

## Проектирование составов полимерных композитов с пониженной горючестью на основе СЭВА и смесей наполнителей-антипиренов

### Designing compositions of polymer composites with reduced flammability based on ethylene-vinyl acetate copolymer and mixtures of flame retardants fillers

К.А. БРЕХОВА, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

K.A. BREKHOVA, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia  
kr-otaku@mail.ru

В статье приведены данные о термическом разложении композитов сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и безгалогенных наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов (алюминия, магния, кальция).

Для каждой температурной области термического разложения СЭВА по ТГ-кривым гидроксидов металлов определено содержание объема паров воды, необходимое и достаточное для разбавления газовой фазы и получения полимерного композиционного материала с пониженной стойкостью к горению ПВ-0.

*Ключевые слова:* стойкость к горению, сополимер этилена с винилацетатом, полимерные композиты, наполнители-антипирены, деструкция, кинетика разложения

The article presents data on the thermal decomposition of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composites and halogen-free flame retardant fillers based on metal hydroxides (aluminum, magnesium, and calcium).

For each temperature range of the thermal decomposition of EVA, the content of water vapour volume necessary and sufficient for diluting the gas phase and obtaining a polymer composite material with reduced combustion resistance PV-0 was determined using the TG curves of metal hydroxides.

*Keywords:* combustion resistance, ethylene-vinyl acetate copolymer, polymer composites, antipyrine fillers, degradation, decomposition kinetics

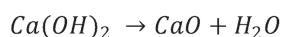
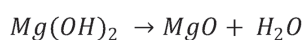
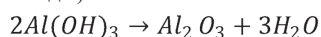
DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-32-34

Для снижения пожароопасности полимеров применяют вещества различной химической структуры – антипирены. Различные классы антипиренов характеризуются собственным механизмом взаимодействия с полимерной матрицей, средой действия (конденсированной, газовой), температурной областью разложения, а также содержанием, необходимым и достаточным для эффективного подавления процесса горения.

Следует отметить, что максимальное содержание наполнителя-антипирена зависит от размера частиц и их упаковки в объеме, причем при уменьшении диаметра с 50 мкм до 50 нм максимальное содержание наполнителя уменьшается с 0,64 до 0,15 об.д. В этом случае эффекта антипирирования можно не достичь, используя, например, наночастицы.

Среди антипиренов достаточно широко используются безгалогенные наполнители-антипирены на основе гидроксидов металлов алюминия (Al), магния (Mg) и кальция (Ca) [1, 2], вследствие низкой стоимости, простоты в использовании и безопасности, так как они выделяют воду при температурах горения (до 1000°C).

Разложение наполнителей-антипиренов является эндотермическим процессом, при котором из гидроксидов металлов выделяется вода (пары воды):



Молекулы воды, попадая в газовую фазу, разбавляют и охлаждают горючие газы, ингибируя тем самым процесс горения, а в некоторых случаях и прекращают горение вовсе.

Основной недостаток данного класса наполнителей-антипиренов заключается в использовании их в достаточно большом количестве для получения дисперсно-наполненных полимерных ком-

позиционных материалов (ДНПКМ), которое может достигать 60 масс.% [3]. Введение такого количества дисперсного наполнителя приводит к резкому повышению вязкости, ухудшению перерабатываемости, снижению деформации и прочности ДНПКМ.

Ранее в работах [4, 5] для оценки горения ДНПКМ с наполнителями-антипиренами (гидроксиды металлов) был предложен новый критерий – стойкость к горению (СГ), который представляет собой отношение объема горючих газов ( $V_{г,ПКМ}$ ), выделяющихся при термическом разложении из 1 грамма ПКМ, к объему выделяющихся паров воды ( $V_{H_2O,ПКМ}$ ):

$$V_H СГ = \frac{V_{г,ПКМ}}{V_{H_2O,ПКМ}} = \frac{V_{г \cdot (1 - \varphi_H)}}{V_{H_2O} \cdot \varphi_H} \quad (1)$$

При достижении значения  $СГ \leq 1,5$  ДНПКМ характеризуется категорией стойкости к горению ПВ-0.

