

УДК 667.637.4:699.81

**Н.А. Таран**, канд. хим. наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк)

### **ВЛИЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ОГНЕЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНТУМЕСЦЕНТНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

*Исследовано влияние нанокompозита на основе монтмориллонита и полифосфата полигексаметиленгуанидина на термическое разложение сополимера этилена и винилацетата (ЭВА), а также на огнезащитную эффективность интумесцентной композиции состава полифосфат аммония / пентаэритрит / меламина / сополимер ЭВА в интервале температур 200 –600°С. Показано, что присутствие нанокompозита приводит к снижению потери массы полимерной композиции и повышению ее огнезащитной эффективности. Нанокompозит полифосфата полигексаметиленгуанидина с монтмориллонитом может быть рекомендован в качестве эффективной и экологически чистой добавки при создании и усовершенствовании рецептур противопожарных красок и интумесцентных материалов с улучшенными огнезащитными, антимикробными, эксплуатационными и экологическими характеристиками.*

**Ключевые слова:** наноглина, антипирен, сополимер этилена и винилацетата, интумесцентная композиция, огнезащитная эффективность, коэффициент вспучивания.

Актуальной проблемой современной химии полимеров является создание материалов пониженной горючести, а также разработка специфических замедлителей горения, антипиренов, которые помимо высокой эффективности должны проявлять хорошую совместимость с используемыми полимерами и отвечать требованиям экологической безопасности.

Существует множество глинистых минералов, которые можно использовать в качестве огнезащитных добавок для полимеров. При крупнотоннажном производстве материалов наиболее перспективными среди наполнителей оказались природные слоистые алюмосиликаты, прежде всего, благодаря таким своим качествам, как доступность, дешевизна, возможность относительно простого регулирования поверхностных свойств [1, 2]. При получении полимерных нанокompозиционных материалов чаще всего применяют наполнители на основе монтмориллонита (ММТ).

Для усиления огнезащитной эффективности наноглины, как наполнителя полимерных материалов, предлагается использование ее в сочетании с другими замедлителями горения, в частности, с интумесцентными системами (ИС), которые широко используются в промышленности для производства тонкослойных огнезащитных покрытий строительных конструкций [3–5]. Традиционная интумесцентная система обычно состоит из трех основных компонентов [3, 5]:

- катализатор коксообразования — фосфаты, полифосфаты аммония (ПФА);
- карбонизирующий агент — полиспирты, как правило, пентаэритрит (ПЭ);
- газообразователь — производные меламина (МА), дициандиамида, мочевины.

Огнезащитное действие таких систем основано на поглощении энергии пламени химическими эндотермическими процессами между компонентами системы, сопровождающееся построением термостойкого теплоизолирующего коксового слоя в условиях высоких температур [3–5].

Опубликованные результаты по горючести композиционных материалов показывают, что введение в полимерные матрицы нанодисперсного слоистого наполнителя (в т.ч. в сочетании со стандартной интумесцентной системой)

является перспективным способом создания материалов пониженной горючести [3, 4, 6, 7]. Несмотря на то, что в литературе есть данные о синергическом действии ИС и наноглин на снижение горючести полимеров различных классов, сведения о применении обнаруженного синергизма при конструировании огнезащитных покрытий интумесцентного типа ограничены и иногда противоречивы [3, 4].

Целью исследования явилось изучение влияния нанокompозита (I) на основе монтмориллонита и полифосфата полигегсаметиленгуанидина (ПФПГМГ) на термическое разложение сополимера этилена с винилацетатом (ЭВА), а также на огнезащитные характеристики интумесцентной композиции на его основе.

Полифосфат ПГМГ объединяет в себе функции донора фосфорной кислоты и аминного газообразователя – веществ, применяющихся в огнезащитных системах интумесцентного типа; обладает широким спектром бактерицидного действия, при этом являясь легкодоступным и малотоксичным веществом [8]. В качестве полимерной составляющей интумесцентной композиции использовали ЭВА, который широко применяется в производстве водно-дисперсных лако-красочных материалов пониженной горючести, в том числе и интумесцентных огнезащитных покрытий.

