

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

*Оксентьевич Л. А., Александрова Л. Н., Кузнецов А. А.,
Мустафаев А. М., Данилина Л. И., Копылов В. В.,
Новиков С. Н., Праведников А. Н.*

Изучены термические свойства ряда замедляющих горение полимеров – соединений с хлор- и бромзамещенными ароматическими и циклоалифатическими фрагментами в молекуле. Оценена способность антипиренов к возгонке и разложению с выделением газообразных галогенсодержащих продуктов при изотермическом и динамическом нагревании в аргоне как в свободном состоянии, так и в составе радиационно-модифицированных бинарных и тройных (с добавкой Sb_2O_3) смесей с ПЭ. Показано заметное влияние типа галогена и химической структуры антипирена на температурный интервал, характер и скорость выделения галогена в виде галогенводорода и тригалогенида сурьмы, что в основном определяет огнестойкость содержащих эти антипирены полимерных материалов.

Для выяснения механизма действия в полимерных материалах замедляющих горение добавок (антипиренов) необходимы сведения о термических свойствах компонентов системы. В связи с этим проведено систематическое изучение термических свойств ряда галогенсодержащих органических антипиренов. Основное внимание удалено таким практически важным свойствам, как способность антипиренов к возгонке и разложению при нагревании в свободном состоянии и в составе смесей с ПЭ. Наибольший интерес представляет выделение газообразных галогенсодержащих продуктов, поскольку галогенсодержащие органические соединения относят к антипиренам преимущественно газофазного действия [1].

Для исследования были выбраны хлор- и бромсодержащие соединения, имеющие элементы ароматической, циклоалифатической и гетероциклической структуры (табл. 1).

Большую часть антипиренов синтезировали по описанным в литературе методикам¹. В табл. 1 приведено содержание галогена X по данным элементного анализа и температуры плавления или разложения антипиренов. Кроме трибромфенилмалеимида (табл. 1, образец 6), все выбранные антипирены плавятся или разлагаются при температурах, превышающих температуры обычной переработки ПЭ низкой плотности. Использован ПЭ марки 15303-003.

Образцы полимерных материалов готовили смешением компонентов на лабораторных вальцах (7–10 мин при 383–393 К), прессованием из смесей пластинок (~0,5 мм) при 423 К и облучением пластинок ускоренными электронами до поглощенной дозы облучения 200 кДж/кг (для повышения теплостойкости материалов). Предварительно показано, что эта доза облучения практически не влияет на свойства антипиренов, а также определен оптимальный состав самозатухающих полимерных материалов, содержащих антипирен и синергист Sb_2O_3 (квалификации ч.) в количествах, соответствующих атомному соотношению X : Sb = 3 : 1. Исследовали трехкомпонентные смеси оптимального состава и бинарные смеси с тем же количеством антипирена, но без Sb_2O_3 .

Огнестойкость полимерных материалов оценивали по методу распространения пламени на горизонтально расположенных микрообразцах (5×50×0,5 мм). Испытывали по 6 образцов каждого вида. Определяли времена свободного горения τ_{cr} после поджига конца образца пламенем газовой горелки (высотой ~2 см) в течение 10 с

¹ Остальные антипирены любезно предоставлены Р. П. Рило и Р. М. Кечер, за что авторы выражают им глубокую признательность.

