

НОВЫЕ АНТИПИРЕНЫ КАК ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

Г.В. Плотникова,
доцент кафедры
пожарно-технической
экспертизы ФГОУ
ВПО ВСИ МВД
России, к.ю.н., доц.

К.Л. Кузнецов,
старший инспектор
ГПН
по Шелеховскому
району

Д.В. Сафронов,
эксперт сектора
судебных экспертиз
ГУ СУ ФПС ИПЛ
по Республике
Хакасия

В.Ю. Селезнев,
начальник ГУ СУ
ФПС ИПЛ
по Иркутской
области

Полимерные материалы, широко применяемые в промышленности и в быту, обладают одним из самых существенных недостатков, высокой пожарной опасностью. При возникновении пожаров материалы и изделия из термопластов плавятся, растекаются. При их горении выделяется большое количество дыма. Для снижения пожарной опасности полимерных материалов и изделий из них применяется несколько способов, одним из самых эффективных считается введение антипиренов. В результате введения впервые полученных фосфорсодержащих соединений пожарная опасность поливинилхлоридных пластизолов снизилась. При проведении исследований установлено, что новые антипирены выполняют роль термостабилизаторов.

High fire risk is an essential disadvantage of polymeric materials which are widely used in industry and life. Materials and productions of thermoplastic melt. While burning they emit lot of smoke and the temperature of fire rises. There are some ways to reduce fire risk of polymeric materials and their productions, and one of the most effective methods is addition of fire retardant. After adding pioneer derived phosphorous-containing compounds the fire risk of polyvinylchloride plastisols was reduced. During the investigation it was established that new fire retardants act as heat-loss stabilizers.*

* Plotnikova G.V., Kuznetsov K.L., Safronov D.V., Seleznev V.J. New flame retardants as heat stabilizers for PVC plastisol.

Одним из наиболее распространенных направлений применения термопластов последних лет является строительство. По своим техническим характеристикам они успешно конкурируют с другими строительными и отделочными материалами. Одним из основных сдерживающих факторов применения термопластов как в промышленности, так и в быту является их высокая пожарная опасность. Термопластичные материалы изготавливаются на основе синтетических и искусственных высокомолекулярных соединений¹. Широко применяются термопласты и в такой отрасли народного хозяйства, как приборостроение. Здесь получен самый высокий экономический эффект, который в среднем в 1,5-2,0 раза выше, чем в других отраслях машиностроения. Объясняется это, в частности тем, что большая часть полимеров перерабатывается в приборостроении самыми прогрессивными способами, что повышает уровень полезного использования термопластов, увеличивает коэффициент замены дорогостоящих материалов. Наряду с этим значительно снижаются затраты живого труда.

Главной отличительной особенностью пластмасс этой группы является способность неоднократно плавиться. Для придания эластичности и пластичности при переработке и эксплуатации в полимерные материалы вводят пластификаторы, которые облегчают диспергирование в полимерах сыпучих ингредиентов и снижают температуру их переработки. К важнейшим пластификаторам относятся эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей, монокарбоновых кислот, фосфорной кислоты, полиэфиры, соединения, содержащие эпоксидные смолы, а также хлорированные парафины. Все указанные выше группы пластификаторов за исключением эфиров фосфорной кислоты и хлорпарафинов повышают горючесть термопласта².

В состав термопластов, кроме полимеров, наполнителей, входят дополнительные ингредиенты, без которых невозможна переработка и эксплуатация. К ним относятся стабилизаторы, препятствующие изменению физико-механических и физико-химических показателей под действием кислородного воздуха, озона, агрессивных веществ, света, радиации и других факторов. В композицию небольшими порциями вводят технологические добавки: смазывающие вещества, отвердители, ускорители, инициаторы, поверхностно-активные вещества и т.д.³

Большинство пожаров, произошедших в последнее время, связаны с горением термопластов, которое сопровождается выделением большого количества дыма, высокой температурой пожара и, как следствие, гибелью людей.

Проблема снижения пожарной опасности современных термопластичных материалов не решена до настоящего времени ни в России, ни за рубежом и остается актуальной.

