УДК 678.743

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-5-252-74-79

*В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, М. А. Москвичева
А. Г. Степанова, О. К. Соболева, А. В. Сычев*

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИДА МАГНИЯ
НА СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИКАТОВ**

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета
E-mail: krekaleva@post.volpi.ru**

Работа посвящена исследованию влияния модифицированного фосфорборсодержащим олигомером (ФБО) гидроксида магния на физико-механические свойства и снижение горючести композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ). Проведенные испытания показали, что введение в поливинилхлоридные композиции модифицированного гидроксида магния позволяет получить материал пониженной горючести, обеспечивая при этом повышение условной прочности при растяжении и твердости.

Ключевые слова: гидроксид магния, модифицированный минеральный наполнитель, понижение горючести, поливинилхлорид.

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Крекалева Т. В., Москвичева М. А., Степанова А. Г., Соболева О. К., Сычев А. В., 2021.

Поливинилхлорид можно считать одним из важнейших термопластов нашего времени. Уникальное сочетание физико-химических характеристик ПВХ позволяет использовать этот материал в качестве эффективной замены дерева, стеклу, металлу и некоторым видам пластика. Диапазон свойств материалов из ПВХ очень широк, что позволяет удовлетворить самые разнообразные функциональные требования, предъявляемые к продукции различного назначения [1]. Изделия из ПВХ отличаются высокой прочностью при статических нагрузках (длительная прочность не менее 10 МПа), высоким модулем упругости (до 2500–3000 МПа), хорошей стойкостью к химически агрессивным средам, отсутствием предрасположенности к растрескиванию.

Наиболее распространенным среди пластификаторов ПВХ общего назначения является диоктилфталат (ДОФ). Однако его введение в композиции способствует увеличению горючести материала. Так, при содержании в композиции ПВХ более 40 % диоктилфталата, кислородный индекс пластика соответствует самому ДОФ [1]. При горении пластифицированных композиций ПВХ хлористый водород остается одним из основных летучих продуктов деструкции, но в результате термического разложения

пластификаторов увеличивается доля летучих органических соединений, что приводит к повышению пожароопасности таких материалов.

Современной тенденцией создания поливинилхлоридных пластикаторов является использование в их составе природных минеральных наполнителей [2]. Активные наполнители проявляют свойства антипиренов, разлагающихся с выделением воды, диоксида углерода и других разбавителей газовой фазы горящего полимера. К таким наполнителям относят гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты металлов, фосфаты и т. д. Гидроксиды металлов разлагаются с выделением воды:

В этом случае тепло горения расходуется как на нагрев наполнителя, так и на его разложение и нагрев образующейся воды. Вода, кроме того, образует над зоной горения паровую оболочку, которая препятствует диффузии кислорода к поверхности полимера, разбавляет выделяющиеся при деструкции горючие газы и защищает поверхность полимера. Часто для снижения горючести ПВХ используют гидроксиды алюминия и магния, что обусловлено их нетоксичностью и низкой стоимостью. Сравнение свойств гидроксидов представлено в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение свойств гидроксидов магния и алюминия

Параметры	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃
Содержание воды, %	31,0	34,6
Плотность, г/см ³	2,36	2,42
Начальная температура разложения, °C	330	250
Энтальпия разложения, кал/г	328	280

Влияние минерального наполнителя на огнестойкость уменьшается в ряду:

Энтальпия разложения гидроксида магния почти на 20 % выше, чем у гидроксида алюминия, что обуславливает его большую эффективность.

Эффективность гидроксидов металлов проявляется лишь при использовании их в больших количествах (от 75 до 100 % массы связующего). Однако это в свою очередь ухудшает физико-механические свойства полимерного материала. Для защиты изделий из пластмасс

обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. В работах показано [3–4], что модификация гидроксидов алюминия, магния, кальция и некоторых других гидроксидов металлов диметилфосфитом позволяет в значительной степени снизить этот недостаток. В работах [5–7] разработаны высокоэффективные многофункциональные добавки для переработки ПВХ-композиций, полученные путем химического превращения гидроксида магния.

Цель работы состояла в исследовании влияния гидроксида магния и модифицированного фосфорборсодержащим олигомером (ФБО)

гидроксида магния на физико-механические свойства и огнестойкость композиций на основе поливинилхлорида. Этот выбор обусловлен тем, что фосфорборсодержащий олигомер содержит в своем составе синергетическую систему атомов фосфора и бора, так как эффективность действия таких антипиренов значительно выше, чем фосфор- и галогенсодержащих антипиренов, применяемых в отдельности [7, 8].

Модификация гидроксида магния (ГОСТ 12.1.044.6.3) проводилась 30 %-ным водным раствором фосфорборсодержащего олигомера (ТУ-40-461-806-66-07) в мольном соотношении 3:1, при температуре 160 °С в течение 1 часа.

