

раздел ХИМИЯ

УДК 678

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.11

**ПОДБОР АНТИПИРЕНОВ И СТАБИЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ
ПОНИЖЕННОЙ ПОЖАРООПАСНОСТИ****© Л. А. Мазина^{1*}, Р. Ф. Нафикова², Р. М. Ахметханов³,
А. Ф. Аминова⁴, А. А. Степанов⁴**¹ООО ПКФ «Полипласт»

Россия, Республика Башкортостан, 453100 г. Стерлитамак, ул. Водолаженко, 1.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Стерлитамакский филиал

Россия, Республика Башкортостан, 453100 г. Стерлитамак, пр. Октября, 2.

³Уфимский университет науки и технологий

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

⁴Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

*Email: mazina.la@gmail.com

Изучено влияние неорганических антипиренов гидроксидов алюминия, магния, кальция, а также природной смеси хантита и гидромагнезита, характеризующихся различными температурами разложения, на характеристики пожаробезопасности и термостабильность ПВХ пластикатов. Установлено, что совместное использование гидроксида магния и гидроксида алюминия в соотношении 1:1 повышает значение кислородного индекса (КИ) и снижает показатель «Максимальная оптическая плотность дыма». Использование гидроксидов алюминия и магния, характеризующихся различными температурами разложения при нагревании, позволяет расширить температурный интервал действия антипиренов и более эффективно охлаждать область горения. Природная смесь хантита и гидромагнезита (ХГМ) улучшает характеристики пожаробезопасности ПВХ пластика только в комбинации с гидроксидом алюминия. Возможность его применения для повышения пожаробезопасности полимерных материалов обуславливает эндотермическое разложение ХГМ в широком диапазоне температур с выделением воды и диоксида углерода. Показано, что оксид цинка и борат цинка, используемые в составе пожаробезопасного ПВХ пластика, заметно снижают его термостабильность. Установлено, что использование веществ, способных нейтрализовать отрицательное воздействие соединений металлов переменной валентности – эпоксидированного растительного масла, эпоксидной смолы ЭД-20, пентаэритрита, дипентаэритрита и смеси сложных эфиров пентаэритрита, и механохимических стабилизаторов в высоконаполненных композициях ПВХ пластика позволяет снизить его горючесть, дымообразующую способность и улучшить технологические свойства, а именно термостабильность и показатель текучести расплава. Наибольшую термостабилизирующую эффективность проявляют эпоксидированные соединения. Подобраны добавки, способствующие улучшению адсорбционного взаимодействия наполнителей с полимерной матрицей, а также более равномерному распределению компонентов в ПВХ композиции. Заметно улучшали технологические и эксплуатационные свойства ПВХ пластикатов жидкие механохимические стабилизаторы моноолеат глицерина и комплексная смазка. Данные добавки по отношению к диоктилфталату (ДОФ) проявляют поверхностную активность, снижая поверхностное натяжение пластификатора. Показано что улучшение взаимодействия наполнителей с полимерной матрицей позволяет получать проработанный жгут с ровной гладкой поверхностью.

Ключевые слова: поливинилхлорид, пластикат пониженной пожароопасности, механохимический стабилизатор, антипирен, кислородный индекс, термостабильность.

Расширение областей применения поливинилхлоридных материалов в строительстве, технике и быту ужесточает совокупность требований, предъявляемых к их пожаробезопасным свойствам. По статистическим данным, наиболее пожароопасными являются кабельные изделия. Для них характерно неблагоприятное сочетание наличия горючих полимерных материалов с возникновением источников горения в аварийных режимах эксплуатации [1–4]. Опасными факторами пожара являются выделение дыма и токсичных продуктов горения, от воздействия которых происходит наибольшее число несчастных случаев со смертельным исходом [5–6].

Композиционные материалы на основе ПВХ – это многокомпонентные системы, состоящие из полимерной матрицы, пластификаторов, стабилизаторов, антипиренов и др. Поэтому механизм их воспламенения и горения определяется воздействием каждого ингредиента на процессы воспламенения и горения материала в целом [7].

Для получения эластичных изделий в состав ПВХ композиций вводят пластификаторы, которые значительно увеличивают пожарную опасность материала [8–9].

