

Из формулы (2) видно, что нелинейность ССИ в полулогарифмических координатах обусловлена вторым слагаемым уравнения.

На рисунке представлены теоретические кривые таких ССИ для различных параметров  $\beta$  и  $\alpha$ . При значениях  $\beta < 0,5$ , отклонение формы ССИ от экспоненциальной незначительное, а при больших значениях  $\beta$  ( $\beta > 3$ ) в ССИ проявляются биения. Гауссовоподобность ССИ наиболее четко проявляется при  $\beta \sim 1$ .

Из изложенного выше следует, что неэкспоненциальные ССИ, имеющие в полулогарифмических координатах выпуклую гауссоподобную форму, могут наблюдаться для полимеров при повышенных температурах в тех случаях, когда в спектре ЯМР этих полимеров появляются разрешенные линии. Значения  $T_2$ , определяемые в этом случае, не имеют физического смысла и не могут быть использованы для количественной характеристики молекулярного движения. Следует отметить также, что для ЯМР-релаксометров с разными резонансными частотами  $\omega_0$  форма ССИ одного и того же полимера может быть различной, поскольку будут различаться значения  $\beta$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федотов В. Д., Чернов В. М., Вольфсон С. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 679.
2. Назарова И. И., Назаров В. Б., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1724.
3. Федотов В. Д., Чернов В. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 4, с. 891.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
26.IX.1983

УДК 541.64:536.468

### ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО АНТИПИРЕНА НА ГОРЮЧЕСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА

Филиппов А. А., Союзов Ф. Т., Джалилов А. Т.,  
Халтуринский Н. А., Берлин А. Л. А. Л.

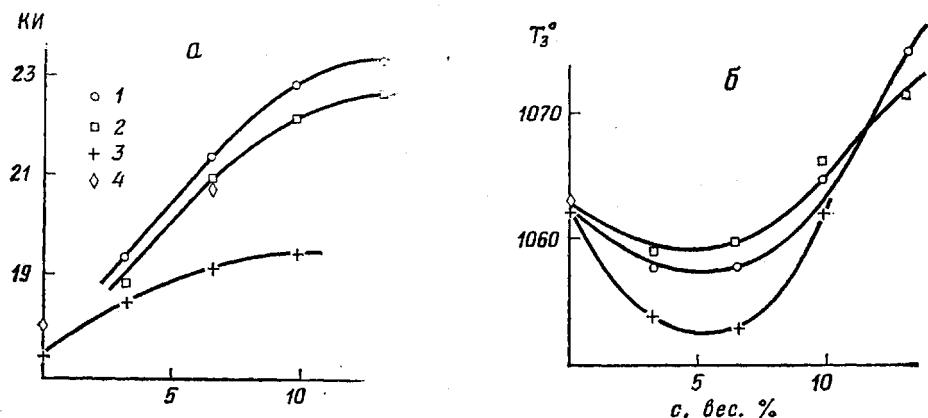
Известно много типов антипиренов, которые эффективно понижают горючесть полиолефинов. Однако часто ценным комплексом свойств (хорошая пластификация, сохранение физико-механических свойств, слабая миграция) обладают полимеры, содержащие в качестве антипиренов высокомолекулярные соединения, имеющие в своем составе атомы галогена, фосфора и азота [1, 2]. Такие антипиренены наиболее часто применяют в присутствии синергиста — окиси сурьмы  $Sb_2O_3$  [3]. Поэтому определенный интерес представляют исследования высокомолекулярных антипиренов на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с аминосоединениями.

Цель настоящей работы — исследование влияния высокомолекулярного антипиrena — продукта полимеризации эпихлоргидрина с  $N,N'$ -дифенилгидуанидином на горючесть ПЭ низкой плотности, а также определение оптимальных рецептур композиций с минимальным содержанием антипиrena и синергиста.

Композиции ПЭ+антипирен и ПЭ+антипирен+окись сурьмы получали методом экструзии смеси порошков: ПЭ низкой плотности марки 10803-020; антипирен; окись сурьмы (размер частиц 1–3 мкм). Содержание антипиrena и окиси сурьмы в ПЭ представлено далее в весовых процентах от массы композиции. На выходе

экструдера получали цилиндрические образцы диаметром ~0,75 см. В качестве параметров, оценивающих горючность композиционных материалов, использовали кислородный индекс (Гост 21793-76) и минимальную температуру  $T_3$  никромового (Х20Н80) провода (диаметр 0,25 см), при которой происходит зажигание смеси продуктов деструкции полимера и воздуха, образующихся при контакте провода и полимера. Температура зажигания  $T_3$  характеризует склонность к зажиганию композиционного материала [4].

