

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.П. ПУЗИКОВА

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина)

Методы термического анализа широко применяются в различных областях при изучении химических, физико-химических и физических процессов, происходящих в любых материалах и сопровождающихся поглощением или выделением теплоты.

Основным преимуществом методов термического анализа является их простота, экспрессность и возможность получения достаточного объема качественной и количественной информации [1], [2].

В данной работе сделана попытка найти взаимосвязь между термическими свойствами некоторых фосфорорганических соединений (ФОС): производных фосфорной – тексафан 43 и модифицированный тексафан и метилфосфоновой кислот – антипирен Т-2 и тетрааммонийная соль ОЭДФК и эффективностью их огнезащитного действия.

Термические свойства выбранных для исследования ФОС (такие данные практически отсутствуют, преобладает эмпирический подход к выбору замедлителей горения) изучались на комплексной установке Дериватограф Q-1500°C, позволяющей проводить одновременно дифференциально-термический, термогравиметрический,

термогазотитриметрический анализ в условиях линейного, изотермического и квазиизотермического нагрева.

Исследования проводились в условиях линейного нагрева в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10°C/мин. Навеска исследуемого вещества составляла 100 мг.

О термостабильности ФОС судили по температуре, соответствующей 5% потере массы ($T_{5\%}$). На основании полученных данных найдено, что наибольшей термической стабильностью обладали антипирен Т-2 и модифицированный тексафан. На основании обработки полученных TG, DTG кривых были определены температурные интервалы разложения и температуры, соответствующие максимальной скорости потери массы для каждой ступени.

Установлено, что разложение всех исследованных ФОС протекало многоступенчато в широком температурном интервале. При разложении тексафана 43, модифицированного тексафана и антипирена Т-2 обнаружено 5 ступеней разложения, тетрааммонийной соли ОЭДФК – 7 ступеней.

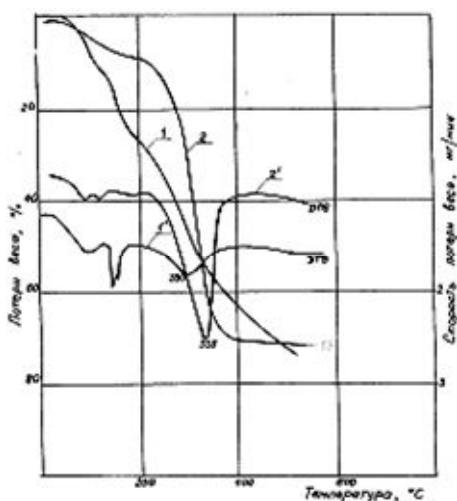


Рис. 1

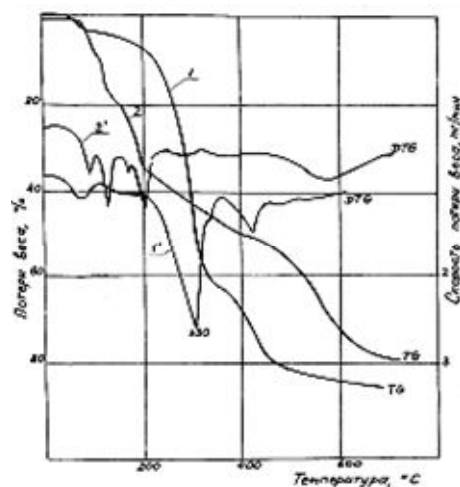


Рис. 2

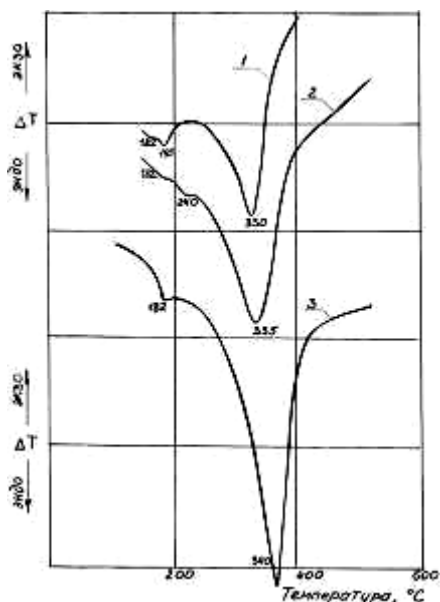


Рис. 3

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, тексафан 43 (кривые 1,1'), модифицированный тексафан (кривые 2,2') и антипирен Т-2 (рис.2, кривые 1,1') были относительно устойчивы до температуры 165°C, интенсивное разложение этих ФОС наблюдалось при температуре 330...335°C с ярко выраженным эндоэффектом (рис. 3, кривые 1 и 2).

