

UDC 678.5.1: 546.18: 541.11

Химическая сборка ингибиторов термоокисления на поверхности эпоксифенольных материалов

А. А. Малыгин, С. А. Трифонов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
Россия, 198013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26

Методами ИК-спектроскопии, РФЭС и хроматографии изучено модифицирование фенолформальдегидных полимеров соединениями фосфора. Результаты исследований позволили определить механизм ингибирующего действия соединений фосфора, введенных в поверхностный слой материала. Установлено влияние замедлителей горения на термоокислительные процессы, протекающие не только в конденсированной, но и в газовой фазах.

Существенное влияние физико-химического состава поверхности на свойства (в том числе и объемные) материалов, а также на режимы их переработки не вызывает сомнений. К таким традиционным объектам, как сорбенты, катализаторы, интегральные схемы, где традиционно состояние поверхности определяло свойства целевых продуктов, добавились композиционные, в частности полимерные, материалы, керамика, люминофоры, пигменты, наполнители и др. Установлено, что создавая требуемые поверхностные структуры, можно улучшать не только свойства сорбционно-каталитических материалов, но и регулировать горючесть и термоокислительную способность полимеров, прочностные характеристики керамики, композитов, пигментные параметры, повышать эффективность переработки исходной шихты в целевые продукты и т. д. [1—3]. Поэтому в последние годы существенное развитие получили работы по созданию и совершенствованию методов, а затем и технологий, обеспечивающих возможность формирования поверхности заданного физико-химического состава и строения. Значительный удельный вес в таких процессах занимают химические подходы часто в сочетании с физическими приемами воздействия на поверхность твердого тела.

Одним из новых направлений в химии и технологии поверхности является химическая

сборка поверхности методом молекулярного наслаивания (МН) [4, 5]. Его суть заключается в реализации гетерогенных химических реакций на поверхности твердофазной матрицы. В зависимости от программы и режимов проведения синтеза по технологии МН можно создавать моно- и полислои различного химического состава. Отличительной чертой метода МН является высокая воспроизводимость, что обусловлено принципами его реализации, и прецизионность, обеспечивающая точность задания состава на атомно-молекулярном уровне.

В настоящей работе представлены результаты по модифицированию поверхности фенолформальдегидных микросфер (ФФМ) марки БВ-01 (ТУ 6-05-221-258-77) парами PCl_3 и H_2O и исследованию газообразных и твердых продуктов пиролиза полимеров. Фосфорсодержащие ФФМ получали их обработкой парами хлорида фосфора в реакторе проточного типа в токе осушенного воздуха.

Как известно, фосфор и его соединения являются одними из лучших ингибиторов процессов горения и термоокисления [6, 7]. Высокая эффективность фосфорсодержащих замедлителей горения обусловлена, в первую очередь, катализирующим действием соединений фосфора в конденсированной фазе на процессы дегидратации и коксообразования. Обычно в начальный момент термического воздей-

ствия при традиционных объемных способах введения антипиренов происходит их диффузия в поверхностный слой полимера [6]. Затем на поверхности осуществляются термоокислительные превращения соединений фосфора. Следует отметить, что термостабильность полимерных материалов в значительной степени определяется физико-химическим составом их поверхности [8]. (Установлено, что введение в поверхностный слой фосфорсодержащих структур приводит к повышению их термической устойчивости [2].) В связи с этим для полной оценки механизма ингибирующего действия замедлителей горения, введенных поверхностной модификацией, необходимо проведение комплексного исследования как газообразных, так и твердых продуктов пиролиза.

