

# Изменение физико-механических свойств интумесцентных полимерных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида при введении твердофазных антипиренов

## The influence of solid-phase fire retardants on the physical and mechanical properties of intumescent polymer materials based on plasticized polyvinyl chloride

*А.А. ГАЛИГУЗОВ, А.А. СЕРДАН (МЛАДШ.), Н.В. ЯШИН, В.В. АВДЕЕВ*

*A.A. GALIGUZOV, A.A. SERDAN (JR.), N.V. YASHIN, V.V. AVDEEV*

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia  
agaliguzov@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования изменения физико-механических свойств полимерных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида различного состава при введении твердофазных антипиренов в процессе переработки экструзией. В качестве комплексного антипирена была использована смесь окисленного графита и ультрадисперсного гидроксида алюминия. Установлено влияние нескольких факторов на изменение физико-механических свойств: молекулярной массы полимера, содержания низко- и высокомолекулярного пластификатора, гранулометрического состава окисленного графита в составе комплексного антипирена.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, пластификатор, антипирен, окисленный графит, прочность при растяжении, твердость, плотность, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, интумесцентные материалы

The paper presents the results of a study of changes in the physical and mechanical properties of polymer materials based on plasticized polyvinyl chloride of various compositions with the introduction of solid-phase flame retardants during extrusion processing. A mixture of oxidized graphite and ultrafine aluminum hydroxide was used as a complex flame retardant. Several key factors influencing the changes in physical and mechanical properties have been identified: the molecular weight of the polymer, the content of low and high molecular weight plasticizer, and the granulometric composition of oxidized graphite in a complex flame retardant.

**Keywords:** polyvinyl chloride, plasticizer, fire retardant, expandable graphite, tensile strength, hardness, density, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, intumescent materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-3-8

### Введение

В настоящее время огнезащитные материалы (ОЗМ) на основе поливинилхлорида (ПВХ) нашли широкое применение при создании изделий для пассивной огнезащиты промышленных и жилых зданий и сооружений [1–3]. ПВХ является негорючим полимером с высоким кислородным индексом (до 49%) [4], однако это достаточно жесткий полимер, и при создании изделий на его основе, в особенности, рулонных материалов и эластичных профилей, необходимо введение низкомолекулярных горючих пластификаторов, которые приводят к снижению кислородного индекса до 19–22% [5]. Для создания ОЗМ на основе пластифицированного ПВХ необходимо введение твердофазных антипиренов и интумесцентных материалов: окисленного графита, способного к резкому расширению при термическом ударе, гидроксидов металлов, разлагающихся при термоллизе, триоксида сурьмы, соединений цинка, веществ, снижающих дымообразующую способность, и других [1–3, 6]. В таких материалах интумесцентный графит выполняет двойную функцию: он является как интумесцентным компонентом, способным к многократному вспениванию, так и эффективным антипиреном, при разложении которого образуются негорючие газы, вода, а также углекислый газ, содержание которых в продуктах разложения окисленного графита достигает 60 масс.% [1, 2, 7]. Применительно к рулонным ОЗМ, для определения их эффективности как средства пассивной огнезащиты используют несколько характеристик: степень вспенивания, воспламеняемость, прочность пенококкса, физико-механические свойства материала и/или произведенного из него огнезащитного изделия. Последние, как правило, характеризуются эластичностью, которая важна при создании гибких рулонных материалов. Изменение физико-механических свойств материала при введении наполнителей является мерой их совместимости с полимерной матрицей [8–10].

Использование наполнителей в различных полимерных материалах обусловлено необходимостью изменения свойств, требуемых при создании конечных изделий. При модификации свойств полимерных материалов на основе ПВХ широко используются различные наполнители – инертные и активные. Первые снижают массу горючего компонента, вторые – влияют на химизм разложения полимера [11]. При выборе наполнителя руководствуются его физико-химической совместимостью с полимером, в обеспечении которой большую роль играет адгезия на границе раздела фаз полимер – наполнитель [12].

ПВХ – это полярный полимер, который имеет высокое содержание хлора (от 56,7 до 74,0 масс.% [13]) и хорошо совмещается со многими минеральными наполнителями. Для высокого наполнения полимера требуется использование компатибилизаторов и/или обработка аппретами [14, 15]. Способ повышения прочности межфазной границы основан на увеличении количества гидроксильных групп на поверхности наполнителя [16–18], для этого используются различные модификаторы с их высоким содержанием:  $\beta$ -циклодекстрин [16],  $\text{Ca(OH)}_2$ , осажденный на поверхность наполнителя [17], хитозан [18]. Модификация приводит к увеличению межфазной адгезии и, как следствие, улучшению физико-механических свойств материала. ПВХ обладает слабыми кислотными свойствами, при этом его  $\alpha$ -водородные атомы могут формировать связь с протон-акцепторными веществами [19]. На поверхности раздела фаз ПВХ взаимодействует с наполнителями, имеющими основные свойства поверхности ( $\text{CaCO}_3$ , гидроксидами металлов). В частности, гидроксиды металлов ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  и  $\text{Mg(OH)}_2$ ) являются примерами наполнителей, которые содержат реакционноспособные –ОН-группы, благодаря которым при совмещении с ПВХ образуется прочная связь на границе раздела фаз. Напротив, наполнители, поверхность которых обладает явно

**Таблица 1. Фракционный состав (масс.%) частиц бисульфатного окисленного графита марки EG-250 (мм) (по данным ситового анализа, ГОСТ 18318 – 94).**

+1,0	–1,0...+0,63	–0,63...+0,4	–0,4...+0,315	–0,315...+0,2	–0,2...+0,16	–0,16...+0,1	–0,1...+0,05	–0,05
0	0	0,5	1,7	54,8	27,4	0,1	13,9	1,5

выраженными кислотными свойствами, показывают плохую совместимость с ПВХ [14].