Введение в ПЭ окиси сурьмы в пределах до 12% практически не изменяет кислородного индекса в  $T_3$  (рисунок). Для композиций ПЭ+антипарен наблюдается увеличение кислородного индекса с ростом количества антипарена в композиции. Однако при введении окиси сурьмы проис-



Зависимость кислородного индекса (КИ) (а) и  $T_3$  (б) композиций от содержания высокомолекулярного антипарена. Количество  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , вес.%: 1 – 2,7; 2 – 6,0; 3 – 8,0;

ходит сильное увеличение кислородного индекса, который в несколько раз превышает аддитивный эффект влияния  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и антипарена в отдельности. Наблюдаемый рост кислородного индекса указывает на синергический эффект  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и брома, содержащегося в антипарене. Следует отметить, что весовая концентрация окиси сурьмы 2,7% в композиции более эффективна, чем 6%. Это указывает на отсутствие необходимости введения ее в больших количествах в данную композицию (рисунок, а).

Как следует из рисунка, б, склонность композиций к зажиганию увеличивается при росте концентрации высокомолекулярного антипарена до величины ~5%. Наблюданное падение  $T_3$ , по-видимому, обусловлено промотирующим влиянием газообразных продуктов деструкции антипарена в процессе инициирования цепной реакции, приводящей к зажиганию композиции. Однако при дальнейшем увеличении концентрации высокомолекулярного антипарена наблюдается резкий рост  $T_3$ , что может быть связано с ингибирующим действием антипарена.

Используя методику, описанную в работе [5], были определены коксовые остатки небольших навесок (1–4 мг) композиций в потоке азота при 600–700°. Обнаружено, что при введении в ПЭ антипарена и окиси сурьмы коксовые остатки очень малы (<3%). Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод, что наблюдаемое поведение кислородного индекса и  $T_3$  обусловлено газофазным механизмом действия антипарена и синергиста.

Как следует из результатов настоящей работы, кислородный индекс и  $T_3$  композиций существенно повышаются при концентрациях антипарена ~12 вес.%, а окиси сурьмы ~3%. При этом механические свойства композиции близки к ПЭ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев В. А., Андрианов Р. А., Ушков В. А. Горючность полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 103 с.
2. Pat. 3930104 (USA).
3. Асеева Р. А., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 176 с.
4. Филиппов А. А., Халтуринский Н. А., Берлин А.л. А.л. В кн.: Тез. докл. 5-й Всес. конф. по горению полимеров и созданию негорючих материалов. Волгоград: Политехн. ин-т, 1983, 13 с.
5. Гальченко А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983. 31 с.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12.X.1983

УДК 541(64+14):543.422.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИДОДЕКАНАМИДА НА ФОТООКИСЛЕНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Цванкина А. Л., Неверов А. Н., Цванкин Д. Я.*

Известно, что под действием УФ-излучения полимеры постепенно разрушаются. Ранее было показано, как в процессе фотостарения изотропного и ориентированных образцов полидодеканамида (ПДА) ухудшаются его прочностные и деформационные свойства, что в свою очередь было вызвано изменением структуры полимера и главным образом его аморфной фазы [1]. Значительное увеличение плотности аморфных областей при фотостарении не может быть не связано с химическими изменениями в аморфной фазе, происходящими при УФ-облучении ПДА. Так, перестройка сетки водородных связей, образование низкомолекулярных продуктов, поглощение кислорода и другие реакции, сопровождающие фотодеструкцию ПДА [1–5], протекают в основном в аморфных областях, частично захватывая и кристаллические участки. Таким образом, в полимерах с разной степенью кристалличности процессы деструкции могут существенно различаться.

Количественно оценить различие в протекании фотостарения ПДА можно методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, который мы использовали ранее для изучения фотодеструкции изотропного и ориентированного ПДА [6]. Этот метод позволяет исследовать поверхностный слой твердого тела глубиной 10–60 Å. Таким образом, изучая поверхность ПДА, мы всегда исследуем кинетическую область полимера, где фотоокисление не лимитируется диффузией кислорода [5].

В качестве объектов исследования были выбраны изотропные пленки ПДА с  $M_n=14\,000$ . Дифрактограммы необлученных пленок приведены на рис. 1. «Аморфные» пленки были получены охлаждением расплава ПДА в смеси ацетон+сухой лед (рис. 1, кривая 1). Степень кристалличности пленок, полученных таким способом, невелика и составляет 5–10%. Дифрактограммы аморфных пленок, облученных в течение 145 ч, свидетельствуют о том, что степень кристалличности при облучении не изменилась. Пленки со степенью кристалличности ~65–70% («кристаллические») были получены медленным охлаждением в прессе с последующим отжигом при 150° в течение 4 ч. Дифрактограммы этих пленок приведены на рис. 1 (кривая 2).

Фотостарение проводили в камере светопогоды ИП-1,3 нефильтрованным светом ламп ИРК-2 в течение 1–145 ч. Электронные спектры снимали на приборе ESCA-3-MKII-Vg (излучение  $MgK\alpha$ ). За начало отсчета принимали энергию связи