

УДК 541.64:546.86

СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДА СУРЬМЫ В ОГНЕСТОЙКИХ ПОЛИМЕРАХ ПУТЕМ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТИПИРЕНОВ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

© 1994 г. В. В. Богданова, И. А. Климовцова

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета им. Ф. Скорины
220080 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 29.12.93 г.

В зоне конденсированной фазы, примыкающей к поверхности горения, проведено исследование химизма действия гидроксидов и оксидов различных металлов при частичной замене ими оксида сурьмы в составе огнестойкой полимерной композиции на основе полизтилена высокой плотности. Установлены факторы, определяющие огнегасящую эффективность гидроксидов и оксидов титана, меди, алюминия, магния, железа и циркония. Найдено, что причиной наиболее высокой огнегасящей эффективности гидроксида титана является способность последнего образовывать в узком температурном интервале оксигалогенид титана.

Исследованием состава твердых продуктов термического разложения и горения карбо- и гетероцепных полимерных композиций с сурьма-галогенсодержащими синергическими смесями установлено [1 - 4], что количество поступающего в газовую фазу ингибитора горения – галогенида сурьмы определяется характером и скоростью первичных процессов взаимодействия антипиренов в зоне, непосредственно примыкающей к поверхности горения. Показано [5], что огнестойкость выше в тех случаях, когда на начальных этапах взаимодействия преимущественно образуются оксигалогениды сурьмы. Это способствует постепенному выводу галогенидов сурьмы в газовую фазу без расходования последних на взаимодействие в конденсированной фазе с радикальными продуктами пиролиза полимера с образованием металлической сурьмы [6].

Увеличение выхода оксигалогенида сурьмы может быть достигнуто изменением соотношения Sb : Hal в сторону уменьшения содержания галогенсодержащего компонента в составе огнегасящей синергической смеси. Вместе с тем исследование продуктов горения ПЭ-композиций с различным соотношением Sb : Hal (1 : 3; 1 : 2 и 1 : 1) установлено [5], что огнегасящая эффективность смеси Sb : Hal = 1 : 2 выше по сравнению с другими смесями, несмотря на более высокое содержание SbOCl в продуктах горения образцов с соотношением Sb : Hal = 1 : 1. Этот факт объясняется недостатком в последнем случае галогеноводорода на стадии образования галогенида сурьмы при взаимодействии SbOHal с HHal.

Смещение реакции между компонентами синергической смеси в сторону преимущественного образования оксигалогенида сурьмы без одновременного снижения выхода HHal осуществляется введением в состав композиции гидроксидов или оксидов металлов II - IV групп за счет одновременного снижения содержания Sb₂O₃ на 30 - 40% [5]. Необходимо при этом подчеркнуть, 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 обладают.

Проведенное нами исследование показало, что огнегасящая эффективность синергической смеси с частичной заменой оксида сурьмы существенно зависит от природы и температуры термообработки гидроксидов.

С целью выяснения причин различной эффективности гидроксидов и оксидов разной химической природы при частичной замене ими оксида сурьмы в составе пламегасящей синергической смеси и разработки принципов выбора замедлителей горения для полимерных материалов исследовали фазовый и количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения ПЭ-композиции на основе оксида сурьмы и галогенсодержащего органического соединения и этой же композиции, где часть оксида сурьмы была заменена на гидроксид Ti, Cu, Al, Mg, Fe, Zr. Для получения сравнимых данных исследовали продукты взаимодействия гидроксидов с галогенсодержащим компонентом синергической смеси и с HBr и, кроме того, контролиро-

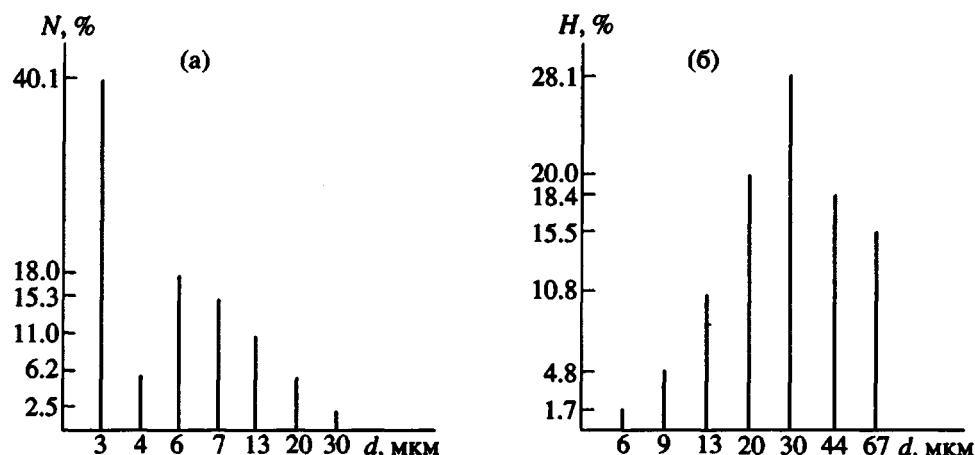


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц гидратированного оксида титана, термообработанного при 400°C, по размерам (а) и массе (б).

