

На правах рукописи

ПЛОТНИКОВА
Галина Викторовна

ФОСФИНОКСИДЫ КАК ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГОРЕНИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

02.00.06 – высокомолекулярные соединения по химическим наукам

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Иркутск – 2005

Работа выполнена в Восточно-Сибирском институте МВД России и в Иркутском институте химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Халиуллин Алексей Калимуллович

доктор химических наук
Мальшева Светлана Филипповна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Царик Людмила Яковлевна

кандидат химических наук
Морозова Людмила Васильевна

Ведущая организация: Институт химической физики РАН (г. Москва)

Защита состоится 5 октября 2005 г. на заседании диссертационного совета Д 212.074.06 при Иркутском государственном университете по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета и в библиотеке Восточно-Сибирского института МВД России. Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664003, Иркутск 3, ул. К.Маркса, 1, ИГУ, химический факультет, ученому секретарю диссертационного совета О. А. Эдельштейн.

Автореферат разослан 1 сентября 2005 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к. х. н  О. А. Эдельштейн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

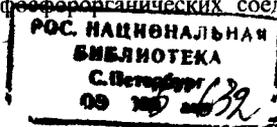
Актуальность темы. Поливинилхлорид (ПВХ), благодаря его широким прикладным возможностям и низкой стоимости, является одним из самых крупнотоннажных полимеров. Почти половина ПВХ используется в качестве мягких пластмасс (пластикаты, пластизоли), в композиционный состав которых входит до 40-50% пластификаторов. Вследствие большого содержания пластифицирующих компонентов, эти материалы, несмотря на высокое содержание в ПВХ хлора, являются горючими, что существенно ограничивает область их применения.

Снижение горючести полимерных материалов на основе базовых полимеров, в том числе и ПВХ, достигается в результате химической или физической модификации. Обычно это введение добавок, ограничивающих горение, таких как минеральные наполнители, малогорючие пластификаторы и антипирены (замедлители горения). В настоящее время основным приемом эффективного замедления процессов горения является применение антипиренов. Например, в качестве замедлителей горения крупнотоннажных пластмасс используются полибромированные дифенилы и дифенилоксиды в комбинации с оксидом сурьмы. Существенным недостатком использования подобных композиций является высокая токсичность продуктов горения. Поэтому поиск новых, более безопасных антипиренов, обладающих высокой эффективностью огнезащитного действия, а также отсутствием токсичности и отрицательного влияния на свойства материала, является актуальной задачей. С учетом экологических требований, указанным критериям в наибольшей степени отвечают фосфорорганические соединения.

В то же время сдерживающим фактором в этом направлении является отсутствие простых и технологичных методов синтеза фосфорорганических соединений, поскольку традиционные способы получения этих соединений базируются на использовании пожаровзрывоопасных щелочных металлов и высокотоксичных галогенидов фосфора. Отмеченные особенности сдерживают реализацию этих процессов в крупном масштабе и обуславливают повышенную стоимость фосфорсодержащих соединений, выпускаемых промышленностью. Разработанные в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН одностадийные методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора и доступных органических соединений создали реальную возможность для широкого использования этих соединений в практике.

Работа выполнена в соответствии с междисциплинарным интеграционным проектом № 153 СО РАН "Направленный синтез фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора: дизайн новых полидентатных хиральных лигандов, фоторецепторов, люминофоров, нелинейно-оптических материалов, экстрагентов, флотореагентов, антипиренов, строительных блоков для органического синтеза и удобных моделей для решения фундаментальных теоретических вопросов", а также в соответствии с темой НИР ВСИ МВД России "Влияние фосфорорганических соединений и минеральных наполнителей на снижение горючести поливинилхлоридных пластизолов".

Целью работы является снижение горючести пластифицированного ПВХ в результате использования в качестве антипиренов фосфорорганических соединений, легко получаемых на основе элементного фосфора.



Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач:

- проведение комплексных исследований для изучения процессов горения пластизолой с добавками фосфорорганических соединений;
- оценка влияния добавок фосфорорганических соединений на эксплуатационные и технологические характеристики материалов;
- выявление процессов, в которых могут участвовать введенные в пластизоли фосфорорганические соединения при повышенных температурах.

Научная новизна работы. Изучены третичные фосфиноксиды, содержащие алкильные, арилалкильные, гетарилалкильные, гидроксилалкильные, пропенильные и стирильные заместители, а также стирилфосфоновая кислота в качестве замедлителей горения поливинилхлоридных пластизолой, и показано, что все использованные соединения ингибируют процессы термоокислительной деструкции поливинилхлоридных пластизолой; при этом снижается скорость элиминирования хлористого водорода и низкомолекулярных углеводородов из ПВХ.

Замедление горения пластизолой поливинилхлорида обусловлено формированием на поверхности горящего материала изолирующего слоя, представляющего собой сополимер, включающий звенья дегидрохлорированного поливинилхлорида и фосфорсодержащие фрагменты.

Показано, что эффективность используемых фосфорорганических антипиренов зависит от их строения (наличия гидроксильных групп, ненасыщенных фрагментов и термостойкости соединений) в большей степени, чем от содержания в них фосфора.

Установлено, что третичные фосфиноксиды и стирилфосфоновая кислота замедляют процесс горения поливинилхлоридных пластизолой при содержании фосфора в композиции значительно меньшем (до 300 раз), чем при использовании промышленных фосфорсодержащих антипиренов.

Практическая значимость работы. Использование вышеуказанных фосфорорганических соединений в качестве антипиреновых добавок позволило получить поливинилхлоридные пластизоли, обладающие пониженными воспламеняемостью, горючестью, дымообразующей способностью и токсичностью и сохраняющие при этом присущие им механические свойства.

Применение триоктил-, тристирилфосфиноксидов и стирилфосфоновой кислоты позволит получать трудногорючие поливинилхлоридные пластизоли и пластикаты для изготовления отделочных, электроизоляционных и других материалов промышленного и бытового назначения.

Выработаны критерии подбора эффективных фосфорсодержащих антипиренов.

Публикации. Результаты диссертационного исследования опубликованы в семи статьях и в материалах восьми конференций.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе" (Улан-Удэ, 2002 г.), Всероссийской научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и Государственной противопожарной службы" (Иркутск, 2002 г.), VIII Международной научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и Государственной противопожарной службы в

современных условиях" (Иркутск, 2003 г.), Всероссийской научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и Государственной противопожарной службы в современных условиях" (Иркутск, 2004 г.), III Всероссийской научной конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия" (Томск, 2004 г.).