Таблица 1
Исследованные антипирены

Анти- пирен, №	Название антипирена	Х, вес. %	Tпл, К	Tвоз, К	Динамическое нагревание в аргоне			
					выделение галогена		общая поте- ря, %	
					Tн, К	Tмакс., К	X	веса
1	Гексабромбензол	86,9 *	589	483	703	Нет	0,7	99,9
2	Декабромдифенилоксид	83,1	565	588	613	»	10,0	99,2
3	Аддукт гексахлорцикло- пентадиена с циклоокта- диеном (2 : 1)	64,5	623 (разло- жение)	593	603	643	50,7	73,7
4	Аддукт гексахлорцикло- пентадиена с циклопен- тадиеном (2 : 1)	69,5 *	570 (разло- жение)	535	573	593	9,3	99,1
5	Аддукт гексахлор- и гекса- бромцикlopентадиена с цикlopентадиеном (1 : 1 : 1)	78,8 *	563 (разло- жение)	588	576	593	59,3	76,0
6	2,4,6-Трибромфенилмаle- имид	58,5 *	416	453	—	—	—	—
7	2,4,6-Трибромфенилиmid тетрабромфталевой кис- лоты	72,2	569	573	593	Нет	0,8	99,3
8	2,4,6-Трибромфенилиmid бромэндиковой кислоты	81,7	473 (разло- жение)	503	484	561	70,6	86,4
9	2,4,6-Трихлорфенилиmid хлорэндиковой кислоты	59,4	518	528	585	612	13,1	80,1
10	Фенилиmid тетрабромфта- левой кислоты	59,0	552	563	~520	Нет	0,2	97,7
11	<i>n</i> -Фенилен-бис-имид тетра- бромфталевой кислоты	63,5	773 (разло- жение)	—	~520	»	1,1	2,9
12	<i>n</i> -Бромфенилиmid бромэн- диковой кислоты	70,8	573 (разло- жение)	568	498	596	64,9	75,5
13	Гексаметилен-бис-имид бромэндиковой кислоты	71,0	551 (разло- жение)	—	514	559	82,2	76,9
14	<i>m</i> -Фенилен-бис-имид бром- эндиковой кислоты	71,4	563 (разло- жение)	—	538	591	87,6	70,2
15	<i>m</i> -Фенилен-бис-имид бром- и хлорэндиковой кислоты	64,0	586 (разло- жение)	—	543	596	70,1	67,2

* Теоретическое содержание галогена.

и удаления источника зажигания, а также среднюю линейную скорость горения v_g в течение всего времени горения.

Нагревание помещенных в Pt-лодочку павесок антипирена (0,1–0,3 г) или полимерных материалов (~0,5 г) проводили в горизонтальной пирексовой трубке с удалением из реакционной зоны газообразных и летучих продуктов током нагретого до необходимой температуры аргона (~1 см³/с). Применяли изотермический или динамический (от 298 до 750–760 К со скоростью ~2 град/мин) режимы нагревания. В параллельных опытах определяли количество сублимата (весовым методом с помощью сменных пирексовых трубок с ватным фильтром) и количество выделяющегося в газообразных продуктах галогена путем пропускания выходящего газа через водный раствор Na₂CO₃ или воду и использования методов кислотно-основного или потенциометрического титрования (иономер И-115). Идентификацию сублимата, продуктов деструкции и анализ остатка после разложения осуществляли по ИК-спектрам поглощения образцов в виде таблеток с KBr или CsI.

Исследование кинетики сублимации антипиренов при различных температурах показало, что они очень сильно различаются по способности к возгонке в свободном состоянии. Димииды 13–15 (табл. 1) не сублимируются, очень слабо возгоняется димиид 11. Сублимация со скоростью ~1%/мин начинается для трибромфенилмалеимида (образец 6) при температурах выше 473 К, для гексабромбензола (образец 1), диаддукта гек-

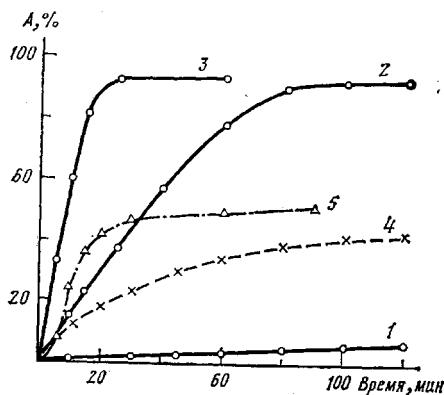


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые возгонки гексабромбензола в свободном состоянии при 475 (1), 534 (2) и 574 К (3), из бинарной (4) и тройной смесей с ПЭ (5) при 573 К. Здесь и на рис. 2, 3 А – количество сублимата

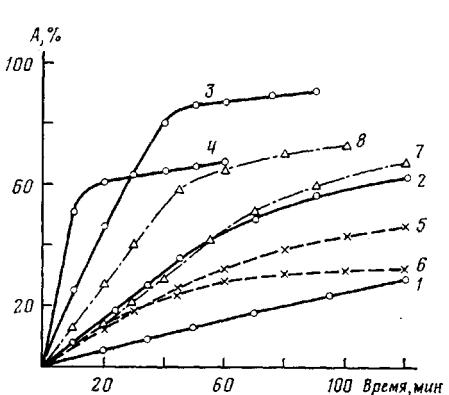


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые возгонки антипириена 4 в свободном состоянии при 533 (1), 548 (2), 575 (3) и 581 К (4); из бинарных (5, 6) и тройных смесей с ПЭ (7, 8) при 553 (5, 7) и 573 К (6, 8)

