

Термические свойства материалов на основе этиленвинилацетата и различных антипиренов при термоокислительном разложении

Thermal properties of materials based on ethylene vinyl acetate and various flame retardants during thermal oxidative degradation

А.А. ГАЛИГУЗОВ, Н. В. ЯШИН, В.В. АВДЕЕВ

A.A. GALIGUZOV, N.V. YASHIN, V.V. AVDEEV

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва, Россия
Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Division of Chemical Technology and New Materials, Moscow, Russia

agaliguzov@yandex.ru

В работе представлено сравнительное исследование влияния различных антипиренов на процесс термоокислительного разложения этиленвинилацетата. Описана степень влияния различных групп антипиренов на термостойкость полимерного состава, на процессы деструкции этиленвинилацетата на разных стадиях в широком температурном интервале. Установлено, что используемые антипирены, как правило, увеличивают термостойкость полимерного состава, смещают интервалы разложения полимера в более высокотемпературную область, при этом снижая значение потери массы. Антипирены образуют тугоплавкие и высококонденсированные фазы, которые влияют на процесс газовой выделения при разложении полимерных составов.

Ключевые слова: этиленвинилацетат, антипирен, термический анализ, термостойкость

The paper presents a comparative study of the influence of various flame retardants on the process of thermo-oxidative decomposition of ethylene vinyl acetate. The degree of influence of different groups of flame retardants on the thermal stability of the polymer composition, on the processes of ethylene vinyl acetate degradation at different stages in a wide temperature range is described. It was found that the flame retardants used tend to increase the thermal stability of the polymer composition, shift the intervals of polymer decomposition to a higher temperature region, while reducing the value of mass loss. Flame retardants form refractory and highly condensed phases that affect the process of outgassing during decomposition of polymer compositions.

Keywords: ethylene vinyl acetate, fire retardant, thermal analysis, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-3-10

Введение

В настоящее время сополимеры этилена и винилацетата (ЭВА) широко используются для создания различных материалов: клеев-расплавов, электрических проводов и кабелей, товаров медицинского и бытового назначения, при изготовлении лакокрасочных материалов [1]. Однако ввиду высокой воспламеняемости и низкого кислородного индекса (до 23%) их применение ограничено либо требует введения различных антипиренов в составы на их основе [2, 3].

Наиболее часто для повышения огнестойкости материалов на основе ЭВА используются неорганические антипирены: гидроксид алюминия [4, 5], гидроксид магния [1, 4, 6], полифосфат аммония [1, 7, 8], красный фосфор [8, 9], борат цинка [10, 11]. Также в ряде исследований показана высокая огнезащитная эффективность органических антипиренов: цианурата [3, 12], фосфата [13], полифосфата [14, 15] и бората меламина [5]. В ряде исследований отмечено синергетическое действие комбинаций антипиренов [1, 3, 5, 8].

Термическая деструкция ЭВА – это двухстадийный процесс. Первая стадия протекает в температурном интервале 280–400°C и сопровождается образованием уксусной кислоты, при этом потеря массы пропорциональна количеству ацетатных групп [16]. Помимо основной реакции деацилирования, на первой стадии протекают вторичные реакции с образованием небольших количеств кетена, монооксида и диоксида углерода, воды, которые являются продуктами разложения уксусной кислоты [16, 17]. Вторая стадия разложения начинается при температуре более 400°C и происходит в результате разрыва основной цепи с образованием ряда основных и вторичных продуктов: аланов и алкенов с количеством атомов углерода от 8 до 26, а также этилена, метана, бутена-1, диоксида углерода [18].

Действие антипиренов основано, главным образом, на том, что при их термической деструкции происходит выделение негорючих газов, которые разбавляют продукты разложения полимеров, тем самым снижая температуру в зоне реакции горения. Так, при разложении гидроксидов алюминия и магния выделяются пары воды [19]. Также образуются тугоплавкие оксиды, которые создают барьерный эффект при распространении пламени [3]. При использовании этих антипиренов для подавления горения полиолефинов их количество должно быть значительным – более 45 масс.% [1, 20, 21]. Действие кислотных антипиренов (фосфата и полифосфата аммония, фосфата, полифосфата и цианурата меламина) основано на выделении кислот при разложении, которые имеют высокую удельную теплоту испарения и являются хорошими замедлителями горения [22]. Кроме того, в процессе деструкции антипиренов в результате реакций поликонденсации низкомолекулярных соединений происходит образование пористого углеродного остатка, который выполняет функцию барьерного слоя [22–24]. При разложении антипиренов, содержащих меламина, образуются негорючие аммиак и углекислый газ, которые разбавляют продукты разложения полиолефинов [24, 25].

Участие антипиренов в процессах деструкции составов на основе ЭВА приводит к изменению термических свойств исходного полимера.

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований термических свойств композиций на основе ЭВА и антипиренов различного состава при термоокислительном разложении.

Экспериментальная часть

Для исследования были изготовлены опытные образцы полимерных композиций на основе этиленвинилацетата марки СЭВИЛЕН 11808-340 с массовой долей звеньев винилацетата 26–30% (ТУ 20.16.10-211-00203335-2017) и одного из антипиренов:

- ультрадисперсный гидроксид алюминия марки TS 303 (ТУ 20.13.25.117-001-23374430-2022, РФ) с размером частиц D90 15 мкм;
- гидроксид магния марки Фрамитекс 02-97 (ТУ 2133-011-40705684-2005, РФ) с размером частиц D98 15 мкм;
- полифосфат аммония марки ПФА 202 (ТУ 20.13.42.130-033-67017122-2019, РФ) с низкой степенью полимеризации ($n < 100$) и температурой начала разложения менее 150°C, размер частиц менее 40 мкм;
- полифосфат аммония марки Exflam APP 201 (производство Китай) с высокой степенью полимеризации ($n > 1500$) и температурой начала разложения более 275°C, средний размер частиц 10–15 мкм;
- фосфат меламина марки JLS-MP (производство Китай) с размером частиц менее 50 мкм;
- полифосфат меламина марки ПФМ-101 (ТУ 20.13.42-037-67017122-2020, РФ) с размером частиц менее 40 мкм;
- цианурат меламина марки JLS-MC15 (производство Китай) с размером частиц менее 15 мкм;
- борат меламина (БМ) марки БМ 302 (ТУ 20.14.52.110-034-67017122-2019, РФ) с размером частиц менее 40 мкм.

Во всех случаях содержание антипирена в композиции составляет 20 масс. %.

Все композиции были изготовлены методом смешения на холодных вальцах (модель CM 350 150/150: диаметр валков 150 мм, рабочая ширина валков 350 мм, скорость вращения 24/34 об/мин, фрикция 1:1,4, зазор 2–3 мм) до получения однородной пленки.

