

УДК 541.64:536.4

ПРЕВРАЩЕНИЯ СУРЬМА-ГАЛОГЕН- И АЗОТ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ В ПОЛИОЛЕФИНАХ И ИХ ОГНЕГАСЯЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2001 г. В. В. Богданова

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

Поступила в редакцию 18.04.2000 г.
Принята в печать 25.10.2000 г.

Проведено сопоставительное исследование состава твердых продуктов термического разложения и горения полиолефиновых композиций с сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащими замедлителями горения. Получены прямые экспериментальные доказательства, свидетельствующие об общности процессов ингибирования горения полимеров сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащими антипиренами.

ВВЕДЕНИЕ

Огнегасящее действие сурьма-галогенсодержащих замедлителей горения исследовано достаточно подробно. Вместе с тем наиболее перспективными с экологической точки зрения являются азот-фосфорсодержащие антипирены, информация о механизме огнегасящего действия которых весьма ограничена. Согласно литературным данным [1, 2], наиболее общепринятой точкой зрения относительно синергизма азот-фосфорсодержащих замедлителей горения является образование при термолизе и горении огнестойкого композиционного материала фосфорной или полифосфорной кислот, являющихся катализаторами процессов коксования. Существенно, что в литературе не приведены экспериментальные данные, подтверждающие определяющую роль образования коксующихся продуктов для успешного ингибирования горения полимерных композиционных материалов.

С целью получения экспериментальных данных о влиянии на ингибирование горения полимеров азот-фосфорсодержащих антипиренов в настоящей работе проведено исследование количественного и качественного состава твердых продуктов пиролиза и горения ПЭ- и ПП-композиций с этими замедлителями горения. Чтобы установить общ-

ность или различие в механизме огнегасящего действия сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих антипиренов, в сопоставительном плане в аналогичных условиях рассмотрено превращение сурьма-галогеновых синергических смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температурный интервал прогревания образцов (200–500°C) выбран в соответствии с установленной температурой поверхности горения как индивидуальных полиолефинов, так и в присутствии антипиренов [3].

Фазовый состав твердых продуктов, образующихся при термообработке и горении полимерных композиций, исследовали рентгенографически на дифрактометре "Дрон-2". Качественное содержание сурьмы и фосфора находили с помощью атомно-эмиссионного анализа, который проводили на кварцевом спектрографе ИСП-28; источник возбуждения спектров – ИВС-28. Определение азота проводили по методу Кельдаля [4]. Термическое поведение полимеров, антипиренов и их смесей исследовали на дериватографе Паулик-Паулик-Эрден при скорости нагревания 5 град/мин. Огнегасящую эффективность композиционных материалов оценивали по ГОСТ 28157 (UL-94).

В качестве галогенсодержащих добавок использовали наиболее широко применяемые хлор- и

E-mail: post@fhp.bsu.unibel.by (Богданова Валентина Владимировна).

Количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения полиолефиновых композиций (время термообработки 10 мин)*

Температура термообработки, °C	Содержание азота и фосфора (%) в продуктах термообработки исходных компонентов и композиций														
	A-1	ПФА : A-1 (25 : 15)		ПП : ПФА (75 : 25)		ПЭ : ПФА (75 : 25)		ПП : A-1 (85 : 15)		ПЭ : A-1 (85 : 15)		ПП : ПФА : A-1 (60 : 25 : 15)		ПЭ : ПФА : A-1 (60 : 25 : 15)	
	N	N	P	N	P	N	P	N	N	N	P	N	P		
200	99	99	90	97.4	99.1	94.2	99	96.6	98.8	98.7	97.9	93.9	86.7		
250	80	95.1	89	91.0	95	82.6	93.6	82.6	95.2	92	89.9	91.4	84.6		
300	49	79	88	85	79.9	77	81.4	80.9	81.6	78.5	83.8	90.15	79.4		
350	27	782	85.3	77	79.8	75	78.6	79.8	80.1	67.5	41.1	81.2	46.9		
400	10	37	80.1	73	71.2	72	72.3	76.5	75.2	59.3	40.1	76.5	45.8		
450	8	14.3	75.2	69	65.3	66.9	66.2	73.1	73.2	35.5	40	74.3	45		
500	3	8	65.4	64	59.1	63.8	60.9	69.8	70.3	24.1	39.7	72.7	44.2		
Капли**	-	-	-	62.7	56.3	61.7	57.1	66.7	68.2	23	39	70.5	42.5		

* Максимальная потеря массы при термообработке ПФА при 500°C составляет 15%, в связи с чем количественный состав твердых продуктов термообработки ПФА не определяли.

