

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 энтальпия 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-пластиков. 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 пластиков 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-пластиков, 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-пластиков 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	горении	1055,7	605,33	853,4	586,6	828,2	570	821,6	582,4	712,1	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-пластиката 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-пластиката 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 термостабильность (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 (180оС) Al(OH)3 Mg(OH)2 Стеарат Ca 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/см² 122 119 124 121 126 Относительное удлинение, % 346 337 342 344 340 Плотность, г/см³ 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/см³ 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.