

## Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластиков различного состава

### Thermal stability of fire-retardant materials based on PVC compounds of various compositions

*А.А. ГАЛИГУЗОВ<sup>1,2</sup>, Н.В. ЯШИН<sup>1</sup>, В.В. АВДЕЕВ<sup>1</sup>*

*A.A. GALIGUZOV<sup>1,2</sup>, N.V. YASHIN<sup>1</sup>, V.V. AVDEEV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> АО УНИХИМТЕК, МО, г. Подольск, Россия

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup> UNICHIMTEK JSC, Moscow region, Podolsk, Russia

agaliguzov@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования влияния состава ПВХ-пластика на термостойкость огнезащитных материалов на его основе. Исследование проведено на примере суспензионных марок ПВХ различной молекулярной массы и с различным содержанием пластификатора. В результате было показано, что на термостойкость огнезащитных материалов, наполненных окисленным графитом, значительное влияние оказывает как содержание пластификатора, так и молекулярная масса ПВХ. Также существует зависимость изменения термостойкости огнезащитных материалов от вязкости полимерной матрицы.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, пластификатор, окисленный графит, интумесцентный материал, огнезащитный материал, компаундирование, экструзия, термостойкость

The paper presents the results of a study of the effect of the composition of PVC compound on the heat resistance of fire-retardant materials based on it. The study was carried out on the example of PVC suspension grades of different molecular weight and with different content of the plasticizer. As a result, it was shown that the heat resistance of fire-retardant materials filled with oxidized graphite is significantly affected by both the content of the plasticizer and the molecular weight of PVC. There is also a dependence of the change in the heat resistance of fire-retardant materials on the viscosity of the polymer matrix.

**Keywords:** polyvinylchloride, plasticizer, oxidized graphite, intumescent material, fire-retardant material, compounding, extrusion, thermal stability

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25

#### Введение

В настоящее время поливинилхлорид (ПВХ), наряду с полиэтиленом и полипропиленом, является одним из трех наиболее широко применяемых полимерных материалов. Он используется в строительстве, медицине, химической и пищевой промышленности, машиностроении [1]. В последние несколько лет пластифицированный ПВХ, наполненный интумесцентными добавками, находит применение как компонент пассивной огнезащиты [2–5]. Частным примером таких интумесцентных материалов является окисленный графит, который в условиях термического удара в свободном состоянии увеличивается в объеме в 300–400 раз [6, 7]. Это позволяет использовать полимерные композиции на основе окисленного графита в качестве огнезащитных материалов. Последние в условиях эксплуатации при пожаре подвергаются термическому расширению, заполняя технологические зазоры и проемы, образуя негорючий пенокок, который является тепловым барьером и препятствует распространению пламени [7]. Согласно ряду исследований [3, 8–12], окисленный графит в составе различных полимерных материалов является антипиреном, обладающим высокой эффективностью, что обусловлено высоким содержанием воды в его составе, объемным расширением и образованием углеродной пены с низкой теплопроводностью. В случае материалов на основе пластифицированного ПВХ дополнительным фактором эффективности является хорошее совпадение температуры начала разложения ПВХ и температуры начала вспенивания окисленного графита [3]. Необходимо отметить, что зависимость свойств огнезащитных материалов на основе ПВХ-композиций от состава пластика изучена мало.

Целью данной работы было исследование термостойкости огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластика различного состава, в которых интумесцентным компонентом является бисульфатный окисленный графит.

#### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны огнезащитные материалы (ОЗМ) на основе пластифицированного суспензионного ПВХ различного состава. Процесс получения ОЗМ включал следующие стадии: 1) подготовка ПВХ-пластика, 2) получение премикса ОЗМ, 3) компаундирование и экструдирование премикса.

Для подготовки ПВХ-пластика был использован суспензионный ПВХ марок 257RF, 263RB, 271PC (табл. 1).

