

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ ПЛАСТИКАТЫ Пониженной пожарной опасности, модифицированные бром- и фосфорсодержащими пластификаторами© Л. А. Мазина¹, Р. Ф. Нафикова², Р. М. Ахметханов^{3*}¹Башкирский государственный университет
Стерлитамакский филиал

Россия, Республика Башкортостан, 453103 г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Стерлитамакский филиал

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

³Башкирский государственный университет

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

Тел. +7 (347) 229 97 07.

*Email: rimasufa@rambler.ru

В работе изучено влияние бром и фосфорсодержащих пластификаторов на эксплуатационные, технологические и физико-механические свойства поливинилхлоридных пластиков. Установлено, что при использовании смеси пластификаторов можно регулировать горючесть, выделение дыма при горении и тлении, сохраняя при этом основные эксплуатационные характеристики поливинилхлоридных пластиков пониженной пожарной опасности.

Ключевые слова: поливинилхлорид, кислородный индекс, дымообразование, снижение горючести, температура хрупкости.

Введение

Полимерные материалы, обладая ценным комплексом свойств, имеют существенный недостаток – низкую стойкость к горению. Проблема снижения горючести полимерных материалов не решена до настоящего времени как в России, так и во всем мире. Примерно 20% из используемых полимерных материалов приходится на изделия из поливинилхлорида (ПВХ). ПВХ пластикаты применяются в химической, нефтехимической, радиоэлектронной промышленности, машиностроении, строительстве и атомной энергетике. В этих областях промышленности проблема пожарной опасности стоит остро, поскольку входящие в состав ПВХ композиций пластификаторы придают кабельным пластикатам горючесть [1–4]. Требования к пожарной безопасности кабельных изделий ужесточаются, поскольку кроме горючести проблемой является смертельные исходы при пожаре в результате удушья от дыма или от отравления ядовитыми газами. Задымление приводит к ухудшению видимости, затрудняя выход из горящего здания, как правило, дым при горении полимера значительно более густой, чем от обычных материалов, а его компоненты гораздо более ядовиты. По статистическим данным, к особо опасным по количеству человеческих жертв относятся пожары, развивающиеся при наличии в окружающем пространстве полимерных материалов [3; 5–6]. Поэтому при создании пожаробезопасных ПВХ пластикатов большое внимание уделяется не только на уменьшение горючести, но и на снижение густоты дыма и выделяющихся газов [7–8].

Одним из широко применяемых способов замедления процессов горения полимерных материалов является модификация ПВХ композиций с введением замедлителей горения, т. наз. антипиренов. При разработке ПВХ пластикатов пониженной пожарной опасности более эффективным является использование многокомпонентных систем, состоящих из антипиренов, действующих по различным механизмам действия. Каждый компонент требует специфического подхода и учета их взаимного влияния. В качестве эффективных антипиренов широко используются гидроксиды алюминия и магния, причем антипирирующая эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере. [9–13]. При этом особое внимание следует уделять подбору пластификаторов, поскольку горючесть полимерам придают именно пластификаторы.

Действенным методом повышения пожарной безопасности эластичного ПВХ является замена горючих пластификаторов (диоктилфталат, диизонилфталат, диоктиладипинат и др.) на более огнестойкие – фосфор- или галогенсодержащие соединения [13].

В связи с этим нами исследована возможность создания ПВХ пластикатов пониженной пожарной опасности, с использованием смеси пластификаторов: диоктилтетрабромфталата (ДОТБФ), этилгексилдифенилфосфата (ДОДФФ) и диизонилфталата (ДИНФ). Выбор данных пластификаторов основано на том, что пластификатор ДИНФ, в отличие диоктилфталата (ДОФ), менее летуч и обеспечивает более длительный срок безаварийной службы кабелей. Преимуществом бромсодержащего пластификатора диоктилтетрабромфталата также

является низкая летучесть и термическая стабильность, при температуре 290 °С потеря веса составляет всего 5%, что значительно превышает температурный диапазон переработки ПВХ [13]. Известно, что эффективность бромсодержащих соединений связана с большой скоростью выделения НВг в узком интервале температур и образованием высокой концентрации галоидводорода в пламени [14–15].

Фосфорорганические пластификаторы имеют гораздо более низкую теплоту сгорания, чем фталаты, и, как правило, являются умеренными замедлителями горения. Алифатический фосфат-2-этилгексилдифенилфосфат обладает более выраженным пластифицирующим эффектом, чем триариловые эфиры [16].

