

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ  
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БРОМСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ**

**Богданова В. В., Климовцова И. А., Суртаев А. Ф.,  
Федеев С. С., Филонов Б. О., Лесникович А. И.**

Исследованы процессы, протекающие в предпламенной зоне конденсированной фазы между  $Sb_2O_3$  и бромсодержащими антипиренами в композициях с полиолефинами. С использованием рентгенофазового, атомно-эмиссионного и химического анализа исследован состав твердофазных продуктов термического разложения и горения композиций. Взаимодействие  $Sb_2O_3$  с галогенводородом происходит с образованием галогенидов и оксигалогенидов сурьмы. Показано, что образование металлической сурьмы в конденсированной фазе отрицательно сказывается на эффективности антипиренов.

При исследовании первичных реакций между компонентами синергической системы в предпламенной зоне конденсированной фазы и влияния на эти реакции полиолефиновой (ПО) полимерной матрицы найдено [1,2], что эффективность смеси  $Sb_2O_3$  с хлорсодержащими антипиренами (хлорированный парафин, бармилон) зависит от степени участия атомов водорода полимера в образовании галогенводорода и образования промежуточного оксихлорида сурьмы. При этом установлено, что в конденсированной фазе при термическом разложении и горении исследованных композиций присутствует металлическая сурьма, образование которой также сказывается на эффективности антипиренов.

Представляло интерес выяснить, сохранится ли аналогия в характере превращений при переходе к бромсодержащим соединениям. В настоящей работе исследовали взаимодействие  $Sb_2O_3$  с гексабромбензолом (ГББ) и гексабромциклододеканом (ГБЦД) в ПЭНП, ПЭВП, ПП и без полимера.

Исследовали как модельные (ПО : ГБЦД :  $Sb_2O_3$  = 30 : 48 : 22; ПО : ГББ :  $Sb_2O_3$  = 50 : 39 : 13), так и выпускаемые промышленностью полимерные композиции (ПО : ГБЦД :  $Sb_2O_3$  = 78 : 15 : 7,2; ПО : ГББ :  $Sb_2O_3$  = 80 : 15 : 5). При использовании модельных композиций, отличающихся высоким содержанием антипиренов, оказалось возможным зарегистрировать образование фаз, которые в продуктах термообработки промышленных композиций не проявлялись. Для сравнения исследовали смеси ГБЦД :  $Sb_2O_3$  = 2 : 1 и ГББ :  $Sb_2O_3$  = 3 : 1 в отсутствие полимера. Оксид сурьмы, использующийся для приготовления полимерных композиций, состоял из двух кристаллических модификаций – кубической и ромбической.

Термообработку образцов проводили по методике, описанной в работе [1]. Твердые продукты, образующиеся при термообработке и горении полимерных композиций, исследовали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре «ДРОН-3,0» с использованием Си-анткатода. Содержание сурьмы в образцах определяли с помощью атомно-эмиссионного анализа, содержание брома – меркуриметрически [3]; погрешность анализа не превышала  $\pm 10\%$ .

Для количественного определения различных соединений сурьмы была разработана методика разделения этих соединений, заключающаяся в обработке продуктов термического разложения или горения полимерных композиций (предварительно в них определялось суммарное содержание сурьмы) органическими растворителями и растворами HCl различной концентрации. Количественное содержание сурьмы в продуктах термического разложения и горения выражали в процентах по отношению к ее содержанию в  $Sb_2O_3$  в исходной полимерной композиции. Методика и данные по определению пламегасящей эффективности исследованных антипиренов приведены в работе [2].

