

рически активной группой, свидетельствуют о том, что наличие внутримолекулярной структуры может приводить к появлению дополнительных релаксационных процессов. Помимо релаксационного процесса, связанного с локальным движением, которое характерно для полярной группы, не включенной во внутримолекулярную структуру, имеет место процесс с большими временами релаксации, который отражает движение полярной группы с более ограниченной подвижностью. Меньшая подвижность полярной группы обусловлена тем, что она участвует в формировании внутримолекулярной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 463.
2. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
3. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
4. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Моисеенко В. М., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 4. С. 229.
5. Кузнецов Н. А., Моисеенко В. М., Роганова З. А., Смолянский А. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 399.
6. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Миловская Е. Б., Замойская Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 783.
7. Лобанов А. М., Платонов М. П. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 4. С. 488.
8. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 286.
9. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 428.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
02.04.90

УДК 541.64:547.22

© 1990 г. В. В. Богданова, Н. Н. Цыбулько, А. И. Лесникович

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЯХ Sb_2O_3 — ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ В ПЕНОПОЛИУРЕТАНАХ

Методами рентгенофазового и количественного химического анализа проведено исследование твердых продуктов взаимодействия сурьма-галогенсодержащих антиприренов в пенополиуретанах. Найдено, что в зависимости от природы галогенсодержащей добавки образование летучих галогенидов сурьмы начинается при разных температурах, в результате чего в газовую фазу поступает различное количество ингибитора горения, что является одной из причин более высокой эффективности синергической смеси Sb_2O_3 — гексабромбензол по сравнению со смесью Sb_2O_3 — хлорированный парафин. Характер процессов взаимодействия компонентов Sb -галогенсодержащих смесей в карбо- и гетероцепных полимерах один и тот же, что позволяет использовать рекомендации по увеличению эффективности огнегасящих смесей в полиолефинах для пенополиуретанов.

Огнегасящие синергические смеси оксид сурьмы — галогенсодержащее органическое соединение применяют для придания огнестойкости полиолефинам, а в последнее время и ПУ. В литературе достаточно подробно рассмотрен вопрос о характере взаимодействия этих смесей в предпальменной зоне конденсированной фазы при термическом разложении ПЭ- и

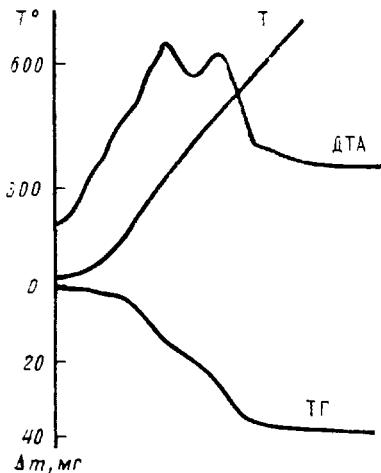


Рис. 1

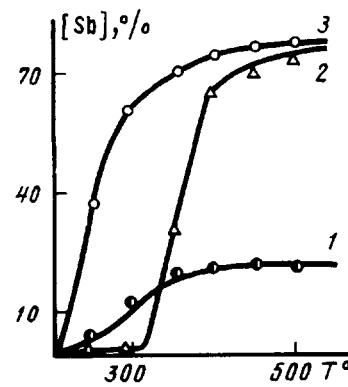


Рис. 2

Рис. 1. Дериватограмма ППУ

Рис. 2. Зависимость степени улетучивания сурьмы от температуры термообработки композиций ППУ: Sb_2O_3 (1); ППУ : ХП : Sb_2O_3 (2) и ППУ : ГББ : Sb_2O_3 (3)

ППУ-композиций, тогда как данных о взаимодействии Sb_2O_3 с галогенсодержащими антиприренами (АП) в ПУ-матрицах нет. Отсутствие сведений о механизме действия АП в различных полимерах затрудняет целенаправленное воздействие на эффективность синергических смесей и разработку теоретических основ подбора огнегасящих добавок для полимеров разных классов.

С целью получения информации о взаимодействии Sb_2O_3 с галогенсодержащими АП в пенополиуретанах (ППУ) исследовали количественный и фазовый состав продуктов термического разложения и горения ПУ-композиций с синергическими смесями на основе Sb_2O_3 , хлорированного парафина (ХП) — $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_{25}$ и гексабромбензола (ГББ) — C_6Br_6 .

Добавки вводили на стадии получения ППУ при взаимодействии трех- и дифункциональных хлорсодержащих полиэфиров с полизоцианатом. Исследованные композиции имели следующий состав: 55% ППУ, 30% ХП или ГББ и 15% Sb_2O_3 . Для сравнения исследовали композиции, содержащие только Sb_2O_3 или галогенсодержащий АП. Превращения ХП с оксидом сурьмы — компонентов синергической смеси — в отсутствие полимера изучены ранее [1], в этой же работе показано, что взаимодействия ГББ с Sb_2O_3 без полимера не происходит.