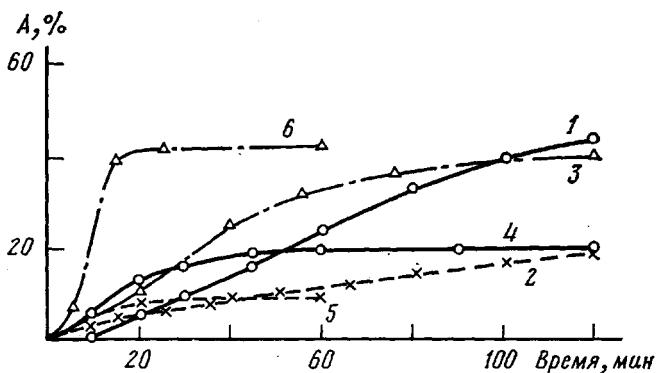


Рис. 3. Кинетические кривые возгонки при 573 К антипиренов 7 (1–3) и 12 (4–6) в свободном состоянии (1, 4), из бинарных (2, 5) и тройных смесей с ПЭ (3, 6)

сахлорэндиковой кислоты и циклопентадиена (образец 4), трибром- и трихлорфенилиминидов гексабромэндиковой (образец 8) и гексахлорэндиковой (образец 9) кислот — при 520–540 К, для остальных антипиренов — выше 570–620 К. В табл. 1 приведены температуры возгонки антипиренов $T_{\text{возг}}$ на 10% за 30 мин изотермического нагревания в аргоне, а на рис. 1–3 показаны примеры кинетических кривых. Средние величины энергии активации сублимации антипиренов 1–6 находятся в пределах 88–133 кДж/моль. В случае декабромдифенилоксида (образец 2) полученная величина (111 кДж/моль) близка к лит. данным [2] для динамического нагревания (107 кДж/моль).

В ПЭ-матрице сублимация антипиренов контролируется диффузией, и скорость ее заметно снижается по сравнению со скоростью свободной возгонки антипиренов (рис. 1–3). После двух часов нагревания смесей с ПЭ при 573 К количество сублимата составляет 30–45% для антипиренов 1, 4, 9, 10 и 10–20% для антипиренов 2, 3, 5, 7, 12. Специфическое поведение наблюдается для трибромфенилмалеимида, который полимеризуется при температурах выше 570 К. Это подтверждено данными ИК-спектроскопии (уменьшение интенсивности полосы поглощения 3103 см^{-1} и аналогия спектров остатка после разложения антипирина и олигомера трибромфенилмалеимида) и уменьшением общей потери веса после нагревания при температурах выше 570 К.

При нагревании до 570–608 К отмечено образование конденсирующихся при комнатной температуре продуктов разложения в случае имидов

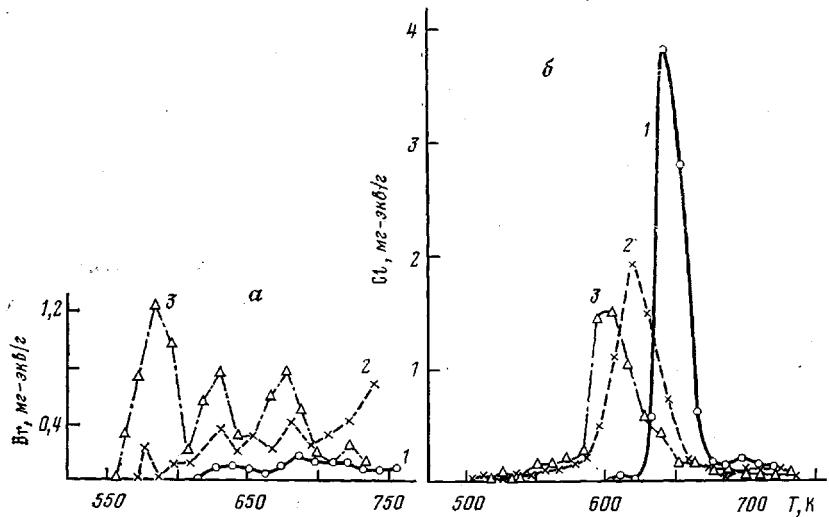


Рис. 4. Дифференциальные профили выделения Br (а) и Cl (б) при нагревании в аргоне чистого антипирина (1), его смеси с ПЭ (2) и смеси с ПЭ и Sb₂O₃ (3). а – антипирен 2, б – 3

8–10 и 12. С повышением температуры количество сублимированного антипирина уменьшается в результате усиления конкурирующего процесса разложения.

