

УДК 541.64:541.241

© 1991 г. Е. В. Гнедин, Р. М. Гитина, С. В. Шулындина,
Г. Н. Карташов, С. Н. Новиков

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В качестве замедлителей горения для ПП исследованы вспучивающиеся системы на основе полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина, а также другие системы. Эффективность системы главным образом определяется соотношением весовых долей фосфора, CH_2O - и аминогрупп. От этого соотношения зависят такие параметры кокса, как кратность вспучивания, коксовый остаток и пористость, от которых в свою очередь зависят теплозащитные свойства. Огнестойкость композиций в основном определяется массой образовавшегося пенококса, в то время как влияние кратности вспучивания на огнестойкость значительно только при небольших значениях.

Введение в полимер специальных добавок (антипиренов) — наиболее распространенный способ снижения горючести. В качестве антипиренов для полимеров общего назначения, таких как ПП, ПС и ПЭ, наиболее широко применяют смеси галогенсодержащих соединений с оксидами металлов (как правило, триоксидом сурьмы). Однако необходимость высокой степени наполнения полимера подобными системами, при которой резко снижаются его физико-механические свойства, а также ряд нежелательных явлений, сопровождающих процесс горения (высокая токсичность продуктов деструкции, стекание капель расплава, сильное дымовыделение), заставляют вести поиск новых более эффективных и менее токсичных антипиренов.

В качестве высокоеффективных антипиренов для ПП можно применять так называемые вспучивающиеся системы, которые под воздействием тепла способны многократно увеличиваться в объеме, образуя углеродистый, мелкопористый остаток (непококс), обладающий высокими теплоизоляционными свойствами [1–5]. Считают, что для вспучивания необходимы следующие компоненты: катализатор дегидратации (как правило, производное минеральной кислоты, чаще всего фосфорной), источник углерода (как правило, полигидроксилсодержащее соединение) и вспениватель (чаще всего азот- или галогенсодержащее соединение) [2, 3]. В некоторых случаях какое-либо из веществ может выполнять две, а то и все три из перечисленных выше функций. Поиску подобных систем, а также изучению особенностей их действия как антипиренов для ПП уделяется большое внимание в научной литературе, однако нельзя считать, что механизм их действия выяснен полностью. Это послужило поводом для проведения данной работы. Особенности действия вспучивающихся систем в ПП изучены на примере самой распространенной из них (полифосфат аммония (ПФА) — пентаэритрит (ПЭТ) — меламин (МН)), а также других, близких по строению.

Для приготовления композиций использовали ПП марки 210020; ПФА (ТУ 6-18-22-101-87) с содержанием P_2O_5 72,08, азота 13,2 вес.%; ПЭТ (ТУ 6-09-3329-78), $T_{пл}=250^\circ$; МН (цианурамид) (ТУ 6-09-6049-69), $T_{разл}=250^\circ$; карбонат гуанидина (ТУ 6-09-3974-75), $T_{пл}=240^\circ$; синтезированный по методике [6] ортофосфат меламина, $T_{пл}=250^\circ$, а также синтезированные по методике [7] 1-оксо-2,6,7-триокса-1-fosfabicyclo-[2,2,2]-октан-4-оксиметил, $\text{OP}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ (БЦПФ) и меламиновая

соль бис-(1-оксо-2,6,7-триокса-1-фосфабицикло-[2,2,2]-октан-4-оксиметил)fosфорной кислоты, $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{HOP}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO})_2$ (БСФМ).

