

13. Andress R.K. // Z. Phys. Chem. 1928. Bd. 136. S. 279.
14. Battista O.A. Microcrystal polymer science. New York, 1975.
15. Sato D., Nagishi S. // J. Japan Tech. Assoc. Pulp and Paper Ind. 1966. Vol. 20. P. 427.
16. Усманов Х.У., Ан А.П., Зарипова А.М. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. Ч. 2. С. 113.
17. Шарков В.И. Гидролизное производство. Ч. 1. Теория осахаривания разбавленными кислотами. М., 1945.
18. Gert E.V. // Cellulose. 1996. Vol. 3. №4. P. 217.
19. Герт Е.В., А. Сокаррас-Моралес, Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1998. №2. С. 3.
20. Nelson M.L., O'Connor R.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. Vol. 8. P. 1311.
21. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Химия делигнификации и целлюлозы. Рига, 1991. С. 62.
22. Они же. // Химия древесины. 1985. №6. С. 30.

Поступила в редакцию 17.12.99.

УДК 541.64:546.86

В.В. БОГДАНОВА

ОГНЕГАСЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СУРЬМА-ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

The detailed research of quantitative and qualitative composition solid both light-end products of thermal decomposition and burning of polymeric compositions containing antimony – halogen synergistical mixes of fire retardants is carried out.

The ways of targeted increase of efficiency of fire retardants and decrease of their contents are offered.

Is shown, that there are uniform approaches to increase efficiency of antimony – halogen containing fire retardants in polymers of various classes.

Горение полимерных материалов включает стадии разложения, испарения и сгорания, что можно представить как два отдельных процесса, протекающих в конденсированной и газовой фазах. Первый – превращение полимерного материала в горючие газообразные продукты, второй – сгорание этих продуктов в окружающей среде. Выделяющаяся в процессе горения энергия частично расходуется на превращение новой партии материала в газообразные продукты. Скорость горения полимера зависит от его природы, концентрации кислорода, формы и размера образца, его ориентации по отношению к источнику зажигания. Сложность процесса горения полимера, заключающаяся в протекании параллельно-последовательных его превращений, а также замедлителей горения и продуктов их взаимодействия и разложения является причиной, затрудняющей нахождение реакций, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения полимера и целенаправленное воздействие на протекание этих реакций. БТС

Надо отметить, что химические реакции веществ в такой специфической среде, как расплавленный полимер, все еще остаются мало изученными. Благодаря высокой вязкости расплава, его специфической растворяющей способности по отношению к ингредиентам смеси, термической неустойчивости полимерной цепи в расплаве создаются особые физико-химические условия для реакций как с участием, так и без участия полимера.

Повышение огнестойкости известных и создание новых трудногорючих композиционных материалов сдерживается отсутствием информации о механизме действия антипиренов и о процессах, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения. Получение таких данных затруднено многокомпонентностью систем и многостадийностью процессов, протекающих как в конденсированной, так и в газовой фазах. Кроме того, взаимодействие компонентов синергических смесей происходит на фоне превращения полимерной матрицы, что затрудняет получение данных о количественном и качественном составе твердых продуктов взаимодействия компонентов синергических смесей.

Изучение характера процессов, протекающих при горении и ингибировании горения полимеров, невозможно без данных о температурах на поверх-



ности горения полимера и в зоне конденсированной фазы, примыкающей к этой поверхности. Имеющиеся в литературе данные о температурных характеристиках подобного рода носят противоречивый характер: в работах [1–4] найдено, что температура поверхности полимера возрастает с ростом мощности излучения или температуры обдувающего полимер газа, тогда как в работах [5–7] установлено отсутствие независимости температуры поверхностного слоя полимеров от температуры окружающей среды.

