

УДК 541.64:546.86

© 1992 г. В. В. Богданова, И. А. Климовцова, С. С. Федеев,
А. И. Лесникович

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ СУРЬМА-ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ

Проведено детальное исследование взаимодействия компонентов сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в зоне, непосредственно примыкающей к поверхности горения, и влияние на эти процессы природы полимерной матрицы. Выделены процессы, вносящие определяющий вклад в ингибирование горения. Предложены пути целенаправленного регулирования процессов взаимодействия антипиренов в конденсированной фазе. Получены прямые экспериментальные доказательства возможности увеличения эффективности и снижения содержания количества сурьма-галоген синергических смесей. Показано, что характер процессов взаимодействия сурьма-галогенсодержащих огнезадерживающих добавок в карбо- и гетероцепных полимерах один и тот же, что позволяет использовать рекомендации по увеличению эффективности этих добавок в полиолефинах для полимеров других классов.

Повышение огнестойкости известных и создание новых трудногорючих композиционных материалов сдерживается из-за отсутствия информации о механизме действия антипиренов и о процессах, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения. Получение таких данных затруднено вследствие многокомпонентности систем и многостадийности процессов, протекающих как в конденсированной, так и газовой фазах [1].

Общепринято, что в процессе взаимодействия компонентов синергической смеси на основе Sb_2O_3 и галогенсодержащих органических соединений образуется галогенид сурьмы, являющийся эффективным ингибитором радикальных процессов в газовой фазе. Однако первичные стадии этого взаимодействия и влияние на них природы полимера и галогенсодержащей добавки не исследованы, не ясно, как взаимодействие антипиренов в конденсированной фазе влияет на выход в газовую фазу ингибиторов горения, предлагаемые схемы процессов не подтверждены экспериментально. До наших работ отсутствовали комплексные исследования состава газообразных и твердых продуктов термического разложения и горения полимерных композиций, содержащих одни и те же синергические смеси.

С целью установления причин различной эффективности одних и тех же антипиренов в полиолефинах, нахождения и целенаправленного регулирования процессов, вносящих наиболее существенный вклад в ингибирование горения, нами исследована природа и количественный состав твердых и газообразных продуктов термического разложения и горения полиолефиновых композиций с синергическими смесями на основе Sb_2O_3 и галогенсодержащих органических соединений. Чтобы установить общность или различие в механизме ингибирующего действия антипиренов в полимерах

различных классов, изучены превращения сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в пенополиуретане (ППУ), ПС и хлорсульфурированном полиэтилене (ХСПЭ).

Прямым измерением градиента температур в горящем полимере с помощью термопар, расположенных на различном расстоянии друг от друга, установлено, что в массе полимера в зависимости от толщины образца на расстоянии 4 мм от поверхности горения достигается температура 100—200°, а температура поверхности горящего полиолефина равна ~ 515° [2]. Следовательно, в приповерхностной зоне конденсированной фазы на достаточном удалении от поверхности горения создаются условия для термолиза полимера, галогенсодержащей добавки и взаимодействия продуктов деструкции друг с другом и с оксидом сурьмы.

Масс-спектрометрически в сочетании с хроматографическим исследованием газообразных продуктов термолиза полиэтиленовых и полипропиленовых композиций с оксидом сурьмы и гексабромциклогексаном $C_{12}H_{18}Br_6$ (ГБЦД) в интервале 300—500° установлено, что независимо от природы полимера в газовой фазе обнаруживаются одни и те же продукты практически в одинаковых количествах. Одновременно установлено, что имеются существенные различия как в количественном, так и в фазовом составе твердых продуктов термического разложения и горения полиолефиновых композиций, содержащих одни и те же синергические смеси. В зависимости от типа антиприена и полимера в конденсированной фазе в различном количестве и сочетании содержатся следующие продукты: Sb_2O_3 , оксигалогениды и галогениды сурьмы, металлическая сурьма [3]. Эти продукты образуются в результате взаимодействия компонентов синергической смеси, причем каждый из процессов, ведущих к образованию того или иного продукта, вносит определенный вклад в ингибирование горения. Оценка этого вклада возможна при сопоставлении данных о количественном содержании каждого из перечисленных продуктов с эффективностью синергической смеси в данном полимере.

