

Корисна модель належить області хімії полімерів, а саме одержання вогнестійких полімерних композитів на основі поліолефінів та дисперсних гідроксидів металів, що можуть використовуватися в різних галузях промисловості, зокрема в автомобіле- і літакобудуванні, як електроізоляційні матеріали, для виробництва труб, фурнітури і т.п.

Відомий спосіб одержання вогнестійкого наповненого полімерного композиту, що включає модифікацію поліпропілену акриловою кислотою та змішування модифікованого поліпропілену з дисперсним алюмінію гідроксидом [K. Mai, Z. Li, Y. Qiu, H. Zeng. Thermal properties and flame retardance of Al(OH)₃/polypropylene composites modified by polypropylene grafting with acrylic acid // J. Appl. Polym. Sci.-2001. - V. 81. - p.2679-2686.]

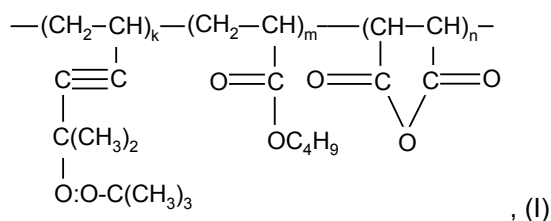
Однак, температура розкладу алюмінію гідроксиду (АГ) становить 180÷200 °С, що відповідає температурі переробки поліпропілену. Тому частина гідроксиду буде розкладатись вже при переробці композиту у виробі, що може призвести до зниження вогнестійкості готових виробів, а також до утворення в них дефектів в результаті виділення летких продуктів розкладу АГ і, як наслідок, погіршення фізико-механічних характеристик.

Відомий спосіб одержання вогнестійкого полімерного композиту, який включає змішування дисперсного магнію гідроксиду з розплавом поліолефіну. Для покращення фізико-механічних властивостей композиту в розплав додають поверхнево-активну речовину кальцію стеарат та антиоксидант. Склад композиту: поліолефін (поліпропілен) - 35-38 %, подрібнений магнію гідроксид - 62-65 %, кальцію стеарат - 0,75 %, антиоксидант - 0,2 %. Попередньо проводять подрібнення магнію гідроксиду з допомогою колоїдного млина. Водну пасту магнію гідроксиду (44-55 %) завантажують в колоїдний млин з цирконієвими тілами і розмелюють протягом 2-4 год при швидкості перемішування 2000-3000 об/хв. В результаті отримують магнію гідроксид, подрібнений до субмікронного розміру (D50≤0,3 мкм, D90≤1,5 мкм, Спит ≥ 35 м²/г). Композит отримують змішуванням розплаву поліолефіну з подрібненим магнію гідроксидом в реометрі BRABENDER rheometer [Патент США № 7514489 "Вогнестійкі композиції магнію гідроксиду та методи їх одержання і використання", МПК C08K 3/22, C09C 1/04, C01F 5/14, 07.04.2009].

Однак, подрібнення порошку магнію гідроксиду до субмікронного розміру вимагає дорогого устаткування і є енергетично затратним. В той же час, навіть при такому розмірі частинок наповнювача прийнятна вогнестійкість композиту досягається лише при ступені наповнення магнію гідроксидом 62-65 %, що знижує його фізико-механічні характеристики. Крім того, просте змішування кальцію стеарату з магнію гідроксидом в процесі формування композиту не забезпечує формування щільного компатибілізуючого шару на поверхні частинок наповнювача, що погіршує сумісність частинок магнію гідроксиду з поліолефіном і призводить до їх агрегації. Це, а також неможливість хімічного зв'язування поверхні магнію гідроксиду з поліолефіном через відсутність в складі кальцію стеарату реакційноздатних функціональних груп викликає погіршення фізико-механічних властивостей композиту.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб одержання вогнестійкого полімерного композиту, в якому здійснення попередньої модифікації поверхні дисперсного магнію гідроксиду пероксидовмісним олігомером дозволило б активувати поверхню частинок дисперсного магнію гідроксиду за рахунок іммобілізації на ній реакційноздатних груп, в тому числі пероксидних, що забезпечить хімічне зв'язування поверхні наповнювача з поліолефіном, утворення частково зшитого полімерного "ядра" навколо частинок дисперсного наповнювача, підвищену сумісність наповнювача з поліолефіном та його рівномірний розподіл в композиті, і, як наслідок, покращення фізико-механічних характеристик та вогнестійкості полімерного композиту.

