

УДК 541(126+64):547.241

**ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С НЕКОТОРЫМИ ЭФИРАМИ  
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Разинская И.Н., Суменков К.Ф., Плаксина Н.Л.,  
Лихтеров В.Р., Померанцева Э.Г., Штаркман Б.П.*

Изучены особенности горения композиций ПММА с двумя парами фосфатов — *тристиглицилфосфатом* и *фенил-бис-(2-хлорэтил)fosфатом*. Показано, что огнегасящее действие антипиренов определяется не только общим содержанием фосфора и галогенов, но и химическим строением фосфатов, которое оказывает существенное влияние на термодинамический спад композиции и ее поведение в пламени.

ПММА относится к числу пожароопасных материалов; его кислородный индекс составляет 17,5. Повышение огнестойкости ПММА является актуальной задачей в связи с широким использованием его в различных областях техники.

Одним из наиболее практически доступных классов антипиренов для ПММА являются эфиры фосфорной кислоты. Совмещаясь с ПММА, они обеспечивают сохранение высокой светопрозрачности материалов, понижая их пожароопасность [1–3]. В связи с этим изучение особенностей горения ПММА в зависимости от содержания в нем различных эфиров фосфорной кислоты с целью выяснения их роли в повышении огнестойкости полимера представляет практический интерес.

Объектами исследования служили смеси ПММА с двумя парами фосфатов — *тристиглицилфосфатом* (TXЭФ) с *тристиглизилфосфатом* (TXПД) и *фенил-бис-(2-хлорэтил)fosфатом* (DXЭФФ) с *фенил-бис-(1-метил-2-хлорэтил)fosфатом* (DXПФФ). Характеристики этих эфиров приведены в таблице.

Выбранные пары фосфатов позволили проверить влияние строения галогеналкильного радикала на огнегасящие свойства. Этот вопрос имеет принципиальное значение, так как существует мнение, что эффективность антипирена определяется главным образом общим содержанием в нем огнегасящих элементов — фосфора и галогенов, а химическая структура его не играет заметной роли [4, 5].

В данном случае TXЭФ и DXЭФФ более обогащены фосфором и хлором, чем соответственно TXПД и DXПФФ (таблица).

Материал для испытаний представлял собой пластины толщиной 3 мм, полученные полимеризацией в массе между силикатными стеклами смесей ММА, выбранных фосфатов и дицилогексилпероксидикарбоната (0,3 вес.%) в качестве инициатора. Полимеризацию осуществляли в две стадии: при 298 К (12–14 ч) и при 373 К (1 ч).

Изучение параметров горения проводили на специально сконструированной стеклянной ячейке 8, схема которой показана на рис. 1. Образец для испытаний 1 в форме бруска высотой 30 мм и шириной 5 мм закрепляли вертикально с помощью специального держателя 4, установленного в резиновой пробке 3, и поджигали сверху раскаленной никромовой спиралью 5. Газовую смесь азота и кислорода заданного состава подавали снизу через двойную решетку 7 с постоянной скоростью 0,0167 л/с. Расход газов определяли с помощью мыльно-пленочного измерителя, который широко используется в газовой хроматографии [6].

Температурные параметры горения записывали автоматически на компенсационном самопишущем потенциометре марки КСП-4 с помощью хромель-алюмелевой термопары 6, которую вставляли в просверленное в боковой плоскости образца отверстие диаметром 0,6 мм на расстоянии 5 мм от его верхнего торца. Термопара 6 предварительно запаивалась в стеклянную трубку 2, которая проходит через резиновую пробку 3.

