

В настоящее время проблема снижения горючести материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) приобретает все большее значение. ПВХ относится к трудносгораемым полимерам с самозатухающими свойствами (кислородный индекс — 0,49, теплота сгорания—18,4 кДж/кг, температура воспламенения — 270 °С, самовоспламенения — 580 °С). Он горит только в пламени с выделением CO, CO₂ и HCl. При горении образуется плотный дым [1]. ПВХ-композиции, как правило, представляют собой смесь большого числа компонентов (пластификаторов, стабилизаторов и других модифицирующих добавок), что вызывает повышение горючести материалов на основе ПВХ. Все применяемые способы снижения горючести основаны на подавлении одной из стадий процесса горения ПВХ: нагрева твердого материала; деструкции (разрыва слабых связей); разложения (разрыва главных связей); воспламенения; горения. Для снижения горючести в материалы вводят антипиренирующие составы, включающие антипирены и ингибиторы дегидрохлорирования. Проблема снижения горючести ПВХ-пластиков актуальна, поскольку усложняющаяся техногенная среда приводит к нарастанию числа катастроф и аварий, связанных с возникновением пожаров. Согласно статистическим данным к особо опасным по количеству человеческих жертв относятся пожары, развивающиеся при наличии в окружающем пространстве полимерных материалов [2]. Несмотря на большое число проведенных исследований проблема снижения горючести, дымообразования композиционных материалов на основе ПВХ не решена. Традиционными замедлителями горения ПВХ являются галогенсодержащие системы [3-6]. В основном в качестве антипиренов применяются хлор- и бромсодержащие соединения, так как они обеспечивают наилучшее соотношение цена/качество. Номенклатура и объем использования бромсодержащих антипиренов больше, чем хлорсодержащих. Более высокая эффективность бромсодержащих соединений по сравнению с хлорсодержащими объясняется несколькими факторами. Во-первых, большей скоростью выделения HBr в узком интервале температур и в связи с этим образованием высокой концентрации галоидводорода в пламени. Во-вторых, меньшей энергией связи H-Br, чем H-Cl, поэтому в случае хлористого водорода ингибирующий эффект меньше, кроме того, HCl более летуч и быстрее удаляется из зоны пламени [4-9]. В ООО «Башпласт» ведутся исследования по разработке ПВХ-композиций для получения пластиков пониженной горючести. В частности, были изучены свойства ПВХ пластиков, полученных с использованием следующих бромсодержащих антипиренов: 1,3,5-трис-(2,3-дибромизопропил)-изоцианурата (FR-930) (Компания AkzoHobel) и тетрабромоди(2-этилгексил) фталата (DP-45) (Компания Chemtura). Структурные формулы исследуемых антипиренов: 1,3,5-трис-(2,3-дибромизопропил)-изоцианурат Тетрабромоди(2-этилгексил) фталат Экспериментальная часть Бромсодержащие антипирены испытаны в комбинации с другими известными антипиренами на модельной ПВХ композиции

содержащей: ПВХ С-7059М, диоктилфталат (ДОФ), трехосновной сульфат свинца (ТОСС), дифенилолпропан (ДФП), стеарат кальция. Компоненты ПВХ-композиции перемешивали в лабораторном смесителе в течение 30 минут для равномерного распределения компонентов в смеси. Затем композицию гомогенизировали и пластицировали на лабораторных вальцах TR-502А при температуре 165 ± 2 °С в течение 10 мин. Для определения горючести полимера использовали метод «Кислородный индекс». Анализ полимерных образцов выполняли согласно ГОСТ 21793-76. Время термостабильности ПВХ определяли по времени индукционного периода изменения цвета индикатора «Конго-красный» при выделении HCl во время старения ПВХ (180 °С) по ГОСТ 14041-91. Показатель текучести расплава ПВХ композиции (ПТР) определяли при $T=190$ °С и нагрузке 10 кг на приборе ВМФ-003 по ГОСТ 11645 (Пластмассы). Прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве образцов ПВХ пленок определяли на разрывной машине ZWIK при скорости раздвижения зажимов 50 мм/мин согласно ГОСТ 1236-81.

Результаты и обсуждение Полимерные материалы на каждой стадии существования - при переработке, хранении, а также и последующем использовании подвержены различным внешним воздействиям. Поэтому представляло интерес исследование влияния бромсодержащих антипиренов на физико-механические и технологические характеристики ПВХ пластиков (табл. 1). Как видно из полученных данных, введение в полимерную композицию DP-45 заметно сказывается на молекулярной подвижности системы, с увеличением его дозировки перманентно увеличиваются показатели: относительное удлинение, текучесть расплава. Значительные изменения физико-механических и технологических показателей отмечено при введении данного антипирена в количестве более чем 8 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ. Поэтому при составлении рецептур следует учитывать его пластифицирующее действие и вносить соответствующие корректировки по содержанию общего количества пластификаторов в ПВХ композиции. Антипирен DP-45 способствует заметному повышению термостабильности ПВХ пластика. По полученным данным, при введении в состав композиции до 6 мас.ч FR-930 на 100 масс.ч. ПВХ физико-механические и технологические свойства ПВХ пластиков заметных изменений не претерпевают. Увеличение его дозировки приводит к снижению деформационно-прочностных характеристик ПВХ-пластиков. Таблица 1 – Влияние бромсодержащих антипиренов на физико-механические и технологические свойства ПВХ пластиков