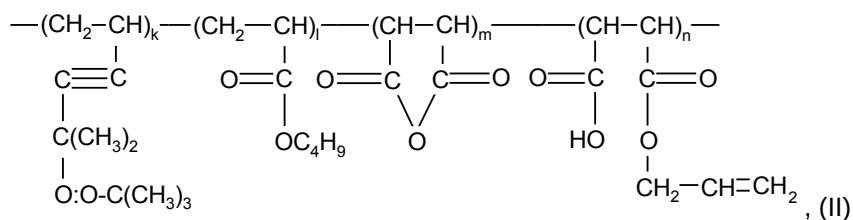
Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання вогнестійкого полімерного композиту, що включає змішування дисперсного магнію гідроксиду з розплавом поліолефіну, згідно з корисною моделлю, дисперсний магнію гідроксид попередньо модифікують пероксидовмісним олігомером загальної формули:



де k=19÷22 % мол.

m=29÷31 % мол.

n=45÷49 % мол. або



де $k=19\div 22$ % мол.

$l=29\div 31$ % мол.

$m=22\div 25$ % мол.

$n=22\div 25$ % мол.,

який беруть в кількості 0,5-1 % від маси дисперсного магнію гідроксиду.

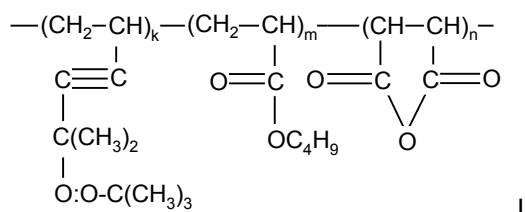
Модифікація дисперсного магнію гідроксиду пероксидовмісним олігомером забезпечує активацію поверхні його частинок та, за рахунок специфічних взаємодій іммобілізованих на ній реакційноздатних груп, в тому числі за рахунок радикальних процесів, ініційованих пероксидними групами використаного модифікатора поверхні, хімічне зв'язування частинок магнію гідроксиду з поліолефіном, утворення частково зшитого полімерного "ядра" навколо частинок дисперсного наповнювача, що, в свою чергу, призводить до покращення фізико-механічних властивостей наповненого композиту. Крім того, використання пероксидовмісного олігомера для модифікації поверхні наповнювача дозволяє підвищити сумісність дисперсного магнію гідроксиду з полімером матриці та рівномірність його розподілу в ній, і, як наслідок, - вогнестійкість та фізико-механічні характеристики наповненого композиту.

Для одержання вогнестійких полімерних композитів були використані:

- дисперсний магнію гідроксид марки FR-20 100D-S7 ($D_{50}=1,454\div 1,8$ мкм, $D_{90}=2,5+5$ мкм, $S_{\text{пит}}=7,0$ м²/г);

- поліолефін - гомополімер поліпропілену Basell MOPLIN HP 501 М (ГПП), блоккополімер етилену і пропілену Basell MOPLIN EP 240 Р (БПП) і статистичний кополімер етилену и пропілену Basell MOPLIN RP 220 М (СПП);

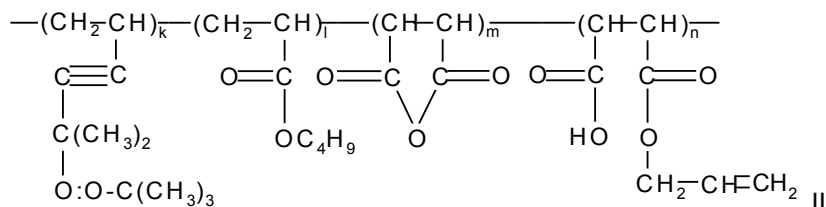
- пероксидовмісні олігомери формули I та формули II як модифікатори поверхні дисперсного магнію гідроксиду:



де $k=19\div 22$ % мол.