Экспериментальная часть

Влияние смеси пластификаторов на физико-механические, пожаробезопасные, технологические свойства ПВХ пластикатов изучали на модельной пластифицированной ПВХ композиции следующего состава, масс.ч.: ПВХ С 7059М – 100; пластификатор – 50; кальций-цинковый стабилизатор – 6; триоксид сурьмы – 3; мел – 40; гидроксид магния – 50. При постоянном общем количестве пластификаторов в ПВХ пластикатах ДИНФ

замещали пластификаторами-антипиренами в количестве 10–30 масс.ч. Исследовали как отдельно ДОТБФ и ДОДФФ, так и их смеси в соотношениях от 1:2 до 2:1 при замещении ДИНФ в интервале 10–30 масс.ч.

Компоненты ПВХ-композиции перемешивали в лабораторном смесителе в течение 30 мин. Пленки получали на лабораторных вальцах при температуре 165 °С в течение 10 мин.

Для оценки влияния испытуемых антипиренов на физико-механические свойства ПВХ пластикатов определяли прочность и относительное удлинение по стандартным методикам. Пожаробезопасность оценивали по показателям: кислородный индекс (КИ) по ГОСТ 21793-76, максимальная оптическая плотность дыма в условиях горения и тления по ГОСТ 24632-81 в дымовой камере. Время термостабильности ПВХ определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «конго-красный» при выделении HCl во время старения ПВХ (200 °С) по ГОСТ 14041-91; показатель текучести расплава ПВХ композиции (ПТР) – по ГОСТ 11645 (Пластмассы).

Характеристики используемых в работе пластификаторов-антипиренов приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Характеристики пластификаторов

Наименование показателя	Диоктилтетрабромфталат	2-Этилгексилдифенилфосфат
Внешний вид	прозрачная жидкость	прозрачная жидкость
Плотность при 20 °С, г/см ³	1.541	1.09
Содержание брома, %	45	–
Содержание фосфора, %	–	8.5
Вязкость при 25 °С, мПа·с	1595	26

Таблица 2

Результаты испытаний ПВХ пластикатов

Содержание пластификатора-антипирена, масс.ч/100 масс.ч. ПВХ	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Плотность, г/см ³	Температура хрупкости, °С	Термостабильность при 200 °С, мин	ПТР, г/10 мин.	Горючесть по КИ, %	Максимальная оптическая плотность дыма D _{макс} , усл. ед.:	
								тление	горение
Без пластификатора-антипирена	12.6	248	1.5379	-30	120	218	32.0	280	325
10	13.3	241	1.5746	-25	127	18.4	36.0	278	322
15	14.7	236	1.5932	-19	131	15.1	38.0	272	315
20	15.8	231	1.6126	-14	133	12.9	40.0	265	307
25	16.9	228	1.6331	-11	135	11.3	43.0	256	292
30	18.2	220	1.653	-8	148	8.7	45.0	245	280
10	12.2	252	1.5481	-31	118	21.2	32.6	226	279
15	1.9	263	1.5535	-32	115	20.5	33.2	198	251
20	11.5	268	1.5584	-33	110	19.6	34.4	178	235
25	11.3	274	1.5637	-34	107	18.9	35.0	159	193
30	11.0	282	1.5694	-35	103	18.4	35.5	145	162

Результаты и обсуждение

Введение в состав ПВХ пластиката ДОТБФ и увеличение его доли до 30 масс.ч. в смеси с ДИНФ приводит к значительному снижению горючести полимерного материала – кислородный индекс возрастает с 32% до 45%. Пластификатор ДОДФФ в сравнении с ДОТБФ в меньшей степени влияет на снижение горючести ПВХ пластиката – при замещении 30 масс.ч. ДИНФ значение горючести по кислородному индексу увеличивается только до 35.5%.

По уровню выделения дыма при тлении и горении пластификатор ДОТБФ способствует уменьшению выделения дыма, как при тлении, так и при горении. Установлено, что образование дыма при тлении и горении при увеличении его доли снижается с 280 и 325 до 245 и 280 соответственно.

ДОДФФ в сравнении с ДОТБФ более заметно подавляет дымообразование, оказывая незначительное влияние на КИ. В свою очередь ДОТБФ оказывая меньшее влияние на снижение образования дыма при тлении и горении, более эффективно влияет на повышение кислородного индекса ПВХ пластиката (табл. 2).

