

*В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева
А. Г. Степанова, А. В. Нагайцева, К. В. Кретов*

**РАЗРАБОТКА ОГНЕСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПВХ
С ХЛОРФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПЛАСТИФИКАТОРОМ***

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: krekalevatv@mail.ru

Исследовано влияние трихлорпропилфосфата на огнестойкость и физико-механические свойства пластика на основе ПВХ. Показано, что на понижение горючести композиции пластика, а также на масло- и бензостойкость существенно влияет наличие в составе пластификатора одновременно атомов фосфора и хлора. Исследовано влияние рецептурных фактов и выявлена возможность получения маслобензостойкого пластика пониженной горючести с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: пластикат, физико-механические свойства, огнестойкость, поливинилхлорид.

Разработка огнестойких полимерных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) с целью эффективного уменьшения их горючести, дымообразующей способности и токсичности продуктов разложения является исключительно важной и актуальной проблемой. Большинство современных пожаров связано с горением полимеров и сопряжено с выделением большого количества токсичных газов, высокой температурой горения. Практически все материалы и изделия на основе ПВХ содержат пластификаторы, которые обеспечивают технологические и эксплуатационные свойства, то есть повышают эластичность и снижают темпера-

туру переработки. Удачный подбор пластификатора расширяет область применения полимеров и увеличивает срок их службы. Используя различные их типы, можно направленно изменять характеристики полимерного материала: прочность, твердость, морозостойкость и хрупкость, ударную вязкость, реологические, электрофизические и другие свойства полимеров [1, 2]. В качестве пластификаторов ПВХ в основном используются сложные эфиры фталевой, себациновой, адипиновой, малеиновой и других органических кислот. Наиболее распространенным среди диалкилфталатных пластификаторов общего назначения является диоктил-

фталат (ДОФ) [3]. Его введение в композиции способствует увеличению пожарной опасности материала. Так при содержании в композиции ПВХ более 40 % диоктилфталата (ДОФ) кислородный индекс пластика соответствует – ДОФ [4].

Одним из способов снижения горючести таких материалов является использование фосфатных пластификаторов и олигомерных модификаторов, содержащих фосфор и хлор. Было исследовано влияние трихлорпропилфосфата (ТХПФ) на снижение горючести и физико-механические свойства маслобензостойкого пластика. В результате проведенных исследований были разработаны ПВХ-пластики с низкой пожарной опасностью.

Основой для получения необходимой рецептуры явился пластик гранулированный маслобензостойкий Люкспласт-М (ТУ 40-461-806-6207). В отличие от аналога в составе композиции варьировалось содержание трихлорпропилфосфата в интервале 10,0–40,0 масс. ч. с одновременным уменьшением содержания диоктилфталата в интервале 55,0–15,0 масс. ч. на 100,0 масс. ч. поливинилхлорида. Для проведения испытаний изготавливались образцы пластика методом прессования в пластины толщиной 2 мм [5].

Результаты исследования влияния пластификаторов ДОФ и ТХПФ на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве образцов пластика (ГОСТ 270-75), при дозировке трихлорпропилфосфата в интервале 10,0–40,0 масс.ч. на 100,0 масс. ч.

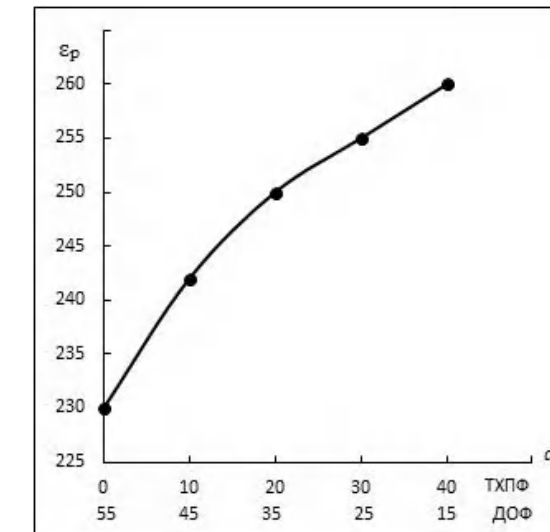
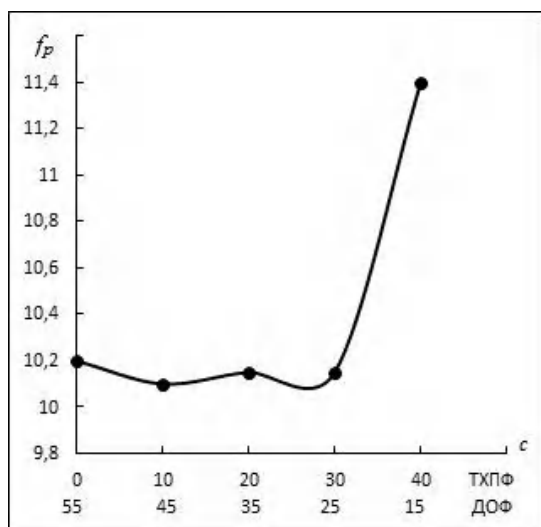