### Получение и идентификация нанокompозита на основе монтмориллонита

Для получения нанокompозита I были проведены процедуры, подробно описанные в экспериментальной части: отмывание и перевод бентонитовой глины в натриевую форму ММТ (Na–ММТ); получение композита путем замещения катионов  $\text{Na}^+$  на катион полигегсаметиленгуанидина (ПГМГ). Чистоту Na-ММТ контролировали методом ИК-спектроскопии по исчезновению пиков, характерных для кальцитов. ИК-спектры исходной глины (а) и Na-формы ММТ (б) представлены на рис. 1.

Анализ приведенных на рис. 1, б данных показывает, что в спектре Na-ММТ отсутствуют полосы поглощения кальцитов в областях  $890\text{ см}^{-1}$ ,  $706\text{ см}^{-1}$ , которые проявляются в образцах исходной глины (рис. 1, а). В целом же ИК-спектр полученной натриевой формы ММТ соответствует структуре, описанной в литературе [9–11]: полосы в интервале  $3500\text{--}3300$  и  $1624\text{ см}^{-1}$  относятся к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды, полоса при  $1005\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям Si-O-Si тетраэдров кремний-кислородного каркаса, а полосы  $470$  и  $504\text{ см}^{-1}$  — деформационным колебаниям связей Me-O.

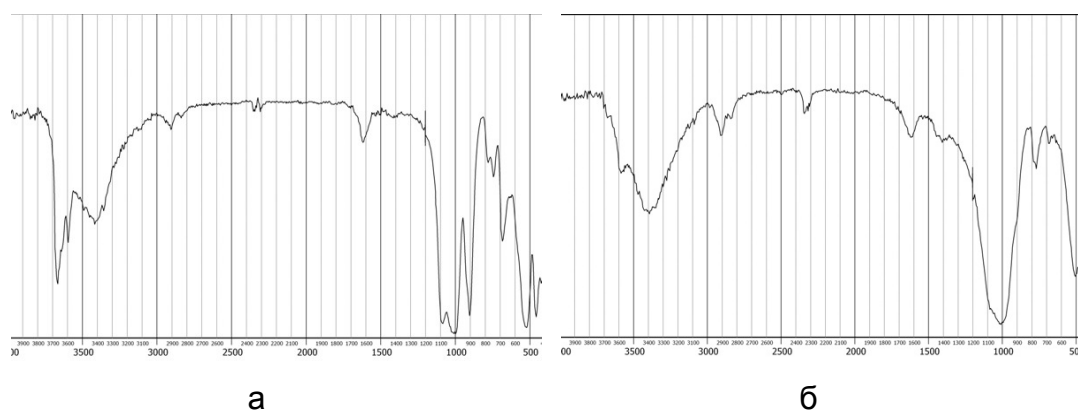


Рис. 1. ИК-спектры: а – природная бентонитовая глина, б – Na-ММТ

Анализ ИК-спектра полученного нанокompозита I (рис. 2) позволяет констатировать, что в целом образец соответствует структуре ММТ, содержащей катион ПГМГ. Наблюдаемые полосы поглощения идентифицируются следующим образом: 3500–3300  $\text{см}^{-1}$ , 1005  $\text{см}^{-1}$ , 505  $\text{см}^{-1}$  соответствуют поглощению глины ММТ, интенсивная полоса в области 1680-1620  $\text{см}^{-1}$  принадлежит валентным колебаниям групп  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{C}=\text{N}$ -катиона ПГМГ.