Основными путями снижения горючести полимеров являются:

- введение в полимер катализаторов коксообразования. В зависимости от типа полимера это могут быть соли металлов, фосфорсодержащие соединения, галогенсодержащие соединения с окисью сурьмы и т.п.;
- применение полимеров в сочетании с негорючими материалами с большой теплоемкостью и теплопроводностью;
- введение в полимер добавок, при пиролизе которых в газовой фазе возрастает содержание инертных разбавителей, что уменьшает температуру пламени и приводит к его погасанию [10].

При разработке полимерных материалов пониженной горючести на практике используют синергические смеси [7; 11–12]. Широко известен синергизм соединений, содержащих сурьму и галоген, а также фосфор и галоген. При отсутствии галогена в полимерном материале трехокись сурьмы вообще не является замедлителем горения. Эффект синергизма системы Sb_2O_3 – галогенсодержащий полимер (или антипирен) связан в основном с образованием летучих галогенидов сурьмы ($SbCl_3$ или $SbBr_3$). Они служат поставщиками в газовую фазу атома галогена, увеличивая время пребывания последних в зоне пламени, и атомов металла, самого по себе проявляющего ингибирующее действие при горении [8; 13].

Наиболее распространенными антипиренами являются гидроксиды алюминия и магния, которые дополнительно выполняют функции наполнителя и дымоподавляющей добавки [14–16]. Понижение горючести полимеров при их использовании обусловлено тем, что они при нагревании эндотермически разлагаются, теряя гидратационную воду. Поглощение тепла снижает температуру поверхности полимера, а вода разбавляет горючие газообразные продукты деструкции.

В качестве пламегасящей добавки также используется природная смесь хантита и гидромагнезита. Выделение инертных газов (диоксида углерода и воды), и эндотермическое разложение хантита и гидромагнезита обуславливают их огнезащитное действие.

В работе изучено влияние гидроксидов алюминия и магния, а также природной смеси хантита и гидромагнезита (ХГМ) на пожаробезопасные свойства ПВХ пластикутов (табл. 1).

Таблица 1

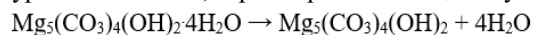
Характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластикатов с неорганическими антипиренами

№	Содержание компонентов, мас.ч.				Горючесть по КИ, %	Максимальная оптическая плотность дыма D_{\max}	
	$Al(OH)_3$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	ХГМ		при тлении	при горении
1	40	–	–	–	24	358	376
2	50	–	–	–	25	316	393
3	60	–	–	–	26	299	335
4	25	25	–	–	26.8	261	267
5	–	40	–	–	23.5	310	343
6	–	50	–	–	24	301	235
7	–	60	–	–	24.5	289	216
8	24.5	24.5	1	–	27.4	259	262
9	24	24	2	–	27.6	263	269
10	23.5	23.5	3	–	27.8	252	245
11	22.5	22.5	5	–	27.6	256	249
12	21	21	8	–	27	298	301
13	–	–	–	40	26	285	280
14	–	–	–	50	27	247	255
15	–	–	–	60	27.5	264	233
16	25	–	–	25	28	250	237
17	–	25	–	25	27	259	226
18	–	–	3	47	27	258	221

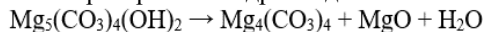
Полученные результаты показывают, что совместное использование гидроксида магния и гидроксида алюминия в соотношении 1:1 повышает значение КИ и снижает показатель «Максимальная оптическая плотность дыма» (вариант 4). Дополнительное введение гидроксида кальция, в количестве 3–5 мас. ч/100 мас. ч. ПВХ, способствует дальнейшему снижению пожароопасности пластиката. Вероятно, имеется зависимость пожаробезопасных свойств ПВХ-пластикатов от температуры разложения гидроокисей, входящих в состав полимерной композиции. Использование гидроксида алюминия (с температурой разложения 180–220 °С) и гидроксида магния (350–480 °С) позволяет расширить температурный интервал действия антипиренов, и более эффективно охладить область горения.

Смесь хантита и гидромагнезита улучшает характеристики пожаробезопасности ПВХ пластиката только в комбинации с гидроксидом алюминия. Вероятно, это обусловлено тем, что гидроксиды кальция и магния разлагаются при температурах разложения самого ХГМ.