Для создания негорючих гибких материалов на основе ПВХ используется широкий ряд антипиренов различной природы и состава, которые обладают как кислотными (полифосфат меламина, фосфат и полифосфат аммония, цианурат меламина), так и основными свойствами ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ). Бисульфатный окисленный графит (ОГ) широко применяется для интумесцентных ОЗМ. В зависимости от природы, содержания остаточного интеркалята и наличия функциональных групп его показатель кислотности может изменяться в широком интервале.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния комплексного антипирена, содержащего бисульфатный окисленный графит и ультрадисперсный гидроксид алюминия, на физико-механические свойства огнезащитных материалов на основе пластифицированного ПВХ различного состава.

#### Экспериментальная часть

Для получения полимерных огнезащитных материалов были использованы следующие компоненты:

- 1) суспензионный ПВХ по ТУ 20.16.30-001-83385954–2018 с различной молекулярной массой марок 257RF (КФ = 57), 263RB (КФ = 63) и 271PC (КФ = 71);
- 2) пластификатор диоктилфталат (ДОФ) высшего сорта (ГОСТ 8728–88);
- 3) комплексный стабилизатор на основе свинца марки РИТ-МИКС-2040/2 (ТУ 20.59.56-020-21996423–2020);
- 4) стеариновая кислота марки SA1860 (Китай), температура плавления – 52°C;
- 5) бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук марки ПБНК-3365 (ТУ 38.30328-2008), содержание связанного акрилонитрила 31–35% (ПБНК);
- 6) ультрадисперсный гидроксид алюминия марки TS 303 (ТУ 20.13.25.117-001-23374430–2022), размер частиц D90 – 15 мкм, pH водной суспензии – 9,2;
- 7) бисульфатный окисленный графит (ОГ) марки EG–250 (Китай), степень расщирения – 250 см<sup>3</sup>/г, выход пенографита – 65%, pH водной вытяжки – 2,9, фракционный состав – см. табл. 1.
- 8) ОГ марки EG–250, фракция (–0,315 +0,2) мм;
- 9) ОГ марки EG–250, фракция (–0,2 +0,16) мм;
- 10) ОГ марки EG–250, фракция (–0,16) мм.

Компоненты 8, 9 и 10 были получены в результате фракционирования компонента 7 на грохотах с ячейкой квадратного сечения соответствующего размера.

В зависимости от рецептуры варьировали несколько параметров: – молекулярную массу ПВХ;

- содержание низкомолекулярного пластификатора – ДОФ;
- содержание высокомолекулярного пластификатора – ПБНК;
- гранулометрический состав ОГ.

Во всех случаях содержание комплексного антипирена составляло 40 масс.%, (30% ОГ и 10% гидроксида алюминия), тогда как содержание полимерного материала – 60 масс.%. Содержание ДОФ варьировали в ряду 30–70–110 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Содержание ПБНК в ОЗМ варьировали в ряду от 0 до 20 масс.%, с шагом 5%.

Для оценки влияния введения комплексного антипирена на свойства полимерных материалов были получены композиции полимерных (ПМ) и огнезащитных материалов (ОЗМ) смешением в расплаве. Для получения материалов был использован трехстадийный процесс. На первой стадии был получен пластикат ПВХ в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS (LabTech, Тайвань) при конечной температуре смешения 105–110°C с последующим охлаждением и кондиционированием при комнатной температуре в течение 24 часов. На второй стадии компоненты в виде порошков были смешаны в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS при комнатной температуре при скорости вращения мешалки 1200–1400 об./мин. до получения премиксов. На третьей стадии премиксы ПМ и ОЗМ

были компаундированы и экструдированы на двухшнековом экструдере LTE20-44 (LabTech, Тайвань) ( $D_{\text{ш}} = 20$  мм,  $L/D = 44$ ) при температуре 160–165°C с использованием Т-образной плоскощелевой фильеры для получения полотна шириной 48–52 мм и толщиной 1,5–1,6 мм. Для всех составов при экструзии фиксировалась нагрузка на привод шнековой пары. Таким образом были наработаны материалы, указанные в табл. 2 и 3.

**Таблица 2. Состав и обозначение ПМ и ОЗМ при содержании ПБНК в ОЗМ 5,0 масс.%.** 

Марка ПВХ	Содержание ДОФ, масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ		
	30	70	110
257RF	–	257-70-5	–
263RB	–	263-70-5	–
271PC	271-30-5	271-70-5	271-110-5

**Таблица 3. Состав и обозначение ПМ и ОЗМ при содержании ДОФ 70 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.**

Марка ПВХ	Содержание ПБНК в ОЗМ, масс. %				
	0	5	10	15	20
257RF	–	–	–	–	–
263RB	–	–	–	–	–
271PC	271-70-0	271-70-5	271-70-10	271-70-15	271-70-20

Для полимерных материалов обозначение имеет префикс ПМ, для огнезащитных – префикс ОЗМ (гранулометрический состав ОГ в их составе – см. табл. 1).

Для оценки влияния гранулометрического состава ОГ на физико-механические свойства ОЗМ было получено три материала, в которых компонент 7 был заменен на компоненты 8, 9 или 10 (базовый состав – ОЗМ 271-70-5).

Для антипиренов были определены pH водной суспензии (для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – по ГОСТ 21119.3–91) и водной вытяжки (для ОГ – по ГОСТ 17818.6–90).