Данные химико-аналитических исследований модифицированных продуктов показывают, что соотношение между фенольными ОН-группами в исходном образце и фосфором в продуктах реакции близко к 2. Результаты спектроскопических исследований свидетельствуют о химической прививке фосфороксидных структур к поверхности микросфер. В ИК-спектрах ФФМ, содержащих замедлитель горения в поверхностном слое (рис. 1, а, кривая 2) наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей Р-О-Аг (1010 см^{-1}), Р-Сl ($560\text{—}550\text{ см}^{-1}$), изменения полосы в области 1200 см^{-1} (связь С-О в АгОН) [9], что может быть обусловлено химическим взаимодействием PCl_3 с АгОН. РФЭ-спектр фосфорсодержащего образца (рис. 1, б, кривая 2) содержит два пика с максимумами 134 эВ (энергия $2p$ электронов в соединениях типа P_2O_3) и 131,1 эВ (характерна для фенилфосфорных соединений) [10]. Таким образом, данные химико-аналитических и спектроскопических исследований позволяют представить присоединение фосфора к поверхности как реакцию PCl_3 с фенольными ОН-группами:

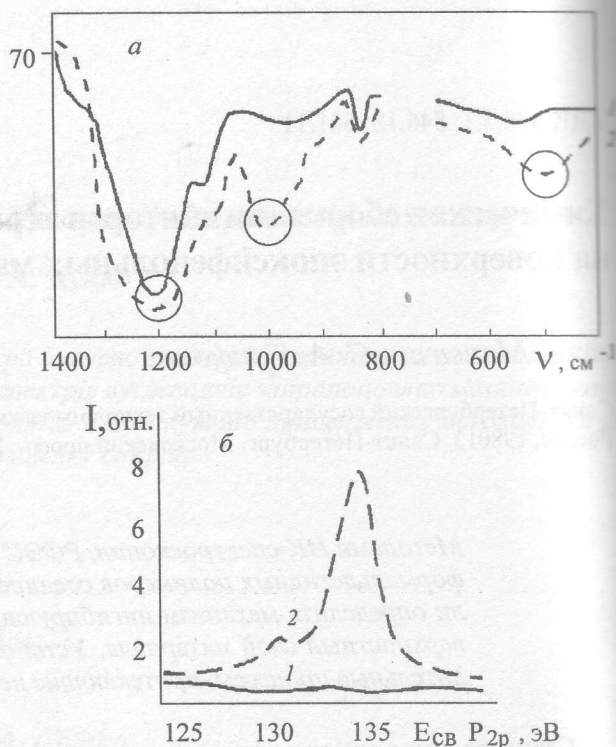
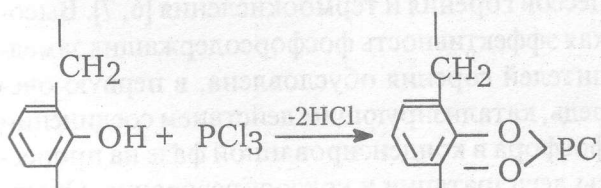


Рис. 1. Результаты ИК-спектроскопических (а) и РФЭС (б) исследований исходных и фосфорсодержащих микросфер: 1 — исходный образец, 2 — фосфорсодержащий образец.

Из результатов ДТА-ДТГ исследований следует, что введение фосфорсодержащих групп в поверхностный слой ФФМ приводит к исчезновению экзотермического пика в области 355°C (разложение с выделением CO и CO_2 и частичной дегидратацией). С увеличением содержания фосфора интенсивность экзопика в области 535°C уменьшается и наблюдается смещение его в область более высоких температур (560 и 570°C). Температура начала разложения полимеров возрастает с 280°C (для исходного) до 320°C (образец с содержанием фосфора 1,7 % масс.) [2].

На рис. 2, а, б изображены изменения содержания оксида и диоксида углерода в зависимости от температуры пиролиза исходных и фосфорсодержащих ФФМ. Известно, что выделение оксида углерода является основной причиной токсичности фенолформальдегидных полимеров [6]. Как видно из данных рис. 2, а, введение фосфора приводит к снижению содержания CO по сравнению с исходным материалом в 5—25 раз в зависимости от температуры разложения (кривая 2). Концентрация диоксида углерода в летучих продуктах пиролиза для исходного полимера с увеличением температуры возрастает (рис. 2, б,

