

Рис. 3. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации: а – при 40° в среде воды (1), диоксана (2) и бензола (3); б – в среде бензола при 30 (1), 40 (2) и 50° (3)

Таким образом, при взаимодействии ВЕХ с ДМА в массе и в присутствии растворителей протекает процесс самопроизвольной полимеризации и образуется водорастворимый полимер, содержащий четвертичные аммониевые группы.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
24 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Jones, Industr. Engng Chem., 44, 2188, 1952.
2. X. Рахматуллаев, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., Б17, 156, 1975.
3. А. Т. Джалилов, К. М. Муминов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., А18, 1609, 1976.
4. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, К. М. Муминов, X. Рахматуллаев, С. М. Хашимова, Сб. Синтез новых мономеров, ФАН УзССР, 1973, стр. 125.
5. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Типс. Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 541(126+64)

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА НА ВЫГОРАНИЕ ПММА

Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.

К большинству применяемых в настоящее время полимерных материалов предъявляются требования огнестойкости. Чтобы удовлетворить этим требованиям, в состав полимерных композиций тем или иным способом вводят ингибиторы горения. Эффективность действия ингибиторов, как правило, оценивается по существующим стандартным методикам [1]. Наиболее распространенным методом оценки горючести полимерных материалов в лабораториях в настоящее время является метод кислородного индекса, предложенный в 1965 г. Фенимором и Мартином [2]. Различными методами, и в том числе методом кислородного индекса, показано, что одним из наиболее эффективных ингибиторов горения является фосфор и его соединения [3].

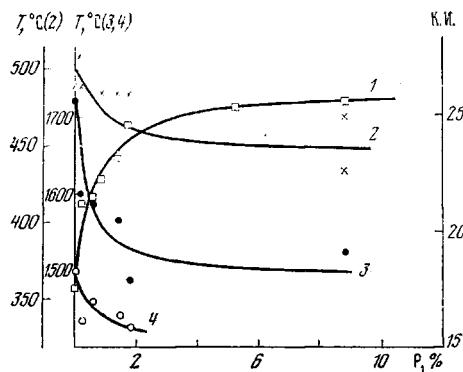


Рис. 1

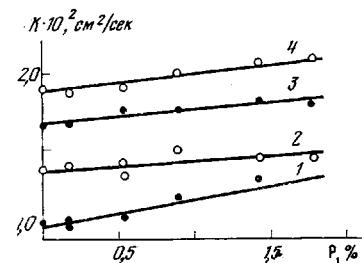


Рис. 2

Рис. 1. Параметры горения при различном содержании фосфора в ПММА

1 — величина кислородного индекса, 2 — температура поверхности конденсированной фазы, 3 — максимальная температура пламени при $[O_2] = 30\%$, 4 — то же, но при $[O_2] = 25\%$

Рис. 2. Зависимость константы скорости выгорания ПММА от содержания фосфора в полимере при различных концентрациях кислорода в окружающей атмосфере; $[O_2], \%:$ 30 (1), 50 (2), 70 (2), 90 (4)

В нашей работе поставлена задача экспериментально определить, как влияют фосфорсодержащие добавки на общую картину горения полимерного материала, находящегося в условиях развитого пожара, т. е. как меняются различные параметры, характеризующие выгорание полимера. Все эксперименты проводили на сферических образцах ПММА, содержащего фосфор. Для предварительного изучения влияния фосфора на горючность ПММА были определены значения кислородного индекса, которые возрастают от 17,5 для чистого ПММА до 25,6 при содержании фосфора 8,8% (рис. 1). Из рис. 1 видно, что резкое изменение кислородного индекса происходит уже при малом содержании фосфора в полимере.

Основным параметром, характеризующим скорость выгорания сферического образца, является константа скорости выгорания [4], показывающая скорость изменения веса образца в процессе горения. Константа скорости выгорания ПММА, как показано на рис. 2, с увеличением содержания фосфора в полимере увеличивается незначительно (на 10—15%). Этот результат согласуется с литературными данными [5] и связан, по-видимому, с образованием фосфорных кислот в конденсированной фазе, увеличивающих скорость разложения полимера. При переходе в более высокотемпературную область газовой фазы из фосфорных кислот выделяется фосфорный ангидрид, на частицах которого, как на стенке, происходит гибель активных центров. Это должно приводить к уменьшению скорости реакции в газовой фазе, а следовательно, к уменьшению скорости тепловыделения и понижению максимальной температуры пламени. Действительно, изучение температурного поля в газовой фазе вокруг горящего образца фосфорсодержащего полимера показало, что максимальная температура пламени (зоны реакции) с повышением концентрации фосфора в полимере падает. На рис. 1 приведены значения максимальной температуры при концентрации кислорода в окружающей атмосфере 25 и 30%. При более высоких концентрациях кислорода прямое измерение максимальной температуры очень сложно и нами не проводилось. На рис. 1 представлены также значения температуры поверхности горящих образцов с различным содержанием фосфора. Видно, что с повышением содержания фосфора до 8,8% температура поверхности уменьшается примерно на 100°. Здесь прослеживается та же тенденция — резкое изменение параметров уже при малом содержании фосфора в полимере.