Исследование состава антипиренов было проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker TENSOR 27 с детектором DLaTGS (Bruker, США) в диапазоне 4000–400 см<sup>–1</sup> с разрешением 4 см<sup>–1</sup>. Состав прессованных таблеток с галогенидами щелочных металлов (KBr): соотношение TS-303:KBr = 1:500, соотношение EG-250:KBr = 1:850.

Для образцов полимерных и огнезащитных материалов были определены прочность ( $\sigma_t$ ) и относительное удлинение ( $\epsilon_t$ ) при растяжении согласно ГОСТ 270–75. Испытание было проведено при комнатной температуре на образцах типа II с использованием универсальной испытательной машины серии HxK-S/U, модификация H5K-S, при скорости перемещения 500 ± 50 мм/мин.

Плотность ( $D$ ) и твердость по Шору А ( $H_A$ ) экструдированных лент определяли по ГОСТ 15139–69 и ГОСТ 24621–2015 соответственно.

Исследование морфологии частиц антипиренов и полимерных и огнезащитных материалов было проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMU (TESCAN, Чехия) при ускоряющем напряжении 20 В.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ образцов ОГ и ультрадисперсного  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , представлены на рис. 1 и 2. Использованные наполнители имеют различные размеры и морфологию частиц: для ОГ характерна чешуйчатая форма с высокой анизотропией формы ( $r \approx 20$ ), в то время как для частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – высокая изотропия формы ( $r < 2$ ). Частицы обоих наполнителей имеют низкую шероховатость поверхности. Эти наполнители имеют различные показатели кислотности: 2,9 – для ОГ и 9,2 – для  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Оценку химической структуры поверхности частиц наполнителей проводили по ИК-спектрам (рис. 3 и 4).

Согласно ИК-спектру (рис. 3), бисульфатный окисленный графит марки EG-250 характеризуется наличием ряда функциональных групп: О–Н (3438 см<sup>–1</sup>), карбоксильной –COOH (1388 см<sup>–1</sup>), карбонильной –C=O (1700 см<sup>–1</sup>, ароматической C=C группы (1633 см<sup>–1</sup>).

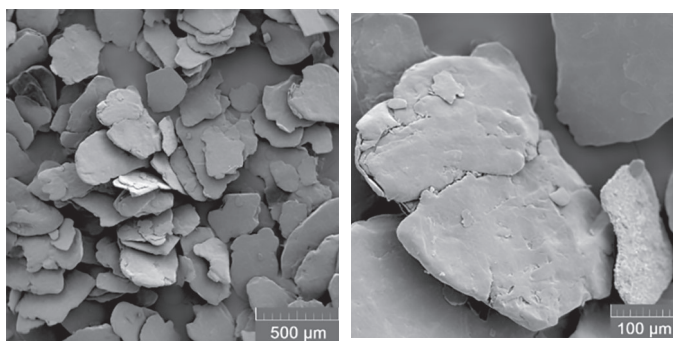


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц окисленного графита марки EG-250.

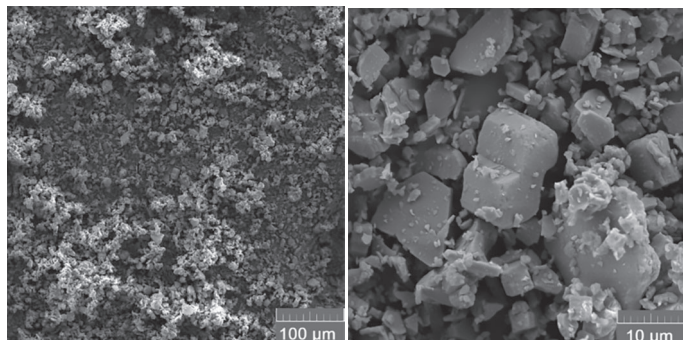
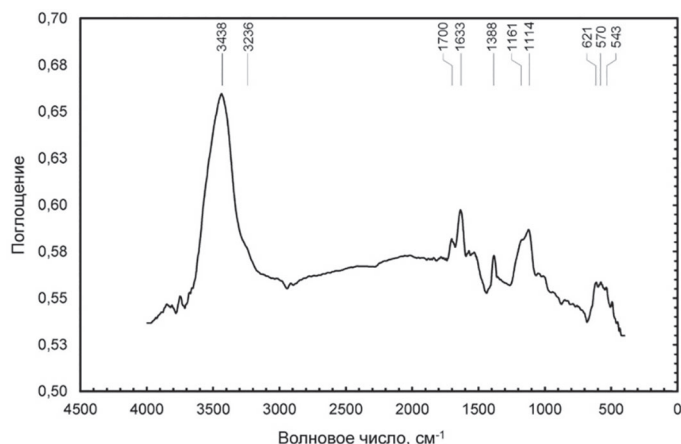
Рис. 2. СЭМ-изображения частиц Al(OH)<sub>3</sub> марки TS 303.

Рис. 3. ИК-спектр поглощения бисульфатного окисленного графита марки EG-250.

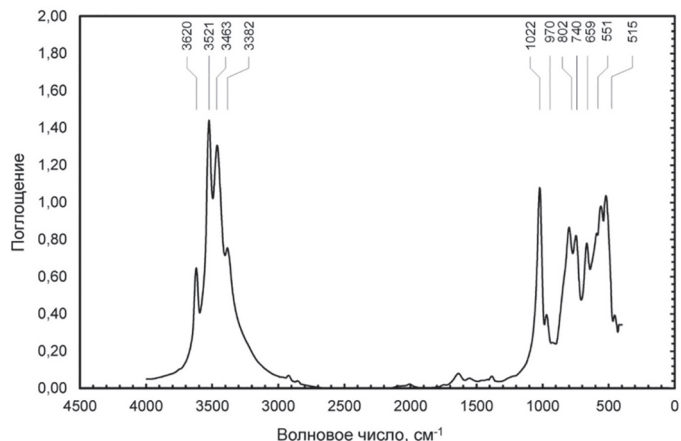


Рис. 4. ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303.