**Таблица 1. Свойства суспензионного ПВХ различных марок.**

Показатель	Марка ПВХ		
	257RF	263RB	271PC
Константа Фикентчера	57,0 ± 1,0	63,0 ± 1,0	71,0 ± 1,0
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,53–0,60	0,54–0,59	0,46–0,57
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
Массовая доля винилхлорида, мг/кг	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0

Пластикат получали в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS (LabTech) при конечной температуре смешения 105–110°C на основе ПВХ, фталатного пластификатора (диоктилфталата (ДФФ) высшего сорта по ГОСТ 8728-88)) и комплексного стабилизатора

на основе свинца. Содержание пластификатора варьировали в ряду 30, 70, и 110 м.ч. ДОФ на 100 м.ч. ПВХ для марки ПВХ 271РС. Для марок 257RF и 263RB было выбрано содержание ДОФ в количестве 70 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. Таким образом, были получены следующие ПВХ-пластикаты.

**Таблица 2. Перечень полученных ПВХ-пластикатов.**

Марка ПВХ	Обозначение пластика		
	Содержание ДОФ (м.ч.) на 100 м.ч. ПВХ		
	30	70	110
257RF	–	257-70	–
263RB	–	263-70	–
271РС	271-30	271-70	271-110

Премикс ОЗМ был получен в высокоскоростном смесителе LMX10-S-VS методом сухого смешения из следующих компонентов:

- ПВХ-пластикат заданного состава;
- бутадиен-нитрильный порошкообразный каучук марки ПБНК-3365 с содержанием связанного акрилонитрила (31–35)%, ТУ 38.30328-2008;
- ультрадисперсный гидроксид алюминия (TS303) (D50 – 3–6 мкм, потеря массы при прокаливании – 33,0–34,5%), ТУ 2322-001-23374430-2015;
- каолин марки КР-1 по ГОСТ 19608-84;
- стеариновая кислота (SA1860, производство Китай);
- бисульфатный окисленный графит (EG-250, производство Китай) ( $D = 2,20 \text{ г/см}^3$ , степень расширения –  $300 \text{ см}^3/\text{г}$ , выход пенографита – 65%, результаты ситового анализа приведена в таблице 3).

С целью исследования термостойкости полимерной матрицы (ПМ) в составе ОЗМ также дополнительно были подготовлены премиксы состава "пластикат ПВХ, каучук ПБНК-3365, стеариновая кислота" в том же соотношении, в котором они были смешаны в составе ОЗМ.

Далее премиксы полимерных смесей и ОЗМ были компаундированы и экструдированы на двушнековом экструдере LTE20-44 (LabTech) ( $D = 20 \text{ мм}$ ,  $L/D = 44$ ) при температуре 150–165°C с использованием Т-образной плоскощелевой фильеры до получения полотна шириной 48-52 мм и толщиной 1,5–1,6 мм.

Термические свойства и термостойкость огнезащитных материалов были определены с помощью термогравиметрического анализа в динамическом режиме в атмосфере воздуха ( $60 \text{ см}^3/\text{мин}$ ). Термогравиметрический анализ был проведен с использованием синхронного термоанализатора STA 449 (Netzsch) в температурном интервале 40–900°C при скорости подъема температуры 20 К/мин. В результате были получены кривые потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ). В качестве критерия термостойкости были использованы температура начала разложения  $T_i$  и температура максимальной скорости разложения  $T_{\text{max}}$  [13–15]. Для полимерных смесей был определен показатель текучести расплава по ГОСТ 11645-2021 с использованием аналитического пластометра XNR-400 при температуре 190°C и нагрузке 3,8 кг.