Для увеличения эффективности действия наполнителей-антипиренов в ДНПКМ применяют бинарные и трехкомпонентные составы наполнителей, которые при оптимальном соотношении способны более эффективно препятствовать горению полимерной матрицы [6–9]. Однако определение наиболее рационального состава смесей таких наполнителей-антипиренов, как правило, происходит эмпирически, методом подбора по экспериментальным данным для конкретной полимерной матрицы и наполнителей. В настоящее время единого подхода к проектированию таких смесевых составов наполнителей-антипиренов практически не существует.

Предложенный в статьях [4, 5] алгоритм позволяет достаточно точно на основании проведенных ТГА-исследований предложить эффективный многокомпонентный состав наполнителя для получения стойких к горению ДНПКМ.

Целью данной работы является разработка с использованием данных по термическому разложению наполнителей-антипиренов

и полимерной матрицы наиболее эффективных бинарных и трехкомпонентных составов смесей наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов (алюминий, магний, кальций) для получения стойких к горению ДНПКМ.

#### Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали сополимер этилена с винилацетатом – СЭВА марки 11306-075 с 13 масс.% винилацетата и показателем текучести расплава ПТР = 8 г/10 мин (ПАО «СИБУР Холдинг», Россия). Для повышения категории стойкости к горению ДНПКМ в работе использовали следующие наполнители-антипирены:

- гидроксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ООО «Алпина», Россия. Средний размер частиц около 3,5 мкм, содержание примесей не более 2,5%, плотность 2,40 г/см<sup>3</sup>, коэффициент максимальной упаковки  $k_{уп,м} = 0,25$  об.д.;

- гидроксид магния ЭкоПирен 10R, ООО «ВЯЗЬМА-БРУСИТ», Россия. Средний размер частиц 24 мкм, плотность 2,4 г/см<sup>3</sup>,  $k_{уп,м} = 0,60$  об.д.;

- гидроксид кальция, АО «АМК-Групп», Россия. Средний размер частиц 3,5 мкм, содержание примесей не более 2,5%, плотность 2,24 г/см<sup>3</sup>,  $k_{уп,м} = 0,25$  об.д.

Процесс термического разложения СЭВА и наполнителей-антипиренов изучали методом термогравиметрического анализа на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH (Германия). Нагрев осуществляли в интервале от 25°C до 997°C при скорости нагрева 10 К/мин, масса образцов составляла 30 ± 1 мг. За эталонный образец принимали корунд Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эксперимент проводили в среде воздуха при скорости его подачи 100 мл/мин.

На рис. 1 представлены ТГ-кривые для СЭВА 11306-075 и различных наполнителей-антипиренов.

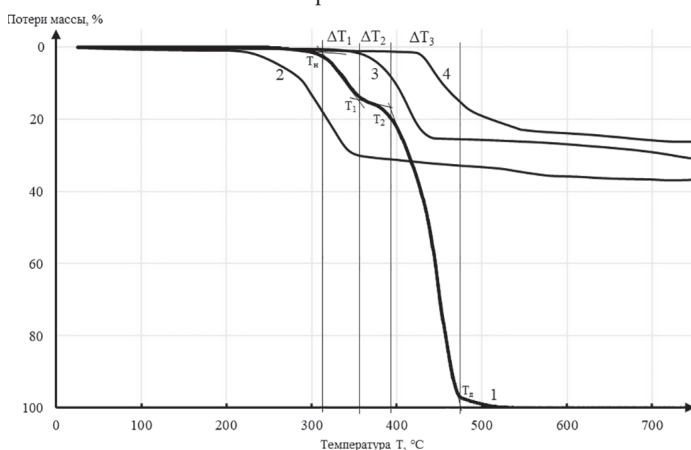


Рис. 1. ТГ-кривые СЭВА (1), Al(OH)<sub>3</sub> (2), Mg(OH)<sub>2</sub> (3) и Ca(OH)<sub>2</sub> (4).

СЭВА, в котором содержание винилацетата составляет 13 масс.% (кривая 1), полностью разлагается без образования коксового остатка КО (КО = 0). Процесс деструкции СЭВА начинается при температуре 310°C и заканчивается при 510°C.

Каждый гидроксид металла имеет свой температурный интервал разложения: Al(OH)<sub>3</sub> – 240–360°C; Mg(OH)<sub>2</sub> – 380–465°C и Ca(OH)<sub>2</sub> – 425–560°C.

Таблица 1. Параметры термического разложения СЭВА, Al(OH)<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>.

