

УДК 541.64:536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО
СОПОЛИМЕРА**

***П. Г. Антонов, К. В. Котегов, А. В. Антонова,
Х. В. Цубина, И. М. Алышин***

Представлены результаты исследований термоокислительной деструкции трудновоспламеняющегося стеклопластика на основе фосфорсодержащего связующего в области температур 400, 800 и 1000°. На основании данных масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа сделан вывод о том, что в газовой фазе продуктов пиролиза соединения фосфора отсутствуют, в жидкой фазе содержатся эфиры фосфорных кислот.

В последние годы значительное распространение получили методы придания огнестойкости ненасыщенным полиэфирам модификацией фосфорсодержащими мономерами [1–3].

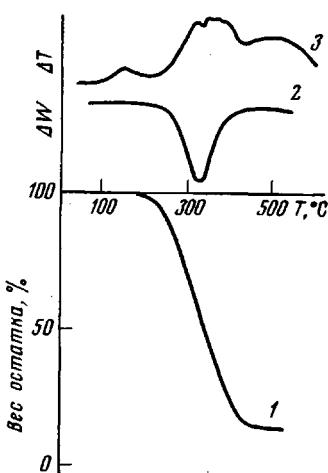


Рис. 1. Кривые термогравиметрического (1), дифференциального-термогравиметрического (2) и дифференциально-термического анализов (3) олигоэфирмалеината, диметакрилата триэтиленгликоля и фосфорсодержащего мономера

ната в смеси диметилакрилата триэтиленгликоля и фосфорсодержащего акрилата: d_D^{20} 1,1920, n_D^{20} 1,4837, содержание фосфора 2,1%.

Отверждение стеклопластика проводили в присутствии модифицированной катализитической системы на основе комплексного соединения Mn^{3+} при 20° в течение 45 суток. Процесс термической деструкции полимера изучали на дериватографе системы Паулик – Паулик при скорости нагрева на воздухе 3 град/мин. Термоаналитические измерения проводили при 20–600° (рис. 1). Энергию активации термоокислительной деструкции рассчитывали по методу Пилюяна [6].

Одной из проблем, возникающих при эксплуатации стеклопластиков на основе ненасыщенных полиэфирных смол, является токсичность продуктов их разложения. Термоокислительная деструкция стеклопластиков на основе фосфорсодержащих сополимеров и образующиеся при этом низкомолекулярные продукты пиролиза исследованы мало. Изучение газовыделения полимеров в процессе нагрева позволяет получить данные о кинетике пиролитических реакций [4]. Для определения качественного и количественного состава летучие продукты пиролиза собирают и анализируют методами ИК-спектроскопии или масс-спектрометрии. Второй метод является значительно более чувствительным и точным [5].

В данной статье описываются результаты исследований термоокислительной деструкции трудновоспламеняющегося стеклопластика.

Образцы стеклопластика изготавливали контактным методом при соотношении смолы : стеклоткань = 1 : 1. В качестве армирующего наполнителя использована стеклоткань сатинового переплетения, в качестве связующего – раствор олигоэфирмалеината и фосфорсодержащего акрилата:

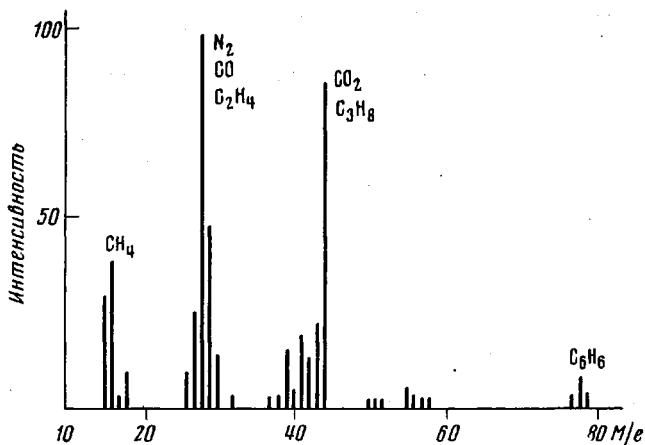


Рис. 2. Масс-спектр продуктов пиролиза стеклопластика при 400° в течение 50 мин. (температура напуска — 55°)

Пиролиз образцов стеклопластика проводили в условиях изотермического нагрева при 400 , 800 и 1000° и нормальном давлении. Время пиролиза для каждой температуры 15 и 50 мин.