Несколько полос в области 1050–950 см<sup>-1</sup> могут соответствовать колебаниям группы S=O, их низкая интенсивность связана с низкой концентрацией этих групп в составе ОГ. Полоса 1114 см<sup>-1</sup> может соответствовать как кислородсодержащей группе C–O, так и асимметричным колебаниям SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [20–22]. Гидроксильные группы находятся на поверхности базальных слоев. Судя по высокой интенсивности пика 3438 см<sup>-1</sup>, их содержание велико.

ИК-спектр поглощения ультрадисперсного гидроксида алюминия марки TS 303 характеризуется наличием, главным образом,

полос валентных (в диапазоне от 3620 до 3382 см<sup>-1</sup>) и деформационных колебаний (1022 и 970 см<sup>-1</sup>) HO–группы. Полосы в диапазоне от 650 до 515 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям HO–группы и колебаниям Al–O–группы [23].

При получении полимерных и огнезащитных материалов были использованы два компонента – пластикат ПВХ и бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук (рис. 5). Последний рассматривается как высокомолекулярный пластификатор [24].

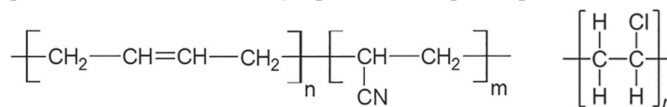


Рис. 5. Структурная формула ПБНК (слева) и ПВХ (справа).

Оба компонента являются полярными полимерами вследствие содержания полярных групп (–Cl и –CN) и обладают высокой взаимной совместимостью [24, 25].

Таблица 4. Свойства полимерных и огнезащитных материалов в зависимости от их состава.

Материал		Плотность, D, г/см <sup>3</sup>	Твердость по Шору А, H <sub>A</sub> , у. е.	Прочность при растяжении, σ <sub>b</sub> , МПа	Относительное удлинение при максимальном напряжении, ε <sub>b</sub> , %
257-70-5	ПМ	1,234	55	7,2	225,0
	ОЗМ	1,458	78	4,2	81,3
263-70-5	ПМ	1,242	58	9,0	275,3
	ОЗМ	1,447	78	5,1	121,6
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9	355,6
	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-30-5	ПМ	1,312	80	19,3	300,0
	ОЗМ	1,393	86	9,1	87,1
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9	355,6
	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-110-5	ПМ	1,195	44	6,5	436,8
	ОЗМ	1,414	70	4,1	266,9
271-70-0	ПМ	1,236	61	10,9	249,7
	ОЗМ	1,382	77	6,2	152,4
271-70-5 (базовый)	ПМ	1,236	59	10,9	355,6
	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-70-10	ПМ	1,219	55	10,8	386,1
	ОЗМ	1,405	75	5,8	254,8
271-70-15	ПМ	1,175	49	10,6	421,9
	ОЗМ	1,367	73	5,1	314,2
271-70-20	ПМ	1,085	41	9,5	465,6
	ОЗМ	1,350	69	4,6	384,6
271-70-5 (базовый)	ОЗМ	1,423	77	6,0	211,6
271-70-5 ОГ –0,315...+0,2 мм	ОЗМ	1,383	73	4,7	109,2
271-70-5 ОГ –0,2...+0,16 мм	ОЗМ	1,392	74	5,7	149,1
271-70-5 ОГ –0,1 мм	ОЗМ	1,433	74	6,8	217,6

Далее было изучено влияние состава материалов на их плотность, прочность и твердость.

#### 1. Плотность.

При изменении молекулярной массы ПВХ значение плотности ПМ практически не изменяется, тогда как для ОЗМ происходит снижение плотности на 2,5%, что может быть связано с образованием более пористой и дефектной структуры в случае состава с ПВХ с большей молекулярной массой, который имеет высокую вязкость расплава при переработке [2] (рис. 6).



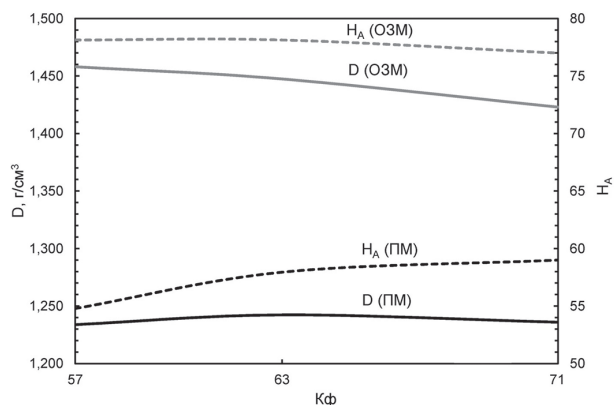


Рис. 6. Изменение  $D$  и  $H_A$  для ПМ и ОЗМ при увеличении молекулярной массы ПВХ.

Введение комплексного наполнителя приводит к росту плотности полимерного материала, в среднем, на 16–18%.

Введение пластификаторов по-разному влияет на свойства ПМ и ОЗМ. При увеличении содержания низкомолекулярного пластификатора (ДОФ) в ПМ от 30 до 110 масс.ч. наблюдается снижение плотности на 9%, тогда как увеличение содержания высокомолекулярного пластификатора (ПБКН) приводит к снижению плотности на 12%. Для ОЗМ плотность незначительно возрастает (на 1,5%) и снижается на 2% соответственно (рис. 7 и 8).

