

УДК.691.1

**Н.А. Халтуринский, А.В. Голованов, М.Н. Попова, Е.В. Соловьева,
Ю.А. Пелевин**

МАТЕРИАЛЫ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПВХ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

Описан один из основных способов снижения горючести материалов из поливинилхлорида – использование фосфатных пластификаторов и олигомерных модификаторов, содержащих фосфор и хлор. Приведены зависимость скорости распространения пламени по поверхности пластифицированных ПВХ-материалов от концентрации кислорода в окислителе. В результате проведенных исследований установлено, что наименьшей пожарной опасностью обладают ПВХ-материалы, наполненные гидроксидом алюминия и каолином.

Пожарная опасность полимерных материалов; минеральные наполнители; диффузионное горение полимеров; дымообразующая способность фосфатные пластификаторы; минеральные наполнители; полипропилен.

**N.A. Khalturinsky, A.V. Golovanov, M.N. Popova, E.V. Solovieva,
Y.A. Pelevin**

MATERIALS FROM RECYCLED PVC REDUCED COMBUSTIBILITY

The authors of the article described one of the main ways to reduce the Flammability of materials of PVC - use of phosphate plasticizer and oligomeric modifiers containing phosphorous and chlorine. Given the dependence of the flame propagation velocity on the surface of plasticized PVC-materials on the oxygen concentration in the oxidizer. It was determined that the lowest fire danger have PVC-materials, filled with aluminum hydroxide and kaolin.

Fire danger of polymeric materials; mineral fillers; diffusive combustion of polymers; smoke-forming ability phosphate plasticizers; mineral fillers; polyvinylchloride.

При разработке полимерных строительных материалов помимо достижения высоких физико-механических показателей и уменьшению их стоимости следует стремиться к снижению пожарной опасности. Поскольку горючесть пластифицированных ПВХ-материалов в результате увеличения содержания горючих диэфирных пластификаторов и модификаторов возрастает по сравнению с винипластом, то одним из основных способов снижения горючести таких материалов является использование фосфатных пластификаторов и олигомерных модификаторов, содержащих фосфор и хлор.

В результате проведенной работы установлено, что лучшей термостойкостью и пониженной пожарной опасностью обладают ПВХ-материалы, содержащие смесь 4–6 % мас. фосфатного пластификатора и фосфорхлорсодержащего олигоэфирметакрилата (ОЭМ) в соотношении 1:1, что обеспечивает содержание фосфора в материалах примерно 0,31–0,47 %. Меньшее количество ОЭМ не позволяет достичь существенного улучшения свойств ПВХ-материалов, а увеличение содержания ОЭМ до 5 % мас. приводит к повышению их пожарной опасности, что объясняется, по-видимому, его недостаточной полимеризацией в процессе получения материалов на основе отходов пластифицированного ПВХ. Фосфатный пластификатор хорошо совмещается с ПВХ, а ОЭМ лучше, чем инден-кумароновый полимер уменьшает пожарную опасность. Замена 1,5 % мас. ОЭМ на 5 % мас. Sb_2O_3 повышает пожарную безопасность материалов (рис. 1).

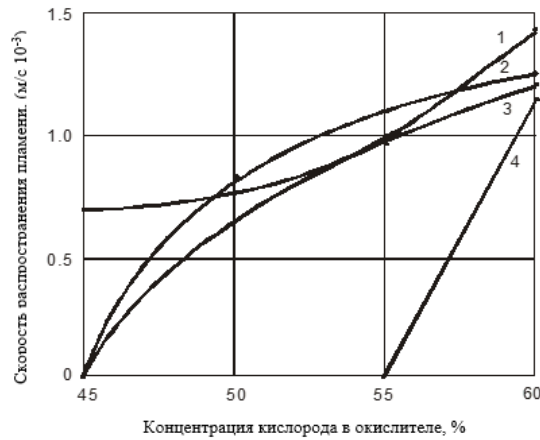


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени по поверхности пластифицированных ПВХ-материалов от концентрации кислорода в окислителе:
 1 – ДАФФ и инден-кумароновый полимер по 2,5 % мас., Sb_2O_3 – 5 % мас.;
 2 – инден-кумароновый полимер – 2,5 мас., Sb_2O_3 – 5 % мас.;
 3 – ДАФФ – 2,5 % мас., ОЭМ – 1 % мас., Sb_2O_3 – 10% мас.; 4 – ДАФФ и ОЭМ по 2,5 % мас., Sb_2O_3 – 5 % мас.

