

УДК 541.64:546.14

© 1990 г. А. В. Антонов, Р. М. Гитина, С. Н. Новиков

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ В СТИРОЛЬНЫХ ПЛАСТИКАХ

Бромированные полифениленоксиды и бромированный в фенильное кольцо ПС исследовали в качестве антипиренов для стирольных пластиков — ПС, АБС и ударопрочного ПС. Эффективность высокомолекулярных бромсодержащих антипиренов зависит от химической структуры антипирена и от типа стирольного пластика. Исследованы влияние типа окислителя на эффективность действия антипиренов и термическая деструкция смесей стирольных пластиков с бромированными полифениленоксидами и бромированным ПС. Действие высокомолекулярных бромсодержащих антипиренов в стирольных пластиках обусловлено сочетанием газофазного ингибирования с влиянием продуктов термического разложения антипирена на направление деструктивных процессов в стирольных пластиках.

Ранее было исследовано влияние бромированных полифениленоксидов (БПФО) на горение ПС и показано, что БПФО как антипирены превосходят по эффективности близкий по химической структуре низкомолекулярный антипирен — декабромдифенилоксид (ДБДФО) [1].

Представляло интерес исследовать влияние БПФО на стирольные пластики — ударопрочный полистирол (УПС) и АБС, а также исследовать в качестве высокомолекулярного антипирена для стирольных пластиков бромированный полистирол (БПС).

Синтез и некоторые свойства применяемых БПФО описаны в работе [2]. БПФО различались содержанием Вг и его положением в мономерном звене. БПФО на основе поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида содержит 50,3% Вг в ароматическом цикле,  $M_n=22 \cdot 10^3$  (БПФО-II), БПФО на основе поли-1,4-фениленоксида содержит 63,5% Вг,  $M_n=5,9 \cdot 10^3$  (БПФО-V) и 77,9% Вг,  $M_n=3,6 \cdot 10^3$  (БПФО-VI).

Синтез БПС осуществляли бромированием ПС (марки ПСМД) бромистым хлором в ДХ, по методике, описанной в работе [3]. Использовали БПС с  $M_n=2,7 \cdot 10^5$  и общим содержанием брома 68% (содержание брома в алифатической части 0,1%).

Смеси пластиков с антипиренами готовили на пластографе «Брабендер РLE-330» при 180°. Для приготовления композиций использовали ПС марки ПСМД, УПС, содержащий 8% ПБ-звеньев и АБС, содержащий 20% акрилонитрила, 20% бутадиена и 60% стирола,  $Sb_2O_3$  квалификации ч. и ДБДФО с  $T_{пл}=300^\circ$ . Количество антипирена в композиции соответствовало содержанию 10 вес.% Вг в смеси. Содержание  $Sb_2O_3$  в трехкомпонентных композициях с пластиком и антипиреном соответствовало атомному отношению Вг : Sb=3.

Термическую деструкцию исследовали методом ТГА на дериватографе Q-1000 при скорости нагревания 5 К/мин и весе образцов 0,1 г, а также при быстром нагревании (210 К/мин до 550°) в вакууме с фракционированием продуктов деструкции в соответствии с их летучестью. К первой фракции относили нелетучий при температуре пиролиза остаток, ко второй — высококипящие продукты, летучие при 550° и нелетучие при 80° и пониженном давлении, и к третьей — низкокипящие соединения, летучие при 80° и пониженном давлении. Кинетику выделения  $SbBr_3$  из трехкомпонентных смесей изучали при скорости нагревании 5 К/мин в токе аргона (1 см<sup>3</sup>/с), определяя выделяющийся при гидролизе галогенида НВг титрованием поглощающего продукты разложения водного раствора NaOH.

Идентификацию конденсируемых продуктов деструкции проводили методами ГХ и ИК-спектроскопии. Кислородный индекс (КИ) измеряли согласно ГОСТу 21793-76, индекс в закиси азота (ЗАИ) определяли аналогично, используя в качестве окислителя смесь закиси азота — азот.