Установлено, что оксид сурьмы в отсутствие полимера не взаимодействует с ГББ во всем исследованном интервале температур, тогда как образование летучих соединений сурьмы при прогревании смеси  $Sb_2O_3$  и ГБЦД

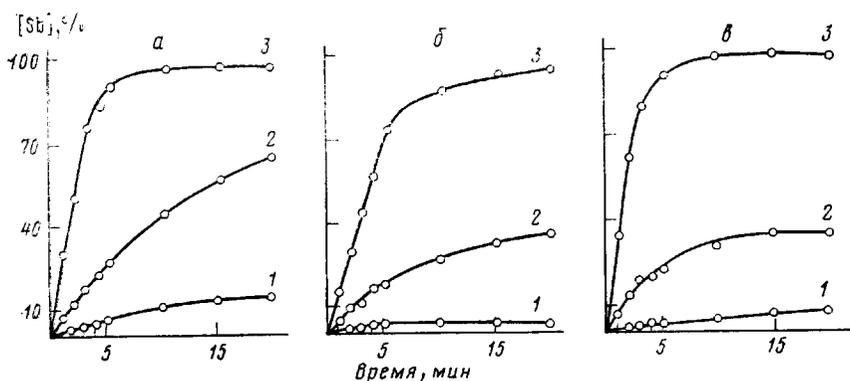


Рис. 1. Зависимость степени улетучивания сурьмы от продолжительности термообработки композиций ПП:ГББ: $Sb_2O_3$  (а), ПЭП:ГББ: $Sb_2O_3$  (б) и ПЭВП:ГББ: $Sb_2O_3$  (в). Температура 300 (1), 400 (2) и 500° (3)

начинается уже при 200° после двухминутного индукционного периода. Предельное количество улетучившейся сурьмы  $\alpha$  при 200° составляет 78%. С ростом температуры до 300–500° отмечается некоторое увеличение степени образования летучих соединений сурьмы при малых временах прогрева (1–3 мин). Предельное значение  $\alpha$  при этих температурах составляет 80–82%.

Рентгенографически установлено, что при термообработке смеси  $Sb_2O_3$  с ГБЦД при 200–250° формируется оксидобромид сурьмы, о чем свидетельствует появление наиболее интенсивных дифракционных максимумов  $Sb_2O_3Br_2$ . Начиная с 350° в продуктах прокаливания смеси наряду с оксидобромидом сурьмы регистрируются линии металлической сурьмы, а при 400–500° на рентгенограммах продуктов прокаливания присутствуют только дифракционные максимумы металлической сурьмы и оксида сурьмы кубической модификации.

При прогревании смесей антипиренов с полимерами в случае ГББ образование летучих соединений сурьмы начинается при 300°. При 450–500°  $\alpha$  составляет 90–95%, причем количество улетучившейся сурьмы в зависимости от времени и температуры термообработки мало зависит от природы полиолефина (рис. 1). По данным рентгенофазового анализа до 300–350° в продуктах термообработки ПЭ-композиций регистрируется только исходный оксид сурьмы.

Напротив, в ПП-композиции уже при 300° наряду с исходным  $Sb_2O_3$  проявляются линии металлической сурьмы, образование которой в ПЭ-композициях начинается при 400°. С повышением температуры до 450–500° в продуктах прокаливания ПЭВП и ПЭНП обнаружены линии Sb, а в ПП-композиции наряду с линиями металлической сурьмы присутствуют дифракционные максимумы оксида сурьмы кубической модификации. Причина появления Sb и оксида сурьмы кубической модификации в продуктах термического разложения и горения полиолефиновых композиций рассмотрена в работах [4, 5]. Начиная с 400° в продуктах термической обработки ПП-композиции обнаруживается оксид сурьмы кубической модификации, что свидетельствует о формировании при термолize этой композиции оксидобрида сурьмы (не обнаруживаемого рентгенографически), который затем разлагается с образованием  $Sb_2O_{3\text{куб}}$ .