Рассмотрим, как изменяется поступление летучих соединений сурьмы в газовую fazу в зависимости от природы полимера и галогенсодержащей добавки на примере полиолефиновых композиций, содержащих Sb_2O_3 , ГБЦД или хлорированный парафин $C_{27}H_{31}Cl_{25}$ (ХП). На кривых потери сурьмы от продолжительности термообработки композиций с ГБЦД имеются индукционные периоды (рис. 1, а), причем в полипропиленовой композиции индукционный период сохраняется при 300°. Индукционный период наблюдается и при термообработке полипропиленовой композиции с ХП (рис. 2, а). Рентгенофазовым исследованием твердых продуктов термолиза установлено, что наличие индукционных периодов на кривых вывода сурьмы в газовую fazу от продолжительности термообработки для ГБЦД и ХП обусловлено различными причинами. В первом случае взаимодействие компонентов синергической смеси происходит преимущественно с образованием оксигалогенида сурьмы, тогда как в композиции с ХП индукционный период обусловлен образованием металлической сурьмы, в результате чего в газовую fazу поступают различные количества летучих соединений сурьмы.

Сравнением огнегасящей эффективности в полиолефинах синергических смесей с ХП ($\Pi\text{ЭНП} \geq \Pi\text{ЭВП} > \Pi\text{П}$) и ГБЦД ($\Pi\text{П} \gg \Pi\text{ЭНП} > \Pi\text{ЭВП}$) с оксидом сурьмы и данных по фазовому и количественному составу продуктов горения показано [1], что эффективность синергических смесей выше в тех случаях, когда в каплях обнаруживается преимущественно оксигалогенид сурьмы и ниже, если в них имеется высокое содержание металлической сурьмы.

Таким образом, для сурьма-галогенсодержащих синергических смесей, применяемых для снижения горючести различных полимеров, нами впервые на примере полиолефинов на количественном уровне показано, что эф-

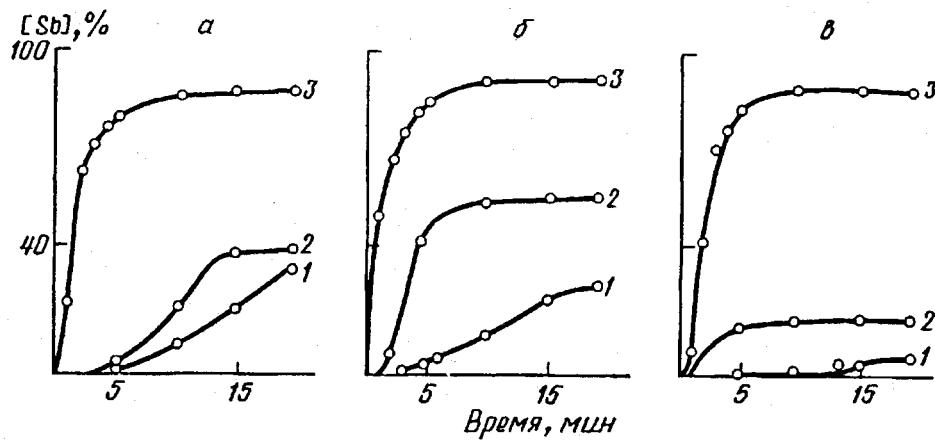


Рис. 1. Кинетические кривые выхода сурьмы в газовую фазу при термообработке композиций ПП : ГБЦД : Sb₂O₃ (α); ПЭПИ : ГБЦД : Sb₂O₃ (β) и ПЭВИ : ГБЦД : Sb₂O₃ (γ). Температура 250 (1), 300 (2) и 500° (3)

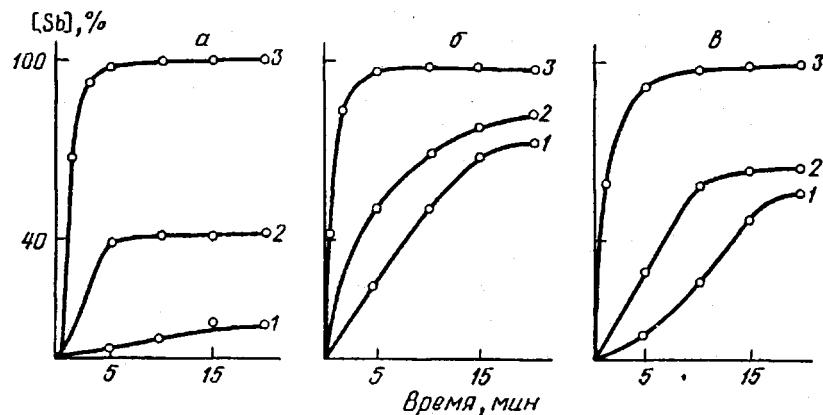


Рис. 2. Кинетические кривые выхода сурьмы в газовую фазу при термообработке композиций ПП : ХП : Sb₂O₃ (α), ПЭПИ : ХП : Sb₂O₃ (β) и ПЭВИ : ХП : Sb₂O₃ (γ). Температура 300 (1), 350 (2) и 500° (3)

