

ходило до 80 нм, имел максимум при  $l_{002} = 15$  нм. В работе [7] средняя длина кристаллитов для подобных образцов была определена расчетным путем из температурной зависимости усадки. При повышении температуры получения образцов от 95 до 120° величина  $l_{кр}$  возрастала от 200 до 8000 нм.

В нашем случае для ВМ полиэтилена экстраполяция зависимости  $L$  от  $l$  к предельно достижимой  $\lambda = 150$  дает максимальное значение 280 нм, что хорошо согласуется с оцененной на основании модели [1] величиной 330 нм.

Полученные результаты, в частности различие зависимостей  $L$  от  $l$  для ВМ и НМ полимеров, подтверждают справедливость модели [1] ориентационного упрочнения и выявляют особенности деформирования смеси полимеров с резко различными ММ. Эти данные могут быть полезны при выборе оптимальных условий формирования исходной структуры и температурно-силового режима вытяжки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичев В. П., Фролова И. Л., Шмигг Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1801.
2. Peterlin A. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 2, p. 838.
3. Smith P., Lemstra P. J. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 3, p. 505.
4. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
5. Константинопольская М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. И., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бажеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 7, с. 538.
6. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 96, 198.
7. Varham P. J. Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1112.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
28.III.1986

УДК 541(64+126):546.86

### ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА И ГОРЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИНЕРГИЧЕСКИЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ $Sb_2O_3$

Богданова В. В., Климовцова И. А., Филонов Б. О.,  
Федеев С. С., Сургаев А. Ф., Лесникович А. И.

В зависимости от типа антипирена и полимера в твердых продуктах термического разложения и горения полиолефиновых композиций с добавками  $Sb_2O_3$  и галогенсодержащих органических соединений могут содержаться в различном сочетании следующие продукты:  $Sb_2O_3$ , оксигалогениды и галогениды сурьмы, металлическая сурьма [1].

Разработка новых и повышение эффективности известных антипиренов осложняется отсутствием количественных данных о составе продуктов взаимодействия компонентов синергических смесей в предпламенной зоне конденсированной фазы. Получение таких данных затруднено из-за многокомпонентности системы и наличия полимерной матрицы.

Цель данной работы состояла в выборе условий проведения количественного анализа оксида, оксигалогенидов, галогенидов и металлической сурьмы как в исходных полимерных композициях, так и в продуктах их термического разложения и горения.

Использовали выпускаемые промышленностью полиолефиновые композиции на основе ПЭНП, ПЭВП и ПП с добавками  $Sb_2O_3$  и хлорпарафина  $C_{27}H_{31}Cl_{25}$  (ХП), бармила  $C_{15}H_6Cl_{12}$ , гексабромбензола  $C_6Br_6$  (ГББ), гексабромциклододекана  $C_{12}H_{18}Br_6$  (ГБЦД). Данные по составу композиций приведены в таблице. Термообработку образцов проводили по той же методике, что и в работе [1]. Отбор продуктов горения (капель) осуществляли при поджигании горелкой с нижнего торца горизонтально закрепленных полосок полимерных композиций, имеющих размеры  $100 \times 20 \times 3$  мм. Образующиеся капли собирали на стеклянную подложку.

Контроль за фазовым составом продуктов термического разложения и горения, а также за полнотой разделения соединений сурьмы на разных стадиях химического анализа осуществляли рентгенографически на дифрактометре «Дрон-2» (излучение  $Cu K_\alpha$ ). При проведении рентгенофазового количественного анализа в качестве эталона при построении калибровочных графиков использовали алюминиевую пудру.

Состав твердофазных продуктов горения полиолефиновых композиций  
(Содержание Sb в вес. % по отношению к содержанию в исходных композициях)

Композиция	РГ-данные	Общее содержание Sb	Sb в виде $Sb_2O_3$	Sb в виде $Sb_2O_3Br_2$ , $SbOCl$	Металлическая Sb
ПЭНП : ГББ : $Sb_2O_3 = 80 : 15 : 5$	Sb, $Sb_2O_3$ (исходная)	49	18	19	12
ПЭВП : ГББ : $Sb_2O_3 = 80 : 15 : 5$	Sb, $Sb_2O_3$ (исходная)	60	24	21	15
ПП : ГББ : $Sb_2O_3 = 80 : 15 : 5$	$Sb_2O_3$ (исходная)	57	29	22	6
ПЭНП : ГБЦД : $Sb_2O_3 = 78 : 15 : 7$	Sb	19	3	4	12
ПЭВП : ГБЦД : $Sb_2O_3 = 78 : 15 : 7$	Sb	25	0	4	21
ПП : ГБЦД : $Sb_2O_3 = 78 : 15 : 7$	$Sb_2O_3$ (исходная)	34	14	16	4
ПЭНП : ХП : $Sb_2O_3 = 92 : 4 : 4$	Sb, $Sb_4O_5Br_2$	26	4	8	14
ПЭВП : ХП : $Sb_2O_3 = 92 : 4 : 4$	Sb	19	3	6	10
ПП : ХП : $Sb_2O_3 = 92 : 4 : 4$	$Sb_2O_3$ (исходная)	56	31	4	21
ПЭНП : бармилон : $Sb_2O_3 = 86 : 7 : 7$	Sb	46	17	3	26
ПЭВП : бармилон : $Sb_2O_3 = 86 : 7 : 7$	Sb	52	21	3	28
ПП : бармилон : $Sb_2O_3 = 86 : 7 : 7$	Sb, $Sb_2O_3$ (исходная)	63	33	11	19

