

УДК 678.743.22, 678.046.3

**Шарипов Б.Ф.** – студент

E-mail: [charpe@yandex.ru](mailto:charpe@yandex.ru)

**Абдрахманова Л.А.** – доктор технических наук, профессор

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

**Артамонов А.В.** – кандидат технических наук

**Гаркави М.С.** – доктор технических наук, профессор

**ЗАО «Урал-Омега»**

Адрес организации: 455037, Россия, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 89, стр. 7

**Нефедьев А.П.** – директор

**Немых Г.А.** – химик-технолог

**ООО «Евросинтез»**

Адрес организации: 457415, Россия, п. Желтинский, ул. Степная, д. 1/1

### **Влияние гидроксидов металлов на свойства ПВХ-композиции**

#### **Аннотация**

В работе исследована эффективность антипиренов в составе пластифицированных поливинилхлоридных композиций, предназначенных для переработки методом экструзии. Выявлено влияние антипиренов на горючесть композитов, на физико-механические характеристики, установлены зависимости от концентрации антипиренов, степени их дисперсности и гидрофобности. Определены оптимальные концентрации антипиренов в составе полимерных материалов с точки зрения влияния их на эксплуатационные свойства и перерабатываемость.

**Ключевые слова:** гидроксиды алюминия и магния, поливинилхлорид, гидрофобизация, наполнение, антипирен.

#### **Введение**

Основные промышленные полимерные композиты получены на основе органических полимеров или содержат в своем составе органические функциональные компоненты, которые воспламеняются и горят. Согласно общепринятой классификации полимерные материалы делят на сгораемые, трудносгораемые и несгораемые. Из сгораемых выделяют трудновоспламеняемые, а из трудносгораемых – самозатухающие.

Для оценки горючести существует большое разнообразие методов, каждый из которых характеризует горючесть полимерных материалов по различным параметрам: кинетическим, тепловым или концентрационным. Обычно полимерные материалы располагают в ряд по горючести, основываясь на показателе кислородного индекса. Но однако, корреляции между процессом горения материала в открытом пламене с этим показателем не выявлено. Это касается и других многочисленных методов оценки горючести полимеров. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо проводить сравнительные данные, особенно, если речь идет об оценке эффективности антипиренов в составе полимерных композиций.

Показатели горючести определяют и по качественным показателям, а также оценивают различные количественные параметры.

Для сравнения горючести различных полимерных материалов необходимо выбирать равные размеры и формы образцов и длительность и условия поджигания. В зависимости от природы полимера условия проведения эксперимента могут быть различными. На горючесть полимерных материалов оказывают влияние компоненты – наполнители, пластификаторы и другие технологические и эксплуатационные добавки.

Проблемы окружающей среды и здоровья человека, возникающие при использовании полимерных материалов, приводят к поиску новых экологически безопасных антипиренов для полимеров. Среди новых направлений в замедлении горения можно отметить следующие: интумесцентные (вспучивающиеся) системы, полимерные нанокompозиты, предкерамические добавки, легкоплавкие стекла, различные типы коксообразователей, а также системы, модифицирующие морфологию полимера.

Основные пути снижения горючести полимерных материалов опубликованы в ряде монографий и обзорных статей [1-7].

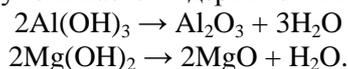
В обзоре [8] рассмотрены основные показатели, характеризующие огнезащитные свойства полимерных материалов и композитов на их основе: кислородный индекс, скорость распространения пламени, дымовыделение, способность образовывать коксовый слой и т.д. Выделены несколько групп методов, позволяющих повышать огнезащитные свойства полимеров и композитов. Обсуждаются механизмы действия антипиренов и интумесцентные свойства добавок.

Наиболее эффективным, практически реализуемым, способом увеличения огнестойкости является введение антипиренов в ходе изготовления полимерного материала или изделия. Антипирены могут быть инертны или химически активны по отношению к полимеру [1]. Практически всегда влияние антипиренов на горение полимерных материалов является множественным.