О химических реакциях, имеющих место в синергической смеси, судили по изменению потери веса сурьмы и галогена при термообработке полимерной композиции в течение 1–10 мин в интервале 200–500°. Температурный интервал выбран исходя из того, что взаимодействие Sb_2O_3 с галогенсодержащими добавками в присутствии ПУ-матрицы, как и в случае полиолефинов [2], начинается при >200°, а температура поверхности горящего ППУ, согласно дериватографическим данным (рис. 1), близка к 500°.

Контроль за фазовым составом продуктов термического разложения и горения осуществляли рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 (излучение CuK_α).

Содержание сурьмы и галогена выражали в процентах по отношению к их содержанию в исходной полимерной композиции. При расчете содержания сурьмы учитывали потерю веса образцом при термическом разложении. Сурьму определяли с помощью атомно-эмиссионного анализа, ко-

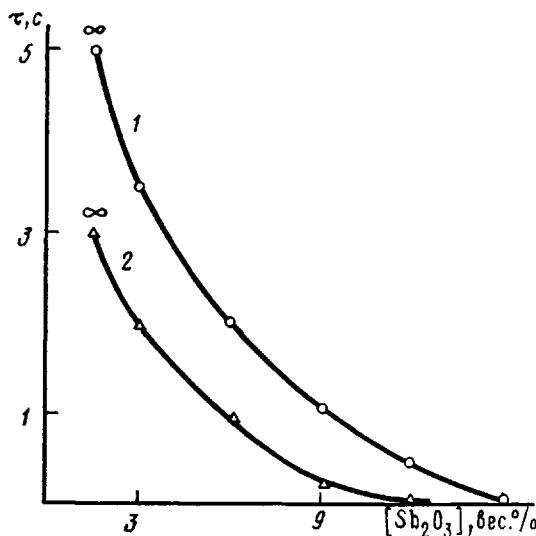


Рис. 3. Зависимость времени самостоятельного горения от содержания Sb₂O₃ в ППУ-композициях, содержащих хлорированный парафин (1) и тексабромбензол (2) в соотношении Sb₂O₃ : ХП или Sb₂O₃ : ГББ = 1 : 2

торый проводили на кварцевом спектрографе ИСП-28, источник возбуждения спектров — ИВС-28.

В состав исходного ППУ входит галоген, который способен служить дополнительным источником галогеноводорода при термолизе полимера. Действительно, установлено, что при термолизе индивидуального ППУ с Sb₂O₃ образуются летучие соединения сурьмы и максимальная степень улетучивания сурьмы в этом случае составляет 20% от имеющейся в исходном образце (рис. 2, кривая 1).

При одинаковом содержании антипиренов огнестойкость ППУ-композиции с синергической смесью Sb₂O₃ — ГББ выше (рис. 3, кривая 2). Для того чтобы установить причины различной эффективности синергических смесей, сравним количественный и фазовый состав продуктов, образующихся в конденсированной фазе при термическом разложении ПУ-композиций с синергическими смесями на основе Sb₂O₃, бром- и хлорсодержащих органических антипиренов. Сравнение содержания остаточной сурьмы в продуктах термообработки как ППУ, так и полиолефиновых композиций проводили после выхода кривых потери сурьмы от времени на плато, которое достигалось в исследуемом температурном интервале в течение 2–10 мин.

Из сопоставления количественных данных по содержанию сурьмы в продуктах термообработки ПУ-композиций установлено, что взаимодействие компонентов синергических смесей с образованием летучих соединений сурьмы в случае системы ППУ — Sb₂O₃ — ГББ начинается на 100° ниже по сравнению с системой ППУ — Sb₂O₃ — ХП: 250 и 350° соответственно (рис. 2, кривые 2 и 3). С увеличением температуры термообработки разница в количестве улетучившейся сурьмы для обеих систем уменьшается. При 450–500° общее количество улетевшей сурьмы в обоих случаях составляет ~65%.

Характерно, что чем раньше образуются летучие соединения сурьмы, тем при более низкой температуре рентгенографически обнаруживается металлическая сурьма. Так, в продуктах термообработки полимерной композиции ППУ — Sb₂O₃ — ХП первые наиболее интенсивные линии металлической сурьмы проявляются при 350°, а в продуктах термообработки ППУ — Sb₂O₃ — ГББ эти же линии регистрируются уже при 250°. Необхо-

димо отметить, что образование металлической сурьмы зарегистрировано и в ППУ-композиции, содержащей только Sb_2O_3 , что свидетельствует о взаимодействии оксида сурьмы с галогеноводородом, образующимся при термолизе полимерной матрицы. Линий других фаз на рентгенограммах продуктов термообработки ППУ-композиций не обнаружено, а при повышении температуры термообработки наблюдается увеличение числа и интенсивности дифракционных максимумов Sb . При рентгенофазовом исследовании в продуктах горения ППУ-композиций также установлено наличие металлической сурьмы.