$m=29\div 31$ % мол.

$n=45\div 49$ % мол. або



де $k=19\div 22$ % мол.

$l=29\div 31$ % мол.

$m=22\div 25$ % мол.

$n=22\div 25$ % мол.,

Пероксидовмісні олігомери одержували наступним чином.

Для одержання пероксидовмісного олігомеру (ПО) мономери бутилакрилат (БА), аліловий спирт (Ас) фірми Merck (Німеччина) очищали вакуумною перегонкою, малеїновий ангідрид (МА) фірми Merck (Німеччина) очищали перекристалізацією з хлороформу, пероксидний мономер 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ін (ВЕР) синтезували за методикою [V. Serdiuk, O. Shevchuk, T. Kovalenko, N.

Bukartyk, V. Tokarev. Synthesis of reactive copolymers with peroxide functionality for cross-linking water-soluble polymers // J Appl Pol Sci.- 2023.- V.140 (1).- e53254].

Пероксидовмісний олігомер формули I (ПО I) синтезували на кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" за відомою методикою [S. Voronov, V. Tokarev, K. Oduola, Y. Lastukhin, Polyperoxide Surfactants for Interface Modification and Compatibilization of Polymer Colloidal Systems. I. Synthesis and Properties of Polyperoxide Surfactants // J. Appl. Polym. Sci. - 2000.- V. 76.- P. 1217-1227].

Пероксидовмісний олігомер формули II (ПО II) синтезували на основі ПО I за наступною методикою. Олігомер ПО I розчиняли в ацетоні в тришийковому реакторі, оснащеному лопатевою мішалкою. Після його розчинення в реактор на протязі 1 год. прикапували ацетоновий розчин алілового спирту (АС) та каталізатора триетиламіну (ТЕА) при мольному співвідношенні $[MA]:[AC]=[MA]:[TEA]=2:1$ при постійному перемішуванні за температури 333K. Після завершення прикапування реакційну суміш перемішували ще протягом 4 год. Після цього одержаний полімер двічі переосажували в гексан і сушили під вакуумом при кімнатній температурі. Характеристики синтезованих пероксидовмісних олігомерів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Показник, одиниці виміру	ПО I	ПОП
Зовнішній вигляд	Світло-жовтий порошок	Жовтий порошок
Молекулярна маса, в.о.	10200-12500	12400-14850
Характеристична в'язкість в ацетоні, дл/г	0,10-0,13	0,09-0,12
Вміст активного кисню [O], %	2,2-2,5	2,1-2,3

Вміст ланок пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну і, відповідно, вміст активного кисню в ПО та модифікованому магнію гідроксиді визначали методом газохроматографічного аналізу продуктів термічного розпаду в ізокінетичній точці (483K).

Межу міцності при розтягу (σ_p), модуль пружності (E) і відносне видовження (ϵ_p) вогнестійкого полімерного композиту визначали у відповідності зі стандартом ISO 527 з допомогою універсальної тест-машини ZWICK 1456.

Ударну в'язкість вогнестійкого полімерного композиту по Ізоду (A_i) з надрізом визначали у відповідності зі стандартом ISO 180 з допомогою маятникового приладу PSW.

Дослідження морфології вогнестійкого полімерного композиту (ступінь агломерації частинок магнію гідроксиду) проводили з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа OLYMPUS BH2, обладнаного цифровою камерою OLYMPUS DP71.

