

УДК 541.64:542.943

ВЛИЯНИЕ ДИАТОМИТА НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

© 2007 г. А. А. Шеков*, А. Н. Егоров*, В. В. Анненков**

*Восточно-Сибирский институт МВД России
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 110

**Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 03.07.2006 г.

Принята в печать 18.12.2006 г.

Изучено влияние диатомита на воспламеняемость, горючность и дымообразующую способность пластизолей на основе ПВХ. Существенное снижение данных показателей наблюдается при введении 2–3% диатомита по сравнению с 10–15% для известных наполнителей вермикулита и флогопита. Наблюдаемый эффект связан с высокой вязкостью расплава пластизоля, наполненного диатомитом, его лучшим вспениванием и карбонизацией с образованием высокопористого кокса, обладающего теплозащитными свойствами. Использование диатомита также улучшает механические свойства материала.

Введение наполнителей в состав полимерных материалов позволяет значительно сократить расход полимера, что обеспечивает снижение общей стоимости конечного продукта [1–7]. Наполнители используют также для модификации свойств полимерных изделий: изменения диэлектрических свойств, повышения жесткости и твердости, уменьшения шумопроницаемости, увеличения огнестойкости, снижения токсичности продуктов горения [1]. В обзоре [2] сообщается о более чем 80 типах мелкодисперсных и волокнистых материалах естественного или синтетического происхождения, которые использовались или предлагались как наполнители для термопластичных и термореактивных материалов. Наиболее распространены такие наполнители, как промышленные полезные ископаемые: тальк, карбонат кальция, слюда, каолин, волластонит, полевой шпат и барит. Их ежегодный расход составляет около 15 млн. т [4]. Полимером с самым высоким потреблением наполнителей по-прежнему остается ПВХ.

У наполненных пластмасс на основе ПВХ достигается значительное увеличение жесткости и прочности (прирост соответственно 170 и 130%), теплостойкость возрастает на 8%. Наполнение полимера, как правило, приводит к повышению

теплопроводности материала, что снижает количество брака в процессе переработки вследствие уменьшения коробления и усадки. Поэтому более половины всего ПВХ перерабатывается в виде композиций с различными наполнителями [7]. Полимерные композиты, используемые в качестве конструкционных материалов, должны обладать пониженной горючностью, что также может достигаться введением соответствующих наполнителей.

При рассмотрении горючести полимерных материалов (композиций) обычно выделяют инертные и активные наполнители [8]. В огнезащите полимеров эффективно применение активных наполнителей (гидрооксидов алюминия и магния [9], карбонатов металлов, солей борной кислоты [10, 11]), поскольку они не только снижают массу горючих компонентов, но и существенно воздействуют на процесс горения. Такие наполнители проявляют свойства антипиренов, разлагающихся с выделением воды, диоксида углерода и других разбавителей газовой фазы горящего полимера.

К инертным наполнителям традиционно относят различные стабильные при высоких температурах минеральные вещества: оксиды металлов, силикаты, технический углерод, стекло [12]. Они просто уменьшают массу горючего компонента и

E-mail: shek@inbox.ru (Шеков Анатолий Александрович).

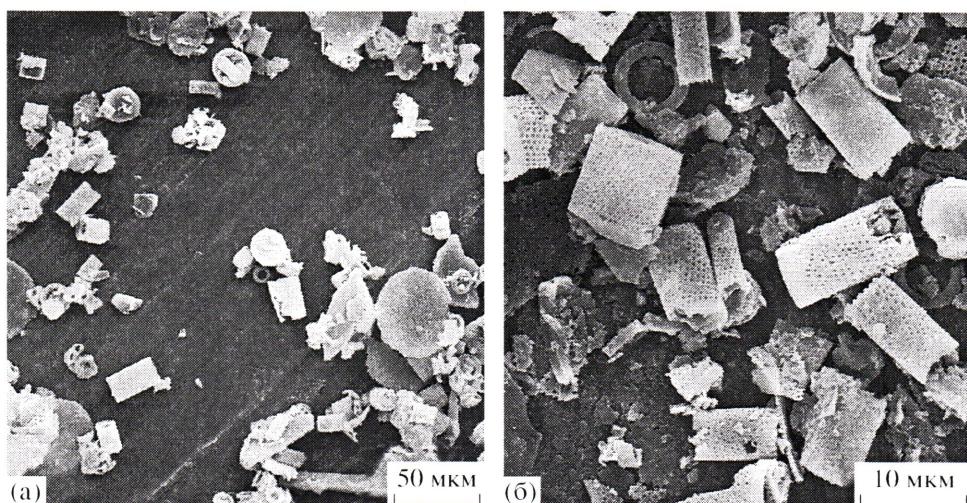


Рис. 1. Микрофотография диатомита.