При оценке влияния исследуемых пластификаторов-антипиренов на физико-механические свойства поливинилхлоридных пластиков установлено, что ДОТБФ способствует повышению прочности при разрыве, снижению относительного удлинения при разрыве, что свидетельствует о снижении эластичности материала (табл. 2). Кроме того высокая плотность пластификатора ДОТБФ приводит к повышению плотности ПВХ пластиката.

Как видно из представленных данных, увеличение доли пластификатора ДОДФФ в смеси пластификаторов способствует повышению эластичности и морозостойкости ПВХ пластиката.

Таким образом, использование бром- и фосфорсодержащих пластификаторов в качестве индивидуальных добавок не позволяет достичь оптимального сочетания эксплуатационных свойств и характеристик пожаробезопасности.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние совместного использования бром-, фосфорсодержащих пластификаторов и ДИНФ при различных их соотношениях на свойства ПВХ пластиката. Проведенными исследованиями установлено, что дымообразующая способность и горючесть ПВХ-материалов определяются химической природой и содержанием пластификаторов-антипиренов. Во всех случаях с увеличением степени замещения ДИНФ смесями ДОТБФ с ДОДФФ возрастает значение кислородного индекса и снижается максимальная оптическая плотность дыма (рис. 1–3).

При этом пластификаторы проявляют аддитивные свойства – с увеличением в смеси ДОТБФ в большей степени возрастает кислородный индекс, а повышение ДОДФФ более значительно снижает максимальную оптическую плотность дыма.

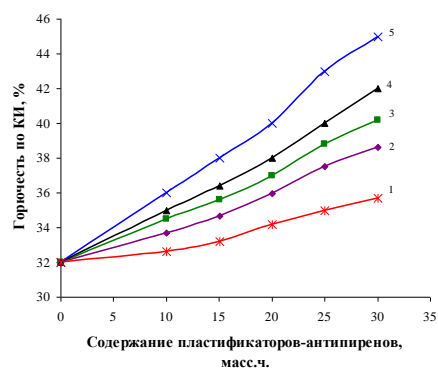


Рис. 1. Зависимость горючести ПВХ пластиката от содержания пластификаторов-антипиренов ДОДФФ (1), ДОТБФ (5) и их смеси в соотношении 2:1 (2), 1:1 (3), 1:2 (4).

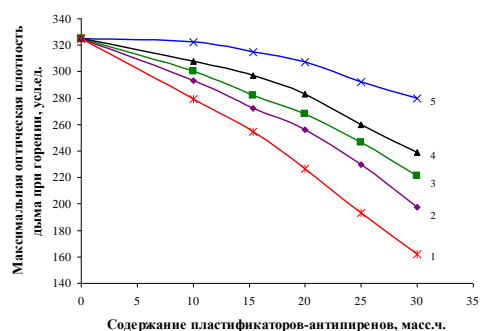


Рис. 2. Зависимость максимальной оптической плотности дыма $D_{\text{макс}}$ при тлении ПВХ пластиката от содержания пластификаторов-антипиренов ДОДФФ (1), ДОТБФ (5) и их смеси в соотношении 2:1 (2), 1:1 (3), 1:2 (4).

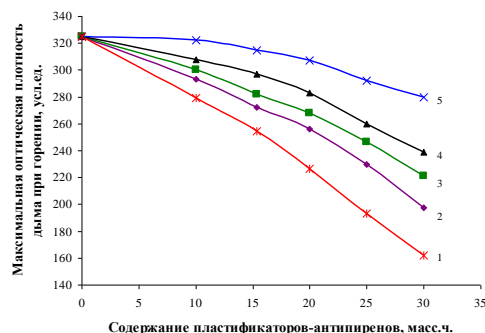


Рис. 3. Зависимость максимальной оптической плотности дыма $D_{\text{макс}}$ при горении ПВХ пластиката от содержания ДОДФФ (1), ДОТБФ (5) и их смеси в соотношении 2:1 (2), 1:1 (3), 1:2 (4).

Например, замещение 30 масс.ч. ДИНФ смесью ДОТБФ:ДОДФФ в соотношении 2:1 позволяет получить значение КИ 42% при максимальной оптической плотности дыма 207 усл. ед. При изменении соотношения ДОТБФ:ДОДФФ 1:2 соответственно, КИ равен 38.6%, а $D_{\text{макс}}$ составляет 176 усл. ед. При равном содержании в смеси ДОТБФ и ДОДФФ характеристики пожаробезопасности занимают промежуточные значения.

