

УДК 541.64:546.18

**ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА НА ПРОЦЕСС ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Сахарова А. А.,
Попова Т. В., Фрунзе Т. М., Берлин Ал. А.*

Изучены процессы деструкции ПММА, содержащего различные соединения фосфора, и связанные с этим процессом величины скорости газовыделения и температуры поверхности слоя полимеров в зависимости от содержания в них фосфора. Показано ингибирующее действие фосфора на процесс высокотемпературного пиролиза ПММА, что выражается в снижении скорости газовыделения с введением фосфора при реализации на поверхности полимеров одинаковых температурных режимов.

Одним из направлений в изучении огнестойкости полимерных материалов является исследование влияния добавок различных ингибиторов на термическую деструкцию полимеров. В настоящей работе изучено влияние фосфора и его соединений (как эффективных ингибиторов горения [1, 2]) на высокотемпературный пиролиз ПММА.

Термическая деструкция чистого ПММА достаточно хорошо изучена. Существует целый ряд работ, посвященных как вопросам теплового режима на поверхности пиролизуемого ПММА [3, 4], так и вопросам кинетики и механизма его деструкции [5, 6]. Деструкция ПММА, содержащего фосфор в качестве ингибитора горения, изучена недостаточно хорошо. В работе [7] описано влияние содержания фосфора, включенного в ПММА в виде диаллилметилфосфоната, на процесс выгорания сферического образца полимера. Показано, что с увеличением содержания фосфора происхо-

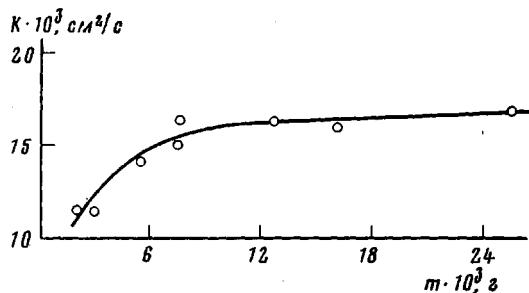


Рис. 1. Зависимость константы скорости испарения от начальной массы образцов ПММА при $T_\infty=815^\circ$

дит увеличение значений кислородного индекса и незначительное (на 10–15 %) увеличение константы скорости выгорания. Прослеживается тенденция резкого изменения всех параметров горящего образца полимера уже при малом содержании фосфора.

В нашей работе была поставлена задача изучить процесс деструкции ПММА, содержащего различные соединения фосфора, и связанные с этим процессом величины скорости газовыделения и температуры поверхности слоя полимеров, что необходимо для определения кинетических параметров деструкции.

Исследования проводили на сополимерах MMA с диаллилметилфосфонатом (ДАМФ), содержащих 0; 1; 5; 10; 50 мол.% последнего (содержание фосфора соответственно 0; 0,31; 1,49; 2,88 и 11,23%) с $M=150\,000$ и на фосфорсодержащем ПММА

(ФПММА), имеющим 0, 2, 4 и 6,7 вес.% фосфора и $M=100\,000$. Эксперимент проводили по предложенной нами методике, описанной в работе [8]. Величину образца выбирали по результатам предварительного эксперимента, который показал (рис. 1), что константа скорости газовыделения не зависит от размера (веса) образца, начиная с величины $10-12 \cdot 10^{-3}$ г.

Для изучения кинетики деструкции ПММА, содержащего фосфор, было исследовано влияние температуры окружающей среды T_∞ на скорость газовыделения и температуру поверхностного слоя полимеров. Опыты проводили на образцах малого размера (рис. 1), которые прогреваются достаточно быстро. Газовыделение из капли полимера формально описыва-