Одним из наиболее широко используемых способов снижения пожарной опасности полимерных материалов является введение в состав композиций веществ, замедляющих горение (антипиренов). При их введении снижение горючести происходит за счет изменения механизма кинетики

химических реакций при горении в конденсированной и газовой фазах. Накопленные экспериментальные данные по снижению пожароопасных свойств полимерных материалов свидетельствует о том, что наиболее эффективными являются фосфорсодержащие антипирены. В свою очередь, соединения, содержащие фосфор, получают многостадийным способом на основе токсичных, дорогостоящих веществ, которые оказывают антипирлирующее действие, если вводятся в состав композиций в больших количествах, не менее 5 % по фосфору, что приводит к значительному удорожанию конечных изделий. Все эти факторы влияют на снижение спроса на фосфорсодержащие антипирены.

Выбор темы данной статьи обусловлен актуальностью проблемы снижения пожарной опасности термопластов и поиском новых антипиренов для поливинилхлоридных пластизолов, выполняющих функцию термостабилизаторов.

Объектами исследования были выбраны поливинилхлоридные пластизолы, как одни из самых распространённых многотоннажных полимеров в мировой промышленности, которые являются сырьем для производства множества строительных материалов: оконных профилей, подоконников, кабельных каналов, труб и гофрированных шлангов для электропроводов, кабельно-проводниковой продукции, плинтусов и различных аксессуаров, а также поливинилхлоридных пленок, линолеума, тары и упаковки и даже искусственной кожи, отличающиеся от других термопластичных материалов большим содержанием пластификатора (65 %). В качестве антипиренов были изучены новые фосфорорганические соединения, которые получены в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского из нетоксичного красного фосфора по одностадийному методу.

Работа выполнена в соответствии с междисциплинарными интеграционными проектами СО РАН № 153 «Направленный синтез фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора...» и № 32 «Разработка научных основ направленного синтеза функциональных фосфорорганических материалов с использованием элементного фосфора», а также научно-исследовательской работой, выполняемой по плану института.

Цель исследования – экспертная оценка пожарной опасности термопластов с добавками фосфорсодержащих антипиренов, изучение влияния этих соединений как термостабилизаторов для поливинилхлоридных пластизолов.

Термостабилизаторы выполняют две функции: обеспечивают термическую стабильность смеси полимеров в процессе переработки и термостабильность изделия в процессе его эксплуатации. Поэтому в состав смеси полимерных материалов (в поливинилхлорид) добавляют термостабилизатор из такого расчёта, что он будет предотвращать разложение полимера не только в процессе переработки, но и в процессе эксплуатации. Это необходимо для того, что в ряде случаев изделия из термопластов подвергаются термическому нагреву, например электрокабели и провода.

Существует множество термостабилизаторов различных по химическому составу, внешнему виду и агрегатному состоянию (жидкие, твердые)⁴. Применяемые для поливинилхлорида стабилизаторы в настоящее время можно разделить на следующие группы:

- 1) свинцовые;
- 2) оловоорганические;
- 3) барий кадмий цинковые;
- 4) кальций цинковые.

Наиболее распространёнными в России являются: соли стеариновой кислоты (стеараты бария, кальция, кадмия, свинца и цинка), соли свинца (трехосновной сульфат свинца). Иногда используют оловоорганические соединения (преимущественно типа диалкилкарбоксилатов или диалкилтиокарбоксилатов). Очень важным свойством термостабилизаторов является взаимное усиление их действия, поэтому очень часто для термостабилизации используется не один, а два и более видов термостабилизаторов. Например, если добавить в поливинилхлорид одну весовую часть стеарата бария и одну весовую часть стеарата кадмия, термостабильность смеси поливинилхлорида будет намного выше, если мы добавим только две (и даже три) части только стеарата бария либо только стеарата кадмия⁵.

Стеараты металлов и соли свинца являются твердыми веществами. Жидким стабилизатором, по внешнему виду напоминающим пластификатор диоктилфталат, но обладающим характерным запахом, является оловоорганический стабилизатор.

Некоторые стабилизаторы обладают сильной токсичностью и оказывают вредное действие на организм человека, к их числу относятся соли свинца и стеарат кадмия (последний существенно менее вреден, чем свинец), они применяются только для изготовления изоляционных материалов и материалов технического назначения, в том числе для пластиковых окон⁶. Для получения пластикатов и смесей поливинилхлорида, использующихся для изготовления изделий пищевого и медицинского назначения, применяются стеараты кальция, цинка и некоторые оловоорганические термостабилизаторы.