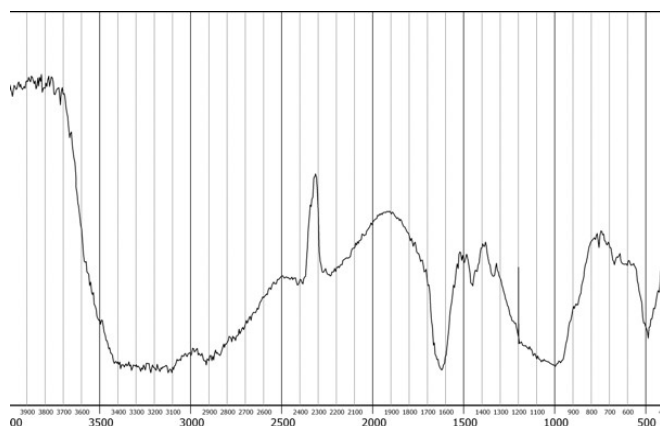


Рис. 2. ИК-спектр нанокompозита I

Наблюдается увеличение интенсивности полосы в области 1620  $\text{см}^{-1}$  в нанокompозите I по сравнению с максимумом в спектре исходного минерала. Это является подтверждением образования водородной связи между атомами азота аминогрупп гуанидина и протоном воды в межслоевом пространстве монтмориллонита с одновалентными катионами в обменном комплексе.

Часть молекул ПФПГМГ вступает в специфическое взаимодействие с обменными катионами минерала и одновременно образует водородные связи с поверхностными атомами кислорода или соседними атомами силиката.

### Изучение термостабильности ЭВА в присутствии нанокompозита I

Для повышения термостойких свойств сополимера ЭВА и материалов на его основе в их состав добавляют полифосфаты аммония, оксиды металлов и другие антипирены, которые повышают устойчивость к воздействию высоких температур и огня [12, 13]. Из приведенного ряда антипиренов ПФА является наиболее эффективным ингибитором горения ЭВА [12, 13] и приемлемым с экологической точки зрения по совокупности продуктов термического распада [3, 5, 12, 13]. ПФА и полигексаметиленгуанидин фосфат являются компонентами противопожарных антимикробных красок [14]. С целью усовершенствования эксплуатационных и огнезащитных характеристик покрытий такого рода представляет интерес изучение влияния нанокompозита I как самостоятельной добавки, так и в паре с ПФА на термическое разложение ЭВА.

На рис.3 представлены термограммы исследованных образцов ЭВА (1), ЭВА / ПФА (2), ЭВА / ПФА / I (3).

Сравнение данных по термическому разложению изученных образцов позволяет сделать следующие заключения:

- в образце 1 эндотермический пик в области 320 $^{\circ}\text{C}$ , соответствующий интенсивной потере массы, в литературе [12] приписывают процессу деацетилирования ЭВА с выделением уксусной кислоты (негорючий газ), что приводит к образованию сополимера этилена с ацетиленом с существенным вкладом шивки; на следующем этапе в температурном интервале 400–500 $^{\circ}\text{C}$  происходит разложение этого сополимера, что приводит к выделению горючих газов и небольшому количеству коксового остатка, который в конечном итоге разлагается при более высоких температурах, эти этапы разложения являются экзотермическими процессами;

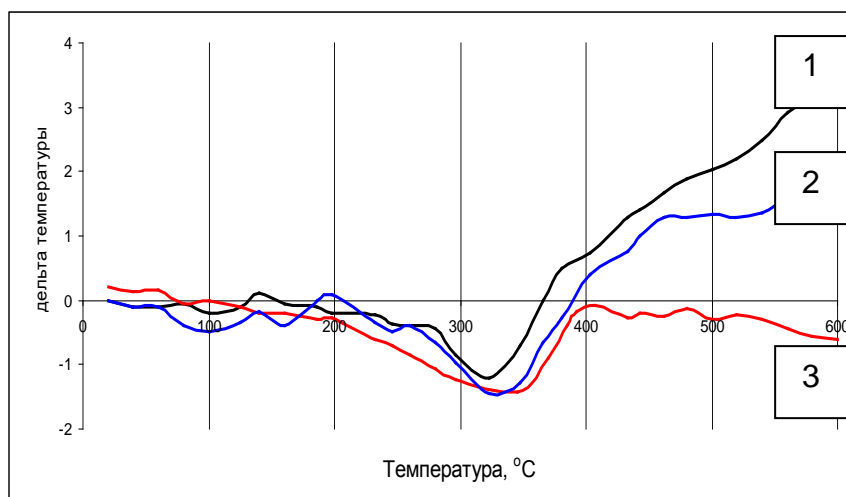


Рис. 3. ДТА–кривые: 1 – ЭВА; 2 – ЭВА / ПФА (9:1); 3 – ЭВА / ПФА / I (9:0,7:0,3)

