

УДК 541.64:539.2

**ОБРАЗОВАНИЕ ГЕЛЬ-ФРАКЦИИ В КОМПОЗИЦИЯХ
ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ
ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ**

Федеев С. С., Морозова Л. С., Дробинин А. Н.,
Богданова В. В., Климовцова И. А., Лесникович А. И.

На примере композиции ПЭНП, содержащей хлорпарафин и оксид сурьмы, исследован процесс образования спшитой фракции в зависимости от температуры прогревания и содержания антипиренов. Сшивание начинается при температурах выше 250° и достигает максимума при $325-350^\circ$. Инициатором сшивания является хлорпарафин, который при этих температурах взаимодействует с полимером с образованием галогенводорода и макрорадикалов ПЭНП. Появление макрорадикалов вызывает протекание реакций деструкции и спшивания полимерных цепей. Эти реакции способствуют увеличению образования галогенводорода, изменяют ход процесса деструкции полимера и галогенсодержащего соединения, снижают углеобразование при прогревании и горении композиций.

Эффективность галогенсодержащих антипиренов в композициях полиолефинов зависит от их способности выделять галогенводород [1]. Предполагают, что в этом процессе могут участвовать атомы водорода полимера [1, 2], что в свою очередь может привести к образованию макрорадикалов и протеканию различных реакций. Ранее в работе [3] было обнаружено, что при высокотемпературном прогревании композиций ПЭ в смеси с хлорпарафином (ХП) или ХП и Sb_2O_3 происходят реакции спшивания полимерных цепей. Образование спшитой фракции при введении антипиренов в композиции — часто встречающийся [4], но мало исследованный процесс. Между тем спшивание может препятствовать термодеструкции [5], снижать скорость диффузии низкомолекулярных продуктов в зону горения, снижать каплепадение и, таким образом, вносить определенный вклад в процесс горения полимерных материалов. Цель работы — исследование закономерностей образования спшитой фракции в системах ПЭНП — ХП и ПЭНП — ХП — Sb_2O_3 , используемых для получения композиций с пониженной горючестью.

Исследовали композиции на основе ПЭНП марки 10802-020 по ГОСТу 16336-77, содержащие ХП (ТУ 6-05-597-76) и оксид сурьмы (ТУ 48-14-1-82). Прогревание образцов композиций весом 1 г проводили в проточном реакторе в токе воздуха в течение 20 мин. Степень спшивания α определяли как отношение веса спшитой фракции, выделенной при кипячении в *n*-ксилоле в течение 8 ч, к весу исходного образца. Содержание хлора в образцах определяли по методу Шенигера [6]. ИК-спектры композиций и продуктов их прогревания регистрировали на спектрофотометре ИКС-29. Для этого прессованием получали образцы в виде пленок толщиной 60–80 мкм. Относительную интенсивность углеобразования оценивали по спектрам ЭПР, полученным на приборе ERS-220 с частотой клистрона $\sim 3,2$ см.

На рис. 1 представлена зависимость степени спшивания композиций ПЭНП от температуры прогревания. Как видно, при прогревании $>250^\circ$ начинается заметное образование геля, α достигает максимального значения в интервале $325-350^\circ$ и падает до нуля при 400° С. Степень спшивания композиций возрастает при увеличении содержания ХП и значительно увеличивается при добавлении оксида сурьмы.

Контрольными опытами показано, что прогревание ПЭ и ПЭ с добавками оксида сурьмы в интервале $200-400^\circ$ к образованию гель-фракции не приводит. Поэтому можно предположить, что инициатором межмоле-

