radiant Panel Method //ASTM Spec. Tech. Publ. N 344, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1975. – P. 33.

256. Gerards T., Proc. FILPLAS '92, May 19–20, 1992, Manchester, UK.

257. Fenimore C.P., Jones G.W. ., Modes of inhibiting polymer flammability.// Combust. Flame 1966. 10, 295.

258. Bar Yaakov. Y. et ah, Existing fire retardant systems for polypropylene and its copolymers and new developments. //Flame Retardants 2000, 87–97.

259. ГОСТ 8728-88 ПЛАСТИФИКАТОРЫ. Технические условия. Взамен ГОСТ 8728-77

260. ТУ 2493-005-78136798-2009

261. ТУ 5743-001-22242270-2002.

262. ГОСТ 12423-2013: Условия кондиционирования и испытания образцов (проб). ИУС 02-2015. ВЗАМЕН ГОСТ 12423-66; введен 01.01.2015.

263. ГОСТ 6433.2-71 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении. Взамен ГОСТ 6433-65.

264. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия. Вамен ГОСТ 6709-53

265. ГОСТ 6433.1-71 Материалы электроизоляционные твердые. Условия окружающей среды при подготовке образцов и испытании. Взамен ГОСТ 6433-65. Дата введения в действие 01.07.1972

266. ГОСТ 17299-78 Спирт этиловый технический. Технические условия. Дата введения в действие: 01.01.1980. Взамен: 17299-71.

267. ГОСТ 21207-81 ПЛАСТМАССЫ. МЕТОДОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ. Взамен ГОСТ 21207-75. Дата введения с 01.01.1983 г.

268. ГОСТ 8.423-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Секундомеры механические. Методы и средства поверки. Взамен: Инструкция 247-54. Дата введения в действие: 01.07.1982.

269. ГОСТ 12.1.044-89 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Взамен ГОСТ 12.1.044-84. Дата введения 1991-01-01.

270. ГОСТ 14041-91 Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой температуре у композиций и продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго красный. ВЗАМЕН ГОСТ 14041—G8. Дата введения 01.01.03

271. ISO 5660-1:2002 Проверка реакции на горение. Скорость тепловыделения, дымовыделения и потери массы. Часть 1. Скорость тепловыделения (метод конического калориметра). Обозначение заменяемого(ых) ISO 5660-1:1993, ISO 5660-1:1993/Cor.1:1993. Дата публикации: 01.01.2002.

272. ГОСТ 15088-83 Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. Заменяет ГОСТ 15065-69. Дата введения: 01.01.1985.

273. ГОСТ 24632-81 Материалы полимерные. Метод определения дымообразования. Дата введения в действие: 01.01.1982
274. ГОСТ 16783-71 Пластмассы. Метод определения температуры хрупкости при сдавливании образца, сложенного петлей. Взамен ГОСТ 10995-64. Дата введения 01.01.72.
275. ГОСТ 18300-87. Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия. ВЗАМЕН ГОСТ 18300-72. Дата введения 1988-07-01
276. ГОСТ 12162-77 Двуокись углерода твердая. Технические условия. ВЗАМЕН ГОСТ 12162-66. Дата введения 1978-01-01.
277. ГОСТ 24621-91 Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору). ВЗАМЕН ГОСТ 24621-81. Дата введения 01.01.93.
278. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб (с Изменениями N 1, 2, 3). ВЗАМЕН ГОСТ 4648-63. Введен с 01.01.73.
279. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение (с Изменением N 1). ВЗАМЕН ГОСТ 14236-69. Введен с 01.07.81.
280. Hiraschler M.M. Thermal decomposition (STA and DSC) of PVC compounds under variety of atmosphere and heating rates / Europ. // Polymer Journal. – 1985. – V. 22, N 2. – P. 153–170.
281. Тимохин А.П., Граненков Н.М., Рязанцев А.М., Цаплин В.В. Изучение влияния температурных воздействий на ПВХ линолеум: Системные исследования проблем пожарной безопасности. – М.: ВНИИПО МВД СССР, 1990. – С. 152–155.
282. Edgeriey P.C., Oldland S.R. HCL-bildung beim verbrennung von PVC // Kunststoffe. – 1980. –V. 70, N 4. – P. 217–221.

283. Копылов В.В., Новиков С.П., Оксентьевич Л.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью / под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Химия. 1986. – 224 с.
284. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наук. думка, 1984. – 344 с.
285. Lipatov Ju. S., Gahde J., Mamunja E.P., Lebedev E.V. Radiothermoluminiszenz –untersuchungen an polyethylen – kaolin – verbunden, modifiziert mirt silane // Faserforsch. Und Textiltechn. Z. Polimerforsch. – 1977. – V. 28, N 4. – P. 137–141.
286. Егоренков Н.И., Лин Д.Г., Кузавков А.И. О влиянии неорганических наполнителей на адгезию полиэтилена к металлам // Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – 1978. – № 6. – С. 1385–1382.
287. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
288. Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // Успехи химии. – 1984. – Т. 53, N 2. – С. 326–346.
289. Жевлаков А.Ф., Болодьян И.А. Горючесть полимеров различного состава // Хим. волокна. – 1976. – № 5. – С. 28–30.
290. Егоров А.Н. Влияние природы минеральных наполнителей на процессы горения полимерных материалов: дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук: 12.00.06. – Иркутск, 2004. – 142 с.
291. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
292. Копылов В.В., Новиков С.П., Оксентьевич Л.А. и др. Полимерные материалы с пониженной горючестью / под ред. А.Н. Праведникова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
293. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. – Л.: Химия. 1989. – 184 с.

