

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ГОРЕНIE НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА¹

© 2006 г. С. М. Ломакин*, И. Л. Дубникова**, С. М. Березина**, Г. Е. Заиков*

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 21.02.2005 г.
Принята в печать 15.07.2005 г.

Изучены особенности термической деструкции и горения нанокомпозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата. На основе результатов ТГА предложена кинетическая модель, учитывающая диффузионный характер процесса термодеструкции нанокомпозита полипропилена. Основные параметры горючести нанокомпозита определены с использованием кон-калориметра. Рассмотрено влияние диффузионных ограничений в карбонизованном слое нанокомпозита на максимальную скорость тепловыделения, являющуюся одним из основных показателей горючести.

ВВЕДЕНИЕ

Полипропилен в настоящее время является наиболее распространенным синтетическим полимером, который широко применяют во многих сферах жизнедеятельности человека. К сожалению, относительно низкие характеристики термо- и огнестойкости ПП серьезно ограничивают условия и диапазон его практического применения. Анализ литературных данных показал, что систематические исследования в области термической деструкции ПП стали проводить с середины XX века [1–3]. Следует отметить, что хотя общее представление о механизме этого процесса не претерпело существенных изменений, методы исследования постоянно усовершенствуются [4–8]. В современном обзоре Bockhorn с соавторами [4] рассмотрены радикальные процессы термической деструкции ПП, включающие отдельные стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи, а также рассчитаны эффективные параметры суммарного процесса термической деструкции ПП в изотермических условиях с использова-

нием масс-спектрометрического анализа. На основании полученных данных была предложена схема механизма термической деструкции ПП, из которой следует, что после разрыва цепи, приводящего к образованию первичных и вторичных радикалов, третичные радикалы формируются посредством реакций перегруппировки; последующий β -распад приводит к генерации низкомолекулярных (коротких) вторичных радикалов, а также макромолекулярных фрагментов с концевыми ненасыщенными группами; короткие вторичные радикалы посредством внутримолекулярного переноса водорода трансформируются в молекулы насыщенных углеводородов – алканов. Однако из-за их низкой наблюдаемой концентрации процесс переноса атома водорода играет малозаметную роль в деструкции ПП [4].

Ранее сообщали о значениях величин эффективных энергий активации термодеструкции ПП в интервале 220–270 кДж/моль [4–6]. Так, Chan и Balke [7] применили ТГА для описания кинетической модели термодеструкции ПП. При этом они существенно упростили кинетическую модель процесса термодеструкции, приняв значение эффективного порядка реакции равным единице [7]. Полученные данные позволили представить процесс термодеструкции ПП при $T < 404\text{--}421^\circ\text{C}$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32052).

E-mail: lomakin@sky.chph.ras.ru (Ломакин Сергей Модестович).

(в зависимости от скорости нагревания) как одностадийную реакцию первого порядка с энергией активации 98.3 ± 3.1 кДж/моль [7]. При $T > 420^\circ\text{C}$ кинетическая модель термодеструкции ПП также была отнесена авторами к одностадийной реакции первого порядка с энергией активации 327.9 ± 8.6 кДж/моль, которая близка к значению энергии связи С–С [7]. По мнению авторов, эти две области разделены относительно узкой переходной зоной. Полученные в работе результаты еще раз подтвердили основное фундаментальное предположение о том, что термическая деструкция полиолефинов и, в частности, ПП имеет ярко выраженный двустадийный характер. Процесс в низкотемпературной области с невысоким значением энергии активации в основном инициируется распадом “слабых связей”, в то время как в высокотемпературной области он определяется разрывом связей С–С макромолекул ПП по закону случая [7].

В противоположность предыдущим исследованиям Gao с соавторами [8] показали, что модель реакции первого порядка неприменима для описания термодеструкции ПП. По данным зависимости степени превращения от максимальной скорости деструкции ПП, измеренной в динамических условиях нагревания, был определен эффективный порядок реакции, равный 0.35. Справедливость полученных значений была подтверждена авторами на примере хорошей совместимости аррениусовских параметров деструкции ПП, рассчитанных в изотермических и динамических условиях нагревания [8].

В последнее время широкое развитие получил подход к повышению термостабильности и огнестойкости ПП, основанный на использовании полимерных нанокомпозитов [9–11]. Интеркаляцию в полимерных расплавах используют как простой способ синтеза соответствующих материалов [12]. В этих исследованиях было установлено, что полимерные нанокомпозиты на основе слоистых силикатов обладают пониженной горючностью по сравнению с исходными полимерами, которая может достигаться за счет введения малой доли (≤ 5 мас. %) неорганической силикатной составляющей [10–12].

В работе [13] изучена термическая деструкция нанокомпозита ПП на основе органически модифицированного силиката с использованием изо-

термического и динамического ТГА. Авторами было сделано предположение, что в процессе термоокислительной деструкции нанокомпозита ПП, сопровождающегося значительным поглощением кислорода, происходит эффективное коксообразование в результате катализа на внутренней поверхности раздела фаз полимер-слоистый силикат. Результатом каталитических процессов на нанометровых слоях силиката являются реакции окислительного дегидрирования, сопровождающиеся последующим сшиванием, ароматизацией и конденсацией. На основании полученных данных авторы работы пришли к выводу о том, что в процессе высокотемпературного термоокислительного разложения нанокомпозита ПП на поверхности формируется термостойкий углерод – керамический защитный слой, являющийся эффективным барьером процессов теплопереноса на поверхности материала [13].

Влияние поверхности слоистого силиката на термодеструкцию и горение микрокомпозита ПП–монтмориллонит рассмотрено в работе [14]. Было показано, что микрокомпозит также обладает повышенной термостойкостью и имеет низкое значение максимальной скорости тепловыделения по сравнению с чистым ПП. Кроме того, отмечено, что добавка монтмориллонита может катализировать термодеструкцию ПП и, следовательно, ускорять его воспламенение в условиях экспериментов по горению [14].

Цель настоящей работы – изучение особенностей кинетики термической деструкции и горения нанокомпозита полипропилен на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и материалы

В качестве полимерной матрицы использовали изотактический ПП (Московский нефтеперерабатывающий завод) с показателем текучести расплава (ПТР), равным 0.7 г/10 мин. Наполнителем для получения нанокомпозитов служил органически модифицированный слоистый силикат марки Cloisite 20A, фирмы “Southern Clay”, представляющий собой природный Na^+ -монтмориллонит (ММТ), модифицированный четвертичным диметил-диалкиламмоний хлоридом, в котором непределный алкильный заместитель состоит из

групп $\sim 65\%$ C₁₈, $\sim 30\%$ C₁₆, $\sim 5\%$ C₁₄. В качестве добавки полярного совместителя ПП использовали малеинированный олигомер ПП (**МПП**) марки Licomont AR 504, фирмы “Clariant” с $M_n \sim 2900$; содержание малеинового ангидрида ~ 4 мас. %, $T_{\text{пл}} \sim 156^\circ\text{C}$.

Приготовление нанокомпозитов

Композиции ПП–МПП–ММТ получали смешением компонентов в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе (Брабендер) в две стадии. На первой стадии в течение 2 мин при 190°C смешивали два полимера ПП и МПП в соотношении 5:1, после чего в расплав добавляли порошок ММТ в количестве 7 мас. % (2.7 об. %). Смешение компонентов на второй стадии осуществляли в течение 10 мин при температуре 190°C и скорости вращения роторов 60 об/мин. Образцы для испытаний на кон-калориметре в виде пластин размером $70 \times 70 \times 3$ мм и массой 14.0 ± 0.1 г готовили прессованием при 190°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 16 град/мин.

Методы исследования

РСА. Рентгеноструктурный анализ проводили на пленочных образцах в режиме “на отражение” в диапазоне углов $2\theta = 0.5^\circ\text{C}–40^\circ\text{C}$ град при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-2 ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение) с модифицированной коллимацией. Межслоевые расстояния в ММТ определяли из угловых положений базальных рефлексов (00l) ММТ на дифрактограммах композитов. Степень интеркаляции полимера оценивали по изменению межслоевых расстояний в ММТ.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Дисперсность наполнителя в композитах изучали методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа фирмы “Philips” (Голландия) марки EM-301 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Для исследований методом ПЭМ готовили тонкие срезы пленочных образцов на ультрамикротоме фирмы LKB (Швеция) марки ULTRATOME III®.

АСМ. Использовали сканирующий зондовый микроскоп MultiMode(tm) Nanoscope IIIa™ (Digital Instruments/Veeco Metrology Group, США). Изме-

рения проводили в полуkontakteчной моде кремниевыми зондами с жесткостью 40 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм. Для получения плоской поверхности для АСМ-исследования образцы предварительно препарировали методом низкотемпературного микротомирования алмазным ножом при температуре -80°C на приборе MS-01 (“MicroStar Inc.”, США).