** Твердые продукты горения.

бромсодержащие антипирены: хлорированный парафин $C_{27}H_{31}Cl_{15}$, гексабромбензол C_6Br_6 , гексабромциклогодекан $C_{12}H_{18}Br_6$. Сведения о рецептуре композиций с сурьма-галогенсодержащими антипиренами приведены в работах [5, 6].

Механизм огнегасящего действия азот-фосфорсодержащих замедлителей горения исследовали на примере синергической смеси полифосфата аммония (ПФА) с продуктом взаимодействия меламина с диэтиленгликоль-бис-(4-метил-3-изоцианатофефил)карбаматом (продукт A-1), полученном при эквимольном соотношении компонентов [7]. Найдено, что устойчивый огнегасящий эффект достигается при следующем соотношении компонентов: полиолефин : ПФА : A-1 = 60 : 25 : 15. Предварительно установлено, что чистые продукты A-1 и ПФА не обладают огнегасящим действием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В применении к сурьма-галогенсодержащим синергическим смесям показано [8, 9], что в твердых продуктах термического разложения и горения (каплях) полиолефиновых композиций содер-

жатся в разном сочетании соединения $Sb_4O_5Br_2$, $SbOCl$, $SbCl_3$, $SbBr_3$, Sb , причем образование каждого из этих продуктов может вносить определенный вклад в ингибицию горения, оценить который можно при сопоставлении концентрации каждого из перечисленных соединений с эффективностью синергической смеси в исследуемом полимере. В результате проведенного сопоставления количественного и качественного состава твердых продуктов термического разложения и горения с огнегасящей эффективностью сурьма-галогеновых антипиренов в полиолефинах показано, что галогенид сурьмы вносит более существенный вклад в ингибицию горения полимеров в газовой фазе по сравнению с аналогичными процессами в конденсированной фазе [10].

Рассмотрим, как осуществляется взаимодействие азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в зоне конденсированной фазы, непосредственно примыкающей к поверхности горения. Для нахождения факторов, обуславливающих различную эффективность азот-фосфорсодержащих синергических смесей в полиолефинах, исследовали фазовый и количественный состав твердыхproduk-

тов термического разложения и горения (капель) индивидуальных антипиренов, их смесей, а также ПЭ- и ПП-композиций с этими же антипиренами. При расчете содержания азота и фосфора учитывали потерю массы образцом при термическом разложении и горении.

Установлено, что на рентгенограммах исходных азот-фосфорсодержащих полимерных композиций присутствуют дифракционные максимумы исходных компонентов синергической смеси – полифосфата аммония и продукта А-1, причем такая картина сохраняется до 250°C. Начиная с 300°C, на рентгенограммах полимерных композиций отмечено уменьшение интенсивности линий ПФА и азотсодержащего антипирена, а при термообработке при 400°C регистрируются дифракционные максимумы неидентифицированной фазы, что свидетельствует о взаимодействии продуктов термического разложения компонентов синергической смеси с образованием кристаллических продуктов. При повышении температуры до 500°C происходит разложение образовавшихся продуктов с образованием рентгеноаморфных соединений.

В таблице представлены данные по количественному содержанию азота и фосфора в твердых продуктах термического разложения и горения индивидуальных антипиренов и их смесей с ПЭ и ПП. Как видно, полимерная матрица весьма существенно влияет на степень разложения и количественный состав твердых продуктов термолиза и смесей. В случае ПФА присутствие полимеров заметно ускоряет его термическое разложение с поступлением в газовую фазу летучих соединений азота и фосфора. Напротив, разложение азотсодержащей добавки, происходящей без полимера практически на цело, в полимерах замедляется, что свидетельствует о ее взаимодействии с полимерами с образованием карбонизованных остатков.