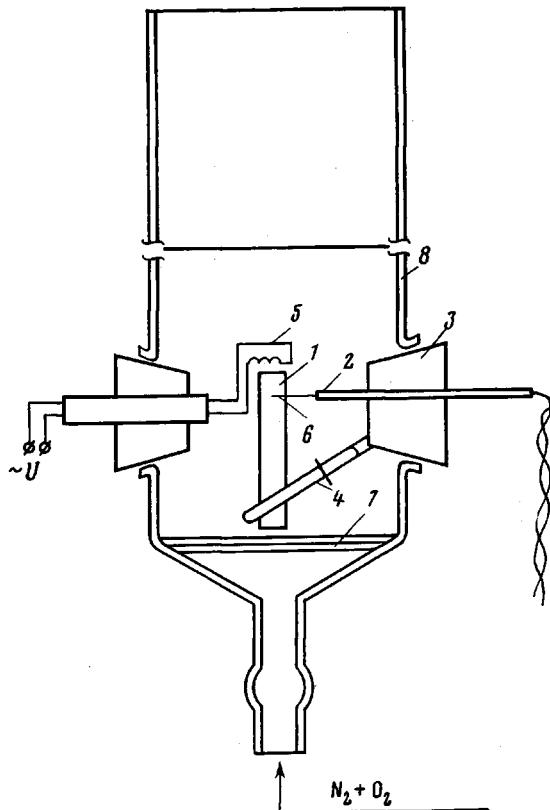


Рис. 1. Схема ячейки для измерения параметров горения. Пояснения в тексте

На рис. 2 представлен образец такой температурной записи. На этой кривой фиксируется температура поверхности горящего образца  $T_p$  и максимальная температура пламени  $T_{\max}$ . Перестроив ось абсцисс в единицах длины, из этой же кривой мы определяли линейную скорость горения  $V_p$ , расстояние от поверхности горящего образца до зоны максимальной температуры в газообразной фазе  $H_{\max}$  и до зоны начала термораспада полимера в конденсированной фазе (в нашем случае это 473 К)  $h_{473}$ . Высоту пламени  $H_{pl}$  определяли визуально по миллиметровой шкале, которая располагалась на задней стенке ячейки.

Термогравиметрические кривые снимали на дериватографе при скорости подъема температуры 0,08 град/с.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20: жидкости – в виде раздавленной капли между пластинаами из КВг, твердые вещества – на таблетках, спрессованных с КВг.

Показателем огнестойкости может служить значение кислородного индекса. На рис. 3 показана его зависимость от содержания ТХЭФ и ТХПФ в ПММА. Она линейна, и кислородный индекс полимера увеличивается с 17,5 для исходного ПММА до 27 и 30 при содержании в композиции 40 вес. % ТХЭФ и ТХПФ соответственно. Как видно, ТХПФ является более эффективным антиприреном, чем ТХЭФ, так как при одинаковом их содержании в полимере композиции с ТХПФ имеют большие значения кислородного индекса.

Аналогично (хотя и менее четко выражено) ведут себя фенилфосфаты: ДХПФФ при введении его в ПММА в количестве 25 вес.% повышает значение кислородного индекса до 23,1, ДХЭФФ при том же количестве – до 22,3.

В предельных условиях горения, т. е. при концентрациях кислорода, соответствующих кислородному индексу, для различных композиций ПММА со всеми изученными антиприренами остаются практически постоянными такие параметры горения, как  $T_p \sim 723$  К,  $T_{\max} \sim 1123$  К и  $h_{473} = 2,3$  мм.

Картина горения существенно изменяется при увеличении содержания кислорода в газовой смеси. На рис. 4 представлены зависимости  $T_{\max}$  (a);

$H_{\max}(b)$ ,  $h_{473}(e)$  и  $V_n(g)$  от содержания кислорода в газовой смеси для чистого ПММА и композиций с ТХЭФ. Значения параметров горения для ПММА, полученные этим методом, согласуются с лит. данными [7, 8]. Все измеренные параметры горения увеличиваются по мере насыщения газовой смеси кислородом, т. е. пламя становится выше, горячее и распространяется с большей скоростью, а термодеструкция полимерного материала распространяется на большую глубину.

Введение ТХЭФ сдвигает эти зависимости в область большего содержания кислорода и тем сильнее, чем выше содержание ТХЭФ в композиции. Абсолютные значения параметров горения при этом, как правило, поникаются. Максимальная же температура пламени перестает зависеть

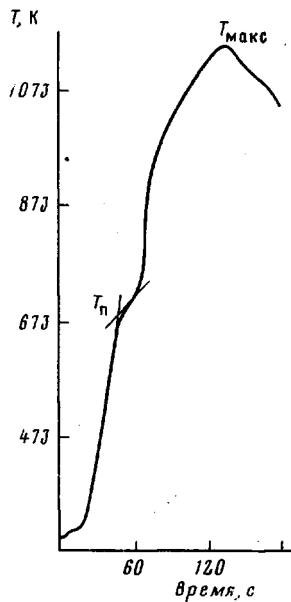


Рис. 2

Рис. 2. Температурная запись термопары, вставленной в торец горящего образца на расстояние 5 мм от его верхней кромки