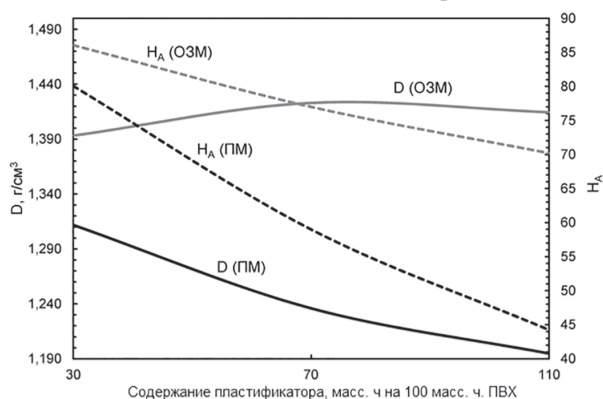


Рис. 7. Изменение  $D$  и  $H_A$  для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ДОФ.

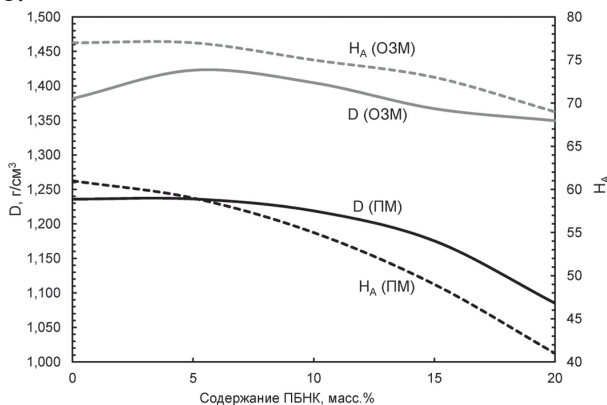


Рис. 8. Изменение  $D$  и  $H_A$  для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ПБКН.

В первом случае введение комплексного антипирина в ПМ приводит к увеличению плотности, в среднем, на 6–18%, во втором – в среднем, на 12–24%. Такая разница объясняется тем, что при введении большей доли ДОФ межмолекулярные связи между макромолекулами ПВХ ослабевают и снижается вязкость полимерного материала. При снижении содержания ДОФ вязкость, напротив, возрастает, и в процессе экструзии степень механического воздействия на расплав снижается, что приводит к недостаточной степени деагломерации наполнителя и образованию дефектов (рис. 9) [28].

Введение наполнителя в пластикат ПВХ сопровождается миграцией части пластификатора из глобул полимера и смачиванием поверхности наполнителя. Увеличение содержания высокомолекулярного пластификатора (ПБКН), напротив, сопровождается рос-

том вязкости полимерного материала, что приводит к образованию более дефектной структуры наполненного полимерного материала (рис. 10).

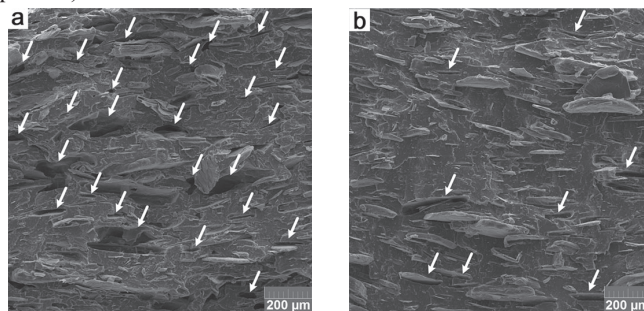


Рис. 9. СЭМ-изображения изломов ОЗМ 271-30-5 (a) и ОЗМ 271-100-5 (b).

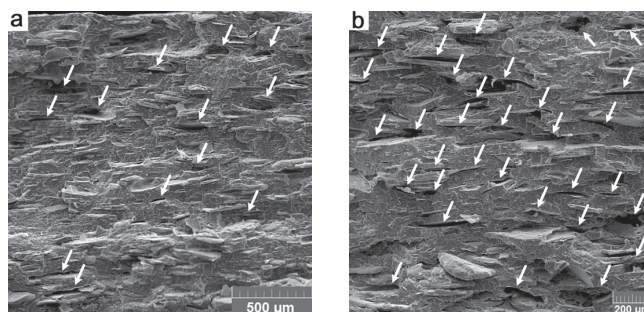


Рис. 10. СЭМ-изображения изломов ОЗМ 271-70-0 (a) и ОЗМ 271-70-20 (b).

## 2. Твердость.

При увеличении молекулярной массы ПВХ значение  $H_A$  незначительно возрастает (с 55 до 59 у.е.), что связано с ростом длины макромолекулы. В случае ОЗМ значение  $H_A$  не изменяется (рис. 6). Введение антипиринов в ПМ приводит к увеличению твердости, в среднем, в 1,3–1,4 раза. При увеличении содержания ДОФ от 30 до 110 масс.ч. наблюдается снижение твердости ПМ с 80 до 44 у.е. (в 1,8 раза), что является типичным при получении пластификатов ПВХ (рис. 7). Снижение этого показателя лежит в основе методики определения эффективности пластификатора [29]. Твердость для ОЗМ снижается в 1,2 раза. Такая разница связана с тем, что наполнители усиливают связь между макромолекулами полимера, затрудняя их скольжение относительно друг друга [27]. Увеличение содержания ПБКН приводит к снижению твердости ПМ и ОЗМ в 1,5 и 1,1 раза для ПМ и ОЗМ соответственно (рис. 8). Характер этого изменения обусловлен твердостью ПБНК (49 у.е) [29]. Введение наполнителей приводит к увеличению твердости в 1,3–1,7 раза.

