

определенный промежуток времени после начала реакции (через 2,5 и 10 мин) от величины W_0 . Как видно, все зависимости носят экстремальный характер: с увеличением W_0 скорость нитрования сначала возрастает, а затем падает. При этом максимальное значение степени нитрования к данному моменту времени достигается при сравнительно малых значениях W_0 . Такой характер зависимости скорости нитрования от пористости аналогичен подобной зависимости для ацетилирования [1].

Обращает внимание различие в положении максимума на кривых. Так, для сульфатной целлюлозы он отвечает $W_0=0,04 \cdot 10^{-3} - 0,05 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, в то время как для сульфитной значение составляет $0,01 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, что, по-видимому, обусловлено различием в химическом составе целлюлоз, в их исходной пористости и разницей в форме (волокно и бумажный лист).

Весь представленный материал свидетельствует о том, что небольшая пористость ($W_0=0,01 \cdot 10^{-3} - 0,04 \cdot 10^{-3}$ м³/кг) способствует повышению реакционной способности целлюлозы, а большая — ухудшает ее, вследствие резкого увеличения плотности молекулярной упаковки аморфной матрицы, что приводит к повышению интенсивности межцепных водородных связей (рис. 2) и к затруднению диффузии этирифицирующих реагентов.

Для получения целлюлозы с высокой реакционной способностью необходимо создавать небольшую пористость, которая, как правило, закрывается в процессе сушки, особенно при нагревании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цилипогина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С., Храмова Е., Папина Н. В. Высокоомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 587.
2. Тагер А. А., Цилипогина М. В., Маковская Э. Б., Пашков А. Б., Люстгартен Е. И. Высокоомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1065.
3. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокоомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
4. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Высокоомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 424.
5. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17.XII.1983

УДК 541.64:546.86

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ АНТИПИРЕНОВ С ТРИОКСИДОМ СУРЬМЫ В ПОДАВЛЕНИИ ГОРЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Насыбуллин Ш. А., Хакимуллин Ю. Н.

Придание негорючести тонкослойным полимерным материалам (пленки, облицовочные материалы, ткани, лакоткани, резинотканевые материалы (РТМ) и др.) затруднено из-за возрастания скорости распространения пламени по поверхности тонких слоев полимеров при уменьшении их толщины [1].

В случае РТМ понижения горючести обычно достигают путем применения огнестойких каучуков и пропиток тканевой основы, а также введением в полимерное покрытие антипиренов [2]. Для уменьшения их дозировок и увеличения эффективности действия рекомендуется [3] наполнение полимера бинарными смесями антипиренов с синергическим взаимодействием элементов, ответственных за подавление горения, типа галоген — сурьма, галоген — фосфор, фосфор — азот.

В последнее время разработаны более сложные по составу смеси из трех антипиренов, отличающиеся повышенным пламягасящим действием, например, тройные системы пентабромтолуол+хлорпарафин+триоксид сурьмы [4], декабромдифенил (хлорпарафин)+триоксид сурьмы+оксид железа [5], гексабромбензол+триоксид сурьмы+цианурат меламина [6], ПВХ+триоксид сурьмы+трихлорэтилфосфат [7]. Их состав оптимизирован методами математического планирования эксперимента, однако, принцип подбора тройных смесей антипиренов и физико-химическая природа синергических взаимодействий компонентов в достаточной мере не изучены.

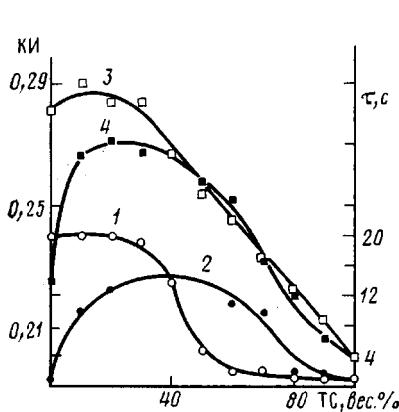


Рис. 1

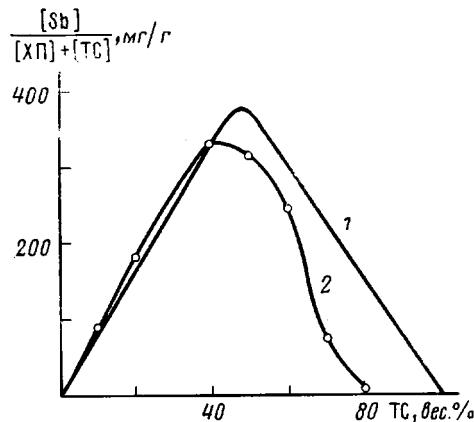


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость огнестойкости (1, 2) образцов резиновых пластин ($\sigma=2$ мм) и КИ (3, 4) образцов (сечением 2×5 мм) резин на основе БК от состава бинарных смесей антипиренов: 1, 3 — ГББ+ТС; 2, 4 — ХП+ТС