Температурные области выделения основной части галогена в виде газообразных продуктов разложения определены в условиях динамического нагревания антипиринов и представлены в виде дифференциальных профилей выделения галогена в зависимости от температуры. Примеры приведены на рис. 4 (кривые 1). Характер выделения галогена зависит от природы C–X-связей. В случае антипиринов 1, 2, 7, 10 со связями C_{арил}–Br выделение галогена происходит со сравнительно невысокими скоростями в исследованном температурном интервале (рис. 4, а, кривая 1). Общая потеря веса, превышающая 95%, связана в основном с сублимацией. Для антипиринов с галогензамещенной циклоалифатической структурой характерно выделение основной части галогена в сравнительно узком интервале температур (рис. 4, б, кривая 1). Температуры начального (T_n) и максимального (T_{\max}) выделения галогена приведены в табл. 1 вместе с общими потерями галогена и веса в качестве характеристик термических свойств антипиринов.

Более подробно исследовано изотермическое разложение нескольких антипиринов с галогензамещенной циклоалифатической структурой (образцы 3–5, 14). Антипирины 3, 5 и 14 разлагаются в твердой фазе, антипириен 4 плавится с разложением. Можно предположить, что термическая деструкция этих антипиринов является гетерогенным процессом с кинетической точки зрения, поскольку возможно различие в составе в разных частях реакционной системы, обусловленное разложением антипиринов в твердой фазе с выделением газообразных и конденсируемых продуктов, недостаточной гомогенностью смесей с ПЭ, явлениями теплопереноса и диффузии [3, 4]. В одинаковых условиях разложения проведено сравнение кинетики выделения галогена из антипирина в свободном состоянии и в смесях с ПЭ. При построении кинетических кривых учитывали эффект сублимации антипиринов.

Интегральные кривые выделения галогена в газообразных продуктах разложения исследованных антипиринов имеют S-образную форму (рис. 5). Кроме нескольких первых минут неизотермического режима, кинетические кривые удовлетворительно описываются часто применяемым [3, 4] для термической диссоциации твердых веществ уравнением

$$\alpha = 1 - \exp[-kt^n], \quad (1)$$

где α — доля исходного галогена, выделившегося к моменту времени t , мин; k и n — постоянные величины, которые связывают с константой скорости разложения K зависимостью Саковича

$$K = nk^{1/n} \quad (2)$$

Приближенная дифференциальная форма уравнения (1) имеет вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^{n-1/n}(1-\alpha) \quad (3)$$

В координатах $\lg[-\ln(1-\alpha)] - \lg t$ экспериментальные точки располагаются вдоль одной или двух ломаных прямых. По этим зависимостям методом наименьших квадратов определены параметры уравнения (2), а по зависимостям $\lg K - 1/T$ — параметры уравнения Аррениуса $E, \lg A$. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры процесса выделения галогена в газообразных продуктах при изотермическом разложении антипиренов в свободном состоянии и в ПЭ-матрице

Образец	T, K	n	$n-1/n$	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\lg A$
Антипирен 3	579—618	2,15—3,13	0,53—0,68	6—126	221	17,7
Антипирен 3 + ПЭ	573—593	1,39—2,15	0,28—0,53	10—70	251	20,9
Антипирен 4	553—578	1,90—1,19	0,47—0,16	2—30	258	21,8
Антипирен 4 + ПЭ	553—573	1,38—1,59	0,28—0,37	4—10	159	12,5
Антипирен 5	563—583	1,66—2,88	0,40—0,65	7—61	278	23,6
Антипирен 5 + ПЭ	553—573	1,21—1,16	0,17—0,14	9—15	62	3,9
Антипирен 14	571—584	1,32—1,51	0,24—0,34	2—9	326	27,1
Антипирен 14 + ПЭ	553—573	1,93—3,19	0,48—0,69	26—185	259	22,8

Так как во всех случаях величины так называемого кинетического параметра $n > 1$, можно предполагать протекание реакции дегалогенирования в кинетической области. В отдельных опытах для антипиренов 3 и 14 показано, что после достижения степени превращения $\alpha = 0,50—0,55$ реакция переходит в диффузионную область ($n < 1$). В присутствии ПЭ повышается скорость дегалогенирования антипиренов в исследованном температурном интервале (рис. 5), уменьшается S-образность кинетических кривых в случае антипиренов 3 и 5, изменяются кинетические параметры процесса по сравнению с разложением антипиренов в свободном состоянии (табл. 2). Понижение величины эффективной энергии активации дегалогенирования антипиренов 4, 5 и 14 в присутствии ПЭ может быть связано с некоторым дефицитом атомов водорода в молекулах этих антипиренов и с доступностью Н для атаки галоидных радикалов в ПЭ-матрице.

