

Оценка возможности использования бромированных фталатов из отходов производства в качестве пластификатора-антиpirена эфиров целлюлозы

Evaluation of the possibility of using brominated phthalates from production waste as a plasticizer-flame retardant for cellulose ethers

P.H. ПЛОТНИКОВА, В.И. КОРЧАГИН, Л.В. ПОПОВА

R.N. PLOTNIKOVA, V.I. KORCHAGIN, L.V. POPOVA

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж, Россия
Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia

luba030883@yandex.ru

Рассмотрена возможность использования бромированных фталатов, полученных из отходов производства бутиловых спиртов оккосинтезом, в качестве пластификатора-антиpirена в композитах на основе эфиров целлюлозы. Получено регрессионное уравнение для количественного описания горючести целлюлозных композиций в зависимости от вида эфира целлюлозы, типа пластификатора-антиpirена и его содержания в композите. Показано, что горючесть пластифицированных композиций на основе различных эфиров целлюлозы зависит только от содержания элемента-антиpirена в композиции. Предложен показатель для оценки степени замедления скорости распространения пламени от содержания бромсодержащего фталатного пластификатора из отходов производства в композициях на основе эфиров целлюлозы, который может быть использован для оценки эффективности различных антиpirенов в композициях на их основе.

Ключевые слова: эфиры целлюлозы, пластификатор-антиpirен, снижение горючести

The possibility of using brominated phthalates obtained from wastes of butyl alcohol production by oxosynthesis as a plasticizer-flame retardant in composites based on cellulose ethers is considered. A regression equation has been obtained for the quantitative description of the cellulose compositions flammability depending on the type of cellulose ether, the type of plasticizer-flame retardant and its content in the composite. It has been shown that the flammability of plasticized compositions based on various cellulose ethers depends only on the content of the flame retardant element in the composition. An indicator to assess the degree of inhibition of the flame propagation in compositions based on cellulose ethers from the content of brominated phthalate plasticizer from waste production is proposed, which can be used to evaluate the effectiveness of various flame retardants in such compositions.

Keywords:cellulose ethers, flame retardant plasticizer, flame retardant

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-50-52

Введение

Одно из главных требований к полимерной композиции – пониженная горючность. Ее можно обеспечить введением в композицию специальных веществ – пластификаторов-антиpirенов, которые одновременно обеспечивают и другие модифицирующие эффекты [1].

Поиск пластификатора-антиpirена – сложная задача. Она предусматривает не только эффективность того или иного соединения, но и обоснование доступных и дешевых источников сырья для его получения. В исследовании предусмотрен именно такой подход. Современная промышленность в качестве эффективной основы для получения полимерных композиционных материалов использует различные эфиры целлюлозы, ряд которых обладает повышенной горючостью [2]. Большинство композитов на основе эфиров целлюлозы в своем составе содержат фталатные и фосфатные пластификаторы, обеспечивающие как технологические, эксплуатационные, так и огнезащитные характеристики на определенном уровне требований [3–4].

В рамках исследования ставилась задача оценки огнезащитных свойств смеси бромированных фталатов, полученных на основе отходов производства оккосинтеза [5–6], в композитах на основе эфиров целлюлозы, в сравнении с фосфорсодержащими пластификаторами, зарекомендовавшими себя в этом направлении достаточно эффективно и нашедшими широкое промышленное применение [7–8].

Экспериментальная часть

К числу основных факторов, оказывающих влияние на горючость полимерной композиции, прежде всего относятся тип поли-

мера (фактор «A»), тип пластификатора-антиpirена (фактор «B»), его количество (фактор «C») [9]. Эти факторы и были выбраны для экспериментального исследования. В качестве фактора «A» выбраны эфиры целлюлозы: нитроцеллюлоза (коллоксилин ВВ – ГОСТ Р 50461-92) (НЦ), ацетилцеллюлоза (ТУ 2231-338-05761783-93) (АЦ), этилцеллюлоза (марка К-100, ТУ 6-55-52-91) (ЭЦ), ацетобутират целлюлозы (Auracell-Rotuba) (АБЦ); в качестве фактора «B» использованы пластификаторы: трикрезилфосфат (ТКФ), трифенилфосфат (ТФФ), фосфатный пластификатор марки «В» на основе фенолов и крезолов (ФП) (ТУ 6-06-241-92), исследуемый бромсодержащий фталатный пластификатор (БФП) [10] в количествах (по фактору «C»), % мас.: 0; 10; 20; 30.

Соединения брома и фосфора обеспечивают эффект химического ингибирования процесса горения полимерных композиций.