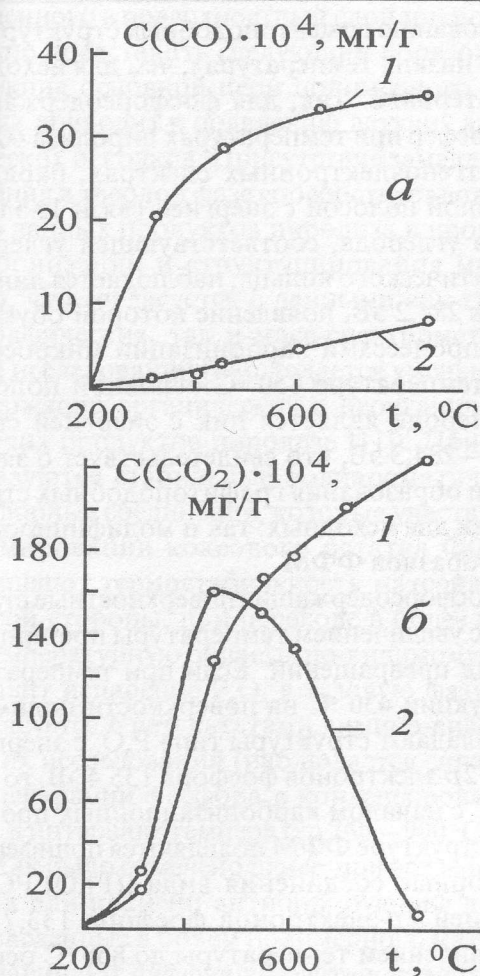
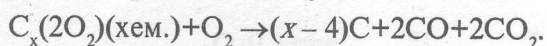


Рис. 2. Зависимость выделения оксида (а) и диоксида (б) углерода от температуры пиролиза ФФМ: 1 — исходный образец, 2 — фосфорсодержащий образец.

кривая 1). Для фосфорсодержащих образцов ФФМ содержание CO_2 достигает максимального значения в интервале 450—550 °C, при дальнейшем возрастании температуры происходит резкое снижение газовыделений низкомолекулярного компонента (рис. 2, б, кривая 2).

Анализ литературных данных [7] показывает, что образование продуктов окисления углерода во многом определяется числом активных центров и молекул кислорода, участвующих в хемосорбции и реакции с этими центрами. При температурах ниже 1200 °C преимущественно происходит разрушение поверхностного комплекса с двумя хемосорбированными молекулами кислорода при соударении с третьей молекулой окислителя:



Введение фосфорсодержащих структур в поверхностный слой полимера, вероятно, спо-

собствует снижению числа активных центров окисления путем частичного экранирования поверхности углерода. При этом хеминоактивация возможна за счет образования донорно-акцепторных комплексов между π -сопряженной углеродной системой и соединениями фосфора с вакантными $p-d$ -орбиталями. Резкое снижение концентрации оксида углерода в летучих продуктах деструкции (рис. 2, а), уменьшение содержания диоксида углерода в интервале температур 600—850 °C (рис. 2, б) по сравнению с исходными образцами, по-видимому, обусловлено прочностью образующихся связей в комплексах. Кроме того, фосфорсодержащие соединения, являясь катализаторами коксообразования, вовлекают в процессы структурирования и карбонизации материала углеродные осколки с получением более термостабильных продуктов пиролиза.

При температурах 700—800 °C термоокислительная деструкция фенолформальдегидных полимеров сопровождается интенсивным выделением водорода. Как показано в [7], присутствие фосфора в материалах катализирует процессы дегидрирования, что в свою очередь усиливает ароматизацию нелетучего остатка. Результаты хроматографических исследований показали, что введение добавок фосфора в поверхностный слой ФФМ приводит к увеличению в 2,2 раза концентрации водорода в летучих продуктах пиролиза при 850 °C с 0,23 %об. (для исходных образцов) до 0,50 %об. (для фосфорсодержащих).

