

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БРОМСОДЕРЖАЩИХ
АНТИПИРЕНОВ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Гулрух Собиржонова Хайдарова

Докторант Навоийский государственный горно-технологический университет

Баходир Фахриддинович Мухиддинов

Профессор Навоийский государственный горно-технологический университет

Абдулхамид Гафурович Махсумов

Профессор Ташкентский химико-технологический институт

Дилшод Тўлқинович Ахтамов

Доцент Навоийский государственный горно-технологический университет

Шохрух Тўлқинович Жураев

Доцент Навоийский государственный горно-технологический университет

E-mail: gulrux.xaydarova.1992@mail.ru.

Аннотация. Разработаны композиции поливинилхлорида (ПВХ) с бромсодержащим антипиреном - 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1. Исследованы их термические характеристики композиций поливинилхлорида, таких как потеря массы, скорость термического разложения и количество израсходованной энергии для разложения полимеров дериватографическим методом. Установлено, что с увеличением содержания 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1 термостабильность композиций ПВХ снижается.

Определена скорость термического разложения композиций ПВХ. Выявлено, что с увеличением содержания 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1 возрастает скорость разложения композиций ПВХ.

Также определено количество израсходованной энергии для разложения композиций ПВХ. Установлено, что с увеличением содержания 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1 возрастает количество израсходованной энергии композиций ПВХ. Это может быть связана усилением межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами ПВХ и молекулами антипирена.

Ключевые слова: 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1, бром, йод, температура, потеря массы, скорость разложения, израсходованной энергии разложения, поливинилхлорид, антипирен, огнестойкость.

**БРОМ ТУТГАН АНТИПИРЕНЛАРНИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИНГ ТЕРМИК
БАРҚАРОРЛИГИГА ТАЪСИРИНИ ЎРГАНИШ**

Гулрух Собиржонова Хайдарова

Навоий давлат кончилиги ва технологиялар университети докторанти

Баходир Фахриддинович Мухиддинов

Навоий давлат кончилиги ва технологиялар университети профессори

Абдулхамид Гафурович Махсумов

Тошкент кимё-технология институти профессори

Дилшод Тўлқинович Ахтамов

Навоий давлат кончилиги ва технологиялар университети доценти

Шохрух Тўлқинович Жўраев

Навоий давлат кончилиги ва технологиялар университети доценти

E-mail: gulrux.xaydarova.1992@mail.ru.

Аннотация. Поливинилхлориднинг (ПВХ) бром тутган антипиренлар билан композициялари олинди. Поливинилхлорид композицияларининг масса йўқотилиши, термик парчаланиш тезлиги ва полимернинг парчаланиши учун сарфланадиган энергия миқдори каби термик хусусиятлари дериватографик усул билан ўрганилди. Бром тутган антипирен миқдорининг кўпайиши билан ПВХ композицияларининг термик барқарорлиги пасайиши аниқланди.

ПВХ композицияларининг термик парчаланиш тезлиги аниқланди. Бромли антипирен миқдорининг кўпайиши билан ПВХ композицияларининг парчаланиш тезлиги ошиши кузатилди.

ПВХ композицияларининг парчаланиши учун сарфланадиган энергия миқдори ҳам аниқланди. Бром тутган антипирен миқдорининг кўпайиши билан ПВХ композицияларининг парчаланиш учун сарфланадиган энергия миқдори ортиши кузатилди. Бу полимер макромолекулалари ва антипирен молекулалари орасидаги молекулалараро ўзаро таъсирнинг кучайиши билан боғлиқ бўлиши мумкин.

Ключевые слова: 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1, бром, йод, ҳарорат, масса йўқотиш, парчаланиш тезлиги, парчаланиш учун сарфланган энергия, поливинилхлорид, антипирен, оловбардошлик.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF BROMINE-CONTAINING FLAME RETARDANTS ON THE THERMAL STABILITY OF POLYVINYL CHLORIDE

Gulrukh Khaydarova

Doctorate student of Navoi State University of Mining and Technology
Bakhodir Mukhiddinov

Professor of Navoi State University of Mining and Technology
Makhsumov Abdugafur

Professor of Tashkent chemical technology institute

Dilshod Akhtamov

Assistant professor of Navoi State University of Mining and Technology
Shokhrukh Jurayev

Assistant professor of Navoi State University of Mining and Technology
E-mail: gulrux.xaydarova.1992@mail.ru.

