

УДК 541.64:539.3

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ КАУЧУКАМИ И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ

© 1993 г. А. В. Антонов, Е. В. Гнедин, С. Н. Новиков

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10
Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Изучено влияние высокомолекулярных антиприренов (бромированные полистиролы и бромированные полифениленоксиды) на ударную прочность полистирольных пластмасс, а также влияние фосфорсодержащих вспучивающих систем на механические свойства ПП. Введение антиприренов в материал заметно снижает уровень его физико-механических свойств. Исследовано влияние термоэластопласта и каучуков на горючесть и механические свойства полимерных материалов с пониженной горючностью. Модификация полимерных материалов существенно улучшает физико-механические свойства, влияние модифицирующих добавок на горючость различно и зависит от состава полимерной смеси. Для изученных систем обсужден механизм взаимодействия термоэластопласта с полимерными материалами.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее были исследованы механизмы действия высокомолекулярных бромсодержащих антиприренов (бромированные полистиролы (**БПС**), бромированные полифениленоксиды (**БПФО**)) в полистирольных пластмассах [1] и фосфорсодержащих вспучивающих систем (**ВС**) в ПП [2]. Были изучены факторы, которые влияют на эффективность антиприренов в полимерах.

Известно, что выбор антиприрена для создания полимерного материала с пониженной горючостью определяется не только его эффективностью как антиприрена, но и его влиянием на другие свойства полимера [3]. В связи с этим цель настоящей работы – исследование влияния антиприренов на физико-механические свойства полистирольных пластмасс и ПП. Было исследовано также влияние каучуков и термоэластопласта на физико-механические свойства и горючесть полимерных материалов с пониженной горючестью на основе стирольных пластиков и ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиций использовали следующие материалы: ПП марки 210020, ПС марки ПСМД, ударопрочный ПС (**УПС**) марки 0803Э, АБС марки 2020; каучуки: этилен-пропиленовый – СКЭПТ-40, бутилкаучук (**БК**) – БК-1030, ПДМС – СКТ, ПИБ – П-20 и термоэластопласт на основе блок-сополимера стирола с бутадиеном – ДСТ-30.

Синтез и свойства применяемых БПФО описаны в работе [4]. Использованные образцы БПФО различались по содержанию брома и его положению в мономерном звене. БПФО на основе поли-

2,6-диметил-1,4-фениленоксида содержит 50.3% в ароматическом цикле, $\bar{M}_n = 22 \times 10^3$ (**БПФО-І**), БПФО на основе поли-1,4-фениленоксида содержит 63.5% Br, $\bar{M}_n = 5.9 \times 10^3$ (**БПФО-ІІ**). Синтез БПС осуществляли бромированием ПС (марки ПСМД) бромистым хлором в дихлорэтане [5]. Использовали БПС с $\bar{M}_n = 2.7 \times 10^5$ и общим содержанием брома 68% (содержание брома в алифатической части 0.1%).

Для приготовления композиций на основе полистирольных пластмасс использовали Sb_2O_3 квалификации ч. и декабромдифенилоксид (**ДБДФО**) с $T_{пл} = 300^\circ\text{C}$. Количество антиприрена в композиции соответствовало содержанию 10 мас. % Br в смеси. Содержание Sb_2O_3 в трехкомпонентных композициях с пластиком и антиприреном соответствовало атомному отношению Br : Sb = 3.

Для приготовления смесей на основе ПП использовали антиприрены полифосфат аммония (**ПФА**) (ТР 6-18-22-101-87) с содержанием P_2O_5 72.08, азота 13.2 мас. %, пентаэритрит (**ПЭТ**) (ТУ 6-09-3329-78), $T_{пл} = 250^\circ\text{C}$, меламин (**МН**) (ТУ 6-09-6049-69) $T_{разл} = 350^\circ\text{C}$, ортофосфат меламина (**ОФМ**), $T_{пл} = 250^\circ\text{C}$ синтезированный по методике [6].