Рис. 3. Зависимость кислородного индекса (КИ) от содержания в ПММА ТХЭФ (1) и ТХПФ (2)

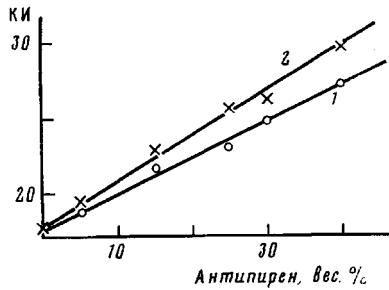


Рис. 3

от насыщенности газовой смеси кислородом при содержании в ПММА более 15 вес. % ТХЭФ (рис. 4, а, кривая 3).

ТХПФ действует аналогичным образом на ПММА, еще более уменьшая основные параметры горения. Это иллюстрирует рис. 5, где представлены зависимости указанных параметров от содержания в ПММА ТХЭФ и ТХПФ при одинаковом содержании в газовой смеси кислорода (27,5 об. %).

Интересно, что аналогично ведет себя и другая пара изученных нами

#### Характеристики исследованных эфиров фосфорной кислоты

Эфир	Температура кипения при 260 Па, К	Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Т, К		Содержание, %	
			вспышки	застывания	P	Cl
ТХЭФ	447–448	1420	493	217	10,8	37,3
ТХПФ	436–440	1280	458	238	9,5	32,5
ДХЭФФ	458–462	1340	483	233	10,3	23,7
ДХПФФ	455–465	1270	468	243	9,4	21,7

фосфатов: для композиций, содержащих 25 вес. % ДХЭФФ и ДХПФФ при насыщенности газовой смеси 27,5 об. % O<sub>2</sub>,  $T_{\max}$  равны 1083 и 1023 К,  $T_n$  – 748 и 713 К,  $H_{\max}$  – 6,2 и 4 мм,  $H_{пл}$  – 50 и 45 мм,  $h_{473}$  – 2,3 и 2,2 мм соответственно.

Следовательно, замена первичного спиртового радикала на вторичный у эфиров фосфорной кислоты приводит к увеличению их огнегасящих свойств по отношению к ПММА, несмотря на одновременное уменьшение в них содержания фосфора и галогена. Роль же фосфатов как антипириенов

ПММА в непредельных условиях горения сводится к некоторому охлаждению пламени, снижению его высоты, приближению области термораспада полимера к поверхности образца и к уменьшению скорости горения.

Ингибирование горения изученных композиций связано с особенностями их термораспада. На рис. 6, а представлены кривые ТГА и ДТА изученных антипиренов. Видно, что потеря веса ТХПФ и ДХПФФ начинается с более низких температур, чем ТХЭФ и ДХЭФФ, что находится в соответствии с известными литературными данными о термической устойчивости фосфатов [9]. При этом термораспад первых двух эфиров сопровождается

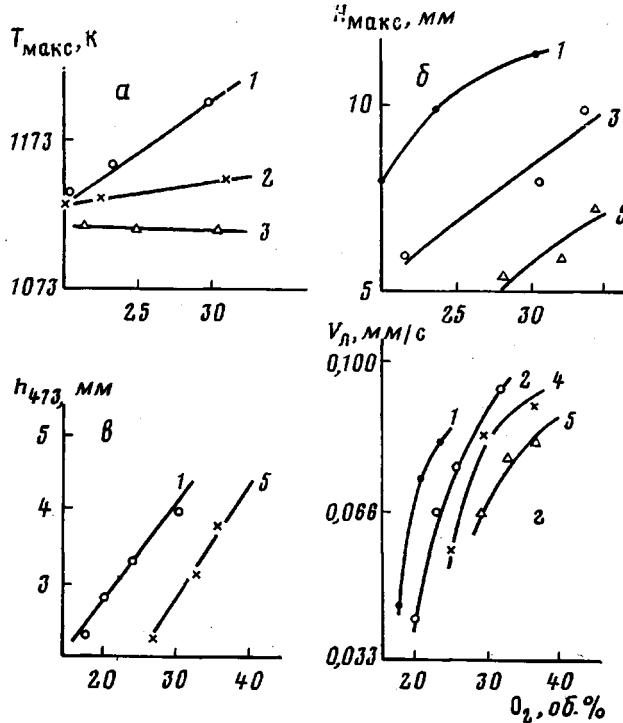


Рис. 4. Зависимость от содержания кислорода в газовой смеси  $T_{\max}$  (а),  $H_{\max}$  (б),  $h_{473}$  (в) и  $V_L$  (г): 1 – ПММА, 2–5 – его композиций с ТХЭФ (2–5, 3 – 15, 4 – 30, 5 – 40 вес. %)