не обеспечивают существенного изменения горючести полимерных материалов. Однако отдельные исследования показывают, что такие наполнители могут быть эффективны в снижении горючести, дымообразующей способности и токсичности продуктов горения полимерных материалов, особенно в синергических смесях с различными видами антипиренов (фосфор-, галогенсодержащими соединениями). В работе [13] показано, что использование небольшого количества талька и миканита (1–3% от общей массы) приводит к увеличению времени прогорания коксового остатка полимерного материала. Автором работ [14–16] установлено, что при введении в пластизоли ПВХ до 15% природных кремнийсодержащих минералов (вермикулита, диопсида, мусковита, флогопита и палыгорскитовой глины) изменяется динамика горения. Повышение содержания минеральных наполнителей понижает максимальную температуру продуктов горения и увеличивает время ее достижения, причем достигнутые показатели существенно превышают таковые для мела, стандартного активного наполнителя.

Цель настоящей работы – поиск новых наполнителей для пластизолов ПВХ, эффективно снижающих их горючесть. В качестве перспективного материала рассмотрен диатомит, представляющий собой осадочную породу, состоящую главным образом из окаменелых створок диатомовых водорослей. Частицы диатомита в отличие

от большинства минеральных наполнителей имеют развитую пористую структуру (рис. 1).

Как известно, использование диатомита (кизельгура, инфузорной земли) в качестве абсорбента нитроглицерина позволило получить динамит. На сегодняшний день основная область применения диатомита – сорбенты в пивоваренной и винной промышленности, системы очистки воды, сырье для производства строительных материалов. По данным работы [17], в США около 68% диатомита используют в качестве вспомогательного порошка для фильтрования, 14% – абсорбента, 12% – наполнителей. Диатомит традиционно относят к инертным наполнителям, понижающим горючность композиций при высоком (около 30%) его содержании в материале [18, 19]. В то же время установленная активность традиционных “инертных” наполнителей [14–16] и значительно более низкая насыпная плотность диатомита позволяли надеяться на его эффективность и при меньшем содержании в композите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись пластизоли на основе ПВХ-Е-6250Ж производства Общества с ограниченной ответственностью “УсольеХимпром”, стабилизатор – кадмий-барий стеарат соосажденный (ТУ 6-09-17-319-96), пластификатор – диоктилфталат (**ДОФ**) и наполнитель – диатомит.

Таблица 1. Результаты испытаний ПВХ-композиций на горючесть

Вид наполнителя	Содержание наполнителя, %	Потери массы, %	Максимальная температура, °C	τ_{\max}^* , с
Диатомит	—	96.0	640	88
	1.2	88.2	600	125
	1.8	81.1	630	136
	2.3	82	615	139
	2.9	85.9	555	132
Вермикулит	10.7	73	600	92
Флогопит	10.7	84	615	126

* Время достижения максимальной температуры.

Таблица 2. Дымообразующая способность ПВХ-пластизолей

Вид наполнителя	Содержание наполнителя, %	Потери массы, %	D_m , м ² /кг
Диатомит	—	94.6	1860
	1.2	88.4	1809
	1.8	87.2	1503
	2.3	86.8	1380
	2.9	86.5	1485
Вермикулит	10.7	88.8	1405
Флогопит	10.7	85.2	1303

Предварительно тщательно смешивали сухую часть композиции (ПВХ 100 мас. ч., стабилизатор 2 мас. ч., наполнитель 2–5 мас. ч.). Затем в композицию добавлялся пластификатор (65 мас. ч) небольшими порциями; полученную массу выдерживали в течение 2–4 ч для набухания частиц ПВХ и выхода растворенного воздуха, а затем наносили на полированную жесть. После этого композиции выдерживали в сушильном шкафу 9–12 мин при 150–165°C. Толщина получаемых образцов полимерных композиционных материалов составляла 3–4 мм.