Композиции ПП со вспучивающими системами приготавляли смешением компонентов в смесителе пластографа «Брабендер» в течение 15 мин при 190–195° с последующим прессованием при 15 МПа и 200°. Горючность оценивали на образцах размером 6×5×50 мм стандартным методом кислородного индекса (КИ) (ГОСТ 21793-76). По аналогичной методике определяли индекс горючести в смеси закиси азота (окислитель) и азота (ЗАИ). Кратность вспучивания n_k и величину коксового остатка m_k определяли при воздействии теплового удара (нагревание до 700° в течение 1 мин) на образцы с постоянным исходным объемом 0,15 см³. Кратность вспучивания рассчитывали по формуле: $n_k = V_k / 0,15$, где V_k – объем образовавшейся коксовой шапки. Величину коксового остатка рассчитывали по формуле $m_k = g_k / g_{\text{исх}}$, где g_k – масса кокса; $g_{\text{исх}}$ – масса исходного образца. Пористость рассчитывали по формуле $\pi = (V_k - g_k / \rho_k) / V_k$, где ρ_k – плотность коксового материала, за которую принимали плотность таблетки, спрессованной из кокса при давлении 150 МПа. $\rho_k = (1,9 - 2,0) \cdot 10^3$ кг/м³.

Зависимость показателей горючести композиций от их состава КИ (ЗАИ) = $f(X, Y, Z)$, где X, Y, Z – весовые доли в композиции ПФА, ПЭТ и МН соответственно; зависимость КИ = $\varphi(P, C, N)$, где P, C, N – весовые доли в композиции фосфора, CH_2O - и аминогрупп соответственно, а также КИ- $\varphi(n_k, m_k)$ представлены в виде полиномов и исследованы методом регрессионного анализа. Обработка результатов проведена на ЭВМ.

На основании экспериментальных значений КИ и ЗАИ, измеренных при различных соотношениях ПФА, ПЭТ и МН, найдена зависимость КИ и ЗАИ от содержания этих веществ в виде полинома четвертой степени

$$\begin{aligned} f = & a_1 X + a_2 Y + a_3 Z + a_4 XZ + a_5 XY + a_6 ZY + \\ & + a_7 ZX + a_8 X^2 Y + a_9 Y^2 Z + a_{10} Z^2 X + \\ & + a_{11} Z^2 Y + a_{12} X^2 YZ + a_{13} XY^2 Z + a_{14} XYZ^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Найденные коэффициенты представлены в табл. 1. Зависимости КИ в ЗАИ, выраженные полиномом (1), для 30%-ного наполнения ($X+Y+Z=0,3$) приведены на рис. 1 в виде диаграмм, линии которых представляют собой уровни одинаковой горючести. Близкий характер диаграмм на рис. 1 соответствует тому, что действие вспучивающих систем обусловлено процессами, протекающими в конденсированной фазе. На диаграммах уровни максимальных значений КИ и ЗАИ расположены в областях, соответствующих небольшому содержанию МН. Таким образом, основной вклад в огнегашение вносят ПФА и ПЭТ. Этого следовало ожидать, так как ПФА и ПЭТ являются «строительным материалом» поверхностного кокса [4], в то время как роль МН (вспенивателя) сводится к усилению действия ПФА и ПЭТ. Переменные X, Y, Z в полиноме (1) можно представить как $X=P/0,32$; $Y=C/0,88$; $Z=N/0,38$, где P, C, N – весовые доли в композиции, а 0,32, 0,88, 0,38 – доли в компонентах вспучивающихся систем фосфора, CH_2O - и аминогрупп соответственно. Полученная зависимость КИ = $\varphi(P, C, N)$ для 30%-ного наполнения ($X+Y+Z=P/0,32+C/0,88+N/0,38=0,3$) представлена на рис. 2. Максимальному значению КИ соответствует соотношение $P : C : N = 5,7 : 7,94 : 1,14$ ($X : Y : Z = 0,18 : 0,90 : 0,03$). Соотношение $P : C : N$ определяет уровень горючести композиций – и при других системах антиприренов, близких по типу к системе ПФА –