Рис. 1. Влияние содержания смеси пластификаторов С (масс. ч.) в композициях пластиков на условную прочность при растяжении

Рис. 2. Влияние содержания смеси пластификаторов С (масс. ч.) в композициях пластиков на относительное удлинение при разрыве

поливинилхлорида с одновременным уменьшением содержания диоктилфталата в композиции до 55,0–15,0 масс.ч. представлено на рис. 1–2 соответственно.

Условная прочность при растяжении с введением трихлорпропилфосфата в ПВХ и увеличением его содержания от 10 до 30 масс. ч. с одновременным уменьшением содержания диоктилфталата от 55 до 25 масс. ч. изменяется незначительно. Понижение прочности пластиков при замещении диоктилфосфата на трихлорпропилфосфат связано с меньшей молекулярной массой трихлорпропилфосфата и соответственно ростом мольной доли пластификатора в композиции по мере замещения. При комбинации пластификаторов ТХПФ:ДОФ 40:15 масс. ч. прочность увеличивается от 10,2 до 11,4 МПа, что обусловлено большим химическим сродством трихлорпропилфосфата к поливинилхлориду по сравнению с диоктилфталатом.

При увеличении мольной доли пластификатора в композиции наблюдается увеличение относительного удлинения с 230 до 260 % вследствие увеличения эластичности.

Результаты исследования влияния пластификаторов ДОФ и ТХПФ на изменение массы образцов при экспозиции в масле, бензине и эталонной смеси (ГОСТ 9.030-74) представлены на рис. 3–5 соответственно.

С увеличением содержания ТХПФ в рецептуре пластика изменение массы образца в масле уменьшается от 0,2 % до 0,14 %. Это объясняется тем, что диоктилфталат обладает

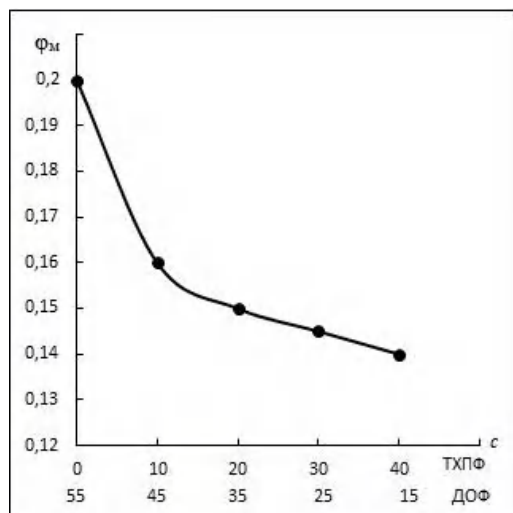


Рис. 3. Влияние содержания смеси пластификаторов С (масс. ч.) в композициях пластиков на маслостойкость

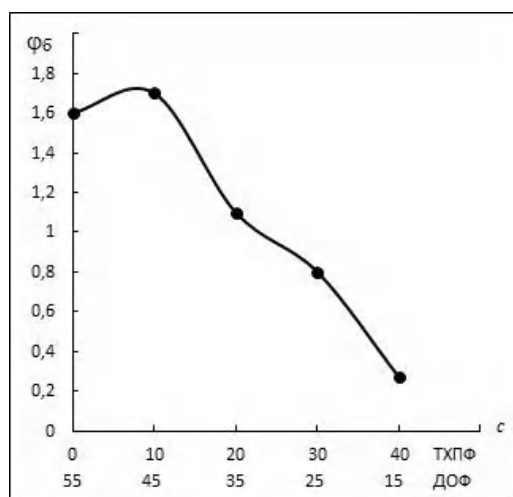


Рис. 4. Влияние содержания смеси пластификаторов С (масс. ч.) в композициях пластиков на бензостойкость