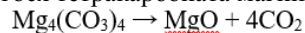
Гидромагnezит при температуре около 220 °С, теряет кристаллизационную воду [18–21]:



Затем на втором этапе разлагается тетракарбонат гидроксид магния:



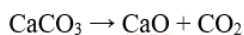
с последующим разложением образовавшегося тетракарбоната магния до оксида магния и диоксида углерода:



Хантит начинает эндотермически разлагаться при 450 °С [13–15]. Первоначально он разлагается до оксида магния, карбоната кальция и двуокиси углерода:



Впоследствии образовавшийся карбонат кальция разлагается до оксида кальция и диоксида углерода:



В целом, эндотермическое разложение ХГМ в широком диапазоне температур с выделением воды и диоксида углерода обуславливает возможность его применения для повышения пожаробезопасности полимерных материалов.

Серьезным недостатком ПВХ является его низкая термическая устойчивость. Практически любое энергетическое воздействие может вызвать серию превращений в макромолекулах ПВХ, в частности разложение полимера с появлением пор в кабельном пластике, уменьшение срока его службы. Используемые в составе рецептуры кабельного пластика пониженной пожароопасности эффективные антипирены (оксид цинка и борат цинка) приводят к снижению термостабильности с 92 мин до 63–74 мин (рис. 1).

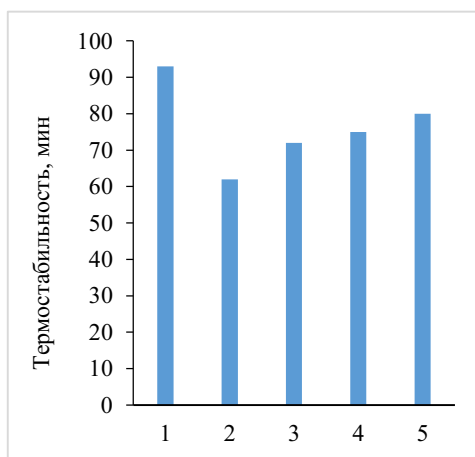


Рис. 1. Влияние различных антипиренов на термостабильность ПВХ пластика повышенной пожаробезопасности: 1 – тройная смесь гидроксидов алюминия, магния, кальция в соотношении 1:1:0.2; 2 – тройная смесь гидроксидов металлов + малые добавки – трехокись сурьмы, борат цинка, оксид цинка в соотношении 2:2:1; 3–5 – тройная смесь гидроксидов металлов + малые добавки при увеличении дозировки ТОСС, мас. ч/100 мас. ч. ПВХ: 3–8, 4–10, 5–12.

Как видно из приведенных данных, использование в рецептуре только первичного термостабилизатора трехосновного сульфата свинца (ТОСС) не позволяет достичь необходимого уровня термостабильности (не менее 100 мин. при 200 °С). Введение вторичных стабилизаторов, способных нейтрализовать отрицательное воздействие соединений металлов переменной валентности, повышает термостабильность ПВХ пластика. Установлено, что эпоксирированное растительное масло (ЭСМ), эпоксидная смола ЭД-20, пентаэритрит (ПЭТ), дипентаэритрит (ДПЭТ) и смесь сложных эфиров пентаэритрита (ССЭП) стабилизируют ПВХ пластикат. С повышением их содержания наблюдается увеличение времени до начала выделения HCl. Эпоксисоединения проявляют большую стабилизирующую способность в сравнении с полиолами, при этом ЭД-20 несколько эффективней ЭСМ. Среди полиолов наибольшую термостабильность ПВХ пластика обеспечивает ССЭП (рис. 2).

ЭСМ и ССЭП оказывают пластифицирующее действие на ПВХ; при введении 2 мас. ч. ССЭП или 1.5 мас. ч. ЭСМ на 100 мас. ч. ПВХ температура хрупкости пластика снижается на 5 °С и 6 °С соответственно (табл. 3).

Для высоконаполненных ПВХ пластикатов актуальным является поиск путей равномерного распределения компонентов в объеме полимерной композиции. Была проведена серия экспериментов по подбору добавок, способствующих улучшению адсорбционного взаимодействия наполнителей с полимерной матрицей. Заметно улучшались технологические и эксплуатационные свойства ПВХ пластикатов жидкие механохимические стабилизаторы моноолеат глицерина (МГ) и комплексная смазка (КС) [22].