Параметры	СЭВА 11306-075	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
Температура начала деструкции, $T_n$ , °C	310	241	383	425
Потери массы до начала процесса деструкции, $\Delta m_n$ , %	4,6	5,1	5,6	2,3
Температурный интервал разложения, $\Delta T_1$ , °C	43	117	115	129
Потери массы, $\Delta m_1$ , %	13,1	22,9	20,8	21,7
Температура разложения, $T_1$ , °C	353	358	433	554
Температура разложения, $T_2$ , °C	397	680	743	782
Температурный интервал разложения, $\Delta T_2$ , °C	44	322	310	228
Потери массы, $\Delta m_2$ , %	7,9	6,0	4,6	2,0
Температура окончания деструкции $T_d$ , °C	473	–	–	–
Температурный интервал разложения $\Delta T_3$ , °C	76	–	–	–
Потери массы при деструкции, $\Delta m_d$ , %	75,3	–	–	–
Коксовый остаток, %	0	66	69	74

Большая часть потери массы наполнителя-антипирена обусловлена реакцией дегидратации, при которой потери массы  $\Delta m_1$  достигают порядка 27 масс.% – у Al(OH)<sub>3</sub>, 24 масс.% – у Mg(OH)<sub>2</sub> и 23 масс.% – у Ca(OH)<sub>2</sub> соответственно, после чего процесс разложения гидроксида металла на оксид и воду практически заканчивается и начинается разложение высокотемпературных примесей.

Формирование коксового остатка у всех наполнителей-антипиренов происходит в интервале от 560°C до 810°C. Наименьшая масса коксового остатка (КО) формируется у гидроксида алюминия (около 66%), у гидроксида магния значение КО составляет примерно 69–70%, и наибольший коксовый остаток имеется у гидроксида кальция – 74%. В таблице 1 представлены основные данные по термическому разложению исходных компонентов для ДНПКМ.

На основании проведенного ТГ-анализа были рассчитаны объемы паров воды, выделяющихся в результате разложения 1 г наполнителей-антипиренов при нормальных условиях (н.у.) без учета разложения высокотемпературных примесей: Al(OH)<sub>3</sub> – 346 см<sup>3</sup>/г; Mg(OH)<sub>2</sub> – 312 см<sup>3</sup>/г; Ca(OH)<sub>2</sub> – 243 см<sup>3</sup>/г. При включении в процесс выделения воды высокотемпературных примесей объемы паров воды составят 423, 386 и 324 см<sup>3</sup>/г соответственно.

Таким образом, наиболее эффективным наполнителем-антипиреном с точки зрения выделения объема паров воды является Al(OH)<sub>3</sub>, однако его разложение происходит при более низких температурах (ниже примерно на 70°C) по отношению к СЭВА, что существенно снижает его эффективность.

Для учета кинетики разложения СЭВА и наполнителей-антипиренов данные, полученные при термогравиметрическом анализе, были перестроены в новых координатах: объемы горючих газов, выделяющихся из СЭВА, и паров воды из гидроксидов металлов в зависимости от температуры (рис. 2).

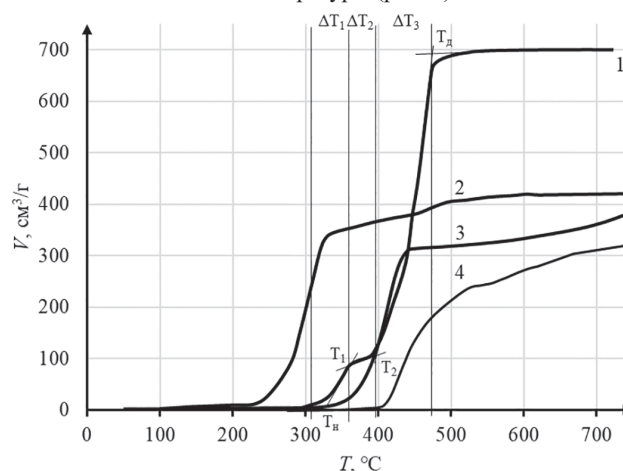


Рис. 2. Зависимости объема выделяющихся газообразных веществ и паров воды (н. у.) для СЭВА (1); Al(OH)<sub>3</sub> (2); Mg(OH)<sub>2</sub> (3); Ca(OH)<sub>2</sub> (4).

Согласно проведенным расчетам, 1 грамм СЭВА выделяет  $V_T \sim 702$  см<sup>3</sup> газообразных продуктов при термическом разложении.