В процессе переработки термостабилизаторы вступают в химические реакции с хлористым водородом и при этом они расходуются, происходит уменьшение их содержания в смеси, поэтому нельзя бесконечно долго подвергать смесь поливинилхлорида термическому воздействию⁷. Время, в течение которого нагреваемая смесь поливинилхлорида не теряет свои свойства и не выделяет хлористый водород называется временем термостабильности. Время термостабильности зависит от видов применяемых стабилизаторов, от их содержания и соотношения в смеси и от температуры переработки. Температура переработки смесей поливинилхлорида составляет 150-200°C, в зависимости от их состава время термостабильности может изменяться от нескольких десятков минут до нескольких часов⁸.

В качестве исходных материалов использовали эмульсионный поливинилхлорид, фосфорорганические соединения, впервые полученные на химическом факультете Иркутского государственного университета и в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Эмульсионный поливинилхлорид ПВХ Е 6250-Ж, произведенный на предприятии ООО “УсольеХимпром” и соответствующий ГОСТ 14039-78, представляет собой горючий белый порошок следующего состава в % (масс): основное вещество 97,3; моноалкилсульфонат 2,7 (эмульгатор, используемый при получении ПВХ). Температура плавления 82°C; температура кипения 180 – 220°C; плотность 1430 кг/м³, дисперсность образца менее 0,6 мкм. Температура воспламенения 335°C; температура самовоспламенения 530°C. Для приготовления пластизолов поливинилхлорида (ПВХ) в качестве пластификатора использовали диоктилфталат (ДОФ), стабилизатора – стеарат бария и кадмия, соответствующие ТУ 6-09-17-319-96. В качестве исследуемых замедлителей горения были использованы фосфорорганические соединения: h 834; Е-7; трибензилфосфиноксид (ТБФО); аддукт стирилфосфоновой кислоты и триазола (АСФК).

Для проведения исследовательской работы над термопластичными материалами были использованы поливинилхлоридные пластизолы, которые отличаются от других поливинилхлоридных материалов максимальным содержанием пластификатора и являются наиболее горючими.

Результаты определения группы горючести исследуемых образцов, содержащих новые антипирены и традиционный стабилизатор, а также образцов с новыми антипиренами, но без данного стабилизатора показали, что наблюдается снижение температуры отходящих газов в среднем на 11 % у образцов, в которые были введены только исследуемые новые фосфорорганические соединения, а также зафиксировано увеличение времени достижения максимальной температуры отходящих газов в среднем на 14 %, у образцов, в которые были введены только фосфорорганические соединения, по сравнению с образцом, не содержащим стабилизатор и исследуемые добавки. Это означает, что исследуемые соединения фосфора выполняют функцию термостабилизаторов. Следует отметить, что при добавлении в состав пластизола поливинилхлорида соединения с названием Е-7, время достижения максимальной температуры увеличилась на 10 % по сравнению с образцом без добавок и без стабилизатора. Следовательно, данное фосфорсодержащее соединение является наиболее эффективным термостабилизатором для поливинилхлоридных пластизолов. Уменьшение потери массы зафиксировано для образцов без стабилизатора и с добавками исследуемых антипиренов. Наименьшая потеря массы наблюдалась при введении соединения Е-7.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Введение в состав поливинилхлоридных пластизолов исследуемых фосфорорганических соединений (h 834; Е-7; трибензилфосфиноксида (ТБФО); аддукта стирилфосфоновой кислоты и триазола (АСФК)) приводит во всех случаях к снижению температуры отходящих газов, увеличению времени достижения максимальной температуры отходящих газов, увеличению времени задержки воспламенения, уменьшению потери массы

образцов по сравнению с пластизолями без добавок.

2. Все исследуемые новые фосфорорганические соединения являются термостабилизаторами для поливинилхлоридных пластизолов.

ПРИМЕЧАНИЯ

¹ См.: Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 213-243.

² См.: Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981. 735 с.

³ См.: Маския Л. Добавки для пластических масс. М.: Химия, 1978. 181 с.

⁴ См.: Наполнители для полимерных композиционных материалов.

⁵ См.: Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. М.: Химия, 1981. 280 с.

⁶ См.: Щеглов П.П. Пожароопасность полимерных материалов / П.П. Щеглов, В.Л. Иванников. М.: Стройиздат, 1982. 175 с.

⁷ См.: Ричардсон М. Общие представления о полимерных композиционных материалах. М.: Химия, 1980. С. 13 - 49.

⁸ См.: Воробьев В.А. Горючесть полимерных строительных материалов / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов, В.А. Ушаков. М.: Химия, 1976. 224 с.