Горючесть и дымообразующую способность пластизолей определяли на аттестованных установках ОТМ и “Дым” в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89.

Установка ОТМ состоит из керамической трубы прямоугольной формы высотой 295 ± 2 мм,

имеющей в сечении квадрат со стороной 88 ± 2 мм; газовой горелки (снизу); механизма ввода образца с держателем, фиксирующим положение образца в центре реакционной камеры; зонта (вверху) с креплением для термопары. В трубе устанавливается температура 200°C, затем вводится образец. Опыт заканчивается после достижения максимальной температуры продуктов горения. Испытанию подвергаются по три образца размером 150 × 60 мм. Результат определяется по наибольшей температуре продуктов горения.

Установка “Дым” представляет собой камеру сгорания и камеру размерами 800 × 800 × 800 мм, в которой перемешиваются продукты разложения ПВХ материалов и определяется их оптическая плотность.

Морфологические исследования образцов проводили на оптическом микроскопе “Axiovert 200” (Германия) и электронном сканирующем микроскопе “Philips SEM 525M” (Голландия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пожароопасность характеризуется рядом параметров, отражающих как свойства самого материала, так и вредное действие продуктов горения. К наиболее важным характеристикам можно отнести горючесть, дымообразование и состав газов, образующихся при горении.

Введение диатомита в композицию ПВХ приводит к снижению максимальной температуры продуктов горения и увеличению времени ее достижения (табл. 1). Минимальный средний рост температуры 4.2 град/с наблюдался у композиций, содержащих 2.9% диатомита. Полученные значения меньше, чем у ПВХ-композиций, содержащих вермикулит или флогопит в количестве 10.7%.

Диатомит эффективно влияет на снижение дымообразующей способности полимерного материала (табл. 2). При степени наполнения 2.3% коэффициент дымообразования D_m составляет 1380 м²/кг, что соответствует степени наполнения полимера около 10.7% вермикулита, флогопита. Дальнейшее повышение содержания наполнителя ведет к росту дымообразующей способности материала. Это связано с высокой удельной поверхностью наполнителя. При степени наполнения 2.9% наблюдается недостаточное смачивание

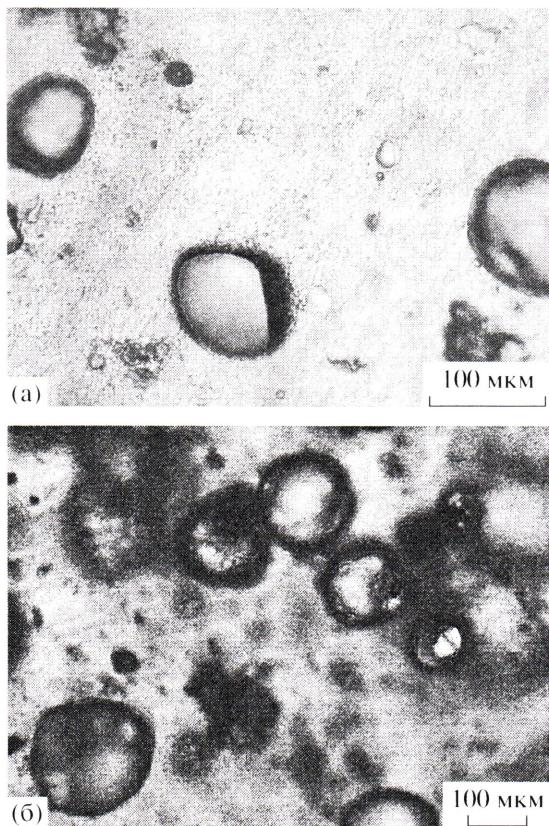


Рис. 2. Поверхность ПВХ-композиций, содержащих 1.2 (а) и 2.9% диатомита (б).

наполнителя пластификатором и его отслоение от полимерной матрицы (рис. 2). В результате часть наполнителя не участвует в армировании полимерной матрицы и коксового слоя. Снижение прочности коксового слоя вызывает, по-видимому, вынос углеродных частиц в газовую фазу и увеличение коэффициента дымообразования. За счет этого потери массы возрастают до 85.9% (табл. 1).