вали изменение фазового и дисперсного состава индивидуальных гидроксидов при температурах их прогревания в интервале 100 - 500°C. Выбранный температурный интервал соответствует градиенту температур, реализующихся в зоне, примыкающей к поверхности горения [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве галогенсодержащего органического компонента синергической смеси использовали гексабромциклогодекан (ГБЦД) - $C_{12}H_{18}Br_6$. Исследуемая ПЭ-композиция на основе ПЭВП имела состав ПЭВП : ГБЦД : $Sb_2O_3 = 82 : 12 : 6$, а композиции с уменьшенным содержанием оксида сурьмы ПЭВП : ГБЦД : Sb_2O_3 : гидроксид = 82 : 12 : 4 : 2. Предварительно установлено, что при снижении содержания Sb_2O_3 свыше 40% композиция перестает быть огнестойкой.

Количественный состав твердых продуктов разложения и горения полимерных композиций, а также продуктов взаимодействия гидроксидов и продуктов их термообработки с ГБЦД и с НВг контролировали атомно-эмиссионным анализом, который проводили на кварцевом спектрографе ИСП-28. Изменение фазового состава этих же образцов определяли на дифрактометре "Дрон-2" (излучение $CuK\alpha$).

Данные о распределении общего числа частиц исследуемых объектов по размерам и массе получали с использованием анализатора гранулометрического состава АСТА-2 [8]. Время самостоятельного горения базовой композиции и композиций с уменьшенным содержанием Sb_2O_3 определяли по ГОСТ 28157-89 (UL-94).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение частиц гидратированного оксида титана (ГДТ) по размеру и массе после термообработки при 400°C, представлено на рис. 1.

Из сопоставления гистограмм гидроксидов Cu, Al, Fe, Mg, Zr и продуктов их термообработки можно сделать заключение, что дисперсный состав гидроксидов почти не изменяется с увеличением температуры термообработки до 500°C, о чем свидетельствует практически одинаковое (65 - 70%) содержание частиц с размером до 10 - 13 мкм.

Для исходного ГДТ и продуктов его термообработки в интервале 100 - 350°C наблюдается такое же распределение частиц по размерам, как и в случае всех других образцов. Однако, начиная с 400°C, в продуктах прогрева ГДТ регистрируется резкое увеличение (до 63%) количества частиц менее 6 мкм, причем такое же распределение частиц по размерам сохраняется и при 500°C. Следует отметить, что для всех исследованных образцов максимум кривой распределения по массе приходится на частицы одного и того же размера (20 - 30 мкм).

Рентгенографически установлено, что исследованные образцы индивидуальных гидроксидов Fe, Zr, Ti рентгеноаморфны, а гидроксиды Al, Mg и Cu имеют кристаллическую структуру. На рентгенограммах гидроксидов, термообработанных при 150 - 300°C, наблюдаются гало и широкие нечетко выраженные линии соответствующих оксидов. Образование оксидов железа, магния и циркония, алюминия регистрируется соответственно при 350 и 400°C, тогда как CuO рентгенографически проявляется уже при 150°C. При дальнейшем повышении температуры число и интенсивность дифракционных максимумов оксидов возрастает. Продукты термообработки ГДТ до 300°C рентгеноаморфны. При 350°C на рентгенограмме в области дифракционных максимумов двуокиси титана наблюдается гало; при дальнейшем повышении температуры до 400°C регистрируется кристаллическая модификация TiO_2 (анатаз). Во всех случаях время термообработки составляло 30 мин.

