

УДК 541.64:547.241

ВЛИЯНИЕ ПОЛИ(1,4-ФЕНИЛЕНФЕНИЛФОСФОНАТА) НА СВОЙСТВА ПЕНОФЕНОПЛАСТОВ

Асеева Р. М., Арцис М. И., Виван Жильбер, Заиков Г. Е.

Изучена высокотемпературная деструкция и горючность поли(1,4-фениленфенилфосфоната), а также модифицированных им пенофенопластов. Снижение горючести пенофенопластов связано с усилением карбонизации сетчатого фенолформальдегидного полимера в присутствии добавки. Весь фосфор при пиролизе и горении остается в конденсированной фазе в виде продукта с преобладающим структурным звеном $-\left(-\text{PO}_3\right)_n-$.

Газонаполненные полимеры на основе фенолоформальдегидных олигомеров — пенофенопласти (ПФП) — находят широкое применение в народном хозяйстве, в частности в строительной технике в качестве теплоизоляционных материалов. При относительно небольшой кажущейся плотности (40 – 80 кг/м 3) они имеют низкий коэффициент теплопроводности ($0,04$ Вт/м·к), высокую теплостойкость, формостабильность, являются трудновоспламеняемыми (или трудногорючими) материалами с малой дымообразующей способностью. Вместе с тем ПФП присущ ряд серьезных недостатков: низкая механическая прочность, хрупкость, склонность к тлению после затухания пламенного горения и другие.

Для снижения горючести ПФП чаще всего используют различные фосфорсодержащие соединения, модифицируя ими олигомеры в процессе синтеза или на стадии формования материала.

По данным работы [1], конденсация арилфенолформальдегидных олигомеров с моно- или полифениленоксифенилфосфатом дает возможность снизить горючесть и повысить термостабильность сетчатого полимера.

Ранее нами было установлено, что добавки поли(1,4-фениленфенилфосфоната) (ПФФ) повышают кислородный индекс ПФП, подавляют способность к тлению обугленных участков материала после затухания пламени. Цель настоящей работы — более детально изучить влияние ПФФ на свойства ПФП и роль фосфорсодержащего соединения в снижении горючести материала.

Для получения ПФП резольную фенолформальдегидную смолу ФРВ-1А (ТУ 6-05-1104-75) тщательно смешивали с ПФФ в весовом соотношении 100 : (1–10). Затем добавляли 20 вес. ч. вспенивающеотверждающего агента ВАГ-3 (МРТУ 6-05-11-69). Композицию перемешивали в течение 30–40 с и выливали в открытую форму, в которой происходило вспенивание и отверждение полимера. При этом регистрировали время с момента смешения с ВАГ-3 до начала вспенивания (время старта). Для стабилизации свойств образцы выдерживали при комнатной температуре 24 ч.

Физико-механические свойства ПФП определяли по стандартным методикам. Кислородный индекс ПФП измеряли по ГОСТ 12.1.044-84, а ПФФ — по разработанной нами методике [2].

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ ПФФ снимали на приборе «Bruker WP-200-SY» на частоте 81,01 МГц с применением 85%-ного раствора фосфорной кислоты в качестве внешнего стандарта. Молекулярный вес ПФФ определяли по методу измерения тепловых эффектов конденсации [3]. Термогравиметрический анализ образцов проводили на термовесах фирмы «Дюпон» в инертной среде при скорости повышения температуры 100 град/мин. Навеска образца 10–20 мг. Разложение образцов в изотермических условиях в диапазоне 300–800° осуществляли в пиролитической ячейке, соединенной с хроматографом Цвет-100. Навеска образца 3–5 мг. Легкие газы разделяли на 2 м колонке с сорбентом Roropak Q при 60°. Высококипящие продукты деструкции — ароматические углеводороды, фенолы и другие, разделяли на 3 м

Рис. 1. ЯМР $^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ спектр ПФФ при обычном (1) и восьмикратном увеличении (2)