В области 1 ( $\Delta T_1$ ) при температурах от 310°C до 353°C происходит разложение винилацетатных блоков СЭВА, при котором выделяется 83 см<sup>3</sup>/г газообразных продуктов (н.у.) со скоростью потери массы 0,76 мг/мин.

В области 2 ( $\Delta T_2$ ) при температурах от 353°C до 395°C происходит завершение разложения винилацетата и начало разложения этиленовых фрагментов СЭВА; в данной области выделяется 23 см<sup>3</sup>/г газообразных продуктов (н.у.) со скоростью потери массы 0,54 мг/мин.

В области 3 ( $\Delta T_3$ ) при температурах от 395°C до 473°C ( $\Delta T_3$ ) происходит разложение этиленовой части СЭВА, при котором выделяется наибольший объем газообразных продуктов – 576 см<sup>3</sup>/г со скоростью потери массы 3 мг/мин.

Самой опасной областью является область 3 – разложение СЭВА, выделяющиеся горючие газы, в этот период следует разбавлять их парами воды.

Эффективность каждого наполнителя-антипирена на основе гидроксидов металлов по разбавлению водяным паром выделяющихся горючих газов в области разложения СЭВА можно оценить по минимальному его содержанию, при котором критерий стойкости к горению СГ будет выполняться ( $СГ \leq 1,5$ ).

Для расчета содержания наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов, достаточного для разбавления газообразных продуктов горения СЭВА, формула 1 была преобразована:

$$\varphi_n = \frac{V_g}{1,5 V_{H_2O} + V_g} \text{ масс. д.} \quad (2)$$

Гидроксид алюминия (рис. 2, кривая 2) начинает разлагаться значительно раньше СЭВА, основное выделение воды происходит в области температур от 240°C до 358°C. До температуры начала разложения СЭВА из гидроксида алюминия выделяется около 240 см<sup>3</sup>/г воды, которые не участвуют в разбавлении горючих газов при разложении СЭВА. При этом в области 1 разложения СЭВА из гидроксида алюминия выделяется только 100 см<sup>3</sup>/г паров воды и 15 см<sup>3</sup>/г из высокотемпературных примесей (всего 115 см<sup>3</sup>/г).

Тогда для выполнения условия  $СГ \leq 1,5$  в области 1 и 2 содержание гидроксида алюминия в ДНПКМ на основе СЭВА должно составлять не менее 32 масс.%. В этом случае горючие газы СЭВА в области 1 и 2 будут разбавлены до достаточного уровня для получения ДНПКМ со стойкостью к горению ПВ-0.

Гидроксид алюминия в области 3 (от 395°C до 473°C), в которой происходит интенсивное разложение этиленовой части СЭВА, уже заканчивает свое полное разложение и не способен обеспечить выполнение критерия  $СГ \leq 1,5$ .

Гидроксид магния (рис. 2, кривая 3) в области 1 практически не разлагается и не разбавляет горючие газы разложения СЭВА, так как данный наполнитель-антипирен начинает разлагаться при 383°C. Гидроксид магния в области 2 выделяет около 100 см<sup>3</sup>/г паров воды; для разбавления горючих газов из СЭВА в области 2 содержание гидроксида магния в ДНПКМ должно составлять не менее 12 масс.%.

В области 3 разложения СЭВА гидроксид магния выделяет около 201 см<sup>3</sup>/г водяного пара, и для разбавления горючих газов из СЭВА содержание гидроксида магния в ДНПКМ должно составлять не менее 66 масс.%. Однако следует учитывать, что гидроксид магния полностью не перекрывает область 3 и в температурном интервале от 450°C до 473°C СЭВА выделяет 382 см<sup>3</sup>/г горючих газов, а гидроксид магния практически не выделяет воду. Таким образом, выше температуры 450°C гидроксид магния практически не эффективен.

Гидроксид кальция (кривая 4) начинает разлагаться при 425°C в области 3 разложения СЭВА, когда происходит разложение этиленовой части и полностью заканчивается разложение винилацетатной. Гидроксид кальция в области 3 (от 450°C до 473°C) выделяет около 180 см<sup>3</sup>/г паров воды. Однако гидроксид кальция продолжает выделять воду в области, когда разложение СЭВА прекращается (выше 473°C) и выделяет еще 144 см<sup>3</sup>/г водяного пара. Для соблюдения критерия стойкости к горению содержание гидроксида кальция в ДНПКМ на основе СЭВА должно составлять не менее 68 масс.%.

