

Таким образом, прививку АК и МЦ обусловливают связи двух типов: первые — связи, образующиеся в результате реакции передачи цепи на полимер и сохраняющиеся при нагревании с раствором щелочи, вторые — сложноэфирные связи, образующиеся при взаимодействии между функциональными группами продуктов реакции и неустойчивые при нагревании с водным раствором щелочи. Необходимо отметить, что при взаимодействии ПАК и МЦ, очевидно, образуются, кроме указанных, также водородные связи, которые, как и в случае полимеризации АК в присутствии поливинилпирролидона, полиэтиленимина и полиэтиленоксида [5], могут быть ответственны за выпадение в осадок продукта реакции. Однако эти связи, в отличие от сложноэфирных групп, разрушаются при нейтрализации карбоксильных групп уже на холоду.

Горьковский политехнический институт

Поступила в редакцию:  
4 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Мальцева, Л. Д. Снежко, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технол., 8, 651, 1965.
2. S. Mukhopadyay, B. C. Mitra, C. R. Palit, Indian J. Chem., 7, 911, 1969; РЖХим, 1970, 9C191; J. Polymer Sci., 7, A-1, 2079, 1969.
3. O. Y. Mansour, Svensk papperstidn. och. Sven. papersförfärdlingstidskr., 76, 288, 1973; РЖХим, 1973, 19C413.
4. B. A. Климова, К. С. Забродина, Ж. аналит. химии, 18, 109, 1963.
5. J. Ferguson, S. A. O. Shah, Europ. Polymer J., 4, 343, 611, 1968.

УДК 541(64+126):546.21

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ДИФФУЗИОННОЕ ГОРЕНЬЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**Б. А. Жубанов, Т. Х. Довличин, Е. М. Гибов**

Исследованию процессов диффузионного горения полимеров посвящено незначительное число работ, большая часть которых связана с проблемами получения огнестойких полимерных материалов [1—4]. Данные по исследованию механизма горения полимеров практически отсутствуют и, в частности, остается невыясненным вопрос о роли концентрации окислителя и его поведении при горении полимеров.

В настоящей работе изучены скорость горения, газовый состав и распределение температур в пламени ПММА при различном содержании кислорода в окружающей среде.

Образцы промышленного ПММА ГОСТ 10667-63, представляющие собой цилиндрические стержни диаметром 15 мм и длиной 15—20 см, скигались в потоке азот-кислородной смеси. Отбор проб производили при остаточном давлении 125 тор кварцевым капилляром с внутренним диаметром 50 мкм по вертикальной оси симметрии пламени. Расстояние конца капилляра от поверхности полимера измеряли катетометром КМ-6. Капилляр соединяли последовательно с приемником и вакуумным насосом. Хроматографически анализировали состав продуктов, которые при нормальных условиях находились в газообразном состоянии, при этом их общий объем принимали за 100%.

Температуру пламени измеряли хромель-алюмелевой термопарой.

Результаты измерения температур в пламени ПММА, горящего в атмосфере азот-кислородной смеси с различным содержанием кислорода, представлены на рисунке. С увеличением концентрации кислорода повышается температура в пламени и максимальная температура наблюдается приблизительно на высоте, равной 25—30 мм от поверхности. Так как ПММА с заметной скоростью разлагается при 350—400° [5], а темпера-

тура поверхности горящего полимера равна  $530^\circ$ , то, очевидно, в глубине конденсированной фазы идет образование летучих продуктов, которые вырываются сквозь поверхностный слой в зону горения. Следовательно, скорость горения определяется скоростью испарения с поверхности и скоростью диспергирования продуктов пиролиза из глубины конденсированной фазы.