Согласно полученным результатам, ОЗМ 271-110-5 и ОЗМ 271-70-20 имеют приблизительно равные значения твердости – 70 и 69 у.е. При сравнении этих составов важно понимать, что ДОФ является низкомолекулярным пластификатором, склонным к миграции и выпотеванию. Составы с таким количеством ДОФ со временем становятся более жесткими и менее эластичными [24]. В случае высокомолекулярного пластификатора (ПБКН) миграции не происходит, но введение большого количества каучука приводит к значительной нагрузке на привод шнековой пары. Для сравнения, для материалов ОЗМ 271-70-0 и ОЗМ 271-70-20 этот показатель составляет 15 и 47%, соответственно.

3. Прочность ( $\sigma_t$ ) и относительное удлинение ( $\epsilon_t$ ) при растяжении. При увеличении молекулярной массы ПВХ происходит существенное увеличение значений  $\sigma_t$  (51% для ПМ и 42% для ОЗМ) и  $\epsilon_t$  (58% для ПМ и 160% для ОЗМ), что связано с увеличением длины макромолекул ПВХ. При введении наполнителей с суммарной долей 40 масс.% происходит снижение значений  $\sigma_t$  (в среднем на 41–45%) и  $\epsilon_t$  (в 1,7–2,8 раза) (рис. 11).

При увеличении содержания ДОФ значение  $\sigma_t$  снижается в 3,0 раза для ПМ и 2,2 раза для ОЗМ, в то время как значение  $\epsilon_t$  увеличивается в 1,5 раза для ПМ и в 3,1 раза для ОЗМ. Введение наполнителей приводит к снижению значений  $\sigma_t$  и  $\epsilon_t$  в 1,6–2,1 раза и 1,6–3,4 раза, соответственно (рис. 12).

При увеличении содержания ПБКН показатель  $\sigma_t$  меняется незначительно для ПМ и снижается на 25% для ОЗМ, для  $\epsilon_t$  характерно увеличение: 1,86-кратное для ПМ и 2,52-кратное для ОЗМ.

Введение наполнителей приводит к снижению  $\sigma_t$  и  $\epsilon_t$ : в 1,8–2,1 и 1,2–1,7 раза, соответственно (рис. 13).

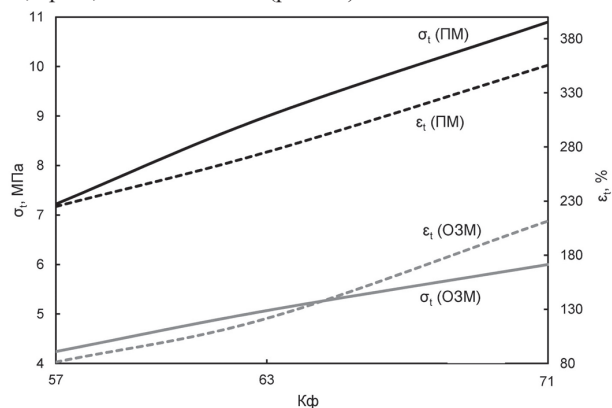


Рис. 11. Изменение  $\sigma_t$  и  $\epsilon_t$  для ПМ и ОЗМ при увеличении молекулярной массы ПВХ.

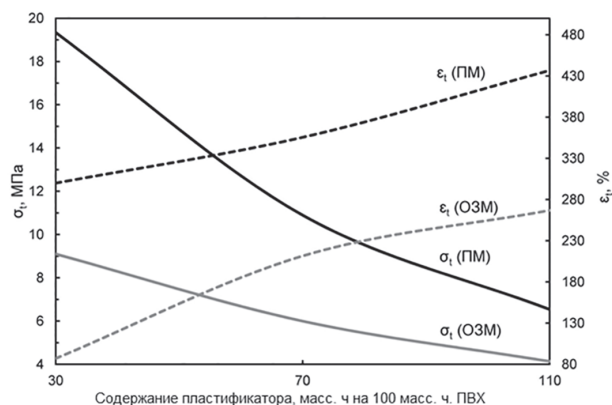


Рис. 12. Изменение  $\sigma_t$  и  $\epsilon_t$  для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ДОФ.

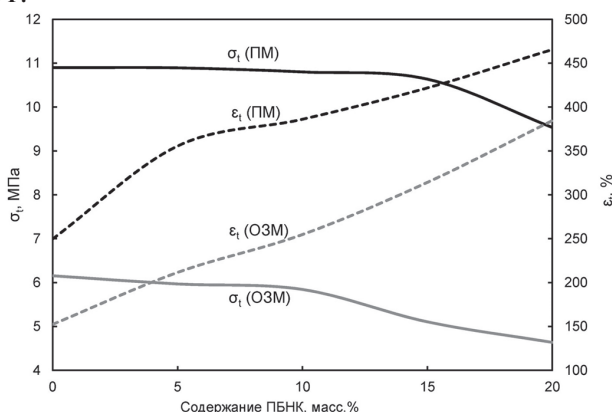


Рис. 13. Изменение  $\sigma_t$  и  $\epsilon_t$  при растяжении для ПМ и ОЗМ при увеличении содержания ПБНК.

Для получения ОЗМ была использована смесь наполнителей ОГ:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в соотношении 3:1 масс.ч. В целом, ее введение во всех случаях приводит к заметному снижению прочности при растяжении — до 3,4 раз. Это связано с тем, что основным наполнителем в смеси антипиренов является ОГ: он обладает явно выраженными кислотными свойствами (рН 2,9). Несмотря на высокое содержание гидроксильных групп, вероятно, их наличие не играет определяющей роли в формировании прочной связи на границе раздела фаз полимер-наполнитель. Очевидно, падение прочностных свойств связано с кислотными свойствами ОГ [14] и, в особенности, с анизотропией формы.