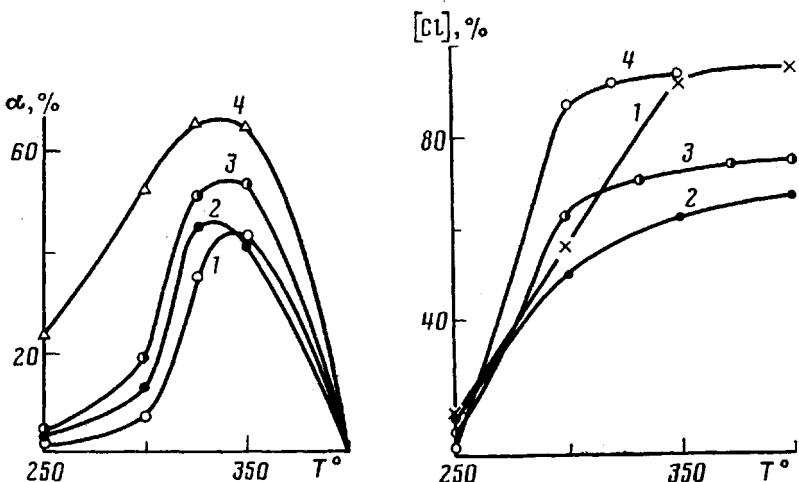


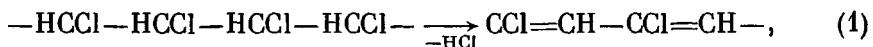
Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени сшивания от температуры двадцатиминутного прогревания для ПЭНП с 5% ХП (1), 10% ХП (2), 5% ХП и 5% Sb_2O_3 (3), 10% ХП и 10% Sb_2O_3 , (4)

Рис. 2

Рис. 2. Зависимость потери общего количества хлора $[Cl]$ (1, 4) и хлора, выделившегося в виде хлористого водорода (2, 3), от температуры двадцатиминутного прогревания для ХП (1, 2), ПЭНП+30% ХП (3), ХП+50% Sb_2O_3 (4). Количество хлора выражено в % к его исходному содержанию

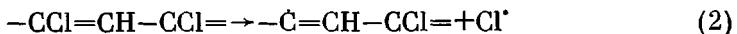
кулярных реакций сшивания является ХП. Известно, что при прогревании ХП выше 200° происходит его разложение с выделением HCl [2]. Процесс дегидрогалогенирования (до потери $\sim 50\%$ хлора) протекает по реакции



приводящей к образованию более устойчивых, чем ХП, полиеновых структур [7]. Предполагают, что дальнейшее разложение ХП происходит с межмолекулярным отщеплением HCl , образованием межмолекулярных связей и обугливанием [7]. Наличие карбонизованного остатка при прогревании ХП подтверждается присутствием интенсивного сигнала в ЭПР-спектре с g -фактором $\sim 2,003$.

До $280-300^\circ$ потеря хлора из ХП происходит в основном в виде HCl , что следует из сопоставления кривых 1 и 2 (рис. 2). При более высоких температурах выделение хлора увеличивается, а выделение HCl растет незначительно. В продуктах деструкции в этом случае не обнаружен Cl_2 , поэтому можно предположить, что выделение хлора происходит в составе высокохлорированных углеводородов, образующихся при разложении полиеновых структур.

Характер деструкции ХП в составе композиции ПЭНП изменяется. Начиная с 280° выделение HCl из ХП в присутствии ПЭ увеличивается (рис. 2, кривые 2 и 3). Этот факт в согласии с работами [1, 2] можно объяснить протеканием взаимодействия между ХП и ПЭ, которое облегчает разложение ХП и приводит к увеличению выхода HCl . Поскольку при $>280^\circ$ ХП существует в основном в виде полиеновых структур, по-видимому, именно они взаимодействуют с полимером по реакциям



где RH — молекула полимера, R' — макрорадикал.

Подтверждением взаимодействия ХП и ПЭНП служат данные спектроскопического исследования (рис. 3). Прогревание ПЭНП при 400° при-