ТГА. Термические характеристики образцов изучали на дериватографе MOM Q 1500 (Венгрия) при скорости нагревания 3, 5 и 10 град/мин на воздухе. Кинетический анализ термической деструкции композиций выполняли с использованием программного обеспечения Thermokinetics NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия). В основе алгоритма программы кинетического анализа лежит вычисление значения регрессии посредством метода Рунге–Кутта пятой степени с применением встроенной формулы Prince-Dormand для автоматической оптимизации количества значащих цифр [15].

Характеристики горючести (кон-калориметр). Испытания на горючесть образцов проводили по стандартным методикам ASTM 1354-92 и ISO/DIS 13927 на кон-калориметре [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры нанокомпозитов

Для характеристики структурных особенностей нанокомпозитов широко применяют совместные исследования методами РСА, ПЭМ и АСМ. На рис. 1 представлены дифрактограммы исходного ММТ и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ. Как видно, на дифрактограмме исходного ММТ присутствует ярко выраженный базальный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию $d_{001} = 2.4$ нм. Сдвиг базального рефлекса в малоугловую область свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния в силикатной структуре нанокомпозита ПП–МПП–ММТ с 2.4 до 4.2 нм за счет интеркаляции.

Использование одного метода РСА не позволяет полностью охарактеризовать сложную структуру нанокомпозита ПП, поскольку с его помощью можно установить только наличие определенного порядка в слоистой структуре по изменению основных межплоскостных расстояний (d_{001}) в периодически расположенных упаковках

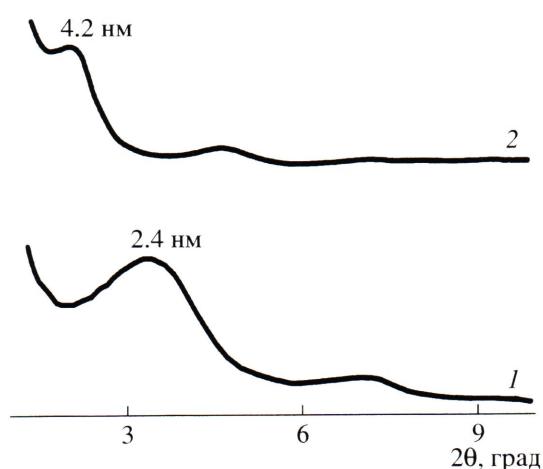


Рис. 1. Дифрактограммы ММТ (1) и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ (2).

(тактоидах) ламинарных силикатных слоев, либо выявить его полное отсутствие. Очевидно, что реальная структура полимерного нанокомпозита (гибридный тип), полученного из расплава, представляет более сложную картину. В ней, наряду с интеркаляционными регионами (нанокластерами) различного строения, могут присутствовать также отдельные, полностью деламинированные, силикатные монослои. Дополнительная информация о структуре нанокомпозита ПП–МПП–ММТ была получена с помощью ПЭМ (рис. 2). На фотографиях ПЭМ при различном увеличении хорошо видны области интеркалированных упаковок (тактоидов), содержащие 10 и более ламинарных силикатных слоев (B), а также зоны с деламинированной силикатной структурой, в которых присутствуют отдельные монослои (A).

Подсчет количества отдельных монослоев и оценка их статистического распределения на отдельно выбранном участке микрофотографии размером 500×500 нм с деламинированной структурой были выполнены с помощью программы Noesys VISILOG 6.3. В качестве критерия распределения была взята величина отношения геометрических размеров длины монослоя l к среднему значению его толщины d (1.5 ± 0.5 нм) (рис. 3). Исходя из анализа полученных данных, можно предположить, что основная часть монослоев имеет соотношение размеров $l : d \sim 75$, в то время как длина силикатных слоев в интеркалированных нанокластерах находится в пределах 300–500 нм.

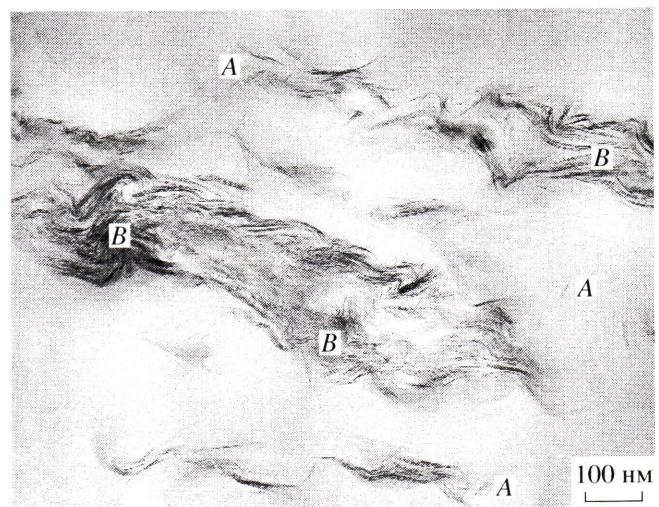
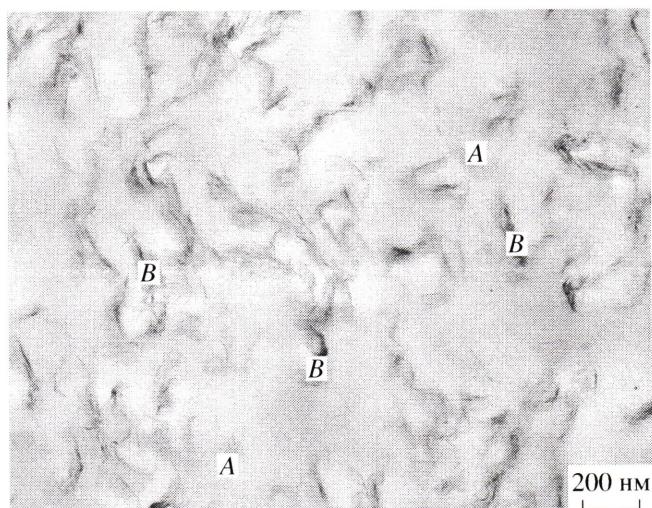


Рис. 2. Фотографии ПЭМ при разном увеличении нанокомпозита ПП–МПП–ММТ. А – зоны с деламинированной силикатной структурой, В – область интеркаляции.

Структурные исследования проводили также с помощью метода АСМ в полуконтактной моде (рис. 4). Такой режим позволяет получить высокий контраст при визуализации субмикронных структур в гомогенных образцах и распознать различные компоненты в гетерогенных полимерных системах, не нарушая их поверхностной структуры. В данном эксперименте использовали кремниевые зонды с жесткостью ~ 40 Н/м и резонансной частотой 150–170 кГц. Для усиления фазового контраста сканирование осуществляли при условиях, когда рабочая амплитуда A_{sp} составляла 0.5–0.8 от значения амплитуды свободных колебаний зонда $A_0 = 25$ нм. В таком режиме наиболее яркие места на фазовом изображении

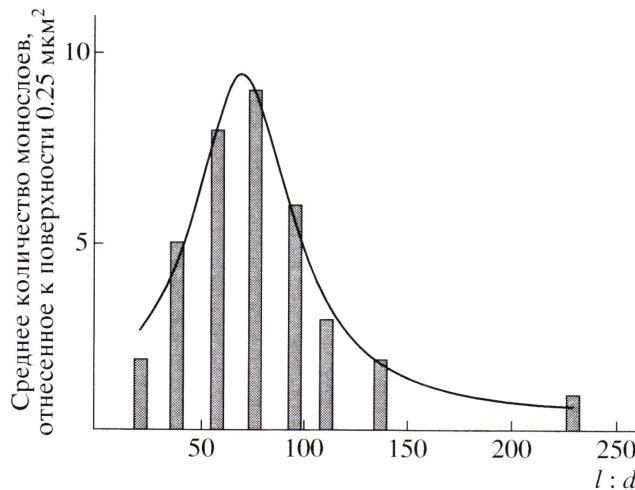


Рис. 3. Кривая распределения силикатных монослоев на фрагменте фотографии ПЭМ ($500 \times 500 \text{ нм}$) деламинированной структуры нанокомпозита ПП–МПП–ММТ.

соответствуют более жесткому компоненту и наоборот. На изображении АСМ видны области интеркалированной (*B*) и деламинированной силикатной структуры, в которых присутствуют отдельные монослои (*A*) (рис. 4).