Содержание антипирена, мас.ч./100 мас.ч.ПВХ	Наименование	Показатели	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность, г/см ³	Термостабильность (180оС), час	ПТР, г/10 мин (P=10кг, T=190 0C)	Антипирен-отс.																																													
24,7	269	1,2836	3 ч	37,1	Great Lakes	DP-45	4	23,8	284	1,2905	3 ч	25мин	44,2	8	24,1	307	1,2962	3ч	40мин	55,7	12	23,6	311	1,3049	3 ч	51 мин	63,6	16	22,8	323	1,3086	4 ч	79,4	21	22,3	334	1,3144	4 ч	20мин	115,3	Armoquell	FR-930	2	24,5	279	1,2937	2 ч	59мин	43,2	4	24,3	272	1,2956

2ч 55мин 49,7 6 23,9 255 1,3010 2 ч 50мин 55,4 8 22,8 250 1,3161 2 ч 43мин 64,3
10 21,1 236 1,3244 2 ч 32 мин 71,5 Для испытания пожаробезопасных свойств
ПВХ-пластиков, полученных с бромсодержащими антипиренами, использовали
широко распространенный метод определения КИ. В случае введения DP-45 в
состав ПВХ композиции в количестве до 15 мас.ч. /100 мас.ч. ПВХ горючесть по
КИ монотонно повышается с 22,4% до 25,9 % (рис. 1). В комбинации с оксидом
сурьмы (III) эффект снижения горючести усиливается. Аналогичное значение КИ
достигается при введении 4 мас.ч DP-45 в смеси с 2 масс. ч. Sb_2O_3 . В целом,
полученные данные показывают, что превышение суммарного эффекта по
показателю КИ наблюдается во всех случаях. Максимальный рост КИ
достигается при введении Sb_2O_3 в ПВХ композицию в количестве 4
мас.ч./100масс.ч. ПВХ. Дальнейшее повышение ее содержания в составе
композиции не приводит к столь заметному увлечению значения КИ. Антипирен
FR-930 также повышает КИ, наиболее высокое значение КИ
поливинилхлоридного пластика достигается при соотношении FR-930 и
трехоксида сурьмы 2:1 (рис. 2). При испытаниях ПВХ пластиков с
бромсодержащими антипиренами во всех случаях отмечено заметное снижение
выделения коптящей сажи, вспенивание горячей части образца и каплепадение
вплоть до полного его исключения. Из этого следует, что в реальных условиях
пожара это будет способствовать замедлению распространению огня. Рис. 1 –
Зависимость горючести модельной ПВХ композиции от содержания DP-45.
Содержание трехоксида сурьмы, мас. ч.: 1 - 0; 2 - 2; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 8 Рис. 2 –
Зависимость горючести модельной ПВХ композиции от содержания антипиренов:
1 - FR-930; 2 - Sb_2O_3 ; 3 - смесь FR-930 и Sb_2O_3 в соотношении 1:1; 4 - смесь FR-
930 и Sb_2O_3 в соотношении 1:2; 5 - смесь FR-930 и Sb_2O_3 в соотношении 2:1 С
использованием бромсодержащих антипиренов разработаны рецептуры
негорючего кабельного пластика. Результаты испытаний негорючего
пластика приведены в таблице 2. Как видно из приведенных в таблице
данных, бромсодержащие антипирены позволяют повысить
пожаробезопасные и технологические свойства кабельного пластика
марки НГП 30-32. Результаты данной работы использованы при создании
поливинилхлоридных пластиков пониженной пожаробезопасности. Таблица 2
– Результаты испытаний негорючего пластика марки НГП 30-32

Наименование показателей	Нормы ТУ 6-01-1328-86	Серийный пластикат	Образец с FR-930	Образец с DP-45
Прочность при разрыве, кгс/см ²	не менее 143	150	153	162
Относительное удлинение, %	не менее 250	301	295	289
Удельное объемное эл. сопротивление при 200С, Ом•см	не менее $3 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$
Температура хрупкости, 0С	не выше -30	31	30	30
Потери в массе при 1600 С в теч.6час., %	не более 2,0	1,8	1,8	1,3
Твердость, МПа: при 200С	при 700С	1,3-2,0	0,5-1,0	1,8
Горючесть по КИ, %	не менее 32	32,5	34	35,5
Плотность, г/см ³	не выше 1,5	1,48	1,48	1,49
Водопоглощение, %	не более 0,45			

0,05 0,05 0,04 Технологические показатели Термостабильность, ч не нормир. 8 ч.
25 мин. 8 ч. 18 мин. 10 ч 15 мин ПТР, г/10 мин (P=10кгс, T=1900C) не нормир. 32,6
34,7 37,5