Таблица 3

Характеристика ПВХ пластика марки ППО 30-35

Наименование показателя	Серийный пластикат	Пластикат с антипиренами
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см (при $t = 20 \pm 2$ °С)	$4 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{13}$
Прочность при разрыве, МПа	11.5	12.7
Относительное удлинение при разрыве, %	255	279
Плотность, г/м ³	1.5680	1.5544
Горючесть по КИ, %	35	37
Максимальная оптическая плотность дыма, усл. ед.: при тлении	198	165
при горении	176	144
Температура хрупкости, °С	-30	-32
Водопоглощение, %	0.3	0.28
ПТР, г/10мин ($t = 190$ °С, $P = 10$ кгс)	39	46

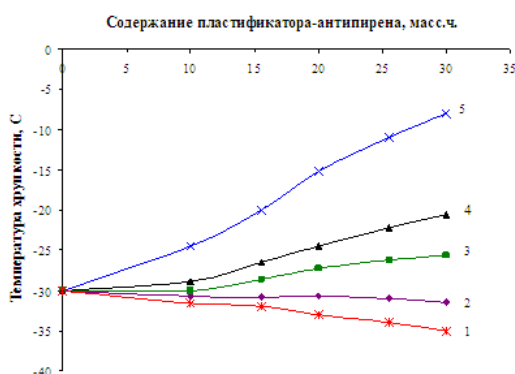


Рис. 4. Зависимость температуры хрупкости ПВХ пластика от содержания ДИДФ (1), ДОТБФ (5) и их смеси в соотношении 2:1 (2), 1:1 (3), 1:2 (4).

Бромсодержащий пластификатор, являясь эффективным антипиреном, способствует значительному ухудшению морозостойкости ПВХ пластика. При увеличении доли ДИДФ в смеси с ДОТБФ температура хрупкости полимерного материала снижается (рис. 4).

Полученные экспериментальные данные были использованы при разработке составов кабельных пластиков пониженной пожароопасности, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками.

Кабельный пластикат марки ППО 30-35, полученный с применением смеси пластификаторов при соотношении ДИДФ: ДОТБФ: ДИДФ = 3:1:1, обладает улучшенными физико-механическими свойствами, термостабильностью, морозостойкостью и пониженной пожарной опасностью (табл. 3).

Таким образом, показано, что использование смеси пластификаторов ДИДФ, ДОТБФ и ДИДФ позволяет получать кабельный пластикат пониженной пожароопасности с высокими физико-механи-

ческими показателями, термостабильностью и морозостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
2. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976. 160 с.
3. Качановская Л. Д., Самохвалова Л. М., Синчук Л. П. Огнестойкие полимерные композиции. Обзорная информация. Серия «Общепромышленные вопросы». М.: НИИТЭХИМ, 1987. №9. 66 с.
4. Смелков Г. И. Пожарная безопасность электропроводок. М.: ООО «КАБЕЛЬ», 2009. 328 с.
5. Берлин Ал. Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. 1996. №9. С. 57–63.
6. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров / пер. с англ. М.: Мир, 1988. 124 с.
7. Щеглов П. П., Иванников В. Л. Пожароопасность полимерных материалов. М.: Стройиздат, 1992. 110 с.
8. Зубкова Н. С., Антонов Ю. С. Снижение горючести текстильных материалов. Решение экологических и социально-экономических проблем // Журнал Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева. 2002. Т. XLVI. №1. С. 96–102.
9. Халтуринский Н. А., Новиков Д. Д., Жорина Л. А., Рудакова Т. А., Компаниец Л. В. Снижение горючести кабельного полиэтилена // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. №8. С. 18
10. Цвайфель Х., Маер Р. Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2010. 1144 с.
11. Халтуринский Н. А., Рудакова Т. А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // Химическая физика. 2008. Т. 27. №6. С. 71–82.
12. 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.
13. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / пер. с англ. СПб.: НОТ, 2009. 607 с.
14. Фомин Д. Л., Мазина Л. А., Дебердеев Р. Я. Влияние бромсодержащих антипиренов на свойства поливинилхлоридных пластиков // Пожаровзрывобезопасность. 2012. Т. 21. №12. С. 32–36.
15. Фомин Д. Л., Мазина Л. А., Дебердеев Т. Р., Ахметчин Э. С., Улитин Н. В. Пожаробезопасные свойства ПВХ-композиций при использовании некоторых бромсодержащих антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №18. С. 104–106.
16. Weil E. D., Levchik S., Moy P. Flame and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers – Commercial Usage and Current Developments // Journal of Fire Sciences. 2006. Vol. 24. №5. P. 211–236.