Смеси пластиков с антиприренами готовили на пластографе “Брабендер PLE-330” при 160 - 230°C (в зависимости от материала) в течение 15 мин, с последующим прессованием при 15 МПа и 170 - 240°C. Кислородный индекс (**КИ**) измеряли согласно ГОСТ 21793-76 (ASTM D2863). В качестве критерия физико-механических свойств стирольных пластиков были использованы значения

ударной вязкости по Изоду (с надрезом), образцы размером $50 \times 13 \times 5$ мм. Механические свойства материалов на основе ПП изучали, используя пленки толщиной 50 мкм, в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре. Образцы для исследования имели вид двусторонних лопаток с рабочей частью 10×2 мм, скорость растяжения составляла 27%/мин. Максимальное отклонение отдельных результатов от среднего значения, которое рассчитывалось по данным 10 измерений, не превышало 5%.

Термическую деструкцию исследовали методом ТГА на дериватографе Q = 1000 при скорости нагревания 5 град/мин и весе образцов 0.1 г. Кинетику выделения $SbBr_3$ из трехкомпонентных смесей изучали при скорости нагревания 5 град/мин в токе аргона ($1 \text{ см}^3/\text{с}$), определяя выделяющийся при гидролизе галогенида HBr титрованием поглощающего продукты разложения водного раствора NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены значения КИ и ударной вязкости полимерных композиций на основе ПС, УПС, АБС, содержащих в качестве антипиренов БПФО, БПС и ДБДФО. Ранее было показано [1], что различие эффективности антипиренов, вводимых в полистирольные пластмассы, определяется механизмом действия бромсодержащих антипиренов. Установлено, что бромсодержащие антипиренены действуют как в газовой (при их разложении образуются газофазные ингибиторы горения HBr и $SbBr_3$), так и в конденсированной фазе (продукты разложения антипиренов влияют на количественный и качественный состав пиролиза стирольных пластиков).

Как видно из табл. 1, в ПС БПФО-І является не только наиболее эффективным антипиреном, но и смеси с этим антипиреном обладают наибольшей прочностью. Композиции с другими высокомолекулярными антипиренами (ВМА) – БПФО-ІІ и БПС характеризуются худшими физико-механическими показателями по сравнению со смесью ПС и ДБДФО. Можно предположить, что лучшие прочностные свойства композиций ПС с БПФО-І обусловлены лучшей совместимостью этого ВМА с пластиком [7].

Наилучшими свойствами как с точки зрения горючести так и прочности обладают полимерные материалы на основе АБС и УПС с низкомолекулярным антипиреном ДБДФО. Однако при термической деструкции и горении данной композиции образуются чрезвычайно токсичные бромированные дифензофураны и дифензодиоксины [8]. Поэтому возникает необходимость в разработке полистирольных материалов с пониженной горючестью, не содержащих ДБДФО. По имеющимся литературным данным при разло-

жении полимерных композиций с БПС не образуется высокотоксичных соединений [8]. В работе [4], показано, что при разложении БПФО-І и БПФО-ІІ также не образуется высокотоксичных соединений.

Ранее были установлены факторы, влияющие на эффективность ВС в ПП [2]. Было показано, что эффективность ВС определяется соотношением массовых долей фосфора, CH_2O - и аминогрупп. В настоящей работе исследовали свойства ПП смесей с двумя фосфорсодержащими системами антипиренов: ВС-І (ПФА : ПЭТ : МН = 6 : 3 : 1) и ВС-ІІ (ОФМ : ПЭТ = 21 : 9).

На рис. 1 представлены зависимости КИ от массового содержания смесей ВС-І и ВС-ІІ в ПП. Видно, что увеличение содержания смесей в композиции приводит к линейному возрастанию значений КИ, однако введение в полимер более 40% добавки становится затруднительным из-за плохой смешиваемости компонентов. Несмотря на то, что смесь 1 наиболее эффективна, практическое ее применение, по всей вероятности, ограничено, поскольку начало термического разложения ПФА при $175 - 180^\circ\text{C}$ делает невозможным переработку при обычных температурах для ПП ($220 - 250^\circ\text{C}$).