- прибавление к сополимеру ЭВА полифосфата аммония (образец 2) смещает эндотермический пик первой стадии разложения ЭВА в область более высоких температур и процесс деацетилирования происходит при 330°C, наличие в смеси ПФА приводит также к появлению нескольких эндотермических пиков в области 100–260°C, которые обычно [3] связывают с выделением аммиака и воды и образованием сшитых полифосфорных кислот, которые при более высокой температуре разлагаются с образованием летучих фосфатных фрагментов;

- наличие в смеси ЭВА / ПФА нанокompозита I (образец 3) кардинальным образом изменяет процесс разложения сополимера: температура максимума разложения ЭВА смещается до 356°C, особенностью термограммы 3 является отсутствие в интервале 400–600°C экзотермических пиков, характерных для образцов 1 и 2, и появление эндоминимума, что свидетельствует о существенном повышении термостабильности системы.

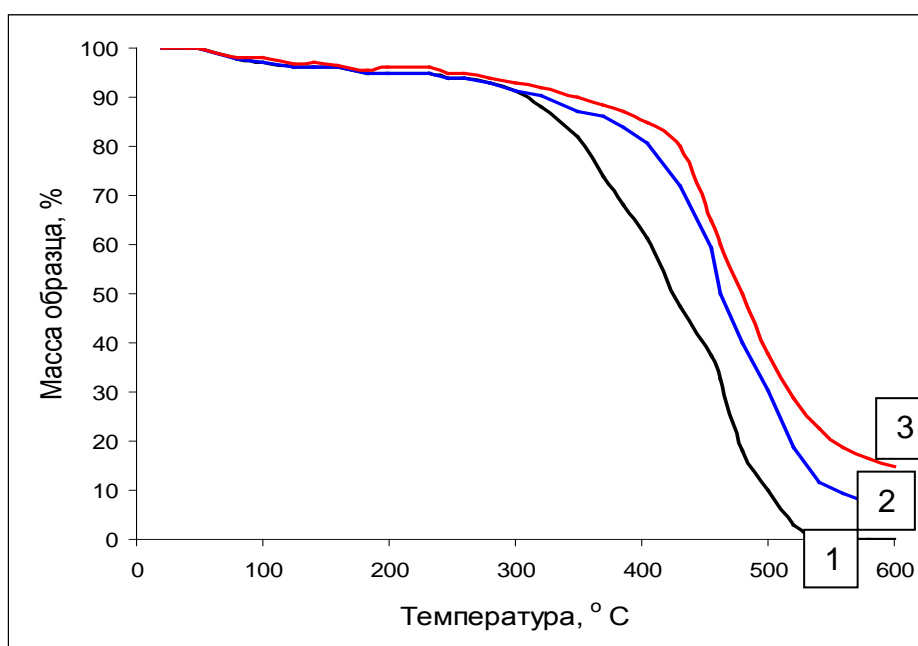


Рис. 4. Влияние температуры на массу образцов: 1 – ЭВА; 2 – ЭВА / ПФА (9:1); 3 – ЭВА / ПФА / I (9:0,7:0,3)

Анализ результатов по потере массы исследуемых образцов (рис. 4) также свидетельствует о позитивном вкладе нанокompозита I в повышение термостойкости сополимера ЭВА, содержащего в качестве антипирена полифосфат аммония: в температурной области 500–520°C полного разложения ЭВА (образец №1) добавки полифосфата аммония увеличивают коксовый остаток до 20% (образец № 2), а присутствие в системе I позволяет сохранить 30% массы исходного полимера (образец № 3).

### Влияние добавок ММТ и нанокompозита I на огнезащитную эффективность интумесцентной композиции

В качестве базового огнезащитного состава была исследована интумесцентная композиция (ИК) – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА при соотношении компонентов 2,8 : 1,0 : 1,0 : 1,5 (мас. ч.) К этому количеству полимерной композиции прибавлялось 0,2 частей ММТ или нанокompозита I. Подготовленные, как описано в [5], образцы выдерживали при определенной температуре (от 200 до 600°C) в течение 10 мин, определяли коэффициент вспучивания  $K$  (см<sup>3</sup>/г), массу коксового остатка  $m$  (%).