Таблица 1

Коэффициенты полиномов

i	Значения a_i		i	Значения a_i	
	$f=\text{КИ}$	$f=\text{ЗАИ}$		$f=\text{КИ}$	$f=\text{ЗАИ}$
1	124,04	301,81	8	$-2,346 \cdot 10^3$	$7,477 \cdot 10^4$
2	38,43	30,25	9	$1,327 \cdot 10^5$	$8,562 \cdot 10^4$
3	3048,07	6958,67	10	$-4,374 \cdot 10^4$	$-1,252 \cdot 10^5$
4	$-1,052 \cdot 10^4$	$-2,272 \cdot 10^4$	11	$7,000 \cdot 10^5$	$-1,403 \cdot 10^5$
5	547,183	$-2,368 \cdot 10^4$	12	$-2,189 \cdot 10^5$	$-1,221 \cdot 10^6$
6	$-4,783 \cdot 10^4$	$-1,954 \cdot 10^4$	13	$-3,034 \cdot 10^5$	$-2,215 \cdot 10^6$
7	$2,334 \cdot 10^5$	$4,660 \cdot 10^5$	14	$-4,532 \cdot 10^5$	$-1,201 \cdot 10^6$

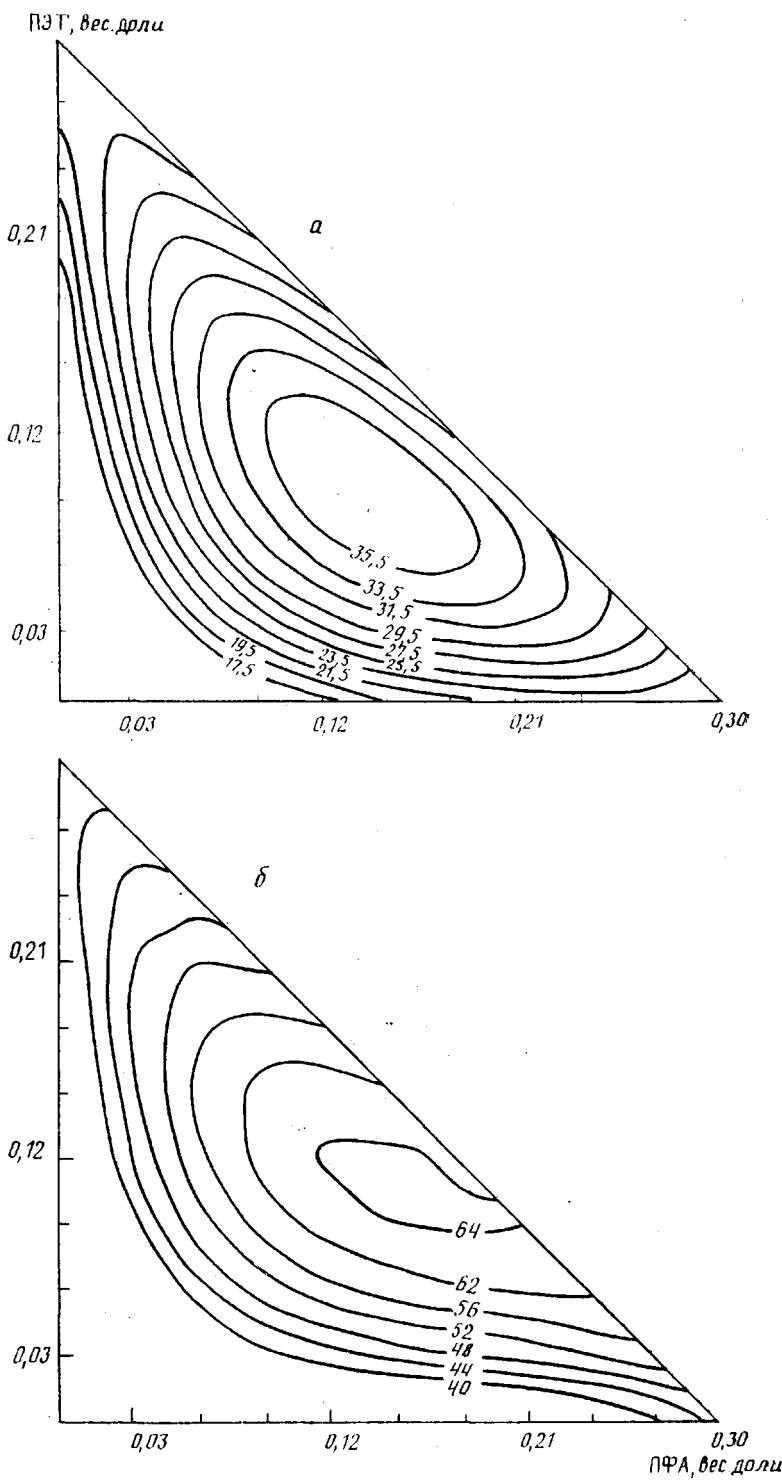


Рис. 1. Зависимость КИ (а) и ЗАИ (б) композиций ПП от содержания ПФА, ПЭТ и МН при 30%-ном наполнении

