

Д. Л. Фомин, Л. А. Мазина, Т. Р. Дебердеев,
Н. В. Улитин, Р. Р. Набиев

МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУР НЕГОРЮЧИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ

Ключевые слова: ПВХ, термостабильность.

Исследовано влияние гидроксидов алюминия и магния на физико-механические, технологические свойства и на термостабильность ПВХ-пластикатов. Обнаружено проявление эффекта синергизма, по показателю «термостабильность», при использовании смеси гидроксидов алюминия и магния в присутствии стеариновой кислоты, или стеарата кальция. Так же показан эффект ингибирования скорости роста полиеновых последовательностей в макроцепях полимера, за счет замещения лабильных атомов хлора в ПВХ, образующимся in situ стеаратом координационно-ненасыщенного металла, в данном случае алюминия

Key words: PVC, thermal stability.

Influence of aluminum and magnesium hydroxides on stress-strain, technological properties and on thermal stability of PVC plasticates is probed. Synergism dealing of effect, on an index «thermal stability» is revealed, when using a compound of aluminum and magnesium hydroxides in the presence of stearic acid, or calcium stearate. As the effect of inhibition of growth rate of polyolefinic sequences in polymer macrochains, at the expense of substitution of labile atoms of chlorine in the PVC is shown, to being formed in situ by stearate of coordinately unsaturated metal, in this case aluminum.

Одним из недостатков полимерных материалов является их горючесть. ПВХ материалы и изделия, содержащие пластификаторы, при горении характеризуются высоким дымообразованием, высокой скоростью распространения пламени, поэтому одной из важнейших задач является снижение их пожароопасности [1]. Введение в полимерных наполнителей неорганической природы – один из способов снижения горючести полимерных материалов.

В качестве эффективных антипиренов наиболее широко используются гидроксиды алюминия и магния, причем антипирирующая эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере [2,3].

В сравнении с гидроксидом алюминия энthalпия разложения гидроксида магния почти на 20% выше, также отличаются их начальные температуры разложения, для гидроксида алюминия она составляет 250°C, для гидроксида магния – 330°C [4].

С учетом этого, для модернизации рецептур ПВХ материалов нами изучено влияние смеси гидроксидов алюминия и магния на физико-механические, технологические, пожаробезопасные и эксплуатационные свойства ПВХ-пластикатов. Влияние смеси гидроксида алюминия и гидроксида магния на физико-механические, пожаробезопасные, технологические свойства изучали на модельной пластифицированной ПВХ композиции следующего состава, мас.ч.: ПВХ С 7059М - 100; ДОФ - 66; ТОСС - 6;ДФП - 0,4; стеарат кальция - 1,9; антипирены 0 – 50.

Для получения однородной смеси, компоненты ПВХ-композиции перемешивали в лабораторном смесителе в течение 30 минут. Пленки получали на лабораторных вальцах при температуре 165°C в течение 10 мин.

В качестве основных критериев оценки физико-механических свойств ПВХ пластикатов выбрали прочность и относительное удлинение, критерием пожаробезопасности – кислородный индекс

(КИ), коэффициент дымообразования в условиях горения и тления, а для технологических свойств – показатель текучести расплава и термостабильность.

Время термостабильности ПВХ определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «Конго-красный» при выделении HCl во время старения ПВХ (180 °C) по ГОСТ 14041-91.

Показатель текучести расплава ПВХ композиции (ПТР) определяли при T = 190 °C и нагрузке 10 кг на приборе ИИРТ-1 по ГОСТ 11645 (Пластмассы).

Кислородный индекс - по ГОСТ 21793–76, коэффициент дымообразования в условиях горения и тления определяли по ГОСТ 24632-81 в дымовой камере.

Физико-механические показатели пластифицированных ПВХ пленок определяли по стандартным методикам.

В данной работе были использованы образцы гидроксида алюминия (Фрамиал-03) и гидроксида магния (Фрамитекс 02–97), представленные ЗАО «Геоком».

Сравнительные результаты испытаний ПВХ–пластикатов, полученных с использованием гидроксидов алюминия и магния, а также их смеси в различных соотношениях показывают, что физико-механические свойства и показатель текучести расплава полимерных образцов существенных отличий не имеют (табл.2). Возможно, это обусловлено примерно одинаковой и достаточно высокой дисперсностью испытуемых образцов антипиренов.

Из данных таблицы 1 видно, что с точки зрения повышения пожаробезопасности ПВХ-пластиката более эффективным является использование смеси гидроксидов алюминия и магния в соотношении 1:1. При этом кислородный индекс повышается на 1–2 %, а коэффициент дымообразования при горении снижается (вариант 3). Очевидна связь пожаробезопасных свойств ПВХ–пластикатов с температурой разложения гидроокисей входящих в состав полимерной композиции.

Таблица 1 - Пожаробезопасные характеристики ПВХ-пластиков

Компоненты	Варианты композиций (содержание мас.ч.)				
	1	2	3	4	5
Al(OH) ₃	50	12,5	25	37,5	-
Mg(OH) ₂	-	37,5	25	12,5	50
Наименование показателя	Свойства				
Кислородный индекс, %	25,5	25,8	26,5	25,6	24,4
Коэф. дымообразования, м ² ·кг ⁻¹ при тлении	1055,7	853,4	828,2	821,6	712,1
горении	605,33	586,6	570	582,4	608,5

Интересны результаты, полученные при изучении влияния гидроксидов алюминия и магния на термостабильность пластифицированных ПВХ-композиций (табл. 2). Гидроксиды металлов в целом способствуют повышению термостабильности ПВХ-пластиков (варианты 2–9, 11–13). Во всех случаях, сравнительно, более высокие результаты показывают ПВХ-пластики, полученные с использованием смеси гидроксидов алюминия и магния (варианты 3–5, 9, 12).