Образцы стеклопластиков ($5 \times 5 \times 5$ мм) в количестве, необходимом для получения поверхности газовыделения $4,8 \text{ м}^2/\text{м}^3$, помещали в камеру сгорания. Продукты пиролиза собирали в ловушку, которую охлаждали жидким азотом. Для того чтобы

Таблица 1
Масс-спектроскопический анализ газообразных продуктов пиролиза

m/e	Количество газообразных продуктов, %			Возможные ионы
	400°	800°	1000°	
Время пиролиза 15 мин.				
15	2,8	1,3	3,9	CH_3^+
16	2,9	1,4	3,9	CH_4^+
26	—	3,2	5,2	C_2H_2^+
27	1,8	4,7	6,5	—
28	42,0	29,4	28,6	CO^+
29	5,4	11,3	5,2	C_2H_5^+
30	6,3	—	3,2	C_2H_6^+
32	1,3	0,5	2,6	—
39	—	3,2	3,9	—
41	1,8	4,7	5,2	—
42	1,8	3,2	3,9	—
43	2,7	4,7	2,6	—
44	31,2	32,4	27,3	CO_2^+
45	—	Практически отсутствуют		—
200	—	Практически отсутствуют		—
Время пиролиза 50 мин.				
15	2,0	3,0	3,2	—
16	2,0	6,8	7,0	CH_4^+
28	55,0	69,8	64,0	CO^+
32	18,2	14,4	11,2	O_2^+
44	22,8	13,2	15,8	CO_2^+
45	—	Практически отсутствуют		—
200	—	Практически отсутствуют		—

в ловушке не конденсировался кислород воздуха, использовали газовый затвор. После пиролиза температуру ловушки поднимали до комнатной и летучие продукты пиролиза (газовая фаза) отбирали в стеклянную ампулу, предварительно вакуумированную до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ тор. После отбора газовой фазы в ловушке оставалась темно-коричневая вязкая жидкость (жидкая фаза).

Масс-спектры снимали на отечественном масс-спектрометре М-1303 и регистрировали шлейфовым осциллографом Н-107 в пределах от 10 до 200 m/e в виде набора пиков различной высоты, которая пропорциональна интенсивности ионного пучка данной массы и, следовательно, парциальному давлению компонента в системе напуска [7]. Энергия ионизирующих электронов составила 70 эВ, ускоряющее напряжение – 2000 в.

Масс-спектрометрически анализировали газовую фазу – продукты, летучие при комнатной температуре, и жидкую фазу – продукты, летучие при остаточном давлении.

Таблица 2
Масс-спектроскопический анализ жидкой фазы пиролиза (время пиролиза 50 мин.)

m/e	Состав продуктов пиролиза (%) при температуре, °C			Возможные ионы	m/e	Состав продуктов пиролиза (%) при температуре, °C			Возможные ионы
	400	800	1000			400	800	1000	
17	4,5	3,8			70	0,5		0,4	
17	4,5	3,8	1,4		71	0,7		0,4	
18	20,0	22,0	7,1	H ₂ O ⁺	73	1,7		0,4	
26	1,0	0,8	1,0		74	1,4		1,2	
27	3,6	3,6	3,6		75	0,4		0,8	
28	4,0	3,8	2,6	CO+C ₂ H ₄ ⁺	76	0,4		0,4	
29	3,6	3,6	4,2		77	1,2	3,8	3,4	
30	0,7	1,1	0,6	C ₂ H ₆ ⁺	78	1,0	1,6	2,9	
31	2,6	4,2	2,6		79	0,5	0,8	0,8	[PO ₃ ⁺]
38	0,7	0,8	0,4		81	0,4	0,4	0,4	[PO ₃ H ₂ ⁺]
39	3,3	5,0	4,7						
40	1,2	2,1	1,4		83	0,4	0,4	0,4	[PO ₃ H ₃ ⁺]
41	5,2	7,7	6,1		84	0,4		0,4	[PO ₃ H ₄ ⁺]
42	1,7	2,1	1,4		85	0,4		0,4	
43	5,2	6,2	5,5						
44	4,0	2,5	3,7	CO ₂ +C ₃ H ₈ ⁺	86	1,0	2,0	2,0	
45	2,1	2,5	2,0		87	0,7	0,8	0,4	
50	1,0	—	1,2		88	1,0	0,8	0,4	
51	1,2	1,6	3,0		91	1,0	0,8	2,9	
52	0,5	—	0,9		92	0,5		1,5	
53	0,7	—	0,9		100	0,5	0,8	0,4	
54	0,4	—	0,4		101	0,6	0,8	0,4	
55	1,7	—	1,5		102	0,6	0,8	0,4	
56	1,0	—	0,4		103	1,2	1,2	2,9	
57	2,1	—	1,4		104	2,5	4,2	4,3	
58	1,0	—	0,9		105	1,0	0,8	2,6	
63	0,5	—	1,2		115	—	0,8	0,8	
65	0,5	0,7	0,8	[PO ₂ H ₂ ⁺]	116	—	0,4	0,3	
67	1,0	—	0,4		117	0,5	1,1	1,6	
68	0,7	—	0,4		118	0,7	1,7	2,0	
69	2,6	1,6	2,0		119	—	—	—	
					120	—	2,1	0,9	
						$\Sigma = 100\%$	$\Sigma = 100\%$	$\Sigma =$	$= 100\%$