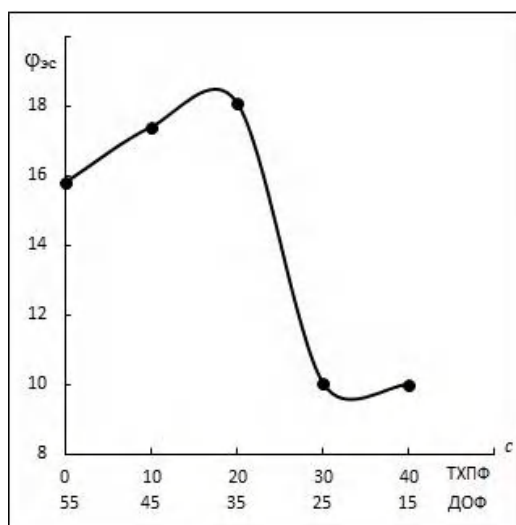


Рис. 5. Влияние содержания смеси пластификаторов С (масс. ч.) в композициях пластиков на изменение массы в изоктан-толуольной эталонной смеси

большой растворимостью в масле, чем трихлорпропилфосфат, при его замещении маслостойкость пластика повышается.

Увеличение доли трихлорпропилфосфата в пластике приводит к повышению бензостойкости в 4,5 раза (с 1,6 % до 0,3 %), что вызвано увеличением доли полярных функциональных групп.

Стойкость пластиков к действию изоктан-толуольной эталонной смеси увеличивается с ростом доли трихлорпропилфосфата – уменьшение набухания в 1,5 раза (с 15,8 % до 10,0 %) обусловлено значительно большей полярностью трихлорпропилфосфата по сравнению с диоктилфталатом.

Полученные результаты свидетельствуют о непосредственном влиянии содержания ТХПФ в рецептуре пластика на маслостойкость.

Галоид- и фосфорсодержащие пластификаторы обладают помимо прочего антипиренным действием. Трихлорпропилфосфат, являясь классическим представителем таких пластификаторов, проявляет антипиренные свойства по следующему механизму: в процессе горения пластика, содержащего трихлорпропилфосфат, протекают реакции циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции пластика (образуется так называемая «коксовая шапка»), обладающая пористой структурой и низкой теплопроводностью; образование окислов и кислот фосфора на поверхности карбонизованного слоя материала; изоляция зоны пиролиза соединениями, содержащими фосфор, что приводит к снижению образования летучих продуктов деструкции пластиков [7].

Горючесть образцов определялась методом оценки скорости горизонтального распространения пламени по поверхности (ГОСТ 28157-89). Образец подвергался действию пламени горелки (максимальная температура 840 °С), затем устанавливалась продолжительность горения и тления образца после удаления источника зажигания. Данные, полученные в ходе испытаний образцов пластика, показывают, что при увеличении содержания трихлорпропилфосфата в рецептуре пластика от 20 до 40 масс. ч. скорость распространения пламени уменьшается от 8 мм/мин до 0,3 мм/мин, образец, содержащий трихлорпропилфосфата 40 масс. ч., самозатухает в течение 2–3 секунд.

Сравнительная характеристика по влиянию трихлорпропилфосфата и трихлорэтилфосфата [6] на изменение свойств пластиков и их огнестойкость приведена в таблице.

Сравнительные свойства разработанной рецептуры пластика

Показатели	Соотношение ТХЭФ:ДОФ 40:15	Соотношение ТХПФ:ДОФ 40:15
Условная прочность при растяжении, МПа	8,1	11,4
Относительное удлинение при разрыве, %	258	260
Твердость по Шору А, усл. ед.	86	94
Изменение массы в масле И-20А, %	0,15	0,14
Изменение массы в нефрасе, %	0,77	0,27
Изменение массы в смеси изооктан/толуол 1:1, %	8,9	10,0
Водопоглощение, %	0,5	0,20
Горючесть по методу А, сек.	самозатухает	самозатухает

Из таблицы видно, что композиция пластика, содержащая в качестве пластификатора ТХПФ, проявляет большую стойкость к действию воды и бензина. Кроме того, применение ТХПФ позволяет получить материал с лучшими прочностными показателями. Таким образом, варьирование типом пластификатора в композициях на основе ПВХ позволяет получать материалы с требуемым комплексом свойств.