поглощением тепла, а двух вторых – его выделением (кривые ДТА на рис. 6, а)

Это сказывается на особенностях термораспада композиций ПММА с указанными эфирами: термостабильность их уменьшается по сравнению с исходным полимером для ТХПФ значительно, чем для ТХЭФ (рис. 6, б). При этом тепловыделение в процессе термораспада композиций с ТХПФ также ниже, чем с ТХЭФ или исходного ПММА.

Изучение продуктов пиролиза ТХЭФ и ТХПФ, а также композиций ПММА с 25 вес. % этих антипиренов на воздухе при 623 К показало, что коксовый остаток для ТХПФ и его смеси с полимером значительно выше, чем для композиций с ТХЭФ.

Композиция	ТХЭФ	ТХПФ	ПММА + 25 вес. % ТХЭФ	ПММА + 25 вес. % ТХПФ
Коксовый остаток, вес. %	12	25	1–2	10–13

По данным спектрального анализа, в состав коксового остатка входят кислые фосфаты; элементный анализ его следующий: С 49,4; Н 3,9; Р 17,2; Cl – отсутствует.

Анализ газообразных продуктов пиролиза указывает на наличие в них исходных антипиренов, а также хлорсодержащих продуктов термораспада, в том числе HCl.

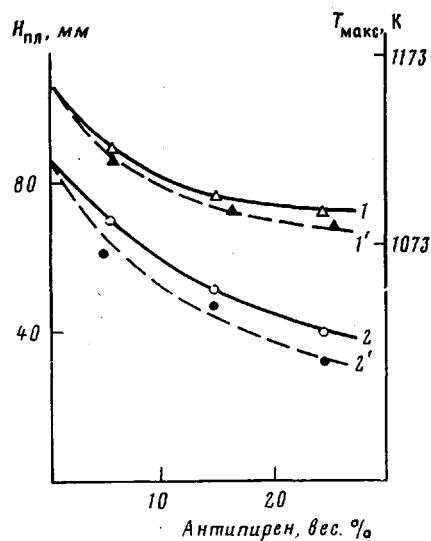


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость параметров горения ПММА от содержания в нем ТХЭФ (1, 2) и ТХПФ (1', 2') при насыщенности газовой смеси 27,5 об. % кислорода: 1, 1' —  $T_{макс}$ , 2, 2' —  $H_{пл}$

Рис. 6. Кривые ТГА (1—4) и ДТА (1'—4'). а: 1, 1' — ТХЭФ; 2, 2' — ТХПФ; 3, 3' — ДХЭФФ; 4, 4' — ДХПФФ; б: 1, 1' — ПММА+25 вес. % ТХЭФ; 2, 2' — ПММА+25 вес. % ТХПФ; 3, 3' — ПММА