Сведения о структуре коксового остатка получены по данным хроматографического анализа. С учетом особенностей микросфер, содержащих во внутреннем объеме газовую фазу, нами изучена зависимость выделений азота из исходных и фосфорсодержащих ФФМ от температуры пиролиза (рис. 3). Как видно из приведенных результатов при температуре выше 500 °C для исходного материала концентрация азота в газовой фазе резко увеличивается (кривая 1), по-видимому, за счет его выделения из полого объема сфер, что свидетельствует о разрушении полимера и образовании на его поверхности слоя кокса, имеющего пористую структуру. Для фосфорсодержащих образцов (кривая 2) в температурном интервале 400—850 °C выделение азота незначительно. Вероятно, наличие фосфора в материале приводит к формированию

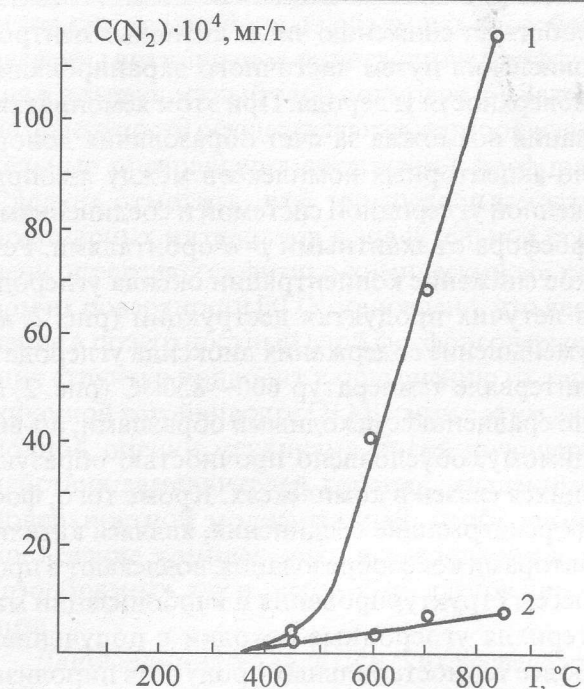


Рис. 3. Содержание азота в газовой фазе в зависимости от температуры пиролиза ФФМ: 1 — исходный образец, 2 — фосфорсодержащий образец.

довольно плотного карбонизованного слоя, который играет роль барьера для продуктов деструкции полимеров при термоокислении, диффундирующих из объема в предпламенную зону.

Методом РФЭС были исследованы коксовые остатки микросфер, полученные способом теплового удара при температурах 430, 600 и 850 °C в среде воздуха. Приведенные в таблице данные показывают, что введение фосфора в поверхностный слой ФФМ способствует

образованию графитоподобных структур при более низких температурах, чем для исходного материала. Так, для фосфорсодержащих микросфер при температурах пиролиза 600 °C в рентгеноэлектронных спектрах, наряду с основной полосой с энергией связи 1s-электронов углерода, соответствующей углероду ароматического кольца, наблюдается линия с $E_{св} C1s$ 284,2 эВ, появление которой обусловлено процессами карбонизации микросфер. При температуре 850 °C основной полосой 1s-углерода является пик с энергией связи 284,0—284,3 эВ, что свидетельствует о завершении образования графитоподобных структур как для исходных, так и модифицированных образцов ФФМ.

Фосфорсодержащие поверхностные структуры с увеличением температуры претерпевают ряд превращений. Если при температуре деструкции 430 °C на поверхности полимера преобладают структуры типа P_2O_5 с энергией связи 2p-электронов фосфора 135,4 эВ, то при 600 °C с началом карбонизационных процессов в структуре ФФМ появляются полифенилфосфорные соединения вида $[(PhO)_3PO]_n$ с энергией 2p-электронов фосфора 133,7 эВ. С увеличением температуры до 850 °C основными продуктами пиролиза соединений фосфора становятся $[(PhO)_3PO]_n$ (как видно из приведенных в таблице данных, отношение интенсивностей $I(P_2O_5)/I[(PhO)_3PO]_n$ при переходе от 600 °C к 850 °C уменьшается в 40 раз).

На основании полученных результатов механизм ингибирующего действия фосфора,

Результаты РФЭС анализа ФФМ при различных температурах пиролиза

Образец	$E_{св} C1s$, эВ	Интен- сивность, %	$E_{св} P2p$, эВ	Интен- сивность, %	Соеди- нение
430 °C					
Исходный	285.7	100	-	-	-
Фосфорсо- держащий	285.7	100	134.4	100	типа P_2O_5
600 °C					
Исходный	285.6	100	-	-	-
Фосфорсо- держащий	285.7 284.2*	88 12	135.7 133.7	93 7	типа P_2O_5 $[(PhO)_3PO]_n$
850 °C					
Исходный	286 284.3*	22 78	-	-	-
Фосфорсо- держащий	285.7 284.0*	14 86	135.7 133.7	23 77	типа P_2O_5 $[(PhO)_3PO]_n$

* Графитоподобные структуры.