Объем и структура. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов и списка литературы, содержащего 137 наименований, а также приложения. Содержит 142 страницы, включая 12 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты исследования. Объектами исследования являлись поливинилхлоридные пластизоли, которые отличаются от других ПВХ-материалов максимальным содержанием пластификатора и являются наиболее горючими материалами. Пластизоли получали по стандартной методике на основе эмульсионного ПВХ Е 6250-Ж, соответствующего требованиям ГОСТ 14039-78. В качестве пластификатора использовали диоктилфталат (ДОФ), в качестве стабилизатора – стеарат бария и кадмия, а в качестве замедлителей горения были исследованы триэтил-, трипропил-, триоктил-, трибензил-, трис[2-(2-пиридил)этил]-, трипропил-, тристирил- и трис(гидроксиметил)фосфиноксиды, а также стирилфосфоновая кислота (табл. 1).

Таблица 1

Физические характеристики используемых антипиренов

Фосфиноксиды	Химическая формула	$t_{\text{кип}},$ °C	$t_{\text{пл}},$ °C	Содержание фосфора, %
Трис(гидроксиметил)-фосфиноксид	$(\text{HOCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$	470	–	21.7
Триэтилфосфиноксид	$\text{Et}_3\text{P}=\text{O}$	250	–	23.1
Трипропилфосфиноксид	$\text{Pr}_3\text{P}=\text{O}$	270	–	17.6
Триоктилфосфиноксид	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$	450	–	9.14
Смесь трипропил-фосфиноксидов	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$ $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH})_3\text{P}=\text{O}$	290	–	18.2
Трибензилфосфиноксид	$(\text{PhCH}_2)_3\text{P}=\text{O}$	–	217	9.7
Трис[2-(2-пиридил)этил]-фосфиноксид	$(2\text{-PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{O}$	–	141	7.7
Тристирилфосфиноксид	$(\text{PhCH}=\text{CH})_3\text{P}=\text{O}$	370	–	8.6
Стирилфосфоновая кислота	$\text{PhCH}=\text{CH P}(\text{O})(\text{OH})_2$	–	150	18.6

В состав композиций вводили фосфорорганические соединения (ФОС) в количестве от 0.1 до 2.0 масс. ч., ДОФ — 65 масс. ч., стабилизатор – 2 масс. ч. (в расчете на 100 масс. ч. ПВХ).

Методы исследования. Горючесть, воспламеняемость, дымообразующая способность определялись в соответствии с ГОСТ 12.1.044–89, а скорость

распространения пламени по поверхности материала – в соответствии с ГОСТ 28157-89. Температура пламени оценивалась с помощью пирометра "Проминь", температура на поверхности образцов – с использованием контактного термометра ТК-505. Термостойкость пластизолов и индивидуальных ФОС исследовали методом дериватографии с использованием прибора "Дериватограф-Q" фирмы MOM (Венгрия). Влияние добавок ФОС на эксплуатационные и технологические характеристики ПВХ оценивали по результатам определения разрушающего напряжения при растяжении на разрывной машине РМ.

1. Влияние фосфорсодержащих соединений на процессы горения ПВХ-пластизолов

1.1. Алифатические фосфиноксиды как антипирены

Установлено, что введение в состав композиций ПВХ-пластизолов алифатических фосфиноксидов приводит к изменению динамики воспламенения (табл. 2). Температура пламени заметно уменьшается, что свидетельствует о замедлении реакции окисления, протекающей в пламенной зоне. В то же время температуры воспламенения и самовоспламенения образцов, содержащих эти ФОС, становятся выше, чем у ПВХ-пластизолов без добавок. Указанные эффекты возрастают с увеличением длины алкильного радикала фосфиноксидов, несмотря на то, что содержание фосфора в них (табл. 1) и, соответственно, в композиции при этом уменьшается.

Таблица 2

Температуры пламени ($t_{\text{плам}}$), на поверхности образцов ($t_{\text{пов}}$) и самовоспламенения ($t_{\text{свпл}}$) пластизолов с добавками алифатических фосфиноксидов

Фосфиноксид	Содержание ФОС, масс. ч на 100 масс. ч. ПВХ	$t_{\text{плам}}$, °С	$t_{\text{пов}}$, °С	$t_{\text{свпл}}$, °С
Не использован	0	1270	610	400
Трис(гидроксиметил)-фосфиноксид	0.1	990	490	500
	0.5	965	475	525
	1.0	950	450	530
Триэтилфосфиноксид	0.1	1200	600	410
	0.5	1200	605	415
	1.0	1150	605	418
Трипропилфосфиноксид	0.1	1180	595	420
	0.5	1160	589	430
	1.0	1160	600	438
Триоктилфосфиноксид	0.1	980	470	520
	0.5	965	440	540
	1.0	940	435	548
Смесь трипропенилфосфиноксидов	0.1	1015	570	500
	0.5	1009	545	509
	1.0	998	520	515

Введение в пластизол триоктилфосфиноксида, а также трис(гидроксииметил)фосфиноксида приводит к значительному снижению температуры на поверхности горящего образца, которая становится ниже температуры самовоспламенения, и, как следствие, после удаления источника зажигания происходит самозатухание пластизолой (рис. 1).

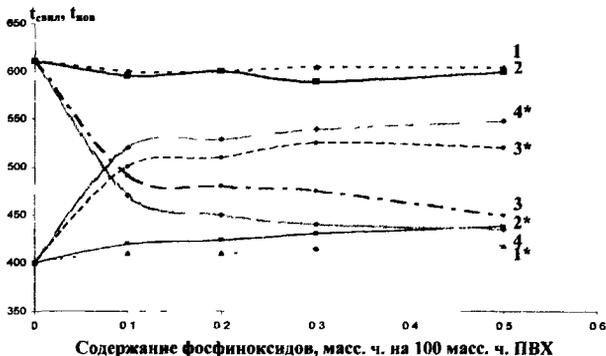


Рис. 1. Зависимость температуры самовоспламенения и температуры на поверхности (*) от содержания ФОС: 1, 1* — триэтилфосфиноксид; 2, 2* — трипропилфосфиноксид; 3, 3* — трис(гидроксииметил)фосфиноксид; 4, 4* — триоктилфосфиноксид.

Введение даже малых количеств триалкилфосфиноксидов приводит к значительному увеличению времени задержки воспламенения (до 52 сек) по сравнению с таковым (18 сек) для пластизолой без добавок (рис. 2).