Введение диатомита до 2.9% приводит к увеличению выхода CO (рис. 3) до 37 мг/г и CO₂ до 272 мг/г (1.2% – 331 мг/г), что соответствует границе между группами токсичности продуктов горения T1 (малая) и T2 (умеренная). В то же время при аналогичных испытаниях ненаполненного ПВХ или систем с вермикулитом и флогопитом происходит выделение значительного количества паров ДОФ, имеющего более высокий и длительный токсический эффект на организм человека и повышающего дымообразование.

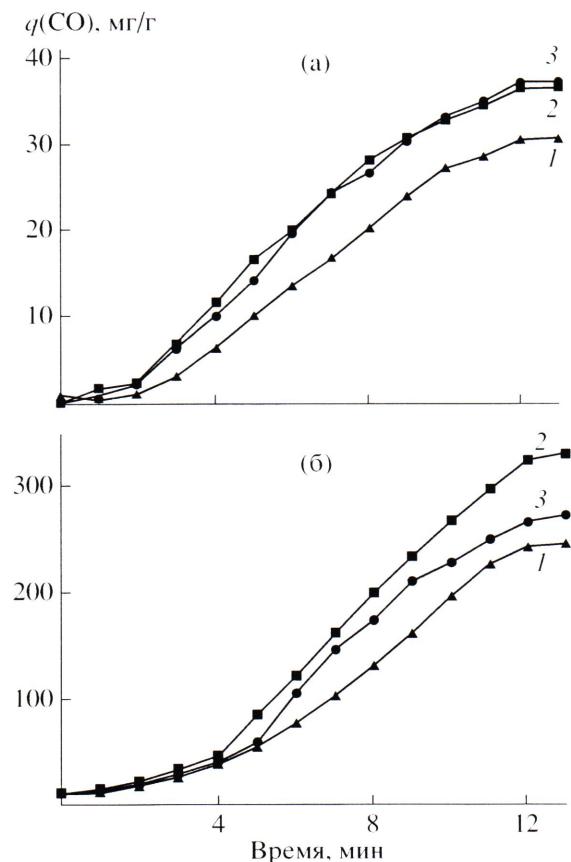


Рис. 3. Удельный выход CO (а) и CO₂ (б) при воздействии в течение 10 мин теплового потока 52.5 кВт/м² на поверхность образцов без наполнителя (1) и содержащих 1.2 (2), 2.9% диатомита (3).

При внешнем осмотре остатков после сгорания материалов, наполненных флогопитом (рис. 4а) и диатомитом (рис. 4б), наблюдали различия структуры их коксовых остатков. Если для флогопита характерен значительно разрушенный остаток, то для диатомита – это целостный, хорошо вспученный коксовый остаток.

На рис. 5 заметно существенное различие строения внутренних слоев пенококсов ПВХ-материалов, содержащих 1.2 и 2.9% диатомита. Пористое строение внутренней части композиции с 2.9% диатомита сохраняется, однако размеры пор меньше и стенки пор значительно тоньше. Высокая пористость образующегося пенококса приводит к увеличению его теплоизолирующей способности, в результате чего горючесть полимерного материала снижается [20, 21]. Формирование развитого пенококса является следствием карбонизации в процессе горения уже вспененного рас-



Рис. 4. Внешний вид коксов ПВХ-пластизолей, наполненных флогопитом (а) и диатомитом (б).

пластика ПВХ-композиции. Вероятно, объединению пузырьков препятствует высокая вязкость расплава, которая увеличивается с изменением степени наполнения полимерного материала от 1.2 до 2.9%.

Высокая вязкость расплава полимерного материала препятствует выходу продуктов деструкции в газовую фазу, поступлению кислорода воздуха в конденсированную фазу, а образующийся на поверхности коксовый слой защищает материал от обратного теплового потока. Продукты деструкции, удерживаемые в конденсированной фазе, в этом случае разлагаются до конца и участвуют в формировании кокса. Газовая фаза обедняется из-за снижения выхода горючих газов и разбавляется негорючей двуокисью углерода, что является существенным фактором в снижении горючести полимерного материала.