Снизить температуру переработки возможно с помощью традиционных фосфорсодержащих пластификаторов, таких как трифенил- и трикрезилфосфат, однако введение их в количестве

Таблица 1. Влияние ДСТ-30 (10 мас. %) на горючесть и ударную вязкость стирольных пластиков с бромсодержащими антипиренами

Пласт- масса	Анти- пирен	КИ*	Ударная вязкость по Изоду (с надрезом), кДж/м ²
УПС	–	18.0 (17.5)	1.5 (2.0)
	БПФО-І	27.0 (26.5)	1.7 (2.2)
	БПФО-ІІ	26.0 (25.5)	0.9 (1.7)
	БПС	25.0 (25.5)	0.8 (1.0)
	ДБДФО	24.0 (26.0)	1.2 (1.8)
	–	17.5 (17.0)	8.0 (8.2)
	БПФО-І	25.5 (25.0)	2.8 (7.2)
	БПФО-ІІ	25.0 (24.5)	2.7 (7.7)
АБС	–	24.0 (23.5)	2.3 (2.7)
	ДБДФО	23.5 (25.0)	4.5 (7.5)
	–	18.5 (18.0)	20 (19)
	БПФО-І	25.0 (26.0)	5 (4)
	БПФО-ІІ	25.5 (28.5)	7 (15)
	БПС	27.0 (27.5)	8 (15)
	ДБДФО	28.0 (27.0)	10 (15)

*В скобках приведены значения показателей для полимерных смесей, содержащих 10 мас. % ДСТ-30.

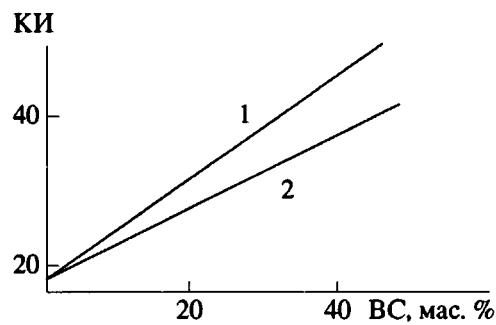


Рис. 1. Зависимость кислородного индекса ПП от содержания BC-1 (1) и BC-2 (2).

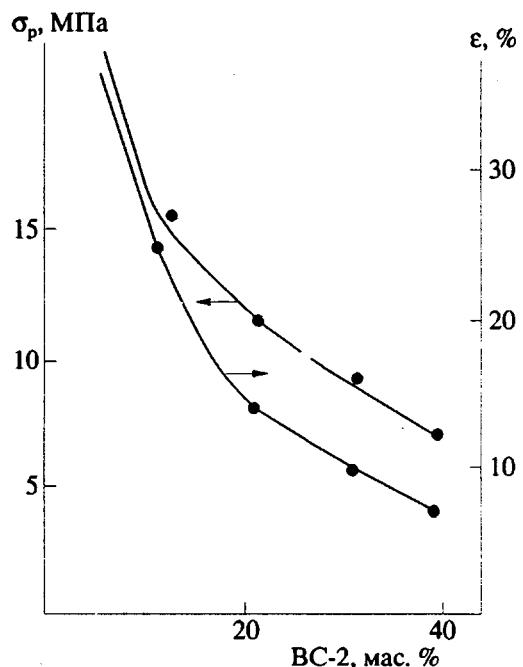


Рис. 2. Влияние BC-2 на предел прочности σ_p и относительное удлинение ϵ ПП.

5 - 6% в композицию приводят к снижению значения КИ на 5 - 6 единиц. Наиболее перспективными следует считать смеси, не содержащие ПФА, поскольку начало их термического разложения происходит при 250 - 270°C, что позволяет перерабатывать композиции обычными способами.

