

Ильназ И. Зарипов (к.х.н., доц.), Ильнар И. Зарипов (асп.), А. В. Мухамадияров (асп.),
Ф. С. Сафронов (асп.), Т. А. Могучева (к.т.н., доц.), А. К. Мазитова (д.х.н., проф., зав. каф.)

СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ КАБЕЛЬНОГО ПВХ-ПЛАСТИКАТА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладных и естественнонаучных дисциплин
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

Ilnaz I. Zaripov, Ilnar I. Zaripov, A. V. Mukhamadiyarov,
F. S. Safronov, T. A. Mogucheva, A. K. Mazitova

PHOSPHORIC ACID BASED ESTERS PLASTICIZERS – PROMISING ADDITIVES FOR CABLE PVC-PLASTIC COMPOUNDS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ilnaz.zaripov1996@mail.ru

Получены сложноэфирные пластификаторы на основе фосфорной кислоты и спиртов: бутоксиэтилдифеноксиэтилфосфат, трифеноксиэтилфосфат и фенилдиксиленилфосфат и исследованы их свойства. Для оценки эффективности полученных соединений изучено их влияние на характеристики ПВХ-пластиката марки И40-13. Показано, что частичная замена диоктилфталата разработанными фосфатными пластификаторами позволяет повысить кислородный индекс и снизить коэффициент дымообразования. Новые исследуемые пластификаторы позволяют улучшить характеристики пожаробезопасности ПВХ-пластиката по сравнению с трикрезилфосфатом, что свидетельствует о перспективности их применения для производства ПВХ-материалов пониженной пожароопасности. При этом физико-механические показатели полученных ПВХ-пластиков находятся на уровне образца, полученного по серийной рецептуре, соответствующего требованиям ГОСТ 5960-72.

Ключевые слова: кабельный ПВХ-пластикат; пластификатор; сложные эфиры фосфорной кислоты; этерификация.

Поливинилхлорид (ПВХ) занимает одно из ведущих мест среди полимерных материалов, благодаря сочетанию высокой прочности, устойчивости к химическим воздействиям, долговечности и сравнительно низкой стоимости. Эти свойства делают его незаменимым в производстве кабельных пластиков, которые находят применение в электроэнергетике, телекоммуникациях, строительстве и других отраслях ^{1, 2}.

Дата поступления 21.12.24

The article describes the production and study of the properties of ester plasticizers based on phosphoric acid and oxyethylated aromatic alcohols: butoxyethyl diphenoxyethyl phosphate, triphenoxyethyl phosphate and phenyl dixylenyl phosphate. To assess the effectiveness of the obtained esters, their effect on the characteristics of PVC plasticizer grade I40-13 was studied. It was shown that partial replacement of dioctyl phthalate with the developed phosphate plasticizers allows increasing the value of the oxygen index and reducing the smoke formation coefficient. The new plasticizers under study make it possible to improve the fire safety characteristics of PVC plastic compared to tricresyl phosphate, which indicates the prospects for their use in the production of PVC materials with reduced fire hazard. At the same time, the physical and mechanical properties of the obtained PVC plasticizers are at the level of the sample obtained according to the serial recipe, corresponding to the requirements of GOST 5960-72.

Key words: cable PVC plasticizer; esterification; phosphoric acid esters; plasticizer.

В кабельной промышленности, где требования к пожарной безопасности особенно высоки, снижение горючести материалов становится первостепенной задачей ³. Современные регуляторные стандарты, такие как IEC 60332 и UL 94, обуславливают необходимость разработки ПВХ-пластиков с улучшенными характеристиками огнестойкости, при сохранении их основных эксплуатационных свойств. Традиционные решения, включающие использование фталатных пла-

стификаторов и добавок на основе антипиренов, имеют ряд ограничений, связанных с токсичностью, миграцией пластификаторов в окружающую среду и ухудшением механических свойств материала.