В условиях динамического нагревания проведено сравнение термического разложения антипиренов, ПЭ и смесей ПЭ с одним антипиреном и в сочетании с Sb_2O_3 . Облученный ПЭ начинает разлагаться при 560—570 К. В смесях с антипиренами 2 и 3 разложение ПЭ начинается при ~ 530 К. При этом понижается температура начала разложения антипиренов (рис. 4, кривые 2). Исследованные антипирены начинают разлагаться при более низкой температуре и в присутствии Sb_2O_3 : например, антипирены 1 и 2 — при 553—558 К, 3 — при 503 К, 4 — при 553—563 К, 5 — при 518 К. По сравнению с разложением антипиренов в свободном состоянии в бинарных и тройных смесях с ПЭ изменяется профиль выделения галогена с температурой. В случае антипиренов со связями $C_{аркн}-Br$ (образцы 1, 2) в смесях с ПЭ наблюдается более интенсивное выделение брома, а в присутствии Sb_2O_3 появляется несколько максимумов (рис. 4, a, кривая 3). У смесей ПЭ с антипиренами циклоалифатической структуры максимум выделения галогена расширяется (рис. 4, б, кривая 2), а в присутствии Sb_2O_3 становится менее четким (рис. 4, б). По сравнению с разложением антипиренов в свободном состоянии в тройных смесях с ПЭ интенсивность максимума выделения галогена уменьшается в случае мало сублимирующихся антипиренов типа 3, 5 и увеличивается для легко сублимирующегося антипирина 4. Кроме того, у анти-