В табл. 1 представлены значения КИ полимерных композиций на основе ПС, УПС и АБС, содержащих в качестве антипиренов БПФО, БПС

Показатели горючести смесей стирольных пластиков с высокомолекулярными бромсодержащими антипиренами

Пластик	Антипирен	ЗАИ	КИ	tg $\alpha$		Характер горения
				КИ	ЗАИ *	
ПС	—	45	18,0	—	—	Капли
	БПФО-II	51	27,0	1,00	0,07(1,7)	Кокс
	БПФО-V	51	26,0	0,85	0,20(1,5)	»
	БПФО-VI	51	24,0	0,79	0,29(1,3)	Капли
	БПС	53	25,0	0,76	0,66 —	Кокс
	ДБДФО	51	24,0	0,73	0,36(1,7)	Капли
УПС	—	45	17,5	—	—	»
	БПФО-II	52	25,5	0,64	0,29(1,5)	Кокс
	БПФО-V	52	25,0	0,63	0,37(1,7)	»
	БПФО-VI	52	24,0	0,60	0,32(1,5)	»
	БПС	53	24,0	0,58	0,55(1,0)	»
	ДБДФО	52	23,5	0,54	0,41(1,0)	»
АБС	—	45,5	18,5	—	—	Капли
	БПФО-II	51	25,0	0,56	0,57	Кокс
	БПФО-V	51	25,5	0,76	0,53	»
	БПФО-VI	51	26,5	0,86	0,50	»
	БПС	51	27,0	0,90	0,48	»
	ДБДФО	50	28,0	0,96	0,35	»

\* В скобках указано значение tg  $\alpha$  для композиций, содержащих от 0 до 3 вес. % Вг.

и ДБДФО. Данные табл. 1 свидетельствуют о различии эффективности высокомолекулярных антипиренов и низкомолекулярного ДБДФО. Максимальное различие значений КИ при этом составляет 3 ед. КИ и наблюдается в смесях на основе ПС, где БПФО-II более эффективен по сравнению с ДБДФО, в АБС наиболее эффективен низкомолекулярный антипирен.

На рис. 1 представлены зависимости КИ и ЗАИ смесей стирольных пластиков с антипиренами от содержания в них брома. Сравнение зависимостей КИ и ЗАИ от количества антипирена в композициях позволяет сделать вывод о механизме действия антипиренов [4].

Зависимость КИ от содержания брома в композициях на основе трех стирольных пластиков линейна. Коэффициент корреляции варьируется от 0,87 до 0,93. Наклон прямой tg  $\alpha$ , выражающий эту зависимость, можно рассматривать как удельную эффективность антипиренов в различных стирольных пластиках. Значения tg  $\alpha$  приводятся в табл. 1.

Наибольшую удельную эффективность проявляет БПФО-II в ПС (tg  $\alpha=1,0$ ) наименьшую — ДБДФО в УПС (tg  $\alpha=0,54$ ). Характер зависимости ЗАИ от содержания брома в композициях различен для смесей на основе различных стирольных пластиков. Для пластиков на основе АБС она линейна, тогда как для пластиков на основе ПС и УПС представляет собой линию с двумя прямолинейными участками с разным наклоном. Излом линии соответствует содержанию Вг в композиции ~3 вес. %. При содержании брома в композициях <3 вес. % удельная эффективность БПФО-II, БПФО-V, БПФО-VI и ДБДФО в ПС и УПС при горении в атмосфере N<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub> выше, чем при горении в атмосфере O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>. Этот факт свидетельствует о преимущественном действии антипиренов в конденсированной фазе.