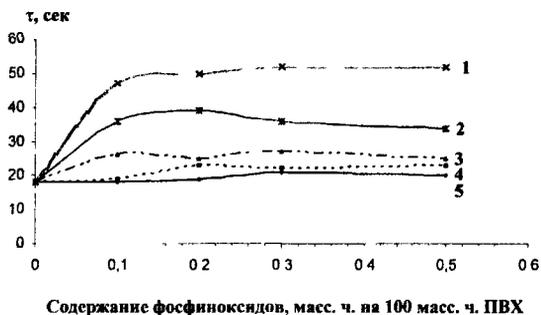


Рис. 2. Зависимость времени задержки воспламенения от содержания фосфиноксидов: 1 — трис(гидроксииметил)фосфиноксид, 2 — триоктилфосфиноксид, 3 — смесь трипропилфосфиноксидов, 4 — трипропилфосфиноксид, 5 — триэтилфосфиноксид.

Влияние алифатических фосфиноксидов на горючесть пластизолой (табл. 3) оценивалось по нескольким параметрам: максимальная температура отходящих газов (t_{\max}), величина потери массы, время достижения максимальной температуры дымовых газов (τ_{\max}), продолжительность самостоятельного горения ($\tau_{\text{см}}$) и коэффициент дымообразования (D_m).

Как видно из табл. 3, введение алифатических фосфиноксидов приводит к улучшению всех определяемых показателей, т.е. к снижению максимальной температуры отходящих газов, потери массы, продолжительности самостоятельного горения, коэффициента дымообразования, а также к увеличению времени достижения максимальной температуры дымовых газов.

Температуры воспламенения и самовоспламенения для пластизоля, не содержащего добавок ФОС, и индивидуального ДОФ очень близки по своим значениям: $t_{\text{впл}} = 400$ и 394°C , а $t_{\text{воспл}} = 205$ и 200°C , соответственно. По всей вероятности, воспламеняемость и горючесть пластизолой определяются пластификатором. Поэтому, замедление процесса горения пластизолой при введении в эти материалы добавок фосфиноксидов обусловлено ограничением выхода ДОФ (и продуктов его разложения) в пламенную зону.

Таблица 3

Горючесть пластизолой ПВХ с добавками алифатических фосфиноксидов

Фосфиноксид	Содержание ФОС, масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ	Содержание фосфора в пластизоле, % масс.	t_{\max} , °C	Потеря массы, %	τ_{\max} , сек	$\tau_{\text{см}}$, сек	D_m , м ² /кг
Не использован	0	0	380	65	90	210	2290
Триэтилфос- финоксид	0.1	0.017	375	49	100	132	1950
	0.5	0.085	360	43	110	120	2060
	1.0	0.170	358	33	120	100	2000
Трипропил- фосфиноксид	0.1	0.010	340	42	150	97	1690
	0.5	0.050	309	40	193	80	1750
	1.0	0.100	300	30	200	75	1800
Триоктилфос- финоксид	0.1	0.003	300	36	230	57	1700
	0.5	0.015	250	20	300	46	1900
	1.0	0.030	247	4	300	40	1900
Трис(гидрок- симетил)фос- финоксид	0.1	0.016	237	33	190	61	1520
	0.5	0.080	287	25	250	56	1620
	1.0	0.160	294	12	290	44	1890
Смесь три- пропилфос- финоксидов	0.1	0.010	330	40	130	95	2150
	0.5	0.050	280	35	135	75	2001
	1.0	0.100	276	30	138	63	1980

Таким образом, введение алифатических фосфиноксидов в состав композиций приводит к изменению динамики воспламенения. При стационарных исследованиях более эффективным среди изученных фосфиноксидов является трис(гидроксиметил)фосфиноксид. Что касается сравнительных характеристик для

триалкилфосфиноксидов (а именно: триэтил-, трипропил- и триоктилфосфиноксидов), то температуры их воспламенения и самовоспламенения возрастают с увеличением длины алкильного радикала (табл. 2 и 3, рис. 2), в то время как содержание фосфора в этих фосфиноксидах и, соответственно, в композиции уменьшается (табл. 1). Этот факт можно объяснить повышенной летучестью триэтил- и трипропилфосфиноксидов, что приводит к более быстрому их удалению (по сравнению с триоктилфосфиноксидом) из материала в начальный период горения. Действительно, содержание фосфора в обугленных остатках пластизолов, которые были защищены триэтил- и трипропилфосфиноксидами, значительно меньше, чем таковое для пластизола, содержащего триоктилфосфиноксид (табл. 4).

Таблица 4

**Концентрирование фосфора при горении пластизолов,
защищенных фосфиноксидами**
(1 масс. ч. фосфиноксида на 100 масс. ч. ПВХ)

Фосфиноксид	Содержание фосфора в пластизоле, % масс.	Содержание фосфора в остатках, % масс.	Степень концентрирования фосфора
Et_3PO	0.17	1.30	7.6
Pr_3PO	0.10	1.70	17.0
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{PO}$ $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH})_3\text{PO}$	0.10	3.00	30.0
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$	0.03	2.80	93.3

Данные табл. 4 согласуются также с результатами анализа состава продуктов горения ПВХ-композиций, среди которых фосфорный ангидрид был обнаружен только для пластизолов, содержащих наиболее летучие триэтил- и трипропилфосфиноксиды.

В то же время сравнительно высокое содержание фосфора в обугленных остатках пластизолов, защищенных смесью пропенилфосфиноксидов, летучесть которых близка к трипропилфосфиноксиду, можно объяснить сополимеризацией этих непредельных фосфиноксидов с полиеновыми структурами дегидрохлорированного поливинилхлорида.

Таким образом, в связи с вышеприведенными данными, можно ожидать, что использование в качестве добавок к ПВХ антипиренов, в молекулах которых присутствуют объемные ароматические группы или непредельные фрагменты, приведет к повышению огнезащитного действия пластизолов.

1.2. Фосфорорганические антипирены с арил(гетарил)алкильными и стирильными фрагментами

Исследование температурных характеристик процессов горения пластизолов показало (табл. 5), что все образцы с добавками трибензил-, трис[2-(2-пиридил)этил]- и тристирилфосфиноксидов, а также стирилфосфоновой кислоты имеют значения температуры пламени и температуры поверхности значительно ниже, чем у образцов с добавками летучих триэтил- и трипропилфосфиноксидов, однако уступают по этим

показателям пластизолям, содержащим трис(гидроксиметил)- и триоктилфосфиноксиды (табл. 2)

Как следует из табл. 5, образцы пластизолой с добавками ФОС, включающих ароматические и гетероароматические группировки, отличаются более высокими температурами самовоспламенения по сравнению с материалами, защищенными алифатическими фосфиноксидами.