Природа полимерной матрицы оказывает более существенное влияние на взаимодействие  $Sb_2O_3$  с ГБЦД по сравнению с ГББ. Как видно из рис. 2, различие особенно заметно при низкой температуре и малых временах прогрева (300°, 1–7 мин). Скорость образования летучих соединений сурьмы в полимерах при 200–300° значительно ниже по сравнению со смесью индивидуальных антипиренов, причем меньше всего летучих продуктов в этих условиях на начальных этапах взаимодействия образуется при прогревании ПП-композиции (рис. 2, а). Предельное содержание сурьмы в образцах, термообработанных при 450–500°, для ПП-компози-

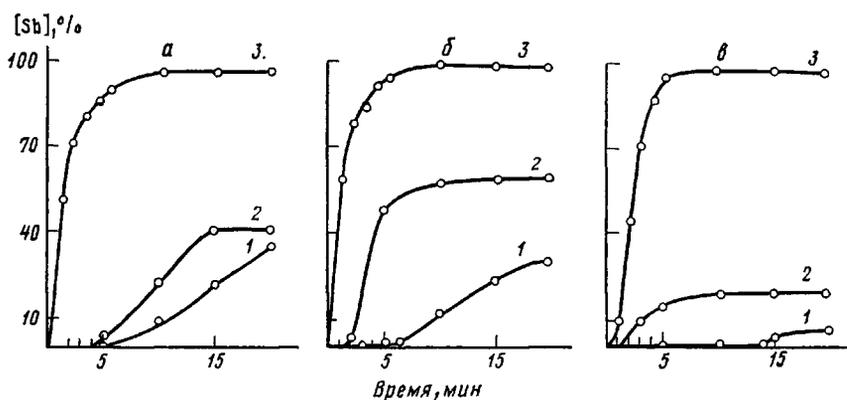


Рис. 2. Зависимость степени улетучивания сурьмы от продолжительности термообработки композиций ПП:ГБЦД:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), ПЭП:ГБЦД:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) и ПЭВП:ГБЦД:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в). Температура 250 (1), 300 (2) и 500° (3)

ции составляет ~10%, тогда как в продуктах прокаливания ПЭ-композиций ~2–3%.

В продуктах термообработки ПП-композиции начиная с 200° рентгенографически обнаруживается Sb<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>; при той же температуре в продуктах прокаливания ПЭ-композиций обнаруживаются лишь дифракционные максимумы исходного оксида сурьмы. С повышением температуры до 300° в этих системах отмечается появление нескольких наиболее интенсивных линий оксидбромида сурьмы, которые при 350° исчезают с одновременным появлением слабых дифракционных максимумов металлической сурьмы. Число и интенсивность линий Sb с повышением температуры увеличиваются, а при 500° на рентгенограммах появляются наиболее интенсивные пики Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> куб.

В отличие от ПЭ-систем в ПП-композиции оксидбромид сурьмы сохраняется в продуктах, термообработанных при 350°, причем металлическая сурьма появляется в этом случае при 300°. В продуктах, прокаленных при 400–450°, как и в случае ПЭ-композиций, рентгенографически обнаруживается только металлическая сурьма, а при 500° Sb и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> куб.

При рентгенофазовом анализе продуктов горения (капель) полимерных композиций найдено, что в каплях ПЭ-композиций с ГБЦД содержится металлическая сурьма, а с ГББ — сурьма и исходный оксид сурьмы. В каплях ПП-смеси с ГББ обнаружены только дифракционные максимумы исходного оксида сурьмы, тогда как в каплях ПП-композиции с ГБЦД наряду с исходным Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют фазы металлической сурьмы и Sb<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (таблица).

Чтобы выяснить, какие процессы взаимодействия антипиренов вносят наиболее существенный вклад в ингибирование горения полимерных композиций, проводился количественный анализ продуктов горения. Известно [6], что хлорид и оксихлорид сурьмы хорошо растворимы во многих

Состав твердофазных продуктов горения полиолефиновых композиций \*

Промышленная композиция	Форма Sb **	Общее содержание Sb, %	Sb в виде Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Sb в виде Sb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> , %	Металлическая Sb, %	Br, %
ПЭП:ГББ:Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> исх	49	18	19	12	9
ПЭВП:ГББ:Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> исх	60	24	21	15	12
ПП:ГББ:Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> исх	57	29	22	6	15
ПЭП:ГБЦД:Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb	19	3	4	12	2
ПЭВП:ГБЦД:Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb	25	0	4	21	4
ПП:ГБЦД:Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> исх, Sb, Sb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	34	14	16	4	11

\* Содержание Sb и Br дано в % по отношению к их содержанию в исходных композициях.