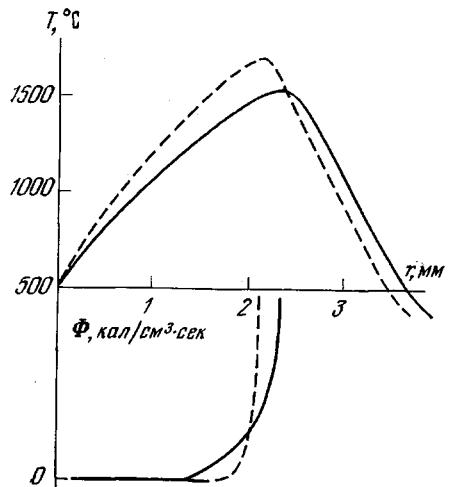


Рис. 3

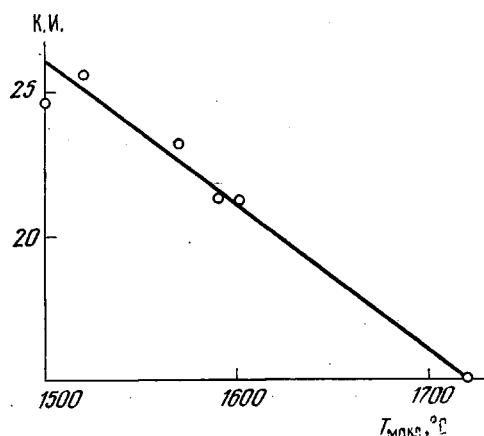


Рис. 4

Рис. 3. Примерный вид температурного поля в газовой фазе в соответствующей ему рассчитанной функции тепловыделения для ПММА, содержащего 1,8% Р, при концентрации O_2 в атмосфере 30%

Рис. 4. Корреляция значений кислородного индекса фосфорсодержащего ПММА с величиной максимальной температуры пламени

Увеличение содержания фосфора приводит не только к уменьшению максимальной температуры пламени, но и к расширению зоны реакции в газовой фазе и сдвигу максимума тепловыделения. Следует отметить также, что пламя горящего образца ПММА, содержащего фосфор, является более оптически плотным (светящимся).

По результатам измерения температурного поля в газовой фазе рассчитана функция тепловыделения. Пример температурного поля, а также соответствующей ему расчетной функции тепловыделения для образца, содержащего 1,8% фосфора, при концентрации кислорода в атмосфере 30% приведен на рис. 3. Для сравнения там же приведены соответствующие кривые для чистого ПММА. Видно, что введение фосфора как бы расширяет саму зону реакции, делая ее менее узкой, чем в случае чистого полимера, что, по-видимому, и проявляется в виде более яркого пламени.

Поскольку кислородный индекс есть предел потухания полимера, то при уменьшении максимальной температуры пламени полимеры, содержащие фосфор, должны гаснуть при более высокой концентрации кислорода, где реализуются условия, при которых пламя еще может существовать. Поэтому при уменьшении температуры пламени кислородный индекс должен увеличиваться. Эта зависимость показана на рис. 4.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Flammability handbook for plastics, N. Y., 1975, p. 91.
2. C. P. Fenimore, F. J. Martin, Combustion and Flame, 1966, № 10, 135.
3. Flame Retardancy of Polymeric Materials, ed. W. C. Kuryla, A. J. Papa, v. 1, N. Y., 1973, p. 140.
4. В. В. Туманов, А. А. Берлин, Н. А. Халтуринский, Высокомолек. соед., A20, № 12, 1978.
5. G. Bertelli, R. Locatelli, P. P. Roma, Советско-итальянский симпозиум по горению полимеров, Москва, 1978.