

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОКСООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ ГОРЕНИИ И ПИРОЛИЗЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОГРАФИИ

*Кодолов В. И., Повстугар В. И., Тюрин С. А.,
Ляхович А. М., Князева Л. Ф.*

Ранее метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был применен для исследования структуры и термических превращений фосфорсодержащих замедлителей горения и фосфорсодержащих полимеров после воздействия на них тепла или пламени [1–5].

В данной статье приведены исследования структуры и состава поверхностных слоев фосфор- и фосфорхлорсодержащих полимерных материалов и изменения их структуры и состава при пиролизе и горении.

Исследования проводили на первых отечественных рентгеноэлектронных магнитных спектрометрах конструкции ИФМ [6, 7] при возбуждении излучением $Al K_{\alpha}$ или $Mg K_{\alpha}$ в вакууме 10^{-4} Па. Образцы помещали на подготовленную специальным образом проводящую подложку. Образцы в процессе съемки спектров подогревали с помощью нагревателя. Рентгенографический анализ проводили с использованием $Cu K_{\alpha}$ -излучения на дифрактометре ДРОН-0,5. Исследовали следующие полимеры.

Полимер I – сополимер олигоэтиленмалеинатфенилфосфоната и стирола (содержание Р до горения 5,7%, ΔP при горении 1,2%); полимер II – полимер ди(метакрилоксиэтил)метилфосфоната (Р до горения 9,1%, ΔP при горении 0,6%); полимер III – сополимер олигодиэтиленгликольмалеинат-пирэндата, олигоаллилглицеринпропиленфталата, диметакрилата этиленгликоля, диаллилметилфосфоната (содержание Р и Cl до горения 1,8 и 13,1% соответственно и ΔP и ΔCl при горении 1,1 и 3,2%); полимер IV – сополимер олигоэтиленмалеинаттетрахлорфталата, стирола, ди(β,β' -хлорэтил)винилфосфоната (содержание Р и Cl до горения 0,55 и 16,5%, ΔP и ΔCl при горении 0,55 и 2,5%); полимер V – сополимер ди(метакрилоксиэтил)метилфосфоната, стирола, олигоэтиленмалеинаттетрахлорфталата (содержание Р и Cl до горения 2,24 и 15,1% ΔP и ΔCl при горении 0,44 и 1,5%).

При сопоставлении данных рентгеноэлектронных спектров исследованных полимеров и олигомеров видно изменение энергии 2p-уровня фосфора, окружения углерода и изменение соотношения интенсивностей 1s-линий углерода к 2p-линии фосфора (таблица). Представляет интерес сопоставление элементного состава с данными рентгеноэлектронных спектров по 1s-линиям углерода. Согласно элементному составу сополимера, содержащего олигоэтиленмалеинатфенилфосфонат, метилметакрилат и стирол (сополимер I из таблицы) в спектре возможно не менее двух линий углерода: одна 1s-линия углерода должна соответствовать группам CH_3- , $CH_2=$, $C_6H_5=$, другая линия – группам $-C(O)-$, $C-O-C$. Соотношение этих линий (по составу) 1,3. По рентгеноэлектронным спектрам соотношение интенсивностей 1s-линий алифатических и ароматических углеродов ($E_{C_{1s}}=285-286$ эВ) и 1s-линии углерода, связанного с кислородом в начале съемки спектров, составляет 1,4, т. е. близко к расчетному по элементному составу. Во время съемки спектра это соотношение возрастает до 1,7, что свидетельствует об увеличении углеродного слоя на поверхности образца. Это объясняется наличием углеродных загрязнений в камере спектрометра. При этом соотношение интенсивности 1s-линии алифатического углерода к интенсивности 2p-линии фосфора ($I_{C_{1s}}/I_{P_{2p}}$) с повышением температуры до 623 К практически не меняется. Возможно, этот факт связан с достаточно высоким содержанием фосфора в поверхностном слое, что обусловлено, согласно работе [8], миграцией фосфорсодержащих фрагментов из внутренних в поверхностные слои материала. В работе [9] установлено, что присутствие хлора в полимерах или олигомерах облег-