Для нахождения температуры поверхности горения полимера и градиента температур, реализующегося в конденсированной фазе на различном удалении от поверхности горения, измерены температуры в массе полимеров и на их поверхности путем введения термопары в образец на различном расстоянии от поверхности горения [8]. Измерение температуры поверхности (T_s) горящих полиолефинов показало, что независимо от формы и размера образцов T_s во всех опытах была постоянна для каждого полимера. Для полиэтилена низкой и высокой плотности (ПЭНП, ПЭВП) и полипропилена (ПП) она составляла 495 ± 5 , 515 ± 5 , $520 \pm 5^\circ\text{C}$ соответственно. Существенно, что температуры поверхности этих же полимеров с антипиренами не отличались от T_s чистых пластиков, несмотря на то, что для поддержания непрерывного горения образцы композита подвергали воздействию внешнего источника пламени. Измерением температур в образцах ПЭНП различной толщины установлено, что в массе полимера на расстоянии от поверхности горения ~ 4 мм температура достигает $\sim 100^\circ\text{C}$, на расстоянии ~ 1 мм она составляет $\sim 350^\circ\text{C}$. В работе [9] при помощи стенда для регистрации температурных профилей в волне горения подтверждены результаты предыдущих исследований и получены согласующиеся данные по значению температуры поверхности горящего ПЭВП– 510 – 515°C .

Эффективность синергической смеси оксида сурьмы с органическим галогенсодержащим соединением зависит от природы галогенсодержащей добавки и полимера [10]. Существующие схемы синергизма сурьма-хлор основаны на реакциях образования треххлористой сурьмы, ингибирующей процессы горения в газовой фазе. В работе [11] отмечается, что SbCl_3 получается в результате эндотермического разложения оксихлорида сурьмы, образующегося при взаимодействии оксида сурьмы с выделяющимся при разложении хлорсодержащего соединения хлористым водородом. Позже найдено [12], что треххлористая сурьма образуется из компонентов без промежуточного образования оксихлорида сурьмы. Таким образом, предлагаемые схемы синергизма оксид сурьмы-галогенсодержащее соединение противоречивы и не объясняют ряда экспериментальных фактов, например различие эффективности одних и тех же галогенсодержащих антипиренов в разных полимерах.

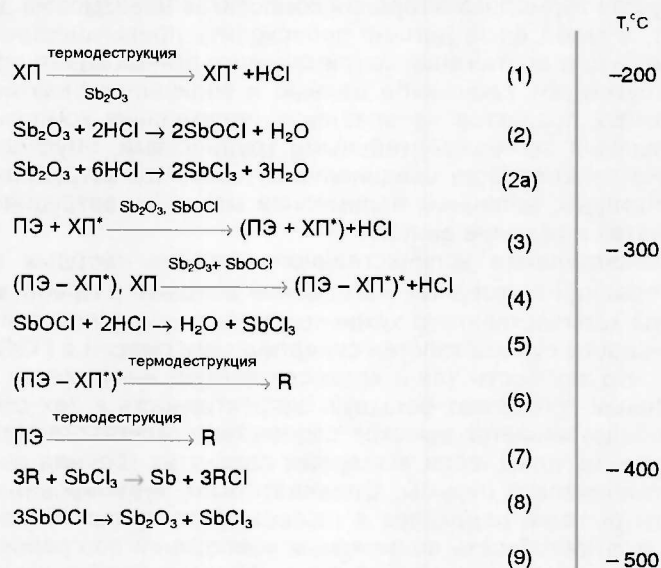
С целью установления причин различной эффективности одних и тех же антипиренов в полиолефинах, нахождения и целенаправленного регулирования процессов, вносящих наиболее существенный вклад в ингибирование горения, исследована природа и количественный состав твердых и газообразных продуктов термического разложения и горения полиолефиновых композиций с синергическими смесями на основе Sb_2O_3 и галогенсодержащих органических соединений.

В качестве галогенсодержащих добавок использовали наиболее широко применяемые хлор- и бромсодержащие антипирены (АП): хлорированный парафин (ХП) $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_{15}$, бармилон (Б-1) $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{Cl}_{12}$, гексбромбензол (ГББ) C_6Br_6 , гексбромциклододекан (ГБЦД) $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_6$. Полимерной основой служил полиэтилен высокой плотности, низкой плотности и полипропилен марок 10802–020; 21008–075; 21060 соответственно. Сведения о рецептуре композиций, методике проведения испытаний на огнегасящую эффективность и особенности анализа различных соединений сурьмы рассмотрены в работах [13–17].