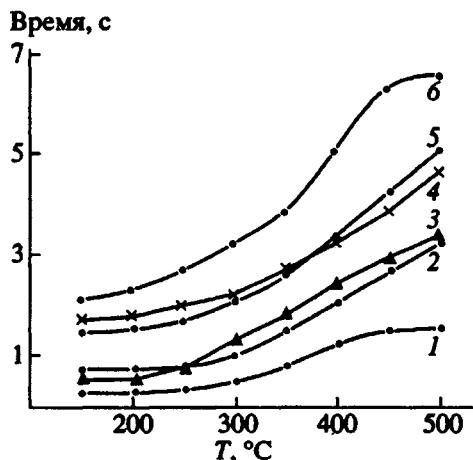


Рис. 2. Зависимость времени самостоятельного горения композиции ПЭВП : ГБЦД : Sb₂O₃ : гидроксид от температуры термообработки гидроксидов: 1 - TiO(OH)₂; 2 - γ-Al(OH)₃; 3 - Fe(OH)₃; 4 - Mg(OH)₂; 5 - Zr(OH)₄; 6 - Cu(OH)₂.

На рис. 2 представлена зависимость времени самостоятельного горения ПЭ-композиции с частичной заменой Sb₂O₃ на гидроксиды металлов, термообработанные в интервале 100 - 500°C. Необходимо подчеркнуть, что при равноценном снижении содержания оксида сурьмы без одновременного введения продуктов термообработки исследуемых гидроксидов композиция не являлась огнестойкой.

Как видно на рис. 2, эффективность огнегасящих смесей с частичной заменой Sb₂O₃ на гидратированные оксиды зависит от температуры их термообработки: время самостоятельного горения возрастает в ~2 раза при использовании продуктов, термообработанных при 450 - 500°C, по сравнению с аналогичными гидроксидами, прогретыми при 150 - 200°C. Характерно, что изменение эффективности приходится на те температурные интервалы, в которых наблюдается формирование кристаллических фаз оксидов. Вместе с тем изменение дисперсного состава порошков не является фактором, определяющим их огнегасящую эффективность. Так, несмотря на однородность дисперсного состава исследованных образцов эффективность их различна, а резкое увеличение дисперсности продуктов термообработки ГДТ в интервале 400 - 500°C не сопровождается одновременным увеличением огнегасящей способности.

Таким образом, можно заключить, что для частичной замены оксида сурьмы в составе огнестойкой полимерной композиции предпочтительнее использовать низкотемпературные (не выше 300°C) продукты термообработки гидроксидов. Однако рассмотренные данные не проливают свет на причины различной эффективности исследованных образцов, изменяющейся в следую-

щем ряду металлов: Ti > Al > Fe > Mg > Zr ≫ Cu. Для их установления исследовали фазовый и количественный состав продуктов, полученных при термическом разложении композиций, содержащей Sb₂O₃ и ГБЦД, и этой же композиции с уменьшенным содержанием Sb₂O₃ в присутствии ГДТ или гидроксида магния, термообработанных соответственно при 300 и 250°C. Одновременно исследовали продукты, образующиеся при взаимодействии гидроксидов с ГБЦД и с НВг в интервале 200 - 500°C.

Рентгенографически в сочетании с химическим анализом найдено, что, начиная с 200°C, при пропускании НВг над ГДТ и в продуктах термолиза смеси ГБЦД-ГДТ образуется оксигалогенид титана TiOBr₂. Этот же оксигалогенид обнаружен в продуктах термообработки полимерных композиций с частичной заменой оксида сурьмы на ГДТ. Образующийся оксигалогенид титана при повышении температуры до 300°C разлагается с образованием TiO₂ (анатаз).

При проведении аналогичных экспериментов с гидроокисью магния образование продуктов взаимодействия последней с ГБЦД и с НВг отмечено, начиная с 250°C: на рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы MgBr₂ · 6H₂O и MgBr₂, имеется также несколько линий малой интенсивности, относящихся к Mg₂(OH)₃Br · H₂O. Наличие кристаллогидратов обусловлено проведением эксперимента в атмосферных условиях. Такое же соотношение фаз наблюдалось в продукте взаимодействия гидроксида магния с ГБЦД или с НВг при 300°C, с повышением температуры (350 - 500°C) на рентгенограммах присутствовали только наиболее интенсивные дифракционные максимумы MgO. В продуктах термообработки и горения полимерных композиций с частичной заменой Sb₂O₃ на гидроксид магния соединений магния не обнаружено.

Из сопоставления данных (таблица) по количественному содержанию продуктов, образующихся в конденсированной фазе при горении базовой ПЭ-композиции и композиций с уменьшенным содержанием Sb₂O₃, видно, что в присутствии гидроксидов в твердых продуктах сгорания резко снижается содержание металлической сурьмы (с 21 до 7 и 4% для гидроксидов Mg и Ti), причем это снижение в 2 - 4 раза больше, чем обусловленное простым уменьшением количества Sb₂O₃. Этот результат представляется весьма существенным, так как становится понятным, что для достижения устойчивого огнегасящего эффекта приходится использовать существенно большие количества антипиренов по сравнению с соответствующим количеством сурьмы, переходящим в летучие продукты, которые активно влияют на процесс горения.