\*\* По данным рентгенофазового анализа.

органических растворителях. Установлено, что в процессе кипячения навески полимера в толуоле происходит улетучивание перешедших в раствор хлоридов и оксихлоридов сурьмы с частичной конденсацией последних на стенках холодильника, поэтому суммарное содержание сурьмы, находящейся в виде галогенида и оксигалогенида, определяли по разнице между содержанием сурьмы в образце, необработанном и обработанном органическим растворителем. С помощью такой обработки найдено, что в каплях полимерных композиций кроме рентгенографически обнаруживаемых  $Sb$  и  $Sb_2O_3$  имеются оксидбромид и бромид сурьмы (эти продукты рентгенографически могут не обнаруживаться вследствие небольшого их содержания в смеси и высокой степени дисперсности). Известно, что на поверхности горящих полиолефинов устанавливается температура  $500^\circ$  [7], в то время как температура кипения  $SbBr_3$  составляет  $280^\circ$ . Следовательно, можно предположить, что в каплях содержится в основном оксидбромид сурьмы.

В таблице представлены данные рентгенофазового и атомно-эмиссионного анализа капель полимерных композиций. Видно, что общее содержание сурьмы и брома в каплях полимерных композиций с ГББ выше по сравнению с композициями с ГБЦД. Кроме того, в зависимости от природы антипирена и полиолефина имеются существенные различия как в фазовом, так и в количественном составе продуктов горения.

В настоящее время в литературе нет ясности относительно природы соединений, образующихся на начальных стадиях взаимодействия оксида сурьмы с продуктами термолитического разложения галогенсодержащих антипиренов. В работе [8] предполагается, что взаимодействие  $Sb_2O_3$  с галогеноводородами происходит через образование оксигалогенидов, которые затем превращаются в галогениды сурьмы; по данным работ [9, 10] промежуточного образования оксигалогенидов сурьмы не происходит. Ранее на примере хлорсодержащих добавок было установлено [1], что в зависимости от типа полимера и антипирена взаимодействие компонентов синергических смесей может происходить как с образованием, так и без образования  $SbOCl$  и что это взаимодействие сказывается на эффективности антипиренов.

Сравним эффективность бромсодержащих антипиренов с данными по степени улетучивания сурьмы  $\alpha$ , а также с данными рентгенофазового и атомно-эмиссионного анализа твердофазных продуктов горения. Пламегасящая эффективность ГБЦД и ГББ в полиолефиновых композициях изменяется в ряду  $ПП \gg ПЭНП > ПЭВП$  и  $ПП \gg ПЭВП \gg ПЭНП$ . Эффективность синергической смеси с ГББ близка во всех исследованных полиолефинах, а при снижении ее содержания эффективность несколько выше в ПП. Характерно, что значения  $\alpha$ , независимо от типа полимера, при различных временах и температурах прогрева также близки. Фазовый состав продуктов термического разложения полимерных композиций с ГББ в зависимости от температуры одинаков за исключением ПП-смеси, где образование металлической сурьмы наблюдается при более низкой температуре ( $300$  и  $350^\circ$  соответственно), а в высокотемпературных продуктах термообработки наряду с сурьмой обнаруживается  $Sb_2O_3$  куб. Отсутствие  $Sb_4O_7$  в продуктах термической обработки полимерных композиций с ГББ объясняется тем, что ГББ в присутствии полимера начинает взаимодействовать с  $Sb_2O_3$  при  $300^\circ$  (в этих условиях из ГББ с участием водорода полимера образуется  $HBr$ ). С повышением температуры скорость образования оксидбромид сурьмы становится ниже, чем скорость его разложения. Однако косвенным доказательством образования  $Sb_4O_7$  в ПП-композиции с ГББ может служить появление в продуктах прокаливания (начиная с  $400^\circ$ ) оксида сурьмы кубической модификации.