Содержание сурьмы, находящейся в виде различных соединений в твердых продуктах термического разложения и горения, выражали в процентах по отношению к ее содержанию в  $Sb_2O_3$  в исходной полимерной композиции. Перед обработкой образцов растворителями и проведением дробного анализа определяли в них общее содержание сурьмы. При расчете содержания сурьмы учитывали потерю веса образцом при термическом разложении или горении и обработке растворителями.

Сурьму определяли с помощью атомно-эмиссионного анализа, который проводили на кварцевом спектрографе ИСП-28; источник возбуждения спектров — ИВС-28. Образцы растирали в агатовой ступке с хлористым натрием и спектрально-чистым угольным порошком в соотношении 1 : 3 : 6. Эталонные образцы готовили на основе угольного порошка и NaCl с дозированным количеством  $Sb_2O_3$ . Образцы испаряли из канала угольного электрода. Среднеарифметическая погрешность анализа не превышала 10%. Содержание сурьмы в образцах вычисляли из результатов 5–6 параллельных опытов, результаты отличались друг от друга не более чем на 1,5–2%.

Анализ осложнялся, во-первых, близостью химических свойств образующихся при термоллизе и горении соединений сурьмы, во-вторых, необходимостью извлечения продуктов превращения антипиренов из полимерной матрицы. Для растворения полимера анализируемую навеску (200 мг) помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником и кипятили в хлорбензоле или толуоле. Хлорбензол использовали при растворении продуктов горения и термолиза ПП-композиций, а толуол — ПЭ-композиций. Время кипения составляло 1–1,5 ч. Известно [2], что галогениды и оксигалогениды сурьмы хорошо растворимы во многих органических растворителях. Контрольными опытами с оксихлоридом и хлоридом сурьмы установлено, что в процессе их кипячения в органических растворителях они полностью переходят в раствор, затем происходит частичное улетучивание этих соединений с последую-

щей конденсацией на стенках холодильника. В связи с этим суммарное содержание сурьмы, находящейся в виде оксигалогенидов и галогенидов, определяли по разнице между общим содержанием сурьмы в образце, необработанном и обработанном органическим растворителем.

Характерно, что в каплях полимерных композиций оксигалогениды и галогениды сурьмы рентгенографически не обнаруживались, возможно, из-за образования раствора в полимере. На поверхности горящих полиолефинов устанавливается температура 500° [3], а температура кипения  $\text{SbBr}_3$  280°,  $\text{SbCl}_3$  214°. Отсюда можно предположить, что в каплях содержатся в основном оксигалогениды сурьмы.

Для выбора методики разделения  $\text{Sb}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  была составлена модельная смесь из металлической сурьмы и оксида сурьмы. Полное количественное разделение этих компонентов достигалось при обработке смеси концентрированной соляной кислотой:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  переходил в раствор, а  $\text{Sb}$  оставалась на фильтре. Однако при переходе к анализу продуктов термической обработки и горения полимерных композиций рентгенографически установлено, что металлическая сурьма, образующаяся в результате взаимодействия компонентов синергической смеси, весьма реакционноспособна (вероятно, вследствие высокой степени дисперсности) и что она полностью растворяется в концентрированной  $\text{HCl}$ . С учетом этого мы разработали методику отделения образующейся  $\text{Sb}$  от  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Обработку продуктов горения полимера осуществляли растворами соляной кислоты, разбавленными в соотношениях 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 при 25 и 60°. Длительность обработки 1 ч. Контроль за полнотой вымывания  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и состоянием металлической сурьмы осуществляли рентгенографически и с помощью атомно-эмиссионного анализа.

Найдено, что при обработке продуктов горения полимерной композиции раствором  $\text{HCl}$  (1:2) при 25° в течение 1 ч происходило растворение  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , а металлическая сурьма полностью оставалась в твердом остатке. При использовании кислоты большей концентрации (1:1) происходило частичное растворение металлической сурьмы, а разбавленной  $\text{HCl}$  (1:5, 1:4 и 1:3) недостаточно полно вымывался оксид сурьмы. С помощью атомно-эмиссионного анализа в образцах определяется общее содержание сурьмы независимо от вида соединения, в котором она находится. В связи с этим полнота разделения  $\text{Sb}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  по выбранной методике проверялась рентгенофазовым количественным анализом (калибровочные кривые строили по металлической  $\text{Sb}$ ) тех же образцов, которые анализировали на кварцевом спектрографе. Расхождение результатов по содержанию сурьмы в отмытых и неотмытых образцах по данным количественного рентгенофазового и атомно-эмиссионного анализа не превышало 1%.