294. Босенко М.С., Вилесов А.Д., Марей В.А., Ткачев Б.И., Халтуринский Н.А. Огнегасящий полимерный композиционный материал, новое средство противопожарной защиты комбинированного действия // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 12. – С. 2041– 2043.
295. Beyer G. Halogenfrei flame-geschutze kabel // GAK: Gummi, Fasern, Kunstst. – 2000. – Bd. 53, N 5. – P. 325–330.
296. Шеков А.А. Композиционные полимерные материалы пониженной горючести на основе поливинилхлорида и диатомита: дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук. 12.00.06. – Иркутск, 2007. – 149.
297. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
298. Lyons J.W. The chemistry and uses of fire retardants. – New York, 1970. – P. 571.
299. Берлин А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57–63.
300. Horrocks A.R., Price D. Fire retardant materials // Woodhead Publishing and CRC Press LLC. – 2001. – P. 435.
301. Hornsby P.R., Yahya R., Cusack P.A., Mon A.W. The influence of novel zinc hydroxystannate-coated fillers on the fireproperties of flexible PVC // Fire Mater. – 1997. – V. 21. – P. 179.
302. Gurnani N., Sharma A., Talukder G. Comparison of clastogenic effects of antimony and bismuth as trioxides on mice in vivo // Biol. Trace Element Res. – 1993. – V. 37. – P. 281–292.
303. ГОСТ Р МЭК 60754-1-99. Испытания материалов конструкции кабелей при горении. Определение количества выделяемых газов галогенных кислот. Дата введения 2000-07-01

304. Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Хаширова С.Ю., Мусов И.В., Микитаев А.К. Поливинилхлоридный пластикат с повышенной огнестойкостью // Научные технологии. – 2012. - № 1. - С. 27-30.
305. Wounter L. An Infrared method to assess organoclay delamination and orientation in organoclay polymer nanocomposites // Polim. Eng. Sci. - 2006. V. 46. – P 1031-1039.
306. Хаширова С.Ю., Виндижева А.С., Сапаев Х.Х., Микитаев А.К. Разработка новых рецептур кабельных пластикатов пониженной горючести // Пластмассы. – 2011. - № 12. – С. 47-49.
307. Henini M., Quantum Dot Nanostructures // Materials Today. – 2002. – V. 48. – P. 140-142.
308. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений – М.: Наука, 2009. – 278 с.
309. Джангуразов, Б.Ж. Козлов, Г.В. Микитаев, А.К. Структура и свойства нанокompозитов полимер/органоглина – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – 316 с.
310. Droste, D.H. DiBenedetto, A.T. The glass transition temperature of filled polymers and its effect on their physical properties. // J. Appl. Polymer Sci. – 1969. – V. 13. - № 10. – P. 2149-2168.
311. ГОСТ 11262-80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение (с Изменением N 1). ВЗАМЕН ГОСТ 11262-76. Дата введения 1980-12-01
312. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
313. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров – СПб.: Химия, 1982. – 392 с.
314. Баланкин, А.С. Синергетика деформируемого тела – М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. – 404 с.

315. Берштейн, В.А. Егоров, В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
316. Долбин, И.В. Козлов, Г.В. Русанова, С.Н. Заиков, Г.Е. Огнестойкость нанокompозитов на основе полимер/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 6. – С. 98-100.
317. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Заиков, Г.Е. Теоретический анализ процесса текучести нанокompозитов полиэтилен высокой плотности/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 147-150.
318. Mills N.J. The rheology of filled polymers. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 11, p. 2791-2805.
319. Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов. Saarbrücken, Lambert Academic Publishing GmbH, 2013, 318 p.
320. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Фрактальная модель вязкости расплава нанокompозитов полипропилен-углеродные нанотрубки. Теплофизика высоких температур, 2012, т. 50, № 6, с. 785-788.
321. Гольдштейн Р.В., Мосолов А.Б. Течение фрактально-битого льда. Доклады РАН, 1992, т. 324, № 3, с. 576-581.
322. Pernyeszi T., Dekany I. Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small-angle X-ray scattering and low-temperature nitrogen adsorption experiments. Colloid Polymer Sci., 2003, v. 281, № 1, p. 73-78.
323. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501-8517.
324. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. // Polymer. 2004. V. 45. № 2. P. 487-506.

325. Ahmed, S. Jones, F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. - № 12. – P. 4933-4942.
326. Комаров, Б.А. Джавадян, Э.А. Иржак, В.И. Рябенко, А.Г. Лесничая, В.А. Зверева, Г.И. Крестинин, А.В. Эпоксисаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок. // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 53. - № 6. – С. 897-905.
327. Магомедов, Г.М. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Микитаев, А.К. Заиков, Г.Е. Бутовецкая, В.И. Дебердеев, Р.Я. Взаимосвязь молекулярного, надсегментального и морфологического уровней в нанокompозитах полиэтилен высокой плотности/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 122-125.
328. Долбин, И.В. Алоев, В.З. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Дебердеев, Р.Я. Взаимосвязь огнестойкости и структуры для нанокompозитов поливинилхлорид/органоглина. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 125-128.
329. Пфейфер, П. Взаимодействие фракталов с фракталами: адсорбция полистирола на пористой поверхности Al_2O_3 . В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. – М.: Мир, 1988. – С. 72-81.
330. Aharoni, S.M. On entanglements of flexible and rod-like polymers. // Macromolecules. – 1983. – V. 16. - № 9. – P. 1722-1728.
331. Дибирова, К.С. Козлов, Г.В. Магомедов, Г.М. Заиков, Г.Е. Русанова, С.Н. Описание межфазной адгезии в аморфно-кристаллических полимерах, моделируемых как естественные нанокompозиты. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 11. – С. 128-131.