При этом температуры самовоспламенения образцов с добавками трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида, тристирилфосфиноксида и стирилфосфоновой кислоты заметно превышают величину температуры на поверхности этих материалов. Следовательно, это обеспечивает их самозатухание, то есть прекращение горения образца после вынесения его из пламени.

Таблица 5

Температурные характеристики процессов горения пластизолой с добавками ФОС с арил(гетарил)алкильными и стирильными фрагментами

ФОС	Содержание ФОС, масс. ч. На 100 масс. ч. ПВХ	$t_{\text{пл.м.}}$, °C	$t_{\text{пов.}}$, °C	$t_{\text{свпл.}}$, °C
Не использован	0	1270	610	400
Трибензилфосфиноксид	0.1	1105	600	500
	0.5	1095	590	500
	1.0	1020	580	510
Трис[2-(2-пиридил)этил]- фосфиноксид	0.1	1005	500	560
	0.5	990	485	575
	1.0	990	475	580
Тристирилфосфиноксид	0.1	1000	545	560
	0.5	985	535	565
	1.0	980	539	570
Стирилфосфоновая кислота	0.1	985	460	524
	0.5	970	440	540
	1.0	965	430	545

Этот факт подтверждается уменьшением времени самостоятельного горения указанных композиций (табл. 6). Самые лучшие показатели достигнуты в случае тристирилфосфиноксида, применение которого в качестве антипирена приводит к снижению времени самостоятельного горения в 6.5 раз по сравнению с пластизолями без добавок.

Кроме того, введение ФОС в ПВХ заметно снижает максимальную температуру дымовых газов, величину потери массы, коэффициент дымообразования, а также увеличивает время достижения максимальной температуры дымовых газов (табл. 6).

Таблица 6

**Влияние ФОС с арил(гетарил)алкильными и стирильными фрагментами
на горючесть ПВХ пластизолой**

ФОС	Содержание ФОС, масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ	Содержание фосфора в пластизоле, % масс.	t_{\max} , °C	Потери массы, %	τ_{\max} , сек	$\tau_{\text{см}}$, сек	D_m , м ² /кг
Не использован	0	0	380	65	90	210	2290
Трибензилфос- финоксид	0.1	0.003	375	64	160	85	1630
	0.5	0.015	365	60	190	60	1620
	1.0	0.030	360	58	200	55	1550
Трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин- оксид	0.1	0.002	300	57	250	58	1720
	0.5	0.010	249	48	300	51	1750
	1.0	0.020	235	34	300	48	1740
Тристирилфос- финоксид	0.1	0.002	290	43	280	32	1630
	0.5	0.010	254	31	300	25	1600
	1.0	0.020	247	29	300	25	1580
Стирилфосфо- новая кислота	0.1	0.010	269	44	274	37	1980
	0.5	0.050	240	40	300	34	1850
	1.0	0.100	245	25	300	30	1810

Наиболее выраженное влияние на снижение горючести оказывают тристирилфосфиноксид и стирилфосфоновая кислота. При этом образцы пластизолой, содержащие 0.5 и 1.0 масс. ч. указанных ФОС на 100 масс. ч. ПВХ, становятся трудногорючими (табл. 6).

Следует подчеркнуть, что пластизолы с добавками изученных ФОС имеют коэффициент дымообразования ниже (~ на 20%), чем ПВХ, не содержащие антипирен. Тем не менее, все исследованные образцы относятся к материалам с высокой дымообразующей способностью (табл. 7). По результатам дополнительных экспериментальных исследований нами показано, что для дальнейшего снижения коэффициента дымообразования целесообразно дополнительное включение в рецептуру пластизола палыгорскитовой глины – эффективного природного сорбента. Так, введение последней (2 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ) в композицию, защищенную стирилфосфоновой кислотой, снижает коэффициент дымообразования в 1.5 раза.

Особенно важно, что снижение пожарной опасности пластизолой при введении в их состав исследованных ФОС не сопровождается повышением токсичности дымовых газов, а в ряде случаев присутствие антипиренов обеспечивает некоторое снижение токсичности газообразных продуктов горения (табл. 7).

Можно предположить, что с уменьшением общей токсичности продуктов горения пластизолой с добавками фосфорорганических соединений будет уменьшаться концентрация диоксинов в продуктах горения.

**Параметры пожарной опасности ПВХ-пластизолой
с добавками фосфорорганических соединений**

ФОС	Содержание ФОС, масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ	Группа горючести	Дымообра- зующая способность	Класс токсичности продуктов горения
Не использован	0	Горючий	Высокая	Высокоопасные (Т3)
Трипропилфос- финоксид	0.1-1.0	Горючий	Высокая	Высокоопасные (Т3)
Триоктилфос- финоксид	0.1-0.3	Горючий	Высокая	Умеренноопасные (Т2)
	0.5-1.0	Трудно- горючий	Высокая	Умеренноопасные (Т2)
Тристирилфос- финоксид	0.1-0.3	Горючий	Высокая	Умеренноопасные (Т2)
	0.5-1.0	Трудно- горючий	Высокая	Умеренноопасные (Т2)
Стирилфосфо- новая кислота	0.1-0.3	Горючий	Высокая	Умеренноопасные (Т2)
	0.5-1.0	Трудно- горючий	Высокая	Умеренноопасные (Т2)

2. Влияние фосфорорганических соединений на механические свойства и термостабильность ПВХ-пластизолой

Поскольку даже небольшие вариации в рецептуре пластмасс на основе ПВХ могут приводить к изменению различных характеристик этих материалов, необходимо убедиться, что снижение пожарной опасности ПВХ-пластизолой не сопровождается ухудшением других свойств. Оценка влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на эксплуатационные и технологические показатели ПВХ-пластизолой проведена по результатам определения разрывной прочности. Величины относительного удлинения образцов при разрыве (ϵ), разрушающего напряжения при растяжении (σ) и модуля упругости (E) представлены в табл. 8.