Abstract. Compositions of polyvinyl chloride (PVC) with a bromine-containing flame retardant have been developed. Thermal characteristics of polyvinyl chloride compositions, such as mass loss, thermal decomposition rate and the amount of energy consumed for polymer decomposition have been studied by the derivatographic method. It was found that with an increase in the content of bromine-containing flame retardants, the thermal stability of PVC compositions decreases.

The rate of thermal decomposition of PVC compositions has been determined. It was revealed that with an increase in the content of bromine-containing flame retardants, the decomposition rate of PVC compositions increases.

The amount of energy consumed for the decomposition of PVC compositions is also determined. It was found that with an increase in the content of bromine-containing flame retardants, the amount of energy consumed by PVC compositions increases. This may be due to increased intermolecular interaction between macromolecules and flame retardant molecules.

Key words: 3-bromo, 2,3-diiodo propene-2-ol-1, bromine, iodine, temperature, mass loss, decomposition rate, energy consumed for decomposition, polyvinylchloride, flame retardants, fire resistance.

Введение. Среди синтетических полимеров особое место принадлежит поливинилхлориду (ПВХ). По статистическим данным 2022 года по объему выпуска занимает четвертое место в мире и составляет 47,5 млн тонн [1-5].

ПВХ характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью, универсальностью, безопасностью, огнестойкостью, дешевостью, гигиеничностью, экологичностью, погодостойкостью и другими свойствами. Несмотря на такие уникальные свойства, он имеет также ряд недостатков – среди которых основным является трудная перерабатываемость, связанная близостью температур плавления и разложения поливинилхлорида. Это позволяет переработку поливинилхлорида с добавлением различных ингредиентов таких как термостабилизаторы, пластификаторы, наполнители, красители, отбеливатели и другие модификаторы, которые непосредственно влияют на комплекс физико-механических, диэлектрических свойств, в том числе горючести.

Известно, что сам ПВХ относится к трудногорючим (самозатухающий) полимерам, кислородный индекс (КИ) которого равен КИ=47. С добавлением вышеуказанных модификаторов снижаются КИ до 20. Это приводит к добавлению различных антипиренов, отличающиеся по природе (галогидсодержащие, фосфорсодержащие, азотсодержащие и др.), которые повышают огнестойкость поливинилхлорида.

Поэтому в данной работе приводятся результаты исследования по термостабильности огнестойкий композиций ПВХ дериватографическим методом.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования служил ПВХ, полученный в водно-суспензионной полимеризацией винилхлорида в присутствии гетерогенного катализатора хлорной ртути, пропитанного-активированным углем, синтезированный в АО «Навоиазот».

Бромсодержащий антипирен - 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1 синтезирован по методике [6].

Композиции готовили следующим образом: необходимое количество 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1 растворяли в ацетоне и смешивали с необходимым количеством порошка ПВХ, после чего растворитель удаляли в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Дериватографический анализ образцов проводили на приборе «Дифференциально-термический анализатор DTG-60 Shimadzu» в интервале температур 30-700°C со скоростью нагрева 5 град/мин.

Полученные результаты и их обсуждение. Исследованы термические характеристики композиции поливинилхлорида с 3-бром, 2,3-дийод пропен-2-ол-1 дериватографическим методом, результаты которых представлены на рис.1, рис.2 и в табл.1.

Таблица 1

Результаты анализа кривых ДТГА композиции поливинилхлорида с бромсодержащим антипиреном

	Температура, °C	Потеря массы, %				
		5,0 масс. %	10,0 масс. %	15,0 масс. %	20,0 масс. %	30,0 масс. %
1	50	0,665	0,715	0,814	0,914	0,978
2	100	1,585	1,685	1,765	1,865	1,952
3	150	7,316	7,916	8,116	9,216	9,985
4	200	9,035	9,935	10,05	11,25	12,35
5	250	11,85	11,97	12,07	13,17	14,27
6	300	19,49	19,55	19,88	20,18	21,28
7	350	28,22	29,57	29,89	30,54	31,74
8	400	47,15	48,19	48,58	49,18	50,45

9	450	57,09	58,11	59,14	60,44	61,48
10	500	68,11	68,44	69,12	70,22	71,45
11	600	77,27	79,63	80,98	81,11	82,15

Анализ результатов исследования кривых ДТГА рис.1 и табл.1 показывает, что кривая состоит в основном из двух сигмоидов, процесс которого происходит в две стадии.