Исходя из изложенного выше, можно характеризовать структуру нанокомпозита ПП–МПП–ММТ, полученного интеркаляцией из расплава, как структуру гибридного – смешанного типа, где наряду с интеркаляционными полимер–силикатными нанокластерами присутствуют области с деламинированным наполнением.

Исследование термической деструкции

Исследования ТГА образцов ПП и ПП–МПП–ММТ в интервале 25–600°C на воздухе показали, что при скорости нагревания 10 град/мин ПП полностью разлагается на воздухе, в то время как деструкция нанокомпозита ПП–МПП–ММТ приводит к образованию ~10 мас. % углерод–керамического остатка, ~60% которого составляет углеродная часть (рис. 5а). На рис. 5б видно, что температура, при которой скорость разложения принимает максимальное значение T_{\max} в случае ПП составляет 400°C, а для нанокомпозита ПП–МПП–ММТ она на 50°C выше. Стабилизирующий эффект, на первый взгляд, может быть объяснен с позиций барьераного эффекта силикатных монослоев, которые затрудняют диффузию кислорода и защищают полимер от его воздействия

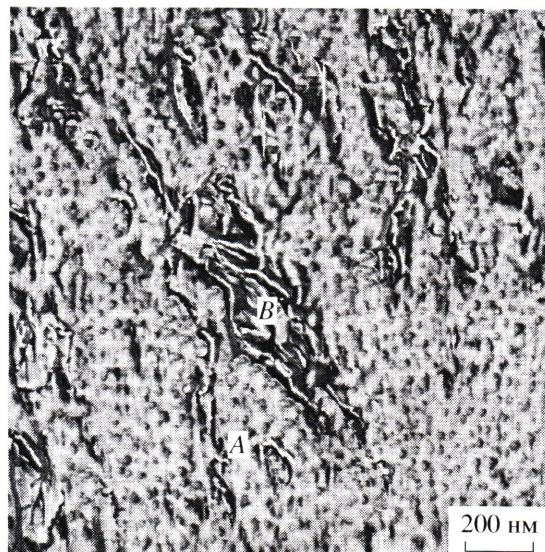


Рис. 4. Фотография АСМ нанокомпозита ПП–МПП–ММТ: *A* – зоны с деламинированной силикатной структурой, *B* – область интеркаляции.

[13]. Отметим, что в условиях термодеструкции ПП на воздухе при 450°C формируется около 5 мас. % коксообразного остатка, посредством окислительного дегидрирования; этот остаток в дальнейшем полностью разлагается до температуры 600°C [17]. Интересен также и факт незначительного прироста массы ПП нанокомпозита на ранних стадиях термоокислительной деструкции ($T < 300^\circ\text{C}$) за счет адсорбции кислорода на его поверхности (рис. 5а).

Формальный вывод из данных ТГА заключается в том, что часть макромолекул ПП, расположенных внутри силикатных монослоев, благодаря близкому контакту с каталитически активными силикатными поверхностями и кислородом трансформируются в конденсированный коксо–керамический остаток, гораздо более термостабильный, чем обычный углеродный кокс. Схематически процесс термоокислительной деструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ представлен на рис. 6.

Кинетический анализ термодеструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ

Кинетические исследования термической деструкции полимерных материалов на основе ТГА широко применяют для характеристики термостойкости и прогнозирования поведения в широ-

ком температурном интервале. Общепринято, что разложение материалов удовлетворяет условиям основного уравнения (1) [18]

$$\frac{dc}{dt} = -F(t, T, c_0, c_f), \quad (1)$$

где t – время, T – температура, c_0 – концентрация реагента, c_f – концентрация конечного продукта. Правая часть уравнения $F(t, T, c_0, c_f)$ может быть представлена двумя отделяемыми функциями $k(T)$ и $f(c_0, c_f)$:

$$F(t, T, c_0, c_f) = k(T(t))f(c_0, c_f) \quad (2)$$

Согласно основному уравнению Аррениуса,

$$k(T) = A \exp(-E/RT), \quad (3)$$

следовательно,

$$\frac{dc}{dt} = -A \exp(-E/RT)f(c_0, c_f) \quad (4)$$

Для одностадийных реакций $f(c_0, c_f)$ уменьшается до известной формы $f(x)$, где $c_0 = 1 - x$ и $c_f = x$ (x – степень конверсии). Полное разделение переменных в уравнении (2) возможно только для одностадийных реакций. Таким образом, аналитическое решение дифференциального уравнения (1) может также быть получено для одностадийных реакций. Для сложных многостадийных процессов дифференциальное уравнение (1) приводит к системе дифференциальных уравнений, для которой нет простого аналитического решения. В этом случае часто применяют метод нелинейной регрессии, позволяющий выполнить прямое приближение к экспериментальным данным [15]. В основном многостадийные процессы могут быть проанализированы при помощи нелинейной регрессии. Однако нелинейная регрессия доказывает свое преимущество и для одностадийных процессов, поскольку обеспечивает лучшее качество приближения по сравнению с многокомпонентной линейной регрессией. Кинетический анализ может быть основан на моделях, содержащих процессы с одной, двумя, тремя или четырьмя стадиями и для каждого индивидуального шага связан с независимыми, параллельными, конкурирующими или последовательными реакциями. Каждая стадия может быть связана с одним из следующих типов классических гомогенных или гетерогенных реакций $f(c_0, c_f)$, рассматриваемых в условиях моделирования термической деструкции (NETZSCH Thermokinetics) (табл. 1) [18].

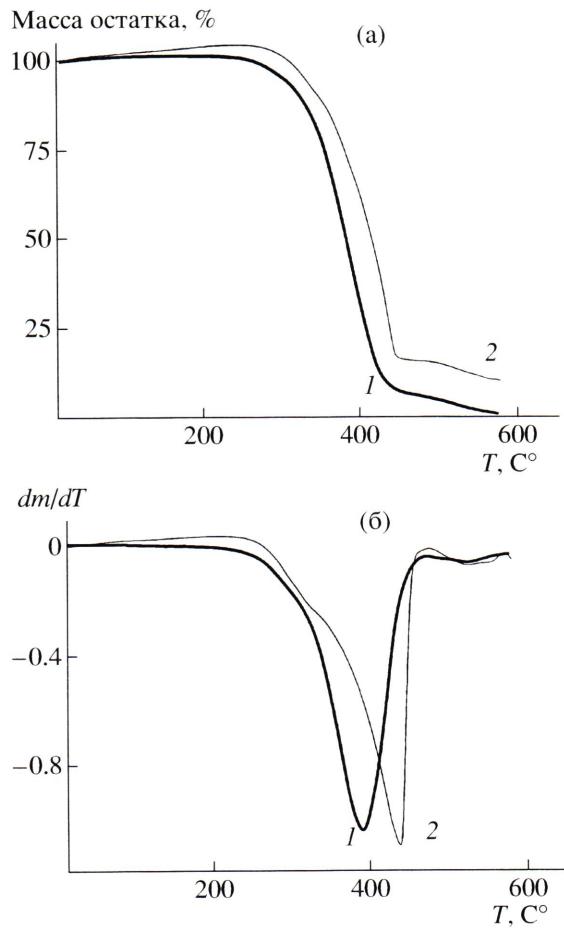


Рис. 5. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) образцов ПП (1) и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ (2), полученные при термодеструкции образцов на воздухе со скоростью нагревания 10 град/мин.

Термогравиметрический анализ деструкции ПП и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ проводили в динамических условиях при скорости нагревания 3, 5 и 10 град/мин на воздухе. На предварительном этапе анализа использовали модель–независимую оценку энергии активации для выбора начальных условий и предварительной оценки модели процесса по методу Friedman (рис. 7) [19]. На рис. 7 видно, что кривые зависимости энергии активации от степени конверсии по методу Friedman показывают относительно высокие значения в начале процесса разложения; кроме того, эти показатели возрастают и при высоких степенях превращения. Данный факт указывает на многостадийность процесса. В соответствии с полученными результатами в качестве базовой модели для нелинейного анализа был выбран двухстадий-

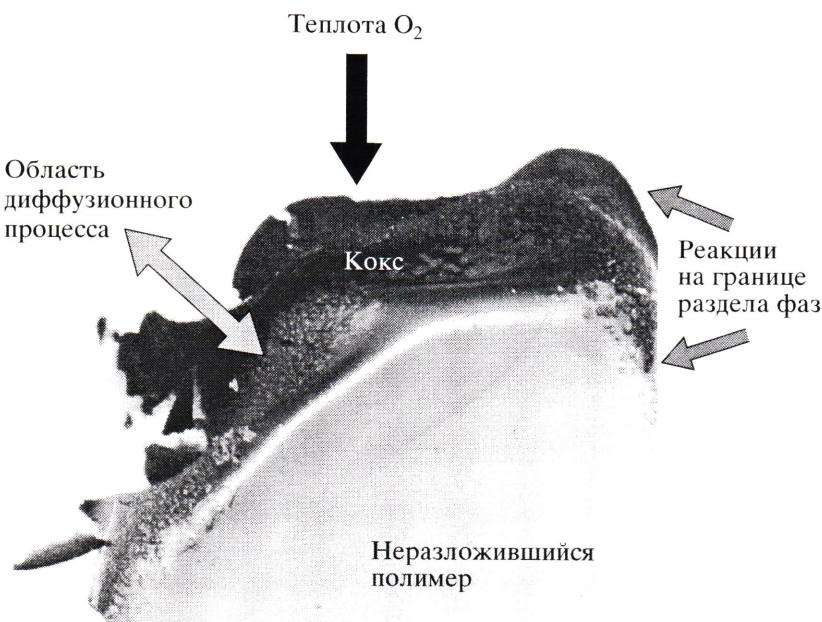


Рис. 6. Схема процессов термической деструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ на воздухе.