лении $1 \cdot 10^{-6}$ тор и 60°. Результаты опытов представлены в табл. 1, 2 в виде отношения интенсивности каждого пика к сумме всех пиков данного спектра. На рис. 2 интенсивность выражена относительно пика массой 28 m/e (N_2).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 с призмой NaCl в стандартных условиях (постоянная ширина щели, усиление, скорость барабана). Для учета влияния соседних линий спектра на интенсивность аналитической полосы использован метод базисной линии [8].

Количественное определение фосфора в продуктах пиролиза было осуществлено методами элементного анализа (табл. 3).

Данные рис. 1 показывают, что термоокислительная деструкция сополимера олигоэфирмалеината с диметакрилатом триэтиленгликоля и фосфорсодержащим мономером начинается при 230°. В области температур 350–400° вес быстро убывает до 80% потерь. Процесс деструкции сопро-

вождается экзотермическим эффектом с максимумом при 340°. Энергия активации процесса — 11 ккал/моль.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термоокислительного распада при 400, 800 и 1000° представлен CO^+ , CO_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , C_2H_2^+ , C_2H_5^+ , обнаружены также ионы некоторых других углеводородов (табл. 1). В жидкой фазе продуктов термоокислительного распада в ис-

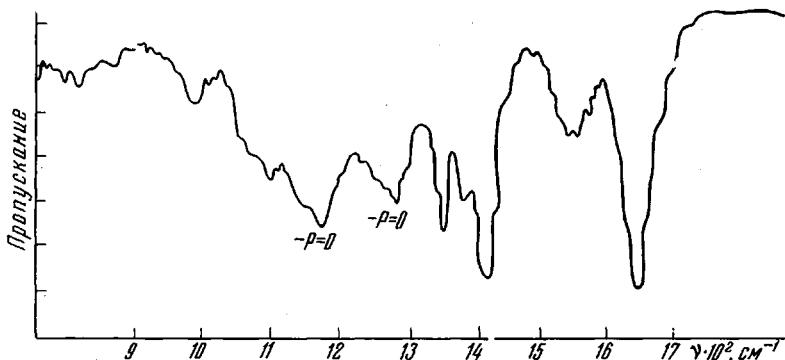


Рис. 3. ИК-спектр жидкой фазы продуктов пиролиза при 800°

следуемой температурной области являются ионы OH^+ , CO^+ , C_2H_4^+ , CO_2^+ , а также PO_3^+ , PO_3H_2^+ , PO_3H_3^+ , PO_3H_4^+ (табл. 2).

В литературе имеется мало сведений относительно количественных закономерностей процессов пиролиза органических соединений фосфора. Общей тенденцией пиролиза бескислородных фосфорорганических соединений является отделение фосфора от углеводородной части вещества, как это имеет место в случае аминов; для кислородсодержащих фосфорорганических соединений, по-видимому, более характерно сохранение связей кислорода с фосфором [9], так что в конечном счете вещество распадается на углеводородную часть и гетерополикислоты фосфора. Поскольку образец исследуемого стеклопластика содержал кислородсодержащее фосфорорганическое соединение, выделение гидридов фосфора было маловероятным. Действительно, масс-спектры гидридов фосфора обязательно содержат группу пиков ионов с m/e 31 (P^+), 32 (PH^+), 33 (PH_2^+), 34 (PH_3^+), причем все перечисленные ионы должны присутствовать одновременно [10]. Из табл. 1 видно, что масс-спектр легколетучей части продуктов пиролиза не содержит указанной выше группы пиков, что свидетельствует об отсутствии гидридов фосфора среди легколетучих продуктов.

