

## Термоокислительная деструкция композиций полидициклопентадиена с хлорсодержащими антипиренами

### Thermooxidative degradation of compositions of polydicyclopentadiene with chlorine-containing flame retardants

К.К. ТА<sup>1</sup>, В.Г. БОНДАЛЕТОВ<sup>1</sup>, В.Д. ОГОРОДНИКОВ<sup>2</sup>, Л.И. БОНДАЛЕТОВА<sup>1</sup>

K.K. TA<sup>1</sup>, V.G. BONDALETOV<sup>1</sup>, V.D. OGORODNIKOV<sup>2</sup>, L.I. BONDALETOVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia

bondaletovVG@mail.ru

Рассмотрено влияние некоторых хлорсодержащих антипиренов на процесс термоокислительной деструкции ПДЦПД. В качестве антипиренов были выбраны поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) и хлорпарафин ХП-66Т, взятые в количестве 18% от веса композиции. Показано, что основной процесс разложения композиций ПДЦПД с хлорпарафинами определяется началом разложения матричного полимера. Установлено, что наиболее эффективным из рассмотренных антипиренов является хлорпарафин ХП-66Т, снижающий тепловой эффект на стадии, предшествующей горению, на 54,3%.

**Ключевые слова:** полидициклопентадиен, хлорированные антипирены, термостойкость, термоокислительная деструкция, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Polyvinyl chloride (PVC), chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) and chlorinated paraffin CP-66T, taken in an amount of 18% by weight of the composition, were chosen as fire retardants. It is shown that the main process of degradation of compositions of PDCPD with chlorinated paraffins is determined by the onset of degradation of the matrix polymer. It was found that the most effective of the considered flame retardants is chloroparaffin CP-66T, which reduces the thermal effect at the stage preceding combustion by 54,3%.

**Keywords:** polydicyclopentadiene, chlorinated flame retardants, heat resistance, thermooxidative degradation, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-8-10

#### Введение

Полидициклопентадиен (ПДЦПД) – сшитый термореактивный полимер, обладающий хорошей термостойкостью, механической прочностью, ударной вязкостью и диэлектрическими характеристиками [1, 2]. Однако использование ПДЦПД для массового потребителя в известной мере ограничено его высокой горючестью (кислородный индекс равен 19,7). Это затрудняет его применение в областях, где требуются материалы, обладающие высокими огнезащитными свойствами.

Для снижения горючести ПДЦПД в качестве антипиренов ранее были использованы галогенорганические соединения [3, 4], соединения фосфора, азота [5] или неорганические соединения [6]. Процесс получения негорючих композиций на основе ДЦПД, полимеризующегося по метатезисному механизму с использованием катализаторов Граббса, относится к процессам полимеризационного наполнения, поэтому к антипиренам предъявляются особые требования. Высокая скорость полимеризации одновременно с низкой вязкостью мономера на начальной стадии требуют, чтобы антипирен либо был растворим в мономере, либо обладал невысокой плотностью и не успевал седиментировать в процессе полимеризации. Большинство неорганических антипиренов не удовлетворяют этим условиям. Поэтому результаты ряда работ вызывают некоторые сомнения в их адекватности и воспроизводимости [5, 6]. Галогенсодержащие органические соединения, в частности, хлорпарафины, в основном удовлетворяют этим условиям, так как имеют относительно высокую огнезащитную активность и достаточно хорошую растворимость в мономере. Несмотря на требования к ограничению использования органических хлорсодержа-

щих антипиренов, они в ближайшее время не уйдут с рынка и уверенно рассматриваются в качестве перспективных материалов [7].

Горение полимеров всегда начинается с их термоокислительной деструкции. Поэтому, чтобы оценить относительную активность антипиренов в снижении горючести полимеров, необходимо исследовать их влияние на процесс термического разложения композиций. Целью данной работы является исследование влияния хлорсодержащих антипиренов на термические характеристики их композиций с ПДЦПД.