ный процесс для ПП ($A \rightarrow x_1 \rightarrow B \rightarrow x_2 \rightarrow C$), а для нанокомпозита ПП–МПП–ММТ более сложный трехстадийный ($A \rightarrow x_1 \rightarrow B \rightarrow x_2 \rightarrow C \rightarrow x_3 \rightarrow D$), учитывающий стадию коксообразования [18, 20].

В многовариантной нелинейной регрессии, как методе анализа, несколько динамических измерений, выполненных при различных скоростях нагревания, обрабатывают совместно. Для двухстадийной последовательной реакции термодест-

Таблица 1. Рассматриваемые реакционные модели $dc/dt = -A \exp(-RT)f(c_0, c_f)$

Модель реакции	$f(c_0, c_f)$
Реакция первого порядка (F_1)	c
Реакция второго порядка (F_2)	c^2
Реакция n -го порядка (F_n)	c^n
Двумерная реакция на границе раздела фаз (R_2)	$2c^{1/2}$
Трехмерная реакция на границе раздела фаз (R_3)	$3c^{2/3}$
Одномерная диффузия (D_1)	$0.5/(1-c)$
Двумерная диффузия (D_2)	$-1/\ln(c)$
Трехмерная диффузия Яндерса (D_3)	$1.5e^{1/3}(c^{-1/3} - 1)$
Трехмерная Гинстлинг–Браунштейн диффузия (D_4)	$1.5/(c^{-1/3} - 1)$
Одномерная диффузия (закон Фика) (D_{1F})	–
Трехмерная диффузия (закон Фика) (D_{3F})	–
Автокатализическая реакция, описываемая уравнением Праута–Томкинса (B_1)	$c_0 c_f$
Реакция автокатализа степени a с реакцией n -го порядка, описываемая уравнением Праута–Томкинса (B_{na})	$c_0^n c_f^{a+}$
Реакция автокатализа первого порядка (C_{1-X})	$c(1 + K_{cat}X)$
Реакция автокатализа n -го порядка (C_{n-X})	$c^n(1 + K_{cat}X)$
Двумерная нуклеация, уравнение Аврами–Ерофеева (A_2)	$2c(-\ln(c))^{1/2}$
Трехмерная нуклеация, уравнение Аврами–Ерофеева (A_3)	$3c(-\ln(c))^{2/3}$
n -Мерная нуклеация, уравнение Аврами–Ерофеева (A_n)	$Nc(-\ln(c))^{(n-1)/n}$

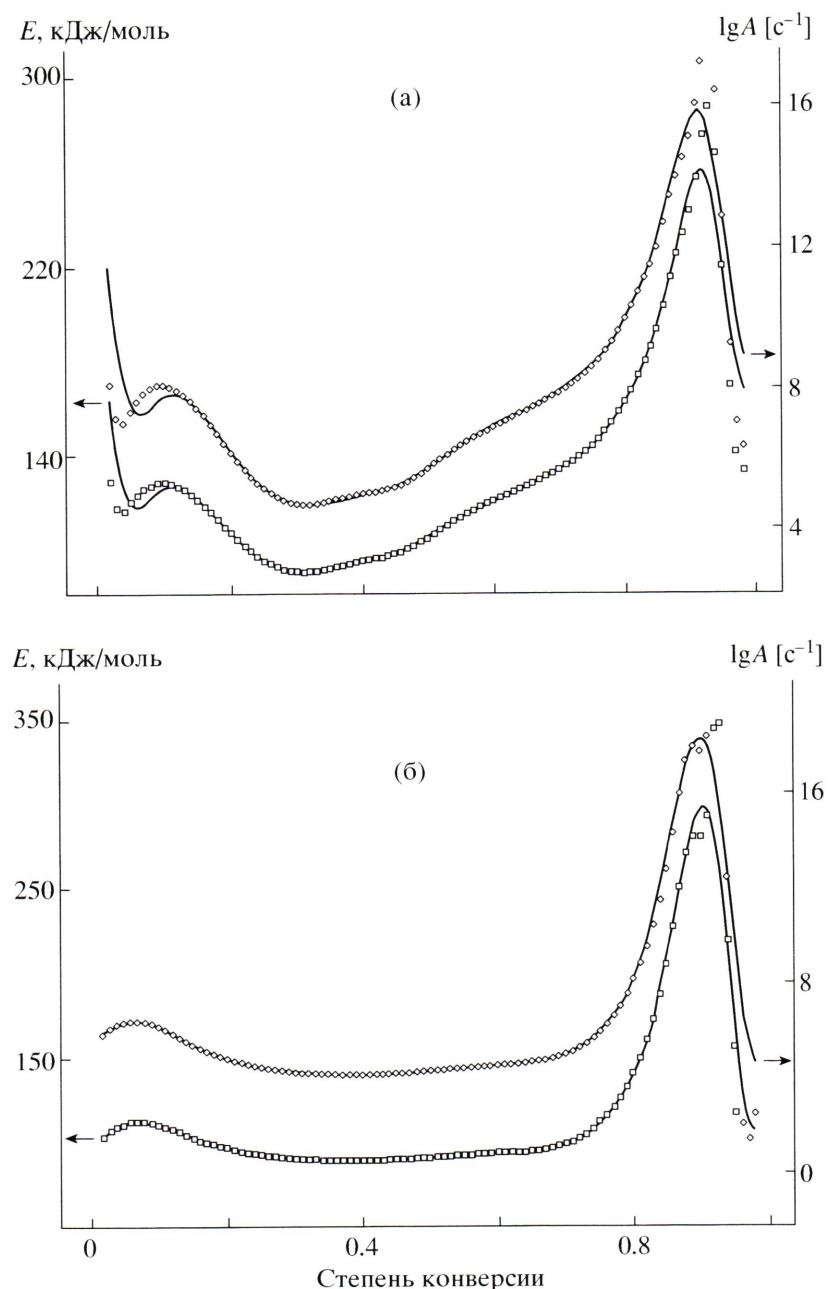


Рис. 7. Модель-независимый анализ Фридмэна термодеструкции ПП (а) и нанокомпозита (б).

рукции ПП, $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ система уравнений имеет вид

$$\frac{da}{dt} = -f(a, b)A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{j,k}}\right) \quad (5)$$

$$\frac{db}{dt} = -\frac{da}{dt} - f(b, c)A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_{j,k}}\right), \quad (6)$$

где $c = 1 - a - b$.

Результаты нелинейного регрессионного анализа с учетом набора реакционных моделей $f(c_0, c_f)$, (табл. 1) для двустадийного процесса термодеструкции ПП позволили рассчитать значения эффективных кинетических параметров, отвечающие наилучшей аппроксимации экспериментальных кривых ТГА (рис. 8а).