Горючесть целлюлозных композиций характеризовали скоростью распространения пламени по полоске образца, м/с, определяемой по ГОСТ 28157-2018 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» методом А, основанным на установлении скорости распространения пламени по горизонтально закрепленному образцу. В экспериментах приняты образцы длиной 120–130 мм, шириной 10–13 мм и толщиной 1,5–3,0 мм. Для исследований использовано по пять экземпляров каждого образца.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Результаты эксперимента показывают, что БФП как пластификатор-антиpirен не уступает фосфорсодержащим пластификаторам, выбранным для сравнения.

При ранжировании уровней фактора «A» с помощью множественного критерия Дункана полимеры по суммарному показате-

лю по скорости распространения пламени располагаются в ряд: нитроцеллюлоза > этилцеллюлоза > ацетилцеллюлоза > ацетобутират целлюлозы, табл. 2.

Таблица 1. Скорость распространения пламени для пластифицированных целлюлозных композиций, м/с.

Эфир целлюлозы	Массовая доля пластификатора, %			
	0	10	20	30
БФП				
АБЦ	1,0			
АЦ		2,20		
ЭЦ			2,00	
НЦ				2,51
ТКФ				
АБЦ		0,94		
АЦ			2,10	
ЭЦ				2,10
НЦ	4,60			
ТФФ				
АБЦ			0,80	
АЦ				1,70
ЭЦ	3,30			
НЦ		4,10		
ФП				
АБЦ				0,52
АЦ	2,60			
ЭЦ		3,10		
НЦ			3,80	

Таблица 2. Ранжирование эфиров целлюлозы по горючести.

Наименование эфира целлюлозы	Сумма значений скорости распространения пламени по образцу, м/с · 10 ²
НЦ	15,00
ЭЦ	10,50
АЦ	8,60
АБЦ	3,26

Для количественного описания горючести целлюлозных композиций в зависимости от исследованных факторов обосновано регрессионное уравнение вида

$$v = af_{\text{ЭЦ}}f_{\text{ПЛ}}f_C, \quad (1)$$

где $f_{\text{ЭЦ}}$, $f_{\text{ПЛ}}$, f_C – функции, зависящие, соответственно, только от вида эфира целлюлозы, типа пластификатора и его содержания в композиции.

Учитывая, что $f_{\text{ЭЦ}}$ и $f_{\text{ПЛ}}$ – дискретные, а f_C – непрерывная функция, возможность аппроксимации экспериментальных данных предложенного регрессионного уравнения обоснована вычислением скорости распространения пламени по формуле

$$v = \frac{\sum C}{n} \cdot \frac{\sum \text{ЭЦ} \cdot n}{\sum \text{ЭЦ}} \cdot \frac{\sum \text{ПЛ} \cdot n}{\sum \text{ПЛ}}, \quad (2)$$

где v – скорость распространения пламени; $\sum C$ – сумма значений v по концентрации; $\sum \text{ЭЦ}$ и $\sum \text{ПЛ}$ – соответственно суммы скоростей распространения пламени по каждому виду эфира целлюлозы и каждому типу пластификатора; \sum – сумма значений функции отклика во всех опытах; n – число уровней каждого фактора; и сравнением полученных результатов с экспериментальными данными.

Поскольку уровни фактора «В» значимо не различаются, то можно принять

$$(\sum \text{ПЛ} \cdot n) / \sum = 1, \text{ где } 1 / \sum = a,$$

Тогда

$$v = af_{\text{ЭЦ}}f_C.$$

Поскольку вид функции f_C априори неизвестен, она была найдена с помощью интерполяционного многочлена. Окончательно регрессионное уравнение (1) можно представить в виде:

$$v = \gamma(11,5 - 0,084C - 3,6 \cdot 10^{-3}C^2 + 4,0 \cdot 10^{-5}C^3), \quad (3)$$

где $\gamma = af_{\text{ЭЦ}}$.

Значения γ для нитроцеллюлозы 0,402; этилцеллюлозы – 0,281; ацетилцеллюлозы – 0,230; ацетобутират целлюлозы – 0,0873.

Верхний предел применимости уравнения (2) определяется условием:

$$\frac{dv}{dC} = \frac{df_C}{dC} = 0,$$

доставляющим функции f_C минимум, что ведет к квадратичному уравнению, из которого по физическому смыслу следует $-C = 70\%$, тогда область применения уравнения (2) определяется интервалом $0 < C < 70\%$.

Результаты расчета по уравнению (3) с экспериментальными данными представлены на рис. 1.