#### Экспериментальная часть

Использовали дициклопентадиен чистоты 99,0% (Uniwise Co, КНР) после дополнительной очистки кипячением с металлическим натрием и последующей перегонкой в вакууме, ингибитор окисления – смесь Ирганокс 1010 (0,1%) + Ирграфос 168 (0,1%), поливинилхлорид марки ПВХ С СИ-70 (ОАО «Саянскхимпласт»), ХПВХ товарный (Shanghai Zhongchang Resin Co., КНР) без дополнительной очистки, хлорпарафин марки ХП-66Т. Методики получения композиций ПДЦПД с антипиренами были описаны в работе [8].

Для анализа ПДЦПД и композиций использовали термоанализатор SDT Q600. Термическое разложение проводили в воздухе при скорости подачи 100 см<sup>3</sup>/мин и скорости подъема температуры 5°С/мин.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены термограммы ПДЦПД и его композиций.

Процессы термического разложения композиций с антипиренами начинаются в области 220–230°С и в основном подобны друг другу. ПДЦПД в этих условиях стабилен до температур 420–430°С. На

рис. 2 более подробно рассмотрен начальный температурный интервал разложения композиций.

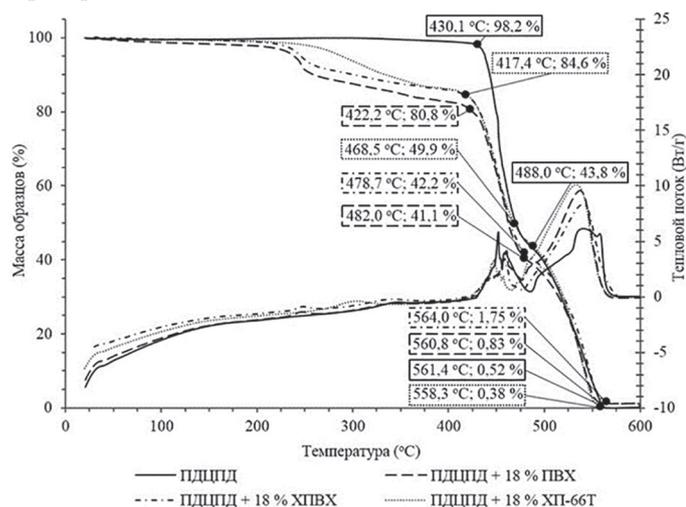


Рис. 1. Термограммы ПДЦПД и его композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т.

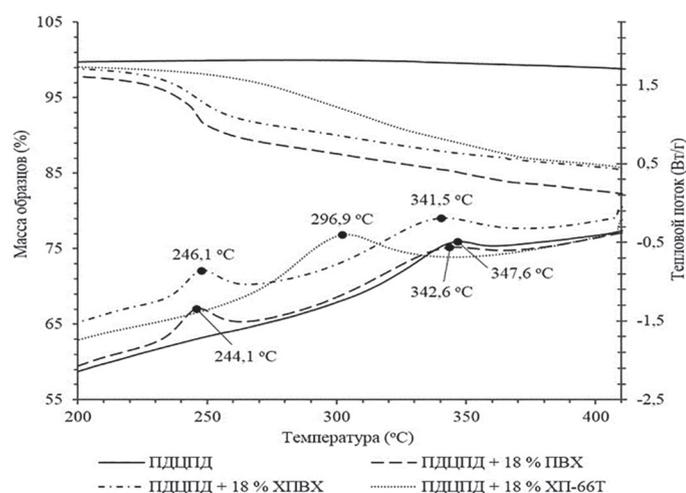
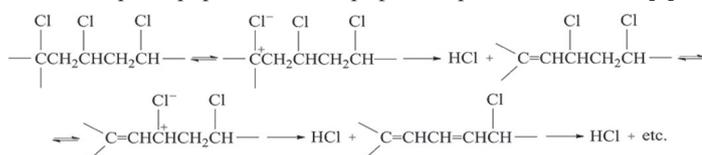


Рис. 2. Термограммы ПДЦПД и его композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т в интервале температур 200–400°C.