Термические свойства полученных образцов ЭВА, антипиренов и композиций на их основе были определены с применением термогравиметрического анализа в динамическом режиме в атмосфере воздуха (60 см³/мин) с использованием синхронного термоанализатора STA 449 (Netzsch, Германия) в температурном интервале 40–900°C при скорости повышения температуры 20 К/мин. В результате были получены кривые потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ). Термостойкость композиций была определена как температура начала разложения [26].

Результаты и их обсуждение

Этиленвинилацетат – это продукт сополимеризации этилена и мономера винилацетата. В зависимости от доли звеньев винилацетата марки ЭВА отличаются термическими показателями первой стадии деструкции, на которой происходят реакции деацилирования, а именно: температурой начала деструкции, температурой максимальной скорости деструкции и потерей массы [15, 27]. Так, для марки СЭВИЛЕН 11808-340 с массовой долей звеньев винилацетата 26–30% температура начала деструкции и температура максимальной скорости деструкции составляют 318 и 345°C, соответственно (таблица 1, рис. 1).

Таблица 1. Основные характеристики термического разложения ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808-340 в атмосфере воздуха.

Характеристика	Значение
Реакция деструкции 1	
Температура начала разложения, T_{onset1} , °C	318
Температура эндотермического пика, T_{peak1} , °C	345
Температура окончания разложения, T_{end1} , °C	372
Потеря массы, Δm_1 , масс. %	26
Температурный интервал потери массы, ΔT_1 , °C	54
Реакция деструкции 2	
Температура начала разложения, T_{onset2} , °C	436
Температура эндотермического пика, T_{peak2} , °C	452
Температура окончания разложения, T_{end2} , °C	468
Потеря массы, Δm_2 , масс. %	71
Температурный интервал потери массы, ΔT_2 , °C	32
Реакция деструкции 3	
Температура начала разложения, T_{onset3} , °C	505
Температура эндотермического пика, T_{peak3} , °C	529
Температура окончания разложения, T_{end3} , °C	552
Потеря массы, Δm_3 , масс. %	3
Температурный интервал потери массы, ΔT_3 , °C	47
Температурный интервал разложения, ΔT , °C	582
Остаток при 900 °C, Δm , масс. %	0

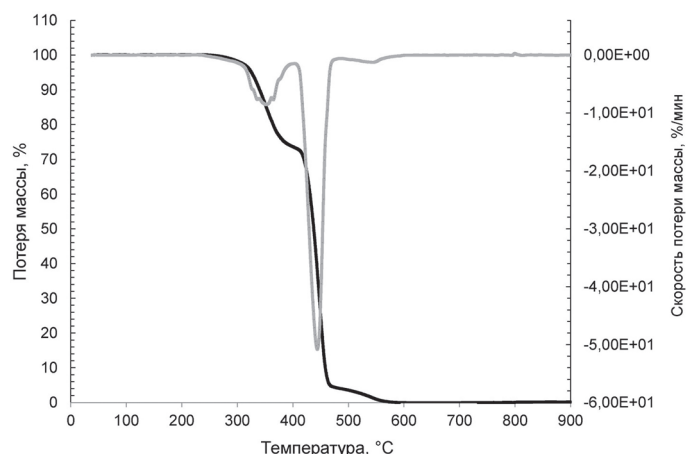


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые для ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808-340 при термоокислительном разложении.

Как видно на рис. 1, на первых двух стадиях происходит значительная потеря массы (до 97%), которая обусловлена реакциями деацилирования (первая стадия) и деструкции этиленовых звеньев (вторая стадия).

Ниже приведены термические характеристики использованных антипиренов (таблица 2, рис. 2).

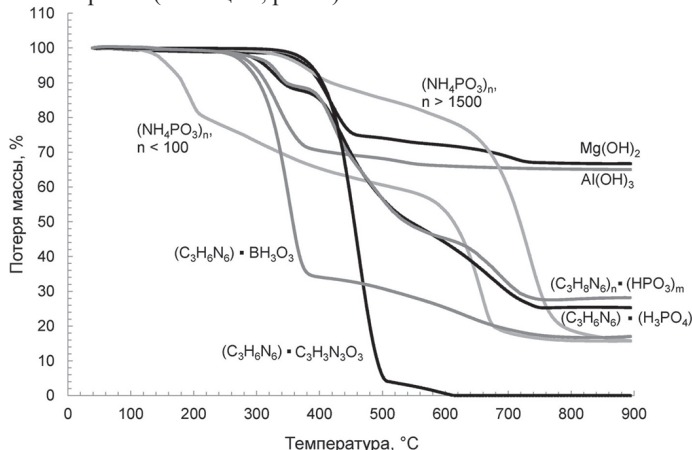


Рис. 2. ТГ-кривые для антипиренов при термоокислительном разложении.

В целом использованные антипирены можно разделить на три группы:

- 1) кристаллогидраты: гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ и гидроксид магния $Mg(OH)_2$ – при разложении образуют воду и тугоплавкие оксиды [20];
- 2) полифосфаты аммония: низкомолекулярный полифосфат аммония $(NH_4PO_3)_n$, $n < 100$ (фаза I) и высокомолекулярный полифосфат аммония $(NH_4PO_3)_n$, $n > 1500$ (фаза II) – при разложении образуют полифосфорную кислоту и аммиак [22]; в зависимости от степени полимеризации имеют различную температуру начала разложения и различный температурный профиль разложения;
- 3) производные соединения меламина: фосфат меламина $(C_3H_6N_6) \cdot (H_3PO_4)$, полифосфат меламина $(C_3H_8N_6)_n \cdot (HPO_3)_m$, цианурат меламина $(C_3H_6N_6) \cdot C_3H_3N_3O_3$ и борат меламина $(C_3H_6N_6) \cdot BH_3O_3$ – при разложении образуют ряд газов, в том числе воду, аммиак, азот, меламин, углекислый газ, оксиды азота, которые являются активными разбавителями при окислении [28, 29], при термоокислительном разложении бората меламина также образуется тугоплавкий нитрид бора [30].

В зависимости от химической природы антипирена происходит несколько процессов [31]:

- охлаждение системы в результате эндотермического разложения антипирена;
- формирование защитного слоя в результате образования инертной фазы как из антипирена, так и при взаимодействии антипирена и полимерного материала. Это может быть как образование углеродного слоя, так и формирование тугоплавких продуктов разложения и высококонденсированной фазы;
- разбавление газовой среды при пиролизе полимера в результате выделения инертных газов при разложении антипиренов.

Таблица 2. Основные характеристики термического разложения антипиренов в среде воздуха.