Фективность антипиренов определяется в основном характером первичного взаимодействия компонентов синергической смеси в конденсированной фазе, а именно условиями сопряжения параллельных и последовательных процессов в конденсированной фазе, что в свою очередь определяет, сколько летучего галогенида сурьмы (эффективного ингибитора радикальных процессов) поступит в газовую фазу. Найдено, что характер этого взаимодействия существенно зависит от природы как полимера, так и галогенсодержащей добавки. Аналогичные исследования, проведенные с полимерными композициями на основе ППУ, ПС и ХСПЭ, содержащими сурьма-галоген синергические смеси, показали, что в продуктах термического разложения и горения обнаружаются те же продукты, что и в полиолефинах, что свидетельствует о характеристичности взаимодействия компонентов исследуемых смесей [4]. Этот факт дает основание предположить, что возможны единые подходы к увеличению эффективности сурьма-галогенсодержащих антипиренов как в карбо-, так и гетероцепочных полимерах.

Для экспериментального подтверждения предположений о возможности повышения эффективности и снижения содержания антипиренов мы целенаправленно изменяли направление и скорость первичных реакций между компонентами синергической смеси. Важнейшей из этих реакций является

взаимодействие галогноводорода с Sb_2O_3 с образованием галогенида или оксигалогенида сурьмы, а также металлической сурьмы.

Эффективного образования оксигалогенида сурьмы достигали изменением соотношения $Sb : Hal$ от 1 : 3, используемого в реальных полимерных композициях, до 1 : 2 и 1 : 1. Рентгенографически установлено, что с уменьшением в смеси концентрации галогенсодержащей компоненты содержание оксигалогенида сурьмы в продуктах термообработки возрастает. Огнегасящая эффективность смесей Sb_2O_3 : хлорированный парафин при соотношении $Sb : Cl = 1 : 2$ проходит через максимум, несмотря на то, что наибольшее содержание оксигалогенида сурьмы обнаружено в смеси с равным содержанием сурьмы и галогена. Этот факт объясняется недостатком галогеноводорода в смеси $Sb : Cl = 1 : 1$ на стадии образования галогенида сурьмы.

Более эффективное образование оксигалогенидов в синергической смеси без одновременного уменьшения образования галогеноводорода может быть достигнуто введением в состав композиций оксидов или гидроксидов металлов. Действительно, использование оксида кальция, гидроксидов алюминия, титана, кремния или магния позволяет уменьшить содержание оксида сурьмы в базовых полимерных композициях на 30—40% без ухудшения уровня огнестойкости. Стойкость образцов к горению, определенная по ГОСТ 28157-89, относится к категории ПВ-0. Необходимо при этом особо отметить, что как индивидуальные оксиды и гидроксиды, так и их смеси с галогенсодержащими органическими соединениями в количествах, используемых в качестве добавок к синергическим смесям, огнегасящим эффектом не обладали.

Гидратированный оксид титана (ГДТ) по сравнению с другими использующимися в работе оксидами и гидроксидами позволил максимально снизить содержание оксида сурьмы (до ~ 40%) без изменения уровня огнестойкости композиции.

Из сопоставления данных (таблица) по количественному содержанию продуктов, образующихся в конденсированной фазе при горении базовых полимерных композиций и с уменьшенным содержанием Sb_2O_3 , видно, что в присутствии ГДТ в продуктах горения наблюдается существенное снижение (в 2—5 раз) содержания металлической сурьмы при достаточно высоком содержании оксигалогенида сурьмы. Необходимо отметить, что общее содержание сурьмы в твердых продуктах горения композиций с ГДТ существенно ниже того уровня, который бы соответствовал простому снижению содержания Sb_2O_3 в исходной композиции.