Представленные изотермы поверхностного натяжения свидетельствуют, что данные добавки снижают поверхностное натяжение диоктилфталатаДОФ и по отношению к нему действуют как поверхностно-активные вещества (ПАВ) (рис. 3).

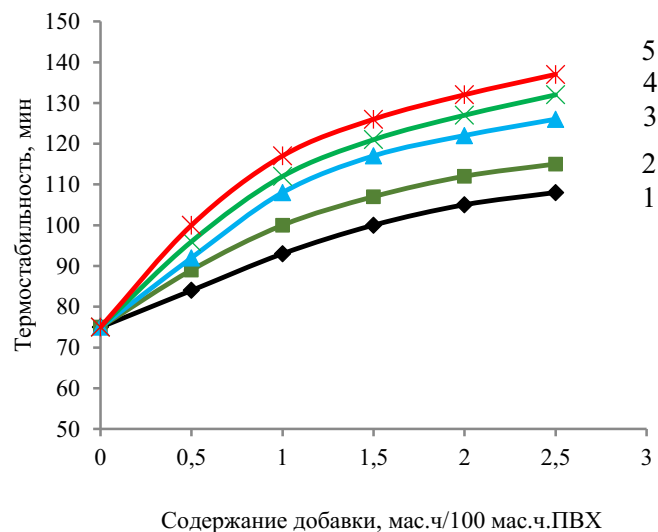


Рис. 2. Зависимость термостабильности (при 200 °С) ПВХ-композиции от содержания добавок: 1 – ПЭТ; 2 – ДПЭТ; 3 – ССЭП; 4 – ЭСМ; 5 – ЭД-20.

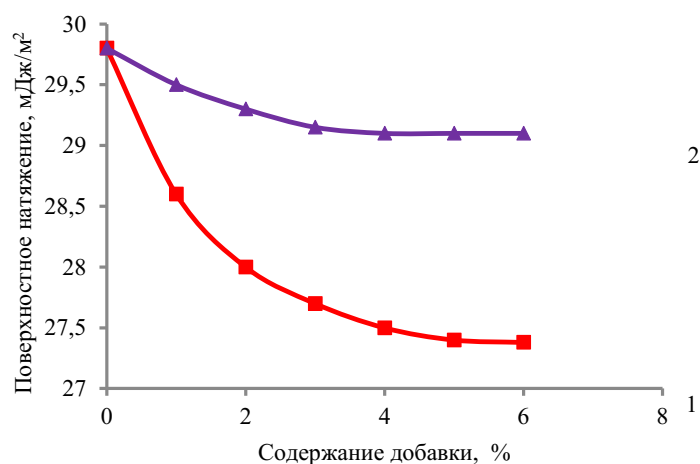


Рис. 3. Влияние механохимических стабилизаторов на поверхностное натяжение диоктилфталата: 1 – МГ; 2 – КС.

Исследования на дифференциальном сканирующем калориметре показали, что комплексная смазка приводит к заметному снижению температуры плавления ПВХ пластиката (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализа ПВХ пластиката на ДСК

Наименование показателя	без добавок	с КС
Температура начала плавления, °С	79.44	71.53
Температура плавления, °С	97.42	90.63
Интервал плавления, °С	39.05	37.97

Из этого следует, что для перевода полимера в расплав потребуется подвод меньшего количества теплоты и композиция может перерабатываться при более низких температурах, что приводит к снижению энергоемкости производства кабельного пластиката. В результате это оказывает положительное влияние на комплекс физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств ПВХ пластиката повышенной пожаробезопасности, а именно снижается образование дыма в режимах тления и горения ПВХ пластиката, повышается КИ, термостабильность, ПТР и улучшается морозостойкость (табл. 3).

Таблица 3

Характеристики ПВХ пластикаторов повышенной пожаробезопасности.