При исследовании продуктов взаимодействия компонентов синергических смесей на основе Sb_2O_3 и хлорсодержащих антипиренов в полиолефинах было впервые установлено [13, 18] образование металлической сурьмы

в твердых продуктах термического разложения и горения этих композиций. Характерно, что металлическая сурьма обнаружена и в продуктах термического разложения и горения полимерных композиций с бромсодержащими добавками [14, 19]. Как показано в работе [13], металлическая сурьма образуется в результате взаимодействия галогенидов сурьмы с радикалами, продуцируемыми при термолизе полимерной матрицы или галогенсодержащей органической добавки: $\text{SbCl}_3 + 3\text{R}^{\cdot} \rightarrow \text{Sb} + 3\text{RCl}$. Авторами работы [20] при использовании в качестве синергиста соединений висмута обнаружен металлический висмут, что свидетельствует о сходстве для разных оксидов процессов, происходящих в конденсированной фазе.

В соответствии с полученными экспериментальными данными о составе продуктов, образующихся в предпламенной зоне конденсированной фазы, в работах [21,22] предложена уточненная схема взаимодействия антипиренов Sb_2O_3 –ХП в полиэтилене низкой плотности.



В конденсированной фазе горящего образца при достижении температуры около 200°C ХП начинает выделять HCl (реакция 1), который взаимодействует с Sb_2O_3 (реакция 2). При $250\text{--}350^\circ\text{C}$ частично разложенный ХП^* за счет отрыва атомов водорода от ПЭ увеличивает выделение HCl (реакция 3), превращаясь в остаток $(\text{ПЭ} + \text{ХП}^*)$. При этом возможно образование сшитой фракции $(\text{ПЭ} + \text{ХП}^*)$ (реакция 4). При температуре выше 300°C начинается деструкция ПЭ (реакции 6 и 7). Скорость деструкции может уменьшаться за счет понижения концентрации радикалов при взаимодействии последних (реакция 8) с частью образовавшегося по реакции (5) SbCl_3 . При этом образуется металлическая сурьма и хлорированные углеводороды. Последние при поступлении в пламя могут ингибировать горение за счет отщепления HCl . При $\sim 450\text{--}500^\circ\text{C}$ оставшийся оксихлорид сурьмы разлагается по реакции (9), увеличивая выделение SbCl_3 в пламя, часть выделяющихся по реакциям (1), (3), (5), (8) и (9) HCl , SbCl_3 , RCl поступает в пламя, где ингибирует цепные реакции горения.

Предложенная схема учитывает влияние полимера на образование активных ингибиторов горения, поэтому может быть использована для объяснения причин зависимости эффективности АП от их природы и вида использованного полимера. Например, высокую эффективность ХП по сравнению с более термостойким бармилоном можно объяснить запаздыванием разложения последнего и как следствие этого – отсутствием накопления SbOCl на начальных этапах термолиза полимерной композиции. Образование треххлористой сурьмы может протекать и по прямой реакции взаимодействия оксида сурьмы с HCl (2a). При этом от полимера отрывается

большое количество атомов водорода, приводящее к понижению термостойкости полимерной матрицы, что отрицательно сказывается на эффективности антипирена. Однако полной корреляции между способностью образовывать галогеноводород и эффективностью антипирена нет.

В зависимости от типа антипирена и полимера в твердых продуктах термического разложения и горения (каплях) полиолефиновых композиций могут содержаться в различном сочетании следующие компоненты: Sb_2O_3 , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, SbOCl , SbCl_3 , SbBr_3 , Sb [23, 24], причем образование каждого из этих продуктов может вносить определенный вклад в ингибирование горения, оценить который можно при сопоставлении концентрации каждого из перечисленных соединений с эффективностью синергической смеси в данном полимере. Так, галогенид сурьмы может принимать участие в ингибировании радикальных процессов как в газовой, так и в конденсированной фазе. Без количественных данных о содержании металлической сурьмы в твердых продуктах термолитиза и горения композитов невозможно дать однозначный ответ, в какой фазе должно происходить преимущественное расходование SbHal_3 для достижения максимального огнегасящего эффекта. В литературе отсутствуют какие-либо данные о количественном исследовании твердофазных продуктов превращения полимерных композиций. Это связано с большими экспериментальными трудностями, обусловленными, во-первых, близостью свойств соединений сурьмы, что затрудняет их разделение, а во-вторых, наличием полимерной матрицы, затрудняющей выделение продуктов и ведение анализа.