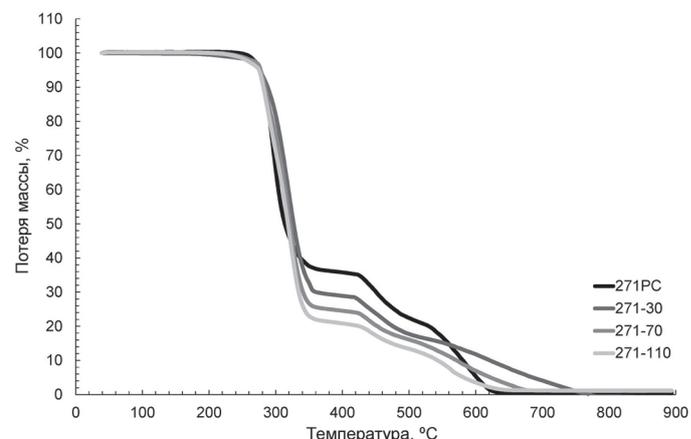
*Результаты и их обсуждение*

Поливинилхлорид – это термопластичный полимер с высоким содержанием хлора (56,7–74,0 масс.%) [16]. В процессе нагревания уже при температуре более 200°C протекает реакция дегидрохлорирования. Добавление пластификаторов фталатного ряда приводит к улучшению ряда эксплуатационных свойств полимерных материалов на основе пластифицированного ПВХ, однако снижает термостойкость. Согласно [17], введение пластификатора приводит к снижению температуры начала разложения. Это относится к тем случаям, когда пластикат не содержит стабилизатора. Этот эффект обусловлен промотирующим влиянием окисляюще-

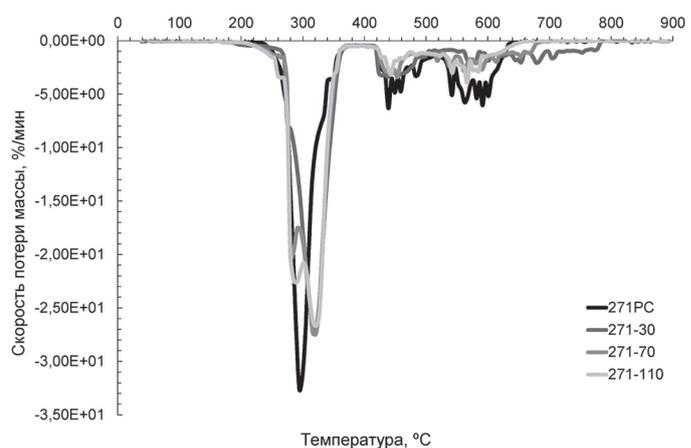
**Таблица 3. Результаты ситового анализа окисленного графита марки EG-250.**

Фракционный состав, масс.%								
1,0 мм	1,0 + 0,63 мм	0,63 + 0,4 мм	0,4 + 0,315 мм	0,315 + 0,2 мм	0,2 + 0,16 мм	0,16 + 0,1 мм	0,1 + 0,05 мм	-0,05 мм
0,00	0,00	0,22	9,42	45,89	25,08	0,56	17,23	1,61

гося пластификатора на распад полимера. Введение стабилизатора приводит к снижению скорости дегидрохлорирования, в результате чего термостойкость повышается [18]. На рис. 1 и 2 представлены ТГ и ДТГ кривые потери массы и скорости потери массы исходного ПВХ марки 271РС и его пластикатов, полученных введением в состав различных количеств пластификатора (от 30 до 110 м.ч. ДОФ на 100 м.ч. ПВХ) и стабилизатора.



**Рис. 1. ТГ-кривые для жесткого и пластифицированного ПВХ при термоокислительном разложении.**



**Рис. 2. ДТГ-кривые для жесткого и пластифицированного ПВХ при термоокислительном разложении.**

Для пластика 271-30 наблюдается наибольшая температура начала разложения относительно жесткого ПВХ и пластикатов 271-70 и 271-110, что обусловлено наличием в его составе комплексного свинцового стабилизатора. Введение большего количества пластификатора (пластикаты 271-70 и 271-110) увеличивает скорость термоокислительного дегидрохлорирования [19] и приводит к снижению термостойкости. Значения температуры максимальной скорости разложения для рассматриваемых пластикатов одинаковы и на 3–4°C ниже, чем у жесткого ПВХ.