Содержание добавки, мас.ч/100 мас.ч. ПВХ	Наименование показателя							Максимальная оптическая плотность дыма D_{\max}	
	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Термостабиль- ность при 200 °С, мин	ПТР, г/10 мин (P= 10 кгс, T=190 °С)	Температура хрупкости, °С	Горючесть по КИ, %	при тлении		
без добавки	14.6	270	115	45.2	-29	35	142	127	
0.5	14.8	279	148	52.8	-31	35.5	138	123	
КС	1	14.3	285	156	56.2	-32	36	129	118
	1.5	13.9	292	178	61.3	-33	36	121	107
0.5	14.5	273	119	49.6	-30	35	140	125	
МГ	1	14.1	281	123	53.4	-30	35.5	135	122
	1.5	13.6	287	130	57.6	-31	35.5	131	119

Вероятно, жидкие механохимические стабилизаторы, повышают прочность сцепления наполнителя и полимерной матрицы, а также способствуют равномерному распределению компонентов в полимерной композиции. Это в свою очередь позволяет получить хорошо проработанный жгут с ровной гладкой поверхностью, что подтверждает улучшение взаимодействия наполнителей с полимерной матрицей.

Таким образом, для создания высоконаполненных пожаробезопасных ПВХ пластикаторов требуется использование смесей неорганических антипиренов с широким интервалом температурами разложения, вторичных стабилизаторов, способных нейтрализовать отрицательное воздействие соединений металлов переменной валентности, а также механохимических стабилизаторов. При этом достигаются высокие показатели пожаробезопасности ПВХ пластика, повышаются технологические характеристики и улучшается его внешний вид.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пожары и пожарная безопасность в 2011 г.: Статистический сборник / под общ. ред. В. И. Климкина. М.: ВНИИПО, 2012. 137 с.
2. Определение вероятности пожара от кабелей и проводов электрических сетей: Метод. рекомендации. М.: ВНИИПО МВД СССР, 1990. 40 с.
3. Смелков Г. И., Пехотников В. А., Рябиков А. И. Проблемы обеспечения пожарной безопасности кабельных потоков // Кабели и провода. 2005. №2. С. 8–14.
4. Каменский М. К. Основные аспекты пожарной безопасности электрических кабелей // Кабель-news. 2009. №6–7. С. 48–55.
5. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990. С. 240.
6. Хироси М. Дымообразование при горении пластмасс и пути его снижения // MOL. 1980. Т. 18. №4. С. 39–43.
7. Качановская Л. Д., Самохвалова Л. М., Синчук Л. П. Огнестойкие полимерные композиции. М.: НИИТЭХИМ, 1987. №9. С. 66.
8. Щегов А. А., Анненков В. В. Новый наполнитель для снижения горючести поливинилхлоридных материалов // Пластические массы. 2007. №9. С. 42–43.
9. Чернова Н. Л., Борисов Е. М., Мизеровский Л. Н., Палкин П. Н. Определение КИ пластификаторов // Пластические массы. 1984. №6. С. 13–14.
10. Nie S., Hu Y., Song L., He Q., Yang D., Chen H. Synergistic effect between a char forming agent (CFA) and microencapsulated ammonium polyphosphate on the thermal and flame retardant properties of polypropylene // Polym. for Adv. Technol. 2008. Vol. 19. №8. Pp. 1077–1083.
11. Siddhamalli S. K., Lee V. W. Injection moldable FR–HIPS formulations based on blends of chlorinated wax and non diphenyl oxide (DPO)-brominated flame retardant in conjunction with metal oxide/metal sulfide synergists // J. Vinyl and Add. Technol. 1998. Vol. 4. №2. Pp. 117–125.
12. Заявка №2322173 Франция, МПКС08К3/38; C08K5/02; C08K3/00. Compositions ignifugees de polyamide / заявитель и патентообладатель Rhone Pouleng Ind. заявл. 27.08.1975; опубл. 25.03. 1977.
13. Shah S., Davé S., Israel C. Thermal Analysis of Fire-Retardant Poly(vinyl chloride) Using Pyrolysis–Chemical Ionization Mass Spectrometry. Fire and polymers II: materials and tests for hazard prevention: developed from a symposium sponsored by the Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, Inc. at the 208th National Meeting of the American Chemical Society. Washington. August 21–26. 1994. Pp. 536–549.
14. Крут Б. В. Вещества, замедляющие горение // Пластические массы. 1978. №6. С. 43–46.
15. Дядченко А. И., Копылов В. В., Воротилова В. С., Конова Н. М., Очнева В. А., Попов Л. К. Пути уменьшения дымообразования и выделения токсичных газов при горении полимерных материалов // Пластические массы 1982. №10. С. 49–52.
16. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Замедлители горения полимеров (обзор) // Пластические массы. 1984. №6. С. 46–49.
17. Hollingbery L. A., Hull T. R. The Thermal Decomposition of Huntite and Hydromagnesite // Thermochemica Acta. 2010. Vol. 509. №1–2. Pp. 1–11.
18. Beck C. W. Differential Thermal Analysis Curves of Carbonate Minerals C.W. Beck // Am. Mineral. 1950. Vol. 35. Pp. 985–1013.
19. Padeste C., Oswald H. R., Reller A. The thermal behaviour of pure and nickel-doped hydromagnesite in different atmospheres // Mater. Res. Bull. 1991. Vol. 26. Pp. 1263–1268.
20. Rajeswara, R., V. S. Chohan Kinetics of Thermal Decomposition of Hydromagnesite // Chem. Eng. Technol. 1995. Vol. 18. Pp. 359–363.
21. Sawada Y., Yamaguchi J., Sakurai O., Uematsu K., Mizutani N., Kato M. Thermogravimetric study on the decomposition of hydromagnesite $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ // Thermochem. Acta. 1979. Vol. 33. №10. Pp. 127–140.
22. Пат. 2348664 РФ. Способ получения металлосодержащих смазок для поливинилхлорида / В. Ю. Дмитриев, Р. Ф. Нафикова, Л. А. Мазина, патентообладатель ОАО «Каустик», заявл. 05.09.2007, опубл. 10.03.2009, бюл. №7.