Измерение энергий связи 2p-уровня фосфора, интенсивностей 2p-линий фосфора и соотношений интенсивности при термических превращениях фосфорсодержащих полимеров и олигомеров

Параметры	Изменение температуры нагревания, К															
	сополимера ОЭМФФ, стирола, ММА			олигомерного малеинатфосфоната						олигомерного хлорэндатфосфоната						
	343	623	873	343	373	393	433	468	623	343	373	393 423	473	508	623	873
$E_{\text{св}}P2p$, эВ	133,8	133,0 134,2	134,5	132,2	132,0	130,4 131,9 134,6	131,0	132,1	130,0 131,8 135,0	132,1	132,9	132,8	132,1	131,8	133,1	134,5
I_{P2p}/I_{P2p}	3,1	2,7	2,9	3,0	2,9	2,7	5,1	7,6	1,0	4,1	2,8	4,2	6,1	9,7	5,6	2,8
I_{C1s}/I_{P2p}	8,6	8,7	13,3	30	35	26,7	13,8	9,7	40	12,4	29,2	15,0	12,7	6,0	8,2	11,7

Примечание. ОЭМФФ — олигоэтиленмалеинатфосфонат; $E_{\text{св}} P2p$ — энергия 2p-уровня фосфора, I_{P2p} — интенсивность 2p-линий фосфора (за единицу принята I_{P2p} олигомерного фосфоната при 623 К); I_{C1s}/I_{P2p} — соотношение интенсивностей 1s-линии углерода к интенсивности 2p-линии фосфора.

чает процессы разрушения групп Р—О—С за счет реакции этих групп с хлористым водородом, в результате которой возможно образование хлорфосфатов и кислых фосфатов, мигрирующих в поверхностные слои материала.

Полимеры	I	II	III	IV	V
Убыль Р % к его начальному содержанию в полимере	21,1	6,6	61,0	100,0	19,6
Убыль Cl % к его начальному содержанию в полимере	—	—	24,6	14,5	10,0

Увеличение миграции фосфорсодержащих частиц из внутренних в поверхностные слои в присутствии атомов хлора подтверждается данными рентгеновских спектров олигомеров, снятых при разложении (при

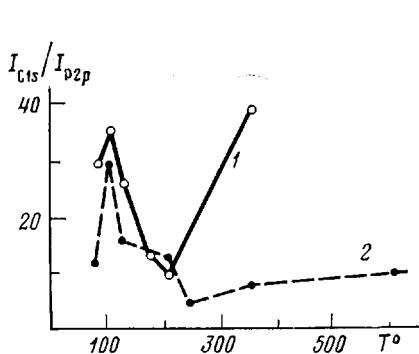


Рис. 1

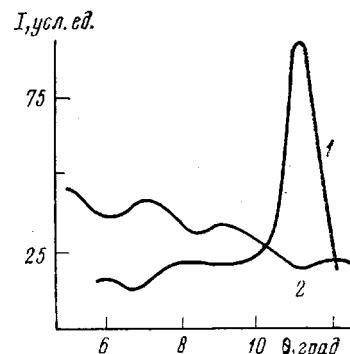


Рис. 2

Рис. 1. Изменение соотношения интенсивности 1s-линии углерода к интенсивности 2p-линии фосфора (I_{C1s}/I_{P2p}) из спектров олиго-1,3-бутиленмалеинатфенилфосфоната (1) и олигоэтиленаллилглицеринхлорэндатметилфосфоната (2) при повышении температуры.

Рис. 2. Дифрактограммы фосфорсодержащих олигомеров олиго-1,3-бутиленмалеинатфенилфосфоната (1) и олигоэтиленаллилглицеринхлорэндатметилфосфоната (2)

ступенчатом нагревании) олиго-1,3-бутиленмалеинатфенилфосфоната и олигоэтиленаллилглицеринхлорэндатметилфосфоната (таблица, рис. 1). Увеличение интенсивности 2p-линии фосфора (уменьшение I_{C1s}/I_{P2p}) в спектре фосфорсодержащего хлорэндата определено в области температур 393–623 К, а в спектре фосфорсодержащего малеината увеличение 2p-линии фосфора и уменьшение соотношения отмечено в области температур 433–508 К; выше 508 К поверхностные слои фосфорсодержащего малеината «науглероживаются». Таким образом, разложение фосфорхлорсодержащего олигоэфира с миграцией фосфорсодержащих частиц на его поверхность происходит в более широкой области температур по сравнению с фосфорсодержащим олигоэфиром.