Рис. 2. Зависимость относительного содержания сурьмы в газовой фазе от состава смеси порошков ХП и ТС при их нагревании со скоростью 5 град/мин: 1 — расчет по уравнению (1), 2 — эксперимент

В работе исследовано пламягасящее действие тройной системы антипиренов хлорпарафин (ХП) марки ХП-1100, гексабромбензол (ГББ), триоксид сурьмы (ТС), определены оптимальное соотношение компонентов в тройной системе и их дозировки в резиновом покрытии РТМ.

Образцы резинотканевого материала с массой $1 \text{ м}^2 = 150-170$ г и толщиной $\sigma = 0,15$ мм изготавливали на лабораторном шпрединг-станке; армирующая основа — капроновая ткань арт. 56003, клей — раствор в бензине резиновой смеси из бутилкаучука (БК) марки 1040Т с антипиренами и серной вулканизующей группой. Использовали следующие технические продукты: ХП (ТУ 6-01-597-76), ГББ (ТУ 6-22-11-60-80), ТС (ТУ 6-48-14-1-77).

Горючесть образцов РТМ оценивали методом кислородного индекса (КИ), а также на приборе ПО-1 [8] при вертикальном положении образца с определением следующих характеристик: τ — огнестойкость (время экспозиции в открытом пламени до появления остаточного горения); $\tau_{\text{ог}}$ — длительность остаточного горения; $\tau_{\text{от}}$ — длительность остаточного тления.

Индивидуальное действие антипиренов и их бинарных смесей изучено на образцах резин толщиной 2 мм (рис. 1). Из полученных значений КИ и параметра τ следует, что горючесть резины наиболее заметным образом понижается при ее наполнении ГББ.

В бинарной смеси ГББ с ТС при понижении доли ГББ параметры КИ и τ уменьшаются сходным образом (рис. 1). При этом увеличивается остаточное горение ($\tau_{\text{ог}} \sim 10-55$ с) и остаточное тление ($\tau_{\text{от}} \sim 5-35$ с) образцов. Характер указанных зависимостей указывает на отсутствие значительного синергического взаимодействия в паре ГББ+ТС.

Для пары ХП+ТС пламягасящее действие хлорпарафина значительно усиливается уже при добавлении в резину незначительных количеств

триоксида сурьмы. Максимум огнестойкости τ и КИ достигается при мольном соотношении элементов $Sb : Cl = (1 : 7) - (1 : 3)$, но при этом значительно усиливается остаточное тление образцов резин ($\tau_{ot} \sim 20 - 60$ с).

Методом термогравиметрии оценена степень химического связывания триоксида сурьмы в летучие галогениды в смесях порошков ТС с ГББ и ХП.