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.11

**SELECTION OF FLAME RETARDANTS AND STABILIZERS
FOR PVC LOW FIRE RISK PLASTIC****© L. A. Mazina¹, R. F. Nafikova², A. F. Aminova³,
R. M. Akhmetkhanov⁴, A. A. Stepanov³**¹*Polyplast Ltd.**1 Vodolazhenko Street, 453100 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*²*Ufa State Petroleum Technical University – Sterlitamak branch**2 Oktyabrya Avenue, 453100 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*³*Ufa State Petroleum Technical University**1 Cosmonavtov, Street, 450064 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*⁴*Ufa University of Science and Technology**32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Email: mazina.la@gmail.com*

The authors of the article studied the influence of inorganic flame retardants of aluminium hydroxides, magnesium, calcium, and natural mixture of hantite and hydromagnesite characterized by different decomposition temperatures on fire safety characteristics and thermal stability of PVC plastics. It has been determined that the joint use of magnesium hydroxide and aluminum hydroxide in a ratio of 1:1 increases the value of the OI and reduces the index «Maximum optical density of smoke». The use of aluminum and magnesium hydroxides, characterized by different decomposition temperatures during heating, makes it possible to extend the temperature range of flame retardants and to cool the combustion area more efficiently. The natural mixture of hantite and hydromagnesite improves the fire safety characteristics of PVC plastic only in combination with aluminum hydroxide. Its ability to improve the fire safety of polymeric materials results in endothermic degradation of the HCM over a wide temperature range, with the release of water and carbon dioxide. It is shown that zinc oxide and zinc borate used in the composition of fireproof PVC plastics significantly reduce its thermal stability. It has been established that the use of substances capable of neutralizing the adverse effects of the metals of variable valence – epoxidated vegetable oil, epoxy resin ED-20, pentaerythrite, dipentaerythrite and pentaerythrite ester blend, and mechanochemical stabilizers in highly filled compositions of PVC plastics allows reducing its combustibility, smoke-generating capacity and improve the technological properties, namely, thermal stability and flow rate of the melt. The most effective thermo-stabilizing agents are epoxy compounds. Additives are selected that contribute to improving the adsorption of fillers to the polymer matrix, as well as to a more uniform distribution of components in the PVC composition. Liquid mechanochemical stabilizers of glycerine monooleate and complex lubrication have effectively improved the technological and operational properties of PVC plastics. These additives reduce the surface tension of DOF and act as surfactants towards it. It is shown that improvement of interaction of fillers with polymer matrix allows obtaining a well-developed harness with smooth surface.

Keywords: polyvinyl chloride, reduced fire risk plastic, mechanochemical stabilizer, flame retardant, oxygen index, thermostability.

Received 31.05.2023.