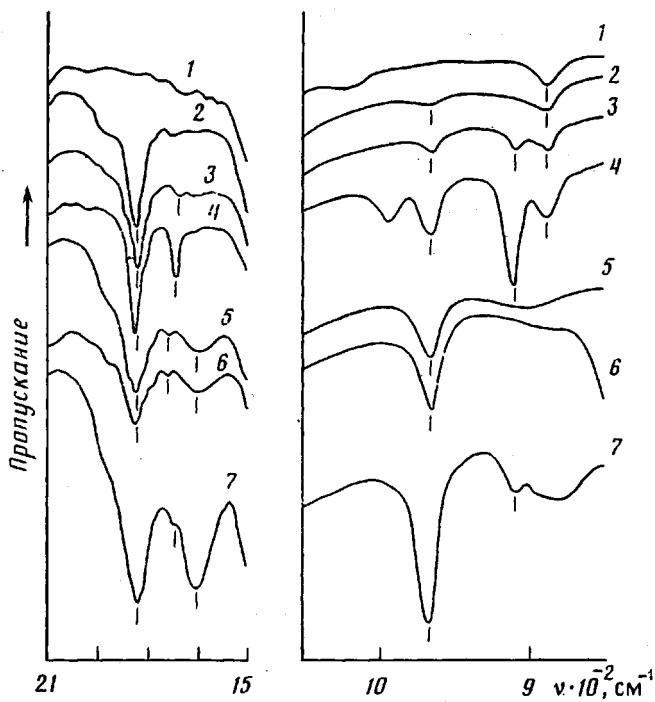


Рис. 3. ИК-спектры ПЭНП (1–4) и композиций (5–7) до прогревания (1) и после двадцатиминутного прогревания при 300 (2, 5, 6), 350 (3, 7) и 400° (4). Содержание добавок в композиции 10% ХП (5), 10% ХП+10% Sb_2O_3 (6) и 30% ХП (7)

водит к появлению в ИК-спектре (кривая 4) полосы поглощения карбонильных групп с максимумом при 1722 см^{-1} и увеличению полос поглощения 1640, 990, 965, 910, 889 см^{-1} , относящихся к двойным связям. Это говорит о протекании реакций окисления и деструкции полимера. Прогревание ПЭНП до 400° приводит только к его окислению (спектры 1–3). В отличие от чистого ПЭ интенсивная термодеструкция композиций происходит уже при 300°, так как в ИК-спектрах в этом случае наблюдаются полосы поглощения двойных связей с максимумами при 1640, 1605, 965 cm^{-1} (кривые 5, 6). Учитывая радикальный механизм деструкции ПЭ [5] можно заключить, что эти данные дополнительно указывают на взаимодействие антипирена и ПЭНП, приводящее к образованию макрорадикалов уже при 300°.

Появление радикалов R' и $-\dot{\text{C}}=\text{CH}-\text{CCl}=$ инициирует различные реакции деструкции и спшивания полимерных цепей. Наличие геля в области 250–400° показывает, что скорость спшивания в этих условиях оказывается больше. При этом увеличение α в интервале 250–350° (рис. 1) хорошо объясняется возникновением большего числа радикалов по мере более полного разложения антипирена. О степени разложения молекул ХП можно судить по количеству хлора, остающегося в продуктах прогревания композиций (таблица). Как следует из полученных данных, повышение температуры приводит к уменьшению содержания хлора в каждой композиции, а α при этом растет. При одинаковом исходном содержании ХП α увеличивается с уменьшением содержания хлора в продуктах прогревания. Количество радикалов, возникающих при прогревании композиций $> 350^\circ$, должно быть не меньше, чем при 325–350°, однако количество геля выше 350° уменьшается (рис. 1). Это снижение α вызвано, вероятно, возрастанием скорости деструкции ПЭ, которое следует из сравнения спектров 3 и 4 на рис. 3.

Согласно реакциям (2) и (3), количество радикалов, образующихся при прогревании композиций, увеличивается с повышением содержания ХП в ПЭ, что приводит к увеличению степени спшивания композиций

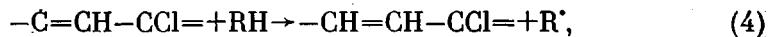
Распределение хлора между растворимой и спшитой фракциями композиции ПЭНП

Температура прогревания, °C	Состав добавок в композиции		α, %	[Cl] *	[Cl], %	
	XП	Sb ₂ O ₃			гель-фракция	золь-фракция
300	5	—	7	40,8	10,0	90,0
	10	—	13	40,6	19,8	80,2
	5	5	19	24,3	21,0	79,0
	10	10	53	17,9	76,0	24,0
325	5	—	36	21,5	42,5	57,5
	10	—	44	27,9	53,4	46,6
	5	5	51	15,2	57,6	42,4
	10	10	74	11,9	88,2	11,6

* В % по отношению к исходному веществу.