Проведено исследование физико-механи-

ческих характеристик композиций на основе поливинилхлорида от содержания модифицированного и немодифицированного гидроксида магния. Результаты приведены на рис. 1–3.

Как видно из рис. 1, введение в состав композиций ПВХ различного содержания гидроксидов магния оказывает практически одинаковое влияние на условную прочность при растяжении, происходит снижение прочностных характеристик, что естественно при высоком содержании минеральных наполнителей. При этом наблюдается улучшение условной прочности при растяжении композиций пластика, содержащих модифицированный гидроксид магния.

Рис. 1. Зависимость условной прочности при растяжении от содержания наполнителя: немодифицированного гидроксида магния; модифицированного гидроксида магния

Рис. 2. Зависимость твердости по Шору А от содержания наполнителя: немодифицированного гидроксида магния; модифицированного гидроксида магния

Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания наполнителя: немодифицированного гидроксида магния; модифицированного гидроксида магния

Из рис. 2 следует, что добавление минеральных наполнителей на первом этапе до 30 % повышает твердость пластикатов по Шору А. Дальнейшее увеличение содержания немодифицированного гидроксида магния не приводит к существенному изменению твердости, тогда как при аналогичном содержании модифицированного гидроксида магния твердость повышается на 15 %. Рост твердости пластикатов приводит к соответствующему снижению эла-

стичности и уменьшению относительного удлинения образцов при разрыве (рис. 3).

Проведено исследование на горючесть методом оценки скорости горизонтального распространения пламени по поверхности в соответствии с ГОСТ 28157-89 композиций на основе поливинилхлорида от содержания модифицированного и немодифицированного гидроксида магния. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Скорость горения композиций на основе ПВХ

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. ч.	Скорость линейного горения, мм/мин
Немодифицированный $Mg(OH)_2$	5	26,8
	20	25,3
	30	15,7
	40	13,8
	50	12,4
Модифицированный $Mg(OH)_2$	20	11,2
	30	затухает через 12 с
	40	затухает через 2-3 с
	50	затухает через 1-2 с

Во время деструкции и окисления фосфорборсодержащий олигомер образует полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. Гидроксид магния обес-

печивает торможение процесса автокаталитического дегидрохлорирования ПВХ, усиление коксования ПВХ при горении и замедление горения за счет эндотермического разложения гидроксида магния в температурной зоне пиролиза ПВХ. Хлористый магний, образующийся в ходе поглощения хлористого водорода, вызы-

ваает «сшивку» ненасыщенной цепи в поликонденсированные структуры (коксование). Оба эффекта приводят к неустойчивому горению и срыву пламени. При горении композиций на основе ПВХ, содержащих модифицированный гидроксид магния, с увеличением содержания наполнителя сокращается время самозатухания с 12 секунд до 1–2 секунд.

В отличие от образцов, содержащих немо-

дифицированный гидроксид магния, при горении композиций на основе ПВХ, содержащих модифицированный гидроксид магния, на поверхности образцов наблюдается образование кокса (рис. 4).

Образование кокса изменяет соотношение горючих и негорючих веществ в газовой фазе и изменяет тепловой баланс в сторону увеличения теплопотерь.

Рис. 4. Внешний вид образцов после испытания:
а – образец, содержащий немодифицированный гидроксид магния;
б – образец, содержащий модифицированный гидроксид магния

Таким образом, физико-механические свойства и огнестойкие характеристики полимерных материалов на основе ПВХ могут быть улучшены при введении модифицированного фосфорборсодержащим олигомером гидроксида магния. Повышение условной прочности при растяжении возможно связано с образованием дополнительных сшитых структур в полимерной композиции за счет наличия модификации фосфорборсодержащим олигомером гидроксида магния. Применение синергических систем фосфора и бора в составе модификатора позволяет снизить время самозатухания композиции до 1–2 секунд и тем самым расширить области применения целевых добавок при создании огнестойких композиций на основе ПВХ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гроссман, Ф. Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / Ф. Ф. Гроссман. – М.: Издательство «Научные основы и технологии», 2009. – 608 с.
2. Мамбиш, С. Е. Минеральные наполнители в промышленности пластмасс / С. Е. Мамбиш // Пластические массы. – № 12. – 2007. – С. 35.
3. Тужигов, О. И. Модификация гидроокиси кальция диметилфосфитом и применение получаемых продуктов в качестве антиперенов / О. И. Тужигов, С. Н. Бондаренко, Т. В. Хохлова и др. // Тезисы докладов «Первая всероссийская конференция по полимерным материалам пониженной горючести». – Волгоград, 1995. – С. 48–50.

4. Бондаренко, С. Н. Изучение кинетики реакции гидроксида магния с диметилфосфитом / О. И. Тужигов, М. П. Лябин, Т. В. Хохлова, С. Н. Бондаренко, С. М. Москвичев // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. № 8. – С. 1251–1253.

