

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Полиэтилен составляет 40% от общего спроса на пластмассовые изделия [1]. Свойства полиэтилена делают его популярным в отраслях, в основном связанных с упаковкой и строительством. Однако, из-за органической природы полиэтилен обладает плохой огнестойкостью. Следовательно, улучшение огнестойкости полиэтилена является серьезной проблемой для расширения его использования в большинстве областей применения.

Так как антипирены являются необходимыми добавками для обеспечения пожарной безопасности для широкого спектра материалов, это привело к более широкому использованию различных типов антипиренов. В последние годы было показано, что некоторые из этих соединений оказывают вредное воздействие на окружающую среду, в результате чего их заменяют более экологичными альтернативами. Из анализа мирового рынка потребления антипиренов, предназначенных для увеличения огнестойкости полимеров отчетливо прослеживается заинтересованность в применении гидроксида алюминия. Он является наиболее потребляемым антипиреном из-за нетоксичности и выгодной низкой стоимости.

Ранее нами была исследована влияние гидроксида алюминия на физико-механические и реологические свойства, на закономерность кристаллизации композитных материалов на основе смеси полиэтилена высокой и низкой плотности [2, 3]. Представлялось интересным исследовать термостабильность композитных материалов на основе гидроксида алюминия и смеси полиэтилена высокой и низкой плотности.

В качестве объекта исследований использовали промышленные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки HD 52518, полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 17703-01, наполнитель – гидроксид алюминия (ГОСТ 11841-76, ОКП 631887, перефасовано ЗАО «ВЕКТОН»).

ПЭНП – плотность 912 кг/м^3 , разрушающая нагрузка 10.3 МПа , относительное удлинение 250%. ПЭВП – плотность 963 кг/м^3 ,

разрушающая напряжением 25.0 МПа, относительное удлинением 500%.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – бесцветное твердое вещество, нерастворимое в воде, обладает амфотерными свойствами, входит в состав многих бокситов. Аморфный гидроксид алюминия имеет переменный состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При нагревании выше 180-200°C разлагается в зависимости от размера частиц.

Композитные материалы на основе смеси ПЭВП и ПЭНП в соотношении 50/50, с разной концентрацией гидроксида алюминия (10 и 50 % масс.) получали смешиванием компонентов на лабораторных вальцах при температуре 150°C в пределах 8-10 минут. Далее при температуре прессования, равном 170-180°C формовали пластины из которых вырубали соответствующие образцы для проведения испытания.

Тест на термостойкость проводили с использованием термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия) системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Навеска образцов 100 мг, чувствительность каналов TG- 100, DTG- 1mV, DTA- 250 μ V, T/V - 500/5, тигель Pt. Образцы сняты на дериватографе в токе воздуха, скорость нагрева 5°/мин.

Методом термогравиметрического анализа были исследованы сравнительные характеристики композиций на основе смеси ПЭНП/ПЭВП с различными концентрациями гидроксида алюминия. Термостойкость композитов оценивалась по температурам T_{10} , T_{20} , T_{50} при которых образцы теряли соответственно 10, 20, 50% веса.

На рисунке 1 приводятся кривые зависимости изменения массы от температуры образцов. Анализ кривых показывают, что гидроксид алюминия (рисунок 1 (кривая 1)) подвергается эндотермической реакции дегидратации в интервале температур 205–280°C оставляя оксид алюминия в качестве остатка из-за разложения и выделения водяного пара с общей потерей массы 36%.

Как видно из рисунка 1 (кривая 2) смесь полиэтиленов высокой и низкой плотности разлагается полностью. Установлено, что в сравнении с исходной смесью ПЭВП/ПЭНП, термодеструкция композиций с высокой концентрацией (50%) гидроксида алюминия протекает в две стадии (рисунок 1 (кривая 5) и термогравиметрическое (ТГ) кривая этого композита занимает промежуточное место между ТГ кривыми ПЭВП/ПЭНП и $\text{Al}(\text{OH})_3$.