Методика определения количественного состава твердых продуктов термолитиза и горения полимерных материалов впервые разработана в [23–25]. Результаты количественного химического анализа сопоставлены с рядами эффективности сурьма-галоген синергических смесей в ПЭВП, ПЭНП, ПП. Показано, что как бром- так и хлорсодержащие антипирены в различных полиолефинах проявляют большую эффективность в тех случаях, когда в каплях обнаруживается высокое содержание оксигалогенида сурьмы, и эффективность их ниже, если в твердых продуктах горения высокое содержание металлической сурьмы. Следовательно, ингибирование галогенидами сурьмы реакций радикалов в газовой фазе вносит более существенный вклад в огнестойкость полимерных композиций по сравнению с ингибированием их в конденсированной фазе. Образование и накопление оксигалогенидов способствует постепенному выводу галогенидов сурьмы в газовую фазу без расходования их на взаимодействие с радикалами, возникающими при термолитизе полимерной матрицы в конденсированной фазе, которое приводит к формированию металлической сурьмы.

Аналогичные исследования качественного и количественного состава твердых продуктов термического разложения и горения, проведенные с полимерными композициями на основе пенополиуретана [26] и хлорсульфированного полиэтилена [27], содержащими сурьма-галоген синергические смеси, показали, что в продуктах термического разложения и горения обнаруживаются одинаковые с полиолефинами продукты, что свидетельствует о характеристичности взаимодействия компонентов исследуемых смесей. Этот факт дает основание предположить, что возможны единые подходы к увеличению эффективности сурьма-галогенсодержащих антипиренов как в карбо-, так и в гетероцепных полимерах [28].

Для экспериментального подтверждения предположений о возможности повышения эффективности и снижения содержания антипиренов мы целенаправленно изменяли направление и скорость первичных реакций между компонентами синергической смеси. Важнейшей из этих реакций является взаимодействие галогеноводородов с Sb_2O_3 с образованием галогенида или оксигалогенида сурьмы, а также металлической сурьмы [29, 30].

Эффективного образования оксигалогенида сурьмы достигали изменением соотношения $\text{Sb}:\text{Hal}$ от 1:3, используемого в реальных полимерных композициях, до 1:2 и 1:1. Рентгенографически установлено, что с уменьшением в смеси концентрации галогенсодержащей компоненты содержание

оксигалогенида сурьмы в продуктах термообработки возрастает. Огнегасящая эффективность смесей Sb_2O_3 : хлорированный парафин при соотношении $Sb:Cl=1:2$ проходит через максимум, несмотря на то, что наибольшее содержание оксигалогенида сурьмы обнаружено в смеси с равным содержанием сурьмы и галогена. Этот факт объясняется недостатком галогеноводорода в смеси $Sb:Cl=1:1$ на стадии образования галогенида сурьмы.

Более эффективное образование оксигалогенидов в синергической смеси без одновременного уменьшения образования галогеноводорода может быть достигнуто введением в состав композиции оксидов или гидроксидов металлов. Действительно, использование оксида кальция, гидроксидов алюминия, титана, кремния или магния позволяет уменьшить содержание оксида сурьмы в базовых полимерных композициях на 30–40% без ухудшения уровня огнестойкости [31, 32]. Необходимо при этом подчеркнуть, что как индивидуальные оксиды и гидроксиды, так и их смеси с галогенсодержащими органическими соединениями в количествах, используемых в качестве добавок к синергическим смесям, огнегасящим эффектом не обладают.

Для выяснения причин различной эффективности гидроксидов и оксидов разной химической природы при частичной замене оксида сурьмы в составе пламегасящей синергической смеси и разработки принципов выбора замедлителей горения для полимерных материалов исследовали фазовый и количественный состав твердых продуктов термического разложения и горения ПЭ-композиций на основе оксида сурьмы и гексабромциклододекана (ГБЦД) и этой же композиции, где часть оксида сурьмы была заменена на гидроксид Ti , Cu , Al , Mg , Fe , Zr [33]. Для получения сравнительных данных исследовали продукты взаимодействия гидроксидов с ГБЦД и с HBr и, кроме того, контролировали изменение фазового и дисперсного состава индивидуальных гидроксидов в интервале 100–500°C.

Найдено, что по огнегасящей эффективности исследованные гидроксиды и оксиды располагаются в ряд $Ti>Al>Fe>Mg>Zr>Cu$, причем с увеличением температуры термообработки соответствующих оксидов эффективность уменьшалась.

