

Таким образом, установлен ряд закономерностей десорбции в системе метанол — ПММА. Показано, что структура полимера является его «памятью», фиксирующей все воздействия и операции, которым он подвергается в процессе эксперимента.

Авторы выражают благодарность Т. Г. Роговой за помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas N., Windle A. H. Case II Swelling of PMMA Sheet in Methanol.— J. Membrane Science, 1978, v. 3, № 2—4, p. 337.
2. Thomas N., Windle A. H. Transport of Methanol in Poly(methylmethacrylate).— Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 255.
3. Thomas N., Windle A. H. Discontinuous Shape Changes Associated with Case II Transport of Methanol in Thin Sheets of PMMA.— Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1195.
4. Thomas N., Windle A. H. Diffusion Mechanics of Polymer Glasses. Deformation Yield and Fracture of Polymers — 4th International Conference (Cambridge, 1979). London, 1979, p. 241.
5. Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П. Сорбция метанола в системе метанол — ПММА. — Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1205.

Поступила в редакцию
2.IX.1980

УДК 541(64+128.2)

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Асеева Р. М., Серков Б. Б., Заиков Г. Е.

Воспламенение полимеров вызывает закономерный интерес исследователей. Механизм этого процесса сложен и неясен. Известно, что не только химическая природа полимера, но и условия, вид инициирующего воздействия оказывают сильное влияние на протекание реакции окисления, ответственной за возникновение пламени.

В настоящей работе проведено исследование самовоспламенения пространственно-сетчатых полимеров непредельных олигоэфиров в нагретом (250—600°) окисляющем газе при атмосферном давлении.

Образцы для исследования были получены радикальной полимеризацией диметакриловых эфиров триэтиленгликоля (ТГМ-3), пропиленгликоля (МП), бутиленгликоля (МБ), бис-(метакрилоксиэтиленкарбоната) пропиленгликоля (ОКМ-8), неопентилгликоля (ОКМ-11) и дихлорнеопентилгликоля (ОКМ-12). Условия полимеризации и физико-химические свойства олигомеров и полимеров описаны в работах [1, 2].

Для изучения самовоспламенения полимеров использована установка, позволяющая регистрировать изменение температуры у поверхности образца, а также световую эмиссию при появлении пламени. В нагретую камеру емкостью 300 см³ подавали поток предварительно нагревенного до заданной температуры кислорода или воздуха со скоростью 1,5 см/с. Образец (5×5×5 мм) с помощью держателя быстро помещали в камеру, температуру которой поддерживали с точностью ±1°.

Промежуток времени от момента установления равновесия температуры у поверхности образца и температуры окружающей среды T_0 до момента возникновения пламени был принят за время задержки самовоспламенения t_{cb} . Появление свечения, фиксируемое фотоэлементом, соответствовало быстрому подъему температуры на кривой $T=f(t)$.

При используемой скорости потока нагретого окисляющего газа теплобмен между газом и образцом осуществляется за счет теплопроводности. Передача тепла излучением от стенок камеры в данных условиях мала, и ею можно пренебречь.

Процесс самовоспламенения полимерных образцов протекает во времени. С уменьшением температуры T_0 наблюдается закономерное возрастание времени задержки самовоспламенения (рис. 1). Наименьшая температура окислителя, при которой еще наблюдается образование устойчивого пламени (t_{cv} не превышает 320 с), принята за температуру самовоспламенения T_{cv} .

Установлено, что T_{cv} зависит от концентрации кислорода в окружающей среде. При замене кислорода воздухом T_{cv} полимеров повышаются на $\sim 100^\circ$. Подобное повышение T_{cv} присуще многим газам и парам низкомолекулярных органических соединений, например, T_{cv} метана в воздухе составляет 645° , а в кислороде — 550° .

Для исследуемых полимеров обнаружена корреляция между T_{cv} и значениями кислородных индексов, которые были определены по ГОСТ 21793-76 (рис. 2). Легко заметить, что введение карбонатных групп и атомов хлора в молекулу олигомера способствует повышению T_{cv} и кислородных индексов. Однако для огнезащищенных полимерных образцов на основе непредельных олигоэфиров такая корреляция не соблюдается. В частности, при введении в олигомер ОКМ-11 нереакционноспособного антипирена α,α,β -трибромэтил-бис-(β -хлорэтил) фосфоната в мольном соотношении 4 : 1 T_{cv} полимера повышается с 340 до 400° , а значения кислородных индексов с 18,5 до 26 %. Аналогичное содержание полимеризационноспособного антипирена α -бромвинил-бис-(β -хлорэтил) фосфоната не оказывает влияния на T_{cv} , но повышает значения кислородных индексов до 24 %.