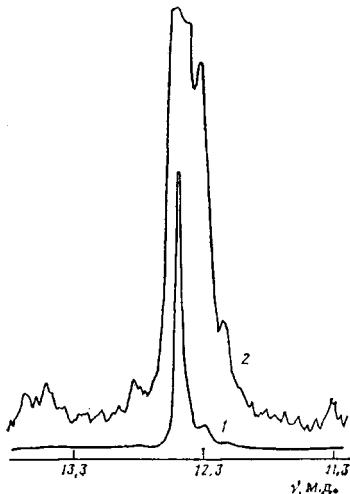


Рис. 1

Рис. 2. ТГА и ДТГ кривые разложения ПФП (1), ПФП с 10% ПФФ (2) и ПФФ (3) в азоте при скорости повышения температуры 100 град/мин. Δm — остаток массы, V — скорость разложения

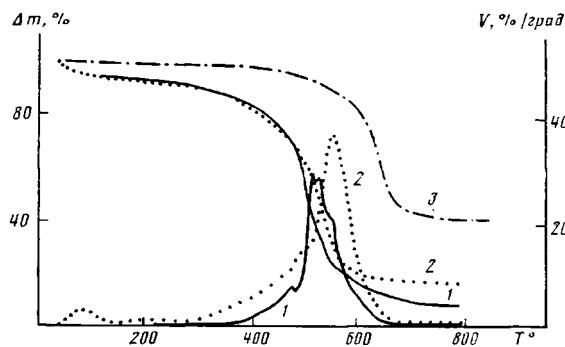


Рис. 2

колонке, заполненной сорбентом Chezosorb Aw-HMDS с нанесенной фазой 5% SE-30. Температура разделения 100°. Скорость потока гелия 30 мл/мин. Детектор — катарометр.

ПФФ — продукт фирмы «Рон Пуллен» (Франция), представляет собой вещества белого цвета, растворимое в хлорированных углеводородах, кетонах и других органических растворителях. Содержит в своем составе 13,4 вес.% фосфора.

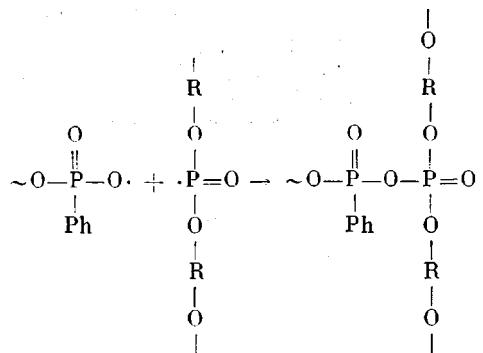
Установлено, что исследуемый образец ПФФ имеет среднечисленную молекулярную массу $M_n = (10 \pm 1,5) \cdot 10^3$. В его спектре ЯМР $^{31}\text{P}-\{\text{H}\}$ наблюдается интенсивный узкий сигнал с хим. сдвигом при 12,6 м.д. и группа слабых сигналов, хорошо проявляющихся при восьмикратном увеличении чувствительности прибора (рис. 1).

Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов ЯМР следует, что преобладающая часть атомов фосфора (~96%) в ПФФ имеет симметричное окружение, ожидаемое для повторяющегося звена макро-

молекулы: $\left[-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Ph}}{\text{||}}} \text{P} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \right]_n$. Как видно из рис. 2, ПФФ при на-

гревании в азоте со скоростью 100 град/мин начинает разлагаться при $>375^\circ\text{C}$, а к 800° остается 39% нелетучего остатка. Пиролиз сопровождается образованием большого количества бензола. В продуктах разложения ПФФ в изотермических условиях при 500° выявлено: 40,9 вес.% бензола; 8,2 вес.% фенола; 2,2 вес.% *n*-бензохинона; ~2 вес.% окиси углерода и легких углеводородных газов, образующихся в результате разрушения ароматических ядер. С повышением температуры до 600° этот процесс интенсифицируется. В результате количество бензола, фенола и *n*-бензохинона снижается до 36; 3 и 0,1 вес.%, а общий выход легких газов возрастает до 16,4 вес.% соответственно. Образование перечисленных выше продуктов можно объяснить протеканием деструктивного процесса ПФФ по радикальному механизму.