При более высоких концентрациях брома в смесях наклон второго участка зависимости ЗАИ от содержания брома меньше, чем наклон прямой, соответствующей горению в атмосфере O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>. Это свидетельствует о преобладании при высоком содержании брома в смесях (>3 вес. %) газофазного механизма ингибирования. Судя по наклону этого участка прямой, вклад газофазного ингибирования в общий огнезащитный эффект особенно сильно проявляется при горении композиций на основе ПС, содержащих более 5 вес. % БПФО-II (рис. 1, А, в).

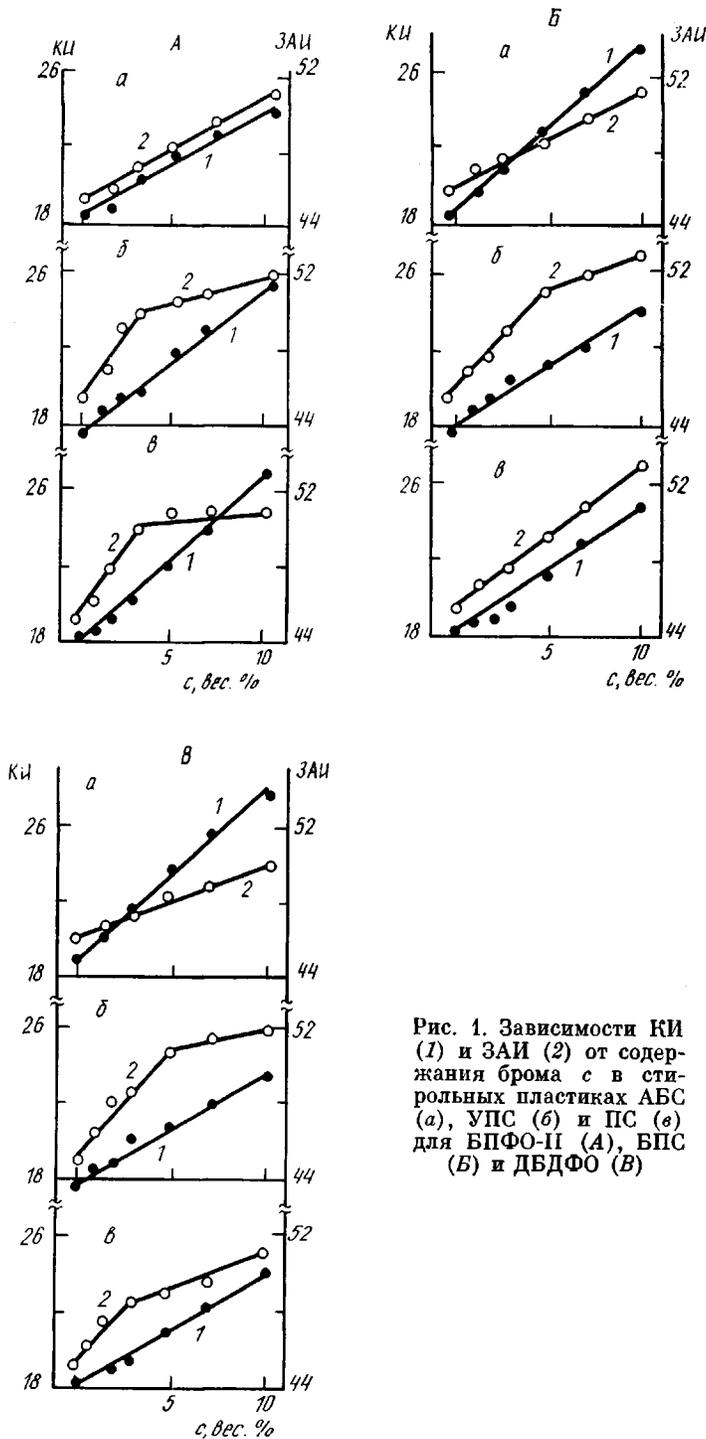


Рис. 1. Зависимости КИ (1) и ЗАИ (2) от содержания брома  $c$  в стирольных пластиках АБС (а), УПС (б) и ПС (в) для БПФО-II (А), БПС (Б) и ДБДФО (В)