Введение гидроксидов и продуктов их термообработки позволяет существенно снизить содержание Sb₂O₃ в исходной смеси, тогда как суммар-

Состав твердофазных продуктов горения ПЭ-композиций с уменьшенным содержанием Sb_2O_3

Композиция	Данные рентгенофазового анализа	Содержание Sb, %				Содержание Ti, Mg, %
		общее	в форме Sb_2O_3	в форме $Sb_4O_5Br_2$	в форме $Sb_{\text{мет}}$	
ПЭВП-ГБЦД- Sb_2O_3	$Sb_{\text{мет}}$	25	0	4	21	—
ПЭВП-ГБЦД- Sb_2O_3 -ГДТ	$Sb_{\text{мет}}, TiO_2$	14	5	5	4	100
ПЭВП-ГБЦД- Sb_2O_3 - $Mg(OH)_2$	—	12	3	2	7	60

ное поступление летучих соединений сурьмы в газовую фазу в композициях с уменьшенным содержанием Sb_2O_3 не снижается по сравнению с базовой. Более высокая эффективность ГДТ по сравнению с другими соединениями обусловлена способностью образовывать в узком температурном интервале (200 - 300°C) оксигалогенид титана. На этой стадии идет связывание избыточного галогенводорода, и первичное взаимодействие Sb_2O_3 с НHal происходит преимущественно с образованием $SbONaI$. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение оксигалогенида титана и при наличии в зоне, примыкающей к поверхности горения, оксида сурьмы и HBr возможно протекание реакции $TiOBr_2 + Sb_2O_3 + 4HBr \rightarrow 2SbBr_3 \uparrow + TiO_2 + 2H_2O$. Образование галогенидов металлов и последующий их выход в газовую фазу, как показано на примере гидроксида магния, по-видимому, менее предпочтительно, что обусловлено более высоким ингибирующим эффектом галогенида сурьмы по сравнению с другими галогенсодержащими соединениями [9, 10].

Полученные результаты в дополнение к данным предыдущих исследований [11] свидетельствуют о принципиальной возможности регулирования эффективности действия антипиренов путем целенаправленного воздействия на характер и скорость взаимодействия огнегасящих сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в зоне

конденсированной фазы, примыкающей к поверхности горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданова В.В., Климовцова И.А., Филонов Б.О., Федеев С.С., Суртаев А.Ф., Лесникович А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 42.
- Богданова В.В., Климовцова И.А., Суртаев А.Ф., Федеев С.С., Филонов Б.О., Лесникович А.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 90.
- Богданова В.В., Цыбулько Н.Н., Лесникович А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 865.
- Богданова В.В., Климовцова И.А., Шашкина М.А. // Вестн АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1992. № 2. С. 110.
- Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С., Лесникович А.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 74.
- Федеев С.С., Богданова В.В., Суртаев А.Ф., Лесникович А.И., Румянцев В.Д., Свиридов В.В. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 11. С. 1020.
- Федеев С.С., Майорова Н.З., Лесникович А.И., Богданова В.В., Румянцев В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 150.
- Гуслев В.Г., Можайко М.А., Коваленко К.К. // Завод. лаб. 1989. № 10. С. 50.
- Hastie J. // Comb. and Flame. 1973. V. 21. № 1. P. 49.
- Simon J., Szitanyi M. // J. Therm. Anal. 1987. V. 32. № 6. P. 1915.
- Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С., Лесникович А.И. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 12. С. 1678.

Reduction of the Content of Antimony Oxide in Fire-Stable Polymers Through Controlled Interaction of Flame-Retardant Additives in the Condensed Phase

V. V. Bogdanova and I. A. Klimovtsova

Research Institute of Physicotechnical Problems, Belarussian State University,
Leningradskaya ul. 14, Minsk, 220080 Belarus'

Abstract – The chemical behavior of hydroxides and oxides of various metals partially substituted for antimony oxide in a fire-stable HDPE-based polymeric composition was studied in the region of the condensed phase adjacent to the combustion front. Factors determining the flame-retarding efficiency of hydroxides and oxides of titanium, copper, aluminum, magnesium, iron and zirconium were established. The highest flame-retarding was observed for titanium hydroxide. This is due to the ability of this compound to form titanium oxyhalides within a narrow temperature interval.