Разрыв концевых Р—О—Р связей и Р—Р в цепи макромолекулы ПФФ обусловливает образование феноксильных и фенильных радикалов (соответственно фенола и бензола). Рекомбинация этих низкомолекулярных радикалов объясняет появление в продуктах деструкции ПФФ дифенила и дифенилоксида, обнаруженных масс-спектрометрически в работе [4]. Рекомбинация возникающих макрорадикалов ведет к структурированию полимера, которое наблюдается при его нагревании в инертной среде



Следует отметить, что потеря в весе при нагревании ПФФ в изотермических условиях при 500–600° составляет 70–87%, что превышает потери за счет полного отщепления органической составляющей макромолекулы ПФФ. Поэтому можно полагать, что при деструкции ПФФ в этих условиях частично образуются фосфорсодержащие летучие соединения, например, бис-(фенил)фенилфосфонат. При нагревании ПФФ с постепенным подъемом температуры в инертной среде или в присутствии кислорода воздуха [4] весь фосфор остается в конденсированной фазе.

Элементный состав нелетучего остатка термодеструкции ПФФ при нагревании до 800° (рис. 2): Р 34,0%; С 14,0%; Н 0,6% и О 51,2% (по разности), что соответствует эмпирической формуле вещества $\text{P}_{1,1}\text{O}_{3,2}\text{C}_{1,17}\text{H}_{0,6}$. Это свидетельствует о том, что в сетчатой молекулярной структуре образовавшегося вещества на каждые одиннадцать атомов фосфора приходится примерно две, по-видимому, связанные между собой ароматические группы. Соотношение фосфора и кислорода близко к 1:3,

т. е. преобладающей структурной единицей является звено $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{P}-\text{O}- \\ | \\ \text{O} \end{array} \right)_n$.

ПФФ незначительно влияет на начальную стадию всепенивания фенольформальдегидного олигомера. Время старта снижается всего на несколько секунд (табл. 1). Добавка не растворяется в форполимере, поэтому в данной системе ПФФ ведет себя как дисперсный наполнитель. Этим обстоятельством объясняется снижение кратности всепенивания и некоторое увеличение плотности пенопластов при увеличении содержания ПФФ (табл. 1).

При 10%-ном наполнении ПФФ удается в ~2 раза повысить предел прочности ПФП на сжатие по сравнению с немодифицированным материалом. Добавка ПФФ позволяет существенно снизить горючесть пенопенопластов: кислородный индекс (КИ) увеличивается с 38,7 до 48,3. Наблюдаемый эффект изменения КИ значительно выше аддитивного, рассчитанного с учетом содержания в композиции ПФФ и его собственного показателя горючести: КИ_{ПФФ}=70.

Таблица 1

Влияние ПФФ на свойства пенопенопластов

Содержание ПФФ, вес. %	Время старта, с	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Пределы прочности на сжатие, кПа	Водопоглощение, %	Кислородный индекс, %
—	105	60±5	115	14,4	38,7
1	100	67±4	118	23,0	42,4
3	100	73±4	144	29,1	43,3
4	105	85±4	148	25,8	44,1
5	90	84±4	148	25,5	45,6
10	90	82±4	228	18,0	48,3