Для композиций на основе АБС (за исключением композиции АБС — БПФО-II —  $Sb_2O_3$ ) характерна линейная зависимость ЗАИ от содержания Br, причем наклон прямых соответствующих горению в атмосфере  $N_2O-N_2$ , меньше, чем при горении в атмосфере  $O_2-N_2$ . Это свидетельствует о преимущественно газофазном механизме ингибирования горения АБС-пластика броморганическими антипиренами. Для композиции с БПФО-II значения  $tg \alpha$  в ЗАИ и КИ практически равны, следовательно, этот высокомолекулярный антипирен действует главным образом в конденсированной фазе.

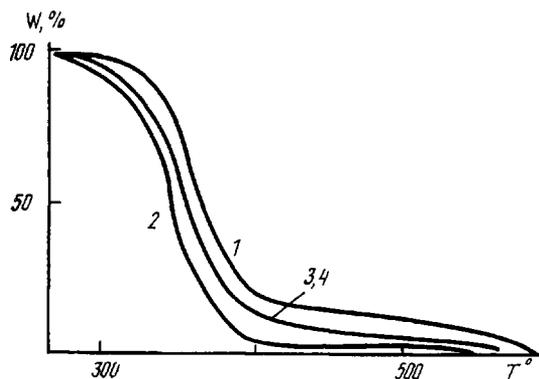


Рис. 2. Экспериментальные (1, 3) и расчетные (2, 4) термогравиметрические кривые смесей ПС+БПС (1, 2), а также ПС+БПС+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3, 4)

Для ПС, содержащего БПС, характерны линейные зависимости КИ и ЗАИ от содержания брома, причем тип окислителя практически не влияет на наклон прямых, что подтверждает преобладающее действие антипирена в конденсированной фазе. Зависимость ЗАИ от содержания брома в смесях УПС и БПС, как и в рассмотренных выше композициях УПС и ПС с БПФО, выражается прямой линией с изломом. Однако в отличие от смесей с БПФО во всем интервале концентраций брома в смесях УПС–БПС наклон прямых либо больше, либо равен наклону прямой, выражающей зависимость КИ от содержания брома. Это свидетельствует о преимущественном действии БПС в конденсированной фазе УПС. Таким образом, механизм действия БПФО и БПС в стирольных пластиках зависит от типа последних. Более того, этот вывод можно распространить и на низкомолекулярные антипирены. По крайней мере, характер зависимости КИ и ЗАИ композиций на основе ПС, УПС и АБС, содержащих ДБДФО, от концентрации в них брома указывает на различия в механизме действия ДБДФО в стирольных пластиках (рис. 1, В).

Для композиций на основе ПС преимущественное действие БПФО в конденсированной фазе согласуется с опубликованными ранее данными о том, что даже малые количества БПФО-II (<2 вес. %) ингибируют процесс деполимеризации ПС, а количество стирола в продуктах термической деструкции смесей ПС с различными БПФО составляет 0–7 вес. %, тогда как при деструкции ПС в аналогичных условиях 44 вес. % [1].

Термостабилизирующее влияние БПФО на ПС подтверждается также методом ТГА [1]: БПС тоже замедляет термическую деструкцию ПС, однако его влияние на этот процесс слабее, чем влияние БПФО-II (рис. 2). В присутствии Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> расчетные и экспериментальные кривые потери веса при проведении ТГА практически совпадают (рис. 2). Это, по-видимому, следует объяснить не инертностью добавок, а тем, что уменьшение весовых потерь за счет термостабилизирующего действия БПС компенсируется образованием и улетучиванием SbBr<sub>3</sub>.

Состав продуктов термической деструкции смесей ПС с БПС и ПС с БПС и триоксидом сурьмы свидетельствует о том, что в присутствии БПС замедляется процесс образования стирола, однако полного ингибирования, как в присутствии БПФО-II и БПФО-V, не происходит (табл. 2).