Чтобы объяснить, что происходит в конденсированной фазе при частичной замене Sb_2O_3 на ГДТ, рассмотрим данные рентгенофазового и количественного химического анализа, полученные при сравнительном исследовании продуктов термического разложения и горения базовых композиций, содержащих Sb_2O_3 и ГБЦД, и этих же композиций с уменьшенным содержанием оксида сурьмы в присутствии ГДТ. Одновременно исследовали продукты, образующиеся при взаимодействии ГДТ с ГБЦД и с НВг в интервале 200—500°. Рентгенографически найдено, что, начиная с 200°, при пропускании НВг над ГДТ и в продуктах термолиза смеси ГБЦД — ГДТ образуется неидентифицированная ранее фаза, представляющая собой, как установлено химическим анализом, оксигалогенид титана. Наличие этой же фазы обнаружено нами в продуктах термообработки полимерных композиций, где была проведена частичная замена оксида сурьмы на ГДТ. Образующийся оксигалогенид титана при повышении температуры до 300° разлагается с образованием TiO_2 (анатаз), о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа продуктов термообработки смеси ГДТ с ГБЦД без полимера и в полимере.

Таким образом, впервые в результате целенаправленного регулирования характера и скорости взаимодействия компонентов сурьма-галогенсодержа-

Состав твердофазных продуктов горения полиолефиновых композиций

Композиция (состав, %)	Данные рентгенофазового анализа	Содержание Sb, %				Br, %	Содержание Ti, %		
		общее	в форме Sb ₂ O ₃	в форме Sb ₄ O ₅ Br	в форме Sb _{мет}		общее	в форме TiOBr ₂	в форме TiO ₂
ПЭВП — ГБЦД — Sb ₂ O ₃ (78 — 15 — 7)	Sb _{мет}	25	0	4	21	4	—	—	—
ПП — ГБЦД — Sb ₂ O ₃ (78 — 15 — 7)	Sb ₄ O ₅ Br ₂ Sb ₂ O ₃ _{исх} , Sb _{мет}	34	14	16	4	11	—	—	—
ПЭВП — ГБЦД — Sb ₂ O ₃ — ГДТ (73 — 20 — 5 — 2)	Sb _{мет} TiO ₂	14	5	5	4	9	100	30	70
ПП — ГБЦД — Sb ₂ O ₃ — ГДТ (73 — 20 — 5 — 2)	Sb ₂ O ₃ _{исх} TiO ₂	14	2	10	2	18	88	38	50

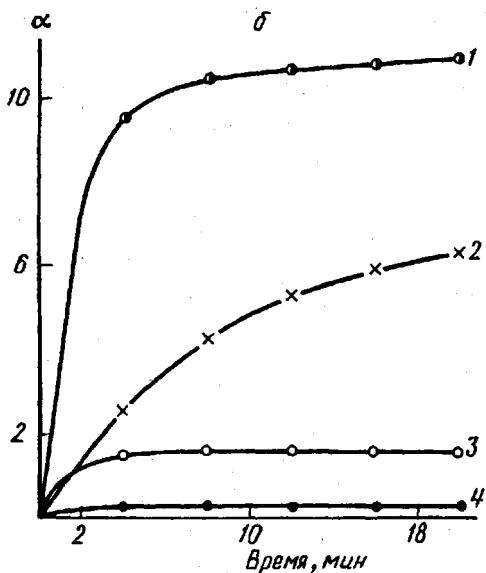
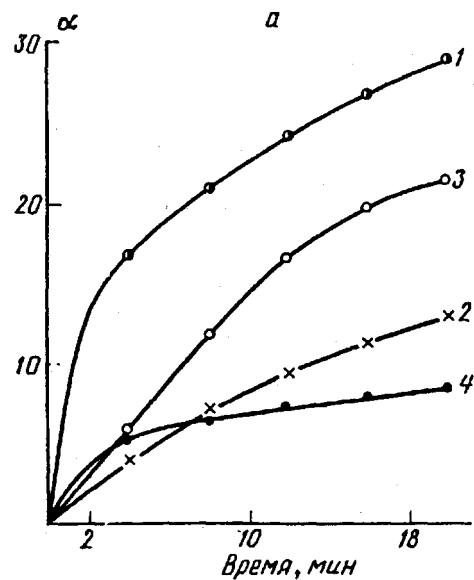


Рис. 3. Зависимость выхода гель-фракции от продолжительности термообработки композиций ПЭ : ГБЦД : Sb_2O_3 (a) и ПП : ГБЦД : Sb_2O_3 (б) при 200 (1), 250 (2), 300 (3) и 350° (4).

