

ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 541.64; 541.182

О.М. Шевчук, В.С. Токарєв, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

АНТИПІРЕНИ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПЕРОКСИДОВАНОГО ГІДРОКСИДУ МАГНІЮ

© Шевчук О.М., Токарєв В.С., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., 2007

Здійснено дослідження фізико-хімічних характеристик та горючості наповнених композитів на основі поліпропілену та пероксидованих і немодифікованих зразків дисперсного гідроксиду магнію. Показано, що порівняно з немодифікованим використання пероксидованого наповнювача слабо впливає на горючість композиту, однак, у той самий час, спостерігається значне зростання його фізико-механічних характеристик.

The study of physical-chemical characteristics and flammability of filled composites on the basis of polypropylene and peroxidized as well as non-modified magnesium hydroxide has been performed. It has been shown that in comparison with unmodified samples of magnesium hydroxide the use of peroxidized filler influences weakly onto the flammability of the composite but at the same time significant enhancement of its physical-chemical characteristics has been observed.

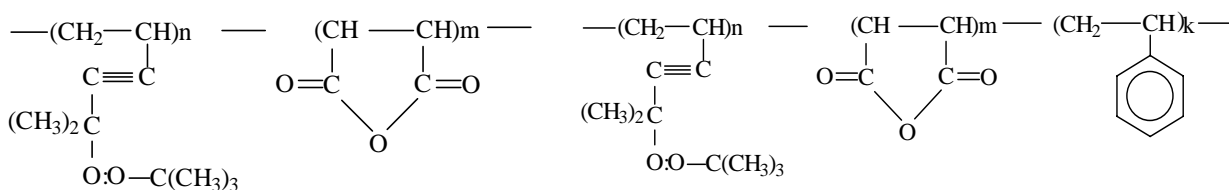
Постановка проблеми: Останнім часом актуальним є питання про обмеження використання полівінілхлориду та поліолефінів з галогенвмісними антипіренами, оскільки під час горіння вони виділяють велику кількість диму та токсичного і корозійно-активного хлороводню [1]. Існують багато сполук, які можуть бути використані як безгалогенні антипірени: фосфор- і азовмісні сполуки, гідроксиди металів [2]. Так, для підвищення вогнетривкості полімерів широко застосовуються гідроксиди магнію (МГ) та алюмінію (АГ) [3]. Причому МГ має досить високу температуру розкладу (>340 °С), тоді як АГ починає розкладатись вже близько 180 °С. Ця температура є близькою до температури переробки поліолефінів, що обмежує його використання як антипірена для цих полімерів. У той самий час у разі використання гідроксидів металів для досягнення бажаної вогнестійкості необхідні високі ступені наповнення, що негативно впливає на фізико-механічні властивості композиту. Тому надзвичайно важливим є завдання підвищення сумісності таких наповнювачів з полімером матриці та вивчення впливу природи наповнювача на фізико-механічні властивості та горючість наповнених композиційних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. З метою підвищення сумісності мінеральних наповнювачів з полімерною матрицею ефективним є застосування апретів, наприклад, силанів, титанатів, стеаратів, а також малеїнізованих поліолефінів [4]. Інший підхід полягає у формуванні на поверхні наповнювача полімерного шару з регульованими товщиною, хімічними та фізичними властивостями [5]. Внаслідок цього знижується поверхнева енергія частинок мінерального наповнювача, яка стає близькою до поверхневої енергії, характерної для полімерів, і, як наслідок, зростає його сумісність з полімером матриці. З іншого боку, відомо [6], що деякі ароматичні сполуки (бензоат натрію, похідні сорбітолу – дибензиліденсорбітол, 1,2,3,4-дипара-метилбензиліденсорбітол) сприяють підвищенню ступеня кристалічності поліпропілену, що забезпечує покращання фізико-механічних властивостей композиційного матеріалу. На кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" розроблено метод, який дозволяє локалізувати на поверхні дисперсних наповнювачів різні функціональні групи, зокрема пероксидні,

що забезпечує формування на міжфазній поверхні компатибілізуючих полімерних шарів різної товщини і функціональності [7, 8].

Мета. Ця робота присвячена дослідженню впливу модифікованого гетерофункціональними поліпероксидами дисперсного гідроксиду магнію на фізико-механічні властивості та горючість наповнених композиційних матеріалів.

Об'єктом дослідження в цій роботі був дисперсний гідроксид магнію (МГ) марки MAGNIFIN-H5, $S_{\text{пит}} = 5.6 \text{ м}^2/\text{г}$. Для модифікації поверхні МГ були використані пероксидовмісні кополімери (ПК) на основі 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕП), отримані як кополімеризацією вихідних мономерів, так і шляхом полімераналогічних перетворень з введенням у структуру ПК фрагментів, що сприяють підвищенню ступеня кристалічності поліпропілену (дибензиліденсорбітол¹, циклогексанол).