На рис. 5 приведены зависимости объемного коэффициента вспучивания  $K$  (см<sup>3</sup>/г) интумесцентных композиций от температуры. Согласно этим данным ИК в отсутствие добавок характеризуется более ранним вспучиванием и резким падением величины  $K$  (см<sup>3</sup>/г) при температуре выше 450°C, что свидетельствует о выгорании коксового слоя. Добавление ММТ или нанокompозита I в ИК приводит к стабилизации коэффициента вспучивания в температурном интервале 400–600°C, значение  $K$  незначительно повышается при переходе от ММТ к I, что свидетельствует о промотировании карбонизации полимерной матрицы в процессе термоокислительной деструкции, приводящей к повышению термостабильности композиции.

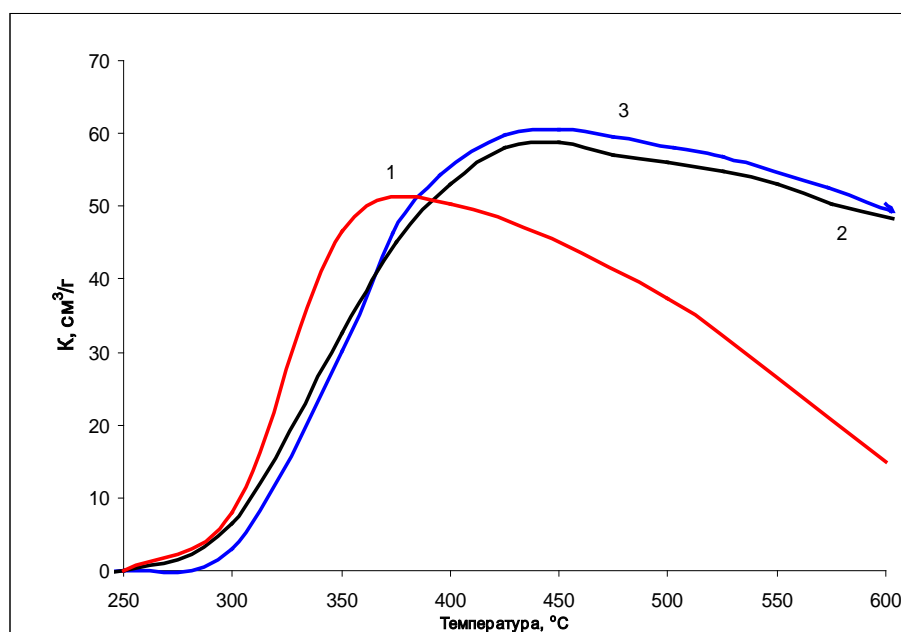
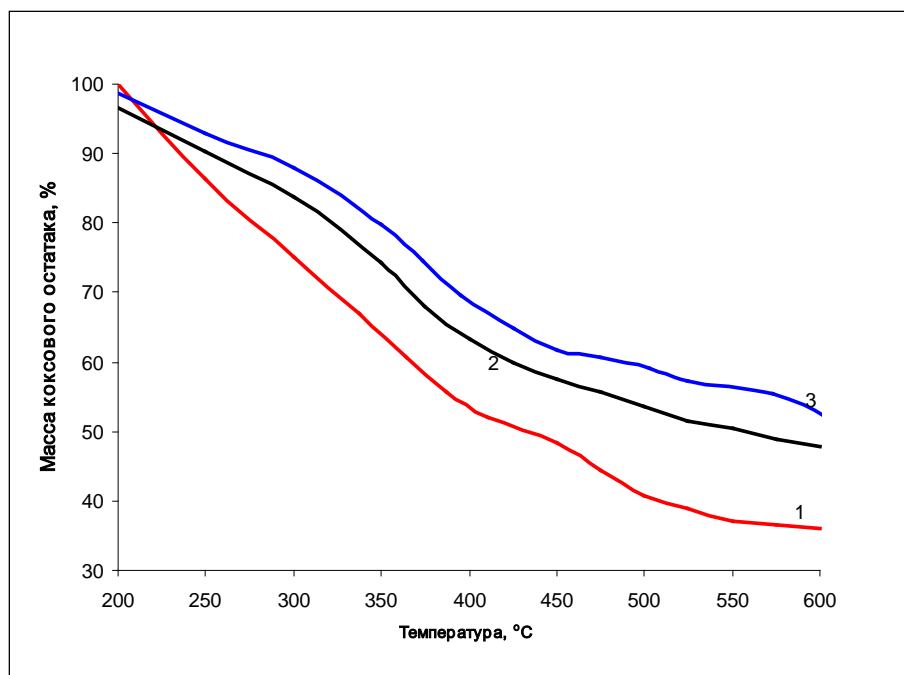