Исследованием дисперсного и фазового состава продуктов термообработки гидроксидов, изучением особенностей их взаимодействия с ГБЦД и с HBr , а также сопоставлением их огнегасящей эффективности с данными химического количественного анализа о поступлении компонентов огнегасящей смеси в газовую фазу показано [34,35], что максимальная эффективность гидратированного оксида титана по сравнению с другими соединениями обусловлена способностью образовывать в узком температурном интервале (200–300°C) оксигалогенид титана. На этой стадии идет связывание избыточного галогеноводорода и первичное взаимодействие Sb_2O_3 с $HNaI$ происходят преимущественно с образованием $SbOHal$. Дальнейшее повышение температуры ведет к разложению оксигалогенида титана, а при наличии в зоне, примыкающей к поверхности горения, оксида сурьмы и галогеноводорода возможно протекание реакции $TiOBr_2+Sb_2O_3+4HBr\rightarrow 2SbBr_3\uparrow+TiO_2+2H_2O$. Сопоставительные эксперименты с гидроксидом магния, когда при взаимодействии с галогеноводородом образуется галогенид магния, показали, что образование галогенидов других металлов менее предпочтительно по сравнению с галогенидом сурьмы, что обусловлено его более высоким ингибирующим эффектом [36, 37].

В работах [29, 30, 38, 39] уменьшение выхода металлической сурьмы в к-фазе достигали введением в композицию соединений двух- и трехвалентного марганца (орто- и пирофосфаты), которые, являясь эффективными ингибиторами радикальных процессов, способны уменьшить концентрацию активных радикалов, образующихся при термолитическом разложении полимера. Кроме того, оксид сурьмы обрабатывали растворами $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3 . При этом предполагалось, что эти окислители в первую очередь будут взаимодействовать с радикальными продуктами термолитического разложения, предохраняя тем самым галогенид сурьмы от восстановления в к-фазе. Предварительно установлено, что ин-

дивидуальные соединения, используемые в качестве модификаторов, огнегасящим действием не обладали. Они вводились в композицию в количествах, не превышающих 1%. В результате химического анализа твердофазных продуктов термического разложения и горения полимерных композиций, содержащих модифицирующие добавки, установлено, что поступление летучих соединений сурьмы в газовую фазу возрастало и, как следствие — уменьшалось время самостоятельного горения по сравнению с контрольной композицией.

С учетом данных по взаимодействию оксида сурьмы с галогеноводородом без и в присутствии оксидов и гидроксидов металлов II–IV групп при температурах, реализующихся в зоне прогрева, непосредственно примыкающей к поверхности горения, разработана рецептура огнестойкой композиции на основе термопластичного полимера [40] с частичной заменой (40%) оксида сурьмы на продукт гидролиза побочного продукта переработки аппаратных концентратов, состоящего преимущественно из гидратированного оксида титана, и рецептура огнестойкого теплоизоляционного материала на основе жесткого пенополиуретана [41].

Таким образом, данные о количественном и качественном составе твердых продуктов термического разложения и горения в сопоставлении с огнегасящей эффективностью антипиренов свидетельствуют о необходимости наиболее полного вывода галогенида сурьмы в газовую фазу. Вместе с тем необходимо учитывать, что реакции компонентов синергических смесей происходят на фоне превращения полимерной матрицы, претерпевающей ряд последовательно-параллельных превращений. В соответствии с этим процессы, протекающие в полимере, могут изменять условия взаимодействия компонентов синергических смесей, оказывая тем самым влияние на характер и скорость образования промежуточных и конечных продуктов.

Для того чтобы установить, какое влияние оказывают термостимулируемые превращения полимера на огнегасящую эффективность замедлителей горения, исследовали превращения индивидуальных ПЭ, ПП и их смесей с антипиренами при тех же условиях, при которых исследован количественный и фазовый состав продуктов их термического разложения и горения [42, 43]. Данные о термическом поведении индивидуальных полимеров и огнестойких композиций на их основе получены с использованием методов тройного теплового моста [44], волюмометрии и определения количества сшитой фракции в процессе термообработки исследуемых образцов.