По-видимому, наблюдаемые факты являются отражением того общего положения, что условия для пределов воспламенения и затухания пламени не адекватны. T_{cv} особенно чувствительна к изменениям в первичном составе и концентрации летучих продуктов, образующихся при тепловом воздействии на полимерный образец. По данным работы [3], полимеры, выделяющие при пиролизе большое количество этилена, имеют более низкие значения T_{cv} .

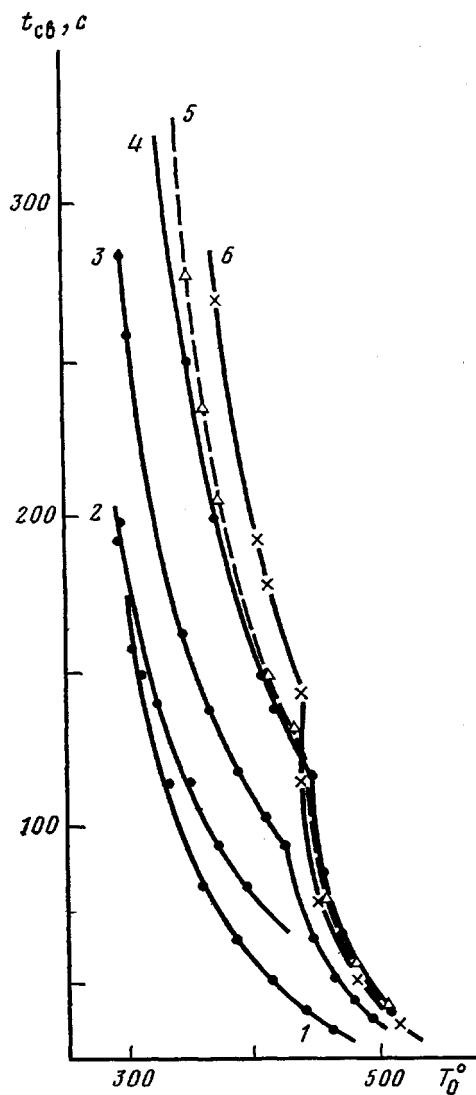


Рис. 1. Зависимость времени задержки самовоспламенения t_{cv} полимеров в кислороде от температуры окисляющей среды T_0 : 1 — ТГМ-3, 2 — МП, 3 — МБ, 4 — ОКМ-8, 5 — ОКМ-11, 6 — ОКМ-12

Из рис. 1 видно, что почти у всех исследуемых полимеров при температуре выше 430° наблюдается другая динамика изменения времени задержки самовоспламенения. Построение полученных данных в логарифмических координатах экспоненциальной зависимости $t_{\text{cb}} = t_0 \exp(-A/RT)$ дает возможность определить температурный коэффициент самовоспламенения A (таблица). В низкотемпературной области A колеблется в пределах 25,2—33,6 кДж/моль; в высокотемпературной области значения A возрастают до 63,0—84,0 кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о том, что самовоспламенение полимеров осуществляется по газофазному механизму. Лимитирующей

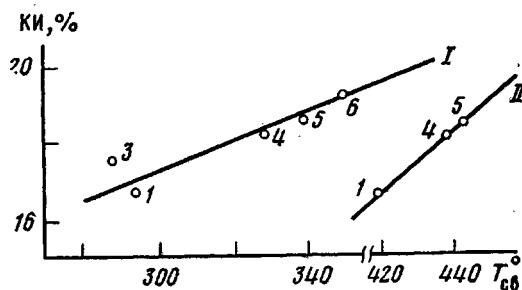


Рис. 2. Взаимосвязь между кислородным индексом (КИ) и температурой самовоспламенения полимеров в кислороде (I) и воздухе (II). Цифры соответствуют обозначениям на рис. 1

стадией этого процесса является диффузия горючих газообразных продуктов деструкции полимеров в зону газофазной реакции окисления.