Очевидно, что образцы с ПВХ и ХПВХ ведут себя аналогично друг другу, что связано с их структурным подобием. Заметная постепенная деструкция наблюдается после 200°C. Первый температурный интервал быстрой потери массы для них приходится на интервал 240–260°C, который совпадает с экзо-пиками 244,1 и 246,1°C на графиках теплового потока. Вероятно, это связано с одновременно протекающими процессами отщепления хлористого водорода от молекул ПВХ и ХПВХ, образования двойных связей и вероятного аллильного окисления. Упрощенная схема квазионного дегидрохлорирования хлорпарафинов представлена ниже [9]:



Композиция ПДЦПД с ХП-66Т имеет экзо-пик, связанный с потерей массы, при значительно более высокой температуре (296,9°C), что практически на 50°C выше, нежели в случаях с ПВХ и ХПВХ. Это, вероятно, связано с нерегулярностью расположения атомов хлора в углеводородной цепи и наличием 1,1-хлорзамещенных фрагментов. Эти структурные особенности значительно снижают возможность протекания ступенчатого автокаталитического дегидрохлорирования, присущего ПВХ и ХПВХ и, соответственно, снижают общую скорость отщепления хлороводорода.

Так как реакции дегидрохлорирования протекают с поглощением тепла, то очевидно, что результирующий экзотермический эффект на этой стадии процесса связан с протеканием последующих реакций ароматизации, межмолекулярной сшивки молекул ПВХ между собой и полидидециклопентадиеном. Кроме того, возможны параллельно протекающие реакции циклопентадиена, образующе-

гося в результате ретро-реакций Дильса-Альдера, с непредельными связями дегидрохлорированных хлорпарафинов.

После образования достаточного количества двойных связей в дальнейшем возможно межмолекулярное сшивание цепей хлорпарафинов с проявлением значительного экзотермического эффекта, превосходящего эндотермический эффект дегидрохлорирования. Это приводит к появлению на графике суммарного экзотермического пика в данном интервале температур. Дополнительный экзотермический эффект также может быть связан с протеканием вторичных реакций Дильса-Альдера, дегидроциклизации и ароматизации фрагментов хлорпарафинов [10].

Масса образцов композиций ПДЦПД с хлорпарафинами в интервале температур 240–300°C снижается на 13–15% (рис. 1). Эта величина согласуется с количеством хлористого водорода, способного выделиться при дегидрохлорировании (около 10–11% от массы композиции). Потеря массы на этой стадии также может быть связана с удалением циклопентадиена, образующегося при ретро-реакциях Дильса-Альдера, низкомолекулярных продуктов взаимодействия ДЦПД с продуктами дегидрохлорирования хлорпарафинов по реакции Шрока-Граббса, а также первичных продуктов окисления.

Ниже представлены (таблица) тепловые эффекты деструкции композиций ПДЦПД с антипиренами в трех температурных интервалах.

Таблица. Тепловые эффекты деструкции композиций ПДЦПД с хлорпарафинами (18%), Дж/г.

Композиция	Температурный интервал, °C		
	235–360	425–485	485–575
ПДЦПД	194,9	1421,0	3405,0
ПДЦПД+ПВХ	268,0	769,5	4562,0
ПДЦПД+ХПВХ	246,9	869,0	4693,0
ПДЦПД+ХП-66Т	272,7	648,8	6087,0

Рассматривая суммарные тепловые эффекты в области 235–360°C, следует отметить близкие между собой по величине эффекты для композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-60Т и одновременно превышающие эффект для ПДЦПД на 37,5; 26,7; 40%, соответственно. Эта разница отражает суммарные эффекты одновременно протекающих процессов дегидрохлорирования, дегидрирования, окисления и ароматизации (карбонизации) в хлорпарафинах. Вероятно, процессы окисления образующихся непредельных и полинепредельных фрагментов и дегидроароматизации связаны с большей доступностью фрагментов хлорированных углеводородов кислороду воздуха по сравнению с фрагментами пространственно структурированного ПДЦПД. Это также подтверждается повышенной потерей массы образцов композиций, близкой по величине к содержанию антипиренов в композиции с ПДЦПД.

