Akceptuję
W ramach naszej witryny stosujemy pliki cookies w celu świadczenia państwu usług na najwyższym poziomie, w tym w sposób dostosowany do indywidualnych potrzeb. Korzystanie z witryny bez zmiany ustawień dotyczących cookies oznacza, że będą one zamieszczone w Państwa urządzeniu końcowym. Możecie Państwo dokonać w każdym czasie zmiany ustawień dotyczących cookies. Więcej szczegółów w naszej Polityce Prywatności

Nanokompozyty polimerowe – trudnopalne

Nanokompozyty polimerowe, w odróżnieniu od tradycyjnych antypirenów, wymagają relatywnie niskiego napełnienia. W roli modyfikatorów występują warstwowe krzemiany organiczne (organoclays). Poprawa odporności na działanie ognia to efekt powierzchniowej struktury zwęglenia, które powoduje izolację termiczną polimeru oraz opóźnia powstawanie i emisję gazów podczas spalania. Zaletą nanokompozytów jest poprawa wielu fizycznych właściwości wyjściowego polimeru. Wraz z masowym rozpowszechnianiem tworzyw sztucznych coraz więcej uwagi poświęca się badaniom odporności tych materiałów na działanie ognia. Wiele tragicznych następstw pożarów związanych jest z błyskawicznym rozprzestrzenianiem się ognia, dymu i toksycznych gazów. Sprzyja temu obecność w zagrożonym obszarze palnych tworzyw, z których wykonane są: elementy instalacji wewnętrznych, wykładziny, tkaniny obiciowe, firanki i zasłony, meble, sprzęt biurowy, inne elementy wyposażenia. Największą wartościowo grupę dodatków do tworzyw sztucznych stanowią środki

opóźniające palenie. Przy projektowaniu wielu nowych wyrobów uwzględnia się ocenę właściwości palnych i cechy pożarowe tworzyw sztucznych. Analizuje się sposób spalania i rozkład termiczny w warunkach symulujących rzeczywisty przebieg pożaru. Najważniejsze cechy pożarowe tworzyw to: zapalność, szybkość wydzielania ciepła, skłonność do tworzenia płonących kropli, generowanie dymu oraz toksycznych gazów podczas rozkładu termicznego. W rezultacie poszukiwań tworzyw o lepszej odporności na działanie ognia zwrócono uwagę na nanokompozyty polimerowe otrzymywane z różnych polimerów i warstwowych modyfikowanych organicznie krzemianów.

Do produkcji nanokompozytów używane są warstwowe krzemiany, z kationami luźno połączonymi pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez atomy tlenu i krzemu. Za najbardziej odpowiednią uważana jest glinka montmorylonitu, ale z powodzeniem mogą być użyte inne warstwowe krzemiany (hektoit, saponit) bądź syntetyczna fluorowana mika. Glinki to uwodnione glinokrzemiany o strukturze warstwowej.

Montmorylonit jest smektyczną glinką o słabym połączeniu pomiędzy kationami, cząsteczkami wody i warstwami krzemianu. Ma wysoką zdolność wymiany jonowej sięgającą 90 meq/gram. Glinka może puchnąć i kurczyć się znacznie w zależności od ilości wody związanej i szczególnej kompozycji glinki. Ze względu na różnice w składzie montmorylonitu odstępy pomiędzy warstwami mogą różnić się od 1,0 nm do 2,1 nm.

Montmorylonit jest odpowiednim wyjściowym materiałem do syntezy wielu nanokompozytów polimerowych. W reakcji wymiany jonowej jony sodowe minerału łatwo można zastąpić przez organofilowe kationy. Otrzymana glinka organiczna umożliwia tworzenie kompozytu przez wnikanie polimeru pomiędzy warstwy modyfikowanego organicznie napełniacza tworzące prześwity rzędu kilku nm.

Nanokompozyty opóźniające palenie przyjmują formę hybryd organiczno-nieorganicznych. Właściwości otrzymanych materiałów są mocno związane z budową nanokompozytów. Mogą one być określone jako: W – wtrącane (inter-calated), Z – złuszczone lub rozwarstwione (delaminated) i N – na uwięzi (end-tethered). Jakkolwiek aktualnie nie ma zgody co do preferowanej struktury, niektórzy wskazują, że hybrydy W mogą być bardziej efektywnymi opóźniaczami palenia.