В масс-спектрах эфиров кислот фосфора в качестве аналитических могут быть использованы пики ионов (m/e) 65 (PO_2H_2^+), 82 (PO_3H_3^+), 83 (PO_3H_4^+) — для триалкилфосфонатов [11], 47 (PO^+), 79 (PO_3^+), 80 (PO_3H^+) — для диалкилфосфитов [12], 47 (PO^+), 48 (POH^+), 65 ($\text{PO}_2\cdot\text{H}_2^+$) для фосфонатов [13], 47 (PO^+), 81 (PO_3H_2^+), 82 (PO_3H_3^+), 83 (PO_3H_4^+), 99 (PO_4H_4^+) — для фосфатов [14].

Из табл. 2 видно, что масс-спектр жидкой фазы содержит из числа указанных выше пики ионов с 65, 79, 83 m/e и интенсивностью 0,4—0,8% суммарной интенсивности пиков масс-спектра, т. е. в жидкой фазе продуктов пиролиза присутствуют эфиры кислот фосфора.

Таблица 3
Содержание фосфора в продуктах пиролиза

Т. пиролиза, °С	Содержание фосфора, %	
	жидкая фаза	твердый остаток
400	0,52	0,58
800	0,80	0,26
1000	1,38	Следы (<0,2)

Этот вывод подтверждается спектральными исследованиями (рис. 3). Полосы поглощения при 1170 и 1290 см^{-1} могут относиться к колебаниям групп --P=O [15], что подтверждает наличие в жидкой фазе эфиров фосфорных кислот. Данные элементного анализа также указывают на присутствие фосфора в составе жидкой фазы.

Таким образом, на основании масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа можно сделать заключение, что в газовой фазе продуктов пиролиза соединения фосфора отсутствуют; в жидкой фазе продуктов пиролиза содержатся эфиры фосфорных кислот, т. е. в результате термоокислительной деструкции сополимера олигоэфирмалеината с диметакрилатами, в состав которого входит соединение пятивалентного фосфора, не образуется летучих токсических продуктов, содержащих фосфор.

Поступила в редакцию
18 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов, С. Н. Думов, Пласт. массы, 1971, № 1, 10.
2. И. М. Альшиц, Х. В. Цубина, В. А. Тютина, Технология судостроения, 2, 15, 1974.
3. Л. В. Быкова, З. В. Михайлова, С. И. Таубкин, Н. С. Никитина, Л. П. Карекина, С. М. Шнер, И. К. Рубинова, Пласт. массы, 1974, № 2, 9.
4. Э. Н. Полякова, В. А. Чубарев, В. С. Арефьев, Ю. В. Жердев, А. Я. Королев, Высокомолек. соед., А14, 1880, 1972.
5. А. П. Андреев, В. В. Зайцева, С. Д. Анапенко, Пласт. массы, 1973, № 9, 62.
6. Н. А. Пилоян, Ж. неорганич. химии, 12, 8, 1967.
7. Дж. Барнард, Современная масс-спектрометрия, «Химия», 1957.
8. А. А. Бабушкин, А. Р. Стриганов, Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962.
9. W. J. Bailey, W. M. Muir, F. Marktscheffel, J. Organ. Chem., 27, 4404, 1962.
10. F. P. Lossing, A. W. Tierkuer, W. A. Bryee, J. Chem. Phys., 19, 1254, 1951.
11. J. L. Ocolowitz, G. L. White, Analyt. Chem., 35, 1179, 1963.
12. J. Fischer, M. Halmann, J. Chem. Soc., 1964, 31.
13. T. Nischiwaki, Tetrahedron, 22, 1383, 1966.
14. D. A. Bafus, E. J. Gallegos, R. W. Kiser, J. Phys. Chem., 70, 2614, 1966.
15. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 218.