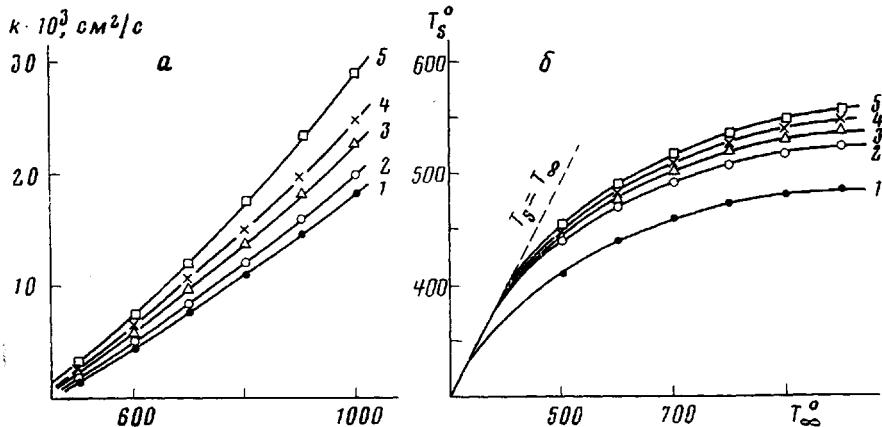


Рис. 2. Зависимость константы скорости испарения (а) и температуры поверхности образца T_s (б) от температуры окружающей среды T_∞ для исходного ПММА ($M=150\,000$) (1) и сополимеров ММА, содержащих 1 (2), 5 (3), 10 (4), 50% ДАМФ (5) и 0,31 (2), 1,49 (3), 2,88 (4) и 11,23% Р (5)

лось законом Срезневского, выведенного для случая испарения капли жидкого топлива [9]

$$d^2 = d_0^2 - k\tau, \quad (1)$$

где d_0 , d — начальный и текущий диаметры образца соответственно (см); k — константа скорости испарения ($\text{см}^2/\text{с}$); τ — время испарения (с).

Из кривых зависимости массы от времени по уравнению

$$k = \left(\frac{6}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta m^{\frac{1}{2}}}{\Delta \tau} \quad (2)$$

(m — текущая масса образца, г; ρ — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$), выведенному из уравнения (1), были получены значения констант скорости газовыделения для ПММА, содержащего различные сомономеры с разным содержанием фосфора.

На рис. 2, а представлены кривые зависимости константы скорости газовыделения от температуры окружающей среды для образцов сополимеров ММА с ДАМФ, содержащих различное количество фосфора. Видно, что с увеличением содержания фосфора величина k незначительно увеличивается. Для образцов ФПММА вид кривых аналогичный. В табл. 1 показаны значения констант скорости газовыделения k в зависимости от температуры окружающей среды T_∞ для ФПММА.

Из рис. 2, б видно, что с увеличением содержания фосфора температура поверхности полимеров значительно повышается. Вид кривых для ФПММА аналогичен виду кривых для сополимеров ММА с ДАМФ. В табл. 2 представлены значения температур поверхностного слоя ФПММА в зависимости от температуры окружающей среды.

Исходя из данных табл. 1 и 2 были получены зависимости константы скорости газовыделения от температуры, которая развивается на поверхности полимеров (рис. 3). Из рисунка видно, что при реализации на поверхности полимеров одинаковой температуры константа скорости газовы-

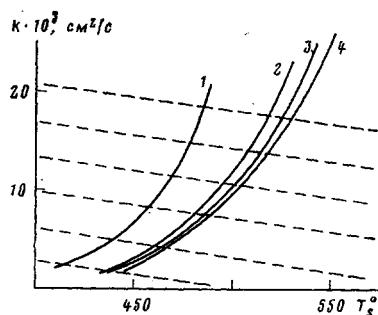


Рис. 3

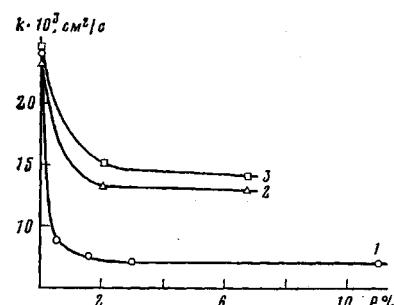


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость константы скорости испарения от температур поверхности для ПММА ($M=150\ 000$) (1) и сополимеров ММА, содержащих 1 (2), 5 (3) и 10% ДАМФ (4) и 0,31 (2), 1,49 (3) и 2,88% Р (4)