Таблица 2

Влияние ПФФ на состав летучих продуктов термодеструкции пенофенопласта

Компонент	Содержание компонентов (вес.-% от общего количества летучих) при				
	300°	400°	500°	600°	700°
CO	0,07/0,03	0,08/0,08	2,7/1,3	3,9/4,6	4,0/3,8
CO ₂	0,1/0,07	0,29/0,13	3,1/2,8	4,2/3,1	3,5/2,2
CH ₄	0,2/0,14	0,25/0,27	4,0/2,3	5,2/4,5	5,9/6,7
H ₂ O	0,87/0,2	0,91/0,66	4,1/4,0	5,9/7,5	6,6/7,5
CH ₂ O	0,06/0,04	0,44/0,25	1,0/1,24	1,1/1,9	0,8/1,7
Бензол	1,0/0,6	2,0/1,6	5,3/9,8	9,9/12,1	17,4/21,4
Толуол	—/Следы	0,3/Следы	2,3/4,5	2,0/3,8	4,1/2,0
Фенол	4,6/3,8	16,9/11,2	34,6/29,7	45,9/48,2	48,3/47,1
o, m, n-Крезолы	—/Следы	—/Следы	Следы/2,4	Следы/3,4	—/0,5
Фракция соединений с $T_{кип} > 200^\circ$	92,3/95,1	78,8/85,8	47,0/42	21,9/11,2	9,4/7,1

Примечание. В числителе — без добавки, в знаменателе — с 10% ПФФ.

Это означает существование положительного с точки зрения снижения горючести материала взаимодействия между собой полимерных веществ или продуктов их распада. Термодеструкция фенолформальдегидного полимера протекает в несколько стадий (рис. 2). В низкотемпературной области ($<150^\circ$) происходит испарение сорбированной влаги и воды, обусловленной доотверждением форполимера. Собственно разложение сетчатого полимера протекает выше 300° . В этот начальный период (до $\sim 400^\circ$), когда ПФФ еще не разлагается интенсивно, добавка мало влияет на потерю веса. При более высокой температуре ПФФ замедляет деструктивный процесс, потери в весе пенофенопласта уменьшаются, температура, соответствующая максимальной скорости разложения, сдвигается на несколько десятков градусов выше. Выход нелетучего остатка при 800° у модифицированного пенофенопласта больше, чем у обычного. Как видно из рис. 2, к 700° практически весь процесс деструкции фенолформальдегидного полимера завершается.

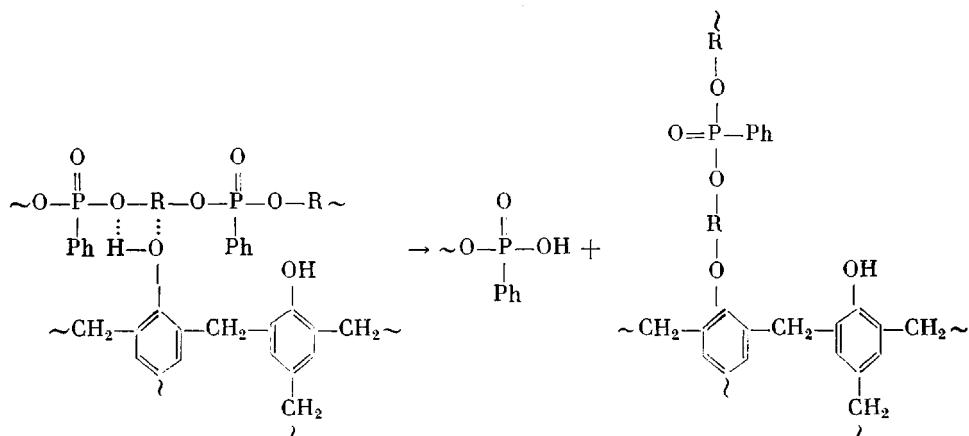
В табл. 2 приведены данные о влиянии ПФФ на качественный состав летучих продуктов деструкции фенолформальдегидного полимера. Как следует из табл. 2, при одинаковых суммарных потерях в весе при 300° качественное соотношение продуктов различается. В частности, при термодеструкции ПФП, содержащего 10% ПФФ, по сравнению с обычным ПФП выделяется воды меньше в ~ 4 раза, формальдегида — в 1,5, окиси углерода — в 2 и фенола — в 2,1 раза. При этом больше образуется тяжелой фракции, летучей при температуре пиролиза и включающей фрагменты сетчатого полимера с 2–4 ароматическими ядрами (M_n фракции, собранной при пиролизе немодифицированного полимера при 300° , составляет 330).