Исследовано влияние количества вводимых в ПП антипиренов на физико-механические показатели композиций: оценено относительное снижение предела прочности и относительного удлинения. Типичные результаты, иллюстрирующие влияние добавок на физико-механические свойства композиций приведены на рис. 2.

Видно, что введение вспучивающихся антипиренов отрицательно сказывается на физико-механических характеристиках композиций. Так,

введение 10 - 12% добавок приводит к исчезновению вынужденной эластичности и хрупкому разрыву композиций. Происходит также значительное снижение предела прочности при разрыве. Введение добавок в количестве 30% снижает предел прочности с 330 до 10 - 12 МПа.

Известно, что улучшить ударную прочность полимер-полимерных композиций можно введением термоэластопластов и каучуков, соединений, улучшающих совместимость таких композиций [9]. В связи с этим исследовали горючность и ударную вязкость смесей стирольных пластиков и бромсодержащих антипиренов, содержащих 10 мас. % СКЭПТ-40, ПДМС и ДСТ-30. При введении каучуков в композиции на основе ПС ударная вязкость возрастает на 10 - 20%. Модификация смесей АБС и УПС, которые содержат антипирины, каучуками СКЭПТ-40 и ПДМС также приводит к небольшому увеличению прочности. Кроме того, каучуки ПИБ и БК не только снижают прочность композиций на основе АБС и УПС, но и полученные смеси с этими каучуками имеют коричневый оттенок, что свидетельствует о прохождении деструктивных процессов при переработке. Наибольшее увеличение прочностных характеристик стирольных пластиков с бромсодержащими антипиренами достигается при введении ДСТ-30. В табл. 1 приведены данные о влиянии термоэластопласта на свойства смесей стирольных пластиков с пониженной горючестью.

При введении ДСТ-30 изменяются не только физико-механические свойства, но и горючность полимерных композиций. Модифицирование ПС смесей, содержащих БПФО или ДСТ-30, приводит к увеличению горючести. В работе [10] было показано, что при термической деструкции смесей ПС и БПФО стирол либо вообще не образуется, либо его количество резко снижается, что связано с взаимодействием α -атома водорода ПС с полимерными радикалами, которые образуются при дегидробромировании БПФО. Следовательно, снижение горючести композиций ПС, содержащих БПФО, связано не только с образованием газофазного ингибитора горения SbBr₃, но и с изменением механизма деструкции ПС в сторону образования менее горючих соединений. Было отмечено также, что БПФО значительно меньше влияет на количественный состав продуктов разложения УПС (ПС содержащий ПБ блоки) [1], поскольку в данном случае полимерные радикалы, образующиеся при разложении БПФО взаимодействуют не только с ПС, но и с продуктами разложения ПБ. Следовательно, при введении ДСТ-30 в смеси ПС с БПФО, горючесть композиции возрастает из-за увеличения горючих летучих продуктов.

В работе [1] было показано, что полимерная основа оказывает влияние на температурный

диапазон и степень разложения антиприрена. На рис. 3 представлены кинетические кривые выделения $SbBr_3$ при пиролизе смесей на основе ПС с БПФО, БПС и ДБДФО в сочетании с Sb_2O_3 , в присутствии и в отсутствие ДСТ-30. Очевидно, что снижение горючести смесей ПС с БПС и ПС с ДБДФО при введении ДСТ-30 связано с увеличением выхода и смещением температурного интервала выделения газофазного ингибитора горения $SbBr_3$. ДСТ-30 не влияет на выход $SbBr_3$ при разложении смесей, содержащих БПФО (на рисунке не показано).