При термообработке полиолефиновых композиций с азот-фосфорсодержащей синергической смесью антипиренов для ПП по сравнению с ПЭ наблюдается более значительное поступление летучих соединений азота в газовую фазу (в 1.5–2 раза) при примерно одинаковом содержании фосфора в твердых продуктах термолиза и горения обеих композиций. Существенно, что огнегасящая синергическая смесь ПФА с продуктом А-1 эффективна в ПП, тогда как ПЭ-композиция в присутствии этой же смеси антипиренов не является огнестойкой. Из сравнения эффективности азот-фосфорсодержащей синергической смеси в ПЭ- и ПП-композициях с данными по количественному составу продуктов термическо-

го разложения и горения этих же композиций видно, что огнегасящий эффект проявляется, если в газовую фазу поступает достаточное количество летучих соединений азота. Судя по тому, что как в ПЭ-, так и в ПП-композиции поступление летучих соединений фосфора в газовую фазу примерно одинаково и не превышает 60%, можно предположить, что ингибирование radicalных процессов летучими соединениями азота в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с аналогичными процессами с участием летучих соединений фосфора.

Из сопоставления факторов, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения полимеров сурьма-галоген и азот-фосфорсодержащими замедлителями горения следует, что в обоих случаях эффективность синергических смесей выше, если в газовую фазу поступает максимальное количество летучего ингибитора горения.

Для выявления зависимости между особенностями термического разложения замедлителей горения или их смесей с полимерами и огнегасящей эффективностью исследовано термическое разложение индивидуальной добавки А-1, ПЭ, ПП, полиамида, ПЭТФ, а также смесей А-1 с перечисленными полимерами.

Индивидуальный А-1 устойчив до температуры 220–225°C. С 230°C регистрируется начало разложения образца, сопровождающееся потерей массы. При 250–370°C разложение сопровождается незначительным поглощением тепла, на конечной стадии термолиза наблюдается интенсивный экзо-эффект с максимумом 550°C.

Согласно термогравиметрическим данным, разложение ПЭ и ПП начинается при 250–260°C. Начало разложения полиамида и ПЭТФ регистрируется в этом же температурном интервале. Затем с дальнейшим увеличением температуры выше 300°C происходит интенсивное экзотермическое разложение полимеров.

При исследовании смесей полимеров с антипиреном А-1 (в ПП и ПЭ вводили 15%, а в полиамиде и в ПЭТФ – 5% азотсодержащей добавки, что соответствует концентрации этого соединения в композициях, не поддерживающих самостоятельный горения) установлено, что замедлитель горения не влияет на разложение полиамида и ПЭТФ, тогда как наблюдается существенное изменение термического поведения полиолефинов. В ПЭ в присутствии огнегасящей добавки интенсивная потеря массы регистрируется при температуре на 40°C выше по сравнению с индивидуальным полимером. При дальнейшем повышении

температуры разложение ПЭ-матрицы в присутствии антипирена происходит аналогично этому же процессу в полимере без добавки. Введение антипирена А-1 в ПП полностью изменяет характер термического разложения полимера: наблюдается исчезновение экзо-эффектов в области 500–550°C, характерных для исходных ПП и антипирена, на кривой ДТА обнаруживается эндоэффект средней интенсивности с максимумом 420°C. Эти факты свидетельствуют о наличии взаимодействия полимерной матрицы с огнегасящей добавкой в предпламенной зоне конденсированной фазы. Вместе с тем данные дериватографического исследования являются доказательством избирательного действия азотсодержащих замедлителей горения в каждом из полимеров.

Ранее для сурьма-галогенсодержащих композиций показано [11], что в зоне конденсированной фазы, примыкающей к поверхности горения, происходит превращение полимерной матрицы, существенно влияющее на скорость взаимодействия компонентов синергических смесей; структурирование полимера является одной из причин, обусловливающих различную эффективность одних и тех же антипиренов в разных полимерах. Исходя из данных ДТА и химического анализа твердых продуктов термического разложения индивидуальной азотсодержащей добавки и ее смесей с полиолефинами, можно предположить наличие термостимулируемого взаимодействия полимеров с антипиреном А-1. Действительно, в продуктах термообработки ПЭ-композиций с азот-фосфорсодержащей смесью антипиренов (рис. 1а) содержание сшитой фракции в 1.5–2 раза выше, чем для ПП-композиции (рис. 1б). Существенно, что аналогичная картина наблюдалась при термообработке композиций с сурьма-галогенсодержащими антипиренами. В соответствии с полученными данными по образованию сшитой фракции в продуктах термообработки композиций, содержащих различные синергические смеси, а также с данными по количественному поступлению летучих ингибиторов горения в газовую фазу можно полагать, что структурирование полимера уменьшает подвижность компонентов реакционной смеси и препятствует выводу летучих ингибиторов горения в газовую fazу.