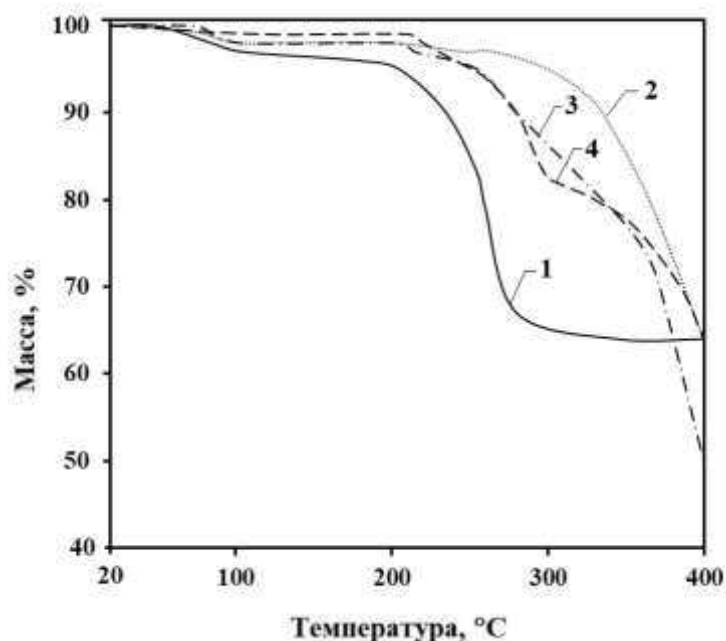


Рисунок 1. Термогравиметрические кривые: 1- $\text{Al}(\text{OH})_3$, 2-ПЭВП/ПЭНП, 3-ПЭВП/ПЭНП + 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$, 4-ПЭВП/ПЭНП + 50% $\text{Al}(\text{OH})_3$.

В кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) ПЭВП/ПЭНП композита наблюдалось две температуры плавления при 95°C и более выразительное при 120°C . Наличие на кривой ДТА в области плавления не одного, а нескольких пиков можно объяснить разницей в температурах плавления ПЭВП и ПЭНП, существованием в полимерах кристаллитов различной степени совершенства, а также полиморфизмом полимера. Для ДТА кривых смеси ПЭВП/ПЭНП наблюдались наибольшее число пиков, соответствующих экзотермическим процессам. В композитах ПЭВП/ПЭНП+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ составом в сравнении с ПЭВП/ПЭНП, увеличилось число пиков, соответствующих эндотермическим процессам. И это вполне закономерно поскольку, как уже упоминалось выше, гидроксид алюминия подвергается эндотермической реакции дегидратации. Все эти данные нашли свое отражение в таблице 1. Как видно из таблицы 1, температуры T_{10} , T_{20} , T_{50} смеси ПЭВП/ПЭНП выше, чем у композитов, содержащих в своем составе гидроксид алюминия. Также сопоставительный анализ показателей остатков массы (%) композитов соответствующие 400°C показывает, что, значение этих показателей для ПЭВП/ПЭНП и ПЭВП/ПЭНП+50% $\text{Al}(\text{OH})_3$ композитов равны. Результаты анализа можно объяснить тем что, гидроксид алюминия имеет сравнительно низкую термическую стабильность, которая до определенной темпе-

ратуры приводит к увеличению скорости потери веса. После начальной деградациии в результате термического разложения образуются летучие газы, фрагменты сопровождающаяся снижением скорости потери веса.

Таблица 1. Некоторые показатели термодеструкции

№	Состав композита, %масс	T ₁₀ , °C	T ₂₀ , °C	T ₅₀ , °C	Остаток в 400°C
1	ПЭВП/ПЭНП	340	370	410	64%
2	ПЭВП/ПЭНП+10 Al(OH) ₃	280	335	400	50%
5	ПЭВП/ПЭНП+50Al(OH) ₃	280	335	415	64%

Смесь ПЭВП/ПЭНП были взяты в соотношение 50/50

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают предложенный ранее механизм огнезащитного свойства гидроксида алюминия. По мере выделения воды оксид алюминия образует защитный слой, предотвращающий кислородный контакт с полимером, в результате которого разложение полимера замедляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Makishima. Chapter Ten - Animal-Related Materials and Topics. Biochemistry for Materials Science. Catalysts, Complexes and Proteins. 2019, pp. 117-130
2. F.A. Mustafayeva. Effect of aluminum hydroxide concentration on properties and crystallization regularity of composite materials based on high and low density polyethylene mixtures. Chemical Problems, 2020, №1, pp. 33-39.
3. N. Arzumanova, F. Mustafayeva, N. Kakhramanov. Rheological properties of composites based on aluminum hydroxide and low- and high-density polyethylene blends. Inorganic Materials: Applied Research, 2020, Vol. 11, issue 2, pp. 429-434.