Полученные данные подтверждают высказывавшиеся ранее предположения о двустадийности процесса (последовательные реакции) при термо-

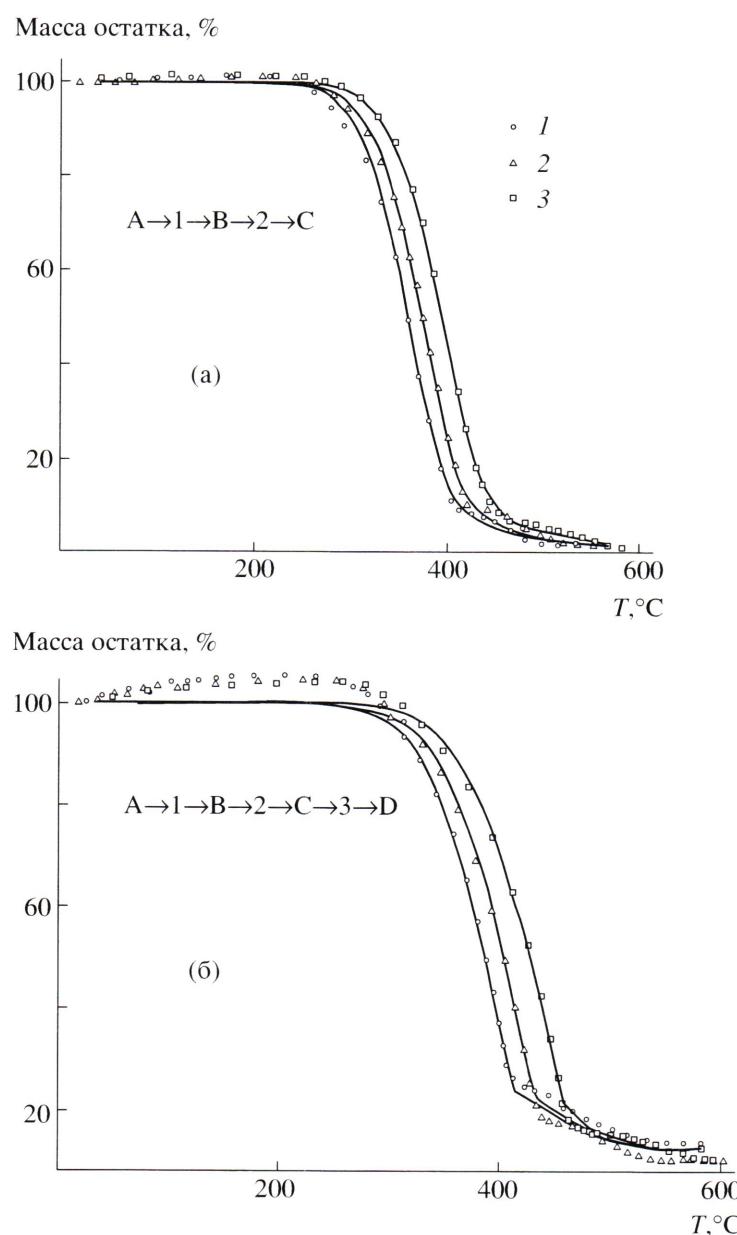


Рис. 8. Моделирование термодеструкции ПП (а) и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ (б) с использованием нелинейного регрессионного анализа по скоростям 3 (1), 5 (2) и 10 град/мин (3). Сплошные линии – результаты регрессионного анализа.

деструкции ПП на воздухе в динамических условиях нагревания. Значение эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя на первой стадии соответственно равно 110.3 кДж/моль и $10^{6.4}$ с⁻¹, а порядок реакции близок к единице (1.13). На второй стадии ($T > 350^\circ\text{C}$) процесс протекает с более высоким значением энергии активации ($E_2 = 151.6$ кДж/моль, $A_2 = 10^{9.9}$ с⁻¹), при этом эффективный порядок реакции больше единицы ($n_2 = 2.59$). Аналогичным образом, используя многовариантный нелинейный регрессион-

ный анализ, были рассчитаны кинетические параметры термодеструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ на воздухе на базе модели трехстадийного процесса последовательных реакций ($A \rightarrow x_1 \rightarrow B \rightarrow x_2 \rightarrow C \rightarrow x_3 \rightarrow D$) (рис. 8б, табл. 2).

Статистический анализ полученных параметров процесса позволяет отобрать модель, которая наиболее достоверно описывает характер экспериментальных кривых. Для термодеструк-

Таблица 2. Кинетические параметры термодеструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ на воздухе, полученные с использованием многовариантного нелинейного регрессионного анализа модельного процесса ($A \rightarrow X_1 \rightarrow B \rightarrow X_2 \rightarrow C$)

	$\lg A_1, \text{с}^{-1}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	n_1	$\lg A_1, \text{с}^{-1}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	n_1	$\lg A_1, \text{с}^{-1}$	$E_1, \text{кДж/моль}$	n_1	Коэффициент корреляции
				$F_n \longrightarrow D_1 \longrightarrow F_n$						
6.9	113.4	1.11	4.7	100.0	-	12.0	199.8	1.17	0.9991	
6.7	114.7	0.97	4.7	97.7	-	11.9	200.0	1.26	0.9981	
6.3	113.4	1.16	8.8	150.9	2.46	11.5	198.5	0.78	0.9974	

ции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ на воздухе предпочтительная модель состоит из двух последовательных реакций $F_n \longrightarrow D_1 \longrightarrow F_n$, где D_1 – одномерная диффузия, а F_n – реакция n -го порядка (табл. 2). Для термодеструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ на воздухе значение эффективной энергии активации на первой стадии равно 113.3 кДж/моль, порядок реакции примерно равен единице ($n_1 = 1.11$). На второй стадии, описываемой моделью одномерной диффузии ($T > 400^\circ\text{C}$), величина $E_2 = 100.0$ кДж/моль, а на третьей стадии “выгорания коксового остатка” энергия активации увеличивается практически в 2 раза до 199.8 кДж/моль, а значение эффективного порядка реакции остается близким к единице ($n_3 = 1.17$) (табл. 2). Тем не менее, необходимо отметить, что статистическая корреляция предлагает лишь формальный критерий отбора параметров. Также не следует исключать возможность описания процесса в соответствии с другими модельными представлениями. В частности, определенный интерес вызывает схема $F_n \longrightarrow A_n \longrightarrow F_n$, где промежуточная стадия A_n представляет процесс n -мерной нуклеации в соответствии с уравнением Аврами–Ерофеева, для которой были получены близкие значения эффективных кинетических параметров (табл. 2).

Характеристики горючести ПП и нанокомпозита на его основе

Интерес к коксообразующим нанодисперсным силикатным добавкам, применяемым для различных полимеров на уровне 2–10 мас. %, основан на повышенной огнестойкости нанокомпозиционного материала [10, 21–23]. Чистый ПП благодаря своей полностью алифатической углеводородной структуре, сгорает быстро без остатка. Высокая

скорость разложения ПП и температура самовоспламенения на уровне 570°C предопределяют его огнеопасность. Нанокомпозиты ПП в последнее время вызывают большой интерес в области полимерной огнезащиты из-за повышенного коксообразования. Предполагается, что углерод-керамический кокс представляет собой эффективный барьер процессов массо- и теплопередачи на поверхности горящего полимера [21–23]. Особый интерес к коксообразующим нанодисперсным силикатным добавкам вызывает их высокая эффективность при концентрации 2–10 мас. % [10, 23].

Изотермический пиролиз ПП и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ выше 400 – 600°C дает возможность прогнозировать их поведение при горении в условиях внешнего теплового воздействия. Известно, что температура 600°C соответствует падающему тепловому потоку в 35 кВт/м^2 , который отнесен к условиям реальному масштабному пожара [16].

Кинетические параметры термодеструкции ПП и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ, рассчитанные в настоящей работе, использовали для прогнозирования поведения при изотермическом нагревании в диапазоне 400 – 600°C (рис. 9). По интегральным кривым потери массы в условиях изотермического нагревания при 600°C были построены соответствующие зависимости их скоростей потери массы (dm/dt) (рис. 10). На рис. 10 видно, что в условиях изотермического пиролиза при 600°C характер зависимости скорости разложения нанокомпозита ПП–МПП–ММТ от времени значительно отличается от аналогичной зависимости для чистого ПП. Очевидно, что промежуточная диффузионная стадия термодеструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ влияет на характер процесса, вследствие чего нанокомпозит

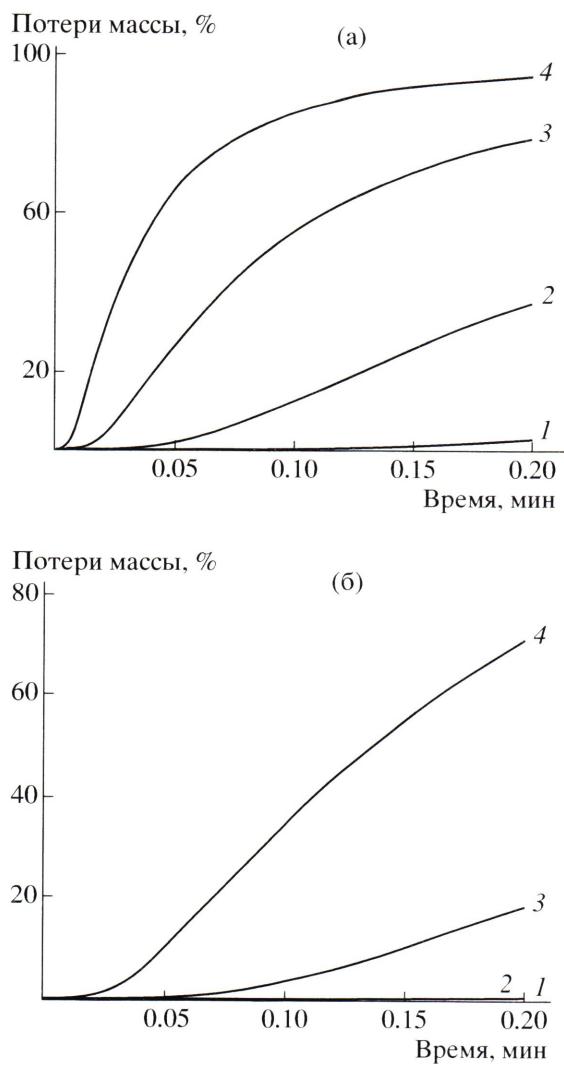


Рис. 9. Теоретически рассчитанная зависимость степени превращения от времени в условиях изотермической деструкции ПП (а) и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ (б). $T = 450$ (1), 500 (2), 550 (3) и 600°C (4).