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.4.12

REDUCED FIRE HAZARD POLYVINYL CHLORIDE PLASTICATES MODIFIED WITH BROMINE- AND PHOSPHORUS-CONTAINING PLASTICIZERS

© L. A. Mazina¹, R. F. Nafikova², R. M. Akhmetkhanov^{3*}

¹Bashkir State University, Sterlitamak branch
49 Lenin Avenue, 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak branch
2 Oktyabrya Avenue, 453100 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 229 97 07.

*Email: rimasufa@rambler.ru

In this work, the effect of bromine- and phosphorus-containing plasticizers on the operational, technological, and physical-mechanical properties of PVC compounds are studied. It was established that the use of a mixture of plasticizers makes it possible to regulate the flammability and emission of smoke during combustion and smoldering, while maintaining the main performance characteristics of reduced fire hazard PVC plastics.

Keywords: polyvinyl chloride, oxygen index, smoke formation, decrease in flammability, brittleness temperature.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Aseeva R. M., Zaikov G. E. Gorenje polimernykh materialov [Combustion of polymeric materials]. Moscow: Nauka, 1981.
2. Kodolov V. I. Goryuchest' i ognestoikost' polimernykh materialov [Flammability and fire resistance of polymer materials]. Moscow: Khimiya, 1976.
3. Kachanovskaya L. D., Samokhvalova L. M., Sinchuk L. P. Ognestoikie polimernye kompozitsii. Obzornaya informatsiya seriya «Obsheotraslevye voprosy» [Fire-resistant polymer compositions. Overview. Industry-wide issues]. Moscow: NIITEKhim, 1987. No. 9.
4. Smelkov G. I. Pozharnaya bezopasnost' elektroprovodok [Fire safety of electrical wiring]. Moscow: OOO «KABEL», 2009.
5. Berlin Al. Al. Gorenje polimerov i polimernye materialy ponizhennoi goryuchesti. Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal. 1996. No. 9. Pp. 57–63.
6. Grassie N., Scott G. Destruktsiya i stabilizatsiya polimerov [Polymer degradation and stabilization] / per. s angl. Moscow: Mir, 1988.
7. Shcheglov P. P., Ivannikov V. L. Pozharoopasnost' polimernykh materialov [Fire hazard of polymeric materials]. Moscow: Stroiizdat, 1992.
8. Zubkova N. S., Antonov Yu. S. Zhurnal Ros. khim. obshchestva im. D. I. Mendeleeva. 2002. T. XLVI. No. 1. Pp. 96–102.
9. Khalturinskii N. A., Novikov D. D., Zhorina L. A., Rudakova T. A., Kompaniets L. V. Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik. 2009. No. 8. Pp. 18.
10. Zweifel H., Maier R. D., Schiller M. Dobavki k polimeram. Spravochnik [Plastics additives handbook] / per. s angl. Saint Petersburg: Professiya, 2010.
11. Khalturinskii N. A., Rudakova T. A. Khimicheskaya fizika. 2008. Vol. 27. No. 6. Pp. 71–82.
12. Dyadchenko A. I., Kopylov V. V., Vorotilova V. S., Konova N. M., Ochneva V. A., Popov L. K. Plasticheskie massy. 1982. No. 10. Pp. 49–52.
13. Grossman F. Rukovodstvo po razrabotke kompozitsii na osnove PVKh [Guide for designing compositions on the basis of PVC] / per. s angl. Saint Petersburg: NOT, 2009.
14. Fomin D. L., Mazina L. A., Deberdeev R. Ya. Pozharovzryvobezopasnost'. 2012. Vol. 21. No. 12. Pp. 32–36.
15. Fomin D. L., Mazina L. A., Deberdeev T. R., Akhmetchin E. S., Ulitin N. V. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. No. 18. Pp. 104–106.
16. Weil E. D., Levchik S., Moy P. Journal of Fire Sciences. 2006. Vol. 24. No. 5. Pp. 211–236.

Received 30.11.2020.