**Таблица 4. Термостойкость жесткого и пластифицированного ПВХ марки 271РС.**

Показатель	271РС	Пластикат ПВХ марки 271РС		
		271-30	271-70	271-110
$T_i$ , °C	277	288	273	272
$T_{\text{max}}$ , °C	295	291	292	290

$T_i$  – температура начала разложения

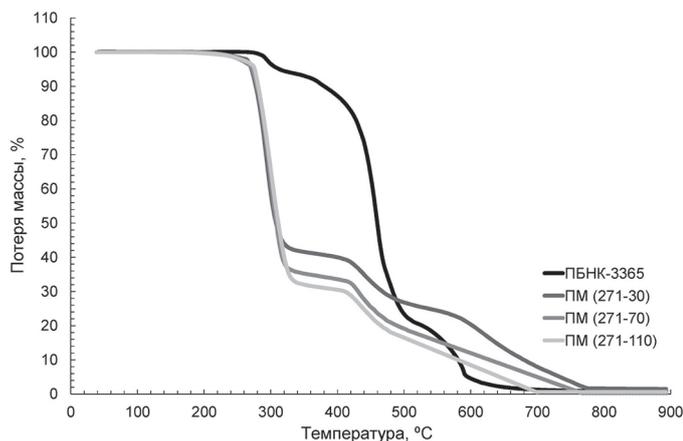
$T_{\text{max}}$  – температура максимальной скорости разложения

Целесообразность введения бутадиен-нитрильного каучука в огнезащитные составы обусловлена, с одной стороны, высокой

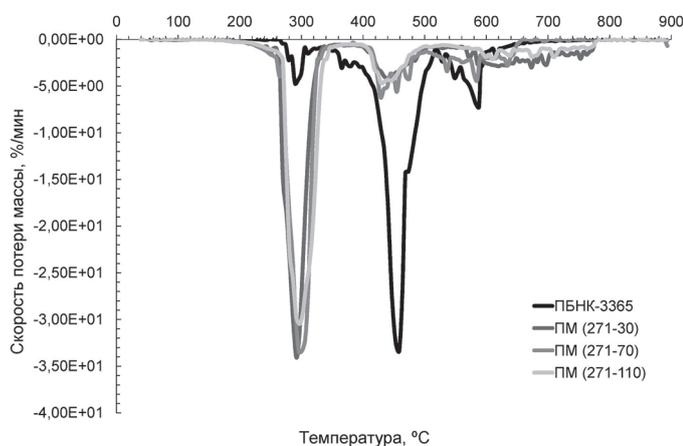
коксообразующей способностью данного компонента и, с другой стороны, улучшением технологичности при экструзионной переработке комплексных смесей. Известно, что ПВХ хорошо совместим с бутадиен-нитрильным каучуком, их совмещение позволяет получать продукты с улучшенными деформационными характеристиками [20, 21].

**Таблица 5. Термостойкость каучука марки ПБНК-3365 и полимерных материалов на основе ПВХ-пластиков и ПБНК-3365.**

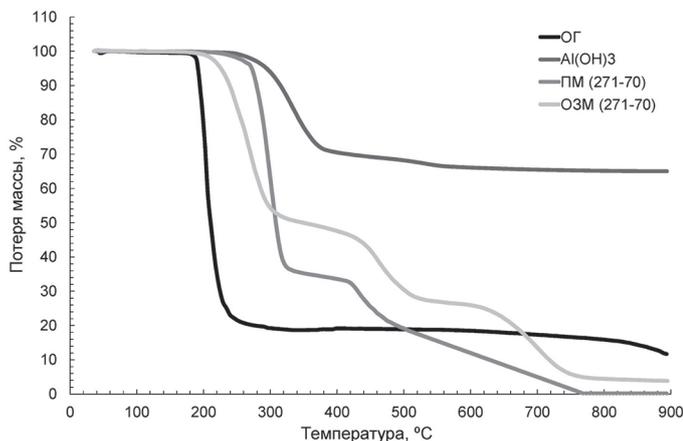
Показатель	ПБНК-3365	Полимерный материал на основе ПВХ-пластика и каучука марки ПБНК-3365		
		ПМ (271-30)	ПМ (271-70)	ПМ (271-110)
$T_i$ , °C	280	276	273	272
$T_{max}$ , °C	289	296	296	294