ПП–МПП–ММТ разлагается с меньшей скоростью, чем исходный ПП.

Как отмечено выше, кинетика термодеструкции полипропилена $A \rightarrow B \rightarrow C$ описывается системой двух дифференциальных уравнений и одного уравнения материального баланса

$$-\frac{dc_A}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) c_A^{n_1} \quad (7)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) c_A^{n_1} - A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right) c_B^{n_2} \quad (8)$$

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 = 1,$$

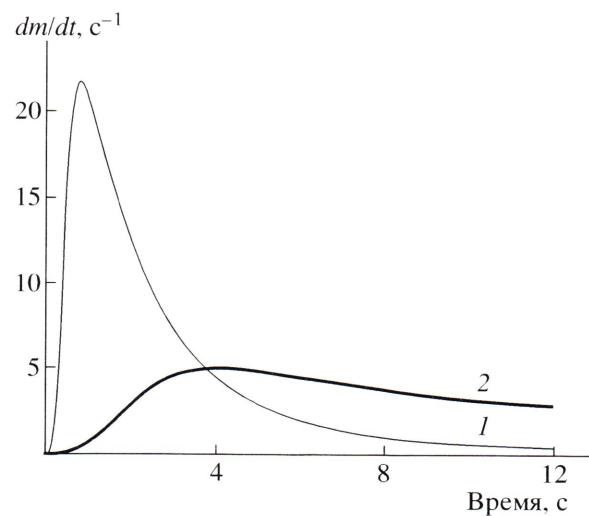


Рис. 10. Модельная зависимость скорости потери массы от времени в условиях изотермической деструкции при 600°C для ПП (1) и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ (2).

а аналогичный процесс термодеструкции нанокомпозита ПП–МПП–ММТ $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ выражается системой из трех уравнений:

$$-\frac{dc_A}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) c_A^{n_1} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} = & A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) c_A^{n_1} - A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right) \times \\ & \times 0.5/(1 - c_B) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_C}{dt} = & A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right) \times 0.5/(1 - c_B) - \\ & - A_3 \exp\left(-\frac{E_{A,3}}{RT}\right) c_C^{n_2} \end{aligned} \quad (11)$$

$$[A] + [B] + [C] + [D] = [A]_0 = 1$$

С учетом рассчитанных кинетических параметров термодеструкции были построены кинетические кривые зависимости расхода и накопления компонентов [A], [B], [C] и [D] при изотермическом нагревании образцов (600°C) в течение 30 с (рис. 11). Интерес представляет кривая накопления компонента [C] на рис. 11б, которая характеризует формирование и убыль коксового остатка при пиролизе нанокомпозита ПП–МПП–ММТ.

Выбор контрольной температуры 600°C неслучен, так как эта температура соответствует падающему тепловому потоку в 35 кВт/м², кото-

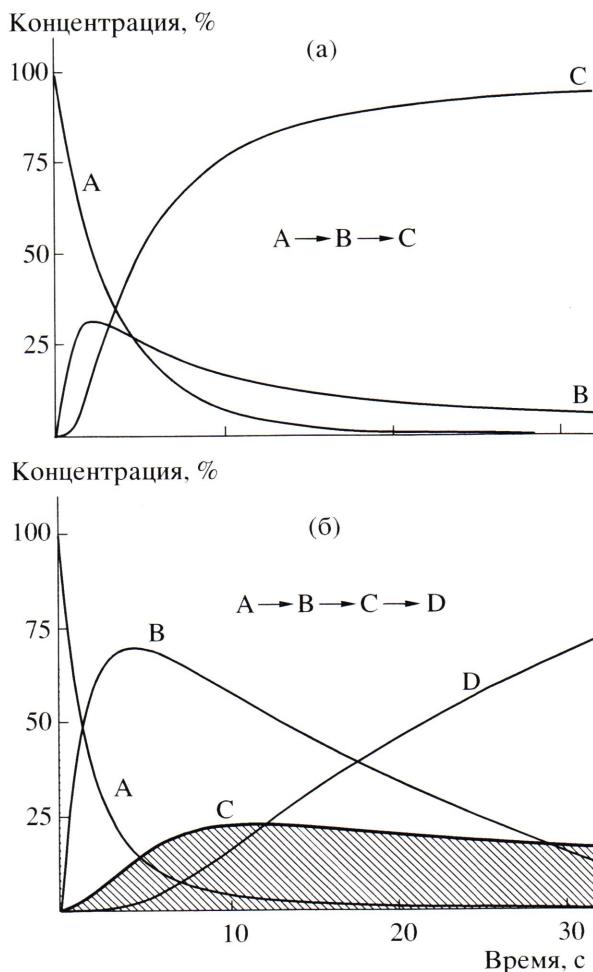


Рис. 11. Кинетические кривые зависимости расхода и накопления компонентов [A], [B], [C] и [D] в условиях изотермической деструкции при 600°C для образцов ПП (а) и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ (б).

рый применяли в рабочих испытаниях горючести образцов на кон-калориметре [24]. Испытания позволили оценить такие важные параметры горючести, как скорость тепловыделения, скорость потери массы, эффективная теплота сгорания, дымообразование и выделение угарного газа. Расчет фундаментального параметра, измеряемого кон-калориметром, скорости тепловыделения, основан на принципе поглощения кислорода. Согласно этому принципу, теплота, выделяющаяся при горении материала, пропорциональна количеству кислорода, требующемуся для его сгорания. В основном для твердых материалов расход 1 кг кислорода на их сгорание сопровождается тепловыделением в 13.1 МДж [24].

Одной из задач настоящей работы была корреляционная оценка скорости тепловыделения в

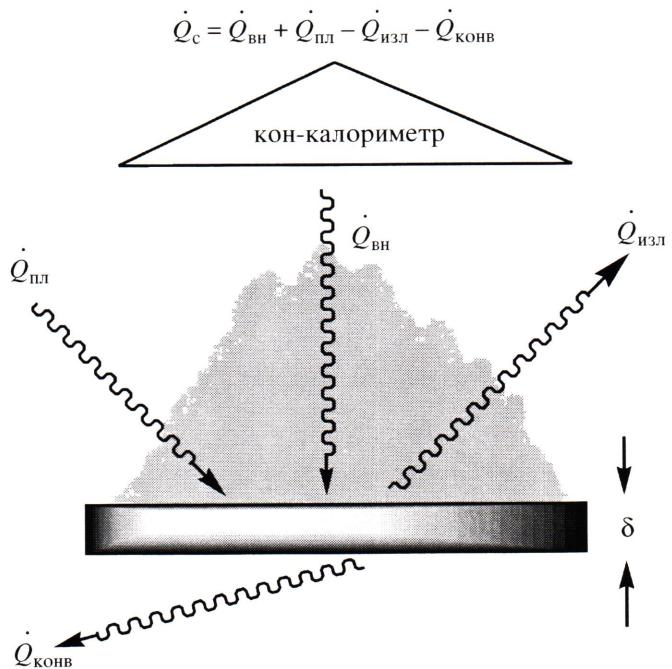


Рис. 12. Схема теплового баланса в условиях испытаний образцов на кон-калориметре. δ – толщина образца.

условиях испытаний на кон-калориметре и скорости потери массы в условиях изотермического пиролиза на воздухе.

В общем виде схема теплового баланса в условиях испытаний образцов на кон-калориметре представлена на рис. 12. Суммарный тепловой поток \dot{Q}_c состоит из падающего теплового потока от внешнего нагревателя $\dot{Q}_{\text{вн}}$, теплового потока от пламени на поверхности материала $\dot{Q}_{\text{пл}}$, а также из теплопотерь за счет конвекции $\dot{Q}_{\text{конв}}$ и излучения в окружающую среду $\dot{Q}_{\text{изл}}$.