5. Зотов, Ю. Л. Многофункциональные добавки для переработки ПВХ в пластику для кабельной и электротехнической продукции / Ю. Л. Зотов, Е. П. Гордон, Д. М. Заправдина, Д. С. Цысарь, Н. Ю. Зотова // Известия ВолГГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолГГТУ. – 2016. – С. 143–145.

6. Зотов, Ю. Л. Разработка и исследование свойств магнийсодержащих добавок для переработки поливинилхлорида / Ю. Л. Зотов, Е. П. Гордон, С. В. Борисов, Д. М. Заправдина, А. А. Смоленская, Г. К. Вершигора // Известия ВолГГТУ : научный журнал № 4 (214) / ВолГГТУ. – 2018. – С. 56–59.

7. Каблов, В. Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолГГТУ. – Волгоград, 2018. – 410 с.

8. Применение синергических систем на основе фосфорборазотсодержащих соединений для повышения эффективности огнезащитных полимерных материалов / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, И. Н. Хлобжева, Т. В. Крекалева, Н. А. Соколова // Полимерные материалы пониженной горючести : сб. тез. докл. IX междунар. конф. (20–24 мая 2019 г.) / редкол.: А. А. Берлин (гл. ред.) [и др.]; Белорусский гос. ун-т, Ин-т химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Академия гос. противопожарной службы МЧС России, ВолГГТУ [и др.]. – Минск, 2019. – С. 36–38.

REFERENCES

1. Grossman, F.F. Guide to the development of compositions based on PVC/F.F. Grossman// - M.: Publishing House "Scientific Foundations and Technologies," 2009. – 608 pages.
2. Mambish, S.E. Mineral fillers in the plastics industry//Plastic masses. – № 12. – 2007. – Page 35.
3. Tuzhikov, O.I. Modification of calcium hydroxide with dimethylphosphite and the use of the obtained products as antiperenes/O.I. Tuzhikov, S.N. Bondarenko, T.V. Khokhlova and others //Theses of the reports "The First All-Russian Conference on Polymer Materials of Reduced Combustibility." Volgograd, 1995, from 48-50.
4. Bondarenko S.N. Studying the kinetics of the reaction of magnesium hydroxide with dimethylphosphite/O.I. Tuzhikov, M.P. Lyabin, T.V. Khokhlova, S.N. Bondarenko, S.M. Moskvichev//Journal of Applied Chemistry. 2003. T. 76. № 8. Page 1251-1253.
5. Zotov Yu.L., Gordon E.P., D.M. Zapravdina, D.S. Tysar, Zotova N.Y. Multifunctional additives for the processing of PVC into plasticates for cable and electrical products. News of Volgograd State Technical University. 2016. № 12 (191). Page 143-145.
6. Zotov Yu.L., Gordon E.P., Borisov S.V., D.M. Zapravdina, Smolensk A.A., Vershigor G.K. Development and study of properties of magnesium-containing additives for the processing of polyvinyl chloride Izvestia Volgograd State Technical University. 2018. № 4 (214). Page 56-59.
7. Kablov, V.F. Polymeric materials with functional-active components. Research and Technology (Part 1): monograph/V.F. Kablov, N.A. Keibal; VPI (branch) of Volga State Technical University. - Volgograd, 2018. - 410 s.
8. Application of Synergistic Systems Based on Phosphoro-Borate-Containing Compounds to Increase the Efficiency of Fire-Protective Polymer Materials/N.A. Keibal, V.F. Kablov, O.M. Novopoltseva, V.G. Kochetkov, I.N. Khlobzheva, T.V. Krekaleva, N.A. Solokolova//Polymer olemnovnye tez. dock. IX international conf. (May 20-24, 2019)Editorial School: A.A. Berlin (ch. Ed.) [et al.]; Belarusian state. Un-t, In-t chemical physics named after N.N. Semenova RAS, Academy of State. Fire Service EMERCOM of Russia, Volga State Technical University [and others]. - Minsk, 2019. – Page 36-38.

*V. F. Kablov, N. A. Keibal, T. V. Krekaleva, M. A. Moskvicheva
A. G. Stepanova, O. K. Soboleva, A. V. Sychev*

**EFFECT OF MODIFIED MAGNESIUM HYDROXIDE
ON POLYVINYL CHLORIDE PLASTICATES**

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

Abstract. The work is devoted to the study of the effect of magnesium hydroxide modified with a phosphorus boron-containing oligomer (PBO) on physical and mechanical properties and the reduction of combustibility of compositions based on polyvinyl chloride (PVC). Tests have shown that the addition of modified magnesium hydroxide to the polyvinyl chloride compositions provides a material of reduced flammability while providing improved tensile strength and hardness.

Keywords: magnesium hydroxide, modified mineral filler, reduced flammability, polyvinylchloride.