Данные ИК-спектроскопии остатков после сгорания подтверждают активное влияние небольших количеств диатомита на горение пластизолов ПВХ. Спектр ненаполненного пластизоля ПВХ (рис. 6, кривая 5) содержит все характерные полосы ПВХ и ДОФ, введение диатомита практически не изменяет спектр из-за малого его коли-

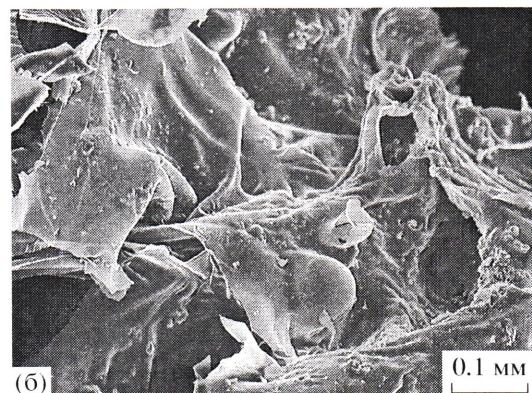
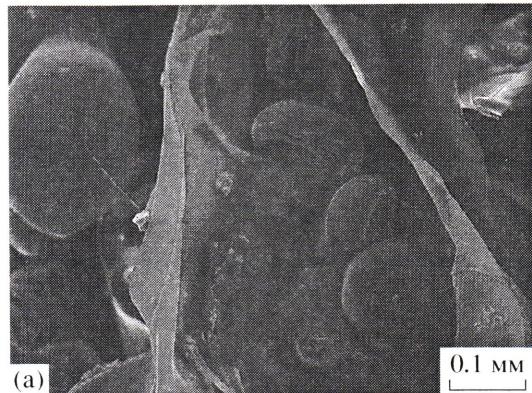


Рис. 5. Структура внутренних слоев коксов ПВХ-пластизолов, содержащих 1.2 (а) и 2.9% диатомита (б).

чества. Все изученные продукты сгорания не имеют полос колебаний C–Cl ($600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$). В спектре остатка после сгорания ненаполненного пластизоля (рис. 6, кривые 6, 7) сохраняется полоса валентных колебаний карбонильной группы (1720 cm^{-1}), связанная, вероятно с остаточным содержанием ДОФ. Полоса при 1600 cm^{-1} может быть отнесена к колебаниям графитоподобных структур кокса [21]. Введение уже 1.2% диатомита (рис. 6, кривые 8, 9) приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы при 1720 cm^{-1} . При 1100 cm^{-1} наблюдается полоса колебаний Si–O–Si диатомового кремнезема, причем она значительно сильнее у пробы, взятой из внутренней части обожженного образца.

Таким образом, горение пластизоля, наполненного диатомитом, сопровождается полным выгоранием пластификатора и формированием поверхности из прочного органо-неорганического кокса. Повышение содержания диатомита до 2.9% (рис. 6, кривые 10, 11) увеличивает интенсивность полосы колебаний при 1720 cm^{-1} , при этом отличий между спектрами поверхностного и