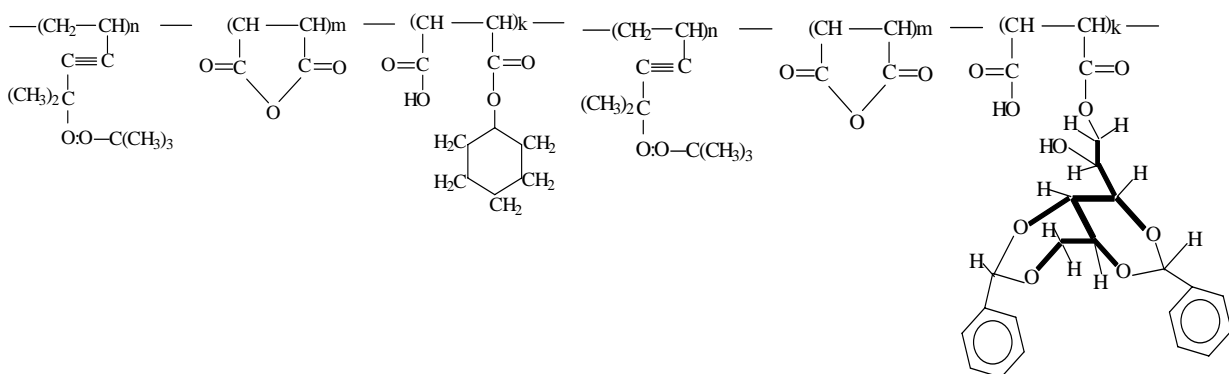


$n = 57\% \text{ mol}$, $m = 43\% \text{ mol}$
 $M_n = 12000$

1. ВЕП-МА

$n = 22\% \text{ mol}$, $m = 46\% \text{ mol}$, $k = 32\% \text{ mol}$
 $M_n = 24900$

2. ВЕП-МА-Ст



$n = 57\% \text{ mol}$, $m = 38\% \text{ mol}$, $k = 5\% \text{ mol}$
 $M_n = 12500$

3. ВЕП-МА-цГл

$n = 57\% \text{ mol}$, $m = 39\% \text{ mol}$, $k = 4\% \text{ mol}$, $M_n = 14100$

4. ВЕП-МА-дБС

Вміст ланок ВЕП визначали методом газорідинної хроматографії продуктів розпаду ПК в ізокінетичній точці (483К). Вміст ланок МА визначали оберненим потенціометричним титруванням проб 0.1н розчином НСІ. Молекулярну масу зразків ПК визначали методом гель-проникаючої хроматографії, використовуючи рідинний хроматограф Hewlett Packard 1100 (Moulded Built GPC Sy.) (колонка – 2 Zorbax PSM Trimodal-S, елюент – диметилацетамід + 2%об. H_2O + 3г/л LiCl, швидкість подачі елюента – 0.5 мл/хв.).

Модифікацію дисперсного МГ проводили з ацетонових розчинів ПК при кімнатній температурі. Співвідношення [наповнювач]:[розчин]=1:3. Кількість сорбованого поліпероксида визначалась гравіметрично. Наповнені композити на основі поліпропілену (ПП) марки MOPLen HF 500 N отримували за допомогою двошнекового екструдера Leistritz Micro 27 зі співвідношенням L/D, що дорівнює 36. Ступінь наповнення – 55%.

¹ Продукт був синтезований і його надав доцент кафедри органічної хімії В.А. Дончак.

Обмежуючий кисневий індекс (ОКІ – мінімальна концентрація кисню, що забезпечує горіння зразка) визначався за стандартом ASTM D635-75.

Ударну в'язкість за Шарпі визначали згідно з стандартом ISO 179/1eU на маятниковому приладі Coesfeld PSW 4J. Як і очікувалось (табл.), кисневий індекс наповнених композитів є набагато вищим, ніж для ненаповненого поліпропілену. Тобто, введення в поліпропілен гідроксиду магнію (який при термічному розкладі виділяє воду та негорючий оксид, що запобігає доступу кисню до основної маси композиту) значно знижує горючість композиційного матеріалу. У той самий час природа модифікатора поверхні МГ, а також величина адсорбції слабо впливає на величину індексу. Очевидно, це пояснюється тим, що горючість наповнених композитів визначається, насамперед, ступенем наповнення антипіреном, який для всіх досліджуваних зразків у цій серії експериментів був однаковим.

Деякі характеристики зразків модифікованого $Mg(OH)_2$ та наповнених ним композитів на основі поліпропілену

N	Природа наповнювача	$A_{ПК}$, мг/гМГ	Mw	ОКІ, %
0	-	-	254100	17,8
1	$Mg(OH)_2$ немодифікований	-	209900	27,3
2	$Mg(OH)_2$ + ВЕП-МА	6,7	81500	27,1
3	$Mg(OH)_2$ + ВЕП-МА-Ст	6,0	106200	27,2
4	$Mg(OH)_2$ + (ВЕП -МА)-цГл	4,0	82800	27,3
5	$Mg(OH)_2$ + (ВЕП -МА)-дБС	3,1	89000	27,3

Дослідження фізико-механічних характеристик наповнених композитів показали (рисунок), що незважаючи на зниження молекулярної маси поліпропілену, модифікація поверхні гідроксиду магнію пероксидовмісними олігомерами забезпечує зростання ударної в'язкості на 40–50% порівняно з використанням немодифікованого МГ. Модуль пружності композиту при цьому змінюється незначно. Це свідчить про покращання сумісності наповнювача з полімером матриці внаслідок утворення на поверхні дисперсного МГ компатибілізуючого полімерного шару та, очевидно, формування хімічних зв'язків на межі розділення фаз за рахунок розкладу пероксидних фрагментів ПК.