Можно полагать, что при формировании сетчатой структуры фенолформальдегидного полимера в присутствии ПФФ усиливается межмолекулярное взаимодействие (типа водородных связей) с участием фенольных гидроксильных и Р=О-групп. В результате изменяется подвижность фрагментов сетки и направленность термических реакций. При 400° отмеченные тенденции в соотношении летучих продуктов деструкции сохраняются, но общий выход летучих в присутствии ПФФ уменьшается.

Разложение фенолформальдегидного полимера протекает с максимальной скоростью при $\sim 500^\circ$ (рис. 2). Оно сопровождается образованием большого количества фенола, ароматических углеводородов, метана и воды.

Обращает на себя внимание увеличение выхода бензола при высокотемпературном нагревании модифицированного ПФП. Этот факт вполне объясним, если учесть данные о разложении ПФФ. Значительное снижение выхода фенола при нагревании до 300 – 500° ПФП, полученного с

добавкой ПФФ, по-видимому, обусловлено участием фенольных гидроксильных групп полимера в реакции переэтерификации полифосфоната



В результате этой реакции в макромолекулярную структуру фенолформальдегидного полимера внедряются фосфорсодержащие фрагменты. Термостабильность сетчатого полимера должна при этом повышаться. Действительно, температура, соответствующая максимальной скорости разложения модифицированного ПФП, повышается с 502 до 545°. При очень высоких температурах (600–700°) наблюдается активная фрагментация полимера. Выход фракции, летучей при температуре пиролиза, существенно уменьшается.

Баланс по составу летучих органических соединений подтверждает, что при высокотемпературном пиролизе модифицированного ПФП фосфор остается в конденсированной фазе.

Таким образом, снижение горючести ПФП, содержащих ПФФ, обусловлено специфическим характером пиролитических реакций материала: усиливается процесс карбонизации полимера, образуется полифосфатный продукт со структурной единицей $\left(-\text{P}(\text{O})_2\text{O}-\right)_n$. Обычно предполагается,

что полифосфатный слой служит диффузионным барьером для проникновения кислорода и осуществления гетерогенного окисления конденсированного вещества, а также выхода в газовую fazу горючих компонентов. Для более детального определения механизма действия ПФФ необходимо оценить термохимические характеристики газификации ПФФ и фенолформальдегидного полимера, а также распределение температурных полей в конденсированной и газовой fazах при горении пенопласта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шорыгина Н. В., Нинин В. К., Рубцова И. К. А. с. 152568 (СССР).— Опубл. в Б. И. «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки. М.: ЦНИИПИ, 1963, № 1.
2. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энгелис С. Г. // Новое в методах исследования полимеров. М., 1968. С. 55.
3. Короткевич С. Х., Молчанов А. А., Асеева Р. М., Рубан Л. В., Заиков Г. Е. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. «Состояние и перспективы развития работ по антипренам». Черкассы, 1985. С. 23.
4. Stackman R. W. // Industr. and Eng. Chem. Product. Res. and Development. 1982. V. 21, № 2, P. 332.

**POLY (1,4-PHENYLENEPHENYLPHOSPHONATE) EFFECT
ON PROPERTIES OF FOAM PHENOPLASTICS**

Aseeva R. M., Artsis M. I., Vivan Gilbere, Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

High-temperature degradation and combustibility of poly(1,4-phenylenephenylphosphonate) and foam phenoplastics modified with it have been studied. A decrease of combustibility of foam plastics is shown to be related with enhancing of carbonization of the network phenolformaldehyde polymer in the presence of an additive. During pyrolysis and burning all phosphorous remains in the condensed phase as a product with predominating $(-\text{PO}_3-)_n$ structural unit.