Сложные эфиры фосфорной кислоты представляют собой перспективную альтернативу традиционным пластификаторам, объединяя функции пластификации и антипиреновой защиты ⁴. Эти соединения характеризуются наличием фосфатных групп, которые играют ключевую роль в механизмах подавления горения. В процессе теплового разложения фосфорсодержащие пластификаторы выделяют инертные газы, образуют защитные углеродные пленки на поверхности материала, а также ингибируют реакции образования горючих газов в пламени. Это делает их особенно ценными для применения в кабельных ПВХ-пластикатах, которые должны соответствовать требованиям по низкому дымовыделению и токсичности продуктов горения.

Исследования последних лет демонстрируют высокий потенциал сложных эфиров фосфорной кислоты для снижения горючести полимерных материалов. Эти пластификаторы обеспечивают улучшение термической стабильности композиций, препятствуют каплепадению при горении и способствуют снижению скорости распространения пламени. Более того, они обладают хорошей совместимостью с ПВХ-матрицей, что минимизирует риск миграции добавок и сохраняет долговечность материала даже в условиях эксплуатации при повышенных температурах ^{5, 6}.

Материалы и методы

Нами синтезированы и исследованы новые фосфатные пластификаторы – бутоксиэтилдифе-

ноксиэтилфосфат (БЭДФЭФ), трифеноксиэтилфосфат (ТФЭФ), фенилдиксиленилфосфат (ФДКсФ). Выход фосфатов оксиэтилированных и ароматического спиртов не менее 89%.

Бутоксиэтилдифеноксиэтилфосфат и трифеноксиэтилфосфат получали трехстадийной реакцией в одном реакционном объеме.

В первую очередь синтезировали моноэфир реакцией хлорокиси фосфора с оксиэтилированными спиртами – бутоксиэтанолом или феноксиэтанолом при эквимольном соотношении исходных реагентов при температуре кипения реакционной массы (схема 1).

Аэрацией реакционной массы азотом удаляли избыток хлорокиси фосфора.

Во вторую очередь получение моноэфира проводили с использованием соответствующего спирта. Пропускали через реакционную массу азот для отгонки хлороводорода (схема 2).

Далее проводили доэтерификацию промежуточного продукта избытком соответствующего спирта (схема 3).

Синтез фенилдиксиленилфосфата проводили в две стадии:

- получение дихлорфенилфосфата (схема 4);
- этерификация полученного моноэфира фосфорной кислоты расчетным количеством ксиленола с получением желаемого диэфира (схема 5).

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, устройством для подвода инертного газа и обратным холодильником, соединенную с системой поглощения хлористого водорода, загружали по 1 моль оксихлорида фосфора, фенола и катализатора безводного хлористого магния. Затем реакционную массу нагревали до 120 °С и продували азотом для удаления воздуха. Температуру реакционной массы доводили до 135 °С и выдерживали при этой температуре в течение двух-



Схема 1

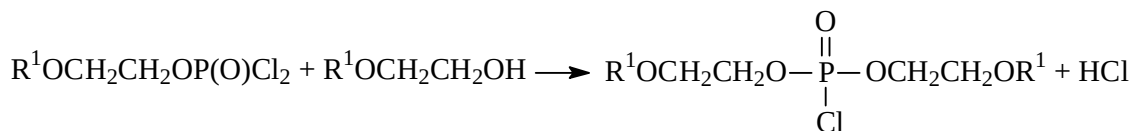
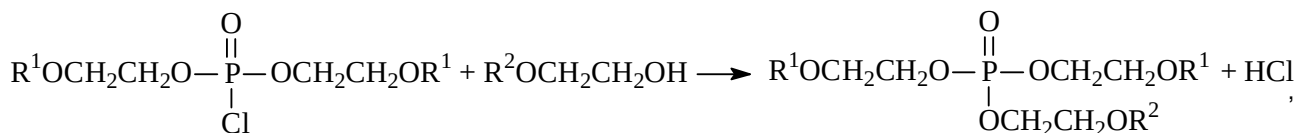