ПЭТ – МН. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений КИ композиций ПП, содержащего 30% различных антипирирующих смесей (табл. 2), свидетельствует о возможности использования диаграммы рис. 2 для предсказания уровня горючести ПП с системами исследованного типа.

Поскольку основным фактором, обуславливающим снижение горюче-

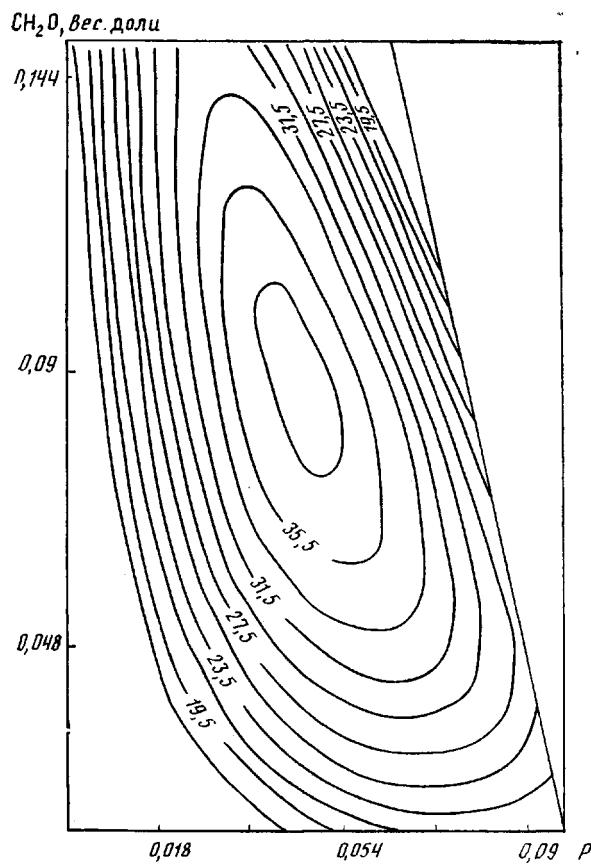


Рис. 2. Зависимость КИ композиций ПП от содержания фосфора, CH_2O - и аминогрупп при 30%-ном наполнении

сти исследованных композиций, является образование поверхностного слоя пенококса, была исследована зависимость горючести от параметров пенококса, которые могут характеризовать его теплоизоляционные свойства. В качестве таких параметров были выбраны кратность вспучивания n_k , коксовый остаток m_k , пористость μ , измеренные при воздействии теплового удара. Значения μ лежали в интервале 0,942–0,995.