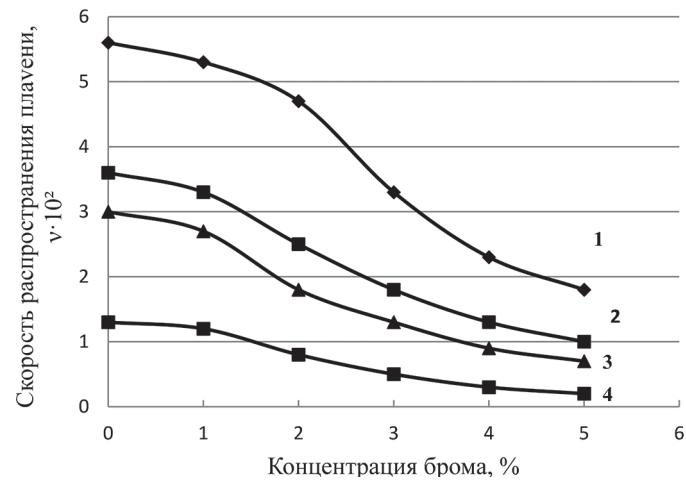


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации брома в образцах на основе: 1 – НЦ; 2 – ЭЦ; 3 – АЦ; 4 – АБЦ.

Уравнение (3) удовлетворительно соответствует объекту. При $m - p = 5$; $n - p = 12$; $F_T = 4,6$, в то время как расчетное значение критерия Фишера $F_T = 2,77 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, полученное уравнение адекватно реальному объекту и может быть использовано для оценки композиций по исследуемому свойству, а также для нахождения данных, необходимых при теоретическом анализе.

Таким образом, снижение горючести композиции на основе конкретного эфира целлюлозы зависит для всех исследованных пластификаторов только от их содержания в композиции. Наибольший эффект снижения горючести, определяемой по скорости распространения пламени, достигается в точке перегиба $C = C_{\text{пп}}$, где $C_{\text{пп}}$ – концентрация пластификатора в точке перегиба:

$$\omega = - \left(\frac{dv}{dC} \right)_{C=C_{\text{пп}}}.$$

Точка перегиба определяется условием:

$$\frac{d^2 v}{d^2 C} = \frac{d^2 f_C}{dC^2} = 0.$$

Используя это условие и уравнение (3), находим $C_{\text{пп}} = 30\%$. Результаты расчета по формуле (3) при $C = C_{\text{пп}} = 30\%$ приведены в табл. 3.

Таблица 3. Скорость снижения горючести композиций в точке перегиба.

Наименование эфира целлюлозы	$\omega \cdot 10^2$, м/с	$\omega_{\text{пп}} \cdot 10^2$, с ⁻¹
АБЦ	1,46	2,81
АЦ	4,44	2,81
ЭЦ	5,40	2,81
НЦ	7,72	2,81

Очевидно, что уменьшение скорости распространения пламени v_1 происходит активнее в более горючих композициях. По полученным результатам можно сделать вывод, что исследованные пластификаторы-антисигары неодинаково эффективны по отношению к разным эфиром целлюлозы. Однако если ввести показатель

$$\omega_{\text{пп}} = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dC} \right)_{C=C_{\text{пп}}}, \quad (4)$$

то эффективность гашения пламени во всех исследованных эфирах целлюлозы одинакова – $\omega_{\text{п}} = 2,81 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ (табл. 3). Скорость распространения пламени в точке перегиба составляет, м/с·10², для: нитроцеллюлозы – 2,75; этилцеллюлозы – 1,92; ацетилцеллюлозы – 1,58; ацетобутират целлюлозы – 0,52. С физической точки зрения подобное явление можно объяснить природой материала. Поскольку природа исследуемых материалов одинакова, то $\omega_{\text{п}}$ для всех эфиров целлюлозы будет одинакова. Различия в скорости распространения пламени зависят от природы выделяемых продуктов пиролиза эфиров целлюлозы. Поскольку механизм горения одинаков, то скорость распространения пламени будет пропорциональна количеству выделяемых горючих газов: чем больше выделяется горючих газов, тем быстрее распространяется фронт пламени. На рис. 2 представлена зависимость ω от содержания бромсодержащего пластификатора в исследуемых композициях в пределах от 10 до 30%.