Характеристика	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, $n < 100$	$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, $n > 1500$	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \cdot (\text{H}_3\text{PO}_4)$	$(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6)_n \cdot (\text{HPO}_3)_m$	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6) \cdot \text{BH}_3\text{O}_3$
Стадия 1								
Температура начала разложения, T_{onset1} , °C	290	369	133	337	290	305	415	297
Температура эндотермического пика, T_{peak1} , °C	332	407	–	377	319	327	454	334
Температура окончания разложения, T_{end1} , °C	373	445	–	417	348	349	492	371
Потеря массы, Δm_1 , масс. %	30,6	27,0	4,6	14,3	12,0	10,9	96,4	66,7
Температурный интервал потери массы, ΔT_1 , °C	83	76	–	80	58	44	77	74
Стадия 2								
Температура начала разложения, T_{onset2} , °C	503	659	178	684	405	398	564	518
Температура эндотермического пика, T_{peak2} , °C	590	697	193	787	446	467	592	628
Температура окончания разложения, T_{end2} , °C	676	734	207	889	486	535	619	738
Потеря массы, Δm_2 , масс. %	4,3	6,1	17,3	70,0	39,0	43,5	3,7	16,6
Температурный интервал потери массы, ΔT_2 , °C	173	75	29	205	81	137	55	220
Стадия 3								
Температура начала разложения, T_{onset3} , °C	–	–	282	–	619	643	–	–
Температура эндотермического пика, T_{peak3} , °C	–	–	331	–	673	690	–	–
Температура окончания разложения, T_{end3} , °C	–	–	379	–	726	737	–	–
Потеря массы, Δm_3 , масс. %	–	–	17,8	–	23,5	17,2	–	–
Температурный интервал потери массы, ΔT_3 , °C	–	–	97	–	107	94	–	–
Стадия 4								
Температура начала разложения, T_{onset4} , °C	–	–	618	–	–	–	–	–
Температура эндотермического пика, T_{peak4} , °C	–	–	649	–	–	–	–	–
Температура окончания разложения, T_{end4} , °C	–	–	679	–	–	–	–	–
Потеря массы, Δm_4 , масс. %	–	–	44,6	–	–	–	–	–
Температурный интервал потери массы, ΔT_4 , °C	–	–	61	–	–	–	–	–
Температурный интервал разложения, ΔT , °C	386	365	501	552	436	432	204	441
Остаток при 900°C, Δm , масс. %	65,0	66,7	15,7	15,7	25,3	28,2	0,4	17,0

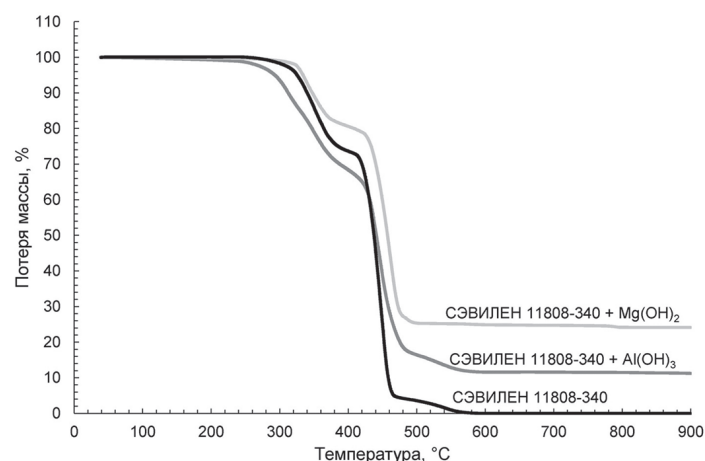


Рис. 3. ТГ-кривые для материалов на основе СЭВИЛЕН 11808-340 и антипиренов кристаллогидратов.

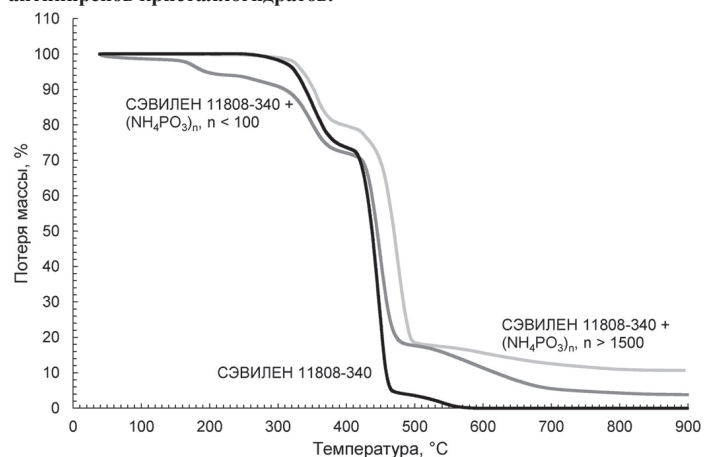


Рис. 4. ТГ-кривые для материалов на основе СЭВИЛЕН 11808-340 и антипиренов на основе полифосфатов аммония.

В целом при деструкции полиолефинов и их сополимеров происходит случайный разрыв углеводородной цепи и полностью отсутствуют реакции сшивки, в результате чего при пиролизе таких

соединений почти отсутствует коксовый остаток [32]. При пиролизе образуются, как правило, горючие газы, которые смешиваются с кислородом и вызывают интенсивное горение. Ниже представлены результаты термического анализа композиций на основе ЭВА и антипиренов при термоокислительном разложении (рис. 3–5, таблица 3).

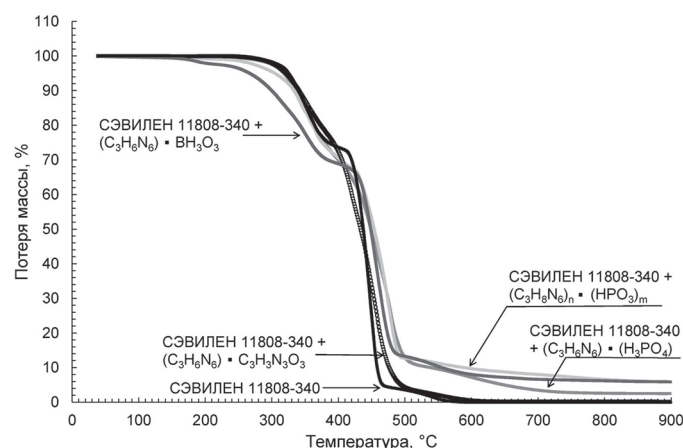


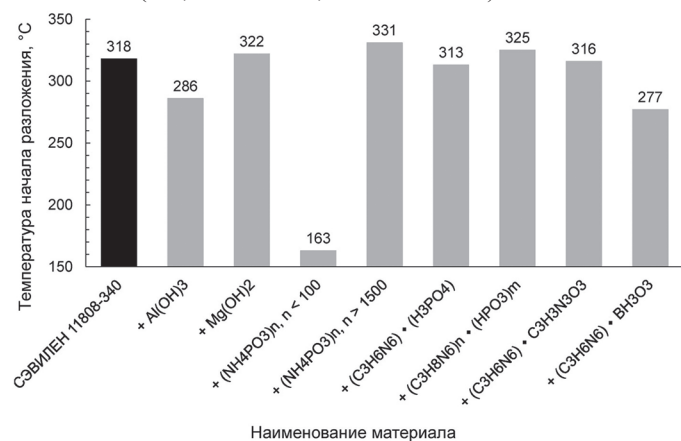
Рис. 5. ТГ-кривые для материалов на основе СЭВИЛЕН 11808-340 и антипиренов, производных соединений меламмина.