Таким образом, в результате сравнительного исследования превращения сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в полимерах различных классов показано, что для обеих синергических смесей наиболее важным моментом при ингибировании горения, является своевременный, совпадающий с температурой разложения полимерной матрицы, выход достаточного ко-

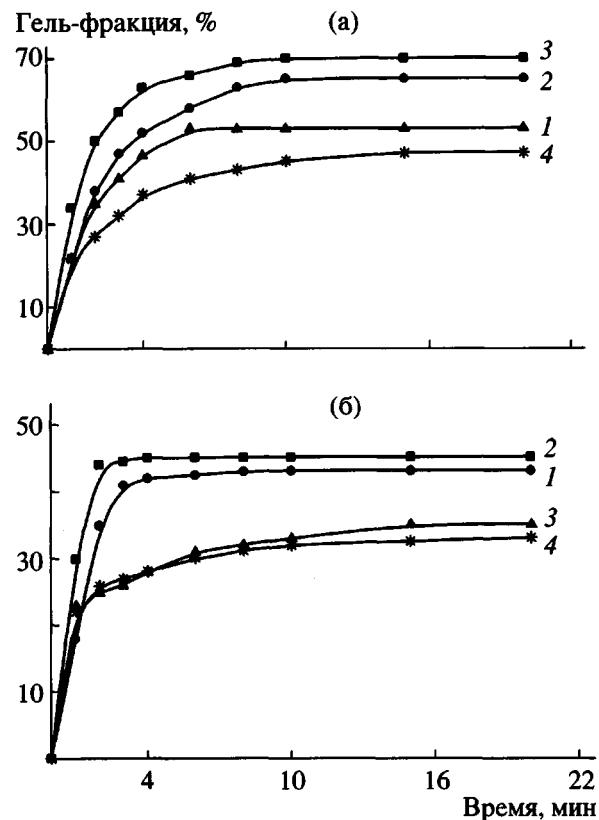


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции для композиций ПЭ-ПФА-А-1 (а) и ПП-ПФА-А-1 (б) от времени термообработки при 200 (1), 250 (2), 300 (3) и 350°C (4).

личества летучих ингибиторов горения в газовую fazу. Эффективность азот-фосфор- и сурьма-галогенсодержащих замедлителей горения определяется скоростью образования и количеством ингибиторов горения, поступающих в газовую fazу, что позволяет выработать единые подходы по подбору и регулированию эффективности сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в полимерах, регулированию взаимодействия компонентов синергических смесей в конденсированной fazе.

Важно, что эффективность как сурьма-галоген-, так и азот-фосфорсодержащих замедлителей горения определяется первичными процессами взаимодействия компонентов синергических смесей, протекающими в конденсированной fazе на фоне превращения полимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 280.
2. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. С. 205.

3. Федеев С.С., Майорова Н.З., Лесникович А.И., Богданова В.В., Румянцев В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 150.
4. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. С. 296.
5. Федеев С.С., Богданова В.В., Лесникович А.И., Майорова Н.З., Румянцев В.Д. // Хим. физика. 1983. № 8. С. 1113.
6. Bogdanova V.V., Fedeev S.S., Lesnikovich A.I., Klimovtsova I.A., Sviridov V.V. // Polym. Degrad. Stab. 1985. № 11. P. 205.
7. Богданова В.В., Прокопович В.П., Климовцова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1385.
8. 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.
9. Богданова В.В., Климовцова И.А., Филонов Б.О., Федеев С.С., Суртаев А.Ф., Лесникович А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 28. № 1. С. 42.
10. Богданова В.В., Климовцова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1570.
11. Богданова В.В., Климовцова И.А., Гусев Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1527.

The Influence of Thermally Induced Transformations of Antimony–Halogen and Nitrogen–Phosphorus–Based Flame Retardants on Their Performance

V. V. Bogdanova

*Physicochemical Research Institute, Belarussian State University,
ul. Leningradskaya 14, Minsk, 220080 Belarus*

Abstract—A comparative study of the composition of solid products of thermal degradation and combustion of polyolefin formulations containing antimony–halogen and nitrogen–phosphorus flame retardants was performed. Direct experimental evidence for the general mechanism of retarding the combustion of polymers by antimony–halogen and nitrogen–phosphorus–based fire retardants was obtained.