Рис. 1 – TG и DTG кривые исследованных фосфорорганических соединений: 1, 1' – тексафан 43; 2, 2' – модифицированный тексафан; рис 2 – TG и DTG кривые исследованных ФОС: 1, 1' – антипирен Т-2; 2, 2' – тетрааммонийная соль ОЭДФК; рис. 3 – ДТА кривые: 1 – антипирен Т-2; 2 – модифицированный тексафан; 3 – хлорид аммония.

Появление данной ступени разложения, по-видимому, связано с разложением хлорида аммония, присутствующего в технических продуктах: тексафане 43, представляющего собой производное триамида фосфорной кислоты (ТАФ) и продуктов его гидролиза; антипирена Т-2, представляющего смесь диамида метилфосфоновой кислоты (ДАМФК) и хлористого аммония.

Наибольшее содержание хлористого аммония было обнаружено в модифицированном тексафане и антипирене Т-2, соответственно равное 1 моллю NH_4Cl , наименьшее – в тексафане 43, равное 0,5молля

NH_4Cl . При температуре 338...340°C хлорид аммония сублимируется.

Для подтверждения полученных данных о наличии хлористого аммония в технических продуктах исследованных ФОС (существовала проблема очистки продуктов от хлорида аммония) была изучена кинетика разложения при нагревании хлористого аммония.

Анализ полученных TG и DTG кривых показал, что разложение протекает в одну ступень и сопровождается значительным поглощением тепла (рис. 3, кривая 3) с последующей возгонкой хлорида аммония при температуре 338°C, что хорошо согласуется с литературными источниками и подтверждает наши предположения. Появление пика на DTA кривых (рис.3, кривые 1...3) обусловлено плавлением хлорида аммония при температуре 182°C.

Интенсивное разложение тексафана 43 наблюдалось в интервале температур 645...870°C; модифицированного тексафана – в интервале 425...942°C. Появление данных ступеней разложения обусловлено, по-видимому, собственно разложением триамида фосфорной кислоты в случае тексафана или его димера в случае модифицированного тексафана (данные ступени на кривых не показаны).

Анализ полученных TG и DTG кривых для антипирена Т-2 показал, что появление второй основной ступени разложения, протекающей в узком температурном интервале 385...492°C параллельно с возгонкой хлористого аммония, по-видимому, связано с разложением диамида метилфосфоновой кислоты.

Как следует из данных, приведенных на рис.2 (кривые 2, 2'), при разложении тетрааммонийной соли комплексона обнаружено 7 ступеней разложения. Первые четыре ступени разложения, следующих одна за другой и сопровождающихся образованием целого ряда промежуточных продуктов, протекают в узком температурном интервале – от 40 до 275°C. Образование продуктов термического превращения сопровождалось значительным поглощением тепла. При температуре выше 280°C даль-

нейшее разложение соли комплексона протекало с выделением значительного количества тепла.

На основании данных ДТА обнаружены продукты, имеющие следующие температуры плавления: 1 – $T_{пл}$ 117,5°C; 2 – $T_{пл}$ 145°C; 3 – $T_{пл}$ 175°C; 4 – $T_{пл}$ 210°C; 5 – $T_{пл}$ 230°C.

На основании данных ДТА анализа были определены температуры плавления исследованных ФОС: $T_{пл}$ тексафана составляла 145°C, модифицированного тексафана – 240°C, антипирена Т-2 – 195°C.

Анализ данных ДТА и ТГА показал, что интенсивное разложение исследуемых ФОС, обусловленное прежде всего разложением хлористого аммония, протекает в температурной области, близкой к температурному интервалу разложения целлюлозы (170...400°C), что является предпосылкой эффективности этих соединений в качестве замедлителей горения для целлюлозных материалов. Более высокую эффективность огнезащитного действия должны проявлять модифицированный тексафан и антипирен Т-2.