Температура начала разложения – ключевой фактор с точки зрения технологичности переработки полимерного состава методами экструзии, литья под давлением и горячего прессования. Как видно из полученных результатов, введение антипиренов по-разному влияет на температуру начала разложения ЭВА. В случае гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, высокомолекулярного полифосфата аммония $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, $n > 1500$ и полифосфата меламмина $(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6)_n \cdot (\text{HPO}_3)_m$ происходит повышение температуры начала разложения на 4, 13 и 7°C, соответственно (таблица 3, рис. 6). Наблюдаемое небольшое увеличение этого показателя может быть связано с двумя причинами: 1) наполнители имеют низкую теплопроводность, что приводит к возникновению температурного градиента и, следовательно, смещению температуры разложения в область более высоких значений; 2) введенные наполнители увеличивают вязкость системы, что приводит к снижению диффузии

Таблица 3. Основные характеристики термического разложения материалов на основе ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808–340 и антипиренов в среде воздуха.

Характеристики	ЭВА марки СЭВИЛЕН 11808-340 + 20 масс. % антипирена из ряда:							
	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	(NH ₄ PO ₃) _n , <i>n</i> < 100	(NH ₄ PO ₃) _n , <i>n</i> > 1500	(C ₃ H ₆ N ₆) _n · (H ₃ PO ₄)	(C ₃ H ₈ N ₆) _n · (HPO ₃) _m	(C ₃ H ₆ N ₆) · C ₃ H ₃ N ₃ O ₃	(C ₃ H ₆ N ₆) · BH ₃ O ₃
Стадия 1								
Температура начала разложения, <i>T</i> _{onset1} , °C	286	322	163	331	313	–	316	277
Температура эндотермического пика, <i>T</i> _{peak1} , °C	303	345	180	352	343	–	339	325
Температура окончания разложения, <i>T</i> _{end1} , °C	320	367	197	372	373	–	367	372
Потеря массы, Δ <i>m</i> ₁ , масс. %	14,7	19,0	6,0	20,2	29,1	3,2	22,5	28,7
Температурный интервал потери массы, Δ <i>T</i> ₁ , °C	34	45	34	41	60	–	51	95
Стадия 2								
Температура начала разложения, <i>T</i> _{onset2} , °C	340	436	322	452	433	325	415	436
Температура эндотермического пика, <i>T</i> _{peak2} , °C	355	456	345	472	466	344	448	457
Температура окончания разложения, <i>T</i> _{end2} , °C	370	476	368	462	498	376	480	477
Потеря массы, Δ <i>m</i> ₂ , масс. %	15,8	56,8	21,5	61,8	68,2	27,6	77,0	55,8
Температурный интервал потери массы, Δ <i>T</i> ₂ , °C	30	40	46	10	65	51	65	41
Стадия 3								
Температура начала разложения, <i>T</i> _{onset3} , °C	430	–	431	566	–	445	–	524
Температура эндотермического пика, <i>T</i> _{peak3} , °C	447	–	449	643	–	467	–	554
Температура окончания разложения, <i>T</i> _{end3} , °C	464	–	466	720	–	488	–	583
Потеря массы, Δ <i>m</i> ₃ , масс. %	52,7	–	54,6	7,2	–	56,4	–	7,3
Температурный интервал потери массы, Δ <i>T</i> ₃ , °C	34	–	35	154	–	43	–	59
Стадия 4								
Температура начала разложения, <i>T</i> _{onset4} , °C	517	–	532	–	–	533	–	–
Температура эндотермического пика, <i>T</i> _{peak4} , °C	541	–	602	–	–	582	–	–
Температура окончания разложения, <i>T</i> _{end4} , °C	564	–	672	–	–	631	–	–
Потеря массы, Δ <i>m</i> ₄ , масс. %	5,3	–	14,0	–	–	6,7	–	–
Температурный интервал потери массы, Δ <i>T</i> ₄ , °C	47	–	140	–	–	98	–	–
Температурный интервал разложения, Δ <i>T</i> , °C	278	154	509	389	185	306	164	306
Остаток при 900°C, Δ <i>m</i> , масс. %	11,2	24,1	3,8	10,9	2,5	5,9	0	5,9

выделяющихся газов [33]. Кроме того, эти антипирены в чистом виде имеют более высокие температуры начала разложения и при температуре 318°C сами по себе не приводят к потере массы композиции (369, 337 и 305°C, соответственно).

**Рис. 6. Изменение термостойкости материалов на основе ЭВА при добавлении различных антипиренов.**

В случае гидроксида алюминия Al(OH)₃, низкомолекулярного полифосфата аммония (NH₄PO₃)_n, *n* < 100, фосфата, цианурата и бората меламина, ((C₃H₆N₆) · (H₃PO₄), (C₃H₆N₆) · C₃H₃N₃O₃ и (C₃H₆N₆) · BH₃O₃, соответственно) наблюдается снижение температуры начала разложения на 32, 155, 5, 2 и 41 °C, соответственно. В чистом виде большинство из перечисленных антипиренов имеет существенно более низкие температуры начала разложения, чем ЭВА: Al(OH)₃ – 290°C; (NH₄PO₃)_n, *n* < 100 – 133°C; C₃H₆N₆ · (H₃PO₄) – 290°C; (C₃H₆N₆) · BH₃O₃ – 297°C, что приводит к снижению термостойкости соответствующих полимерных композиций. Введение цианурата меламина, который обладает высокой термостойкостью (415°C), не оказывает существенного влияния на

термостойкость полимерной композиции на его основе. Согласно литературным данным [34–36], несмотря на высокую температуру начала разложения (свыше 330°C, в зависимости от конкретной марки), цианурат меламина также незначительно снижает или существенно не изменяет термостойкость других полимеров, например, полиамида и полипропилена.

Рассмотрим влияние антипиренов на реакции разложения ЭВА (деацилирование, распад углеводородной цепи).