Hybrydy wtrącane W składają się z pojedynczych monomerów lub rozciągniętych polimerów wciśniętych pomiędzy warstwy krzemianowe. Powoduje to utworzenie dobrze uporządkowanej wielowarstwowej struktury zawierającej na przemian warstwy krzemianu i polimeru.

W hybrydach Z warstwy krzemianowe są rozwarstwione i zdyspergowane w matrycy polimerowej, dając w efekcie strukturę o wiele mniej uporządkowaną.

Wytwarzane są dwa typy hybryd N: jeden – kiedy koniec polimeru jest przyłączony do zewnętrznej części warstwowego krzemianu – i drugi – gdy koniec polimeru jest przyłączony do złuszczonej pojedynczej warstwy krzemianu.

Nie stwierdzono dotychczas, aby pierwszy typ posiadał właściwości opóźniające palenie. Drugi typ jest podobny do struktury W z polimerem otaczającym złuszczone warstwy krzemianu. Jest to ważne dla zrozumienia, że w systemie może znaleźć się więcej niż jeden typ hybrydy, chociaż zazwyczaj jest zauważana struktura dominująca.

Utworzenie nanokompozytu jest możliwe, jeśli krzemian akceptowany jest przez polimer. W większości przypadków oznacza to zamianę kationów pomiędzy warstwami krzemianu na organiczne cząstki przekształcające hydrofilowy minerał na bardziej organofilowy.

Modyfikowane organicznie warstwowe krzemiany powstają w reakcjach wymiany zachodzących pomiędzy kationami krzemianu i kationami alkiloamonowymi. Dodatnia część alkiloamonowego kationu jest przyciągana przez ujemnie naładowaną warstwę krzemianu, prowadząc do preferowanej orientacji amonowej molekuły, gdzie węglowodorowy koniec jest skierowany na zewnątrz od warstwy krzemianowej. Metody tworzenia nanokompozytów W oraz Z występują od prostych do bardzo złożonych.

Metoda bezpośrednia wnikania stopionego polimeru jest prostsza i powoduje, że krzemiany są wystarczająco organofilowe, aby zaakceptować polimer bez uprzedniej modyfikacji. Szczególnie ciekawą syntezą jest metoda otwarcia łańcucha. Może być ona zastosowana do produkcji pewnych typów hybryd, np. poliamid-6 – glinka, ale ma tę zaletę, że pozwala na kontrolę struktury nanokompozytu przy różnych zawartościach montmorylonitu. W praktyce sprawdzono wiele metod syntezy. Wnikanie stopionego polimeru pomiędzy warstwy glinki może być skuteczne dla wielu typów polimerów, włączając kauczuki, pod warunkiem, że zastosowano modyfikowaną glinkę. Do produkcji hybrydy PP-glinka z modyfikowanego oligomeru PP i modyfikowanej krzemionki wykorzystuje się wytłaczar-ki dwuślimakowe.

Utworzenie układu nanokompozytowego polimer–krzemian nie jest proste i uzależnione jest od wielu czynników: zmiany energii układu w związku z zamknięciem polimeru wewnątrz krzemianu, zwiększenia odstępów pomiędzy warstwami krzemianu i powiązania z intermolekularnym oddziaływaniem powierzchni krzemianu i polimeru.

Najczęściej używane i skuteczne techniki badania struktury nanokompozytów polimerowych to: dyfrakcja promieni X (XRD) i mikroskopia elektronowa (HRTM). Dyfrakcja promieni X pozwala na określenie odstępów pomiędzy strukturalnymi warstwami krzemianu, wykorzystując prawo Bragga. Wnikanie i rozwarstwianie zmienia rozmiary szczeliny pomiędzy warstwami krzemianu. Utworzenie nanokompozytu sygnalizuje zwiększenie wzajemnej odległości warstw. Redukcja kąta dyfrakcji koresponduje ze zwiększeniem odległości warstw w krzemianie. Obok dyfrakcji promieni X wykorzystuje się pirolityczną spektrometrię masową. Rozwój technik gazyfikacji to kolejny krok w kierunku zrozumienia pirolitycznych procesów rozkładu fazy skondensowanej. Używając aparatów do kalorymetrii stożkowej, prowadzi się rozkład próbek w atmosferze azotu w strumieniu ciepła odpowiedniego do występującego podczas pożaru. Najczęściej stosowana moc strumienia ciepła to 30–70 kW/m2. Do rejestracji pirolizy i zjawiska zwęglenia można wykorzystać kamerę wideo pracującą przez cały okres badania aż do założonego ubytku masy próbki. Proces tworzenia zwęglenia przez zgazowanie przy określonej ekspozycji cieplnej różni się dla polimeru i odpowiadającego mu nanokompozytu. Metody badawcze dostarczają wielu informacji dla zrozumienia przemian zachodzących pod wpływem ognia.