Найденные величины механических характеристик свидетельствуют, что введение в пластизол трис(гидроксиметил)-, триоктил- и тристирилфосфиноксидов, в также стирилфосфоновой кислоты приводит к заметному повышению разрывной прочности, причем величина модуля упругости материала практически не изменяется, кроме пластизолой с трис(гидроксиметил)фосфиноксидом, модуль упругости которых возрастает на 10-20%. Еще заметнее возрастает модуль Юнга при введении в пластизол трис[2-(2-пиридил)этил]фосфиноксида, однако при этом примерно в 2 раза снижается прочность и деформируемость материала.

Можно полагать, что увеличение модуля упругости пластифицированного ПВХ с антипиренами, содержащими реакционноспособные гидроксиметил-, этилпиридилфрагменты, происходит своеобразное структурирование системы, аналогичное эффекту межструктурной пластификации.

**Влияние фосфорсодержащих замедлителей горения
на механические свойства ПВХ-пластизолей**

ФОС	Содержание ФОС, масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ	ϵ , %	σ , МПа	E, МПа
Не использован	0	33.8	0.120	0.36
Трис(гидроксиметил)фос- финоксид	0.1	32.5	0.133	0.41
	0.5	31.4	0.133	0.42
	1.0	29.7	0.128	0.43
	2.0	29.4	0.130	0.44
Триоктилфосфиноксид	0.1	42.5	0.153	0.36
	0.5	46.1	0.167	0.36
	1.0	46.6	0.163	0.35
	2.0	45.8	0.162	0.35
Тристирилфосфиноксид	0.1	41.4	0.157	0.38
	0.5	40.2	0.148	0.37
	1.0	39.4	0.150	0.38
	2.0	41.9	0.155	0.37
Трис[2-(2-пиридил)этил]- фосфиноксид	0.1	19.4	0.083	0.43
	0.5	16.2	0.077	0.48
	1.0	13.7	0.069	0.50
	2.0	14.7	0.067	0.46
Стирилфосфоновая кислота	0.1	58.3	0.210	0.36
	0.5	54.8	0.200	0.36
	1.0	58.8	0.213	0.36
	2.0	56.8	0.203	0.36

Введение в ПВХ-пластизоли фосфорсодержащих антипиренов может улучшать термостойкость исследуемых образцов. Например, с увеличением содержания стирилфосфоновой кислоты в пластизоле наблюдается смещение термограмм в область повышенных температур и уменьшение интенсивности экзотермического максимума ДТА в области 200–300°C (рис. 3.).

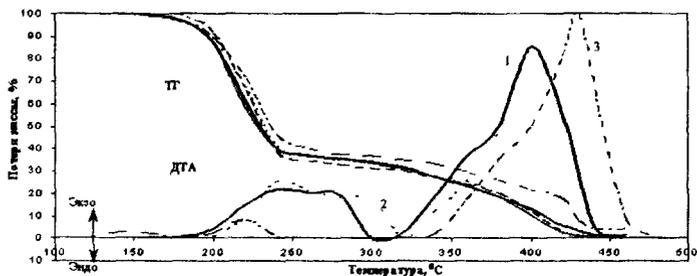
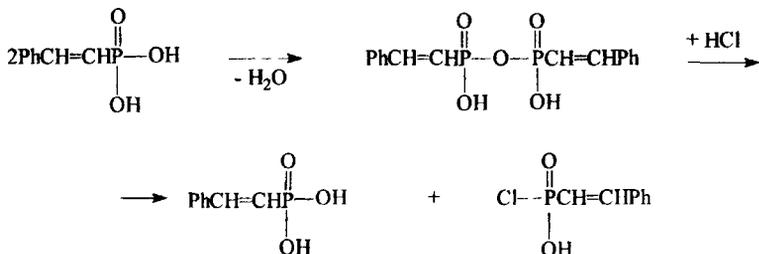


Рис. 3. Термограммы пластизолей с добавками стирилфосфоновой кислоты (СФК). Содержание СФК, масс. ч.: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2.

По всей вероятности, замедление процесса деструкции ПВХ обусловлено связыванием хлористого водорода, являющегося автокатализатором деструктивных процессов, при взаимодействии с пирофосфатными группировками, которые образуются при дегидратации:

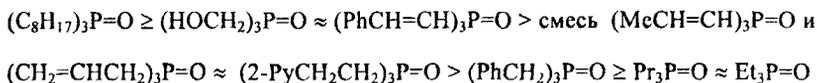


Введение исследованных ФОС в рецептуру пластизолов ПВХ практически не изменяет устойчивость материала к воздействию УФ-излучения и солнечного света (при одном времени экспонирования отсутствуют изменения как цвета, так и разрывной прочности у пластизолов с добавками ФОС).

3. Сравнительная эффективность действия триорганлфосфиноксидов как замедлителей горения

Вышеприведенные данные свидетельствуют, что все изученные третичные фосфиноксиды являются замедлителями горения исследуемых пластизолов, что обусловлено, по-видимому, изменением характера процессов, протекающих в конденсированной фазе горящего материала. Вероятно, специфическое влияние фосфорильной группы на этот процесс можно объяснить связыванием HCl, выделяющегося при термической деструкции ПВХ, так как известно, что фосфиноксиды образуют устойчивые аддукты с галогеноводородами.

В то же время, как видно из табл. 2, 3, 5, 6, способность фосфиноксидов замедлять горение уменьшается в следующем ряду, из чего следует, что антипиреновые свойства фосфиноксидов зависят от структуры органического радикала в большей степени, чем от содержания фосфора в их молекуле:



Высокую эффективность триоктилфосфиноксида как антипирена можно объяснить не только его низкой летучестью (по сравнению с триэтил- и трипропилфосфиноксидами), но, прежде всего, его достаточно высокой термостойкостью: его температура разложения (240°C), выше, чем температура воспламенения ПВХ-пластизола, содержащего добавку этого фосфиноксида

(рис. 4). В свою очередь, сравнительно низкое огнезащитное действие трибензилфосфиноксида можно объяснить тем, что его деструкция протекает с заметной скоростью уже при 150°C, в то время как температура воспламенения ПВХ-пластизоля без добавок антипиренов составляет 205°C.