Как высокомолекулярные антипирены, так и ДБДФО изменяют соотношение легколетучих, труднолетучих и нелетучих продуктов пиролиза УПС (табл. 2). В их присутствии уменьшается количество стирола и других легколетучих продуктов деструкции (фракция 3) и возрастает либо нелетучий остаток, либо фракция олигомеров. Как и в смесях с ПС, более заметное влияние на состав продуктов деструкции оказывает БПФО-II. Однако в отличие от их действия в ПС ни один из типов БПФО не ингибирует полностью деполимеризацию полистирольной составляющей УПС.

Видимо, образующийся в системе ингибитор деполимеризации ПС взаимодействует не только с ПС-радикалом, но и с полибутадиеновым или

Состав продуктов пиролиза (%) смесей стирольных пластиков с высокомолекулярными антипиренами \*

Состав смеси	Нелетучий остаток (фракция 1)	Высококипящие продукты (фракция 2)	Фракция 3	HBr
ПС	36 (43)	20 (33)	44 (24)	—
ПС+БПФО-II	62 (69)	32 (29)	0 (0)	5,4 (2,2)
ПС+БПФО-V	65 (67)	33 (32)	0 (0)	1,5 (0,6)
ПС+БПФО-VI	59 (62)	34 (35)	6 (2)	1,5 (0,7)
ПС+БПС	65 (67)	15 (19)	17 (14)	2,4 (0,2)
ПС+ДБДФО	52 (48)	19 (27)	28 (25)	0,2 (0)
УПС	35	35	30	—
УПС+БПФО-II	51 (55,5)	39 (27)	7 (17)	2,6 (0,4)
УПС+БПФО-V	36 (44)	50 (40)	12 (15)	0,9 (0,2)
УПС+БПФО-VI	45 (40)	44 (43)	10 (17)	0,8 (0,3)
УПС+БПС	40 (44)	32 (46)	27 (20)	0,7 (0,1)
УПС+ДБДФО	54 (35)	33 (41)	12 (23)	0,7 (0,7)
АБС	61	24,5	14,5	—
АБС+БПФО-II	60 (70)	27 (19)	10 (11)	2,7 (0)
АБС+БПФО-V	60 (70)	32 (22)	7 (7)	1,5 (0,2)
АБС+БПФО-VI	58 (67)	33 (25)	8 (7)	1,3 (0,1)
АБС+БПС	53 (54)	41 (39)	5 (6)	1,0 (0,2)
АБС+ДБДФО	65 (50)	24 (45)	10 (4,5)	1,2 (0,3)

\* В скобках указана величина фракций для смесей, содержащих  $Sb_2O_3$ .

Таблица 3

Состав продуктов пиролиза (%) смесей стирольных пластиков с высокомолекулярными антипиренами \* (фракция 3)

Состав смеси	Стирол	Толуол	Бензол	Бутадиен	Легколетучие (метан — бутан)	Акрилонитрил
УПС	96,6	2,5	0,3	0,2	0,7	—
УПС+БПФО-II	90 (92)	2 (6,5)	0,5 (1)	0,1 (0,5)	1,2 (0,2)	—
УПС+БПФО-V	95 (98)	3,5 (1)	0,5 (0,5)	0,1 (0,1)	1,1 (0,1)	—
УПС+БПФО-VI	95 (98)	2 (1)	1 (0,2)	0,3 (0,2)	0,7 (0,2)	—
УПС+БПС	95 (95)	3 (3)	1 (1)	0,1 (0,2)	0,8 (0,2)	—
УПС+ДБДФО	95 (93)	4 (3)	0,8 (1)	0,2 (0,2)	0,9 (0,2)	—
АБС	72	23	0,2	0,5	1,2	3,5
АБС+БПФО-II	69 (65)	0,2 (8)	0,1 (10)	0,1 (0,2)	0,1 (0,2)	30 (10)
АБС+БПФО-V	44 (74)	26 (7,5)	0,1 (10)	0,2 (0,9)	0,2 (0,1)	29 (7,5)
АБС+БПФО-VI	75 (73)	7 (6)	1 (2)	1 (0,8)	0,2 (0,2)	17 (17)
АБС+БПС	76 (90)	6 (6)	0,1 (0,3)	0,1 (0,3)	0,1 (0,2)	18 (2)
АБС+ДБДФО	72 (20)	7,4 (60)	2,4 (9)	1,5 (0,3)	0,2 (0,2)	17 (9)