Przeprowadzono badania właściwości FR nanokompozy-tów polimerowych otrzymanych na bazie wielu polimerów: poliamidu, kopolimeru etylenu z octanem winylu, polipropylenu, poliwęglanu i polistyrenu. Kluczowe dowody na odpor-ność na spalanie nanokompozytów typu polimer-krzemian to: podwyższenie temperatury odkształcenia, podwyższenie piku cieplnego uwolnienia temperatury, zmiana struktury zwęglenia, zmniejszenie przepuszczalności gazów, zmniejszenie tempa utraty masy i tendencja do samogaśnięcia. Zwiększenie temperatury odkształcenia postaciowego (distortion) jest przytaczane w wielu wynikach badań. Do badania powstawania zwęglenia poliamidu-6 i hybrydy PA-6 – glinka stosuje się mikroskopię elektronową HRTM. Podczas ogrzewania, ale jeszcze przed zapłonem, na próbkach tworzy się cienka warstwa. Warstwa zwęglenia czystego poliamidu-6 ulega szybkiemu rozpadowi podczas spalania, tymczasem nanokompozytowe zwęglenie jest mocne i stabilne. Mocna warstwa zwęglenia o wielowarstwowej budo-wie krzemianu powstrzymuje proces spalania. Wymiary próbki hybrydowej w czasie spalania zostają w znacznym stopniu zachowane, a niska przepuszczalność zwęglenia – tzw. „efekt labiryntu” – ogranicza możliwość przenikania

produktów gazowych i cieczy. Tempo utraty masy hybrydy polimer–krzemian podczas ekspozycji cieplnej jest znacznie zredukowane w porównaniu z czystym polimerem. Efekt powstaje już po paru minutach palenia, kiedy na powierzch-ni układu krzemian–polimer tworzy się szczelne i trwałe mechanicznie zwęglenie zabezpieczające przed dalszą de-strukcją materiału. Właściwości samogasnące posiadają także hybrydy poli-eterimid–krzemian. Polieterimid pali się, ale nanokompozyt zostaje wysoko zwęglony i ogień gaśnie. Uważa się, że na-nokompozytowa struktura ma wpływ na zwęglenie zarówno poprzez poprawę właściwości barierowych, jak i mechaniczne wzmocnienie zwęglenia. Stanowi to klucz do zrozumienia poprawy odporności podczas spalania. Zwęglenie izoluje powierzchnię polimeru od ciepła i stanowi barierę opóźniającą wydzielanie się lotnych gazów powstających podczas degradacji polimeru. Oba te działania przeszkadzają procesowi spalania, redukując ilość paliwa koniecznego do podtrzymywania procesu.

Komercyjnie dostępne opóźniacze palenia – zarówno wodorotlenek glinu (ATH), jak i dodatki zawierające halogeny są wysoko efektywne. Działanie sprawdzone na wielu rodzajach tworzyw jest skuteczne, ale ma szereg wad. Wymagane znaczne napełnienie pogarsza mechaniczne właściwości polimeru i negatywnie wpływa na jakość wyrobu. Niechęć do halogenowanych antypirenów wynika z obawy przed niekorzystnym oddziaływaniem na środowisko.

Począwszy od 1996 r. główni producenci bromowanych opóźniaczy palenia w Ameryce, Europie i w Japonii zostali zobligowani do podjęcia działań w kierunku programów redukcji wielu wytwarzanych produktów. Szereg opóźniaczy palenia generuje podczas spalania sadzę (dym) i tlenek węgla.

Relatywnie niska zawartość krzemianu (3–5% wag.) wymagana w nanokompozytach w porównaniu z ilością dodatków używanych w tradycyjnych systemach (30–90% wag.), pozwala na łatwe przetwórstwo nanokompozytów polimer–krzemian na drodze wytłaczania, kalandrowania czy wtrysku, podobnie jak nienapełnionych polimerów. Wysoki poziom zawartości tradycyjnych napełniaczy czę-sto niekorzystnie wpływa na procesy przetwórstwa.