Полученные данные дают основание утверждать, что при термическом разложении и горении ПУ-композиций, содержащих оксид сурьмы, хлор- или бромсодержащие органические соединения, происходят сходные процессы, однако в зависимости от природы галогенсодержащей добавки эти процессы начинаются при разных температурах и соответственно на разных глубинах от поверхности горения. Отсюда можно предположить, что более высокая эффективность смеси Sb_2O_3 – ГББ по сравнению с Sb_2O_3 – ХП обусловлена не только более высокой эффективностью бромидов по сравнению с галогенидами, но и большим количеством летучего галогенида сурьмы, поступающего в газовую fazу. При этом необходимо иметь в виду, что суммарное количество летучего галогенида сурьмы складывается из количества $SbHal_3$, образующихся в предпламенной зоне конденсированной фазы на различном удалении от поверхности горения.

В работе [3] показано, что металлическая сурьма образуется в результате взаимодействия галогенида сурьмы с углеводородными радикалами, получающимися при деструкции полиолефина. В связи с этим на основании факта наличия металлической сурьмы в продуктах термолиза ПУ-композиций уже при достаточно низких температурах (250 и 350°), а также отсутствия, согласно рентгенографическим данным, фаз оксида и оксигалогенидов сурьмы можно предположить, что взаимодействие синергических смесей в ППУ происходит с образованием галогенидов без промежуточного образования оксигалогенидов сурьмы.

ППУ в отличие от полиолефинов относятся к классу гетероцепочных полимеров, в связи с чем представляет интерес сопоставить рентгенофазовый и количественный состав продуктов термолиза и горения этих полимеров, содержащих одни и те же синергические смеси. Природа получающихся продуктов весьма существенно зависит от природы полимерной матрицы и органической галогенсодержащей добавки. Особенность ППУ-матрицы заключается в том, что в отличие от полиолефинов в твердых продуктах термолиза и горения не обнаружены оксигалогениды сурьмы, тогда как все другие продукты были такими же, как в случае полиолефинов. Этот факт свидетельствует о сходстве процессов, протекающих между компонентами синергических смесей в различных полимерных матрицах.

Количественные данные по содержанию неулетучившихся соединений сурьмы в продуктах термической обработки ППУ и полиолефиновых композиций существенно различны. Так, в продуктах термолиза (450 – 500°) ППУ-композиций содержится 35% неулетучившейся сурьмы, тогда как при этих же условиях остаточное содержание сурьмы в полиолефинах составляет <5 – 7% . Согласно рентгенографическим данным, сурьма в продуктах высокотемпературной термообработки и горения ППУ-композиций находится только в виде металла. Этот факт также подтверждает предположение о преимущественном образовании галогенидов сурьмы при взаимодействии антипиренов. Причину такого протекания реакции в ПУ-матрице можно объяснить, если сопоставить данные по термодеструкции полиолефинов и ППУ. Температуры начальной и $50\%-ной$ потери веса для ПЭВП, ПП и ППУ соответственно равны 235 и 432 , 220 и 370 , 150 и 350° . Следовательно, преимущественное образование галогенидов сурьмы в ППУ, в соответствии с данными работы [2], может быть объяснено облегченными условиями образования HCl в ППУ-матрице.

Таким образом, эффективность Sb-галогенсодержащих синергических смесей в ППУ может быть увеличена с использованием рекомендаций, разработанных для полиолефинов, а именно целенаправленным регулированием взаимодействия антипиренов в предпламенной зоне К-фазы с целью вывода максимального количества летучих соединений сурьмы в газовую фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 1. С. 56.
2. Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Майорова Н. З., Румянцев В. Д. // Хим. физика. 1983. № 8. С. 1113.
3. Федеев С. С., Богданова В. В., Сургаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 11. С. 1020.

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

Поступила в редакцию
03.04.90

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов

КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Путем модификации термодинамического уравнения Грюнайзена на основе теории свободного объема, теории упругости и валентно-конфигурационной теории вязкого течения получена формула, связывающая коэффициент Пуассона, параметр Грюнайзена и долю флуктуационного свободного объема стеклообразных систем. Для линейных аморфных полимеров результаты расчета по этой формуле находятся в удовлетворительном согласии с другими данными. Показано, что для ряда систем порядок величины так называемого решеточного параметра Грюнайзена можно оценить только по данным о коэффициенте Пуассона.

В уравнения физики и механики твердых тел входит коэффициент Пуассона, который определяется отношением поперечной деформации тела ε к его продольному удлинению ε_x при одноосном растяжении: $\mu = -\varepsilon/\varepsilon_x$. Если верхний предел принимается равным $\mu=0,5$, то относительно нижнего предела нет общепринятого представления. С точки зрения термодинамики коэффициент Пуассона может оказаться и меньше нуля [1]. Действительно, на примере кристаллов никелевого сплава недавно показано, что μ принимает отрицательные значения и меняется в более широких пределах, чем принято считать [2].

В настоящее время нет физической теории механизма поперечной деформации твердых тел при их одноосном растяжении, поэтому делаются попытки выяснить природу коэффициента Пуассона путем установления корреляции μ с другими известными физическими характеристиками [3–11]. Из сравнения формул для максимального внутреннего давления [10, с. 24, 46]

$$p_{\max} = (1/6\gamma)E, \quad p_{\max} = \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)} E$$

(E – мгновенный модуль упругости при одноосном растяжении) следует приближенная связь между параметром Грюнайзена и коэффициентом