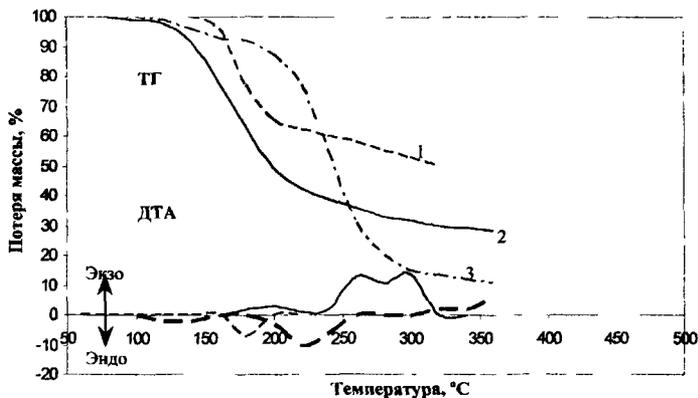
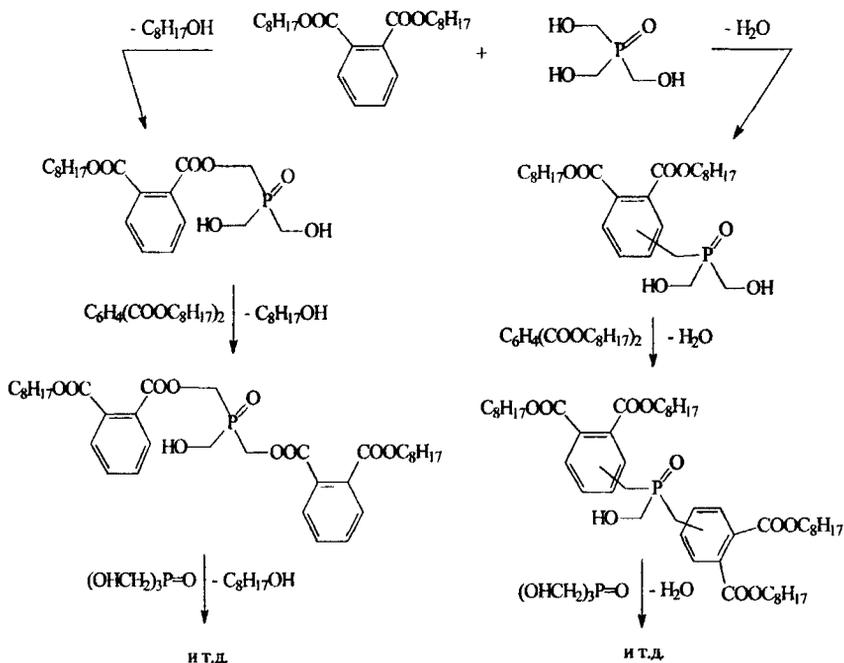


Рис. 4. Термограммы антипиренов. 1 – стирилфосфоновая кислота, 2 – трибензилфосфиноксид, 3 – триоктилфосфиноксид

Кроме того, триоктилфосфиноксид, обладающий известной высокой комплексообразующей активностью по отношению к солям металлов, может реагировать со стеаратами бария и кадмия (присутствуют в изучаемых композициях пластизолов). При этом образуются металлокомплексные соединения, включающие, вероятно, также молекулы ДОФ. Эти соединения способны катализировать процессы, которые обеспечивают формирование на поверхности горящего материала слоя, блокирующего выход горючих продуктов разложения в пламенную зону и диффузию кислорода к поверхности горящего материала, а также теплоперенос от пламени к полимеру.

Высокая антипиреновая эффективность трис(гидрокси-метил)фосфиноксида может быть объяснена как высоким содержанием фосфора в его молекуле (табл. 1), так и возможностью взаимодействия этого полифункционального фосфиноксида с пластификатором по схеме перэтерификации диоктилфталата и (или) электрофильного «алкилирования» бензольного кольца.



Действительно, экспериментально показано, что трис(гидроксиметил)фосфиноксид реагирует с диоктилфталатом при нагревании (80°C, 5 ч). При этом наблюдается (согласно данным ЯМР ^{31}P) практически полная конверсия исходного фосфиноксида (о чем свидетельствует исчезновение его сигнала в спектре при 48 м. д.) и образование новых фосфорорганических соединений, среди которых присутствуют олигомерные продукты (см. рис. 5).

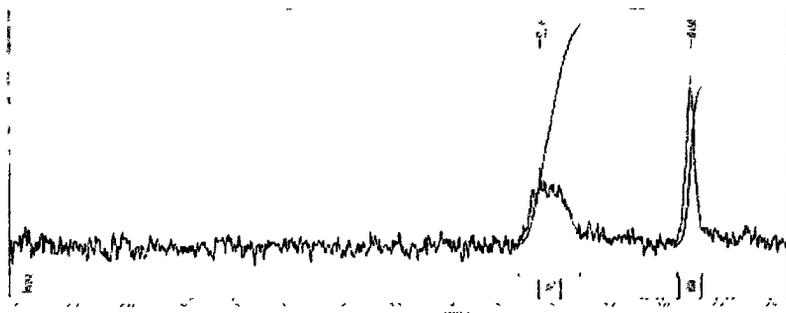
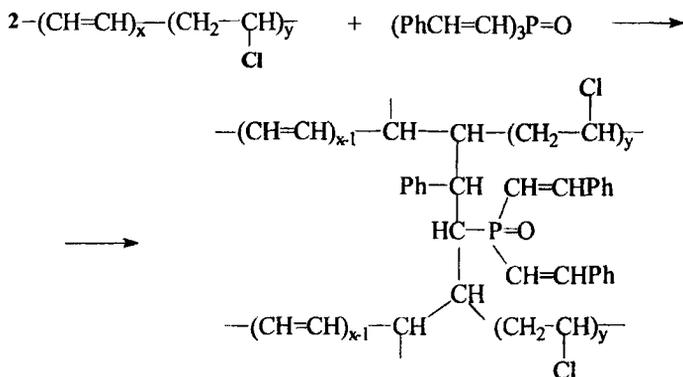


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{31}P системы трис(гидроксиметил)фосфиноксид – ДОФ (80 °С, 5 ч).

Достаточно высокое огнезащитное действие тристирилфосфиноксида на ПВХ-пластизол, по-видимому, может быть связано с возможностью взаимодействия этого ненасыщенного антипирена с полиеновыми блоками деструктированного ПВХ, в том числе, и по типу сшивающего агента.



Следует отметить, что по этой же схеме могут взаимодействовать с деструктированным ПВХ пропенилфосфиноксиды и стирилфосфоновая кислота.

Другим важным следствием блокирования поверхности горящего образца пластизола является изменение состава продуктов разложения и горения пластизола, что приводит к снижению токсичности выделяющихся газообразных продуктов (табл. 7). Экспериментально установлено, что при введении ФОС в состав пластизола снижается на 20–40 % содержание формальдегида, оксида углерода и хлора в газовой фазе.