Для визначення вогнестійкості зразків полімерного композиту використовували метод визначення нижнього порогу концентрації кисню, що забезпечує горіння зразка (кисневий індекс LOI). Вимірювання проводились у відповідності зі стандартом EN ISO 4589 з допомогою тестера FTA II LOI (Stanton Redcraft). Найменшу концентрацію кисню, при якій підтримується горіння зразка протягом 3 хв. (в об'ємних процентах) приймали як індекс LOI.

Спосіб одержання вогнестійкого полімерного композиту здійснювали наступним чином.

Дисперсний магнію гідроксид попередньо модифікували пероксидовмісним олігомером ПО I або ПО II. Модифікований магнію гідроксид відділяли з суспензії центрифугуванням і сушили до постійної ваги. Надалі в змішувач завантажували поліолефін, нагрівали, і, після його топлення, до розплаву поліолефіну додавали модифікований дисперсний магнію гідроксид. Одержану суміш перемішували, поки її температура і обертовий момент на валу не досягали постійних значень. Готовий вогнестійкий полімерний композит пресували на охолодженій металевій поверхні і таблетували.

Приклад № 1. В реактор ємністю 1000 мл, оснащений дисковою мішалкою і пристроєм для продувки аргоном, загрузали 450 г 1 %-го водно-лужного розчину ПО I (рН=8Д) і 450г дисперсного магнію гідроксиду (МГ). Суспензію перемішували при 313K протягом 2 год. Після цього модифікований магнію гідроксид відділяли центрифугуванням і сушили на повітрі до постійної ваги. Зразок наповненого композиту отримували змішуванням в змішувачі (Brabender WHT 50) з об'ємом камери 55 см³, обладнаному двома валками при температурі 493K. Швидкість обертання ротора підтримували постійною – 50 об/хв. Загрузку компонентів в змішувач проводили в наступному порядку. Спочатку завантажували 24г таблетованого поліпропілену ГПП. Після досягнення постійного значення температури в змішувачі і обертового моменту на валу (~3 хв.) завантажували 36г модифікованого магнію гідроксиду. Змішування проводили до тих пір, поки температура композиту і обертовий момент не досягали постійних значень. Після завершення змішування композит пресували на охолодженій металічній поверхні і, після витримки протягом 48 год., таблетували. Характеристики композиту

наведені в табл. 2.

Приклад № 2. Вогнестійкий полімерний композит отримували аналогічно до прикладу №1. Як полімер матриці використовували блоккополімер етилену и пропілену (БГШ). Характеристики композиту наведені в табл. 2.

Приклад № 3. Вогнестійкий полімерний композит отримували аналогічно до прикладу №1. Як полімер матриці використовували статистичний кополімер етилену и пропілену (СПП). Характеристики композиту наведені в табл. 2.

Приклад № 4. Вогнестійкий полімерний композит отримували аналогічно до прикладу № 1. Як реакційноздатний пероксидовмісний модифікатор магнію гідроксиду використовували ПО II.

Приклад № 5. Вогнестійкий полімерний композит отримували аналогічно до прикладу № 2. Як реакційноздатний пероксидовмісний модифікатор магнію гідроксиду використовували ПО II. Характеристики композиту наведені в табл. 2.

Приклад № 6. Вогнестійкий полімерний композит отримували аналогічно до прикладу № 3. Як реакційноздатний пероксидовмісний модифікатор магнію гідроксиду використовували ПО II. Характеристики композиту наведені в табл. 2.