Стадия 1. Реакция деацилирования

Реакция деацилирования чистого полимера происходит в температурном интервале 318–372°C (Δ*T* = 54°C) с потерей массы 26% и максимумом скорости разложения при 352°C (таблица 1). На рисунках 7 и 8 представлены ТГ- и ДТГ-кривые для чистого полимера и композиций с антипиренами. Все использованные антипирены практически не оказывают влияния на положение данного пика при разложении полимерных составов – их разложение с максимальной скоростью происходит в температурном интервале 348–355°C. Необходимо отметить, что в данном температурном интервале наблюдается несколько отчетливых пиков потери массы, которые соответствуют разложению антипирена и выделению уксусной кислоты.

Например, для Al(OH)₃ характерно наличие двух пиков потери массы, один из которых соответствует выделению воды, а второй – выделению уксусной кислоты. При этом положение первого пика смещается в низкотемпературную область на 20°C, что свидетельствует о взаимодействии ОН-групп антипирена с кислотными центрами полимера [18].

Как видно на рисунке 8, скорость потери массы, как правило, снижается в присутствии всех антипиренов, кроме высокомолекулярного полифосфата аммония. Для него это значение возрастает на 20–25%. Отмечается [37], что полифосфат аммония за счет наличия кислотных центров оказывает каталитическое действие на разложение ЭВА.

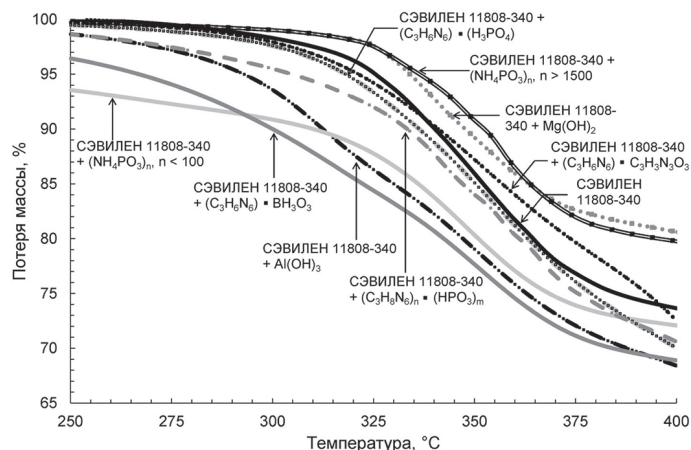


Рис. 7. Кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 250–400°C.

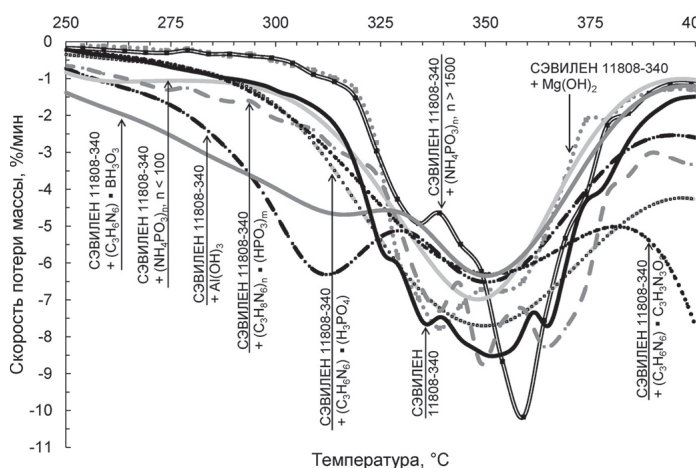


Рис. 8. Дифференциальные кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 250–400°C.

При разложении полимерных композиций величина потери массы в этом температурном интервале изменяется с 26% до 15–29% для чистого ЭВА и композиций, соответственно. Это значение не пропорционально количеству введенного антипирена и суммирует потерю массы как полимера, так и антипирена.

Наименьшую потерю массы в интервале температур 250–400°C имеют составы с $\text{Al}(\text{OH})_3$ (14,7%) и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (16,4%), наибольшую – низкомолекулярный полифосфат аммония (29,1%). Первое связано с наличием неорганического антипирена, который снижает диффузию кислорода воздуха к полимерной матрице; второе – с интенсивным разложением ПФА в этом температурном интервале.

Введение антипиренов также оказывает влияние на температурный интервал реакции деацилирования, который при разложении полимерных составов 1) смещается в высокотемпературную область на 5–35°C и 2) сужается с $\Delta T = 54^\circ\text{C}$ до $\Delta T = 30\text{--}50^\circ\text{C}$. Наименьший температурный интервал реакции соответствует составу ЭВА с высокотемпературным ПФА.

2. Распад углеводородной цепи

Важным критерием при выборе антипирена является совпадение температурных интервалов выделения горючих продуктов разложения полимера и обугливания и разложения антипирена [37]. При разложении ЭВА горючие продукты выделяются на стадии разложения углеводородной цепи в интервале 436–468°C ($\Delta T = 32^\circ\text{C}$) с максимальной скоростью выделения летучих веществ при температуре 452°C. На этой стадии потеря массы составляет 71% (таблица 1, рис. 1). Как видно на рисунке 10, введение антипиренов в используемый ЭВА снижает скорость разложения на 35–50% и на несколько градусов смещает пик потери массы в высокотемпературную область (до 30°C). Кривые потери массы для композиций с $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ схожи и соответствуют приблизительно равным скоростям разложения.

Процесс деструкции на данной стадии лимитируется диффузией газообразных продуктов распада через частицы соответствующих

оксидов, которые также выполняют функцию термического барьера [38]. Для полифосфатов значения скорости разложения равны, максимум разложения для высокомолекулярной формы (форма II) на 27°C выше, чем для низкомолекулярной формы (форма I). Известно, что при пиролизе формы II остаточная масса на несколько процентов больше, чем у формы I, что связано с образованием сшитых полифосфорных кислот [22]. Смещение максимума разложения можно объяснить тем, что при пиролизе композиции с формой II перенос тепла внутри образца затруднен вследствие наличия частиц с низкой теплопроводностью.

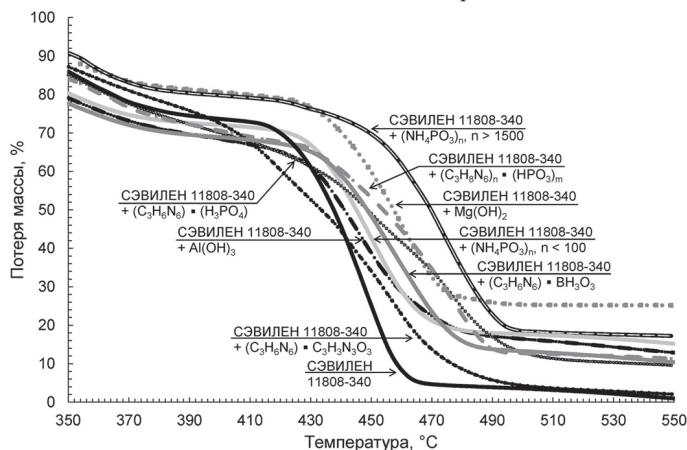


Рис. 9. Кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 350–550°C.