Nanokompozyty polimer–krzemian są przyjazne dla środowiska w odróżnieniu do polimerów modyfikowanych przy udziale halogenów, fosforanów czy związków aromatycznych. W bardzo wysokich temperaturach krzemiany pozostają nienaruszone. Podczas gdy spalane tworzywa zawierające tradycyjne antypireny wydzielają znaczną ilość tlenku węgla i sadzy, to trudnopalne, krzemianowe nanokompozyty polimerowe nie wykazują takich zjawisk. Niskie napełnienie nanokompozytów nie powoduje przebarwienia i ułatwia uzyskanie transparentnych produktów.

Większość nanokompozytów polimerowych odpornych na działanie ognia oparta jest na strukturach polimer–warstwowy krzemian.

Są też inne rozwiązania. Nanokompozyty polimetakrylanu z funkcyjnymi cząstkami zawierających krzem utworzono metodą in situ w polimeryzacji wolnorodnikowej. Struktury nanokompozytowe oparte są na trwałych połączeniach Si – O i Si – C. System przestrzenny tworzą wzajemnie przenikające się struktury kwasu krzemowego i polimeru zawierającego krzem. Temperatura rozkładu takiego nanokompozytu zależy od zdolności wzajemnego mieszania, lepsza mieszalność to wyższa stabilność termiczna układu.

Nanokompozyty polimerowe na bazie krzemianów warstwowych to wielka nadzieja dla użytkowników trudnopalnych materiałów. Równocześnie poprawiają się właściwości mechaniczne tworzyw, co umożliwia wykonywanie wyrobów cienkościennych.

Mechanizm opóźniający palenie nanokompozytów krzemianowych polega na powstawaniu struktury zwęglenia powierzchniowego, tzn. wytrzymałej mechanicznie warstwy barierowej. Synergiczne

oddziaływanie pomiędzy tradycyjnymi opóźniaczami palenia i nanokompozytami powiększa obszar możliwych zastosowań nanokompozytów jako opóźniaczy palenia.

W przemyśle samochodowym wprowadzono już szereg nanokompozytów krzemianowych sprawdzonych uprzednio w testach laboratoryjnych, m.in. przez firmę GM. Nanokompozyty krzemianowe EVA wykorzystano z powodzeniem w obudowie kabli energetycznych. Takie kable produkuje Kabelwerk Eupen w Belgii na bazie nanoglinek niemieckiej firmy Süd-Chemie AG. Kabelwerk oferuje również gotowe granulaty nanokompozytowe innym producentom kabli.

Firma NANOCUR opracowała 40% koncentraty krzemianowe polipropylenu wykorzystywane do produkcji obciążonych obudów elektrycznych. W ślad za przewidywanym spadkiem cen w ciągu kil-ku lat rynek nanokompozytów obejmie nie tylko wyroby grupy Hi-Tech, ale dotrze do wielu innych powszechnych zastosowań.

Leszek Piecyk – Guma-Test, Warszawa / Tworzywa sztuczne i chemia

Skomentuj na forum

---

czy toyota była pierwsza? kiesiu

https://laboratoria.net/technologie/3211.html

Informacje dnia: Resort nauki chce wprowadzić parytety i feminatywy Czeski historyk wyróżniony Nagrodą im. Wacława Felczaka i Henryka Wereszyckiego Użyteczne związki organiczne z gazów cieplarnianych Nie zmiana stanu skupienia śniegu Wodór z wody i światła Smartfony ograniczają zainteresowanie uczniów nauką Resort nauki chce wprowadzić parytety i feminatywy Czeski historyk wyróżniony Nagrodą im. Wacława Felczaka i Henryka Wereszyckiego Użyteczne związki organiczne z gazów cieplarnianych Nie zmiana stanu skupienia śniegu Wodór z wody i światła Smartfony ograniczają zainteresowanie uczniów nauką Resort nauki chce wprowadzić parytety i feminatywy Czeski historyk wyróżniony Nagrodą im. Wacława Felczaka i Henryka Wereszyckiego Użyteczne związki organiczne z gazów cieplarnianych Nie zmiana stanu skupienia śniegu Wodór z wody i światła Smartfony ograniczają zainteresowanie uczniów nauką

Partnerzy