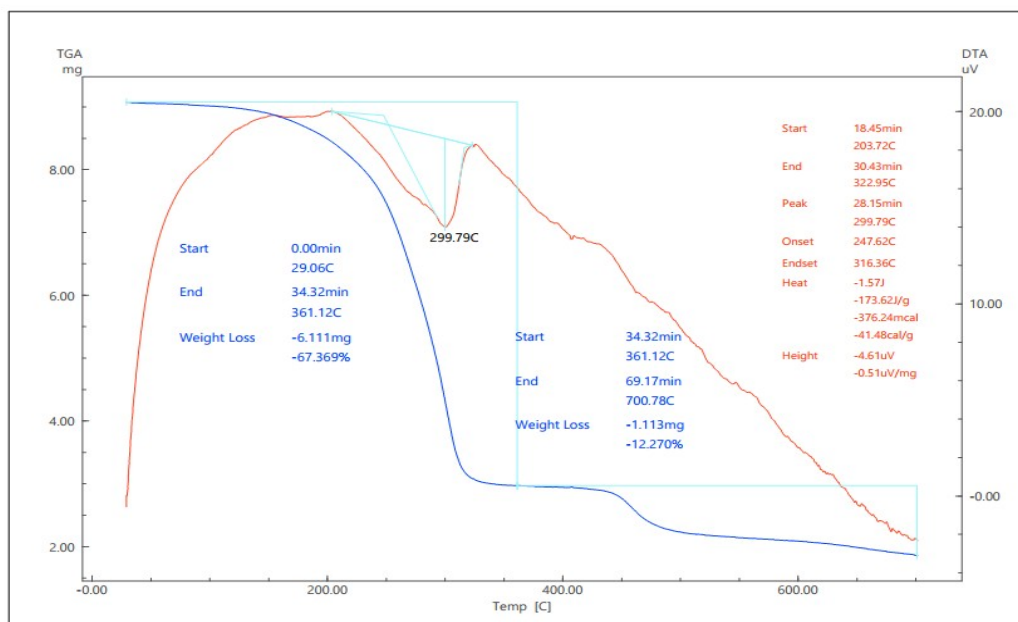


Рис.1.Дериватограмма композиций поливинилхлорида с 10,0 масс.% 3-бром, 2,3-дйод пропен-2-ол-1:(1-кривая ДТГА; 2-кривая ДСК

Первая стадия происходит в интервале температур от 70°C до 325°C, при этом потеря массы составляет 24,45 масс. %. Вторая стадия происходит в интервале температур от 325°C до 500°C, при этом потеря массы составляет 68,44 масс. %.

Разложение начинается, при 50 °C у исходного ПВХ, который потеря массы составляет 0,289масс.%. С возрастанием температуры возрастает скорость разложения исходного полимера. Интенсивное разложение полимера, в основном, происходит после 300 °C и достигает максимума при 350 °C, при этом потеря массы составляет 31,22 масс. % и 48,08 масс. %, соответственно. Сравнения результатов исследования табл.1 показывают, что при введении в состав ПВХ бромсодержащего антипирена термостабильность композиции снижается. Например, у композиций поливинилхлорида, содержащие 5,0; 10,0; 20,0 и 30,0 масс.% бромсодержащего антипирена термостабильность композиции с увеличением содержания последнего при 400 °C составляет 47,15; 48,19; 48,58; 49,18 и 50,45 масс.%, соответственно. Это, по-видимому, обусловлено тем, что с увеличением содержания бромсодержащего антипирена, приводящего к снижению термостабильности композиции, связанного интенсифицирующим действием брома являющимся активными электрофильными реагентами могут атаковать двойные связи и вступать в реакцию присоединения к полиенам. Образующиеся структуры могут ускорить элиминирование галогеноводородов с образованием полиенов, которые ускоряют терморазложение поливинилхлорида [7].