Таким образом, по результатам проведенных исследований разработана оптимальная рецептура пластика с содержанием трихлорпропилфосфата 40,0 масс. ч. и диоктилфталата 15,0 масс. ч. на 100,0 масс. ч. поливинилхлорида, которая обладает огнестойкостью, хорошим уровнем маслобензостойкости и физико-механических свойств.

В целом введение в ПВХ композиции ТХЭФ и ТХПФ, катализирующих конденсацию, сшивку и образование на горячей поверхности вспучивающегося коксового слоя с малой теплопроводностью, является эффективным способом снижения их горючести, разработанные пластикаты являются самозатухающими.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007. – С. 728.
2. Каблов, В. Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Трудногорючие полимерные материалы (часть 2): монография / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева; ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Волгоград, 2021. – 302 с.
3. Производство изделий из полимерных материалов / Крыжановский В. К., Кербер Л. М., Бурлов В. В., Паниматченко А. Д. – Профессия, 2004. – С. 464.
4. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / под ред. Гроссмана Р. Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В. В. – СПб.: Научные основы технологии, 2009. – 614 с.

5. Разработка композиций пластиков пониженной горючести [Электронный ресурс] / Т. В. Крекалева, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // 9-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ (Волжский, 29–30 января 2010 г.) / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – С. 151–153.

6. Разработка пластиков с новым комплексом свойств / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, Т. В. Крекалева, А. Г. Степанова, М. А. Москвичева, И. О. Ким // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 91–95.

7. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов / Халтуринский Н. А., Рудакова Т. А. // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. № 6. – С. 71–82.

REFERENCES

1. Wilke, H, Summers J., Daniels C. Polyvinyl Chloride. SPb.: Profession, 2007. – С. 728.
2. Kablov, V. F. Polymer materials with functionally active components. Low-combustible polymer materials (part 2): monograph/V.F. Kablov, N.A. Keibal, T.V. Krekaleva; VPI (branch) of FSBEI HE VolgaGTU. – Volgograd, 2021. – 302 s.
3. The Production of products from polymeric materials / Kryzhanovsky, V. K., Kerber, L. M., Burlov V. V., Primachenko A. D. – Profession, 2004. – С. 464.
4. Guide to the development of compositions based on PVC. ed Grossman, R. F. TRANS. from English. under the editorship of V. V. Guzeeva - SPb.: Scientific foundations of technology, 2009. – 614 p.
5. Development of low flammability plastic compositions [Electronic resource] /T. V. Krekaleva, S. N. Bondarenko, V. F. Kablov//9th scientific and practical conference of the faculty of VPI (branch) VolgaGTU (Volzhsky, January 29-30, 2010) / VPI (branch) Volga GTU. - Volgograd, 2010 – С. 151–153.
6. The development of compounds with a new set of properties / V. F. Kablov, N.. Keibal, S. N. Bondarenko, T. V. Kremleva, A. Stepanova, I. O. Kim // Proceedings VSTU. Ser. Chemistry and technology of Organoelement monomers and polymeric materials. – Volgograd, 2016. – No. 12. – С. 91–95.
7. Physical aspects of polymer combustion and the mechanism of action of inhibitors / Khalturinsky N. A, Rudakova T. A. // Chemical physics. – 2008. – T 27. No. 6. – С. 71–82.

*V. F. Kablov, N. A. Keybal, T. V. Krekaleva
A. G. Stepanova, A. V. Nagaytseva, K. V. Kretov*

**DEVELOPMENT OF COMPOSITES ON THE BASIS
OF PVC WITH THE INCREASED FIRE RESISTANCE**

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. It is investigated influences of the trikhlorpropilfosfat for fire resistance and physicommechanical properties of maslobenzostoyky plastic compound. The possibility of partial replacement of softener of dioctylphthalate on трихлорпропилфосфат in plastic compound composition is shown Application phosphorus - chlorine-containing softeners is expedient for increase in fire resistance of plastic compounds on the basis of polyvinylchloride.

Keywords: plastic compound, physicommechanical properties, fire resistance, polyvinylchloride.