(рис. 1, кривые 1 и 2, 3 и 4). Возрастание α при добавлении оксида сурьмы (рис. 1, кривые 1 и 3, 2 и 4) происходит, по-видимому, из-за промотирующего действия Sb₂O₃ на разложение XП и образование радикалов. Кривая 4 на рис. 2 и данные таблицы иллюстрируют ускорение деструкции XП при добавлении оксида сурьмы к XП или в композицию. Такое влияние Sb₂O₃ может быть обусловлено как собственно оксидом сурьмы, так и продуктами его взаимодействия с HCl. Известно, что при >200° Sb₂O₃ взаимодействует с HCl, образуя оксихлорид сурьмы, а взаимодействие SbOCl с HCl приводит к образованию летучей треххлористой сурьмы. Как отмечается в работе [7], металлокомплексы, содержащие соединения могут катализировать отщепление HCl от XП по ионному механизму.

Взаимодействие XП и ПЭНП приводит к тому, что деструкция XП в композиции происходит с изменением продуктов конечного разложения антиприена. Появляющиеся по реакции (2) радикалы —C=CH—CCl= могут, как и при деструкции чистого XП, многократно рекомбинировать друг с другом, образуя пространственно сплитые структуры. При отщеплении HCl они постепенно обугливаются. Полиеновые радикалы, кроме того, могут участвовать в реакции передачи цепи на молекулу полимера



а также прививаться к макрорадикалам



Реакции (4) и (5) конкурируют с рекомбинацией полиеновых радикалов и препятствуют образованию углеродных частиц из молекул XП. Так, реакция (4) приводит к замещению атомов хлора в полиеновых структурах на водород, а в результате реакции (5) связь C—Cl заменяется одинарной связью C—C. Существование реакции (4) косвенно подтверждается данными ИК-спектров (рис. 3), иллюстрирующими появление двойных связей в молекулах ПЭНП после прогревания композиций <400°. О прививке полиеновых радикалов к макромолекулам говорит наличие хлора в сплитой фракции продуктов прогревания композиций (таблица). Интенсивность сигнала ЭПР с g-фактором 2,003, появляющегося при прогревании XП, на два порядка больше, чем в продуктах прогревания композиций, содержащих то же количество XП. Полученные результаты, таким образом, позволяют считать, что рекомбинация полиеновых радикалов и карбонизация образующихся структур в композициях протекают менее интенсивно, чем при прогревании XП.

Процесс спшивания композиций может протекать обычным для ПЭ путем рекомбинации макрорадикалов R' и R' · [5, 8]



которые появляются в результате последовательного протекания реак-

ций (2) – (4). Кроме того, сшивание композиций может осуществляться антипиреном, если реакции (2) и (5) протекают несколько раз с участием одной и той же деструктированной молекулы ХП и различными макрорадикалами. При 5%-ном содержании ХП в композиции на каждую молекулу ПЭНП в среднем приходится ~3 молекулы ХП. Поэтому в принципе антипирен может обеспечить пространственное сшивание исследованных композиций только за счет прививки к различным молекулам полимера. Ввиду радикального характера процессов в расплаве композиций, по всей видимости, реализуются оба указанных механизма сшивания.

Дополнительные сведения о сшивании макромолекул можно получить из анализа характера изменения ненасыщенности в композициях по данным ИК-спектров (рис. 3). Как отмечалось выше, термодеструкция ПЭНП приводит к росту ненасыщенности, причем в основном образуются двойные связи винилового типа ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), которые идентифицируются по внеплоскостным деформационным колебаниям атомов водорода у двойной связи (990 и 910 см^{-1}). В процессе прогревания композиций увеличивается число *транс*-виниловых связей ($-\text{CH}=\text{CH}-$), которые обнаруживаются по полосе поглощения с максимумом при 965 см^{-1} (также внеплоскостные деформационные колебания атомов водорода у двойной связи). Валентное колебание связи $\text{C}=\text{C}$ в ПЭ имеет частоту 1640 см^{-1} , а в композиции присутствуют две полосы поглощения с максимумами при 1640 и 1605 см^{-1} . Понижение частоты валентного колебания двойной связи вызвано, скорее всего, сопряжением двойных связей друг с другом и с карбонильными группами. Известно, что в этом случае кроме понижения частоты наблюдается уширение полос поглощения [9]. Как видно из рис. 3, этот эффект обнаруживается у появляющейся полосы поглощения с максимумом при 1605 см^{-1} и у полосы поглощения карбонильных групп.