**Рис. 3. ТГ-кривые для каучука марки ПБНК-3365 и полимерных материалов на основе ПВХ-пластиков и ПБНК-3365.**



**Рис. 4. ДТГ-кривые для каучука марки ПБНК-3365 и полимерных материалов на основе ПВХ-пластиков и ПБНК-3365.**



**Рис. 5. ТГ-кривые для окисленного графита (ОГ), гидроксида алюминия (Al(OH)<sub>3</sub>), полимерного и огнезащитного материала на основе пластика 271-70.**

Добавление бутадиен-нитрильного каучука в ПВХ-пластикат не оказывает существенного влияния на термостойкость полимерной смеси для пластикатов 271-70 и 271-110. Только в случае более жесткого пластиката (ПМ (271-30)) термостойкость снижается на 12°C. Введение каучука незначительно повышает температуру  $T_{max}$  на первой стадии (см. таблицы 4 и 5), что, вероятно, связано со снижением доли пластификатора в полимерных материалах.

Огнезащитные материалы имеют более сложный состав. Их термостойкость определяется как исходным составом полимерной матрицы и ее свойствами, так и наличием других компонентов в комплексной смеси. На рис. 5 и в таблице 6 представлены результаты термического анализа компонентов в составе ОЗМ: окисленного графита, гидроксида алюминия, полимерного и огнезащитного материала на основе пластика 271-70.

**Таблица 6. Термостойкость окисленного графита, гидроксида алюминия, полимерного и огнезащитного материала на основе пластика 271-70.**

Показатель	ОГ	Al(OH) <sub>3</sub>	ПМ (271-70)	ОЗМ (271-70)
$T_i$ , °C	189	290	273	230
$T_{max}$ , °C	206	332	296	301

Согласно полученным данным, огнезащитный состав имеет меньшую термостойкость относительно полимерного материала, полученного на основе аналогичного ПВХ пластиката. Так, для состава 271-70 при переходе от полимерной смеси к огнезащитному материалу температура начала разложения снижается на 43°C (с 273 до 230°C), что связано с наличием окисленного графита, для которого разложение начинается уже при температуре 189°C. Аналогичная тенденция наблюдается для ОЗМ на основе пластикатов ПМ (271-30) и ПМ (271-110), где значение  $T_i$  снижается на 29 и 52°C, соответственно.

Таким образом, введение в состав ОЗМ на основе ПВХ окисленного графита, с одной стороны, обеспечивает их способность к термическому расширению и возможность выступать в качестве материалов, герметизирующих щелевые пространства в условиях пожара, а с другой стороны, способствует увеличению скорости потери массы материалом в процессе подобной активной эксплуатации. Далее представляло интерес рассмотрение влияния других факторов на термостойкость ОЗМ на основе окисленного графита.

В ряду ОЗМ 271-30, 271-70 и 271-110 с разным содержанием пластификатора определяющую роль при термоокислительном разложении играет вязкость полимерного материала. В ряде работ отмечено [22, 23], что кинетика процесса вспенивания высоковязких полимерных композиций значительно зависит от вязкости расплава полимера. При нагреве более жесткая полимерная матрица подавляет процесс вспенивания окисленного графита. Так, с увеличением содержания пластификатора в ряду 30-70-110 в результате ослабления межмолекулярного взаимодействия между цепями макромолекул ПВХ вязкость полимерной матрицы снижается, что приводит к существенному снижению значений  $T_i$  и  $T_{max}$  при разложении ОЗМ (таблица 7).