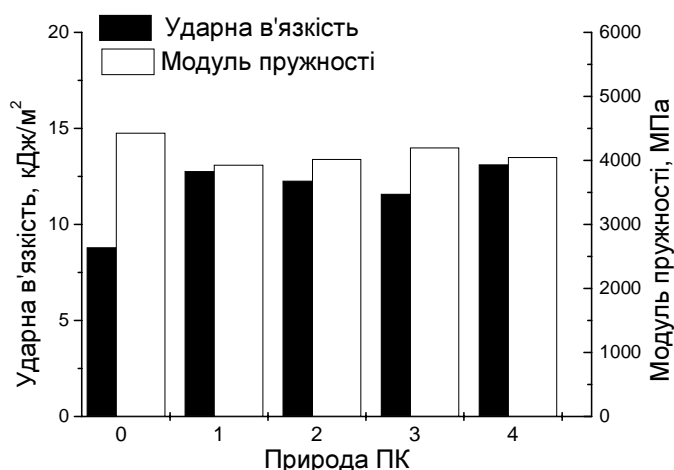


Рис. Залежність фізико-хімічних характеристик наповнених композитів від природи модифікатора поверхні $Mg(OH)_2$ (0 – немодифікований $Mg(OH)_2$, 1 – ВЕП-МА, 2 – ВЕП-МА-Ст, 3 – ВЕП-МА-цГл, 4 – ВЕП-МА-дБС)

Причому, найвище значення ударної в'язкості досягається (незважаючи на найнижче значення величини адсорбції (таблиця, зразок 5)) при застосуванні як модифікатор кополімеру, який містить у своїй структурі ланки дибензиліденсорбітолу. Це добре узгоджується з літературними даними, оскільки відомо, що ароматичні сполуки такого типу сприяють підвищенню ступеня кристалічності поліпропілену, а це, своєю чергою, забезпечує покращання фізико-механічних властивостей матеріалу.

Висновки. У роботі показано, що використання модифікованого пероксидовмісними поверхнево-активними кополімерами дисперсного гідроксиду магнію як наповнювача поліпропілену значно знижує горючість композиційного матеріалу та забезпечує зростання ударної в'язкості на 40–50% порівняно з використанням немодифікованого МГ, що свідчить про покращання сумісності наповнювача з полімером матриці внаслідок утворення на поверхні дисперсного МГ компатибілізуючого полімерного шару та формування хімічних зв'язків на межі розділення фаз за рахунок розкладу пероксидних фрагментів ПК. Отже, цей метод є перспективним для одержання негорючих композиційних матеріалів з високими фізико-механічними характеристиками.

1. S. Zhu, Y. Zhang, Yi. Zhang. *Deformation and fracture of Mg(OH)₂-filled polyolefin composites under tensile stress* // *J. Appl. Pol. Sci.* - 2003. – V. 89. – P. 3248 – 3255. 2. F.A. Abdel – Mohdy. *Graft copolymerization of nitrogen – and phosphorus – containing monomers onto cellulosic for flame – retardant finishing of cotton textiles* // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2003. – V.89. – P. 2573 – 2578. 3. Z. Wang, B.Qu, W. Fan, P. Huang. *Combustion characteristics of halogen – free flame – retarded polypropylene containing magnesium hydroxide*// *J. Appl. Pol. Sci.* – 2001. – V.81. – P. 206 – 214. 4. *Chemical and Physical Aspects of Polymer Science and Engineering* / K.Lederer, N.Aust (Editors). Weinheim: Wiley – VCH. – 2002. – 511 pp. 5. S.Voronov, V. Tokarev, G. Petrovska. *Hetero – functional polyperoxides. Theoretical basis of their synthesis and application in compound*// Lviv: State University “Lvivska Polytechnica”, 1994. – 86p. 6. C. Marco, G. Ellis, M. A. Gomez, J. M. Arribas. *Analysis of the Isothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene Nucleated with Sorbitol Derivatives* // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2003. – V. 88. – P. 2261 – 2274. 7. Токарев В.С., Середюк В.А., Воронов С.А. *Особливості модифікації пігментів ZnO і TiO₂ співполімерами малеїнового ангідриду* // *Укр. хім. журн.* – 1997. – т.63. – №2. – С.127 – 132. 8. О.М. Шевчук, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович, В.С. Токарев, С.А. Воронов. *Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів* // *Вопросы химии и химической технологии*, 2004, №1. – С. 154 – 158.