

**ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТА НА ИЗМЕНЕНИЕ
СТРУКТУРЫ СПИТЫХ ПОЛИГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТОВ
ПРИ ИХ ПИРОЛИЗЕ**

**Кодолов В. И., Повстугар В. И., Алямовский С. И.,
Спасский С. С., Трапезников В. А.**

В данной работе предпринята попытка выяснить роль фосфорсодержащего фрагмента в образовании карбонизованных слоев при пиролизе спитых полигликольмалеинатов, а также определить структуру остатков пиролиза. Решение этих вопросов может способствовать установлению механизма ингибирования соединениями фосфора горения и пиролиза полимерных материалов.

Объектами исследования были остатки пиролиза сополимеров 1, 2, 3 и смеси 4 (состав сополимеров и смеси приведены в таблице). Кроме того, изучали деструкцию поли-1,3-бутиленмалеинатметилфосфоната (ПБММФ), поли-1,3-бутиленмалеинатфенилфосфоната (ПБМФФ), смесей (5 и 6) метилфосфоновой кислоты (МФК) и трифенилфосфата (ТФФ) с нафталином. Синтез МФК и ТФФ, их очистка и идентификация проведены в соответствии с литературными данными, т. пл. этих соединений,

**Характеристика остатков пиролиза спитых фосфорсодержащих
полигликольмалеинатов**

Сополимер, №	Спитый полизифир	Содержание фосфора, %	Потеря веса при горении, %	Количество остатков пиролиза, %	Межплоскостное расстояние d , Å	I_{\max}/B	E_{CB}^{P2p} , эв (900° К)
1	ПЭМФФ, Ст, ММА	4,6	9	31	3,67	5,5	134,5
2	ПДЭГМ, ПЭМФтАФ, ГМА, ДАМФ	4,8	11	33	3,82	2,4	—
3	ППМФт, ППАГФт, ГМА, ДАМФ	5,6	16	21	3,86	1,2	134,5
4	Смесь МФК и сополимера ПДЭГМ, Ст	7,0	—	28	3,64	1,8	134,3

Примечание. ПЭМФФ (0,7 вес. ч.) — полиэтиленмалеинатфенилфосфонат, Ст (0,15 вес. ч.) — стирол, ММА (0,15 вес. ч.) — метилметакрилат; ПДЭГМ (0,21 вес. ч.) — полидиэтиленгликольмалеинат, ПЭМФтАФ (0,16 вес. ч.) — полиэтиленмалеинатфталаталлилфосфонат, ГМА (0,41 вес. ч.) — глицеридметакрилат, ДАМФ (0,22 вес. ч.) — диглицидилметилфосфонат; ППМФт (0,24 вес. ч.) — полипропиленмалеинатфталат, ППАГФт (0,20 вес. ч.) — полипропиленаллиглицеринфталат, ГМА (0,24 вес. ч.), ДАМФ (0,32 вес. ч.); I_{\max} — высота линии на дифрактограмме, В — полуширина линии на дифрактограмме.

R_K МФК совпадают с литературными [4]. Синтез сополимеров и олигомеров проведен по методикам, аналогичным описанным в [2, 3]. Деструкцию олигомеров проводили в колбе с обратным холодильником после вытеснения воздуха сухим, очищенным от следов кислорода азотом. Деструкцию смесей МФК или ТФФ с нафталином осуществляли в процессе съемки спектров.

Пиролиз фосфорсодержащих полимеров осуществляли в кварцевой печи в атмосфере аргона при 1020—1170° К в течение 3,5 мин.

Остатки пиролиза полимеров подвергали нагреву в спектрометре до 900° К.

Рентгенографический анализ проводили в CuK_{α} -излучении с использованием порошковых камер РКУ-144М и дифрактометра ДРОН-0,5.

Исследование методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) осуществляли в автоматизированном магнитном спектрометре [4]. Возбуждение проводили MgK_{α} -излучением.