При сравнении рентгеновских спектров полимера и олигоэфиров следует отметить две особенности.

Ближайшее окружение фосфора в олиго-1,3-бутиленмалеинатфенилфосфонате и полимере на основе олигоэтиленмалеинатфенилфосфоната, ММА и стирола практически одинаково, однако энергии 2p-уровня фосфора отличаются более чем на 1 эВ ($E_{\text{св}}P2p_{\text{полимера}}=133,8$ эВ, а $E_{\text{св}}P2p_{\text{олигомера}}=132,2$ эВ, $B=1,6$ эВ), что по аналогии с интерпретацией изменения 2p-уровня фосфора при плавлении алкил- и арилфосфоновых кислот [1] объясняется взаимодействием групп Р—ОН в полимере и снижением уровня взаимодействия между Р и OH в олигоэфире.

При повышении температуры до 373–393 К наблюдается перестройка в спектре 2p-уровня фосфора: энергии 2p-уровня фосфора в хлорэндате

увеличиваются до 132,9 эВ, интенсивность 2p-линий возрастает в 1,5 раза, в спектре фосфорсодержащего малеината обнаружено три 2p-линии с энергиями 130,4; 131,0; 134,6 эВ. Повышение энергии 2p-уровня фосфора свидетельствует о перестройке в окружении фосфора и начале деструкции. Дальнейшее повышение температуры до 468 К приводит к повышению интенсивности I_{P2p} в фосфорсодержащем малеинате в 3 раза, а в фосфорсодержащем хлорэндате в 2 раза. При этом соотношение I_{C1s}/I_{P2p} меняется следующим образом: в малеинате с 26,7 до 9,7; в хлорэндате с 15,0 до 11,5.

В области температур 393–468 К изменение энергии 2p-уровня фосфора соответствует образованию групп Р—О—Р. Последующее нагревание до 623 К приводит к науглероживанию поверхности фосфорсодержащего олиgomалеината, которое характеризуется увеличением соотношения I_{C1s}/I_{P2p} до 40, при этом в спектре видны три 2p-линии фосфора, которым можно приписать следующие энергии связи: 135,0; 132,0; 130,0 эВ, причем E_{P2p} , равная 135 эВ, соответствует фосфору в полифосфорной кислоте [10].

Дифрактограммы замороженных фосфорсодержащих олиgomалеината и олигохлорэндата (рис. 2) свидетельствуют о наличии структурирования у первого и об отсутствии упорядоченной структуры у второго [9].

Характер изменения фосфорсодержащего олиgomалеината при ступенчатом повышении температуры до 623 К и наличие у него в замороженном состоянии анизотропии (судя по дифрактограмме) свидетельствуют о возможном агрегировании и образовании «заготовок» полифосфорной кислоты за счет взаимодействия фосфонильных групп Р(О)ОН по аналогии с алкил(арил)фосфоновыми кислотами [1]. При деструкции эти взаимодействия Р—О...Р способствуют разрушению связи О—С в группе



и образованию группировок Р—О—Р, а в последующем кислых дифосфатов и полифосфатов слоистой структуры, мигрирующих в поверхностные слои и способствующих образованию графитоподобных или близких к ним углеродных веществ [4].