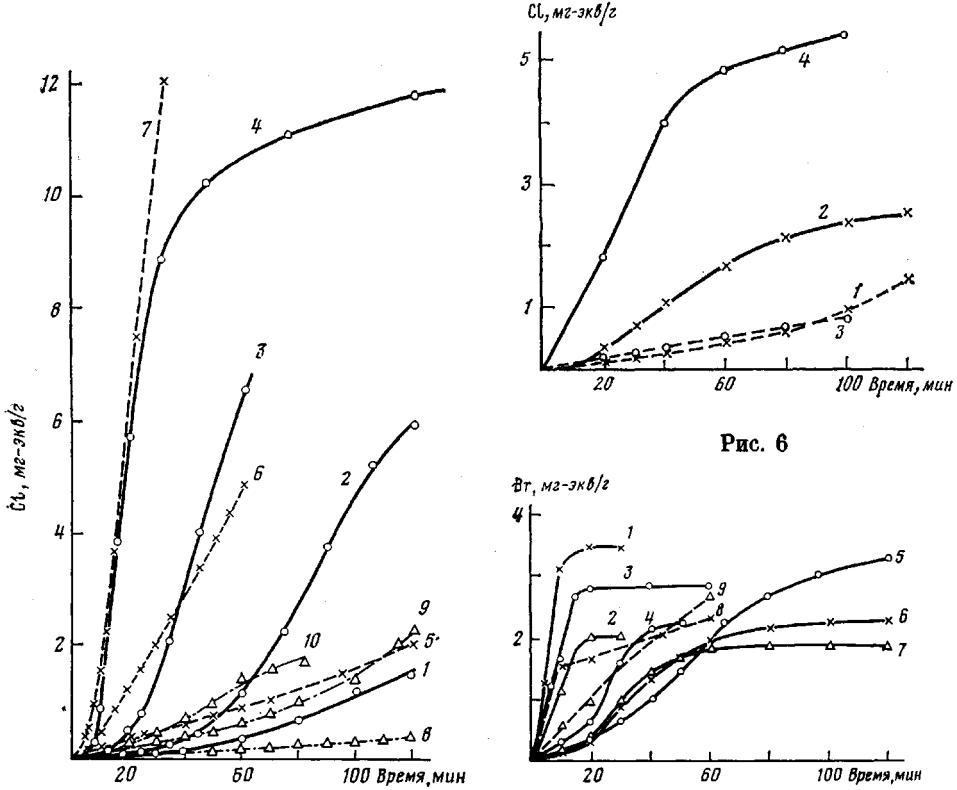


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые выделения HCl при разложении антифенантрена 3 в свободном состоянии при 579 (1), 586 (2), 600 (3) и 623 К (4), в бинарных смесях с ПЭ при 553 (5), 572 (6) и 594 К (7) и в тройных смесях с ПЭ и Sb₂O₃ при 553 (8), 579 (9) и 592 К (10)

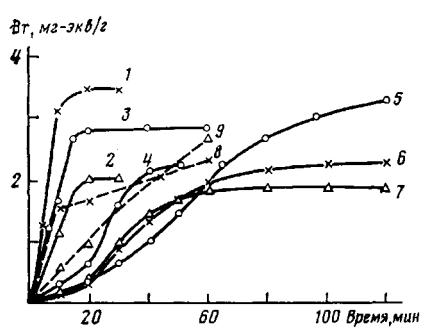


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические кривые выделения хлора в виде HCl (1, 3) и SbCl₃ (2, 4) при разложении (573 К, аргон) смесей ПЭ со Sb₂O₃ и антифенантренами 3 (1, 2) и 4 (3, 4)

Рис. 7: Кинетические кривые выделения брома в виде SbBr₃ (1-7) и HBr (8, 9) при разложении в аргоне смесей ПЭ со Sb₂O₃ и антифенантренами 1 (2, 9), 6 (6), 7 (7), 10 (4) и 12 (3) при 573 К с антифенантренами 2 (1, 8) и 11 (5) при 603 К

фенантрена 4 максимум сдвигается в область более высоких температур в отличие от антифенантренов 3 (рис. 4, б) и 5.

Влияние Sb₂O₃ на дегалогенирование антифенантренов более подробно изучено при изотермическом режиме нагревания. Согласно общепринятому механизму, в присутствии Sb₂O₃ образуются SbX_n в количествах, зависящих от соотношения X : Sb в исходной системе. Нами использовано оптимальное для SbX_n атомное отношение X : Sb = 3 и сопоставлены процессы образования NX и SbX₃.

В случае тройных смесей по сравнению с разложением бинарных полимерных смесей, как и следовало ожидать, заметно уменьшается количество галогена, выделяющегося в виде NX (рис. 5). Одновременно увеличивается количество сублимата из тройных смесей (по сравнению с бинарными) у сублимирующихся антифенантренов (рис. 1-3) и появляется сублимат у несублимирующихся. Это обусловлено выделением SbX₃, который в отличие от NX конденсируется вскоре после выхода из горячей зоны. В ИК-спектре сублимата (в виде таблеток с CsI) наблюдается интенсивная полоса поглощения при 245 cm^{-1} , характерная для антисимметричных валентных колебаний связей Sb-Br в SbBr₃, и отсутствуют полосы поглощения органических компонентов системы. Следует отметить, что эти исследования проведены в области температур, при которых зона конденсации сублимата не совпадает с зоной конденсации других продуктов деструкции антифенантренов и ПЭ.

На рис. 6 и 7 приведены примеры кинетических кривых выделения галогена в виде SbX_3 и HX из смесей ПЭ с различными антипиренами и Sb_2O_3 . Полученные результаты показывают, что структура антипирена и тип галогена заметно влияют на скорость выделения последнего в виде ингибиторов процесса горения — HX и SbX_3 , в исследованном интервале температур (550–600 К).

Исследованные полимерные смеси различаются по характеру и скорости горения. Следует отметить, что для поджига микрообразцов использовалось пламя, применяемое для образцов большего размера, чтобы создать более жесткие условия горения. Поэтому скорости горения были выше обычно приводимых в литературе величин. При использованных содержаниях антипиренов все бинарные смеси с ПЭ сгорают полностью.