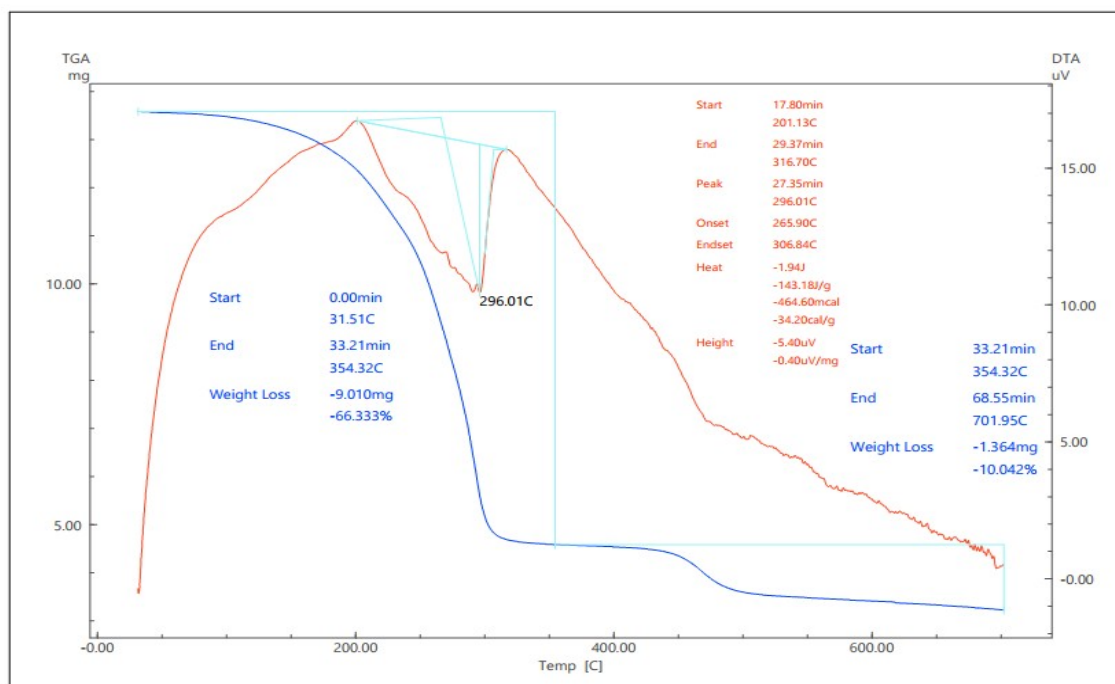


Рис.2.Дериватограмма композиций поливинилхлорида с 20,0 масс.% 3-бром, 2,3-дйод пропен-2-ол-1:(1-кривая ДТГА; 2-кривая ДСК)

Одним из критериев оценки термостабильности полимерных материалов является определение скорости термического разложения композиции ПВХ. Поэтому по кривым ДТГА определены зависимость скорости изменения массы от времени, результаты которой приведены в табл.2

Анализ скорости разложения композиции на основе ПВХ (табл.2) показывает, что скорость разложения протекает в интервалах температур от 50 °С до 600°С со скоростью 0,138 – 3,467 мг/мин. Из анализа результатов исследования видно, что скорость разложения, в основном, протекает с большой скоростью в области от 250°С до 500 °С.

Таблица 2

Результаты анализа скорости разложения по кривым ДТГА поливинилхлорида с бромсодержащим антипиреном

№	Температура, °С	Скорость разложения, мг/мин				
		5,0 масс. %	10,0 масс. %	15,0 масс. %	20,0 масс. %	30,0 масс. %
1	50	0,138	0,145	0,224	0,254	0,289
2	100	0,465	0,472	0,481	0,501	0,525
3	150	0,585	0,587	0,651	0,701	0,732
4	200	1,125	1,178	1,356	1,587	1,588
5	250	2,149	2,178	2,478	2,574	2,895
6	300	2,255	2,455	2,655	2,741	2,765
7	400	3,199	3,299	3,312	3,344	3,356
8	500	2,425	2,325	3,425	3,454	3,464
9	600	1,265	1,325	1,465	1,574	1,687

Ещё одним из методов оценки термостабильности полимерных и полимерных композиционных материалов является определение количества израсходованной энергии ($\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$) для разложения полимеров по кривым ДСК. Нами определены количество израсходованной энергии для разложения полимеров по кривым ДСК, результаты которых приведены в табл.3.

Анализ результатов исследования (табл.3) показывает, что для ПВХ и композиции на их основе, количество израсходованной энергии для разложения полимеров возрастает. Например, для композиции поливинилхлорида содержащие 5,0; 10,0; 20,0 и 30,0 масс.% бромсодержащего антипирена, количество израсходованной энергии для разложения полимерных композиций при 400 °С составляет 3,199; 3,299; 3,312; 3,344 и 3,356 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$, соответственно. Это может быть связана усилением межмолекулярного взаимодействием между макромолекулами полимера и молекулами антипирена.