Снижение значений КИ у смесей на основе БПФО и БПС с УПС при введении ДСТ-30 можно объяснить, как и в случае увеличения горючести у смесей ПС с БПФО, появлением дополнительного количества летучих, образующихся при разложении термоэластопласта. Кроме того, эффективность ДБДФО как антиприрена в УПС в присутствии ДСТ-30 увеличивается, что обусловлено не только лучшим распределением антиприрена в полимерной матрице, но и взаимодействием, которое происходит между ДБДФО, УПС, ДСТ-30 и Sb_2O_3 в процессе разложения. На рис. 4 представлены термогравиметрические кривые смесей УПС + ДБДФО + ДСТ-30 + Sb_2O_3 и УПС + ДБДФО + Sb_2O_3 . Вероятно, термоэластопласт способствует прохождению процессов сшивания при разложении полимерной смеси, что находит отражение в существенном возрастании нелетучего остатка при 550°C. Эти данные согласуются с результатами, полученными Вагнером и Джостеном [11], в соответствии с которыми при введении ПБ в смесь ПС с ДБДФО при горении происходит интенсификация процессов коксообразования.

При введении ДСТ-30 в смеси ПС и УПС на основе БПФО и ДБДФО ударная вязкость возрастает в значительно большей степени, чем в смесях ПС и УПС с БПС. В работе [7] было показано, что бромирование ПС сопровождается значительно большим изменением свойств и структуры по сравнению с изменениями, проходящими при бромировании полифениленоксида. Вероятно, в связи с этим различия в прочностных характеристиках полимерных смесей на основе БПФО и БПС обусловлены разной степенью совместности ПС и УПС с полимерными антиприренами.

В АБС независимо от типа исследованных бромсодержащих антиприренов доминирующим является газофазовый механизм ингибирования горения [1]. На рис. 3б представлены кинетические кривые выделения $SbBr_3$ при пиролизе смесей на основе АБС с БПФО, БПС и ДБДФО в сочетании с Sb_2O_3 в присутствии и в отсутствие ДСТ-30. Горючесть смеси АБС с ДБДФО и ДСТ-30 снижается, поскольку введение горючего ДСТ-30 (КИ = 15.5) не компенсируется увеличением выхода $SbBr_3$. ДСТ-30 способствует увеличению

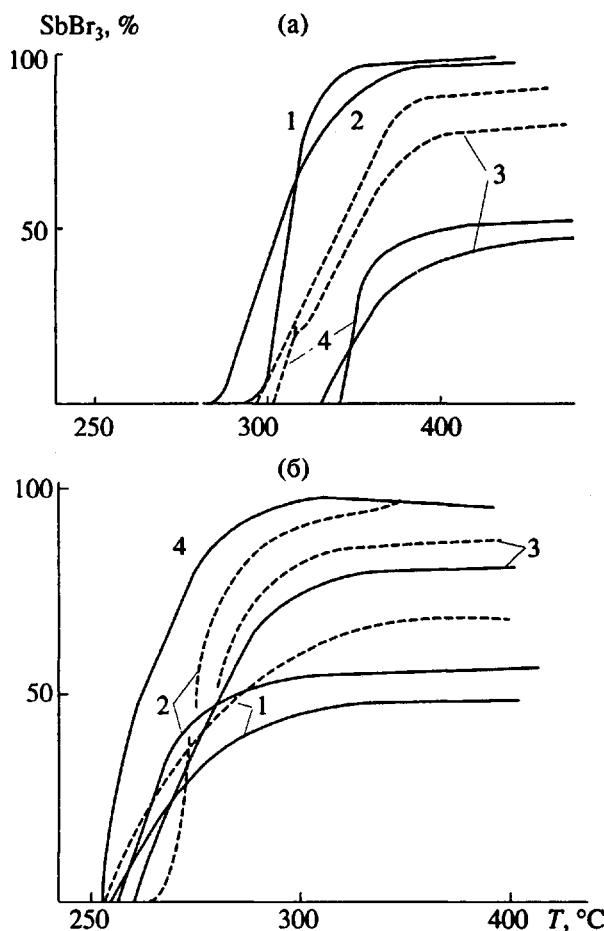


Рис. 3. Кинетические кривые выделения $SbBr_3$ при термическом разложении ПС + антиприрен + Sb_2O_3 (а) и АБС + антиприрен + Sb_2O_3 (б) для БПФО-I (1), БПФО-II (2), БПС (3) и ДБДФО (4) в отсутствие (сплошные линии) и в присутствии ДСТ-30 (штриховые линии).