Кроме того, в условиях проведения анализа неизбежно частичное окисление двойных связей фрагментов макромолекул с образованием низкомолекулярных кислородсодержащих функциональных групп и продуктов окисления, в результате чего также происходит снижение массы образца. Так, например, масса образца ПДЦПД без антипиренов в этих условиях снижается на 1,5% [11]. Очевидно, что общий тепловой эффект и скорость выделения тепла при разложении композиций в этой области температур не являются определяющими для оценки эффективности хлорпарафинов как антипиренов ввиду того, что матрица (ПДЦПД) практически не разлагается.

Наиболее адекватной может быть оценка влияния антипиренов в области начала интенсивного разложения ПДЦПД. Деструкция ПДЦПД начинается с разрушения связей между макромолекулами (425–485°C) и приводит к образованию молекул линейного полидидециклопентадиена. Затем происходит деструкция С–С-связей основных цепей с образованием различных низкомолекулярных углеводородных фрагментов. Процесс интенсивного термического разложения ПДЦПД и его композиций характеризуется двумя экзотермическими пиками: в температурном диапазоне 420–470°C, предшествующем горению, и диапазоне 470–575°C (полное сгорание), представленными на термограмме (рис. 3).

В интервале температур от 425 до 485°C протекает этап разложения композиций ПДЦПД, соответствующий потере массы около 50%. В присутствии кислорода воздуха начинаются процессы окис-

ления боковых цепей макромолекул полимера с образованием относительно низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов.

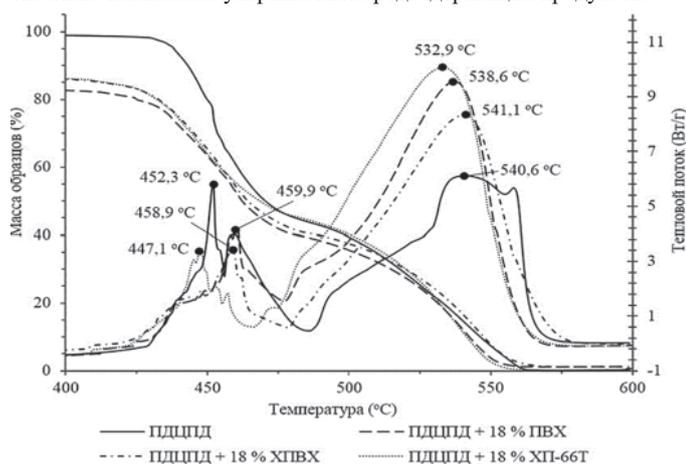


Рис. 3. Термограммы ПДЦПД и его композиций с ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т в интервале температур 400–600°C.

Тепловые эффекты (таблица) и максимальные температуры (рис. 3) на этом этапе, предшествующем горению, можно рассматривать как критерий эффективности использования хлорорганических антипиренов как относительно ПДЦПД, так и для сравнения друг с другом. Следует отметить, что формы термограмм в этом интервале температур у всех композиций имеют мультимодальный характер, что, вероятно, связано с различной структурой образовавшихся при полимеризации фрагментов ПДЦПД и возможных фрагментов ПДЦПД с привитыми фрагментами хлорированных углеводородов.

Из рис. 3 следует, что добавка ХП-66Т снижает температуру максимума теплового потока в интервале 425–485°C на 5,2°C, в то время как ПВХ и ХПВХ повышают соответственно на 7,6 и 6,6°C относительно ПДЦПД. Однако величина тепловых потоков, температурный интервал тепловыделения, величина и скорость потери массы у всех антипиренов близки друг другу и в основном определяются поведением матрицы.