**Таблица 7. Свойства полимерных и огнезащитных материалов на основе ПВХ пластиката различного состава.**

Показатель	ОЗМ		
	ОЗМ (271-30)	ОЗМ (271-70)	ОЗМ (271-110)
$T_i$ , °C	247	230	220
$T_{max}$ , °C	275	255	244
Показатель	ПМ		
	ПМ (271-30)	ПМ (271-70)	ПМ (271-110)
ПТР, при 190°C, г/10 мин	0,5	4,3	39,4

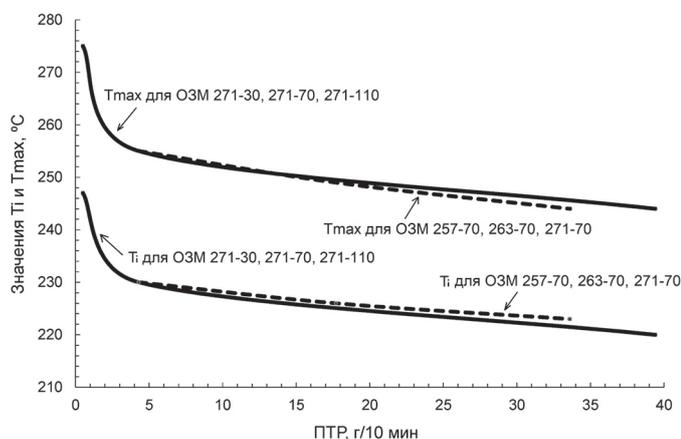
ПВХ – это высокомолекулярный полимер, который в зависимости от степени полимеризации имеет среднюю молекулярную массу от 40000 до 180000 [18]. На практике молекулярную массу ПВХ характеризуют константой Фикентчера ( $K_F$ ), которая возрастает

при увеличении молекулярной массы. Изменение молекулярной массы ПВХ оказывает влияние на термостойкость жестких составов, пластикатов, полимерных и огнезащитных композиций на их основе. Как видно из таблицы 8, значение температуры  $T_i$  и  $T_{max}$  возрастают при увеличении значения К: на 8°C для  $T_i$  и 11°C для  $T_{max}$  для ОЗМ. Аналогично ОЗМ, рассмотренным ранее, при переходе от полимерного материала к ОЗМ происходит заметное снижение термостойкости – в среднем, на 45–49°C для  $T_i$  и на 41–47°C для  $T_{max}$ , что также связано с наличием окисленного графита в составе ОЗМ. Согласно [24], с увеличением молекулярной массы суспензионного ПВХ вязкость пластифицированных композиций на его основе возрастает, что приводит к снижению значения ПТР. В случае полимерных материалов ПМ (257-70), ПМ (263-70), ПМ (271-70) наблюдается аналогичная тенденция: с увеличением значения  $K_f$  значение ПТР снижается в 7,8 раз.

**Таблица 8. Изменение значений  $T_i$  и  $T_{max}$  в зависимости от состава материала.**

Материал	Марка ПВХ					
	257RF		263RB		271PC	
	$T_i$	$T_{max}$	$T_i$	$T_{max}$	$T_i$	$T_{max}$
Жесткий ПВХ	271	290	277	290	277	295
Пластикат ПВХ	269	286	269	279	273	292
ПМ	272	291	275	296	275	296
ОЗМ	223	244	226	249	230	255
Показатель	ПМ					
	ПМ (257-70)		ПМ (263-70)		ПМ (271-70)	
ПТР, при 190°C, г/10 мин	33,6		17,7		4,3	

С увеличением вязкости полимерной матрицы происходит возрастание термостойкости ОЗМ (таблица 7). На рис. 6 представлены зависимости значений  $T_i$  и  $T_{max}$  ОЗМ от вязкости полимерной матрицы. В диапазоне ПТР от 5 до 40 г/10 мин наблюдается зависимость значений  $T_i$  и  $T_{max}$  от ПТР близкая к линейной.



**Рис. 6. Зависимость значений  $T_i$  и  $T_{max}$  ОЗМ от ПТР полимерной матрицы в их составе.**

Таким образом, было установлено, что:

- с увеличением содержания пластификатора в пластифицированных композициях на основе суспензионного ПВХ происходит снижение термостойкости, которое выражается в увеличении доли материала, подвергающегося термоокислительной деструкции в температурном диапазоне 220–800°C;
- с увеличением молекулярной массы суспензионного ПВХ происходит увеличение термостойкости композиций на его основе;
- добавление в пластифицированные композиции на основе ПВХ интумесцентного компонента (окисленного графита) значительно снижает их термостойкость, что связано с термической деструкцией окисленного графита, сопровождающейся существенной потерей массы;
- термостойкость ОЗМ на основе суспензионного ПВХ и окисленного графита определяется вязкостью полимерной матрицы и имеет

линейную зависимость от показателя текучести расплава в диапазоне от 5 до 40 г/10 мин.