Антипирены не применяются для предотвращения возгорания материала, их действие основано на предотвращении распространения пламени, и замедлении вмешательства в тепловое разложение полимерного материала.

Из наиболее широко распространенных известны антипирены, механизм действия которых основан на разложении с выделением негорючих газов, снижающих температуру материала при горении и концентрацию горючих продуктов в зоне горения. К ним относятся гидроксиды алюминия и магния, занимающие более 40 % от объема всех антипиренов. Механизм антипирирующего действия связан с процессами, протекающими при горении в конденсированной среде, так как они не являются летучими в нормальных условиях горения.

При воздействии высоких температур они разлагаются с выделением воды. При этом внешняя температура полимера уменьшается и держится ниже эндотермической деградации:



Кроме того, гидроксиды металлов образуют защитный слой и при тепловом разложении ограждают поверхность полимера, уменьшают нагрев и перенос тепловой энергии к полимеру и доступ кислорода к полимеру.

Гидроксид алюминия разлагается при температурах 190-230 °С с выделением воды в зависимости от размера частиц. Частицы имеют размер от 0,25 до 3 мкм. В исходном состоянии они агрегированы. Гидроксид магния имеет размер исходных частиц от 0,5 до 5 мкм. Температура его разложения выше (порядка 300 °С).

Эффективны они в составе композиций в количестве 50-70 %. Практически эти антипирены играют роль наполнителей неорганической природы.

Введение больших эффективных количеств антипиренов приводит часто к трудностям при переработке, а также к снижению механических свойств. Выявлено характерное монотонное снижение прочностных показателей по мере увеличения объемной доли антипиренов. Поэтому основные исследования направлены на уменьшение размера частиц и снижение агрегирования. Вообще, влияние размеров частиц дисперсных антипиренов на прочностные свойства не однозначно.

Таким образом, все дисперсные наполнители-антипирены при создании полимерных композиций могут по-разному влиять на свойства полимера: ухудшать или улучшать их свойства. В связи с этим, наряду с оценкой горючести важно изучение эксплуатационных свойств композитов, в первую очередь, деформационно-прочностных.

#### **Объекты и методы исследований**

Базовый состав экструдированной ПВХ композиции, использованной в работе, представлен в табл. 1.

В качестве антипиренов выбраны следующие гидроксиды металлов:

- Гидрофобизированный гидроксид магния с размером частиц  $d_{98} \leq 20 \text{ мкм}$  и  $d_{98} \leq 100 \text{ мкм}$ ;
- Гидрофобизированный гидроксид алюминия с размером частиц  $d_{98} \leq 40 \text{ мкм}$  и  $d_{98} \leq 100 \text{ мкм}$ ;
- Исходный (негидрофобизированный) гидроксид алюминия с размером частиц  $d_{98} \leq 40 \text{ мкм}$  и  $d_{98} \leq 100 \text{ мкм}$ .

Таблица 1

Состав ПВХ-композиции	
Компонент	Содержание, масс.ч.
Суспензионный ПВХ С7059М	100
Термостабилизатор – двухосновный стеарат свинца	5
Пластификатор – диоктилфталат	40
Наполнитель – антипирен	25, 50, 75

Образцы готовились на лабораторном двухшнековом экструдере Lab Tech Scientific LTE 16-40 с фильерой круглого сечения (диаметр 3 мм). Температурный режим процесса экструзии регулировался по десяти зонам цилиндра и подбирался таким образом, чтобы при одинаковых скоростях вращения шнеков (14-16 об/мин) композиция экструдировалась с оптимальной мощностью загрузки двигателя (30-50 % от max). Время нахождения композиции в экструдере составляло 8-10 минут. Образцы представляли собой стренги – жгуты круглого сечения диаметром 3-5 мм (в зависимости от коэффициента разбухания расплава) и длиной 20-25 см.

В работе для оценки эффективности различных антипиренов пластифицированных ПВХ-композиций принята методика, заключающаяся в установлении продолжительности горения и тления образца после удаления источника загорания, потери массы испытуемого образца, максимальной длины обугленного участка и других параметров. При горении полимерных материалов, особенно применяемых в транспорте, строительстве и авиации, важна оценка и дымообразования. Полимерные материалы, у которых остаточное время самостоятельного горения длится не более 15 с, относят к самозатухающим.