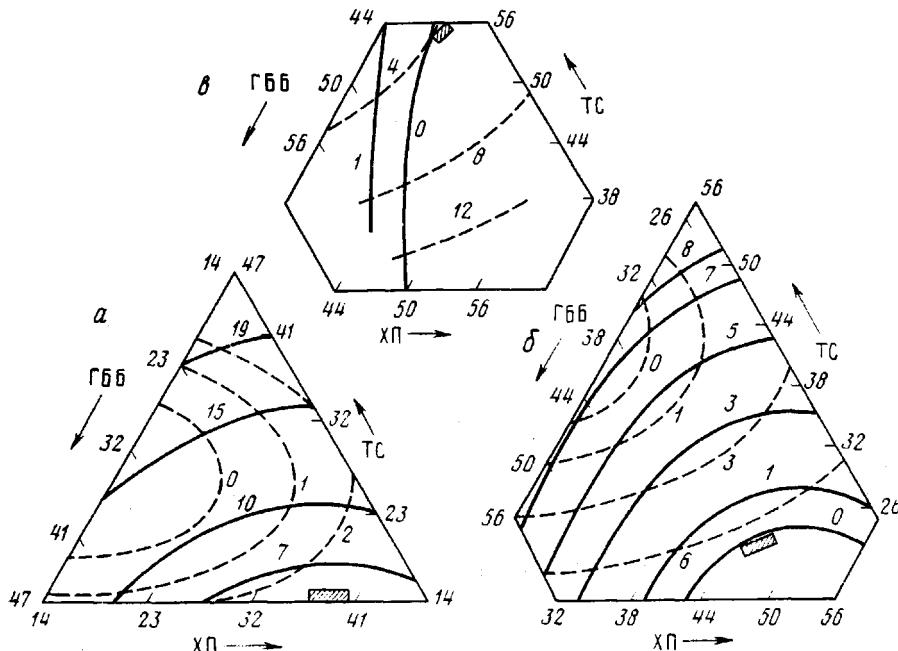


Рис. 3. Диаграммы состав – свойство для тройной системы ХП+ТС+ГББ при степенях наполнения ею резинового покрытия РТМ 75 (а), 105 (б) и 135 вес. ч. (в). Линии равных значений τ_{ot} и τ_{tot} изображены соответственно сплошными и штриховыми линиями

Потери веса ХП, интенсивно разлагающегося в температурном интервале $255 - 325^\circ$, увеличиваются при замене его части на ТС вследствие образования летучих галогенидов сурьмы по реакции, ответственной за проявление синергизма



где Х – галоген.

По экспериментально найденной величине весовых потерь смеси ХП+ТС определено количество образующихся хлоридов сурьмы, которое приближается к расчетным значениям, полученным при условии полного протекания реакции (1) (рис. 2). Близость реального и расчетного содержания сурьмы в газовой фазе свидетельствует о значительном синергическом взаимодействии ХП с ТС.

Интенсивные потери веса ГББ происходят в более широком, чем для ХП, температурном интервале ($275 - 385^\circ$) и связаны с термическим распадом и сублимацией его молекул. По данным термогравиметрии, протекание реакции ГББ с ТС не обнаружено. Бромистый водород, необходимый для реакции (1), при нагревании полностью замещенного ГББ не образуется. Его выделение возможно при разложении ГББ в среде каучука, что обуславливает некоторое увеличение пламягасящего действия ГББ в резине при замене его некоторой части на ТС (рис. 1, кривые 1, 3).

Исходя из результатов исследования бинарных составов, в тройной смеси антицирепонов следовало ожидать преобладания синергического взаи-

модействия между ХП и ТС и проявления индивидуального пламягасящего действия ГББ.

По методу ротатабельного планирования эксперимента второго порядка [9] были получены следующие адекватные регрессионные уравнения, связывающие длительность остаточного горения и тления образцов РТМ с содержанием компонентов в тройной системе:

$$\begin{aligned}\tau_{\text{ог}} = & 3,74 - 5,84x_1 - 2,83x_2 - 0,42x_3 + 0,71x_1x_2 + \\& + 0,21x_1x_3 + 0,12x_2x_3 + 1,63x_1^2 + 1,81x_2^2 - 0,55x_3^2\end{aligned}\quad (2)$$

$$\begin{aligned}\tau_{\text{от}} = & 1,67 + 4,16x_1 + 1,0x_2 - 0,33x_3 + 1,87x_1x_2 - \\& - 0,29x_1x_3 - 1,17x_2x_3 + 1,54x_1^2 + 1,14x_2^2 + 0,83x_3^2,\end{aligned}\quad (3)$$

где содержание ХП, ГББ, ТС выражено в кодированных переменных x_1 , x_2 , x_3 соответственно. Интервал их изменения от $-1,0$ до $+1,0$ соответствует наполнению резины антипиреном от 20 до 50 вес. ч.

Для определения составов антипиренов, обеспечивающих повышенную огнестойкость РТМ, построены на основании уравнений (2) и (3) диаграммы состав — свойство с нанесенными линиями равных значений $\tau_{\text{ог}}$ и $\tau_{\text{от}}$ при степенях наполнения резины тройной системы в 75, 105 и 135 вес. ч. (рис. 3).

Рассмотрение диаграмм показывает, что области наименьших значений $\tau_{\text{ог}}$ и $\tau_{\text{от}}$ сильно разнесены. Наиболее заметно понижается величина остаточного горения РТМ при увеличении содержания ХП, но при этом величина остаточного тления достигает максимальных значений.