Низкие значения температурного коэффициента самовоспламенения были найдены для большого числа полимеров, самовоспламеняющихся на воздухе при атмосферном давлении [4]. В отличие от известных работ в этом плане нами впервые обнаружено возрастание температурного коэффициента самовоспламенения полимеров при атмосферном давлении с по-

Параметры самовоспламенения полимеров

Полимер на основе	Температурный интервал, °C	A , кДж/моль	t_0 , с ⁻¹
ТГМ-3	280—470	28,1	$0,8 \cdot 10^2$
МП	280—400	25,6	$0,5 \cdot 10^2$
МБ	280—430	26,0	$1,1 \cdot 10^2$
ОКМ-8	430—500	63,4	$2,8 \cdot 10^4$
ОКМ-11	320—430	33,6	$6,3 \cdot 10^2$
	430—520	67,2	$6,0 \cdot 10^4$
ОКМ-12	340—430	30,6	$3,9 \cdot 10^2$
	430—520	78,5	$3,9 \cdot 10^5$
	340—425	29,8	$4,2 \cdot 10^5$
	430—520	86,1	$1,2 \cdot 10^6$

вышением температуры окисляющего газа. Изменение значения A при переходе от низкотемпературной к высокотемпературной области является, по-видимому, отражением энергетики двухстадийного процесса самовоспламенения горючих продуктов разложения полимеров. Это явление аналогично наблюдаемому при двухстадийном самовоспламенении углеводородных газов [5].

Известно, что в развитии самовоспламенения горючих газов большую роль играют холоднопламенные реакции окисления. Механизм низкотемпературной стадии самовоспламенения углеводородов связан с участием

в вырожденном разветвлении цепной реакции окисления промежуточных продуктов (перекисей и альдегидов). При высокотемпературном окислении роль последних уменьшается или нивелируется. Реакцией, лимитирующей скорость брутто-процесса окисления вещества, становится реакция зарождения активных центров. В результате эффективная энергия высокотемпературной стадии самовоспламенения углеводородных газов возрастает.

Интересно отметить, что изменение значений A у исследованных полимеров непредельных олигоэфиров наблюдается также, как и у этана, при достижении температуры 430° [5]. Исключение составляет полимер ТГМ-3, при пиролизе которого образуется значительное количество альдегида. Возможно, что это приводит к расширению температурного диапазона протекания цепных реакций окисления с участием подобных разветвляющих агентов.

Формальный кинетический подход не позволяет, как мы видим, определить кинетические параметры твердофазных и газофазных реакций, ответственных за самовоспламенение полимеров. Для этого необходима постановка специальных экспериментов с учетом анализа моделей газофазного воспламенения полимеров [6, 7] и прежде всего определение в соответствующих зонах реакции истинных температур, отвечающих моменту самовоспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Ушков В. А., Серков Б. Б., Шашкова В. Т., Андрианов Р. А., Кефели Т. Я., Берлин А. А. Пиролиз и горючесть сетчатых поликарбонатаакрилатов.— Пласт. массы, 1976, № 9, с. 49.
2. Asseyewa R. M., Uschkow W. A., Selenezkaya T. W., Serkow B. B., Andrianow R. A., Berlin A. A. Thermooxydativer Abbau und Brennbarkeit von Polymeren des Triäthylenglykoldimethakrylats.— Plaste und Kautschuk, 1977, № 7, p. 461.
3. Morimoto T., Mori T., Enomoto S. Ignition Properties of Polymers Evaluated from Ignition Temperature and Ignition Limited Oxygen Index.— J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 7, p. 1911.
4. Miller V. B., Martin J. R., Meiser C. H. The Autoignition of Polymers.— J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 3, p. 629.
5. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Наука, 1960, 340 с.
6. Либрович В. Б. О воспламенении твердых топлив.— Прикл. матем. и теорет. физика, 1968, № 2, с. 36.
7. Прайс Е., Брэдли Х., Деориги Г., Ибирицу М. Теория воспламенения твердых топлив.— Ракетная техника и космонавтика, 1966, т. 4, № 7, с. 3.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.IX.1980

УДК 541.64:543.422.27

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМАИДА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРА

Довбий Е. В., Калашник А. Т., Кожина Г. В.,
Шетчинин А. М., Френкель Г. Г., Папков С. П.,
Кудрявцев Г. И., Оприц З. Г.

Одной из стадий получения волокон из термостойких полимеров является термическая вытяжка с целью упрочнения волокон и придания им некоторых других свойств. Ее обычно проводят при температурах на $50-100^\circ$ выше температуры стекловования. Для термостойких гетероароматических полимеров эти температуры лежат в пределах $320-450^\circ$, где уже заметно протекание реакций термического распада, стимулируемых к тому