Техника определения горючести ПВХ-пластиков состоит в следующем. Пламя газовой горелки регулируют так, чтобы высота его равнялась 10 см, и устанавливают горелку под углом 45°. Образец из испытуемого материала укрепляют на штативе в горизонтальном положении, внося его в пламя горелки на 10 с. По истечении 10с кран горелки закрывают и по секундомеру отмечают время горения (tr) образца вне пламени горелки до его затухания. Если пламя не гаснет через 15 с, то пламя задувают. После самостоятельного погасания материала или его задувания измеряют длину сгоревшего участка. Кроме того, при горении материала определяют: 1) наличие падающих горящих капель, 2) степень дымовыделения. Степень дымовыделения определяют зрительно по трехбалльной системе: слабое, умеренное, сильное.

Прочность при растяжении и относительное удлинение определялись на шести предварительно вырезанных образцах-стренгах длиной 150 мм на разрывной машине РМ-250 при скорости растяжения образцов 100 мм/мин.

Проведены эксперименты по определению энтальпии смачивания антипиренов диоктилфталатом. Эксперименты проводились на калориметре С80 с реверсивным устройством. 100 мг образца смешивалось с 0,9 см<sup>3</sup> ДОФ при 30<sup>0</sup>С. Для каждого образца эксперимент проводился не менее 3 раз (до 6 измерений). Знак «-» свидетельствует об экзотермической, «+» об эндотермической реакции смачивания.

### Обсуждение результатов

ПВХ сам по себе относится к самозатухающим материалам с кислородным индексом 47, однако в пластикатах эта величина снижается до 22 и менее [9]. Наличие пластификатора приводит к изменению условий взаимодействия полимера и наполнителя, что связано с его влиянием на подвижность цепей и конкурирующим взаимодействием растворителя с поверхностью наполнителя. Данные по энергии смачивания антипиренов пластификаторами позволяют оценить качество их поверхности и качество гидрофобизации. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные измерений смачиваемости антипиренов диоктилфталатом

№ п/п	Образец	Величина энтальпии смачивания, Дж/г						Среднее
		1	2	3	4	5	6	
1	Mg(OH) <sub>2</sub> г. 20 мкм	0,36	0,94	0,04	-0,79	-0,25	-0,34	<b>-0,01</b>
2	Mg(OH) <sub>2</sub> г. 100 мкм	-0,11	-0,06	-0,46	-0,06			<b>-0,17</b>
3	Al(OH) <sub>3</sub> 40 мкм	-0,15	0,20	2,83	1,77			<b>1,16</b>
4	Al(OH) <sub>3</sub> 100 мкм	0,28	0,31	0,03	0,30	-0,36		<b>0,23</b>
5	Al(OH) <sub>3</sub> г. 40 мкм	1,61	1,75	0,19	1,09			<b>0,91</b>
6	Al(OH) <sub>3</sub> г. 100 мкм	0,34	0,67	-0,05	0,41			<b>0,34</b>

Из представленных данных следует, что поверхностные свойства, как исходных, так и гидрофобизированных образцов антипиренов неоднородны. Причем, в гидрофобизированных образцах неоднородность проявляется даже в большей степени. Гидроксид магния приобретает большую степень гидрофобности по сравнению с гидроксидом алюминия (хотя для образца с размером частиц 20 мкм разброс показателей большой и противоречивый, который показывает, что есть участки гидрофобизированные, но есть и участки не содержащие гидрофобизатор).

В табл. 3 приведены данные по оценке влияния антипиренов на горючесть в ПВХ-пластикатах.