Феноменологическое уравнение, связывающее скорость потери массы с суммарным тепловым потоком при горении может быть представлено следующим образом [25]:

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}_c}{L_r} + \frac{\dot{Q}_{\text{пл}} - (\dot{Q}_{\text{изл}} + \dot{Q}_{\text{конв}})}{L_r}, \quad (12)$$

где L_r (кДж/г) – теплота газификации, связанная с суммарным тепловым потоком на поверхности. На практике L_r определяется из графика линейной зависимости максимальной скорости потери

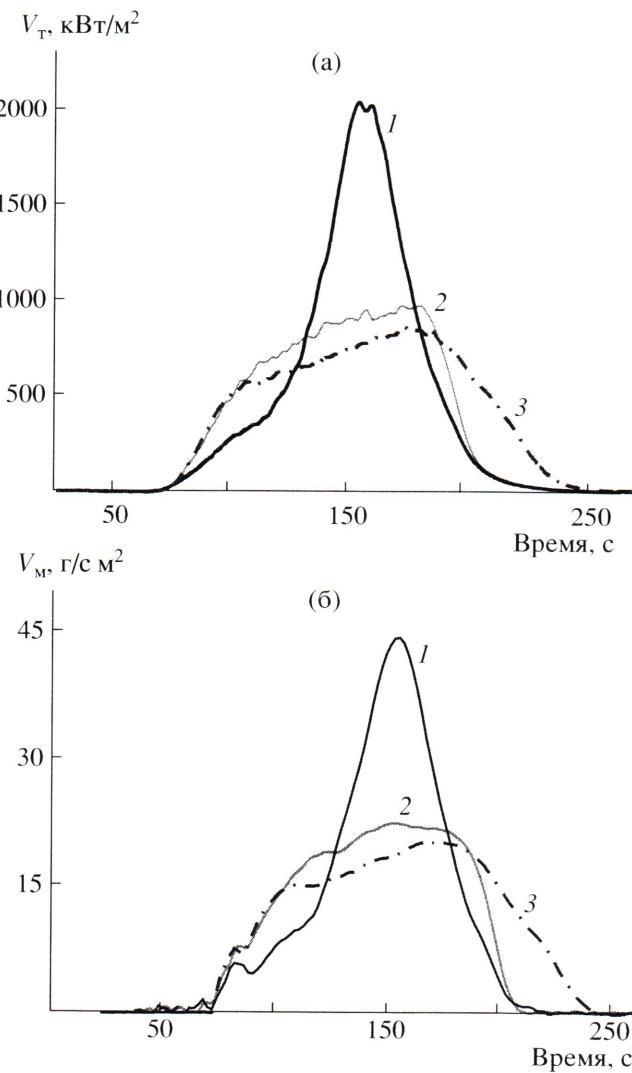


Рис. 13. Зависимости скорости тепловыделения V_T (а) и скорости потери массы V_m (б) от времени для образцов ПП (1), ПП–ММТ (2) и ПП–МПП–ММТ (3) в режиме испытаний на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 35 kVt/m^2 .

массы от внешнего теплового потока по углу наклона прямой [25].

Основное уравнение, связывающее скорость потери массы и скорость тепловыделения при горении можно представить как

$$\dot{Q}_c (\text{kVt/m}^2) = \chi \Delta H_{cr} \dot{m} \quad (13)$$

Здесь χ – эффективность горения, ΔH_{cr} – теплота полного сгорания, \dot{m} – скорость потери массы на единицу поверхности.

Если величина ΔH_{cr} постоянна для ПП и нанокомпозита ПП–МПП–ММТ, т.е. силиктиная до-

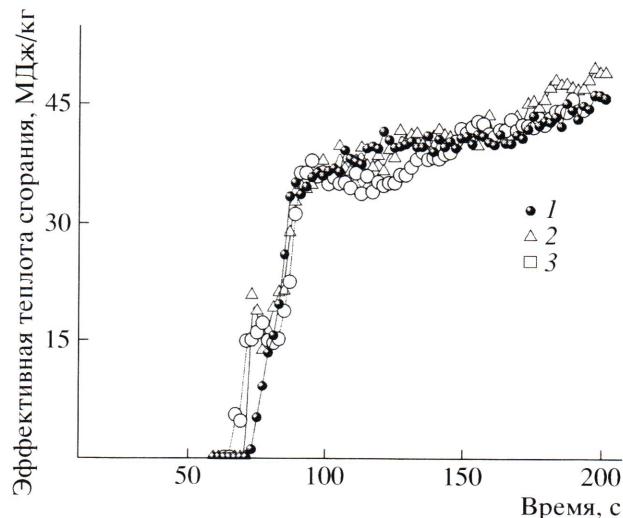


Рис. 14. Зависимость эффективной теплоты сгорания от времени для образцов ПП (1), ПП–ММТ (2) и ПП–МПП–ММТ (3) в режиме испытаний на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 35 kVt/m^2 .

бавка не ингибитирует газофазные процессы в пламени и не влияет на теплоту сгорания, то скорость тепловыделения линейно зависит от скорости потери массы. В этом случае коэффициент линейного уравнения χ , характеризующий эффективность горения или полноту сгорания, непосредственно зависит от количества и структуры коксового остатка.

Испытания характеристик горючести образцов на кон-калориметре были проведены при воздействии внешнего теплового потока 35 kVt/m^2 для образцов стандартной площади поверхности 70×70 мм и одинаковой массы 14.0 ± 0.1 г. На рис. 13, 14 представлены графики зависимости основных характеристик горючести: скорости тепловыделения, скорости потери массы и эффективной теплоты сгорания от времени для ПП, а также нанокомпозитов ПП–МПП–ММТ (7 мас. %) и ПП–ММТ (7 мас. %). Последний образец отличается от нанокомпозита ПП–МПП–ММТ отсутствием маленинированного ПП и представляет полностью интеркалированный нанокомпозит ПП. Из рис. 13а видно, что максимальное значение скорости тепловыделения ПП равно 2060 kVt/m^2 , тогда как для интеркалированного нанокомпозита ПП–ММТ оно составляет 990 kVt/m^2 , а для нанокомпозита ПП–МПП–ММТ гибридного строения – 844 kVt/m^2 , что свидетельствует о снижении максимальной скорости тепловыделения более чем в 2 раза.

Аналогичная тенденция наблюдается на рис. 13б, представляющем зависимость скорости потери массы от времени сгорания; рисунок 14 иллюстрирует зависимость эффективной теплоты сгорания от времени, которая практически идентична для всех трех образцов. Это является подтверждением того, что силикатная добавка не ингибитирует газофазный процесс горения и, таким образом, не влияет на теплоту сгорания образцов. Эффект двукратного понижения максимальной скорости тепловыделения может быть объяснен с позиции образования коксового защитного слоя на поверхности горящего полимера. Величина, характеризующая среднее количество выделившегося монооксида углерода, практически не меняется для всей серии испытуемых образцов, однако резкое увеличение максимального значения выделения CO для образцов нанокомпозитов в короткие промежутки времени свидетельствует о переходе активного горения в кислород-дефицитную fazу тления (рис. 15а). Важно отметить, что, несмотря на эффективное коксообразование, максимальный уровень образования дыма при горении нанокомпозитов ПП не превышает уровень обычного ПП, а его общее количество во всех случаях практически одинаково (рис. 15б).

Полученные результаты приводят к выводу о ключевой роли коксообразования нанокомпозитов в механизме замедления их горения.

Ранее высказано предположение о том, что основная причина огнезащиты полимерных нанокомпозитов состоит в удалении (выгорании) органической полимерной составляющей с поверхности горящего материала и увеличении концентрации силикатной составляющей. Вследствие этого, более гидрофильные частицы силиката имеют тенденцию к “выделению” из полимерной матрицы с последующей агрегацией в интеркалированные слоистые фрагменты, особенно при условии вскипания пиролизующегося полимера [26]. Хотя плотность основных представителей слоистых силикатов равна $\sim 2\text{--}3 \text{ г}/\text{см}^3$ [27], и они, по определению, тяжелее полимеров, аккумулированные слои кокса (флоккулы), заполненные частицами силиката, представляют собой пористые структуры, достаточно легкие, чтобы оставаться на поверхности полимерного расплава во время его выгорания.