Остатки пиролиза исследованных сополимеров структурноупорядочены, о чем свидетельствует наличие на рентгенограммах образцов, наряду с гало, четких рефлексов. Интересно отметить, что величина d меняется

симбатно, а параметр I_{\max}/B , предложенный в [5], — антибатно изменению потерь массы при горении (таблица), что может указывать на определяющую роль пиролиза при горении исследованных полимеров. Проведенные исследования показали, что при пиролизе сшитого стиролом полидиэтиленгликольмалеината (ПДЭГМ) практически не образуется остатка, а смесь, представляющая собой тот же сополимер с МФК, в тех же условиях разрушается с образованием 28% остатка, межплоскостное расстояние сильной линии на рентгенограмме которого приближается к d на рентгенограмме аналогичного сополимера 1, включающего связанный фосфор.

Согласно электронным спектрам остатков пиролиза, энергия 2р уровня фосфора ($E_{\text{св}}\text{P}2\text{p}$), рассчитанная относительно 1S линии углерода, близка к энергии 2р уровня фосфора, окруженного четырьмя кислородами. Спектры углерода этих образцов характеризуются одной линией, интенсивность которой почти не меняется или даже растет при прогреве остатков пиролиза в спектрометре. Полуширина 1S линии углерода невелика (1,9 эв), поэтому можно считать, что большая часть углерода не связана с кислородом. Из этих данных можно полагать, что фосфорсодержащий фрагмент в сшитых полиэфирах или добавка кислот приводит при горении или пиролизе указанных полимеров к образованию упорядоченного остатка, состоящего из полифосфорной кислоты или ее производных и угольного слоя.

Судя по данным [6], образование кислот фосфора возможно при температурах до 600° К в полимерах. Поскольку в исследованных сополимерах фосфорсодержащий фрагмент находится в боковых ответвлениях, изучали деструкцию олигоэфиров, содержащих аналогичные фрагменты. В результате деструкции ПБММФ и ПБМФФ получены два продукта, один из которых не содержит фосфора, а другой после перекристаллизации из воды представляет собой МФК или ФФК в зависимости от исследованного олигоэфира.

Являются ли полученные кислоты катализатором образования углеродных слоев при этих температурах? Согласно РЭС исследования изменения интенсивности 1S линии углерода I_c в спектрах смесей 5 и 6 отмечены уже при 470° К. I_c в спектрах смеси 5 (с МФК) при прогреве до 900° К возрастает в 2 раза, а в спектрах смеси 6 (с ТФФ) при тех же условиях падает почти в 6 раз. При этом углерод так же, как в остатках пиролиза, характеризуется в спектрах одной линией, а $E_{\text{св}}\text{P}2\text{p}$ близка к $E_{\text{св}}\text{P}2\text{p}$ фрагмента, в котором фосфор окружен четырьмя кислородами: 134,7 эв (смесь 5) и 134,1 эв (смесь 6). Эти данные свидетельствуют о большей степени науглероживания при деструкции смеси 5, чем смеси 6, что согласуется с данными о меньшей антипирирующей способности ТФФ по сравнению с кислотами фосфора.

Институт химии и институт физики металлов
Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
26 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Пурдела, Р. Вылчану, Химия органических соединений фосфора, «Химия», 1972.
2. С. С. Спасский, В. И. Кодолов, Н. А. Оболонская, А. И. Тарасов, Пласт. массы, 1965, № 2, 13.
3. В. И. Кодолов, Г. А. Семернева, Г. Л. Мочалова, Структура и свойства органических соединений в конденсированных фазах, Свердловск, 1975, вып. 34, стр. 16.
4. В. А. Трапезников, А. И. Ефименко, В. И. Повстугар, А. В. Евстафьев, В. П. Сапожников, И. Н. Шабанова, Международный симпозиум «Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия», Киев, 1975, стр. 60.
5. У. Катаяма, Nippon Kagaku Kaishi, 1975, № 9, 1551.
6. V. I. Kodolov, S. S. Spasskii, International Symposium Macromolecules, Helsinki, v. 5, 1972, p. 61.