Таблица 3

### Результаты влияния антипиренов на ПВХ-пластикат

Антипирены в композиции 100 м.ч. ПВХ + 40 м.ч. ДОФ + 5 м.ч. стабилизатора ДОСС	Содержание антипиренов, м.ч.	Время самостоятельного горения, сек	Потеря массы при горении, %	Наличие горящих падающих капель (есть/нет)	Степень дымовыделения (слабое, умеренное, сильное)
Без антипирена	-	3,5	5	есть	сильное
Al(OH) <sub>3</sub> 40 мкм	25	2,5	3,8	нет	умеренное
	50	1,3	3,4	нет	умеренное
	75	2,8	3,0	нет	умеренное
Al(OH) <sub>3</sub> 100 мкм	25	1,6	2,8	нет	умеренное
	50	1,1	2,7	нет	умеренное
	75	2,6	2,5	нет	умеренное
Al(OH) <sub>3</sub> гидроф. 40 мкм	25	1,8	3,0	нет	умеренное
	50	1,5	2,4	нет	умеренное
	75	1,5	2,2	нет	умеренное
Al(OH) <sub>3</sub> гидроф. 100 мкм	25	1,6	2,8	нет	умеренное
	50	1,1	2,1	нет	умеренное
	75	1,3	3,2	нет	сильное
Mg(OH) <sub>2</sub> гидроф. 20 мкм	25	2,5	3,6	нет	сильное
	50	1,5	2,5	нет	сильное
	75	2,0	4,0	нет	сильное
Mg(OH) <sub>2</sub> гидроф. 100 мкм	25	1,6	2,8	нет	сильное
	50	1,4	2,7	нет	сильное
	75	1,2	3,5	нет	сильное

Во всех образцах с антипиренами наблюдается образование коксовой корки с последующим золообразованием. Из данных табл. 3 следует, что с увеличением содержания антипиренов их эффективность повышается по всем показателям огнестойкости.

Следует отметить, что гидрат окиси алюминия Al(OH)<sub>3</sub> относят к наиболее перспективным антипиренам-наполнителям пластифицированного ПВХ, механизм защитного действия которого основан на его эндотермическом разложении. Однако, введение даже 25 мас.ч. Al(OH)<sub>3</sub> ведет к снижению разрывной прочности ПВХ-композиций на 14 %, а при содержании 50 мас.ч. более чем на 20 % [10,11]. Установлено, что получить самозатухающий материал можно при концентрациях до 50 мас.ч. Al(OH)<sub>3</sub> только с размером частиц до 5 мкм, но при этом для Al(OH)<sub>3</sub> характерна сильная агрегация частиц, что ограничивает его применение.

Из данных табл. 3 следует, что эффективность антипиренов выше для более тонкодисперсных образцов, как для гидроксида алюминия, так и гидроксида магния. Причем, эта тенденция сохраняется и для гидрофобизированных образцов.

Далее представлены результаты по оценке деформационно-прочностных свойств композиций (табл. 4).

Таблица 4

**Изменение деформационно-прочностных свойств наполненных ПВХ-пластиков**

Антипирены в композиции 100 м.ч. ПВХ + 40 м.ч. ДОФ + 5 м.ч. стабилизатора ДОСС	Содержание антипиренов, м.ч.	Разрывная прочность, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Без антипирена	-	16,0	235
Al(OH) <sub>3</sub> 40 мкм	25	13,5	210
	50	10,0	185
	75	15,0	175
Al(OH) <sub>3</sub> 100 мкм	25	12,2	175
	50	10,8	160
	75	11,8	150
Al(OH) <sub>3</sub> гидроф. 40 мкм	25	12,2	180
	50	9,6	165
	75	12,5	150
Al(OH) <sub>3</sub> гидроф. 100 мкм	25	11,8	170
	50	9,0	162
	75	11,7	155
Mg(OH) <sub>2</sub> гидроф. 20 мкм	25	13,7	215
	50	11,7	205
	75	16,0	190
Mg(OH) <sub>2</sub> гидроф. 100 мкм	25	11,5	205
	50	10,5	165
	75	14,0	160