Как видно из приведенных данных, разложение хлористого аммония (рис.3, кривые 1...3) протекает с поглощением значительного количества тепла, то есть имеет место эндотермический процесс, приводящий к уменьшению количества тепла, поступающего и расходуемого на подготовку к горению очередной порции вещества, к снижению температуры пламени; тем самым снижается вероятность воспламенения и образования горючих газов, являющихся топливом для него.

О потенциальной эффективности ФОС как замедлителей горения можно судить по содержанию в них элементов пламегасителей, таких как фосфор, бор, галогены, азот и др.

В работе было определено содержание водорода, углерода, азота и фосфора в исследуемых ФОС. Содержание азота определяли по методу Кьельдаля и на С, Н, N-анализаторе, содержание фосфора – по колориметрированию фосфорно-молибдатного комплекса. Элементный состав исследуемых ФОС приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Название антипирена	Содержание, масс.% найденно рассчитано				N/P	C/P
	С	Н	N	P		
Тексафан 43	<u>0,07</u>	<u>6,34</u>	<u>19,19</u>	<u>22,66</u>	<u>0,85</u>	<u>0,003</u>
	–	5,20	18,70	20,70	0,90	–
Модифицированный тексафан	<u>1,88</u>	<u>6,70</u>	<u>27,61</u>	<u>33,60</u>	<u>0,82</u>	<u>0,056</u>
	–	5,20	30,90	35,80	0,86	–
Антипирен Т-2	<u>13,20</u>	<u>7,50</u>	<u>14,70</u>	<u>17,50</u>	<u>0,84</u>	<u>0,75</u>
	12,77	7,45	13,90	15,40	0,90	0,83
Тетрааммонийная соль ОЭДФК	<u>8,46</u>	<u>7,12</u>	<u>14,96</u>	<u>21,12</u>	<u>0,71</u>	<u>0,40</u>
	8,80	7,30	20,43	22,62	0,90	0,39

Из приведенных данных следует, что наибольшей эффективностью огнезащитного действия должен обладать модифицированный тексафан, содержащий 33,6% фосфора и 27,6% азота.

Огнезащитные характеристики определяются не только содержанием элементов пламегасителей, но и соотношением N/P.

Как видно из приведенных данных, соотношение N/P для всех исследованных ФОС практически одинаково высокое, в 2 раза выше, чем, например, для пироватекса ЦП, что подтверждает их высокую эффективность как антипиренов.

Следующим этапом работы была модификация бязи водными растворами ФОС

в присутствии N-метилольных соединений.

На основании проведенных исследований были рассчитаны коэффициенты эффективности используемых в работе ФОС в соответствии с уравнением Ван-Кревелена:

$$\Delta \text{КИ} = a (c + b),$$

где $\Delta \text{КИ}$ – изменение кислородного индекса; a – коэффициент эффективности антипирена; b – константа, характерная для данного антипирена ($b = 0,02 A$, где A – атомная масса элемента – антипирена); c – концентрация элемента – антипирена, масс. %.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов эффективности исследованных ФОС.

Т а б л и ц а 2

Наименование антипирена	Коэффициент эффективности
Тексафан	3,1
Модифицированный тексафан	3,7
Соль ОЭДФК	2,5
Антипирен Т-2	3,4

Полученные данные позволяют заключить, что все исследованные ФОС являются эффективными замедлителями горения (ЗГ) для целлюлозных материалов. Тетрааммонийная соль комплекса по эффективности огнезащитного действия несколько уступает тексафану, модифицированному тексафану и антипирену Т-2, но

превосходит широко применяющийся для огнезащитной отделки препарат – пирова-текс ЦП.

В Ы В О Д Ы

1. Методом дифференциально-термического анализа изучены свойства производных фосфорной и метилфосфоновой кислот. Найдена взаимосвязь между термическими свойствами исследованных ФОС и эффективностью огнезащитного действия тексафана 43, модифицированного тексафана, антипирена Т-2 и тетрааммонийной соли ОЭДФК.

2. На основании проведенных исследований показано, что высокая эффективность модифицированного тексафана, антипирена Т-2, тексафана 43, как замедлителей горения, обусловлена наличием в технических продуктах хлорида аммония, разложение которого сопровождается поглощением значительного количества тепла и протекает в температурной области, близкой к температурному интервалу разложения целлюлозы 170...400°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969.
2. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. – М.: Наука, 1967.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 25.05.07.