Величины тепловых потоков для исследуемых образцов композиций близки между собой и лежат в области 3,5–4 Вт/г, в то время как для матричного ПДЦПД эта величина находится в области 6 Вт/г, что уже указывает на их значимую эффективность. Очевидно, что тепловые потоки при разложении не определяются простым снижением содержания ПДЦПД в композиции, а присущи специфическому влиянию антипиренов на процесс окисления.

Следует уделить особое внимание интервалу температур 425–485°C, предшествующему основному этапу горения. Тепловые эффекты разложения композиций при использовании ПВХ, ХПВХ и ХП-66Т по отношению к ПДЦПД снижаются на 45,8; 38,8 и 54,3%, соответственно. Эти величины можно рассматривать как критерий относительной эффективности использования рассматриваемого ряда хлорпарафинов при выбранной концентрации.

В области высоких температур от 485 до 580°C на термограммах наблюдаются экзотермические пики наиболее высокой интенсивности, соответствующей окислению остатка, образовавшегося при разложении ПДЦПД и его композиций. Очевидно, что здесь отсутствует закономерное влияние антипиренов на горючесть композиций, а разница между тепловыми эффектами, вероятно, связана со строением карбонизированного остатка, образовавшегося на предыдущих стадиях разложения и окисления.

## Заключение

Основной процесс разложения композиций ПДЦПД с хлорпарафинами определяется началом разложения матричного полимера. Тепловой поток разложения композиции на стадии, предшествующей горению, заметно ниже, чем для матричного полимера, и практически не зависит от вида антипирена.

Величина теплового эффекта разложения композиций на стадии, предшествующей основному этапу горения, зависит от вида антипирена. Наиболее эффективным антипиреном, согласно этому методу оценки, является хлорпарафин ХП-66Т, снижающий величину теплового эффекта разложения на этой стадии на 54,3%.

Величина теплового эффекта на последней стадии горения напрямую не зависит от вида антипирена и определяется формой и составом карбонизированного остатка, образующегося на предыдущих стадиях разложения.

## Литература

1. Yin W., Kniajanski S., Amm B. Dielectric properties of polydicyclopentadiene and polydicyclopentadiene-silica nanocomposite // IEEE International Symposium on Electrical Insulation, San Diego, CA, USA. 2010.
2. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // Chem. Mater. 2008. № 20. P. 7060–7068.
3. Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Dong Huocheng. Flame-retardant polydicyclopentadiene composition, and thermosetting material and preparation method thereof // Патент КНР №102199252. 2011.
4. Zhang Yuqing. Composite flame-retardant agent, preparation method and flame-retardant poly-dicyclopentadiene material // Патент КНР № 104327205A. 2015.
5. Tomoo Sugawara. Polymerizable composition and molded product thereof // Патент США № 7579404. 2009.
6. Yu Wenjie, Sun Jiapeng, Zhu Xiaoshu, Li Ning, Wang Jian, Dong Huocheng. Halogen-free flame-retardant dicyclopentadiene material and preparation method thereof // Патент КНР № 101792505A. 2010.
7. Юрченко А.Д., Панфилов Д.А. Обзор современных методов снижения горючести полимерных пен // Пластические массы. 2019. №9–10. С.14–19. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-14-19.
8. Та К.К., Бондалетов В.Г. Физико-механические свойства композиций полидидициклопентадиена с хлорорганическими наполнителями // Пластические массы. 2018. № 7-8. С. 42–44.
9. Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. СПб.: Профессия. 2007. 728 с. ISBN 978-5-93913-153-7/
10. Yuval Vidavsky, Yotam Navon, Yakov Ginzburg, Moshe Gottlieb, N. Gabriel Lemcoff. Thermal properties of ruthenium alkylidene-polymerized dicyclopentadiene // Beilstein J. Org. Chem. 2015. No. 11. P. 1469–1474.
11. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дидициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. № 3. С. 101–105.