Анализ полученных данных показывает, что ни один из исследуемых наполнителей-антипиренов на основе гидроксидов металлов не выделяет достаточно паров воды для полного разбавления горючих газов во всех трех областях разложения СЭВА, согласно установленному критерию  $СГ \leq 1,5$ .

Данные по выделению горючих газов из СЭВА и паров воды их наполнителей-антипиренов представлены в таблице 2.

**Таблица 2. Объемы газов и паров воды (при н.у.) в различных температурных областях разложения СЭВА.**

Исходные компоненты	Объем горючих газов $V_g$ , и паров воды $V_{H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г (н. у.) при различных температурах					Суммарно $V_g$ , $V_{H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г
	ниже 310°C	310–353°C (область 1)	353–397°C (область 2)	397–473°C (область 3)	выше 473°C	
СЭВА	0	83	23	576	20	702
Al(OH) <sub>3</sub>	240	115	29	27	12	423
Mg(OH) <sub>2</sub>	14	0	102	201	69	386
Ca(OH) <sub>2</sub>	6	0	0	180	138	324
Суммарно H <sub>2</sub> O	–	115	131	408	219	1133

Самым эффективным среди наполнителей-антипиренов является гидроксид магния, который выделяет в области 3 разложения СЭВА наибольшее количество паров воды. Наименьшей эффективностью в области разложения СЭВА обладает гидроксид алюминия, который большую часть паров воды выделяет до начала процесса разложения.

Предложенный подход к расчету и созданию эффективных двухкомпонентных и трехкомпонентных систем наполнителей-антипиренов, учитывающий не только температурные области разложения отдельных исходных компонентов и выделение горючих газов и паров воды с учетом установленного критерия  $СГ \leq 1,5$ , но также и кинетику их удаления из зоны горения, является наиболее эффективным для получения ДНПКМ с различным типом дисперсной структуры и стойкостью к горению ПВ-0.

### Литература

- Dando N.R., Clever T.R., Pearson A., Stinson J.M. et al. Aluminium trihydroxide (ATH) as a filler for polymer composites: improvements in thermal stability by controlled precipitation // Proc. from 50th annual tech. conf. Comp. Institute, Society of Plastics Industry Inc, Session 1-D. 1995. P. 4. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.92.
- Hornsby P.R. A study of the mechanism of flame retardance and smoke suppression in polymers filled with magnesium hydroxide // Polymer Degradation and Stability. 1990. Т. 30, N.1. С. 73. Doi:10.1016/0141-3910(90)90118-q.
- McGarry K., Hoffendahl C., Duquesne S. G., et al. Decomposition and combustion of EVA and LDPE alone and when fire retarded with ATH // Polym. international. 2000. Т. 49, N.10. С. 1193. DOI:10.1002/1097-0126(200010)49:10<1193::AID-PI537>3.0.CO;2-0.
- Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д. Проектирование составов стойких к горению термопластов с наполнителями-антипиренами на основе ТГА исходных компонентов // Теоретические основы химической технологии. 2025. №6. С 46. eLIBRARY ID: 8244.
- Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д. Термическое разложение полимерных композитов на основе сополимера этилена с винилацетатом и наполнителем-антипиреном с разными типами дисперсной структуры и стойкостью к горению // Материаловедение. 2025. №4. С 32. eLIBRARY ID: 82484436.
- Никитина А.В., Симонов-Емельянов И.Д. Безгалогенные антипирены-наполнители на основе смеси гидромгнезит + хантит для полимерных материалов // Пластические массы. 2018. №7–8. С. 37. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-7-8-37-42.
- Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном // Тонкие хим. технологии. 2018. Т. 13, №6. С. 35. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41.
- Патент №2540123 С1 Российская Федерация, МПК H01B 7/295 (2006.01). Электрический кабель №2013136523/07: заявл. 05.08.2013; опубл. 10.02.2015 / И.О. Солодовников, И.Г. Довженко, Н.Н. Крамаренко; Общество с ограниченной ответственностью фирма «Проминвест Пластик». – 12 с.
- Фомин Д.Л. Кабельные поливинилхлоридные пластики повышенной пожаробезопасности: дисс. канд. техн. наук: 05.17.06. – Казанский национальный исследовательский технологический университет. Казань, 2013. 140 с.