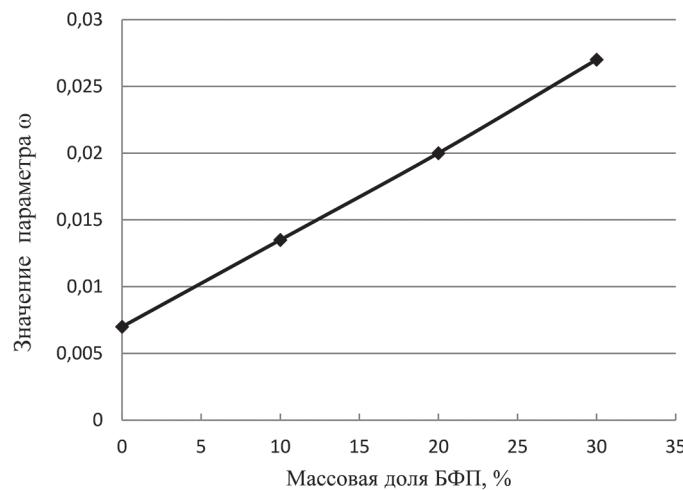


Рис. 2. Зависимость ω от содержания бромсодержащего пластификатора в образцах на основе эфиров целлюлозы.

Согласно [11] критерием эффективности антиприпирена служит отношение критерия горючести к концентрации элемента-антиприпирена. При этом кислородный индекс (КИ) растет линейно с ростом концентрации элемента-антиприпирена в пределах 1–10% мас. Для брома КИ = $a(C + b)$, где a – коэффициент эффективности антиприпирена, b – константа, характерная для данного антиприпирена ($b = 0,02\text{A}$, где A – атомная масса элемента-антиприпирена), C – концентрация элемента-антиприпирена.

В данном случае коэффициент эффективности представляет меру изменения горючести при изменении концентрации антиприпирена

$$a = \frac{\Delta \text{КИ}}{\Delta C}. \quad (5)$$

По своему характеру уравнение (5) соответствует уравнению (4), предложеному по результатам проведенного исследования.

Таким образом, полученная зависимость ω от содержания бромсодержащего пластификатора в любой композиции на основе эфиров целлюлозы может быть использована для оценки эффективности различных антиприпиренов в композициях на их основе.

Заключение

Результаты исследования показали возможность использования бромированных фталатов, полученных из отходов производства бутиловых спиртов оккосинтезом, в композитах на основе эфиров

целлюлозы, в качестве пластификатора-антиприпирена. Обосновано регрессионное уравнение для количественного описания горючести целлюлозных композиций в зависимости от вида эфира целлюлозы, типа пластификатора-антиприпирена и его содержания в композите. Установлено, что горючесть пластифицированных композиций на основе различных эфиров целлюлозы зависит только от содержания элемента-антиприпирена в композиции. В качестве коэффициента эффективности пластификатора-антиприпирена предложен показатель

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dC} \right)_{C=C_{\text{п}}},$$

характеризующий меру изменения горючести композита при изменении концентрации элемента-антиприпирена.

Литература

- Измайлова Б.А., Комарова Л.Г., Родловская Е.Н., Маркова Г.Д., Васнев В.А., Рудакова Т.А., Амеличев А.А., Новикова Н.С. Элементоорганические огнестойкие покрытия для искусственных волокон. Пластические массы. 2016, №9–10, с. 15–17.
- Ахаров Б.Б., Мухамедгалиев Б.А. Разработка огнезащитных составов на основе отходов химической промышленности. Пластические массы. 2016, №7–8, с. 25–27.
- Ушков В.А., Лалаян В.М., Невзоров Д.И., Ломакин С.М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов. Пожаровзрывобезопасность. 2013, №22(10), с. 25–31.
- Бесшапошникова В.И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и процессы пиролиза ПАН волокна. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005, № 48(2), с. 67–70.
- Plotnikova, R.N., Korchagin, V.I., Popova, L.V. Бромирование фталатсодержащих систем, полученных из отходов производства. Известия вузов. Химия и химическая технология. 2021, №64(11), с. 112–116.
- Плотникова Р.Н. Исследование процесса нейтрализации бромсодержащих систем. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2020, № 82(4), с. 236–241.
- Y. Miyake et al., Simultaneous determination of brominated and phosphate flame retardants in flame-retarded polyester curtains by a novel extraction method. Science of the Total Environment. 2017, № 601–602, с. 1333–1339.
- Ахаров Б.Б., Мухамедгалиев Б.А. Исследование огнезащитных характеристик синтезированных фосфорсодержащих полимерных антиприпиренов. Пластические массы. 2016, №11–12, с. 37–38.
- Алимова А.У., Дудеров Г.Н., Орлова А.М. Снижение горючести целлюлозосодержащих материалов. Вестник МГСУ. 2011, № 6(1/2), с. 326–330.
- Плотникова Р.Н. Исследование свойств бромированной фталатсодержащей системы и определение областей ее применения. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2021, №83(1), с. 290–296.
- Чернова Н.П., Борисова Е.М., Мизеровский Л.И. Определение кислородного индекса пластификаторов. Пластические массы. 1984, №6, с. 39–40.