\* В скобках указана величина компонента для смесей, содержащих  $Sb_2O_3$ .

с продуктами его термического разложения. В отличие от действия в ПС, БПФО (за исключением БПФО-V), БПС и ДБДФО снижают термическую стабильность УПС.

БПФО и БПС влияют на состав продуктов пиролиза АБС-пластика в значительно меньшей степени, чем при их введении в ПС и УПС. Антипирены практически не изменяют величину нелетучего остатка, в их присутствии уменьшается доля стирола и других летучих продуктов и соответственно возрастает размер фракции олигомеров. В присутствии  $Sb_2O_3$  доля нелетучего остатка несколько увеличивается. Антипирены оказывают влияние на состав легколетучих продуктов пиролиза АБС-пластика (фракция 3). Состав этой фракции при пиролизе смесей на основе АБС и УПС приведен в табл. 3.

Как видно из табл. 3, введение БПФО и ДБДФО в УПС, как в присутствии, так и в отсутствие  $Sb_2O_3$ , практически не меняет состав фракции 3, тогда как в случае смесей на основе АБС заметно изменяются соотношения стирола, толуола и акрилонитрила. Однако изменение этих со-

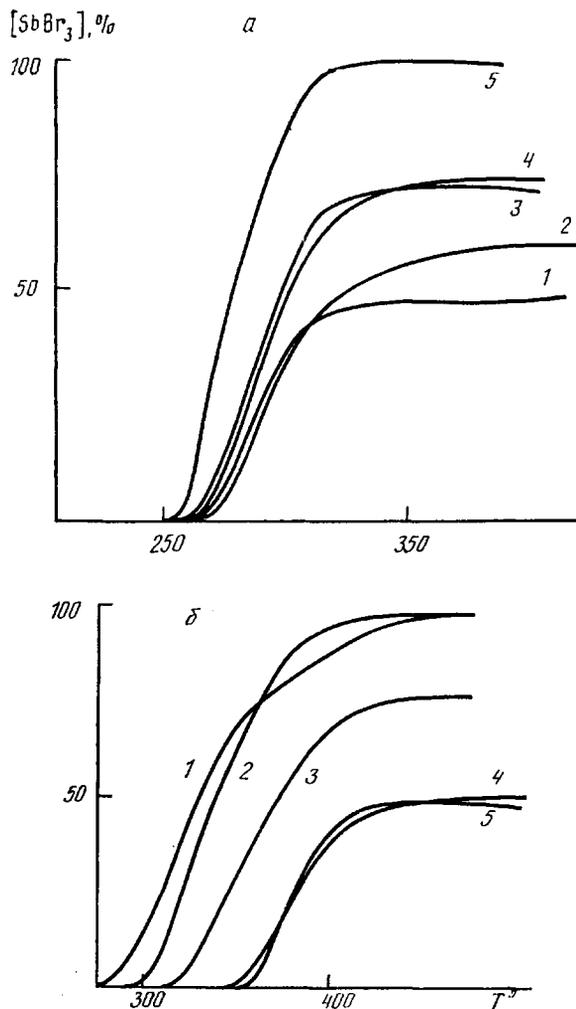


Рис. 3. Кинетические кривые выделения  $SbBr_3$  при термическом разложении АБС+антипирен+ $Sb_2O_3$  (а), ПС+антипирен+ $Sb_2O_3$  (б), для ВПФО-II (1), ВПФО-V (2), ВПФО-VI (3), ВПС (4) и ДВДФО (5)

отношений, видимо, мало влияет на горючесть смесей на основе АБС-пластика, поскольку отсутствует корреляция между КИ и отношением основных компонентов, составляющих фракцию легколетучих продуктов термической деструкции.