Определены составы тройной системы, обеспечивающие минимальную величину остаточного горения, остаточного тления РТМ, а также составы, оптимальные с точки зрения придания РТМ максимальной огнестойкости одновременно по двум показателям (таблица).

**Оптимальные составы тройной смеси антипиренов ТС + ХП + ГББ *
при различных степенях наполнения резинового покрытия РТМ**

| Оптимизируемый параметр | Степень наполнения антипиренами, вес. ч. | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
| | 75 | | | 105 | | | 135 | | |
| | ТС—ХП— ГББ, вес. ч. | $\tau_{\text{ог}}$ | $\tau_{\text{от}}$ | ТС—ХП— ГББ, вес. ч. | $\tau_{\text{ог}}$ | $\tau_{\text{от}}$ | ТС—ХП— ГББ, вес. ч. | $\tau_{\text{ог}}$ | $\tau_{\text{от}}$ |
| | | с | | с | | с | | с | |
| Остаточное горение | 14—38—23 | 5,6 | 3,0 | 17—52—36 | 0 | 10,5 | — | — | — |
| Остаточное тление | 26—14—35 | 15,3 | 0 | 41—24,5— 39,5 | 7,4 | 0 | 53—35—47 | 1,4 | 2,8 |
| Остаточное горение и тление | 14—38—23 | 5,6 | 3,0 | 21,5—47— 36,5 | 0 | 6,5 | 54,5—41— 39,5 | 0 | 4,5 |

* Составы антипиренов, придающие максимальную огнестойкость РТМ одновременно по показателям $\tau_{\text{ог}}$ и $\tau_{\text{от}}$ указаны на диаграммах (рис. 3) в виде заштрихованных областей.

Как видно из представленных в таблице данных, минимум показателя $\tau_{\text{ог}}$ независимо от степени наполнения РТМ антипиренами достигается при соотношении антипиренов ТС : ХП : ГББ $\approx 1 : 3 : 2$ и мольном соотношении элементов Sb : Cl : Br $\approx 1 : 8 : 3$, минимум $\tau_{\text{от}}$ — при соотношении Sb : Cl : Br $\approx 1 : 1,7 : 1,7$. Наилучшие показатели огнестойкости достигаются при наполнении РТМ тройной системой в 135 вес. ч. При наполнении в 105 вес. ч. эффект самозатухания РТМ сохраняется, а величина остаточного тления незначительно увеличивается.

Для изучения синергических взаимодействий антициренов рассмотрены графики зависимости параметров огнестойкости РТМ от соотношения двух компонентов в тройной системе при постоянном содержании третьего компонента (рис. 4).

Вид представленных зависимостей свидетельствует о том, что в подавлении остаточного горения взаимодействие ТС с ХП и ГББ не играет существенной роли, а пламягасящее действие пары ГББ+ХП взаимоусиливается (рис. 4, кривые 1–3).

Ослабление синергизма смеси ХП+ТС при распространении пламени по РТМ ($\sigma=0,15$ мм) по сравнению с ее действием на горение образцов резин ($\sigma=2,0$ мм) следует связывать с изменением условий протекания реакции (1). Известно [1], что для термически тонких ($\sigma<2$ мм) слоев полимеров с уменьшением толщины образца скорость распространения пламени v_{ph} увеличивается ($v_{ph} \sim 1/\sigma$). Следовательно, уменьшается время прогревания перед фронтом пламени «свежих» слоев РТМ, в которых ХП с ТС не успевают прореагировать.

Синергизм пары ГББ+ХП обусловлен не химическим взаимодействием компонентов, а скорее различиями в их температурах разложения. Установлено [10], что горение полимера эффективно подавляется при введении двух антициренов, один из которых разлагается вместе с полимерным связующим, другой имеет температуру разложения на 60–75° ниже. Понятно, что пламягасящее действие пары ГББ+ХП осуществляется по такого рода механизму.

Интересно также отметить, что переход от условий горения резиновых пластин к условиям горения РТМ сопровождается увеличением пламягасящего действия ХП относительно действия ГББ. Этот факт можно объяснить тем, что в условиях быстрого продвижения пламени по поверхности материала перед фронтом пламени ингибирующие продукты горения образуются в большей мере при разложении ХП, чем термически стойкого ГББ.