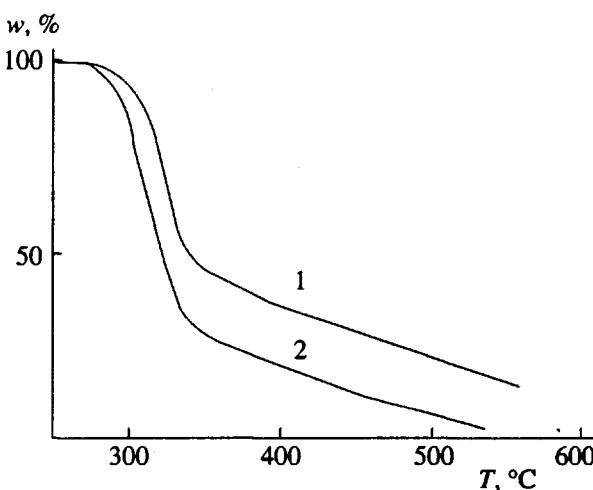


Рис. 4. Термогравиметрические кривые смесей УПС + ДБДФО + Sb_2O_3 + ДСТ-30 (1) и УПС + ДБДФО + Sb_2O_3 (2).

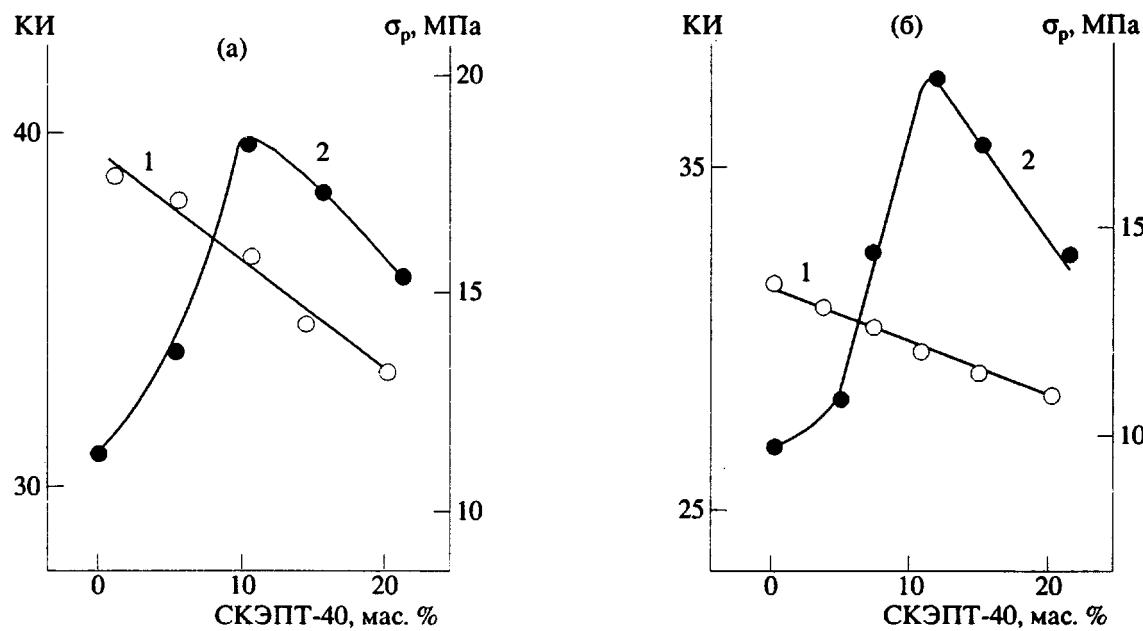


Рис. 5. Влияние СКЭПТ-40 на КИ (1) и предел прочности σ_p (2) смесей ПП + ВС-1 (а) и ПП + ВС-2 (б).

