

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
И СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В НЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ  
ЗАЖИГАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

**Филиппов А. А., Халтуринский Н. А., Берлин А. Л. А.**

В этой работе, как и в работе [1], зажигание полимеров осуществлялось накаленным керамическим или никромовым цилиндром, которые с позиций тепловой теории зажигания, не рассматривающей химическую природу источника тепла [2], реально моделируют большую совокупность различных малокалорийных источников зажигания. За температуру зажигания  $T_z$  принимали минимальную температуру поверхности цилиндра, начиная с которой наблюдалось образование диффузионного пламени при касании накаленным цилиндром поверхности полимера.

Для изучения влияния температуры окружающей газовой среды  $T_0$  и мольного содержания кислорода  $[O_2]$  в ней на величину  $T_z$  прямоугольные образцы полимеров помещали в обогреваемую трубу внутреннего диаметра 8 см, в которую непрерывно подавали поток (60 см<sup>3</sup>/с) смеси N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Нами было обнаружено, что при зажигании ПММА и ПОМ керамическим цилиндром ( $d=0,194$  мм) зависимость  $T_z$  от  $[O_2]$  выходит на плато. При зажигании ПММА никромовым цилиндром ( $d=0,2$  см) также наблюдается тенденция выхода  $T_z$  на плато, однако при  $[O_2]>45$  моль.%  $T_z$  резко падает, что, по-видимому, связано с увеличением роли поверхности металла в реакции окисления углеводородов, так как наблюдается выгорание никрома (рис. 1).

В работе [1] было показано, что  $T_z$  характеризует склонность к зажиганию смеси оптимального состава, продуктов деструкции полимера и окружающей среды, поэтому параметр  $T_z$  входит в критическое условие зажигания

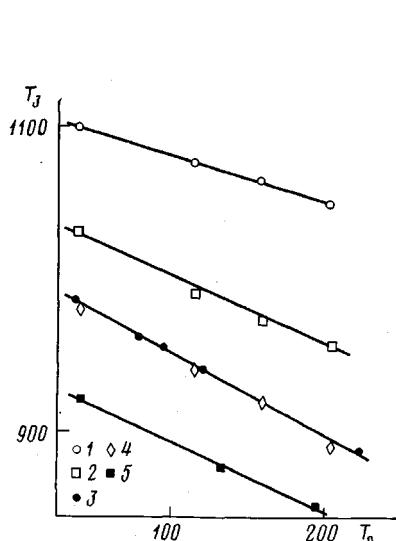


Рис. 1

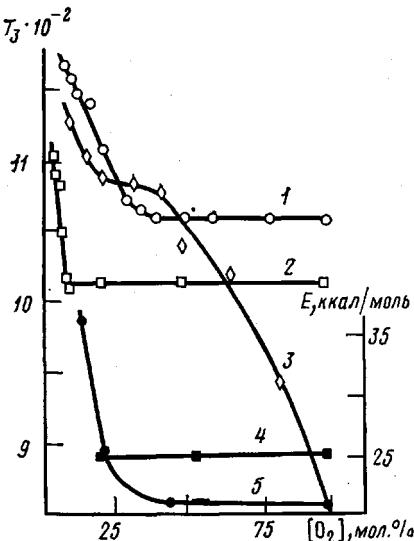


Рис. 2

Рис. 2. Влияние мольного содержания кислорода в среде N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> на  $T_z$  (1-3) и  $E$  (4, 5) для ПММА (1, 3, 5) и ПОМ (2, 4): 1, 2, 4, 5 – керамический нагреватель ( $d=0,194$  см); 3 – никромовый нагреватель ( $d=0,2$  см)

Рис. 1. Влияние температуры потока на  $T_z$  ПММА (1-4) и ПОМ (5) при мольном содержании кислорода в окружающей среде 14 (1), 21 (2), 44 (3), 100 (4) и 21-100% (5). Нагреватель керамический,  $d=0,255$  см

гания Зельдовича [3], которое для цилиндра и условий естественной конвекции принимает вид

$$\ln AK + \ln(T_3 - T_0)^{1/2} / T_3^2 (T_3 + T_0)^{1/2} = -E_1 / RT_3,$$

где  $\ln AK$  принимали за постоянную, так как он является менее чувствительной функцией температуры, чем второй и третий члены уравнения;  $K$  и  $E_1$  — предэкспонент и энергия активации химической реакции соответственно.

Построение экспериментальных данных, приведенных в координатах уравнения, позволило вычислить значение  $E_1$  и  $K$  (рис. 2) при различных  $[O_2]$ . Как видно из рис. 1, кривые  $T_3$  и  $E_1$  симбатны. Методом пиролитической хроматографии также изучали кинетику распада MMA в смеси  $N_2-O_2$  при различных температурах в пиролизере. Было обнаружено, что зависимость энергии активации  $E_2$  разложения MMA от  $[O_2]$  аналогична  $E_1$ . Таким образом, учитывая, что величина эффективной энергии активации определяется главным образом процессом инициирования, наблюдающееся запределивание  $T_3$  и  $E$  можно объяснить сменой механизма инициирования от смешанного (с участием и без участия  $O_2$ ) к инициированию только с участием  $O_2$ .

Из изложенного выше можно сделать вывод о том, что описанный способ определения  $T_3$  и обработки экспериментальных данных позволяет определить эффективные кинетические константы реакций высокотемпературного окисления летучих продуктов пиролиза полимеров, в том числе в присутствии антиприренов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов А. А., Халтуринский Н. А., Берлин А.л. А.л., Ениколовов Н. С. Тез. докл. V Всес. конф. «Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов». Волгоград: Волгоград. политехн. ин-т, 1983, с. 13.
2. Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
3. Зельдович Я. Б. Журн. техн. физики, № 6, 1941, с. 493.

Институт синтетических  
полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VII.1984

УДК 541.64 : 535.5

#### ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ КАК СРЕДЫ ДЛЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

*Бродзели М. И., Гилельс А. М., Давыдов Б. Э.,  
Деканозишвили Г. Г., Елигулашвили И. А., Карпачева Г. П.,  
Хорошилова В. В.*

Исследование фотохимических реакций, протекающих в комплексах с переносом заряда (КПЗ) арилпропаргиламинов и  $CBr_4$  [1, 2], привело к созданию светочувствительной композиции на основе дифенилпропаргиламина (ДФПА), отличающейся от известных светочувствительных систем подобного типа [3] наличием в амине реакционноспособной тройной связи, что обуславливает возможность его полимеризации. Последнее обстоятельство позволяет записывать изображение как за счет фотохимических превращений в комплексах с переносом заряда ДФПА с  $CBr_4$ , так и путем фотополимеризации.

Как было показано ранее [1], при фотохимических превращениях КПЗ происходит отрыв атома водорода от группы  $CH_2$  амина с образованием связи  $C=N$ , благодаря чему осуществляется сопряжение фенильных колец с тройной связью. Структура образующегося соединения  $(C_6H_5)_2N(Br)=CH-C\equiv CH(I)$  доказана методами УФ-, ИК-, ПМР- и масс-спектроско-