Таблица 3

Характеристика горения полимерных материалов

Антипи-рен, №	Х в смеси, вес. %	v_g смеси антипирена с ПЭ *, мм/с	τ_{cr} , с	τ_{tl} , с **	v_g , мм/с	Каплепаде-ние
			ПЭ + антипирен + Sb_2O_3			
1	6	1,1±0,2	2,5±1	0	1,5±0,2	Есть
2	6	1,3±0,03	1,2±0,2	0	1,4±0,1	»
3	14	0,8±0,01	8±4	25±2	0,6±0,1	Нет
4	14	0,8±0,02	6±1	31±8	0,8±0,2	»
5	16	0,6±0,04	15±5	23±8	0,5±0,1	»
6	6	1,0±0,04	3±3	0	1,3±0,5	Есть
7	10	1,0±0,02	0,6±0,5	0	1,0±0,01	»
8	14	—	12,5±0,3	5±2	1,1±0,1	Нет
9	14	1,6±0,1	7±2	17±3	1,1±0,1	»
10	10	0,9±0,1	2,4±1,2	0	1,3±0,2	Есть
11	14	—	17±7	2±2	1,0±0,2	»
12	14	0,9±0,1	26±7	10±7	0,4±0,1	»
13	14	—	18±4	8±1	0,6±0,1	Нет
14	14	0,7±0,1	14±1	15±1	0,6±0,1	»
15	14	—	18±8	14±6	0,8±0,1	»

* Для ПЭ $v_g = 1,5$ мм/с.

** Время тления кокса.

с каплепадением. Все смеси с Sb_2O_3 затухают через различное время после удаления пламени горелки (табл. 3). Смеси с антипиренами, имеющими галогенсодержащую ароматическую структуру (образцы 1, 2, 6, 7, 10, 11), горят со сравнительно высокой скоростью (1,0–1,5 мм/с), с образованием и падением капель расплава. Малые времена τ_{cr} отчасти обусловлены интенсивным уносом тепла каплями расплава. Смеси с антипиренами циклоалифатической структуры горят медленнее (0,4–1,1 мм/с) с появлением и тлением кокса. Падение капель наряду с коксообразованием наблюдается в случае антипирена 12 и связано, видимо, с интенсивным выделением тяжелых продуктов деструкции антипирена.

Судя по полученным данным, увеличение ММ антипирена вызывает необходимость увеличения содержания галогена в полимерном материале, хотя и сокращает потери антипирена за счет миграции и возгонки. Это видно на примере антипиренов 10 и 11 (табл. 1 и 3). При этом образование $SbBr_3$ в антипирене с большей ММ в результате более высокой термостойкости происходит при значительно более высоких температурах (рис. 7, кривые 4 и 5). Следовательно, необходимо использование с единицами оптимальными термическими свойствами.

Конечно, нельзя оценивать эффективность огнегасящего действия антипиренов на основании результатов только одного метода испытания и распространять выводы на другие условия горения. В области более высоких температур изменяются скорости разложения антипиренов. Возможно, различия между антипиренами уменьшаются, но останутся заметными даже при использовании одной полимерной матрицы, судя по представленным в табл. 3 данным.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают заметное влияние химической структуры галогенсодержащих органических антициренов на температурную область, характер и скорости выделения в газовую фазу галогенсодержащих продуктов — ингибиторов горения, что в основном определяет огнестойкость полимерных материалов, содержащих эти антицирены.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hastie J. W. J. Res. Nat. Bur. Standards A*, 1973, v. 77, № 6, p. 733.
2. *Davidson T. E., Roberts C. W. J. Appl. Polymer Sci.*, 1980, v. 25, № 7, p. 1491.
3. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
4. Гетерогенные химические реакции / Под ред. Павлюченко М. М., Продана Е. А. Минск: Наука и техника, 1965, с. 20.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24.IX.1982

Thermal Properties of Halogen-Containing Organic Antipyrenes for Polymers

*Oksent'evich L. A., Aleksandrova L. N., Kuznetsov A. A.,
Mustafaev A. M., Danilina L. I., Kopylov V. V.,
Novikov S. N., Pravednikov A. N.*

Summary

Thermal properties of a number of flame-retarding compounds with chloro- and bromo-substituted aromatic and cycloaliphatic fragments in the molecules were examined. The ability of antipyrenes to sublimation and to decomposition with the gaseous halogen-containing products evolved were estimated. These were performed for isothermal and dynamic heating in argon of the compounds themselves, as well as of the radiationally-modified binary and ternary (Sb_2O_3 added) blends with PE. Significant effect of the type of halogen and of the chemical structure of antipyrene on the temperature range, the character and the rate of hydrogen halide and antimony trihalide evolution was established. Halogen evolution was the main factor determining flame-retardancy of antipyrene containing polymeric materials.