Рис. 4. Зависимость константы скорости испарения от содержания фосфора в ПММА при реализации на поверхности полимеров одинаковых температурных режимов:
1 – сополимер ММА с ДАМФ; 2, 3 – ФПММА; $T_s=490$ (1, 2), 495° (3)

деления падает с увеличением количества фосфора в полимере. Кривые скорости газовыделения можно рассматривать как кривые скорости теплопоглощения в результате реакции деструкции полимеров. Штриховые линии представляют собой скорости теплоприхода, каждая из которых соответствует одинаковой температуре внешней среды T_∞ .

Точки пересечения кривых теплоприхода и теплопоглощения соответствуют стационарному режиму газовыделения при данной T_∞ . Видно, что при одинаковых условиях внешней среды на поверхности полимеров с введением фосфора реализуются более высокие температуры.

На рис. 4 показаны кривые зависимости константы скорости газовыделения от содержания фосфора для разных сополимеров ПММА. Видно, что резкое изменение k происходит уже при малом содержании фосфора в полимере. Это согласуется с данными работы [7], где показано, что резкое изменение параметров горения полимеров происходит при малых значениях в них фосфора.

Таблица 1

Значения k для фосфорсодержащих образцов ПММА при различных температурах окружающей среды T_∞°

Содержание фосфора, %	k (см ² /с) при					
	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
0	3,0	6,6	10,2	15,0	20,0	26,0
2,0	3,7	7,2	11,5	17,0	23,0	29,5
4,0	4,5	8,5	13,5	19,0	25,5	32,0
6,7	5,0	10,2	16,0	22,0	28,0	34,5

Таблица 2

Значения T_s для фосфорсодержащих образцов ПММА при различных температурах окружающей среды T_∞°

Содержание фосфора, %	T_s при					
	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
0	415	440	460	475	485	495
2,0	440	465	485	500	515	525
4,0	440	465	485	500	515	525
6,7	445	475	500	520	535	545

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что с введением в ПММА соединений, содержащих фосфор, скорость деструкции значительно снижается при реализации на поверхности полимеров одних и тех же температурных режимов.

При одинаковых условиях внешней среды с введением фосфора в ПММА значения температур поверхности сдвигаются в область более высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flame Retardancy of Polymeric Materials / Ed. Kuryla W. C., Papa A. I. N. Y.: 1973, v. 1, p. 140.
2. Разинская И. Н., Агеева В. А., Ермилина Н. И., Рубцова И. К., Штаркман Б. П. Пласт. массы, 1977, № 2, с. 27.
3. Жубанов В. А., Довлигин Т. Х., Гибов К. М. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 10, с. 746.
4. Гайнутдинов Р. Ш., Еналеев Р. Ш., Аверко-Антонович В. И. В кн. Горение и взрывы: Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1972, с. 120.
5. Schneider Ioan-Adam, Hurdus Natalia. Macromolec. Chem., 1977, B. 178, № 2, S. 547.
6. Штейнберг А. С., Ульбин В. Б., Долгов Э. И., Манелис Г. Б. В кн. Горение и взрывы: Материалы III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1972, с. 124.
7. Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 873.
8. Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 16.
9. Вильямс Ф. А. Теория горения М.: Наука, 1971, с. 76.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
13.VIII.1980

PHOSPHORUS EFFECT ON THE PROCESS OF HIGH-TEMPERATURE PYROLYSIS OF POLYMETHYL METHACRYLATE

*Gal'tchenko A. G., Khalturinskii N. A., Sakharova A. A.,
Popova T. V., Frunze T. M., Berlin Al. Al.*

Summary

The degradation processes in PMMA containing various phosphorus compounds have been studied, and related with this process values of the evaporation rate and temperature of the surface layer of polymers have been measured as function of the phosphorus content. The inhibiting action of phosphorus on the process of high-temperature pyrolysis of PMMA was shown exhibiting in a decrease of the evaporation rate with phosphorus introducing for the same temperature regimes on polymers surface.