В условиях тления образцов РТМ характер зависимостей τ_{th} указывает на синергизм пар ХП+ТС и ГББ+ТС и на отсутствие взаимодействия между ГББ и ХП (рис. 4, кривые 1'–3'). Поскольку скорость тления значительно ниже скорости пламенного горения, то в условиях тления прогревание материала осуществляется медленными темпами. Это способствует болееному протеканию реакции (1) и реализации обычного механизма синергизма галоген–сульфур. Эффект действия пары ГББ+ХП отсутствует, так как реакции ингибирования в газовой фазе в условиях тления не играют существенной роли.

Таким образом, механизм пламягасящего действия смесей галогенированных антициренов с ТС различается в зависимости от вида горения полимера (открытое пламя, тление), а также зависит от геометрических размеров образца и скорости распространения пламени. Эффект синергизма определяется многими факторами, в том числе температурой разложения галогенированного антицирена, составом продуктов его разложения, их реакционной способностью по отношению к ТС [11]. Принципы составления составов из трех и более антициренов требуют дальнейшего изучения и физико-химического обоснования.

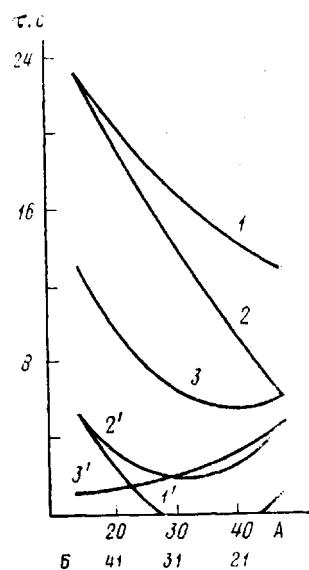


Рис. 4. Длительность остаточного горения (1–3) и остаточного тления (1'–3') РТМ для двойных составов антициренов А и Б, определяемых сторонами треугольной диаграммы a (рис. 3): 1, 1' – А – ГББ, Б – ТС; 2, 2' – А – ХП, Б – ТС; 3, 3' – А – ХП, Б – ГББ

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 63.
2. Кодолов В. И. Горючность и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976, с. 97.
3. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
4. Weil E. D. Flame Retardancy of Polymeric Materials/Ed. by Kuryla W. C., Papa A. J. N. Y., 1975, v. 3, p. 200.
5. Antia F. K., Cullis C. F., Hirshler M. M. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 2, p. 95.
6. Журко А. В., Пакайчев Ю. С. В кн.: Новое в химии и технологии антистатических и термоогнестойких кож. М., 1981, с. 44.
7. Разинская И. Н., Суменков К. Ф., Середа Э. А., Штаркман Б. П. Пласт. массы, № 2, 1983, с. 49.
8. Мазин Ю. А., Степанов Ю. А. Каучук и резина, № 4, 1963, с. 49.
9. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа, 1978, с. 189.
10. McGill W. J. Chemsa, 1977, v. 3, № 6, p. 100.
11. Ballistreri A., Foti S., Montando G., Pappalardo S., Scamorino E. Polymer, 1979, v. 20, № 6, p. 783.

Казанский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского
института синтетического
каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
19.XII.1983

УДК 541.64:547.39:532(11+132)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ПРОЦЕССЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

Жорин В. А., Ениколопян Н. С.

Известно, что в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций, когда исследуемое вещество находится в состоянии пластического течения, протекают реакции сополимеризации, поликонденсации и т. д. [1–3]. На примере сополимеризации аценафтилена и малеинового ангидрида было показано [4], что химическое превращение малеинового ангидрида существенно меняется от присутствия второго компонента – аценафтилена. В этой связи представляет интерес детальное исследование процесса полимеризации в присутствии различных по своей природе добавок.

В работе [5] при изучении полимеризации акриламида при воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций было установлено, что некоторые вещества ускоряют процесс полимеризации, а некоторые замедляют. Влияние добавок на интенсивность сигнала ЭПР в акриламиде после пластического течения под давлением исследовано в работе [6]. Оказалось, что небольшие количества ПЭ значительно уменьшают интенсивность сигнала ЭПР в акриламиде; при этом существенно меняется зависимость напряжения сдвига от угла поворота наковален [7].

В данной работе исследовали полимеризацию акриламида как наиболее изученного мономера в присутствии добавок различной химической природы. Добавками служили графиты ОСЧ и КНПС, аморфная SiO_2 (аэросил), медь, пропионамид, нафталин, антрацен, поливинилциклогексан, ПП, ПТФЭ, ПОЭ, ПЭ низкой плотности (ПЭНП), ПЭ высокой плотности (ПЭВП), ПВХ.