Известно, что основными химическими превращениями, протекающими при деструкции ПВХ, и соответственно, ухудшающими их качество, являются процессы элиминирования HCl и структурирования макромолекул.

Возможно, повышение термостабильности ПВХ-пластика с введением гидроксидов алюминия и магния обусловлено связыванием хлористого водорода и удалением выделяющегося хлористого водорода.

Экспериментальные данные показывают, что на эффективность стабилизирующего действия гидроксидов металлов оказывает влияние природа используемой в составе ПВХ-композиции смазки. Существенное повышение термостабильности наблюдается в присутствии в композиции стеарата кальция или стеариновой кислоты (варианты 2–9). Максимально высокое значение термостабильности ПВХ-пластика достигается введением смеси гидроксидов алюминия и магния при их массовом соотношении 1:1 совместно со стеаратом кальция (вариант 4). В присутствии полиэтиленового воска полученные пластики имеют сравнительно более низкие значения по показателю термостабильности (варианты 11–13).

Проявление эффекта синергизма, по показателю «термостабильность», при использовании смеси гидроксидов алюминия и магния в присутствии стеариновой кислоты, или стеарата кальция, указывает на реализацию известного механизма, а именно ингибирование скорости роста полиеновых последовательностей в макроцепях полимера, за счет замещения лабильных атомов хлора в ПВХ,

образующимся *in situ* стеаратом координационно-ненасыщенного металла, в нашем случае алюминия [5].

Таблица 2- Влияние гидроксидов алюминия и магния на термостабильность ПВХ-пластиков

Варианты композиций	Компоненты (содержание мас.ч.)					Термостабильность (180°С)
	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Стеарат Са	Стеариновая кислота	Полиэтиленовый воск	
1	–	–	1,9	–	–	11 ч 25 мин
2	50	–	1,9	–	–	16 ч 25 мин
3	37,5	12,5	1,9	–	–	17 ч 40 мин
4	25	25	1,9	–	–	20 ч 25 мин
5	12,5	37,5	1,9	–	–	18 ч 25 мин
6	–	50	1,9	–	–	16 ч 35 мин
7	–	50	–	0,25	–	15 ч 45 мин
8	50	–	–	0,25	–	15 ч 12 мин
9	25	25	–	0,25	–	17 ч 30 мин
10	–	–	–	0,25	–	10 ч 13 мин
11	50	–	–	–	0,25	12 ч
12	25	25	–	–	0,25	14 ч 30 мин
13	–	50	–	–	0,25	13 ч 45 мин

Компоненты	Варианты композиций (содержание мас.ч.)				
	1	2	3	4	5
Al(OH) ₃	50	12,5	25	37,5	-
Mg(OH) ₂	-	37,5	25	12,5	50
Наименование показателя	Свойства				
Прочность при разрыве, кгс/см ²	122	119	124	121	126
Относительное удлинение, %	346	337	342	344	340
Плотность, г/см ³	1,38	1,37	1,37	1,38	1,37
Показатель текучести расплава, г/10 мин	68	69	68,7	71,3	75,2

Результаты экспериментов, проведенные на модельных ПВХ-композициях, получили подтверждение при испытаниях в реальных промышленных рецептурах, в частности кабельного пластика марки НГП–30–32. В стандартных производственных условиях были изготовлены образцы кабельного пластика, с использованием в рецептуре гидроксида магния, гидроксида алюминия и их смеси, и испытаны на соответствие требованиям ТУ 6–01–1328–86 (Пластикат поливинилхлоридный типа НГП пониженной горючести).

Как видно из данных, приведенных в таблице 3, использование в рецептуре смеси гидроксидов алюминия и магния позволяет повысить КИ и время термостабильности кабельного пластика.

Таблица 3 - Характеристика кабельного пластика НГП– 30-32

Наименование показателей	Нормы ТУ 6 - 01-1328-86	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃ + Mg(OH) ₂ 1:1
Прочность при разрыве, МПа	Не менее 14	15,2	15,4	15,9
Относительное удлинение, %	Не менее 250	304	299	310
Плотность при 20 °С, г/см ³	Не более 50	1,38	1,37	1,38
Горючесть по КИ, %	Не менее 32	33	32,5	35
Твердость, МПа при 20 °С при 70 °С	1,3 ÷ 2,01 0,5 ÷ 1,0	1,8 0,9	1,7 0,8	1,7 0,8
Технологические свойства				
Термостабильность, мин		10ч 29 мин	11ч	13ч 10мин
ПТР, г/10 мин		14,6	15,5	17,8

Таким образом, использование смеси антипиренов - гидроксидов алюминия и магния в комбинации со стеаратом кальция или стеариновой кислотой позволяет модернизировать рецептуры негорючих ПВХ пластиков с повышением их технологических и пожаробезопасных свойств.

Литература

1. Уилки Ч. Поливинилхлорид. - СПб.: Профессия. - 2007. - 728 с.
2. 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.
3. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ: пер. с англ. Гроссман Ф. – СПб.: НОТ, 2009. - 607 с.
4. Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Рудакова Т.А. Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ пластиков // Химическая физика и мезоскопия. - т.11.- № 1.- с.22-27.
5. Минскер, К. С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида// М.: Наука.- 1982.- 272 с.

© **Д. Л.Фомин** – соиск., ген.директор ООО «Башпласт», г.Стерлитамак, fomin_dl@bashplast.ru; **Т. Р. Дебердев** – д-р техн. наук, проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Л. А. Мазина** - канд. техн. наук, вед. инж. ОАО «Каустик», г.Стерлитамак; **Н. В. Улитин** - канд. хим. наук, доц. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Р. Р. Набиев** – асп. той же кафедры, rafa2kazan812@rambler.ru.