В таблице представлены данные рентгенофазового и атомно-эмиссионного анализа по содержанию оксигалогенидов, оксида и металлической сурьмы в твердых продуктах горения. Как видно из таблицы, в зависимости от природы антипирена и полимера имеются существенные различия как в фазовом, так и в количественном составе продуктов горения. Такие же различия прослеживаются и в твердых продуктах термического разложения полиолефиновых композиций. По данным рентгенофазового анализа в каплях некоторых композиций обнаружен непрореагировавший оксид сурьмы, состоящий из двух кристаллических модификаций — кубической и ромбической. Характерно, что в продуктах горения ПЭ-композиций с бармилоном, несмотря на высокое содержание  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (17–21%), рентгенографически оксид сурьмы не обнаруживается. Это может быть связано с тем, что в каплях содержится не исходный  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , а оксид — продукт разложения образующего оксихлорида сурьмы. Этот оксид вследствие высокой степени дисперсности не обнаруживается рентгенографически.

Таким образом, выбраны условия проведения химического анализа различных соединений сурьмы при совместном присутствии в полимерной матрице, заключающиеся в разделении этих соединений растворами органических растворителей (толуол, хлорбензол) и соляной кислоты определенной концентрации (1:2). Полученные данные позволяют выяснить зависимость эффективности антипиренов от глубины протекания реакций в предпламенной зоне конденсированной фазы.

Ранее для композиции ПЭВП —  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  — XII [4] предложена схема превращений антипиренов в конденсированной фазе при горении. В данной работе при исследовании твердых продуктов горения полиолефиновых композиций с другими галогенсодержащими антипиренами установлено, что характер реакций в общем не изменяется, тогда как количество образующихся продуктов разное. Этот факт свидетельствует о различной ско-

рости протекания одних и тех же процессов в зависимости от природы полиолефина и антипирена.

Огнегасящая эффективность синергических смесей с ГБЦД и ГББ в полиолефиновых композициях изменяется в рядах: ПП>ПЭВП>ПЭВП и ПП>ПЭВП>ПЭВП, а эффективность ХП и бармилон в рядах: ПЭВП>ПЭВП>ПП и ПП>ПЭВП>ПЭВП [5]. Сравним эффективность антипиренов с данными по количественному составу продуктов горения полимерных композиций (таблица). Как бром, так и хлорсодержащие антипирены в различных полиолефинах проявляют большую эффективность в тех случаях, когда в каплях обнаруживается высокое содержание оксигалогенидов сурьмы, и эффективность их ниже, если в твердых продуктах горения высокое содержание металлической сурьмы. Полученные данные дают более однозначный ответ на вопрос о вкладе ингибирующего действия галогенидов сурьмы в газовой и конденсированной фазах, чем данные работы [6]. Ингибирование галогенидами сурьмы радикальных процессов в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с ингибированием аналогичных процессов в конденсированной фазе.

Образование и накопление оксигалогенидов способствует постепенному выводу галогенидов сурьмы в газовую фазу без расходования их на взаимодействие с радикальными продуктами термолитической полимерной матрицы в конденсированной фазе с образованием металлической сурьмы.

Полученные результаты показывают, что повышение эффективности синергических смесей  $Sb_2O_3$  — галогенсодержащие органические соединения возможно путем ускорения реакции  $HCl$  с  $Sb_2O_3$  до оксигалогенидов, образование которых обеспечивает оптимальные условия выхода галогенидов сурьмы в газовую фазу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 1, с. 56.
2. Справочник по растворимости. М.: Химия, 1961, т. 1, кн. 1, с. 157.
3. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 150.
4. Федеев С. С., Майорова Н. З., Суртаев А. Ф., Румянцев В. Д., Богданова В. В., Лесникович А. И. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 543.
5. Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Майорова Н. З., Румянцев В. Д. Хим. физика, 1983, № 8, с. 1113.
6. Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. Докл. АН БССР, 1984, т. 28, № 1, с. 1020.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем при Белорусском  
государственном университете  
им. В. И. Ленина

Новополоцкое отделение  
Охтинского научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
3.IV.1986

УДК 541.64.542.954

### ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИДЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Губанов Э. Ф., Вершинина Г. Е., Бельская Э. А.,  
Ризположенский Н. И., Зуев Б. М.

Полифункциональные эпоксидные соединения являются одним из основных продуктов при получении полимерных материалов с заданным комплексом физико-химических и физико-механических свойств [1]. Осо-