Данные элементного анализа, приведенные в табл. 3, а также наличие в пенококсах графитоподобных структур, о чем свидетельствуют спектры комбинационного рассеяния, позволяют считать коэффициент теплопроводности коксового материала близким к коэффициенту теплопропаго-

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения КИ ПП с различными ВС при 30%-ном наполнении

Система антиприренов	Кислородный индекс	
	расчет	эксперимент
Ортофосфат меламина : ПЭТ=0,21 : 0,9	31,5	32,5
БСФМ	34,5	33,0
БЦПФ	20,5	21,5
БЦПФ : МН=0,24 : 0,06	34,0	32,5
БЦПФ : мелем=0,23 : 0,07	34,5	34,5
ПФА : БЦПФ=0,22 : 0,08	25,5	26,0
ПФА : БЦПФ : МН=0,15 : 0,12 : 0,03	39,0	38,0
ПФА : ПЭТ : карбонат гуанидина=0,18 : 0,09 : 0,03	37,5	36,0

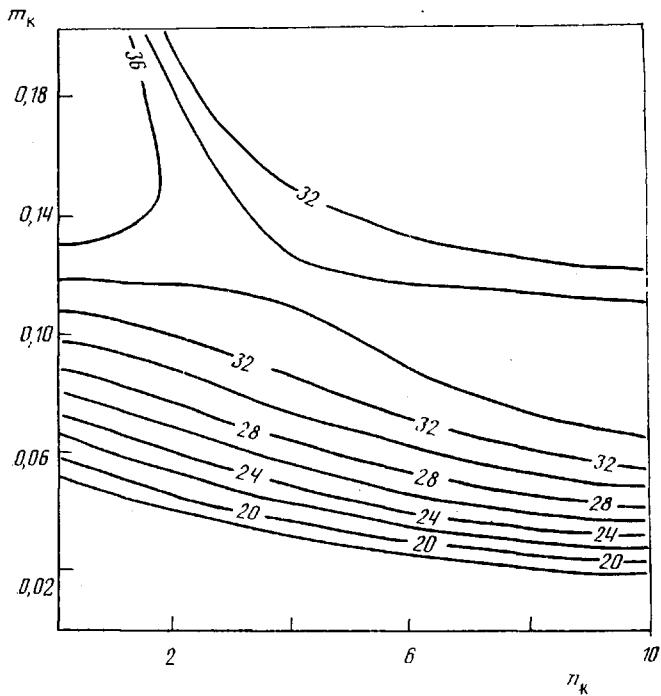


Рис. 3. Зависимость КИ композиций от свойств пенококса при 30%-ном наполнении

ности угля низкой плотности, значения которого лежат в интервале 0,5–1,5 Вт/м·К [8]. Если коэффициент теплопроводности пенококса рассчитать по формуле

$$\lambda_{pk} = \lambda_k (1 - \mu^{2/3}) \quad [8],$$

то можно увидеть, что для исследованного интервала значений $\mu \approx \lambda_{\text{воздух}}$. Таким образом, анализ изменений величин n_k и m_k может служить подходом к оценке влияния теплоизоляционных свойств пенококсов на горючесть композиций.

С помощью регрессионного анализа была найдена зависимость $KI = \psi(n_k, m_k)$ в виде полинома

$$\begin{aligned} \psi = & 1,60n_k + 406,3m_k + 23,49n_k^2m_k + 0,58n_k^2m_k - 309,00n_k, \quad m_k^2 - \\ & - 0,10n_k^2 - 974,49m_k^2, \end{aligned}$$

графически изображенного на рис. 3. Согласно диаграмме, при $m_k < 0,1$ КИ практически не зависит от кратности всучивания n_k . В то же время при $m_k > 0,1$ КИ изменяется только при $0 < n_k < 3$. Независимость

Таблица 3

Элементный состав пенококсов (степень наполнения 30%)

Система		Фосфор, %	Углерод, %	Азот, %	Водород, %
ПФА	ПЭТ				
0,24	0,06	0,00	32,03	12,06	2,24
0,12	0,18	0,00	17,20	35,58	1,82
0,192	0,048	0,06	34,25	12,06	7,23
0,144	0,096	0,06	26,00	22,63	6,47
0,18	0,09	0,03	23,71	13,61	2,54
0,126	0,084	0,06	26,64	22,83	7,98
0,042	0,168	0,09	14,42	46,26	4,93
БСФМ		23,63	30,3	5,86	1,67