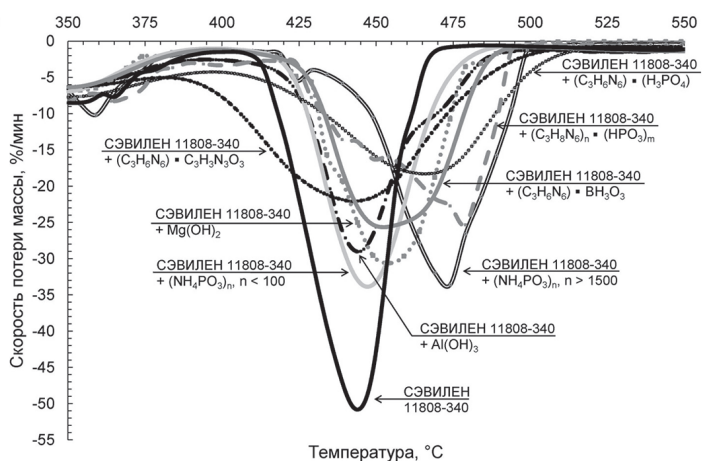
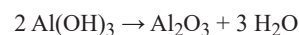


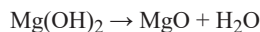
Рис. 10. Дифференциальные кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 350–550°C.

Использование в качестве антипиренов производных меламина снижает скорость разложения ЭВА вдвое, при этом расширяя температурный интервал разложения на этой стадии с 32°C до $41\text{--}65^\circ\text{C}$. Кроме того, потеря массы в этом интервале снижается с 71%, в среднем, до 60%. Исключение составляет композиция с циануратом меламина (увеличение потери массы с 71% до 77%), для которого в узком температурном интервале характерно интенсивное газовыделение с полным распадом на газообразные продукты (рис. 5).

При термоокислительном разложении ЭВА характерно наличие углеродного остатка после распада линейной цепи, который образуется при взаимодействии выделяющихся продуктов деструкции с кислородом воздуха [39, 40]. Для чистого полимера его масса составляет до 3%. При дальнейшем росте температуры он окисляется до окислов углерода в температурном интервале 505–552°C, при этом процесс окисления не является линейным и имеет максимум потери массы в области 545°C (рис. 11–12).

Для кристаллогидратов на данной стадии происходит потеря массы за счет окисления углерода до образования соответствующего оксида. Разница в количестве прокаленного остатка объясняется стехиометрическим распадом гидроксидов до оксидов на более ранних стадиях по уравнениям:





Согласно данным рисунка 2 и таблицы 2, термоокислительный распад чистых полифосфатов аммония имеет схожий характер, за исключением двух факторов: распад формы II значительно смещен в высокотемпературную область и масса прокаленного остатка для формы II выше, о чем было сказано ранее. Поведение полимерных композиций с ПФА при разложении в температурном интервале выше 500°C имеет также симбатный характер. На данной стадии происходят два процесса: окисление остаточного углерода и термический распад антипирена в температурной области свыше 500°C, где ПФА образуют азеотропные смеси полифосфорных кислот, максимум разложения которых приходится на область 560–630°C [41], что объясняет положение кривых для формы I и II относительно друг друга.

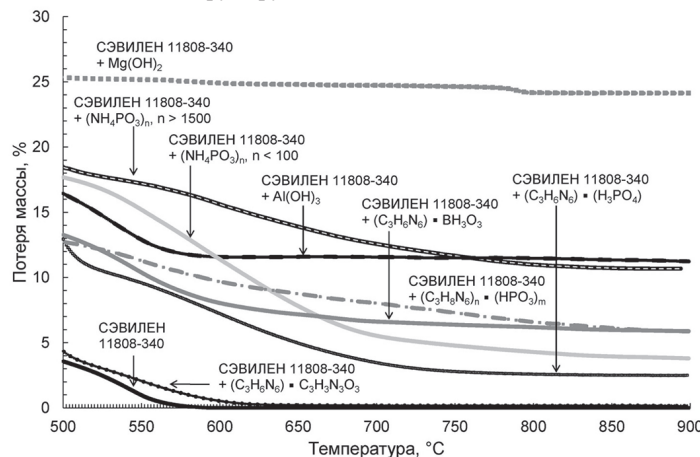


Рис. 11. Кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 500–900°C.

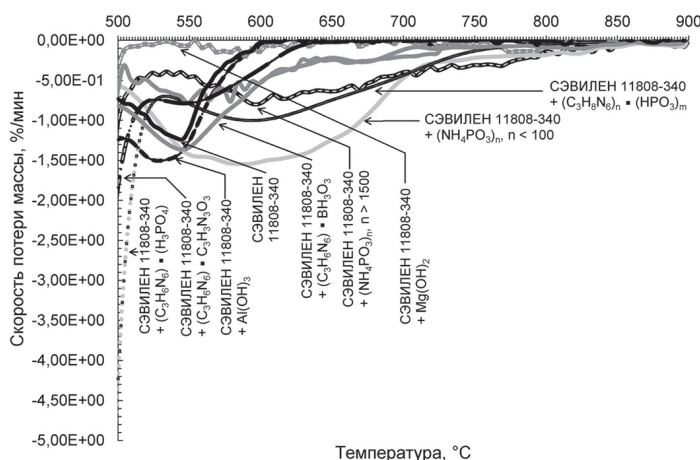
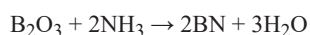


Рис. 12. Дифференциальные кривые потери массы для полимерных композиций при термоокислительном разложении в интервале 500–900°C.

Для полимерных композиций с производными меламина происходит последовательная убыль массы в результате разложения антипирена в этой температурной области, что характерно для самих производных меламина (рис. 2, таблица 2). Разложение полимерной композиции с циануратом меламина заканчивается при температуре около 600°C, что практически совпадает с разложением СЭВИЛЕН 11808-340. Композиция с боратом меламина показывает последовательную убыль массы до прокаленного остатка 6%, что соответствует смеси оксида и нитрида бора по уравнениям [30]:



Согласно рисунку 2 и таблице 2, кривые термоокислительного разложения фосфата и полифосфата меламина схожие. Остаток при прокаливании составляет соответственно 25 и 28% и включает полифосфаты и пиррофосфаты меламина и меламина – продуктов высокотемпературной конденсации меламина [28].