Минеральные наполнители повышают термостойкость полимерных материалов и снижают их пожарную опасность. Ниже приведены основные пожароопасные свойства материалов на основе вторичного ПВХ, наполненных каолином (данные в числителе – при содержании каолина 2 % мас., в знаменателе – 27,5 % мас.):

- ◆ температура самовоспламенения, °С – 400/410;
- ◆ кислородный индекс, % – 28,3/29,3;
- ◆ предельная концентрация кислорода, % – 40/45;
- ◆ скорость распространения пламени при концентрации кислорода в окислителе 60 %, (м/с) 10^{-3} – 1,44/2,35;
- ◆ коэффициенты дымообразования, $H_p \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$:
- ◆ в режиме пиролиза – 1090/620;
- ◆ в режиме горения – 580/280.

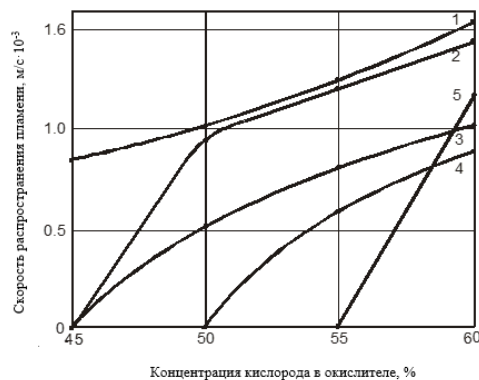


Рис. 2. Скорость распространения пламени по поверхности наполненных (27,5 % мас.) ПВХ-материалов: 1 – мел; 2 – талькомагнезит; 3 – $Mg(OH)_2$; 4 – $Al(OH)_3$; 5 – каолин

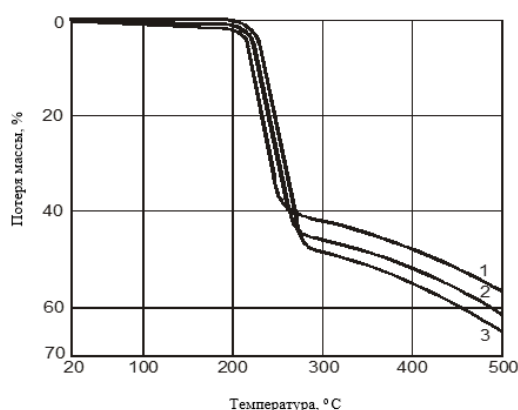


Рис. 3. Термогравиметрические кривые наполненных (27,5 % мас.) ПВХ-материалов: 1 – каолин; 2 – мел; 3 – $Al(OH)_3$

В результате проведенных исследований установлено, что наименьшей пожарной опасностью обладают ПВХ-материалы, наполненные гидроксидом алюминия и каолином (рис. 2 и 3). Температура начала интенсивного разложения вторичного ПВХ составляет ~ 185 °С. Основным фактором, определяющим эффективность гидрат содержащих веществ как флегматизаторов пламени, является близость температур дегидратации наполнителя и начала интенсивного разложения вторичного ПВХ. Этим объясняется высокая эффективность $Al(OH)_3$ ($T_{пр} \sim 180$ °С). Низкая эффективность других наполнителей обусловлена высокой температурой разложения $Mg(OH)_2 \sim 240$ °С и талькомагнезита ~ 485 °С, низкой температурой дегидратации буры. По данным термогравиметрического анализа дегидратация использованной в работе буры протекает при температуре ~ 30 °С. Кроме того, $Mg(OH)_2$ и талькомагнезит поглощают HCl , выделяющийся при терморазложении ПВХ, с образованием стабильного в условиях горения хлорида магния (температура разложения $MgCl_2$ выше 1400 °С). Низкая эффективность оксида алюминия объясняется тем, что Al_2O_3 не содержит химически связанной воды, а лишь играет роль негорючей инертной компоненты материала.