Другие закономерности изменения  $\alpha$  и фазового состава прослеживаются для ГБЦД, имеющего существенно различную пламегасящую эффективность в различных полимерах. Для ПП-композиции, в отличие от ПЭ, при  $300^\circ$  на кривой зависимости прореагировавшей сурьмы от времени прогрева имеется индукционный период. При повышении температуры степень прореагировавшей сурьмы перестает зависеть от природы полиолефина. Согласно рентгенографическим данным, при термообработке

ПП-композиции при низких температурах (200–300°) происходит образование и накопление оксидобромида сурьмы, тогда как в ПЭ-композициях дифракционные максимумы  $Sb_4O_5Br_2$  регистрируются только при 300°, а с повышением температуры до 350° в смесях обнаруживаются лишь следы этой фазы.

Из данных по количественному составу продуктов горения видно, что эффективность смеси выше в тех случаях, когда в каплях обнаруживается высокое содержание  $Sb_4O_5Br_2$  и ниже, если для них характерно высокое содержание металлической сурьмы.

Из рассмотренных данных следует, что в зависимости от природы антипирена и полиолефина взаимодействие  $Sb_2O_3$  с  $HBr$  может происходить преимущественно с образованием  $SbBr_3$  или  $Sb_4O_5Br_2$  по реакциям  $Sb_2O_3 + 6HBr \rightarrow 2SbBr_3 + 3H_2O$  и  $2Sb_2O_3 + 2HBr \rightarrow Sb_4O_5Br_2 + H_2O$ . В ПП-композиции с ГБЦД взаимодействие при низких температурах идет в основном по второй реакции. Именно образованием  $Sb_4O_5Br_2$  можно объяснить весьма высокую эффективность ГБЦД в ПП. Образование и накопление  $Sb_4O_5Br_2$  приводит к постепенному выходу  $SbBr_3$  в газовую фазу, в результате чего меньше бромид сурьмы расходуется на взаимодействие с радикальными продуктами термолитического разложения, при котором получается металлическая сурьма. Можно предположить, что ингибирование радикальных процессов в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с участием  $SbBr_3$  в аналогичных процессах в конденсированной фазе.

Полученные для бромсодержащих соединений данные об определяющей роли реакций антипиренов, протекающих в предпламенной зоне конденсированной фазы, находятся в соответствии с опубликованными ранее результатами [1, 2] для хлорсодержащих добавок. Таким образом, одним из путей снижения содержания и увеличения эффективности антипиренов является направленное регулирование их взаимодействия в предпламенной зоне конденсированной фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 1, с. 56.
2. Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Майорова Н. З., Румянцева В. Д. Хим. физика, 1983, № 8, с. 1113.
3. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967, с. 101.
4. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. Докл. АН БССР, 1984, т. 28, № 11, с. 1020.
5. Федеев С. С., Майорова Н. З., Суртаев А. Ф., Румянцев В. Д., Богданова В. В., Лесникович А. И. Высокомолек. соед. А. 1985, т. 27, № 3, с. 543.
6. Справочник по растворимости. М.: Химия, 1961, т. 1, кн. 1, с. 157.
7. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 150.
8. Pitts J. J. Fire and Flammability, 1972, v. 3, № 1, p. 51.
9. Simon J., Kantor T., Kozma T., Pungor E. J. Thermal. anal., 1985, v. 25, № 1, p. 57.
10. Costa L., Camino G., Trossarelli L. Polymer Degradation and Stability, 1983, v. 5, № 4, p. 267.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
при Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

Новополоцкое отделение  
Охтинского научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
11.VI.1985