Для оценки влияния размера частиц на физико-механические свойства ОЗМ были использованы материалы, полученные с ОГ различного гранулометрического состава: фракции  $-0,315...+0,2$ ,  $-0,2...+0,16$  и  $-0,16$  мм. С уменьшением размера частиц их анизотропия формы снижается с 25 до 7,5 (рис. 14).

Уменьшение размера частиц ОГ приводит к незначительному росту плотности (на 3,6%), твердость ОЗМ практически не изменяется. Значения  $\sigma_t$  и  $\epsilon_t$  возрастают в 1,45 и 2,0 раза, соответственно (рис. 15).

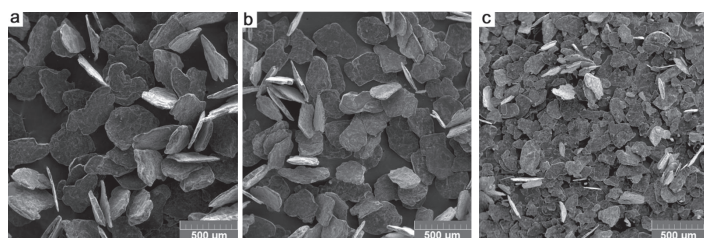


Рис. 14. СЭМ-изображения частиц окисленного графита марки EG-250: а)  $-0,315+0,2$  мм, б)  $-0,2+0,16$  мм, в)  $-0,16$  мм.

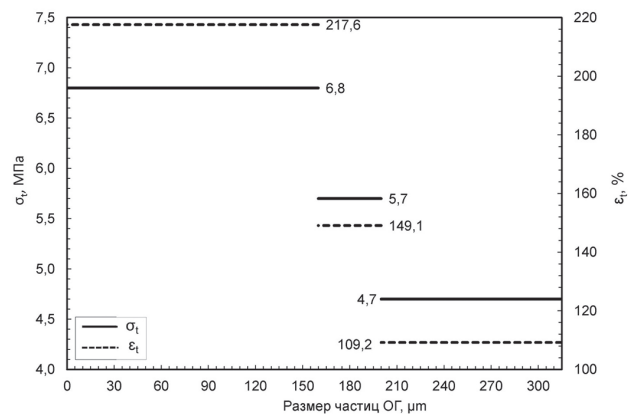


Рис. 15. Изменение  $\sigma_t$  и  $\epsilon_t$  для ОЗМ в зависимости от гранулометрического состава ОГ.

Согласно [26, 27], размер частиц наполнителя определяет формирование дефектов на поверхности раздела фаз матрица–наполнитель в форме либо овальной, либо ромбовидной. Первые образуются при размере частиц наполнителя до 100 мкм, их наличие не снижает механические свойства, вторые — при размере частиц наполнителя более 100 мкм. В этом случае возникают дефекты, которые вначале растут как овальные поры, а затем трансформируются в поры ромбовидной формы. Они являются микротрещинами, растущими поперек направления вытяжки. Это приводит к раннему разрушению полимерного материала. При растяжении отслаивание матрицы происходит по ромбовидным дефектам, что сказывается на характерном снижении прочности [28]. Также в случае частиц меньшего размера возрастает однородность смешения [31].

### Заключение

В результате исследования было установлено:

1. Введение комплексного антипирена, содержащего окисленный графит и гидроксид алюминия, приводит к значительному снижению прочностных свойств полимерных материалов — падение прочности при растяжении достигает 3,4 раза. Характер такого изменения существенно зависит от гранулометрического состава окисленного графита: для более мелких фракций окисленного графита снижение прочности ПВХ-материалов с его участием менее выражено.

2. Увеличение молекулярной массы полимера приводит к росту прочности и при этом образованию более дефектной структуры ОЗМ.

3. Введение низко- и высокомолекулярного пластификатора схожим образом влияет на изменение свойств полимерных материалов: при увеличении содержания пластификатора происходит снижение прочности и рост относительного удлинения при растяжении.

4. При введении комплексного антипирена увеличивается плотность, однако в случае более вязких составов (с низким и высоким содержанием низко- и высокомолекулярного пластификатора, соответственно) образуется более дефектная структура полимерного материала.

5. При изменении молекулярной массы полимера твердость материалов на его основе практически не меняется, тогда как, введение пластификатора приводит к существенному снижению этого показателя.

6. Полученные зависимости физико-механических свойств интумесцентных ПВХ-материалов от состава наполнителя и молеку-



лярной массы полимерного связующего следует принимать во внимание при оценке влияния на данные наполненные полимерные (огнезащитные) материалы внешних механических, а также атмосферных воздействий.

7. Проведенные исследования позволяют спрогнозировать физико-механические свойства гибких огнезащитных полимерных материалов при введении твердофазных антипиренов, в состав которых входит окисленный графит.

#### Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011590086-0.