щей синергической смеси в конденсированной фазе достигнута высокая огнестойкость полиолефиновых композиций с уменьшенным содержанием оксида сурьмы. Количественным химическим и рентгенофазовым анализом установлено, что гидратированный оксид титана на начальных этапах взаимодействия антиприренов (200–250°) связывает галогеноводород, в результате чего происходит преимущественное образование оксигалогенида сурьмы, а затем при повышении температуры и разложении оксигалогенида титана образующийся галоген взаимодействует с оксидом с образованием галогенида сурьмы. Возможность протекания такой реакции показана нами на примере синергической смеси Sb_2O_3 -декабромдифенилоксид ($C_{12}Br_{10}O$), в которой наблюдалось образование летучих галогенидов сурьмы без участия

галогеноводорода. Кроме того, в расплаве полимера при термолизе оксибромида титана возможно образование галогеноводорода, который при взаимодействии с оксигалогенидом также приводит к образованию галогенида сурьмы.

При исследовании особенностей взаимодействия компонентов синергических смесей в конденсированной фазе необходимо учитывать влияние на эти процессы природы полимера, а именно особенности его термолиза и структурирования. На примере синергической смеси Sb_2O_3 — ГБЦД при исследовании количества гель-фракции, образующейся при прогреве в интервале 200—350° получены данные, проливающие свет на причину различной эффективности этой синергической смеси с ПЭ и ПП. Ранее найдено [5], что образование оксибромида сурьмы $Sb_4O_5Br_2$ происходит в полипропиленовой композиции при температуре, на 100° более низкой по сравнению с полиэтиленовой. Такая разница в скорости взаимодействия компонентов синергической смеси может быть вызвана различным состоянием полимерных матриц в предпламенной зоне конденсированной фазы. Установлено, что количество гель-фракции в продуктах термообработки полиэтиленовой композиции в 2—4 раза выше по сравнению с продуктами термообработки полипропиленовой композиции (рис. 3), что, возможно, и обуславливает различную подвижность компонентов реакционной смеси.

Таким образом, в результате детального исследования особенностей первичных процессов взаимодействия компонентов сурьма-галогенсодержащих синергических смесей выявлены процессы, оказывающие определяющее влияние на ингибирование горения полимеров, и установлены причины, обуславливающие различную эффективность одних и тех же синергических смесей в разных полимерах. Показано, что в зависимости от скорости и характера первичных процессов взаимодействия антипиренов в газовую фазу поступает различное количество эффективного ингибитора радикальных процессов — галогенида сурьмы. Получены прямые экспериментальные доказательства возможности увеличения эффективности и снижения содержания сурьма-галоген синергических смесей путем целенаправленного регулирования процессов взаимодействия антипиренов в конденсированной фазе. В результате проведенных исследований разработаны рецептуры ряда полимерных композиций с уменьшенным содержанием антипиренов без ухудшения уровня огнестойкости. Установлена общность механизма действия Sb -Hal-содержащих синергических смесей в карбо- и гетероцепных полимерах, что позволяет распространить подходы по повышению эффективности и снижению содержания огнегасящих добавок, предложенные в результате исследования механизма действия антипиренов в полиолефинах, на другие классы полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданова В. В., Климовича И. А., Филонов Б. О., Федеев С. С., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И./Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 35. № 1. С. 42.
2. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д./Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 150.
3. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В./Докл. АН БССР. 1983. Т. 23. № 1. С. 56.
4. Богданова В. В., Цыбулько Н. Н., Лесникович А. И./Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 865.
5. Богданова В. В., Климовича И. А., Суртаев А. Ф., Федеев С. С., Филонов Б. О., Лесникович А. И./Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 90.

V. V. Bogdanova, I. A. Klimovtsova, S. S. Fedeev,
A. I. Leznikovich

**PATHWAYS OF DIRECTED REGULATION OF EFFICIENCY
OF ANTIMONY-HALOGEN-CONTAINING FIRE-RETARDANTS**

S u m m a r y

Interaction of components of antimony-halogen-containing synergistic mixtures in the zone immediately close to the burning surface and the effect of the nature of the polymer matrix has been studied in details. The main processes for inhibition of burning are separated. The pathways of directed regulation of interaction of fire-retardants in the condensed phase are proposed. Direct experimental proofs of the possibility to enhance efficiency and to decrease content of antimony-halogen synergistic mixtures are obtained. The character of interaction of antimony-halogen-containing fire-retardant additives is shown to be the same in carbo- and heterochain polymers. This fact permits to use the results on enhancing of efficiency of these additives in polyolefines for other polymers.