На основании приведенных данных можно предполагать, что миграции фосфорсодержащих частиц из внутренних в поверхностные слои полимеров на основе олигомерных малеинатов и соответствующих олигоэфиров при их нагревании способствует наличие «заготовок» полифосфорной кислоты, обусловленных взаимодействием групп Р—ОН. Таким образом, при пиролизе фосфор- и фосфорхлорсодержащих полимерных материалов методом РФЭС установлено изменение поверхностного слоя за счет миграции фосфорсодержащих частиц из внутренних слоев и последующего науглероживания поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Алямовский С. И., Плетнев Р. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 1, с. 165.
2. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Алямовский С. И., Спасский С. С., Трапезников В. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 4, с. 283.
3. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Жиляев В. А., Трапезников В. А. Журн. структ. химии, 1977, т. 18, № 4, с. 701.
4. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Алямовский С. И., Трапезников В. А. Журн. физ. химии, 1979, т. 53, № 4, с. 944.
5. Кодолов В. И., Храмая Г. С., Шабанова И. Н., Садакова Г. П., Ляхович А. М.; Волков В. Л., Липанов А. М., Трапезников В. А. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 8, с. 2084.
6. Трапезников В. А., Ефименко А. И., Повстугар В. И., Евстафьев А. В., Сапожников В. П., Шабанова И. Н. Тез. докл. Междунар. симпоз. «Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия». Киев: ИМФ АН УССР, 1975, с. 60.
7. Трапезников В. А., Евстафьев А. В., Сапожников В. П., Шабанова И. Н., Клюшников О. И., Максютов Ф. Б., Кузнецова В. Л., Соколов О. Б. Физика металлов и металловедение, 1973, т. 36, № 6, с. 1293.

8. Кодолов В. И. Горючность и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976, с. 157.
9. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980, с. 130.
10. Linberg B. J., Hedman J. Chem. Scripta, 1975, v. 7, № 2, p. 155.

Ижевский механический институт

Поступила в редакцию
28.IX.1983.

УДК 541(64+24)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОВЫШЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Аловитдинов А. Б., Мухамедов Г. В., Кучкаров А. Б.

Нами обнаружена возможность получения ПАН с повышенной ММ в присутствии малых добавок 1-фенилвинилфосфоновой кислоты (ФВФК). В химической литературе подобный способ не имеет аналогии. Известен способ полимеризации акрилонитрила в присутствии оксихлорида фосфора, треххлористого фосфора и дихлорангидрида фенилфосфоновой кислоты [1]. В присутствии этих реагентов полимеризация акрилонитрила при инициировании ДАК в бензоле и хлороформе протекает с деструкцией макромолекул, что приводит к получению ПАН низкой ММ.

Высокомолекулярный ПАН синтезирован нами в присутствии ФВФК в качестве добавки в среде мономера. В стеклянную ампулу помещали 0,1 моля свежеперегнанного акрилонитрила, добавляли ФВФК в количестве от 10^{-2} до 10^{-8} моля и 0,5 вес. % инициатора — перекиси бензоила. С целью полного удаления кислорода воздуха проводили многократное последовательное замораживание и размораживание при остаточном давлении 0,1 Па. Систему заполняли азотом и терmostатировали при $60 \pm 1^\circ$. ММ полимера устанавливали вискозиметрическим методом. Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно, ничтожно малые количества ФВФК влияют на рост ММ поликарбонитрила и при содержании добавки 10^{-7} — 10^{-8} моля ММ достигает величины $6,5 \cdot 10^5$.

В обычных условиях радикальной полимеризации ФВФК не полимеризуется [2]. Это объясняется содержанием двух объемистых заместителей в 1,1- положении винильной группы — фенильного радикала и фосфоновокислой группы, а также полярными факторами. Естественно, что с увеличением содержания ФВФК в составе полимеризующейся смеси скорость полимеризации и ММ падают. При этом получаются сополимеры со строгим чередующимися звеньями мономеров. Причину повышения ММ в присутствии предельно малых количеств ФВФК можно, по-видимому, объяснить способностью ионогенного мономера координировать реагирующие звенья.

Как известно, внутримолекулярное распределение звеньев в макромолекулах сополимеров в общем случае неоднородно не только по массовым значениям, но и по химическому и структурному составу. Поэтому определение функций внутримолекулярного распределения представляет существенный интерес как с теоретической, так и практической стороны. Нами с целью доказательства образования сополимеров ФВФК(M_1) и MMA(M_2) строго чередующейся пространственно упорядоченной структуры под влиянием первого ионогенного мономера были проведены эксперименты по определению функционального состава этих сополимеров методом ЯМР.