Сравнение ИК-спектров ПЭНП и композиций показывает, что процессы образования двойных связей в них отличаются и по температурному интервалу и по типу появляющихся связей. Вместе с тем характер изменения ненасыщенности в композициях оказался таким же, как при структурировании ПЭНП под действием γ -облучения [5, 8]. В обоих случаях образуются двойные связи *транс*-виниленового типа, количество которых возрастает с ростом степени сшивания, но по мере увеличения сшитой фракции стремится к некоторому пределу. Обнаруженный результат представляется неожиданным, поскольку многие реакции, установленные для радиационного сшивания ПЭНП, такие, как молекулярный отрыв водорода от макромолекулы, активация двойных связей и т. д., протекающие за счет энергии γ -квантов, в композиции реализоваться не могут. Трудно также объяснить и возникновение большого количества двойных связей, причем одного *транс*-виниленового типа, если сшивание композиций происходит в основном за счет прививки молекул ХП к различным макромолекулам ПЭНП.

Разумное объяснение одинакового характера изменения ненасыщенности заключается, по-видимому, в том, что при γ -структурировании и при прогревании композиций определяющим процессом является процесс возникновения макрорадикалов ПЭНП. Последующие реакции деструкции и сшивания макроцепей зависят уже от свойств полимера и происходят в обоих случаях одинаково. Таким образом, данные ИК-спектров позволяют предполагать, что полиеновые радикалы участвуют в основном в реакции передачи цепи (4), и соответственно сшивание композиций осуществляется путем рекомбинации макрорадикалов ПЭНП (6).

Проведенное исследование показало, что роль галогенсодержащего антипирена не ограничивается только поставкой галогенводорода в зону горения. Вероятно, существенный вклад в ингибирование горения могут вносить реакции взаимодействия продуктов деструкции полимера и антипирена. Поэтому исследование этих реакций поможет глубже понять процессы, протекающие при горении, и наметить пути научного подхода к разработке материалов пониженной горючестью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Праведников А. Н. // Полимерные материалы с пониженной горючестью. М., 1986. С. 224.
2. Федеев С. С., Майорова Н. З., Сургаев А. Ф., Румянцев В. Д., Богданова В. В., Лесникович А. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 543.
3. Федеев С. С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1984. 150 с.
4. Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А., Кузнецов А. А., Иванова Г. С., Мустафаев А. М., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2361.
5. Феттес Е. // Химические реакции полимеров. Т. 2. М., 1967. С. 536.
6. Кликова В. А. // Основные методы анализа органических соединений. М., 1967. С. 208.
7. Camino J., Costa L., Trossarelli. // Polymer Degrad. and Stability. 1981. № 4. Р. 39.
8. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. // Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М., 1973. С. 198.
9. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 590.

Новополоцкое отделение
Охтинского научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
22.V.1987

FORMATION OF THE GEL FRACTION IN LOW DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITIONS OF LOWERED COMBUSTIBILITY

Fedeev S. S., Morozova L. S., Drobinin A. N., Bogdanova V. V.,
Klimovtsova I. A., Lesnikovich A. I.

Summary

Formation of the crosslinked fraction at various heating temperatures and fire-retardants contents has been studied for LDPE composition containing chloroparaffin and antimony oxide. Crosslinking begins above 250° and attains the maximum at 325-350°. Crosslinking is initiated with chloroparaffin interacting at these temperatures with the polymer with formation of hydrogen halide and LDPE macroradicals which initiate degradation and crosslinking. These reactions promote the hydrogen halide formation, change the course of degradation, decrease the carbon formation during heating and burning of compositions.