Действительно, оказалось, что увеличение содержания антипиренов-наполнителей приводит к закономерному снижению механических свойств. Однако, образцы, содержащие 25 м.ч. гидроксида алюминия с размером частиц 40 мкм и 25-50 м.ч. гидроксида магния с размером частиц 20 мкм вполне удовлетворяют требованиям ПВХ-пластиков, содержащих 30-40 м.ч. пластификатора. При введении 75 м.ч. антипиренов наблюдается увеличение прочности. В этих образцах выражена некоторая тенденция к росту горючести и к увеличению потере массы при горении для некоторых из них. При этом, увеличение прочности сопровождается дальнейшим падением деформативности образцов. Очевидно, что введение такого количества неорганического наполнителя приводит к деструктивным процессам в ПВХ, приводящим уже в процессе экструзии к структурированию макромолекул ПВХ, а потому и к росту прочности. С точки зрения перерабатываемости композиций более эффективно применение гидроксида магния, т.к. он разлагается при температурах выше 300<sup>0</sup>С, что дает возможность перерабатывать при температурах 200<sup>0</sup>С без разложения и потому без отрицательного влияния на качество экструдата. Кроме того, для гидроксида магния и степень гидрофобности выше.

Гидрофобизированный гидроксид магния с наименьшим размером частиц, показывает лучшие физико-механические свойства, по сравнению с гидроксидом алюминия.

Что касается, качества поверхности экструдатов при наполнении их антипиренами, то следует отметить следующее:

- применение гидроксида магния позволяет при всех концентрациях и при разной степени дисперсности получать материал с гладкой блестящей совершенной поверхностью, что связано с возможностью более качественной гомогенизации расплава за счет более эффективной гидрофобизации;

- при введении исходного негидрофобизированного гидроксида алюминия во всех случаях образуется матовая поверхность экструдата. Однако, при введении частиц с размером 100 мкм формируется шероховатая поверхность композита;

- в случае использования гидрофобизированного гидроксида алюминия во всех случаях образуется шероховатая поверхность, однако при размере частиц 100 мкм поверхность образцов блестящая, а при использовании частиц с размером 40 мкм поверхность матовая.

### Заключение

Установлено, что с увеличением содержания антипиренов по всем показателям огнестойкости их эффективность повышается, время самостоятельного горения было снижено в среднем на 65 %.

Обработка гидрофобизатором при помоле более эффективна для гидроксида магния по сравнению с гидрофобизированными образцами гидроксида алюминия.

Однако, с точки зрения антипиряющих свойств более эффективен гидроксид алюминия (можно сравнить данные для двух видов антипиренов с размером частиц 100 мкм, табл. 3), причем гидрофобизация оказывает положительное влияние на эффективность его как антипирена, но, в основном, для мелкодисперсных частиц. Для композиций с размером частиц 100 мкм гидрофобизация практически не оказывает влияние на показатели огнестойкости.

Таким образом, при производстве пленочных материалов каландрированием на основе пластифицированного ПВХ желателен применение наполнителей-антипиренов с минимальным размером частиц (20 и 40 мкм). Все использованные антипирены могут быть рекомендованы в качестве наполнителей ПВХ, в том числе, скорее всего и для жестких изделий, где антипиряющая роль не столь принципиальна.

### Список библиографических ссылок

1. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 220 с.
2. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
3. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
4. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.
5. Халтуринский И.А., Берлин А.А. Современные представления о горении полимеров и механизм действия ингибиторов // Матер. IV Межд. Конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». – Волгоград: РПК «Политехник», 2000. – С. 123-142.
6. Заиков Г.Е., Арцис М.И. Антипирены для полимерной промышленности // Химическая промышленность, 2000, № 5. – 50 с.
7. Систер В.Г., Иванникова Е.М., Ломакин С.М. Экологический аспект снижения горючести полимерных материалов // Альтернативная энергетика и экология, 2011, № 9. – С. 156-169.
8. Перминов Я.О., Лысенко В.А., Асташкина О.В., Лысенко А.А. Огнезащитные полимерные материалы. Обзор. // Дизайн. Материалы. Технология, 2013, Т. 5, № 30. – С. 82-89.
9. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. – СПб.: Профессия, 2007. – С. 467-530.
10. Гукешева Л.М., Тхакахов Р.Б., Бегретов М.М., Тхакахов Э.Р. Влияние концентрации и степени измельчения антипиреннаполнителя на физические свойства ПВХ-композиций // Пластические массы, 2006, № 6. – С. 13-14.
11. Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Галеев Р.Р., Хозин В.Г. Разработка пластифицированных поливинилхлоридных композиций пониженной горючести // Тезисы X международной конференции «Олигомеры-Х». – Волгоград, 2009. – 192 с.