Скорость испарения без учета химических реакций, протекающих в поверхностном слое, зависит от количества тепла, подводимого из пламени, и теплофизических характеристик материала и может быть вычислена по выражению

$$U_{\text{исп}} = \frac{\alpha(T_n - T_{\text{пов}})}{\Delta H_{\text{исп}} + C_p(T_{\text{пов}} - T_0)}, \quad (1)$$

где  $U_{\text{исп}}$  — скорость испарения;  $\alpha$  — коэффициент теплопередачи;  $T_n$  — температура в пламени на определенном расстоянии от поверхности;  $T_{\text{пов}}$  — температура поверхности;  $\Delta H$  — теплота испарения,  $C_p$  — удельная теплоемкость полимера;  $T_0$  — начальная температура.

Скорость диспергирования зависит от скорости прогревания, кинетики, механизма термического разложения полимера и консистенции прогретого слоя конденсированной фазы. В общем случае выражение для скорости горения можно записать в следующем виде:

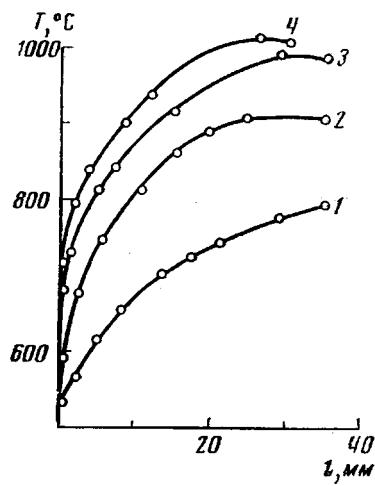
$$U_m = \frac{\alpha(T_n - T_{\text{пов}})}{\Delta H_{\text{исп}} + C_p(T_{\text{пов}} - T_0)} + U_{\text{дис}}, \quad (2)$$

где  $U_m$  — массовая скорость горения,  $U_{\text{дис}}$  — скорость диспергирования.

Если принять, что  $\alpha$ ,  $\Delta H_{\text{исп}}$  и  $C_p$  постоянны, то, решая систему уравнений для нескольких скоростей горения, можно показать, что количество диспергированных продуктов в единицу времени при разных скоростях горения ПММА мало меняется и при этом наблюдается тенденция к незначительному снижению  $U_{\text{дис}}$  с увеличением  $U_m$ . Более резко меняется  $U_{\text{исп}}$  с изменением  $U_m$ . Так,  $U_{\text{исп}}$  при горении в атмосфере с 48%-ным содержанием кислорода возрастает в 7 раз по сравнению с горением в среде с 18%-ным содержанием кислорода. Дальнейший расчет дает возможность оценить долю процессов испарения и диспергирования в горении ПММА. Так, при горении ПММА в атмосфере, содержащей 18% кислорода, вклад эффекта диспергирования составляет 70%, а при горении в среде с 48%-ной концентрацией кислорода — 30%.

Качественно такая картина подтверждается экспериментом. Если рассмотреть сечение мгновенно потущенного образца ПММА, то по образованию пузырьков можно оценить, на каком расстоянии от поверхности произошла заметная деструкция полимера. Например, при горении на воздухе глубина образования пузырьков составляет  $2,1 \text{ мм}$  ( $U_{\text{лии}}=4 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек}$ ), а при воздействии пропан-воздушного пламени на ПММА пузырьки заметны на расстоянии  $0,5 \text{ мм}$  от поверхности ( $U_{\text{лии}}=5,6 \cdot 10^{-2} \text{ см/сек}$ ).

Данные по результатам измерения скорости горения и по анализу газов в пламени приведены в таблице. С увеличением расстояния от поверх-



Распределение температур в пламени ПММА при содержании кислорода в атмосфере 18,5 (1); 28,5 (2); 38,0 (3) и 48,0 об.% (4)