### Литература

- Price D., Horrocks A.R. Fire Retardancy of Polymeric Materials. In Fire Retardancy of Polymeric Materials. Ed. by Wilkie C.A., Morgan A.B. – Taylor and Francis. - Boca Raton, 2010. – P. 35–36.
- Qu H., Wu W., Xie J., Xu J. A novel intumescent flame retardant and smoke suppression system for flexible PVC // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2011. – №22. – P. 1174–1181.
- Focke W.W., Muiambo H., Mhike W. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – №100. – P. 63–69.
- Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Рудакова Т.А. Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ пластикатов // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2009. – Т.11. – №1. – С. 22–27.
- 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. 71–78.
- Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс. – 1997. – С. 365.
- Zybina O., Gravit M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. – Springer. – 2020. – 221 p.
- Zheng Z., Liu Y., Zhang L., Wang H. Synergistic effect of expandable graphite and intumescent flame retardants on the flame retardancy and thermal stability of polypropylene // *Journal of Materials Science*. – 2016. – №51. – P. 5857–5871.
- Cheng Z., Liao D., Hu X., Li W., Xie C., Zhang H., Yang W. Synergistic fire retardant effect between expandable graphite and ferrocene-based non-phosphorus polymer on polypropylene // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – №178. – P. 109201.
- Liang S., Liu J., Guo Y., Luo J., Liu H., Peng S. Role of expandable graphite on flame retardancy, smoke suppression, and acid resistance of polypropylene/magnesium hydroxide composites // *Polymer Engineering and Science*. – 2022. – №62. – P. 3168–3179.
- Tomiak F., Rathberger K., Schöffel A., Drummer D. Expandable Graphite for Flame Retardant PA6 Applications // *Polymers*. – 2021. – №13. – P. 2733.
- Pang X., Zhang W., Meng Y., Ma M., Xu J. Effect of expansion temperature on the properties of expanded graphite and modified linear low density polyethylene // *International Polymer Processing*. – 2022. – № 37. – P. 271–286.
- 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. – Т. 22. – №10. – С. 25–33.
- Ушков В.А., Лалаян В.М., Ломакин С.М., Невзоров Д.И. Горючесть и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов с разлагающимися минеральными наполнителями // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2013. – Т. 22. – №8. – С. 15–24.
- Griffin G., Bicknell A.D., Brown T.J. Studies on the Effect of Atmospheric Oxygen Content on the Thermal Resistance of Intumescent, Fire-Retardant Coatings // *Journal of Fire Sciences*. – 2005. – №23(4). – P. 303–328.
- Coaker A.W. Fire and flame retardants for PVC // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2003. – V.9(3). – P. 108–115.
- 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. – Т. 22. – № 10. – С. 25–33.

18. Wyruch G. PVC. Degradation and Stabilization. – ChemTec Publishing. – Toronto. – 2020. – P. 8, 258, 345–355.
  19. Ахметханов Р.М., Захаров В.П., Мазина Л.А., Нафикова Р.Ф., Степанова Л.Б. Термическая и термоокислительная устойчивость поливинилхлорида, пластифицированного диоктилтерефталатом // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22. – №4. – С. 991–995.
  20. Milner P.W. Modification of PVC with NBR. In Developments in Plastics Technology – 4. Ed. by Whelan A., Goff, J.P. – Springer. – Dordrecht. – 1989. – P. 99–137.
  21. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) // Пластические массы. – 2020. – №3–4. – С. 55–59.
  22. Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т. 9. – №3. – С. 79–85.
  23. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – №6. – С. 99–102.
  24. Гуткович С.А. Влияние молекулярной массы суспензионного поливинилхлорида (ПВХ) на показатель текучести распада пластифицированной композиции // Пластические массы. – 2006. – №9. – С. 6–7.
- 
-