Приклад № 7. Вогнестійкий полімерний композит отримували аналогічно до прикладу № 2. Модифікацію магнію гідроксиду проводили з 0,5 %-го водно-лужного розчину ПО I. Характеристики композиту наведені в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики вогнестійких полімерних композитів

№ прикладу	Тип ПО	Спо, % від маси МГ	Вміст О-О груп·10 ⁻⁵ , моль/г _{мг}	Полімер матриці	A _i кДж/м ²	МПа	МПа	ε, %	LOI, ** %
1	I	1,0	2,28	ГПП	2,18	13,3	2353	0,89	24,6
2	" - "	1,0	2,28	БПП	3,50	11,3	1764	1,14	28,1
3	" - "	1,0	2,28	СПП	3,18	13,7	1569	2,52	25,7
4	II	1,0	2,97	ГПП	2,13	14,8	2399	1,08	23,9
5	" - "	1,0	2,97	БПП	3,75	12,4	1713	1,45	26,1
6	" - "	1,0	2,97	СПП	3,50	13,9	1507	2,88	27,4
7	I	0,5	0,89	БПП	2,75	9,7	1252	2,04	25,7
аналог*	Са Стеарат	0,75	-	ПП	-	-	-	-	28,0

* - фізико-механічні характеристики аналогу в патенті відсутні

** - вогнестійкими вважаються композити, LOI яких більше 21 %, тобто вмісту кисню в атмосфері

Зменшення кількості ПО в композиті нижче 0,5 % призводить до збільшення агрегації частинок дисперсного магнію гідроксиду, що негативно впливає на фізико-механічні властивості композиту та його вогнестійкість. Так, на Фіг. 1 зображено ТЕМ- мікрофотографію композиту МГ-ГПП на основі немодифікованого магнію гідроксиду, на якій видно агрегати частинок магнію гідроксиду, на Фіг. 2 - ТЕМ-мікрофотографію композиту на основі модифікованого магнію гідроксиду (приклад 1), на якій агрегати відсутні - частинки магнію гідроксиду розподілені в поліолефіні рівномірно.

В той же час, збільшення вмісту ПО більше 1 % може привести до деструкції ланцюгів поліолефіну при змішуванні модифікованого магнію гідроксиду та розплаву поліолефіну під дією вільних радикалів, які генеруються пероксидовмісним олігомером при температурі процесу.

Запропонований спосіб дозволяє одержати полімерні композити з високою вогнестійкістю та фізико-механічними характеристиками, що досягається за рахунок попередньої модифікації дисперсних частинок магнію гідроксиду пероксидовмісним олігомером.

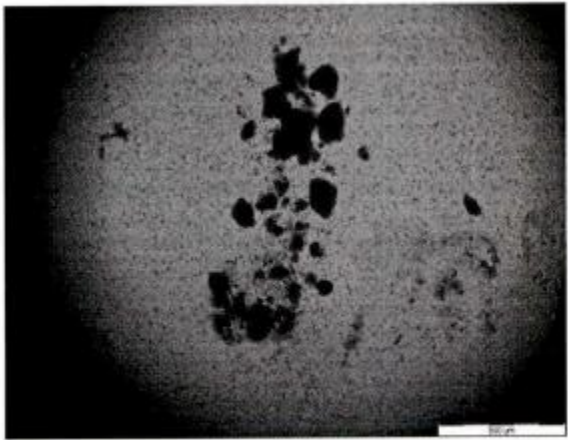


Fig. 1

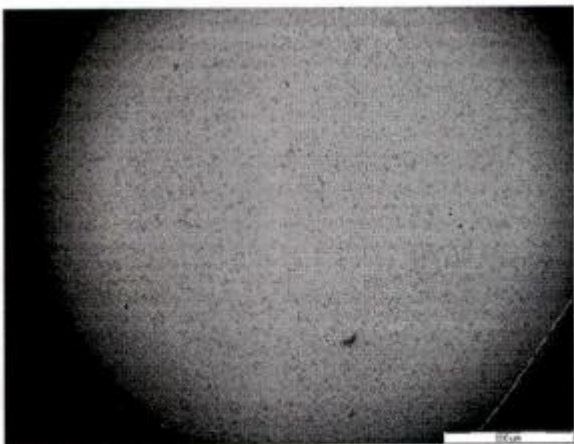


Fig. 2