**Sharipov B.F.** – student

E-mail: [charpe@yandex.ru](mailto:charpe@yandex.ru)

**Abdrakhmanov L.A.** – doctor of technical sciences, professor

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

**Artamonov A.V.** – candidate of technical sciences

**Garkavi M.S.** – doctor of technical sciences, professor

**CJSC «Ural-Omega»**

The organization address: 455037, Russia, Magnitogorsk, Lenina, 89, p. 7

**Nefed'ev A.P.** – director

**Nemyh G.A.** – chemical engineer

**LTD «Evrosintez»**

The organization address: 457415, Russia, Zheltinsky vil., Stepnaya st., 1/1

### **The influence on the properties of metal hydroxides PVC-composition**

#### **Resume**

We have studied the effectiveness of flame retardants in the composition of plasticized polyvinyl chloride compositions, intended for processing by extrusion, which was carried out on a twin screw extruder. The influence of fire retardants on the flammability of composites on the physical and mechanical properties, are set depending on the concentration of flame retardants, the degree of dispersion and hydrophobicity. It was found that with increasing content of flame retardants in all indicators of fire resistance of their efficiency is improved, while self-combustion was reduced by an average of 65 %. Indeed, it was found that an increase in the content of flame retardant fillers leads to a natural reduction in the mechanical properties. However, the samples containing aluminum hydroxide and magnesium hydroxide with a small particle size quite satisfy the requirements of plasticized PVC containing 30-40 pbw plasticizer. Thus, in the production of film-based materials calendaring PVC plasticized-retardants is desirable to use fillers with a minimum grain size (20 and 40 microns). All the used flame retardants can be recommended as PVC excipients, including most likely hard and products where no such role antiperiruyuschaya schematic.

**Keywords:** hydroxides of aluminum and magnesium, polyvinyl chloride, hydrophobization, filler, flame retardant.

#### **Reference list**

1. Kodolov V.I. Fire resistance and combustibility of polymer materials. – M.: Chemistry, 1976. – 220 p.
2. Kodolov V.I. Flame retardants polymeric materials. – M.: Chemistry, 1980. – 274 p.
3. Aseeva R.M., stammering GE Combustion of polymeric materials. – M.: Nauka, 1981. – 280 p.
4. Mihailin Y.A. Heat, heat and flame resistance of polymeric materials. – SPb.: Nauchnyye osnovy i tekhnologii, 2011. – 416 p.
5. Khalturinsky I.A., Berlin A.A. Modern views on the burning of polymers and the mechanism of action of inhibitors // Proc. IV Int. Conf. «Polymeric materials low flammability». – Volgograd: Polytechnic, 2000. – P. 123-142.
6. Zaikov G.E., Artsis M.I. Flame retardants for plastics industry // Khimicheskaya promyshlennost', 2000, № 5. – 50 p.
7. Sister V.G., Ivannikova E.M., Lomakin S.M. The environmental aspect of reducing the flammability of polymeric materials // Al'ternativnaya energetika i ekologiya, 2011, № 9. – P. 156-169.
8. Perminov Y.O., Lysenko V.A., Astashkina O.V., Lysenko A.A. Fire retardant polymer materials. Overview // Design. Materials. Technology, 2013, 5 T., № 30. – P. 82-89.
9. C. Wilkie, J. Summers, Daniels J. PVC. – SPb.: Professiya, 2007. – P. 467-530.
10. Gukepsheva L.M., Thakahov R.B., Begretov M.M., Thakahov E.R., Influence of concentration and fineness antipirenapolnitelya on the physical properties of PVC-compounds // Plasticheskiye massy 2006, № 6. – P. 13-14.
11. Abdrakhmanov L.A., Nizams R.K., Galeev R.R., Khozin V.G. Development of plasticized PVC compositions of the lowered combustibility // Abstracts of the X International Conference «Oligomers-X». – Volgograd, 2009. – 192 p.