Рис. 5. Зависимость коэффициента вспучивания  $K$  (см<sup>3</sup>/г) от температуры интумесцентных композиций: 1 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА, 2 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА / ММТ, 3 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА / I

Добавление как ММТ, так и нанокompозита I существенно снижает потерю массы  $m$  (%) вспученного слоя во всем интервале температурного воздействия (200 – 600°C), как это показано на рис. 6. В области температур выше 400°C наименьшая потеря массы характерна для интумесцентных систем, содержащих нанокompозит I (рис. 6, 3). При этом наблюдается существенное замедление скорости потери массы, что свидетельствует о построении термостабильного коксового слоя. Масса коксовых остатков ИК, содержащих ММТ и нанокompозит I, при температуре 600°C на 10–20% превышают массу коксового остатка базовой ИК.



**Рис. 6.** Зависимость массы коксового остатка от температуры интумесцентных композиций: 1 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА, 2 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА / ММТ, 3 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА / I

Факт значительного снижения степени потери массы образцов при добавлении нанокompозита I открывает новые перспективы для повышения огнестойкости противопожарных красок. Присутствие в составе I катиона ПГМГ, известного своими антибактериальными свойствами, должно обеспечить краскам пролонгированную биоцидную активность за счет снижения степени вымывания катиона ПГМГ, интеркалированного в полости наноглины ММТ.

Этот результат позволяет прогнозировать, что применение добавок наноглин в интумесцентных покрытиях позволит повысить теплоизоляционные и прочностные характеристики коксового слоя и, как следствие, увеличить предел огнестойкости строительных конструкций.

На рис. 7 представлен общий вид коксовых остатков композиций ПФА / ПЭ / МА / ЭВА с добавкой I и в отсутствие нанокompозита после выдержки при температуре 600°C в течение 10 мин. Представленные фотографии демонстрируют позитивное влияние нанокompозита на структуру вспученного коксового остатка, который отличается большей твердостью, жесткостью и мелкопористой структурой каркаса. Такой коксовый слой хорошо защищает материал подложки от воздействия пламени, что приводит к повышению огнезащитной эффективности покрытий.



1



2

**Рис. 7.** Коксовые остатки интумесцентных композиций: 1 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА, 2 – ПФА / ПЭ / МА / ЭВА / I

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что добавки нанокompозита I в классическую интумесцентную композицию полифосфат аммония / пентаэритрит / меламина / сополимер ЭВА повышают ее огнезащитную эффективность и эксплуатационные свойства.

Этот подход может быть рекомендован в качестве перспективного при создании и усовершенствовании рецептур экономичных интумесцентных материалов с улучшенными огнезащитными, антимикробными, эксплуатационными и экологическими характеристиками.

### Экспериментальная часть

#### 1. Синтез полифосфата полигексаметиленгуанидина

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 194 г полифосфата аммония CF-APP201 (phase I) и 600 мл воды, в дальнейшем интенсивно перемешивали при 100°C в течение 1 часа. Горячий раствор отфильтровывали на фильтре Шота, затем прибавляли 59,3 г фосфата полигексаметиленгуанидина в виде 50% раствора в воде. При комнатной температуре смесь перемешивали в течение 1 часа, сливали воду с маслянистого осадка и промывали его тремя порциями холодной воды по 50 мл при перемешивании. Осадок выдерживали при температуре 80°C в течение 8-ми часов. Получили 38 г (69% от теоретического выхода) полифосфата полигексаметиленгуанидина.