При окислении полимерных композиций до температуры 710–720°C наблюдается убыль массы, связанная с разложением антипиренов, а выше 720°C – окисление остаточного углерода на поверхности пиролизата. В этом случае окисление остаточного углерода происходит в высокотемпературной области.

Согласно полученным результатам, введение антипиренов, которые образуют тугоплавкие или высококонденсированные фазы, приводит к увеличению температурного интервала окисления остаточного углерода в высокотемпературной области. Как видно на рисунке 12, для чистого полимера окисление остаточного углерода происходит до температуры 600°C, что характерно и для композиции с циануратом меламина, деструкция которого как чистого компонента также завершается при этой температуре. В случае антипиренов, образующих тугоплавкие оксиды и конденсированные фазы, интервал окисления остаточного углерода незначительно увеличивается, что хорошо видно при сравнении кривых разложения чистых антипиренов и полимерных составов на их основе. Это увеличение в большей степени наблюдается для органических фосфатов и полифосфатов и связано, главным образом, с диффузией кислорода через слой дисперсной фазы.

Заключение

В работе было проведено сравнительное исследование влияния различных антипиренов на термоокислительное разложение этиленвинилацетата марки СЭВИЛЕН 11808-340. В качестве антипиренов были использованы кристаллогидраты алюминия и магния, полифосфат аммония с различной степенью полимеризации, а также фосфат, полифосфат, цианурат и борат меламина. В результате было установлено:

1. Термостойкость полимерного состава смещается в высокотемпературную область на 4–13°C, что может быть связано с двумя причинами: а) с низкой теплопроводностью антипирена и, следовательно, возникновению температурного градиента при нагревании полимерного состава и б) введенные антипилены-наполнители увеличивают вязкость системы, что приводит к снижению диффузии выделяющихся газов.

2. Наличие антипирена в составе полимерной композиции оказывает значительное влияние на скорости реакций термоокислительного разложения – реакции деацилирования, распада линейной цепи и окисления углеродного остатка:

- введение большинства антипиренов приводит к снижению скорости потери массы в ходе реакции деацилирования и снижению потери массы в данном интервале температур (с 26% до 15–29%); интервал реакции деацилирования смещается в высокотемпературную область (на 5–35°C) и сужается с $\Delta T = 54^\circ\text{C}$ до $\Delta T = 30–50^\circ\text{C}$;
- введение антипиренов снижает скорость разложения при распаде линейной цепи (на 35–50%); на этой стадии наблюдается расширение температурного интервала разложения и снижение потери массы с 71% до 60%;

- на стадии окисления пиролизата в высокотемпературной области процесс термоокислительного разложения определяется содержанием тугоплавкой или высококонденсированной фазы, наличие которой расширяет температурный интервал окисления остаточного углерода в пиролизате.

Благодарности

Статья подготовлена в рамках работ по теме «Разработка технологических процессов производства новых огнезащитных материалов и изделий на их основе», договор № 202/23 от 01.02.23.

Литература

1. Wang Y., Liu G., Zhang L., Sha J., Zhuo J. Influence of ammonium polyphosphate on flame-retardant behavior and smoke suppression property of EVA/magnesium hydroxide composites // *Ferroelectrics*. 2018. V.523. P. 1–13. DOI: 10.1080/00150.
2. Chang M.-K., Hwang S.-S., Liu S.-P. Flame retardancy and thermal stability of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites with alumina trihydrate and montmorillonite // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20. No. 4. P. 1596–1601. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.08.004.
3. Xu S., Li J., Ye Q., Shen L., Lin H. Flame-retardant ethylene vinyl acetate composite materials by combining additions of aluminum hydroxide and melamine cyanurate: Preparation and characteristic