Схема 2



где $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$

Схема 3

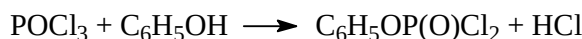


Схема 4

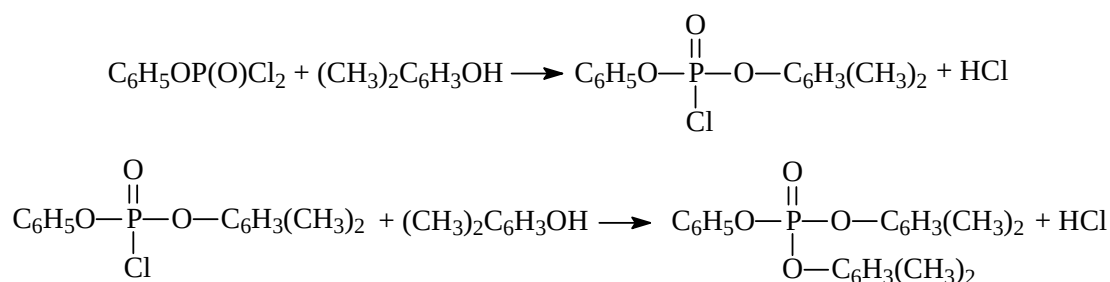


Схема 5

Таблица 1

Физико-химические свойства фосфатных пластификаторов

Показатели	БЭДФЭФ	ТФЭФ	ФДКсФ	ТКФ
Плотность при 20 °С, г/см ³	1.0800	1.1009	1.1700	1.174–1.195
Показатель преломления, n _D ²⁰	1.4911	1.5100	1.5560	1.5500
Кислотное число, мг КОН/г	0.10	0,08	0.10	0.08
Молярная масса, рассчитано	438	458	382	368
Температура кипения, °С	242	245	260	255
Температура вспышки, °С	225	226	248	228
Массовая доля летучих веществ, %	0.1	0.1	0.1	0.1
Выход, %	89.0	91.1	89.5	–

трех часов. Отгоняли оксихлорид фосфора при температуре 106 °С и остаточном давлении (0.14–0.40) атм. Затем дихлорфенилфосфат охлаждали до температуры 60–90 °С, постепенно в реакционную массу добавляли ксиленол до мольного соотношения дихлорфенилфосфат: ксиленол = 1:2.2 и нагревали до 135 °С. Температуру поддерживали в течение трех часов. Для облегчения отгонки HCl через реакционную массу медленно пропускали азот. Полученную реакционную массу промывали 3% раствором гидроксида натрия для удаления избытка ксилола, затем дистиллированной водой, фильтровали и сушили.

Фосфаты оксиэтилированных и ароматического спиртов представляют собой маслянистые жидкости желтого цвета, практически нерастворимые в воде. Полученные соединения характеризуются низким содержанием летучих веществ и остаточной кислоты, высокими температурами кипения и вспышки и по своим характеристикам значительных отличий от используемого в промышленности трикрезилфосфата (ТКФ) не имеют (табл. 1).

Анализ физико-химических характеристик фосфатных пластификаторов (табл. 1) показывает, что плотность исследуемых соединений при 20 °С варьируется в диапазоне от 1.0800 до 1.1700 г/см³, что сопоставимо с плотностью трикрезилфосфата (ТКФ). Показатель преломления демонстрирует постепенное увеличение от БЭДФЭФ (1.4911) до ФДКсФ (1.5560), приближаясь к значению для ТКФ (1.5500).

Кислотное число всех образцов находится на низком уровне (0.08–0.10 мг КОН/г), что свидетельствует о минимальном содержании остаточной

кислоты в синтезированных соединениях. Температура кипения варьируется от 242 °С (БЭДФЭФ) до 260 °С (ФДКсФ), что также близко к параметрам ТКФ (255 °С).

Температура вспышки исследуемых образцов значительно превышает 220 °С, достигая максимального значения 248 °С для ФДКсФ, что свидетельствует о высокой термической стабильности данных соединений. Массовая доля летучих веществ в каждом случае составляет 0.1%, что аналогично ТКФ, подтверждая их низкую испаряемость.

Результаты и их обсуждение

Для оценки эффективности полученных фосфатных пластификаторов исследовано их влияние на характеристики ПВХ-пластиката марки И40-13, состав которых приведен в табл. 2.

В табл. 3 приведены результаты испытаний новых синтезированных соединений БЭДФЭФ, ТФЭФ и ФДКсФ в сравнении с ТКФ.