#### 2. Получение натриевой формы монтмориллонита

В настоящей работе изучена природная бентонитовая глина Кудринского месторождения (Крым), которая содержит 85% монтмориллонита. Для концентрирования монтмориллонита применяли обработку глины по следующей методике.

100 г глины помещали в стакан, добавляли 300 мл дистиллированной воды, смесь перемешивали и оставляли для отстаивания. Затем воду сливали и процедуру повторяли еще два раза, осадок обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты до тех пор, пока не прекратится образование пузырьков углекислого газа. Соляную кислоту в золь добавляли малыми порциями, так, чтобы после прекращения реакции значение pH было не

менее 3. Далее глинистый минерал промывали водой многократной декантацией.

К полученному осадку прибавляли 200 мл 1 М раствора хлорида натрия и при периодическом перемешивании смесь выдерживали трое суток, проводили отмычку глины от избытка хлорида натрия декантацией водой. Полученный золь Na-формы монтмориллонита высушивали при температуре 60°C в течение двух суток до постоянного веса (около 75 г) и использовали в качестве исходного реагента для получения нанокompозита.

### **3. Получение нанокompозита на основе монтмориллонита и полифосфата полигексаметиленгуанидина**

В колбу емкостью 200 мл помещали 10 г Na-MMT и 100 мл дистиллированной воды, смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при комнатной температуре. Затем в полученную суспензию добавляли 4 г полифосфата ПГМГ в виде 50% раствора в воде и продолжали перемешивание при комнатной температуре еще 2 часа. Полученный композит промывали водой многократной декантацией и высушивали при комнатной температуре. Получили 12,1 г нанокompозита I.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе «ThermoScan» со скоростью нагрева 10 град./мин в атмосфере воздуха.

### **Список использованной литературы**

1. Theng, B.K. The Chemistry of Clay-Organic Reactions / B.K. Theng. — New York : Wiley, 1974. — 343 p.
2. Kryszewski, M. Nanointercalates – novel class of materials with promising properties / M. Kryszewski // Synthetic Metals. — 2000. — № 109. — P. 47–54.
3. Ненахов, С.А. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. — 2010. — Т. 19, № 8. — С. 11–58.
4. Bourbigot, S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities / S. Bourbigot, S. Duquesne // J. Mat. Chem. — 2007. — № 17. — P. 2283–2300.
5. Вахітова, Л.М. Вогнезахисна ефективність інтумесцентних систем. Су-місна дія карбонізуючої сполуки та донора кислоти / Л.М. Вахітова, К.В. Калафат, М.П. Лапушкін // Хім. пром. України. — 2007. — № 5. — С. 41–46.
6. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites / M. Zanetti, G. Camino, R. Thomann, R. Mulhaupt // Polymer. — 2001. — Vol. 42, № 10. — P. 4501–4507.
7. Ломакин, С.М. Термическая деструкция и горение нанокompозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого силиката / С.М. Ломакин, И.Л. Дубникова, С.М. Березина, Г.Е. Заиков / Высокомолекул. соединения. Сер.А. — 2006. — Т. 48, № 1. — С. 90–93.
8. Гембицкий П.А. Производство полигуанидиновых антисептиков // Экологически безопасные полимерные биоциды: Сб. статей. Вып. 1. — М., 2000. — С. 5–7.
9. Ogawa, M. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates / M. Ogawa, K. Kuroda // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1997. — № 70. — P. 2593–2618.
10. Евсикова, О.В. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия / О.В. Евсикова, С.Г. Стародубцев, А.Р. Хохлов // Высокомолекул. соединения. Сер. А. — 2002. — Т. 44, № 5. — С. 802–808.
11. Структура нанокompозитов полимер/Na<sup>+</sup>-монтмориллонит, полученных методом смешения в расплаве / В.А. Герасин, Т.А. Зубова, Ф.Н. Бахов, А.А. Баранников, Н.Д. Мерекалова, Ю.М. Королев, Е.М. Антипов // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 1–2. — С. 90–95.
12. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms / T. Richard Hull and Baljinder K. Kandola // Royal Society of Chemistry. — Cambridge: Thomas Graham House, 2009. — 454 p.