КИ от более высоких значений n_k можно объяснить следующим образом. Известно, что КИ полимерной композиции определяется уравнением: $1/\text{КИ} = 1/\text{КИ}_0 - Q/C' \gamma(T_f - T_0)$, где C' — теплопемкость кислорода; γ — стехиометрический коэффициент сгорания полимера; T_f и T_0 — температура пламени и окружающей среды соответственно; Q — это тепло, которое тратится впустую, т. е. часть теплового потока из зоны горения на поверхность полимера, которая по каким-либо причинам не затрачивается непосредственно на деструкцию полимера [9]. В случае образования поверхностного пенококса это тепло, которое теряется при прохождении через слой пенококса, или просто разность между тепловыми потоками на поверхность кокса и на поверхность полимера под слоем кокса. Последний, если предположить, что коксовая шапка имеет сферическую форму, можно выразить как $Q_n = 4\pi\lambda_{pk}\Delta T r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$, где ΔT — разница между температурами на поверхности кокса и поверхности полимера; r_1 и r_2 — внутренний и внешний диаметры коксовой шапки. При увеличении n_k величина $r_1 r_2 / (r_2 - r_1)$ стремится к постоянному значению, а $\lambda_{pk} \approx \lambda_{\text{воздух}}$. Таким образом, величина Q_n , а следовательно, и КИ стремятся к постоянному значению.

На основании проведенной работы можно сделать вывод о том, что эффективность вспучивающихся систем антиприенов для ПП определяется соотношением Р : С : Н, что позволяет предсказывать уровень горючести композиций, содержащих близкие по типу системы. В то же время это соотношение определяет теплоизоляционные свойства образующегося пенококса, о которых можно судить по таким параметрам, как кратность вспучивания и коксовый остаток, из которых большую роль играет коксовый остаток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taylor J. W. // Progress in Organic Coatings. 1983. V. 11. P. 41.
2. Scriven R. L. // Intern. Symp. on Flammability and Fire Retardants. Montreal, 1975. P. 187.
3. Vandersall H. L. // J. Fire Flamm. 1971. V. 2. № 4. P. 97.
4. Camino G., Costa L., Martinasso G. // Polymer Degrad. and Stab. 1989. V. 23. № 4. P. 359.
5. Rychly J., Matisova-Rychla L., Vavrekova M. // J. Fire Ret. Chem. 1981. V. 8. № 2. P. 63.
6. Вольфович С. И., Зуссер Е. Е., Ремен Р. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1946. № 6. С. 571.
7. Halpern Y., Mott D. M., Niswander R. H. // Ind. Engng Chem. Prod. Res. Development. 1984. V. 23. P. 233.
8. Misnar A. Теплопроводимость твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М., 1968. 462 с.
9. Скрябивецкая М. С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988. 26 с.

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

Институт органической и
физической химии КФ АН СССР

Поступило в редакцию
07.05.90

Ye. V. Gnedin, R. M. Gitina, S. V. Shulyndin,
G. N. Kartashov, S. N. Novikov

PHOSPHOROUS-CONTAINING FOAMED SYSTEMS AS RETARDANTS OF BURNING OF POLYPROPYLENE

Summary

Foamed systems on the basis of ammonium polyphosphate, pentaeritritol and melamine and some other have been studied as retardants of burning of PP. The efficiency of a system depends mainly on the ratio of weight fractions of phosphorous, CH_2O - and amine groups. This ratio affects such parameters as foaming multiplicity, coke residue and porosity related with heat-protective properties of coke. The flame-resistance of compositions depends mainly on the mass of formed surface foam-coke, while the effect of the foaming multiplicity is essential only for small values.