- evaluations // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 589. P. 525–531. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.01.026.
4. Camino G., Maffezzoli A., Braglia M., De Lazzaro M., Zammarrano M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer // *Polymer Degradation and Stability*. 2001. V. 74. No. 3. P. 457–464. DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00167-7.
5. Hoffendahl C., Fontaine G., Duquesne S., Taschner F., Mezger M., Bourbigot S. The combination of aluminum trihydroxide (ATH) and melamine borate (MB) as fire retardant additives for elastomeric ethylene vinyl acetate (EVA) // *Polymer Degradation and Stability*. 2015. V. 115. P. 77–88. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2015.03.001.
6. Cao R., Deng Z.L., Ma Y.H., Chen X.L. Effect of EVA on thermal stability, flammability, mechanical properties of HDPE/EVA/Mg(OH)₂ composites // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2017. No. 213. P. 1–8. DOI: 10.1088/1757-899X/213/1/012002.
7. Zhang Y., Wang B., Sheng H., Yuan B., Yu B., Tang G., Jie G., Feng H., Taod Y., Hu Y. Enhanced fire-retardancy of poly(ethylene vinyl acetate) electrical cable coatings containing microencapsulated ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant // *RSC Advances*. 2016. No. 6. P. 85564–85573. DOI: 10.1039/C6RA15314C.
8. Tang M., Qi F., Chen M., Sun Z., Xu Y., Chen X., Zhang Z., Shen R. Synergistic effects of ammonium polyphosphate and red phosphorus with expandable graphite on flammability and thermal properties of HDPE/EVA blends // *Polymers for Advanced Technologies*. 2015. V. 27. No. 1. P. 52–60. DOI: 10.1002/pat.3596.
9. Du L., Qu B., Xu Z. Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. V. 91. No. 5. P. 995–1001. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2005.08.004.
10. Bourbigot S., Le Bras M., Leeuwendal R., Shen K.K., Schubert D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. V. 64. No. 3. P. 419–425. DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00130-X.
11. Bourbigot S., Carpentier F., Le Bras M. Thermal Degradation and Combustion Mechanism of EVA-Magnesium Hydroxide-Zinc Borate. In *Fire and Polymers. Hazards Identification and Prevention*. Ed. by Nelson G.L. Washington, DC: American Chemical Society, 2001. P. 173–185. DOI: 10.1021/bk-2001-0797.ch014.
12. Di H.-W., Deng C., Li R.-M., Donga L.-P., Wang Y.-Z. A novel EVA composite with simultaneous flame retardation and ceramifiable capacity // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 51248–51257. DOI: 10.1039/C5RA05781G.
13. Wang Z.Z., Liu L., Jie G.X., Jiang P.K. Flame Retardance and Thermal Decomposition of EVA Composites Containing Melamine Phosphate and Dipentaerythritol // *Advanced Materials Research*. V. 284–286. P. 1831–1835. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.284–286.1831.
14. Sun H., Chen K., Liu Y., Wang Q. Improving flame retardant and smoke suppression function of ethylene vinyl acetate by combining the piperazine pyrophosphate, expandable graphite and melamine phosphate // *European Polymer Journal*. 2023. V. 194. P. 24. P. 112148. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112148.
15. Nyambo C., Kandare E., Wilkie C.A. Thermal stability and flammability characteristics of ethylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layered double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. V. 94. No. 4. P. 513–520. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2009.01.028.
16. Sultan B.-A., Sorvik E. Thermal Degradation of EVA and EBA-A Comparison. 1. Volatile Decomposition Products // *Journal of Applied Polymer Science*. 1991. V. 43. No. 9. P. 1737–1745. DOI: 10.1002/app.1991.070430917.
17. Marin M.L., Jimenez A., Lopez J., Vilaplana J. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) // *Journal of thermal analysis*. 1996. V. 47. P. 247–258. DOI: 10.1007/BF01982703.
18. Costache M.C., Jiang D.D., Wilkie C.A. Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites // *Polymer*. 2005. V. 46. No. 18. P. 6947–6958. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.084.
19. Delfosse L., Baillet C., Brault A., Brault D. Combustion of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Filled with Aluminium and Magnesium Hydroxides // *Polymer Degradation and Stability*. 1989. V. 23 No. 4. P. 337–347. DOI: 10.1016/0141-3910(89)90056-6.
20. Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. №6. С. 35–41. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
21. Zhang L., Li C.Z., Zhou Q., Shao W. Aluminum hydroxide filled ethylene vinyl acetate (EVA) composites: Effect of the interfacial compatibilizer and the particle size // *Journal of Materials Science*. 2007. V. 42. No. 12. P. 4227–4232. DOI: 10.1007/s10853-006-0630-6.
22. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. Т. 19. №8. С. 11–58.
23. Hu F., Cheng B., Cong K., Li D., Zhang W., Qin Z., Yang R. Enhancing Char Formation and Flame Retardancy of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA)/Aluminum Hydroxide (ATH) Composites by Grafting Ladder Phenyl/Vinyl Polysilsesquioxane (PhVPOSS) // *Polymers*. 2023. V. 15. No. 15. P. 3312. DOI: 10.3390/polym15153312.
24. Wan L., Deng C., Zhao Z.-Y., Chen H., Wang Y.-Z., Wang Y.-Z. Flame Retardation of Natural Rubber: Strategy and Recent Progress // *Polymers*. 2020. V. 12. No. 2. P. 429. DOI: 10.3390/polym12020429.
25. König A., Fehrenbacher U., Kroke E. Thermal Decomposition Behavior of the Flame Retardant Melamine in Slabstock Flexible Polyurethane Foams // *Journal of Fire Sciences*. 2009. V. 27. No. 3. P. 187–211. DOI: 10.1177/0734904108099329.
26. Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластиков различного состава // *Пластические массы*. 2023. №11–12. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25.
27. Wenwei Z., Xiaoguang Z., Li Y., Yuefang Z., Jiazhen S. Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis // *Polymer*. 1994. V. 35. No. 15. P. 3348–3350. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90148-1.
28. Wang Z., Lv P., Hu Y., Hu K. Thermal degradation study of intumescent flame retardants by TG and FTIR: Melamine phosphate and its mixture with pentaerythritol // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. V. 86. No. 1. P. 207–214. DOI: 10.1016/j.jaap.2009.06.007.
29. Zhang Z.X., Zhang J., Lu B.-X., Xin Z.X., Kang C.K., Kim J.K. Modifying Specific Properties: Flammability – Flame Retardants // *Composites Part B: Engineering*. 2012. V. 43. No. 2. P. 150–158. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.06.020.
30. Hoffendahl C., Duquesne S., Fontaine G., Bourbigot S. Decomposition mechanism of melamine borate in pyrolytic and thermo-oxidative conditions // *Thermochimica Acta*. 2014. V. 590. P. 73–83. DOI: 10.1016/j.tca.2014.06.016.
31. Fire Retardancy of Polymers New Strategies and Mechanisms. Ed. by Hull T.R., Kandola B.K. Cambridge: RSC Publishing, 2009. P. 10.
32. Wilkie C.A., Morgan A.B. Fire Retardancy of Polymeric Materials. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010. P. 20.
33. Altay L., Sarikanat M., Saglam M., Uysalman T., Seki Y. The effect of various mineral fillers on thermal, mechanical, and rheological properties of polypropylene // *Research on Engineering Structures and Materials*. 2021. V. 7. No. 3. P. 363–373. DOI: 10.17515/resm2021.258ma0213.
34. Malkappa K., Ray S.S. Thermal Stability, Pyrolysis Behavior, and Fire-Retardant Performance of Melamine Cyanurate@Poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyl diphenol) Hybrid Nanosheet-Containing Polyamide 6 Composites // *ACS Omega*. V. 4. No. 6. P. 9615–9628. DOI: 10.1021/acsomega.9b00346.
35. Casu A., Camino G., De Giorgi M., Flath D., Morone V., Zenoni R. Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer // *Polymer Degradation and Stability*. 1997. V. 58 No. 3. P. 297–302. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00061-X.
36. Zhao P., Guo C., Li L. Flame retardancy and thermal degradation properties of polypropylene/wood flour composite modified with aluminium hypophosphite/melamine cyanurate // *Journal of*

- Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 135. P. 3085–3093. DOI: 10.1007/s10973-018-7544-9.
37. Riva A., Camino G., Fomperie L., Amigouet P. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions // Polymer Degradation and Stability. V. 82. No. 2. P. 341–346. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00191-5.
38. Yucesoy A., Tamer Y.B., Berber H. Improvement of flame retardancy and thermal stability of highly loaded low density polyethylene/magnesium hydroxide composites // Journal of Applied Polymer Science. 2023. V. 140. No. 30. P. e54107. DOI: 10.1002/app.54107.
39. Xu B., Ma W., Bi X., Shao L., Qian L. Synergistic Effects of Nano-zinc Oxide on Improving the Flame Retardancy of EVA Composites with an Efficient Triazine-Based Charring Agent // Journal of Polymers and the Environment. V. 27. P. 1127–1140. DOI: 10.1007/s10924-019-01400-7.
40. Matula G., Tomiczek B., Krol M., Szatkowska A., Sotomayor M.E. Application of thermal analysis in the selection of polymer components used as a binder for metal injection moulding of Co–Cr–Mo alloy powder // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 134. P. 391–399. DOI: 10.1007/s10973-018-7543-x.
41. Levchik G.F., Selevich A.F., Levchik S.V., Lesnikovich A.I. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate—inorganic compound mixtures. Part 1. Talc // Thermochimica Acta. 1994. V. 239. P. 41–49. DOI:10.1016/0040-6031(94)87054-3.
-