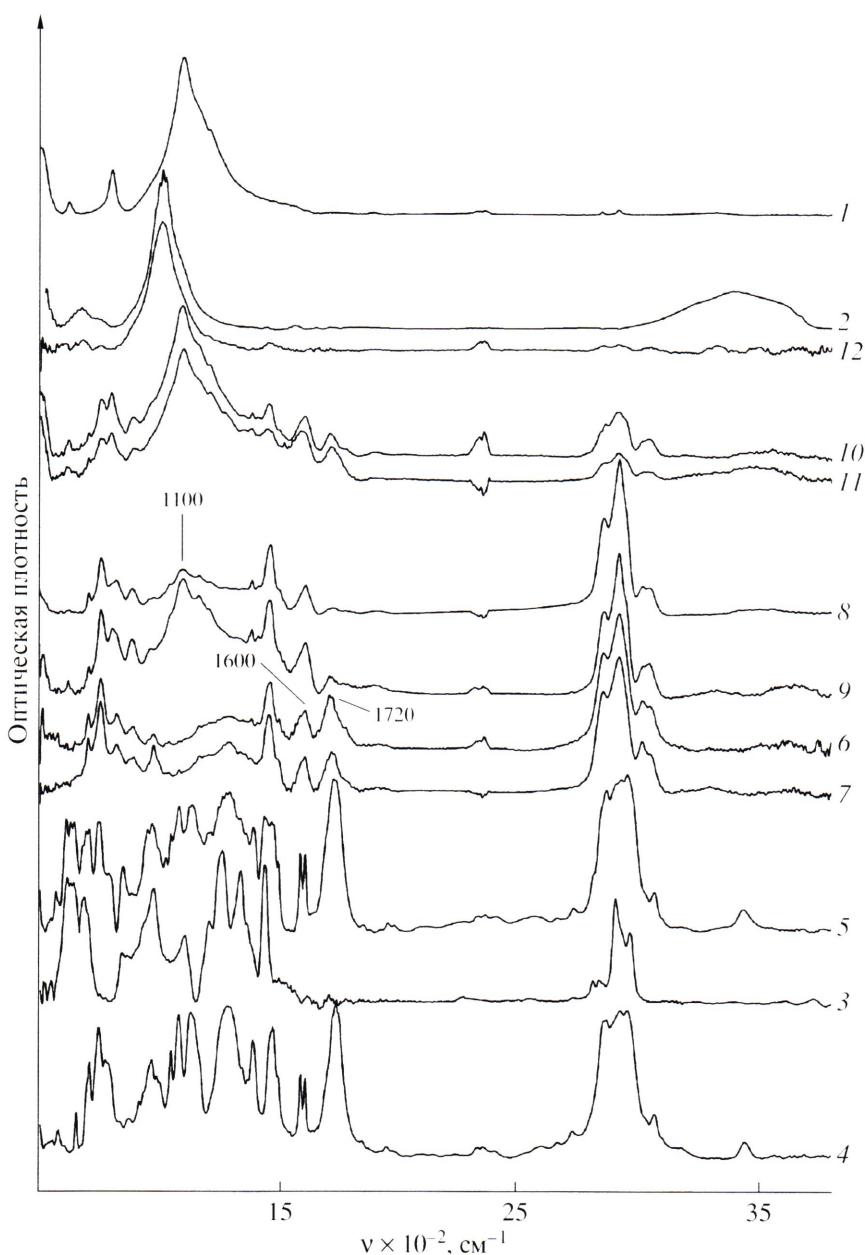


Рис. 6. ИК-спектры диатомита (1), вермикулита (2), ПВХ (3), ДОФ (4), пластизоля без наполнителя (5), коксовых остатков после сгорания пластизоля без наполнителя (6, 7), а также наполненного 1.2% диатомита (8, 9), 2.9% диатомита (10, 11) и 10.7% вермикулита (12). Пробы 6, 8, 10 и 12 взяты с внешней поверхности кокса, 7, 9 и 11 – из внутреннего слоя.

глубинного слоев продуктов сгорания практически нет. Одновременное возрастание дымообразования у этого образца подтверждает высказанное ранее предположение об избыточности такого количества наполнителя и переходе горения в режим, близкий к ненаполненному материалу, т.е. без образования прочного поверхностного слоя кокса и с меньшим разложением материала в твердой фазе.

ИК-спектр пластизоля, наполненного вермикулитом (рис. 6, кривая 12), после сгорания практически не содержит полос органических соединений. По-видимому, образующийся при горении этого материала твердый остаток практически полностью состоит из наполнителя, что объясняет необходимость его присутствия в значительных количествах (10.7%) для достижения огнезащитного эффекта.

Таблица 3. Механические свойства ПВХ-композиций

Тип наполнителя	Содержание наполнителя, %	ρ , г/см ³	Предел прочности, Н/мм ²	Δl , %
Диатомит	—	1.1	4.05	155
	1.2	1.03	7.04	157
	1.8	1.15	6.31	145
	2.3	1.09	7.81	202
	2.9	1.09	6.97	145
Вермикулит	10.7	1.20	0.82	23.5
Флогопит	10.7	1.19	0.2	19

Важным требованием к промышленным пластмассам и композитам помимо пожаробезопасности является механическая прочность, часто понижающаяся при введении неорганических наполнителей. Действительно, механические свойства образцов, наполненных 10.7% вермикулита или флогопита, значительно понижаются по сравнению с ненаполненным пластизолем (табл. 3). В то же время введение малых количеств диатомита повышает предел прочности и относительное удлинение при разрыве Δl . Наибольший эффект (увеличение предела прочности на 90%) достигается при содержании наполнителя 2.3%, что соответствует образцу с наилучшими показателями по горючести. Очевидно, при таком составе осуществляется наилучшее армирование полимера пористыми частицами диатомита. Низкие механические характеристики образцов с вермикулитом и флогопитом связаны как с высоким содержанием наполнителей, обусловленным требованиями огнезащиты, так и с гладкой формой частиц, снижающей возможность сцепления с ПВХ.