Таким образом, полученные результаты вносят существенный вклад в создание новых, экологически безопасных и высокоэффективных фосфорсодержащих антипиренов, замедляющих процессы горения ПВХ-пластизолов и не оказывающих отрицательного влияния на другие свойства этого полимерного материала.

ВЫВОДЫ

1. В результате систематического исследования, впервые показана принципиальная возможность успешного использования третичных фосфиноксидов различного строения, содержащих алкильные, арилалкильные, гетарилалкильные, гидроксилалкильные, пропенильные и стирильные заместители, в качестве антипиренов поливинилхлоридных пластизолов.

2. Определены параметры, характеризующие процесс горения ПВХ-пластизолов с добавками третичных фосфиноксидов (от 0.1 до 2 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ) на всех стадиях горения: температуры воспламенения, самовоспламенения и пламени, температура на поверхности образцов, потеря массы пластизола, время самостоятельного горения, максимальная температура дымовых газов и время ее

достижения, коэффициент дымообразования, состав продуктов горения, электрическое сопротивление обугленных остатков и их элементный состав и др.

3. Замедление горения пластизолой поливинилхлорида, содержащих третичные фосфиноксиды, обусловлено формированием на поверхности горящего материала изолирующего слоя, представляющего собой сополимер, включающий звенья дегидрохлорированного поливинилхлорида и фосфорсодержащие фрагменты. Дополнительное специфическое влияние фосфиноксидов на этот процесс можно объяснить участием фосфорильной группы в связывании HCl, выделяющегося при термической деструкции ПВХ.

4. На основе сравнительного анализа выявленных параметров процесса горения ПВХ-пластизолой с добавками третичных фосфиноксидов установлено, что эффективность последних как замедлителей горения уменьшается в следующем ряду: триоктилфосфиноксид \geq трис(гидроксиметил)фосфиноксид \approx тристирилфосфиноксид $>$ пропенилфосфиноксид \approx трис[2-(2-пиридил)этил]-фосфиноксид $>$ трибензилфосфиноксид \geq трипропилфосфиноксид \approx триэтилфосфиноксид.

- Полученная закономерность указывает на то, что антипиреновые свойства изученных фосфиноксидов зависят в большей степени от их строения, чем от содержания фосфора в их молекуле.

- Высокая эффективность триоктилфосфиноксида как антипирена объясняется, вероятно, его высокой термостойкостью: температура разложения триоктилфосфиноксида (240°C), выше, чем температура воспламенения ПВХ-пластизоля, содержащего добавку этого фосфиноксида.

- Высокие антипиреновые свойства трис(гидроксиметил)фосфиноксида могут быть связаны как с высоким содержанием фосфора в его молекуле, так и с возможностью взаимодействия этого полифункционального гидроксилсодержащего фосфиноксида с пластификатором по схеме перестерификации диоктилфталата и (или) электрофильного «алкилирования» бензольного кольца.

- Наличие ненасыщенных фрагментов в тристирилфосфиноксиде позволяет предположить его участие как сомономера и сшивающего агента в реакции с полиеновыми блоками деструктированного (дегидрохлорированного) поливинилхлорида, что обеспечивает образование менее горючих композиционных ПВХ-пластизолой.

- Сравнительно невысокие показатели триэтил- и трипропилфосфиноксидов, как антипиренов можно объяснить их высокой летучестью, что приводит к быстрому элиминированию этих фосфиноксидов из ПВХ-пластизоля в газовую фазу, где они сгорают с образованием фосфорного ангидрида.

5. Показано, что найденные эффективные фосфорорганические замедлители горения не оказывают отрицательного влияния на эксплуатационные и технологические характеристики ПВХ материала и снижают токсичность продуктов горения

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Плотникова Г. В. Исследования огнестойкости поливинилхлоридных пластизолой с фосфорсодержащими добавками / Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халиуллин, С. Ф. Малышева, С. И. Шайхудинова // Пластические массы. – 2002. – № 5. – С. 25-27.
2. Малышева С. Ф. Фосфорилирование аллилгалогенидов элементарным фосфором / С. Ф. Малышева, Б. Г. Сухов, Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, Т. И. Казанцева, Н. А. Белогорлова, Г. В. Плотникова, Б. А. Трофимов // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – № 7. – С. 1182-1186.
3. Плотникова Г. В. Влияние доступных фосфорсодержащих соединений на снижение горючести поливинилхлоридных пластизолой / Г. В. Плотникова, А. К. Халиуллин, Н. К. Гусарова, Б. Г. Сухов, В. А. Куимов, Б. В. Тимохин // Материалы III Всероссийской конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2-4 сентября, 2004). – Томск, 2004. – С. 83-84.
4. Егоров А. Н. Повышение огнестойкости полимерных материалов / А. Н. Егоров, Г. В. Плотникова, С. И. Шайхудинова, А. В. Бойков, В. П. Майборода // Материалы Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе" (Улан-Удэ, 20-21 августа, 2002.). – Улан-Удэ, 2002. – С. 53.
5. Плотникова Г. В. Определение огнестойкости поливинилхлоридных материалов, содержащих триорганилфосфиноксиды / Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халиуллин, Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова, В. П. Майборода // Вестник ВСИ МВД России. – 2001. – № 4(19). – С. 21-25.
6. Плотникова Г. В. Влияние фосфорорганических добавок и минеральных наполнителей на горючесть поливинилхлоридных пластизолой / Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халиуллин, Н. К. Гусарова, С. И. Шайхудинова // Пожарная безопасность. – 2002. – № 5. – С. 21-25.
7. Плотникова Г. В. Снижение горючести поливинилхлорида / Г. В. Плотникова, А. К. Халиуллин // Материалы Всероссийской конференции "Деятельность правоохранительных органов и Государственной противопожарной службы" (Иркутск, 15-17 мая, 2002). – Иркутск, 2002. – С. 187.
8. Плотникова Г. В. Доступные фосфорорганические соединения как замедлители горения / Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халиуллин, Б. Г. Сухов, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 6. – С. 21-25.
9. Плотникова Г. В. Изучение горючести поливинилхлорида, содержащего триоктилфосфиноксид и палыгорскит / Г. В. Плотникова, А. Н. Егоров, А. К. Халиуллин, Н. К. Гусарова // Материалы 8-й Международной научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и Государственной противопожарной службы" (Иркутск, 22-24 мая, 2003). – Иркутск, 2003. – С. 309-310.
10. Плотникова Г. В. Влияние палыгорскитовой глины и фосфорсодержащих соединений на дымообразующую способность поливинилхлоридных пластизолой / Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. К. Халиуллин, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, Б. В. Тимохин // Пожарная безопасность. – 2004. – № 4. – С. 69-71.