Из сравнения значения израсходованной энергии для разложения полимеров видно, что количество израсходованной энергии больше затрачивается в основном, в интервале температур 250- 500 °С. Самый больше количество израсходованной энергии затрачивается при 400 °С. Например, 250 °С; 300 °С; 400 °С и 500 °С количество израсходованной энергии составляет, 2,178; 2,455; 3,299 и 2,325 $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$, соответственно. Это может быть обусловлено стадийным разложением самого поливинилхлорида.

Таблица 3

Результаты анализа кривых ДСК композиции ПВХ с бромсодержащим антипиреном

№	Температура, °С	Количество израсходованной энергии ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)				
		5,0 масс. %	10,0 масс. %	15,0 масс. %	20,0 масс. %	30,0 масс. %
1	50	1,54	1,59	1,78	1,88	1,95
2	100	2,62	2,72	2,78	2,83	2,92
3	150	2,42	2,55	2,58	2,63	2,74
4	200	2,65	2,74	2,82	2,88	2,94
5	250	3,21	3,31	3,33	3,55	3,75
6	300	2,65	2,74	2,82	2,91	2,99
7	400	1,29	1,39	1,42	1,60	1,79
8	500	1,11	1,22	1,35	1,41	1,58
9	600	1,09	1,16	1,27	1,38	1,49

Также для сравнительной оценки термостабильности поливинилхлоридной композиции представлены данные по температуре начала разложения, 10; 20 и 50 %-ной потери массы, результаты которых приведены в табл.4.

Анализ результатов исследования (табл.4) показывает, что с увеличением содержания бромсодержащего антипирена температура начала разложения поливинилхлорида снижается. Например, температура начала разложения композиций, содержащих 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 30,0 масс.% составляет 111; 109; 105; 100 и 97 °С, соответственно.

Таблица 4

Сравнительные результаты кривых динамического термогравиметрического анализа

Образец	Температура разложения, °С				Потеря массы при определенной температуре, %	
	T ₀	T ₁₀	T ₂₀	T ₅₀	B ₄₀₀	B ₆₀₀
5,0 масс. %	111	209	316	325	47,15	77,27
10,0 масс. %	109	207	311	327	48,19	79,63
15,0 масс. %	105	200	308	329	48,98	80,98
20,0 масс. %	100	195	300	331	49,18	81,11

30,0 масс.%	97	187	294	334	50,45	82,15
-------------	----	-----	-----	-----	-------	-------

Сравнение результатов исследования (табл.4) соответствующие температуры при 10,0 и 20,0 масс.% ной потери наблюдаются как температуры начала разложения, что с увеличением содержания бромсодержащего антипирена термостабильность поливинилхлорида снижается. В отличие от T_0 , T_{10} и T_{20} в 50,0-ной % потеря массы возрастает соответствующая температуры, т.е. термостабильность ПВХ. Например, 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 30,0 масс.% температура разложения составляет 325; 327; 329; 331 и 334 °С, соответственно.

Также определена потеря массы при температурах 400 и 600 °С. Результаты показывают, что у с увеличением содержания бромсодержащего антипирена термостабильность снижается. Например, содержание бромсодержащего антипирена 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 30,0 масс.%, потеря массы составляет при температуре 400 °С - 47,15; 48,19; 48,98; 49,18 и 50,45, соответственно. Это связано, с улетучиванием самого бромсодержащего антипирена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор рынков сырья для производства ПЭТ, ПЭТ гранул полиэфирных нитей и волокон в РФ и других странах СНГ // INFOMINE Research Group – Москва, январь 2019. С. 15.
2. Волкова А. Рынок крупнотоннажных полимеров // Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики». - Центр развития, 2020. С. 3-8.
3. Шураков А., Доронкин М. Прогноз развития производства полимеров в России // Пластичные перспективы. 2020 г. С. 1-6.
4. Ian Tiseo. Global polyethylene terephthalate production capacity distribution by region 2017 [Электронный ресурс] Дата обращения: 22.11.2021
5. Ian Tiseo. Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020
6. Ёсихоро Морисава, Кийоси Кониси и Митсури Катаока. Противогрибковая композиция. Патент Японии № 53-20484 кл. С 07 С 33/10. 1978
7. Колесникова В.В.и др. Высокомолек. соедин., 1976, А, т.18, № 11, с. 2431-2436.