Вместе с тем у смесей на основе АБС-пластика наблюдается корреляция между значением КИ и образованием газофазного ингибитора горения  $SbBr_3$  при пиролизе. На рис. 3, а представлены кинетические кривые выделения  $SbBr_3$  при пиролизе смесей на основе АБС с ВПФО, ВПС и ДВДФО в сочетании с  $Sb_2O_3$ . Максимальную степень дебромирования (97%) проявляет наиболее эффективный антипирен в АБС-ДВДФО, минимальную (45%) — наименее эффективный ВПФО-II. Степень дебромирования остальных антипиренов лежит внутри этого диапазона и изменяется в той же последовательности, что и значения КИ. Корреляция между степенью дебромирования антипирена, количеством выделяющегося в газовую фазу  $SbBr_3$  и значениями КИ наблюдается и для смесей на основе ПС и УПС. На рис. 3, б представлены кинетические кривые выделения  $SbBr_3$  при пиролизе смесей на основе ПС. В данном случае наблюдаются максимальные выходы  $SbBr_3$  из ВПФО-II, ВПФО-V, минимальный из ДВДФО, что коррелирует со значениями КИ. Характерно, что в смесях на основе УПС, где исследованные антипирены проявляют примерно одинаковую эффективность (максимальное различие значений КИ 2 ед.), сте-

мень дебромирования варьируется в узких пределах и составляет 95–100%.

Как результаты исследования влияния типа окислителя на характер зависимости КИ и ЗАИ от концентрации антипирена, так и данные о составе продуктов термического разложения смесей стирольных пластиков с антипиренами свидетельствуют о том, что соотношение вкладов газофазного ингибирования и влияния антипиренов на направление деструктивных процессов зависит от состава полимера, структуры антипиренов и их концентрации. В ПС и УПС прослеживаются оба механизма влияния на горючесть и преобладание одного из них зависит от структуры антипирена и его концентрации. В АБС независимо от вида исследованных бромсодержащих антипиренов и их содержания доминирующим является газофазный механизм ингибирования горения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов А. В., Гитина Р. М., Оксентьевич Л. А., Степанов А. Н., Перов А. Н., Новиков С. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 368.
2. Гитина Р. М., Оксентьевич Л. А., Кузнецов А. А., Данилина Л. И., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Богачев Ю. С., Копылов В. В., Новиков С. Н., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1060.
3. Europ. pat. 0047549.
4. Cullis C. F., Hirschler H. M. // The Combustion of Organic Polymers. Oxford, 1980. P. 245.

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

Поступила в редакцию  
20.07.89

A. V. Antonov, R. M. Gitina, S. N. Novikov

#### STUDY OF THE ACTION OF HIGH-MOLECULAR BROMINE-CONTAINING FIRE-RETARDANTS IN STYRENE PLASTICS

#### S u m m a r y

Brominated polyphenylene oxides and PS brominated into the phenyl ring have been studied as fire-retardants for styrene plastics (PS, ABS and impact-resistant PS). Efficiency of high-molecular bromine-containing fire-retardants depends on their chemical structure and on the type of styrene plastic. Influence of the type of an oxidant on efficiency of fire-retardants and thermal degradation of blends of styrene plastics with brominated polyphenylene oxides and PS has been studied. Action of high-molecular bromine-containing fire-retardants in styrene plastics is concluded to be a result of combination of the gas-phase inhibition and the effect of products of thermal decomposition of a fire-retardant on the direction of degradative processes in styrene plastics.