выхода $SbBr_3$ при разложении смесей АБС с ВМА, что приводит к снижению их горючести (табл. 1). При приготовлении смесей АБС с наименее термостойким антиприреном БПФО-1, происходит окрашивание композиции и снижение ударной вязкости, что свидетельствует о прохождении деструктивных процессов.

С целью поисков уменьшения негативного влияния ВС на прочностные свойства композиций исследовали смеси ПП, содержащие эластомеры. Было установлено, что на увеличение прочностных свойств положительное воздействие оказывают БК и СКЭПТ-40, в то время как действие ПИБ, ПДМС и ДСТ-30 индифферентно. На рис. 5 показано влияние СКЭПТ-40 на значения КИ и предела прочности при разрыве σ_p смесей ПП с ВС-1 (рис. 5а) и ВС-2 (рис. 5б).

Как видно, при введении не более 10 мас. % СКЭПТ-40 существенно улучшаются физико-механические свойства композиций ПП с ВС, хотя при этом наблюдается некоторое уменьшение значений КИ. Интересно отметить, что БК в значительно меньшей степени улучшает значения σ_p и снижает значения КИ смесей ПП с ВС-1 и ВС-2.

Таким образом, представленные результаты показывают возможность создания перспективных полимерных материалов с пониженной горючестью с удовлетворительными физико-механическими свойствами на основе стирольных пластиков и ПП, которое достигается введением каучука или термоэластопласта в состав смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов А.В., Гитина Р.М., Новиков С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1895.
2. Гнедин Е.В., Гитина Р.М., Шулындина С.В., Карташов Г.Н., Новиков С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 621.
3. Полимерные материалы с пониженной горючностью / Под ред. Праведникова А.Н. М.: Химия, 1986.
4. Гитина Р.М., Оксентьевич Л.А., Кузнецова 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.
5. Антонов А.В., Гитина Р.М., Рогожкина Е.Д., Изюмников А.Л., Журавлева И.Л., Богачев Ю.С., Новиков С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 860.
6. Вольфович С.И., Зуссер Е.Е., Ремен Р.Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1946. № 6. С. 571.
7. Kambour R., Bendler J., Bopp R. // Macromolecules. 1983. V. 16. No. 5. P. 753.
8. Survey A., Dumlter R., Thoma H., Lenoir D., Hutzinger O. // Chemosphere. 1989. V. 19. No. 12. P. 2023.
9. Полимерные смеси. / Под ред. Поля Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981.
10. Антонов А.В., Гитина Р.М., Оксентьевич Л.А., Степанов А.Н., Перов А.А., Новиков С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 368.
11. Wagner E.R., Joesten B.L. // Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. No. 12. P. 2143.

Modification of Flame-Retardant Polymer Materials by Rubbers and Thermoplastic Elastomers

A. V. Antonov, E. V. Gnedin, and S. N. Novikov[†]

Karpov Institute of Physical Chemistry Ul. Obukha, 10 Moscow, 103064

Abstract – The effect of high molecular weight fire retardants (brominated polystyrene and brominated polyphenylene oxides) on the impact resistance of polystyrene plastics and the effect of phosphorus-containing foaming systems on mechanical properties of polypropylene (PP) are studied. The introduction of fire retardants in a material is shown to worsen markedly its mechanical properties. The influence of thermoplastic elastomers and rubbers on the flammability and mechanical properties of flame-retardant polymer materials is studied. Modification of polymer materials is found to improve significantly mechanical properties, the effect of modifiers on the flammability being different in dependence of the composition of the polymer blend. For the systems under study mechanism of the interaction between the thermoplastic elastomer and polymer materials is discussed.