13. Fire Retardancy of Polymers. New Applications of Mineral Filler / Edit. by Michel Le Bras, Charles A. Wilkie, S. Bourbigot, S. Duquesne // Charafeddine Jama. — Cambridge: The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 2005. — 416 p.

14. Вахитова, Л.Н. Новые материалы в строительстве. Антимикробные ЛКМ в Украине / Л.Н. Вахитова, М.П. Лапушкин // Будівництво України. — 2013. — № 3. — С. 8–11.

Надійшла до редколегії 11.03.2014.

#### **Н.А. Таран ВПЛИВ НАНОКОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ НА ТЕРМІЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ І ВОГНЕЗАХИСКНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНОЇ КОМПОЗИЦІЇ**

Досліджено вплив нанокompозиту (I) на основі монтморилоніту і поліфосфату полігексаметиленгуанідину на термічне розкладання сополімера етилену і вінілацетату (EVA), а також на вогнезахисну ефективність інтумесцентної композиції складу поліфосфат амонію / пентаеритрит / меламін / сополімер EVA в інтервалі температур 200 - 600 °С. Показано, що присутність нанокompозиту I призводить до зниження втрати маси полімерної композиції та підвищенню її вогнезахисної ефективності. Нанокompозит поліфосфату полігексаметиленгуанідину з монтморилонітом може бути рекомендований як ефективна та екологічно чиста добавка при створенні та удосконаленні рецептур протипожежних фарб і інтумесцентних матеріалів з поліпшеними вогнезахисними, антимікробними, експлуатаційними та екологічними характеристиками.

**Ключові слова:** наноглина, антипірен, сополімер етилену і вінілацетату, інтумесцентна композиція, вогнезахисна ефективність, коефіцієнт спучування.

#### **N.A. Taran INFLUENCE OF NANOCOMPOSITE ON THE BASIS OF MONTMORILLONITE ON THE THERMAL DECOMPOSITION AND FIRE-PROTECTIVE EFFICIENCY OF INTUMESCENT COMPOSITION**

A pressing challenge of the current polymer chemistry is the development of environmentally friendly and low-consumption fire retardants for high-efficiency composite materials. Introduction of nanodispersed laminated fillers into the polymer matrices shows promise for development of low-combustible materials. Effects of nanocomposite (I) on the basis of the layered silicate montmorillonite (MMT) and polyhexamethylenguanidine polyphosphate (PHMG PP) on the thermal decomposition of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and fire-protective efficiency of intumescent composition ammonium polyphosphate / pentaerythritol / melamine / EVA copolymer in the temperature range 200–600 °C were studied. It was shown that the presence of nanocomposite I decreases weight loss of the polymer composition and increases its fire-protective efficiency. In going from MMT to I, intumescence volume factor  $K$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) is increased. This is an evidence for promotion of polymer matrix carbonization in its thermal-oxidative destruction and, hence, increased thermostability of the composition. Considerable decrease in weight loss of the samples on addition of nanocomposite I offers new prospects for an increase in fire resistance of fire-protective coatings. The presence of PHMG-cation, known for its antibacterial properties, can endows the protective paints on the basis of I with prolonged biocidal properties due to a lesser degree of washout of PHMG-cation intercalated in the cavities of the nanoclay MMT. Nanocomposite of polyhexamethylenguanidine polyphosphate with montmorillonite can be recommended as efficient and environmentally friendly additive in development and improvement of fire-protective paints and intumescent materials with enhanced fire-protective, antimicrobial, operating and environmental characteristics

**Key words:** nanoclay, antipyrène, copolymer of ethylene and vinyl acetate, intumescent composition, fire protection efficiency, intumescence volume factor.

Таран Надежда Анатольевна - канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Донецк, Украина, e-mail: [taran5005@mail.ru](mailto:taran5005@mail.ru)