Применение мела в качестве наполнителя приводит к повышению пожарной опасности ПВХ-материалов. Это связано с тем, что образующийся при дегидрохлорировании полимера HCl адсорбируется на поверхности наполнителя и не участвует в флегматизации пламени и ингибировании радикальных цепных процессов в газовой фазе вследствие взаимодействия HCl с мелом, приводящего к образованию хлорида кальция, стабильного в условиях горения ПВХ-материалов (температура разложения $CaCl_2$ больше 1600 °С). Кроме того, взаимодействие $CaCO_3$ с HCl сопровождается значительным выделением тепла, примерно 3900 кДж/кг, а эндотермический распад мела на CaO и CO_2 при температуре ниже 685 °С по данным дериватографических исследований идет с незначительной скоростью. Поэтому, частичная замена $Al(OH)_3$ или каолина мелом с целью снижения токсичности продуктов пиролиза и горения ПВХ-материалов приводит к закономерному повышению горючести материалов на основе вторичного ПВХ, а также их дымообразующей способности в режиме пиролиза.

Влияние природы неорганических наполнителей на горючесть ПВХ-материалов становится особенно заметным при определении предельной концентрации кислорода в условиях распространения пламени по горизонтальной поверхности образцов материалов.

У ПВХ-материалов, имеющих сравнительно близкие значения KI (27,9–32,2 %), предельные концентрации кислорода различаются между собой на 2,5–20 %. По-видимому, при распространении пламени по горизонтальной поверхности значительно возрастают потери тепла через конденсированную фазу волны горения и, следовательно, указанные показатели существенно зависят от теплофизических свойств материалов и использованных наполнителей. Этим объясняется высокая эффективность каолина с точки зрения снижения горючести наполненных ПВХ-материалов. По данным термогравиметрического анализа каолин теряет химически связанную воду при температуре ~ 430 °С, переходя в метакаолинит.

В присутствии гидроксида алюминия и каолина происходит значительное уменьшение дымообразующей способности ПВХ-материалов (до 650 и 510 $H_{п} \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ в режиме пиролиза и до 190 и 270 $H_{п} \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ в режиме горения). Значения D_{max}^m снижаются также при использовании талькомагнезита и оксида алюминия. Следует отметить, что дымообразующая способность исследованных ПВХ-материалов в режиме пиролиза более чем в 2 раза выше, чем в режиме горения, что характерно для коксующихся материалов. Однако все они относятся к материалам с высокой дымообразующей способностью (D_{max}^m в режиме пиролиза больше 500 $H_{п} \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$). Интересно отметить, что в большинстве случаев, чем ниже $T_{нр}$ наполненных ПВХ-материалов, тем меньше их дымообразующая способность.

При горении материалов на основе отходов ПВХ-пластиката, наполненных мелом и $Mg(OH)_2$, образуется меньше HCl по сравнению с материалом, содержащим каолин.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что путем рационального сочетания фосфатных пластификаторов и фосфорхлорсодержащих олигомерных модификаторов, гидратосодержащих минеральных наполнителей, оксидов металлов-синергистов снижения воспламеняемости горючести – производных ферроцена, а также в качестве дымоподавителей, можно получить материалы на основе вторичного ПВХ с хорошими эксплуатационными показателями и низкой пожарной опасностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ушков В.А., Голованов А.В., Нагоновский Ю.К. Термостойкость и пожарная опасность материалов на основе вторичных полиолефинов // Строительные материалы. – 2011. – № 3. – С. 82-84.
2. Халтуринский Н.А., Лалаян В.М., Ушков В.А. и др. Термохимические параметры свечного горения полимерных материалов вблизи предела // Химическая физика. – 1989. – Т. 8, № 1. – С. 112-115.
3. Андрианов Р.А., Булгаков Б.И., Попова М.Н. Снижение пожароопасности пластифицированного ПВХ // Конструкции из композиционных материалов. – 2002. – Вып. 2. – С. 54-57.
4. Андрианов Р.А., Булгаков Б.И., Попова М.Н. Влияние минеральных наполнителей на пожарную опасность поливинилхлорида // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – Вып. 2. – С. 49-51.