**Газовый состав пламени ПММА при различных концентрациях кислорода в окружающей среде**

Линейная скорость горения, мм/мин	Содержание O <sub>2</sub> , %	Газовый состав пламени, об. %	Расстояние от поверхности, мм								
			1	2,5	5	10	15	20	25	30	35
1,56	18,5	N <sub>2</sub>	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0	80,0	81,0
		O <sub>2</sub>	3,0	4,0	5,0	5,9	5,8	5,6	5,5	5,5	5,5
		CO <sub>2</sub>	3,8	4,0	4,1	4,1	3,9	3,8	3,5	3,2	3,0
		CO	4,2	4,3	4,8	6,0	5,2	4,0	2,5	1,0	—
		CH <sub>4</sub>	0,8	0,9	1,0	1,5	1,6	0,8	—	—	—
		H <sub>2</sub>	1,8	2,0	2,2	2,5	2,4	1,9	1,1	0,1	0,1
2,70	28,5	N <sub>2</sub>	64,0	65,0	66,0	69,0	70,0	71,0	72,0	75,0	77,0
		O <sub>2</sub>	6,3	7,0	8,0	8,7	8,2	7,5	7,0	6,5	6,3
		CO <sub>2</sub>	7,0	7,4	7,9	8,5	8,5	8,7	9,2	10,0	10,4
		CO	5,8	7,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,8
		CH <sub>4</sub>	2,0	2,4	2,0	1,7	1,3	1,9	0,3	—	—
		H <sub>2</sub>	4,0	4,1	4,3	4,4	3,8	3,0	2,2	1,5	0,7
3,33	38	N <sub>2</sub>	55,0	55,5	56,0	60,0	65,0	67,0	70,0	70,0	70,0
		O <sub>2</sub>	5,2	6,0	8,3	9,0	8,5	7,0	6,2	6,0	6,1
		CO <sub>2</sub>	2,7	2,8	3,2	3,7	4,2	4,7	5,2	6,8	7,2
		CO	12,3	12,2	10,1	10,1	9,7	7,0	4,5	3,2	2,8
		CH <sub>4</sub>	1,3	1,7	1,9	1,8	1,2	0,4	—	—	—
		H <sub>2</sub>	4,1	4,2	4,7	4,5	3,8	2,5	1,5	0,8	0,5
4,06	48	N <sub>2</sub>	54,0	55,0	56,0	57,0	59,0	61,0	62,0	62,0	62,0
		O <sub>2</sub>	6,4	6,6	7,1	7,3	6,9	6,4	6,0	5,7	5,5
		CO <sub>2</sub>	3,4	3,6	4,3	5,6	7,0	8,5	10,3	12,5	14
		CO	14,9	15,2	15,9	15,9	15,0	12,5	5,0	2,6	1,0
		CH <sub>4</sub>	2,1	2,1	2,0	1,9	1,3	0,5	—	—	—
		H <sub>2</sub>	4,0	4,1	5,2	4,9	3,9	3,0	2,0	0,5	—

ности горящего полимера в пламени уменьшается содержание окиси углерода, водорода и метана и увеличивается концентрация углекислого газа. На высоте 25–30 мм практически исчезают метан и водород. Во всех опытах в различных зонах пламени обнаружен кислород.

Так как коэффициенты диффузии азота и кислорода мало отличаются, то, исходя из измеренных соотношений концентраций кислорода и азота, можно рассчитать долю не вступившего во взаимодействие кислорода от общего количества продиффундировавшего кислорода в пламя. Расчет показывает, что повышение концентрации кислорода в атмосфере способствует увеличению его расхода. Например, при горении в среде с содержанием кислорода 18% на высоте 20 мм от поверхности полимера количество непрореагированного кислорода составит 30%, а для атмосферы с 48%-ной концентрацией кислорода — 10%. Наибольший расход кислорода приходится на высокотемпературные зоны пламени и зоны над поверхностью, что указывает на активное взаимодействие кислорода над поверхностью и, по-видимому, на поверхности полимера.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
25 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Martin, Combust. and Flame, 12, 125, 1968.
2. S. J. Burge, C. F. H. Tipper, Combust. and Flame, 17, 495, 1971.
3. J. N. Einhorn, J. Macromolec. Sci., D1, 113, 1971.
4. C. J. Hilado, Flammability Handbook for Plastics, Stamford, 1969.
5. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.