Анализ термодинамических и реологических параметров показал, что сложные эфиры фосфорной кислоты обладают хорошей совместимостью с ПВХ-матрицей, минимальной миграцией и низким уровнем летучих компонентов. Это подтверждает их пригодность для длительной эксплуатации в кабельных изделиях. Исследование термической стабильности и огнестойкости выявило, что введение данных пластификаторов способствует значительному снижению горючести ПВХ-композиций, благодаря образованию фосфорсодержащих защитных слоев и ингибированию процессов термического разложения.

Рецептуры ПВХ-пластиката марки И40-13

Наименование компонентов	Серийная рецептура, % мас.	Разработанная рецептура пластиката, % мас.
ПВХ суспензионный, $K_{\phi} = 70$	62.212	62.212
Диоктилфталат	27.39	17.39
Фосфатный пластификатор	—	10.00
Свинец сернокислый трехосновный	2.49	2.49
Дифенилпропан	0.056	0.056
Мел тонкодисперсный	6.17	6.17
Кислота стеариновая	0.056	0.056
Кальций стеарат	1.261	1.261
Эпоксидированное соевое масло	0.365	0.365

Таблица 3

Влияние пластификаторов на физико-механические характеристики и пожаробезопасность ПВХ-пластиката марки И40-13

Наименование показателя	Основные характеристики				
	Серийная рецептура	ТКФ	БЭДФЭФ	ТФЭФ	ФДКсФ
Кислородный индекс (КИ), %, не менее	23	32	34	35	35
Коэффициент дымообразования по ГОСТ 12.1.044-89, м ³ /м·кг	1070	560	500	520	500
Прочность при разрыве, кгс/см ²	203	198	209	213	208
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	200	250	248	245	247

Сравнительный анализ различных типов сложных эфиров фосфорной кислоты продемонстрировал, что фосфатные соединения с более высокой молярной массой и плотностью, такие как ФДКсФ и ТФЭФ, обеспечивают наиболее эффективное снижение горючести, сохраняя при

этом физико-механические свойства материала. Это делает их особенно перспективными для применения в кабельных ПВХ-пластикатах, используемых в условиях повышенных требований к пожарной безопасности.

Литература

1. Фомин Д.Л. Модернизация рецептур негорючих поливинилхлоридных пластификаторов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №18. – С.107-109.
2. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение. – СПб.: Профессия, 2017. – 400с.
3. Jain A.P. Flame Retardant Plasticizers and Low Smoke Additives Increase the Oxygen Index and Reduces the Smoke values // Journal of Science (JOS) 193. – 2013. – V.3, №1. – Pp.193-196.
4. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
5. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова, А.К. Добавки для понижения горючести полимеров // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №2. – С.156-161.
6. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А., Шевелев И.Н., Мазитова А.К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции // Нанотехнологии в строительстве. – 2022. – Т.14, №3. – С.205-210.

References

1. Fomin D.L. *Modernizatsiya retseptur negoryuchikh polivinilkhlordnykh plastifikatorov* [Modernization of formulations of non-flammable polyvinyl chloride plasticizers]. *Vestnik Kazanskogo Tehnologicheskogo Universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no.18, pp.107-109.
2. Shiller M. *Dobavki k PVKh. Sostav, svoystva, primeneniye* [PVC additives. Composition, properties, application]. Saint Petersburg, Professiya Publ., 2017, 400 p.
3. Jain A.P. [Flame Retardant Plasticizers and Low Smoke Additives Increase the Oxygen Index and Reduces the Smoke values]. *Journal of Science (JOS)* 193, 2013, vol.3, no.1, pp.193-196.
4. Kodolov V.I. *Zamedliteli goreniya polimernykh materialov* [Flame retardants for polymeric materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1980, 274 p.
5. Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K., Ovod M.V., Suntsova N.L. *Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Fillers for polymeric composite materials]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.4, pp.294-299.
6. Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A., Shevelev I.N., Mazitova A.K. *Vliyanie nanodobavok na svoystva PVKh-kompozitsii* [Influence of nanoadditives on the properties of PVC composition]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnologies in Construction], 2022, vol.14, no.3, pp.205-210.