Введение наполнителей в пластмассы проводится не только с целью улучшения эксплуатационных характеристик, но и для снижения стоимости конечного материала вследствие уменьшения расхода дорогостоящего полимера. Использование диатомита в качестве наполнителя позволяет получать пластизоли с низкой плотностью (табл. 3), при этом содержание ПВХ в 100 см³ ненаполненного образца составляет 66 г, при введе-

нии 2.3% диатомита, 10.7% флогопита или вермикулита – 64 г.

Таким образом, диатомит является перспективным наполнителем для ПВХ-материалов, который эффективно снижает их горючесть и дымообразование. При этом достигаются хорошие физико-механические свойства по сравнению с иными высоконаполненными ПВХ-материалами без повышения расхода полимера в расчете на единицу объема конечного материала.

Авторы выражают благодарность Л.Я. Царик (Иркутский государственный университет) за помощь в исследовании механических свойств полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оничко В.И. // Полимерные материалы. 2003. Т. 54. № 11. С. 20.
2. Wypych G. Handbook of Fillers. Toronto: ChemTec Publ., 2000.
3. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
4. Xanthos M. Functional Fillers for Plastics. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
5. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989.
6. Wilkes C.E., Daniels C.A., Summers J.W. PVC Handbook. München: Carl Hanser Verlag, 2006.
7. Ульянов В.А., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992.
8. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989.
9. Takeshi Imahashi, Makoto Yoshii, Yoshiharu Sawa. Pat. 6682801 USA. 2004.
10. Toshiaki Ishii, Hiroyoshi Kokaku, Akira Nagai, Takafumi Nishita, Masaaki Kakimoto // Polym. Eng Sci. 2006. V. 46. № 6. P. 799.
11. Richard A. Lopez. Pat. 6620349 USA. 2003.
12. Берлин А.А. // Соросовский образоват. журн. 1996. № 9. С. 57.
13. Григорьев Ю.А., Егоров В.В., Рудакова Т.А., Халтуринский Н.А., Берлин А.А. // Тез. докл. 5 Междунар. конф. "Полимерные материалы понижен-

- ной горючести". Волгоград: Политехник, 2003. С. 29.
14. Егоров А.Н., Сухоруков Ю.И., Плотникова Г.В., Халиуллин А.К., Майборода В.П. // Вестн. Восточно-Сибирского ин-та МВД России. 2001. Т. 18. № 3. С. 25.
 15. Егоров А.Н., Сухоруков Ю.И., Плотникова Г.В., Халиуллин А.К. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 152.
 16. Егоров А.Н., Халиуллин А.К. // Пласт. массы. 2002. № 5. С. 43.
 17. Mineral Commodity Summaries. Washington: U.S. Geological Survey, 2004.
 18. Ueda Haratoshi Asahi, Suzuki Naoyuki, Nagao Masami Takatsuki. Pat. 2147627 Deutschland. 1929.
 19. We I.G. Pat. 464791 GB. 1935.
 20. Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 7. С. 663.
 21. Гнедин Е.В., Козлова Н.В., Гитина Р.М., Федосеева О.Н., Севостьянов М.А., Новиков С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1568.

Effect of Diatomite on Combustion of Poly(vinyl chloride) Plastics

A. A. Shekov^a, A. N. Egorov^a, and V. V. Annenkov^b

^a East-Siberian Institute, Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation,
ul. Lermontova 110, Irkutsk, 664074 Russia

^b Institute of Limnology, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
Ulan-Batorskaya ul. 3, Irkutsk, 664033 Russia
e-mail: shek@inbox.ru

Abstract—The effect of diatomite on the inflammability, combustibility, and smoke-forming ability of poly(vinyl chloride)-based plastics has been studied. A substantial decrease in these characteristics takes place upon introduction of 2–3% diatomite as compared with 10–15% for vermiculite and phlogopite fillers. This phenomenon is associated with a high viscosity of the plastic melt filled with diatomite and its better foaming and carbonization along with formation of a high-porosity coke demonstrating heat-shielding behavior. The use of diatomite also improves the mechanical properties of the tested material.