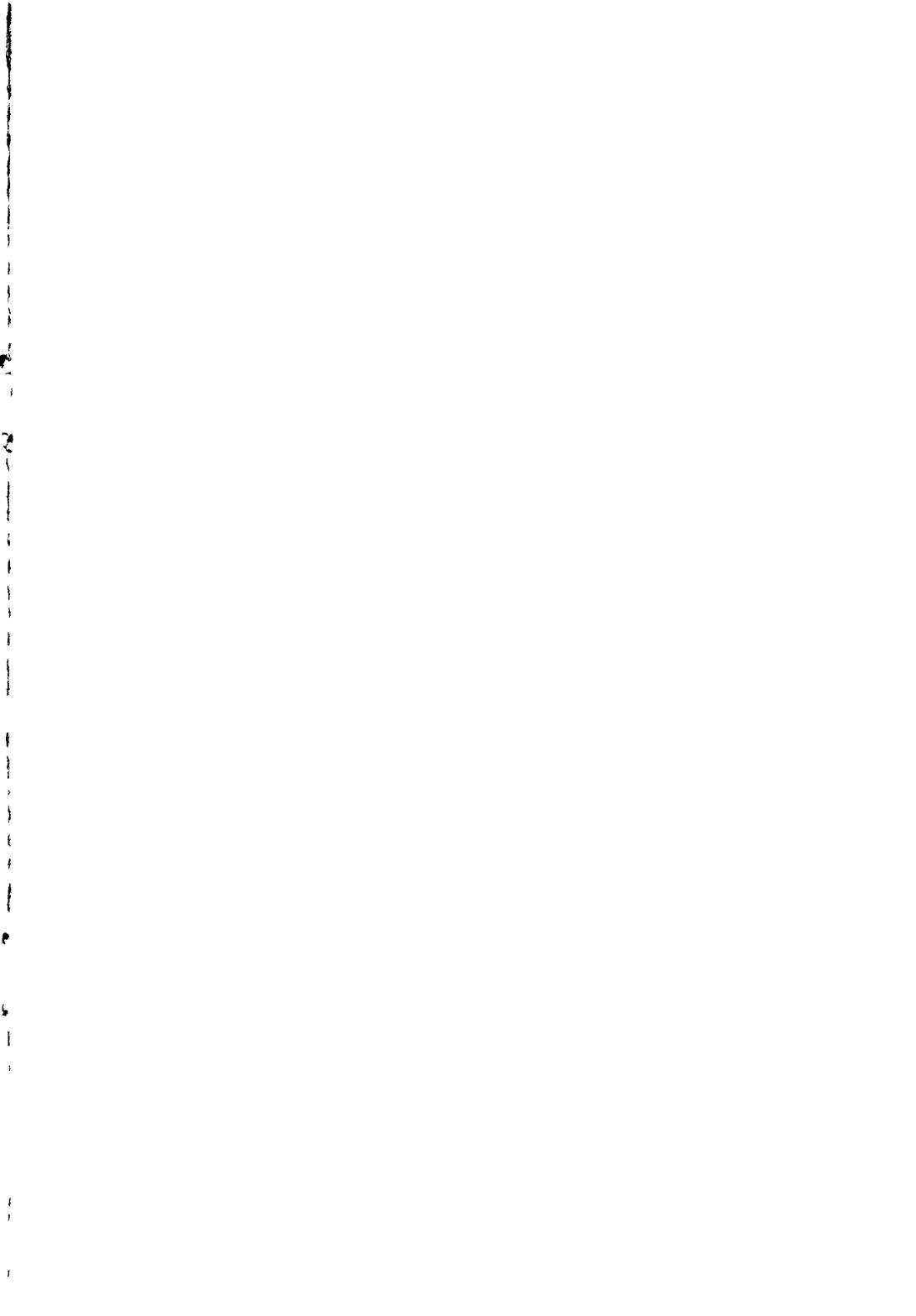
11 Плотникова Г. В. Воспламенение и самовоспламенение поливинилхлоридных пластизолов с добавками фосфорорганических соединений / Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. Н. Егоров, А. К. Халиуллин, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – № 4. – С. 25-27.

12. Плотникова Г. В. Воспламеняемость поливинилхлоридных пластизолов / Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, С. Ф. Малышева, Н. К. Гусарова, Н. А. Чернышева // Материалы Всероссийской научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы" (Иркутск, 21-23 апреля, 2004). – Иркутск, 2004. – С. 208.

13. Плотникова Г. В. Показатели пожарной опасности пластифицированного поливинилхлорида с добавками фосфорсодержащих замедлителей горения / Г. В. Плотникова, А. В. Корнилов, А. К. Халиуллин, С. Ф. Малышева, Н. А. Белогорлова, Н. К. Гусарова, Б. В. Тимохин // Вестник ВСИ МВД России. – 2004. – № 2 (29). – С. 76-81.

14. Плотникова Г. В. Зависимость горючести поливинилхлоридных пластизолов от природы антипиренов / Г. В. Плотникова, А. К. Халиуллин, А. В. Корнилов, А. И. Скушникова, С. Ф. Малышева // Материалы 10-й Всероссийской научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы" (Иркутск, 21-23 апреля, 2005). – Иркутск, 2005. – С. 289-291.

15. Плотникова Г. В. Снижение горючести пластизолов поливинилхлорида добавками фосфор-, азотсодержащих соединений / Г. В. Плотникова, А. К. Халиуллин, Б. В. Тимохин, Н. К. Гусарова, С. Ф. Малышева, А. И. Скушникова, Г. И. Костриков // Материалы 10-й Всероссийской научно-практической конференции "Деятельность правоохранительных органов и государственной противопожарной службы" (Иркутск, 21-23 апреля, 2005) - Иркутск, 2005. – С. 291-293.



Сдано в набор 24 07.2005 г Подписано в печать 1 08.2005 г.
Формат 60x84/16. Усл.-печ. л. – 1,3 Гарнитура Times New Roman.
Заказ № 1378. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Типография «ИРКУТ»
664020, г. Иркутск, ул. Новаторов, 3. Тел.: (395-2) 56-67-53.



№ 15784

РНБ Русский фонд

2006-4

15436