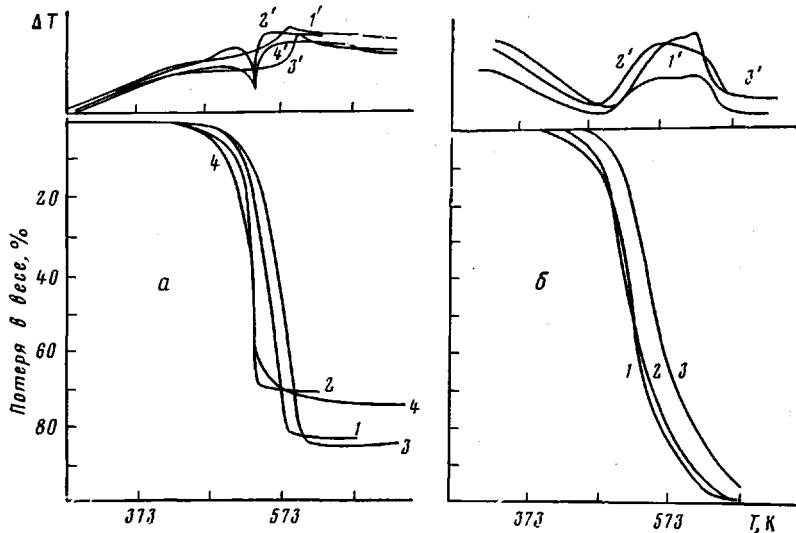


Рис. 6

Таким образом, роль фосфатов в качестве антицирленов заключается в том, что при горении в газообразную фазу выделяется сам антицирлен и хлорсодержащие продукты его термораспада. Это приводит к охлаждению пламени и к понижению скорости горения, согласно существующим гипотезам о механизме ингибирования процесса горения галогенсодержащими соединениями [5, 10].

Образование фосфорсодержащего коксового остатка на поверхности горящего полимера препятствует притоку тепла в конденсированную фазу, с одной стороны, и диспергированию горящих продуктов деструкции полимера в зону горения — с другой [11, 12].

При этом соединения, содержащие вторично-спиртовые радикалы, несмотря на меньшее содержание в них фосфора и хлора, являются более эффективными антицирленами, чем соответствующие фосфаты, полученные из первичных галогенсодержащих спиртов. Это обусловлено эндотермическим разложением ТХПФ и ДХПФФ, их меньшей термостабильностью и более активным коксообразованием.

Таким образом, на примере эфиров фосфорной кислоты мы показали, что огнегасящее действие антицирленов определяется не только общим со-

держанием в них фосфора и галогенов, но и их химическим строением, которое оказывает существенное влияние на особенности термораспада композиции и ее поведение в пламени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рэзинская И. Н., Агеева В. А., Ермилина Н. И., Рубцова И. К., Штаркман Б. П. Пласт. массы, 1977, № 1, с. 27.
2. Герштейн Л. А., Рэзинская И. Н., Агеева В. А., Суменков К. Ф., Штаркман Б. П., Лебедева В. И., Ермилина Н. И., Рубцова И. К. В кн.: Синтез и исследование эффективности химикатов — добавок для полимерных материалов. Тезисы докладов 5-й Всесоюзной научно-технической конференции. Тамбов: НИИХимполимер, 1976, с. 142.
3. Рэзинская И. Н., Суменков К. Ф., Штаркман Б. П., Ермилина Н. И., Рубцова И. К., Филиппова Л. М. Ас. 447416 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1974, № 39, с. 64; Танака Йосикацу, Нодзиро Ясую, Такэба Кадзюги. Пат. 50-24945 (Япония).— Опубл. в РЖХим, 1976, 15Н140.
4. Эмануэль Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2624.
5. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980, с. 78, 104.
6. Столяров Б. В., Савинков И. М., Вистенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1978, с. 16.
7. Жубанов Б. А., Довлигин Т. Х., Гибов К. М. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 10, с. 746.
8. Туманов Б. В., Берлин Ал. Ал., Халтуринский Н. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2784.
9. Higgins C. E., Baldwin W. H. J. Organ. Chem., 1968, v. 33, № 3, p. 1065.
10. Кодолов В. И., Никитина Н. С. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 2, с. 407.
11. Гибов К. И., Абдикаримов М. Н., Жубанов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2688.
12. Абдикаримов М. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Алматы: Ин-т химич. наук АН КацССР, 1980, с. 16.

Поступила в редакцию  
4.I.1981

#### FEATURES OF COMBUSTION OF COMPOSITIONS OF POLYMETHYL METHACRYLATE WITH SOME ESTERS OF PHOSPHORIC ACID

Razinskaya I. N., Sumenkov K. F., Plaksina N. L.,  
Likhterov V. R., Pomerantseva E. G., Sharkman B. P.

#### Summary

The features of combustion of compositions of PMMA with two pairs of phosphates: *tris*-(2-chloroethyl) phosphate with *tris*-(1-methyl-2-chloroethyl) phosphate and phenyl-*bis*-(2-chloroethyl) phosphate with phenyl-*bis*-(1-methyl-2-chloroethyl) phosphate have been studied. It is shown that the flame-retarding action of fire-retardants depends not only on the total content of phosphorous and halogens, but also on the chemical structure of phosphates affecting essentially the thermal cecay of the composition and its behaviour in flame.