

Д. Л. Фомин, Л. А. Мазина, Т. Р. Дебердеев,
Э. С. Ахметчин, Н. В. Улитин

ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ СВОЙСТВА ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕКОТОРЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ

Ключевые слова: бромсодержащие антипирены, ПВХ.

Исследованы влияния бромсодержащих антипиренов на физико-механические и технологические свойства ПВХ пластикатов зависимости горючести модельной ПВХ композиции от содержания DP-45. При испытаниях ПВХ пластикатов 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 сделан вывод, что в реальных условиях пожара это будет способствовать замедлению распространению огня. С использованием бромсодержащих антипиренов разработаны рецептуры негорючего кабельного пластиката.

Keywords: bromine-containing fire retarders, PVC.

Influences of bromine-containing fire retarders on physical and mechanical and technological properties of the PVC plastic compounds of dependence of flammability model PVC-compound from the maintenance of DP-45 are probed. In case of tests of PVC of plastic compounds with bromine-containing fire retarders in all cases noticeable lowering of separation of smoking black, foaming of a burning part of the sample and a dropping is marked up to its complete exclusion. From this the output is made that in actual practice of fire it will promote deceleration to fire distribution. With use of bromine-containing fire retarders the formulations of nonflammable soft cable compound are developed.

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 антипиренные составы, включающие антипирены и ингибиторы дегидрохлорирования.

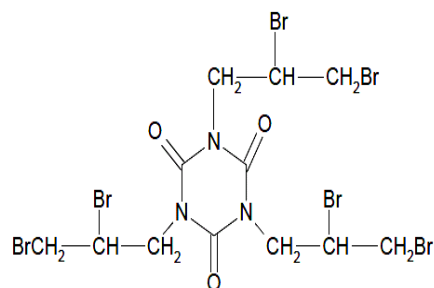
Проблема снижения горючести ПВХ-пластикатов актуальна, поскольку усложняющаяся техногенная среда приводит к нарастанию числа катастроф и аварий, связанных с возникновением пожаров. Согласно статистическим данным к особо опасным по количеству человеческих жертв относятся пожары, развивающиеся при наличии 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. Но-

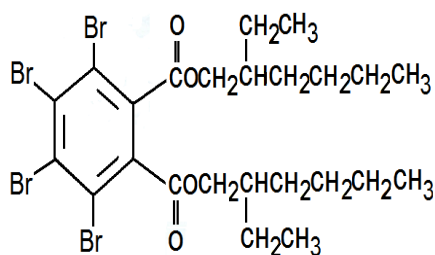
менклатура и объем использования бромсодержащих антипиренов больше, чем хлорсодержащих. Более высокая эффективность бромсодержащих соединений по сравнению с хлорсодержащими объясняется несколькими факторами. Во-первых, большей скоростью выделения HBr в узком интервале температур и в связи с этим образованием 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 пластикатов пониженной горючести. В частности, были изучены свойства ПВХ пластикатов, 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-502A при температуре $165 \pm 2^\circ\text{C}$ 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°C) по ГОСТ 14041-91.

Показатель текучести расплава ПВХ композиции (ПТР) определяли при $T=190^\circ\text{C}$ и нагрузке 10 кг на приборе ВМФ-003 по ГОСТ 11645 (Пластмасы).

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 пла-

стиката. 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 показателей				
	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Плотность, г/см ³	Термостабильность (180°C), час	ПТР, г/10 мин ($P=10\text{кг}$, $T=190^\circ\text{C}$)
Антипирен-отс.	24,7	269	1,2836	3 ч	37,1
Great Lakes DP-45	4	23,8	1,2905	3 ч 25мин	44,2
	8	24,1	1,2962	3 ч 40мин	55,7
	12	23,6	1,3049	3 ч 51мин	63,6
	16	22,8	1,3086	4 ч	79,4
	21	22,3	1,3144	4 ч 20мин	115,3
Armoquell FR-930	2	24,5	1,2937	2 ч 59мин	43,2
	4	24,3	1,2956	2 ч 55мин	49,7
	6	23,9	1,3010	2 ч 50мин	55,4
	8	22,8	1,3161	2 ч 43мин	64,3
	10	21,1	1,3244	2 ч 32мин	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 голивинилхлоридного 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.