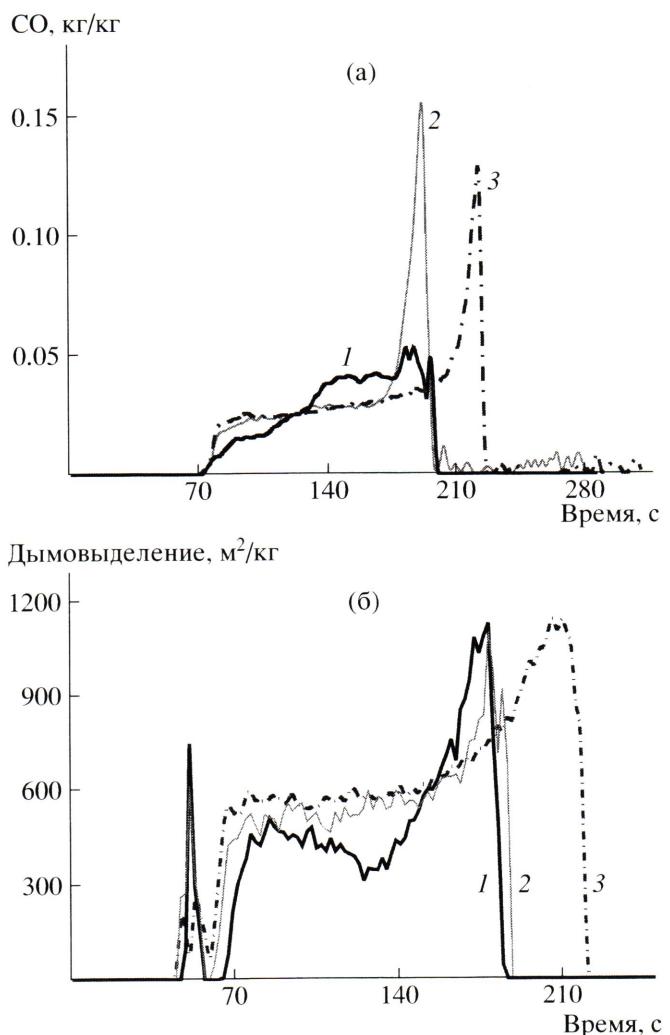


Рис. 15. Зависимость образования CO (а) и дымовыделения (б) от времени для образцов ПП (1), ПП–ММТ (2) и ПП–МПП–ММТ (3) в режиме испытаний на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке $35 \text{ кВт}/\text{м}^2$.

Альтернативный механизм формирования кокса связан с переносом частиц силиката к поверхности горящего полимера за счет восходящих конвекционных потоков в полимерном расплаве; при этом миграция силикатных частиц за счет диффузии или за счет сил поверхностного натяжения не является процессом, определяющим механизм коксообразования [28]. Интенсивный процесс “вскипания” полимерного расплава приводит к выносу на поверхность горящего полимера аккумулированных слоев (флоккул) кокса и слоистых силикатов, представляющих собой островные образования на поверхности и имеющих густосшитую углерод-керамическую структуру. Количество и размер защитных флоккул за-

висит от начальной концентрации силиката в полимере, коксообразующих свойств самого полимера, вязкости расплава образца и соотношения геометрических размеров наноразмерных добавок [28]. Поверхность образца, покрытая композицией из частиц силиката и термостойкой органической составляющей кокса, – весьма эффективный барьер на пути распространяющегося по поверхности пламени. Идеальная структура защитного слоя, содержащего частицы силиката и органический кокс, должна представлять густосшитую сетчатую структуру и обладать значительной механической прочностью, достаточной, чтобы защитный слой оставался неповрежденным в процессе выгорания полимера с поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены основные особенности термодеструкции и горения нанокомпозита ПП. Предложена кинетическая схема процесса термодеструкции, учитывающая диффузионный характер образования твердофазной структуры кокса. Причиной понижения горючести нанокомпозита ПП также является формирование термостойкого кокса на поверхности горящего полимера. На основании представленных моделей механизмов понижения горючести полимерных нанокомпозитов можно предположить, что одним из перспективных направлений в области исследования горючести полимерных нанокомпозитов будет моделирование динамического поведения частиц различной морфологии и соотношения геометрических размеров в условиях конвективных потоков вязких полимерных расплавов.

С другой стороны, представляет интерес развитие исследований барьерных свойств нанодисперсных полимерных композитов. С формальной точки зрения очевидно, что слоистая морфология особенно эффективна по сравнению с другими формами наполнителей, из-за максимального увеличения длины диффузионного пробега индивидуальных молекул в среде композита. Исследования в этой области помогут ответить на вопрос, вызывает ли торможение диффузии низкомолекулярных продуктов деструкции процесс микропиролиза (микровспучивания) в поверхностном слое горящего полимера.

Авторы выражают благодарность проф. R. Kozlovsky (Институт синтетических полимерных во-

локон, г. Познань, Польша) за анализ горючести образцов на кон-калориметре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wall L.A. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. № 1. P. 141.
2. Grassie N. // Chemistry of Vinyl Polymer Degradation. London: Butterworth, 1956.
3. Мусеев Ю.М., Нейман М.В. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 9. С. 1383.
4. Bockhorn H., A. Hornung A., Hornung U., Schawaller D. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 1999. V. 48. № 2. P. 93.
5. Ballice L., Reimert R. // Chem. Eng. Proc. 2002. V. 41. P. 289.
6. Murty M.V.S., Rangarajan P., Grulke E.A., Bhattacharyya D. // Fuel Proc. Technol. 1996. V. 49. P. 75.
7. Chan J.H., Balke S.T. // Polym. Degrad. Stab. 1997. V. 57. № 1. P. 135.
8. Gao Z., Kaneko T., Amasaki I., Nakada M. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 80. № 2. P. 269.
9. Giannelis E. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 1. P. 29.
10. Gilman J.W., Kashiwagi T., Nyden M.R., Brown J.E.T., Jackson C. L., Lomakin S.M., Giannelis E.P., Manias E. // Chemistry and Technology of Polymer Additives / Ed. by Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C.A. Malden MA: Blackwell, 1999. Ch. 14. P. 249.
11. Zanetti M., Lomakin S., Camino G. // Macromol. Mater. Eng. 2000. V. 279. № 1. P. 1.
12. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 5. P. 1185.
13. Zanetti M., Camino G., Reichert P., Mühlhaupt R. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 1. P. 176.
14. Qin H., Zhang S., Zhao C., Feng M., Yang M., Shu Z., Yang S. // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 85. № 4. P. 807.
15. Opfermann J. // Rechentechnik / Datenverarbeitung. 1985. V. 22. № 1. P. 26.
16. Babrauskas V. // Fire and Materials. 1995. V. 19. P. 243.
17. Grassie N., Scott G. // Polymer Degradation and Stabilization. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
18. Opfermann J. // J. Thermal Anal. Cal. 2000. V. 60. № 3. P. 641.
19. Friedman H.L. // J. Polym. Sci. C. 1965. V. 6. № 1. P. 175.

20. Opfermann J., Kaisersberger E. // *Thermochim Acta*. 1992. V. 11. № 1. P. 167.
21. Lomakin S.M., Zaikov G.E. // *Modern Polymer Flame Retardancy*. Utrecht; Boston: VSP Int. Sci. Publ., 2003.
22. Gilman J.W. // *Appl. Clay Sci.* 1999. V. 15. № 1. P. 31.
23. Gilman G.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R.H., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 9. P. 1866.
24. Babrauskas V., Peacock R. // *Fire Safety J.* 1992. V. 19. № 2. P. 255.
25. Tewarson A. // *Handbook of Fire Protection Engineering* / Ed. by DiNenno P.J. Quincy, MA: National Fire Protection Association Press, 1988. Sec. 1. Ch. 13. P. 178.
26. Davis R.D., Gilman J.W., Van der Hart D.L. // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 79. № 1. P. 111.
27. Krishnamoorti R., Giannelis E.P. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 20. P. 4097.
28. Kashiwagi T., Harris R.H., jr, Xin Zhang, Briber R.M., Cipriano B.H., Raghavan S. R., Awad W.H., Shields J.R. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 4. P. 881.

Thermal Degradation and Combustion of a Polypropylene Nanocomposite Based on Organically Modified Layered Aluminosilicate

S. M. Lomakin*, I. L. Dubnikova**, S. M. Berezina**, and G. E. Zaikov*

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The specific features of thermal degradation and combustion of polypropylene nanocomposites based on organically modified layered aluminosilicate were studied. On the basis of thermogravimetric analysis data, a kinetic model that takes into account the diffusive character of the thermal degradation process for the PP nanocomposite was proposed. The basic flammability parameters of the nanocomposite were determined with the use of a cone calorimeter. The influence of diffusion constraints in the charred nanocomposite layer on the maximum heat release rate as a principal parameter of flammability was considered.