#### Литература

1. 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.
2. Галигузов А.А., Сердан (младш.) А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Влияние состава ПВХ-пластика на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе // Пожаровзрывобезопасность. 2023. Т. 32, №5. С. 26–39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39.
3. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // Polymer Degradation and Stability. 2014. N100. P. 63–69. DOI: 10.1016/j.polymerdegradstab.2013.12.024.
4. Lagreve C., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M. Flame Retardant Polymer Materials Design for Wire and Cable Applications. In: Flame Retardant Polymeric Materials. A Handbook. Ed. by Hu Y., Wang X. Boca Raton: Taylor and Francis Group. 2020. P. 294. DOI: 10.1201/b22345-14.
5. Carty P., White S. The effect of DOP plasticizer on smoke formation in poly(vinyl chloride) // Polymer. 1992. V. 33, N5. P. 1110–1111. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90033-S.
6. Levchik S.V., Weil E.D. Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC // Polymers for Advanced Technologies. 2005. V.16, N10. P. 707–716. DOI: 10.1002/pat.645.
7. Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю.К., Шорникова О.Н. Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т. 29, №5. С. 71–81. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81.
8. Yadav R., Singh M., Shekhawat D., Lee S.-Y., Park S.-J. The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2023. V. 175. P. 107775. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107775.
9. Park S.-J., Seo M.-K. Element and Processing. In: Interface Science and Technology. Ed. by Ma M., Ji X.-X. 2011. V. 18. P. 431–499. DOI: 10.1016/B978-0-12-375049-5.00006-2.
10. Verma R., Rathod M.J., Goyal R.K. A review on the effect of processing techniques and functionalization of filler on mechanical properties of polymer nanocomposites // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2020. V. 798, N1. P. 012031. DOI: 10.1088/1757-899X/798/1/012031.
11. Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия. 1989. 184 с. ISBN 5-7245-0304-2.
12. Glazkov S.S. A model of thermodynamic compatibility of the filler with the polymeric matrix in a composite // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80, P. 1594–1597. DOI: 10.1134/S1070427207090297.
13. Coaker A.W. Fire and flame retardants for PVC // Journal of Vinyl and Additive Technology. 2003. V. 9, N3. P. 108–115. DOI: 10.1002/vnl.10072.
14. Guler S.H., Simsek T., Guler O., Dikici B. Possible Interaction of PVC with Micro- and Nano-fillers. In: Poly(Vinyl Chloride) Based Composites and Nanocomposites. Ed. by Akhina H., Sabu T. Cham: Springer. 2024. P. 335–360. DOI: 10.1007/978-3-031-45375-5\_16.
15. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 254.
16. Bi Q., Lu Y., Zhao C., Ma X., Khanal S., Xu S. A facile approach to prepare anhydrous MgCO<sub>3</sub> and its effect on the mechanical and flame retardant property of PVC composites // Journal of Applied Polymer Science. 2021. V. 138, N45. P. 51349. DOI: 10.1002/app.51349.
17. Lu Y., Jiang N., Li X., Xu S. Effect of inorganic–organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker/poly(vinyl chloride) composites // RSC Advances. 2017. N7. P. 46486–46498. DOI: 10.1039/C7RA09193A.
18. Gong J., Guo W., Wang K., Xiong J. Surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers and its toughness and reinforcement for polyvinyl chloride // Polymer Composites. 2017. V. 39, N 10. P. 3676–3685. DOI: 10.1002/pc.24396.
19. Huang X.D., Goh S.H. Miscibility of C60-end-capped poly(ethylene oxide) with poly(vinyl chloride) // Polymer. 2002. V. 43, N4. P. 1417–1421. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00705-4.
20. Pan N., Guan D., He T., Wang R., Wyman I., Jin Y., Xia C. Removal of Th<sup>4+</sup> ions from aqueous solutions by graphene oxide // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2013. V. 298, P. 1999–2008. DOI: 10.1007/s10967-013-2660-2.
21. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogio V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12, P. 167. DOI: 10.1186/s11671-017-1930-2.
22. Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J. Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid // Crystals. 2022. V. 12, N3. P. 421. DOI: 10.3390/cryst12030421.
23. Madejova J., Gates W.P., Petit S. IR-Spectra of Clay Minerals. In: Developments in Clay Science. Ed. by Zhuang G., Yuan P. 2017. V. 8. P. 107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9.
24. Лавров Н.А., Белухин Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) // Пластические массы. 2020. №3–4. С. 55–59. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59.
25. Milner P.W. Modification of PVC with NBR. In: Developments in Plastics Technology-4. Ed. by Whelan A., Goff J. P. Dordrecht: Springer. 1989. P. 99–137. DOI: 10.1007/978-94-009-1101-7\_3.
26. Серенко О.А., Насруллаев И.Н., Баженов С.Л. Деформационные свойства полиэтилена средней плотности, наполненного частицами резины // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, №5. С. 759–766.
27. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперсно-наполненном композите // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47, №1. С. 64–72. EDN: HSAFLN.
28. Гузев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. С. 95–130. ISBN 978-5-91703-024-1.
29. Краускопф Л.Г., Годвин А. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка. Под ред. Саммерс Д., Уилки Ч., Даниэлс Ч. СПб.: Профессия, 2007. С. 218–220. ISBN 978-5-93913-153-7.
30. Manohar D.M., Chakraborty B.C., Begum S.S. Hardness–Elastic Modulus Relationship for Nitrile Rubber and Nitrile Rubber–Polyvinyl Chloride Blends. In: Advances in Design and Thermal Systems. Select Proceedings of ETDMMT 2020. Ed. by Ganippa L., Karthikeyan R., Muralidharan V. Singapore: Singapore Pte Ltd. 2021. P. 301–314. DOI: 10.1007/978-981-33-6428-8\_24.
31. Liu J., Pang X., Shi X., Xu J. Expandable Graphite in Polyethylene: The Effect of Modification, Particle Size and the Synergistic Effect with Ammonium Polyphosphate on Flame Retardancy, Thermal Stability and Mechanical Properties // Combustion Science and Technology. 2020. V. 192. P. 575–591. DOI: 10.1080/00102202.2019.1584797.