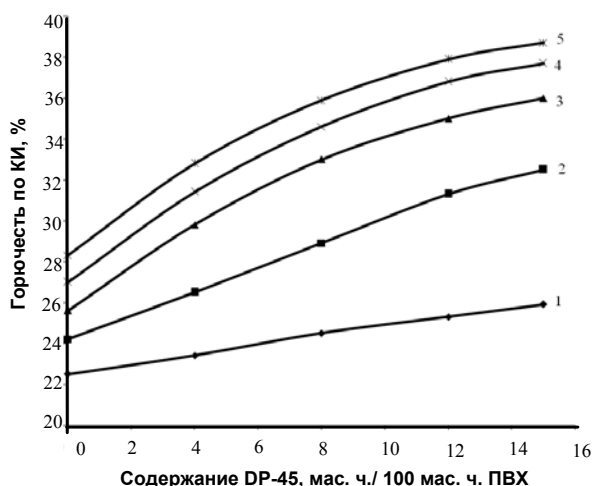


Рис. 1 – Зависимость горючести модельной ПВХ композиции от содержания DP-45. Содержание трех-окиси сурьмы, мас. ч.: 1 - 0; 2 - 2; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 8

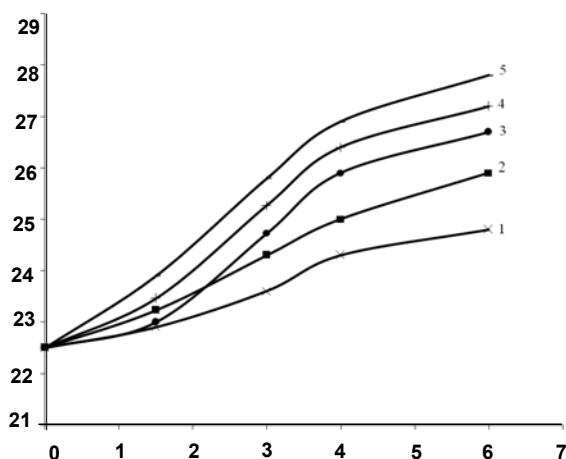


Рис. 2 – Зависимость горючести модельной ПВХ композиции от содержания антипиренов: 1 - FR-930; 2 - Sb_2O_3 ; 3 - смесь FR-930 и Sb_2O_3 в соотношении 1:1; 4 - смесь FR-930 и Sb_2O_3 в соотношении 1:2; 5 - смесь FR-930 и Sb_2O_3 в соотношении 2:1

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 пожаробезопасность 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 пластик	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 20 ⁰ С, Ом·см	не менее $3 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$
Температура хрупкости, ⁰ С	не выше -30	31	30	30
Потери в массе при 160 ⁰ С в теч.6час., %	не более 2,0	1,8	1,8	1,3
Твердость, МПа: при 20 ⁰ С при 70 ⁰ С	1,3-2,0 0,5-1,0	1,8 0,8	1,7 0,8	1,9 0,9
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 (Р=10кгс, Т=190 ⁰ С)	не нормир.	32,6	34,7	37,5

Литература

1. Минскер К.С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / Г.Т. Федосеева - М.: Химия, 1972. - 420 с.
2. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Г.Е. Заиков - М.: Наука, 1981. - 280 с.
3. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов - М.: Химия, 1976. - 160 с.
4. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия. 1980. - 274 с.
5. Цвайфель Х. Добавки к полимерам. Справочник/ Р.Д. Маер, М Шиллер пер. англ. 6-го изд./ под ред. Узденского В.Б., Григорова А.О.- СПб.: Профессия, 2010. - 1144 с.
6. 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.
7. Патент 2103285 РФ, МКИ C08L23/12. Полимерная композиция с пониженной горючестью / Л.И. Раткевич, Б.В. Нелюбин, В.К. Строков, А.Г. Кузьмин, В.Л. Иванчура, С.А. Кудинов; заявитель и патентообладатель ОАО «Томский нефтехимический комбинат», ТОО «Политом».- № 95106422/04; заявл. 24.04.1995; опубл. 27.01.1998.
8. Патент 2145968 РФ, МКИ C08L23/1. Огнестойкая полимерная композиция / Б.Н. Графкин, Е.Н. Батурина, А.С. Сиротинин, А.Н.Пономарев, А.Ф. Пиняев; заявитель и патентообладатель ЗАО «Интеко».- № 98121283/04; заявл. 26.11.1998; опубл. 27.02.2000.