Статью рекомендовал к опубликованию профессор Б.И. Булгаков.

Халтуринский Николай Александрович – ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; e-mail: khalturinsky2010@yandex.ru; 119991, Москва, ул. Косыгина, 4; д.х.н.; профессор.

Голованов Андрей Владиславович – ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»; e-mail: fakultetst@mail.ru; 129337, Москва, Ярославское шоссе, 26; тел.: 849528749143101; кафедра полимерных строительных материалов и прикладной химии; к.т.н.

Попова Марина Николаевна – e-mail: popovavologda@yandex.ru; тел.: 89671455262; кафедра полимерных строительных материалов и прикладной химии; д.х.н.; профессор.

Соловьева Екатерина Вячеславовна – ФГБОУ ВПО «Вологодский государственный технический университет»; e-mail: evsvologda@mail.ru; 160035, г. Вологда, Ленина, 15; тел.: 89115349289; к.т.н.; доцент.

Пелевин Юрий Анатольевич – студент инженерно-строительного факультета.

Khalturinsky Nikolay Aleksandrovich – Institute for chemical physics Institute. N.N. Semenova RAS; e-mail: khalturinsky2010@yandex.ru; 4, Kosy'gina street, Moscow, 119991, Russia; dr. of chem. sc.; professor.

Golovanov Andrey Vladimirovich – Federal State Educational Institution «Moscow state construction University»; e-mail: fakultetst@mail.ru; 26, Yaroslavl highway, Moscow, 129337, Russia; phone: +749528749143101; the department of polymer construction materials and applied chemistry; cand. of eng. sc.

Popova Marina Nikolaevna – e-mail: popovavologda@yandex.ru; phone: +79671455262; the department of polymer construction materials and applied chemistry; dr. of chem. sc.; professor.

Solovieva Ekaterina Vyacheslavovna – Federal State Educational Institution «Vologda state technical University»; e-mail: evsvologda@mail.ru; 15, Lenin, Vologda, 160035, Russia; phone: +79115349289; cand. of eng. sc.; associate professor.

Pelevin Yuri Anatolievich – student of civil Engineering faculty.

УДК 678.6

Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, И.А. Новаков

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ПН-1 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ С Пониженной ГОРЮЧЕСТЬЮ*

Представлены результаты модификации ненасыщенного полиэфира марки ПН-1 сополимеризацией с фосфорхлорсодержащим диметакрилатом в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем. Приведены свойства сополимеров. Установлено, что синтезированные сополимеры обладают свойствами на уровне отвержденного немодифицированного полиэфира, пониженной горючестью и могут быть рекомендованы в качестве связующих при получении огнеустойчивых композиционных материалов, в частности, стеклопластиков.

Ненасыщенный полиэфир; фосфорхлорсодержащий диметакрилат; модификация; сополимеризация; окислительно-восстановительные иницирующие системы; свойства сополимеров; пониженная горючесть.

G.D. Bakhtina, A.B. Kochnov, I.A. Novakov

MODIFICATION OF POLYESTER RESIN PN-1 FOR PREPARE A BINDER WITH LOWER BURNING QUALITY

The results of the unsaturated polyester resin modification by a radical copolymerization with phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate in the presence of redox systems are introduced. The properties of copolymers are given. It is established that synthesized copolymers

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0798.