введенного в поверхностный слой микросфер, можно представить следующим образом. Деструкция основной цепи полимерного материала приводит к появлению летучих ароматических осколков. Присутствие замедлителя горения в твердой фазе способствует вовлечению данных продуктов пиролиза в процессы карбонизации и структурирования микросфер, что согласуется с данными как хроматографических, так и масс-спектрометрических исследований (наблюдается уменьшение содержания органических и неорганических летучих продуктов пиролиза [11]). При этом образуются стабильные полиароматические фосфорные соединения, которые участвуют в формировании коксового остатка ФФМ и повышают термостабильность материала. С другой стороны, при переходе в более высокотемпературную область, по-видимому, происходит испарение P_2O_5 в газовую фазу, что согласуется с результатами химико-аналитических исследований (наблюдается снижение концентрации фосфора в конденсированной фазе в интервале температур 760—900 °C [11]).

Как было отмечено ранее, при воздействии тепла или пламени антипирлирующие добавки, введенные в объем полимерного материала, начинают диффундировать в поверхностный слой, где и происходят их термические превращения, способствующие протеканию процессов коксообразования и структурирования полимера [6]. При поверхностном введении фосфорсодержащих структур стадия

диффузии замедлителей горения, естественно, отсутствует. В начальный период разложения (430 °C) образующиеся летучие соединения фосфора участвуют в рекомбинационных процессах с активными радикалами в газовой фазе. С увеличением температуры пиролиза выше 600 °C преобладающим становится действие фосфора в конденсированной фазе, которое связано с катализом структурирования и карбонизации полимера.

Литература

1. Кольцов С.И., Трифонов С.А., Малыгин А.А. и др. // Пласт. массы. — 1981. — № 7. — С. 59.
2. Малыгин А.А., Трифонов С.А., Кольцов С.И. // Там же. — 1985. — № 8. — С. 15 — 17.
3. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии, 1994. — 67, № 6. — С. 935 — 941.
4. Алесковский В.Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. — Л.: Наука, 1976. — 140 с.
5. Малыгин А.А. В кн.: Направленный синтез твердых веществ. — Л., 1987. — Вып. 2. — С. 32—59.
6. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. — М.: Химия, 1980. — 274 с.
7. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. — М.: Наука, 1981. — 280 с.
8. Walczyk W. // Polymery-tworzywa wirhoszaw. — 1978. — 23, N 7. — P. 246—251.
9. Казицына Л.А., Куллетская Н.В., Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрометрии в органической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. — 240 с.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. — М.: Химия, 1984. — 256 с.
11. Трифонов С.А., Малыгин А.А., Гнатюк С.П. // Пласт. массы. — 1988. № 7. — С. 35—37.

Получено 26.06.96

Хімічне складання інгібіторів термоокислення на поверхні епоксифенольних матеріалів

А. О. Малигін, С. О. Трифонов

Методами ІЧ-спектроскопії, РФЕС та хроматографії вивчено модифікування феноформальдегідних полімерів сполуками фосфору. Результати досліджень дали змогу визначити механізм інгібуючої дії сполук фосфору, введених в поверхневий шар матеріалу. Встановлено вплив уповільнювачів горіння на термоокислювальні процеси, що протікають не тільки в конденсованій, але й в газовій фазах.

Chemical assembling of inhibitors of thermal oxidation on the surface of epoxyphenolic materials

A. A. Malygin, S. A. Trifonov

By methods of IR spectroscopy, XPS, and chromatography a study has been made of modification of phenolformaldehyde polymers with phosphorus compounds. The results of the researches made it possible to ascertain the mechanism of inhibiting action of phosphorus compounds introduced into a surface layer of the material. Effect of combustion retarders on thermal-oxidative processes proceeding not only in a condensed phase but also in a gas phase has been established.