Для установления факторов, оказывающих влияние на скорость взаимодействия компонентов одной и той же синергической смеси в ПЭ и ПП, были получены данные о характере структурирования индивидуальных полимеров и их смесей с антипиренами при 200–250°C в зоне, примыкающей к поверхности горения [30, 42, 43]. Установлено, что количество гель-фракции в продуктах термообработки как индивидуального ПЭ, так и его смеси с антипиренами в 2–4 раза выше по сравнению с продуктами термообработки ПП и композиции на его основе. Это, возможно, и обуславливает различную подвижность продуктов термического разложения компонентов синергической смеси в исследуемых полимерных средах. Приведенным фактом можно объяснить и образование в ПЭ-матрице промежуточного продукта взаимодействия антипиренов-Sb₄O₅Br₂ при температуре на 100°C более высокой по сравнению с ПП [23].

Полученные данные о характере превращения полимерной матрицы в зоне, непосредственно примыкающей к поверхности горения, в сопоставлении с информацией о превращении компонентов Sb-Hal-синергических смесей позволяют объяснить причину различной эффективности одних и тех же антипиренов в полиолефинах. Существенно, что структурирование, с одной стороны, препятствуя распаду полимера, затрудняет распространение пламени, тогда как, с другой стороны, этот процесс затрудняет своевременное образование и вывод в газовую фазу летучих ингибиторов горения. Именно образованием сшитых полимерных структур можно объяснить

различную скорость взаимодействия компонентов одних и тех же сурьма-галогенсодержащих синергических смесей в полиолефинах и, как следствие этого, различную их огнегасящую эффективность в ПЭ и ПП.

Установлено [43], что полиэтиленовая матрица сохраняется в расплавленном состоянии при температуре на 30–40°C более высокой по сравнению с полипропиленом и что начальный и конечный этапы термического разложения ПЭ наблюдаются при температурах на 30–40°C более высоких по сравнению с ПП. Сопоставление данных о термических превращениях полимеров с температурными интервалами взаимодействия Sb-Hal синергических смесей в ПЭ и в ПП дает возможность предположить, что низкая огнегасящая эффективность смеси Sb_2O_3 -ГБЦД в ПЭ может быть объяснена несовпадением температурных интервалов, а следовательно, и пространственных зон протекания реакций превращения полимера и образования ингибиторов горения.

Для экспериментальной проверки высказанного предположения в полиэтиленовую композицию вводили ускоритель термоокислительной деструкции полиолефинов – $NaNO_3$. Предварительно было установлено, что в присутствии небольшого количества этого реагента (0,5%) наблюдается понижение начала температуры пиролиза индивидуального ПЭ на 30°C, а композиции на его основе – более чем на 40°C, что позволило существенно сблизить температурные интервалы превращения ПЭ и синергической смеси. Установлено, что время самостоятельного горения по ГОСТ 21207–81 (UL–94) композиции полиэтилена с антипиренами Sb_2O_3 -ГБЦД в 2,5–3 раза больше по сравнению с этой же композицией, содержащей 0,5% $NaNO_3$, что подтверждает предположения о возможности увеличения эффективности антипиренов путем совмещения температурных интервалов превращения компонентов синергической смеси и полимерной матрицы.

Исследованием взаимодействия компонентов сурьма-галоген синергических смесей в полиолефинах и пенополиуретане также показано [45], что увеличение огнегасящего эффекта антипиренов достигается совмещением температурных интервалов превращения синергических смесей и разложения полимера. Совмещение температур может быть достигнуто либо подбором соответствующих синергических смесей, претерпевающих превращения в определенном интервале температур, либо сдвигом температурного интервала превращения самого полимера.

Чтобы сделать окончательный вывод о том, что особенности ингибирующих свойств сурьмасодержащих синергических смесей определяются первичными процессами взаимодействия антипиренов, протекающими в конденсированной фазе, необходимо получить информацию о составе газообразных продуктов, образующихся при термоллизе полимеров и огнестойких композиций на их основе. Имеющиеся в литературе данные по исследованию газообразных продуктов термического разложения полиолефинов не позволяют провести их сопоставительный анализ вследствие различных условий эксперимента в каждом конкретном случае. Судя по данным [46], различие в условиях прогрева может приводить к изменению механизма деструкции полимеров. Кроме того, имеются лишь единичные публикации, содержащие сведения по составу газообразных продуктов термического разложения полимерных композиционных материалов с огнегасящими добавками.

В работе [47] с помощью масс-спектрометрического и хроматографического методов исследовали количественный состав летучих продуктов термического разложения индивидуальных ПЭНП, ПП и огнестойких композиций на их основе при 300–350°C. Как следует из полученных данных, образование и выход в газовую фазу летучих продуктов при термоллизе ПЭ-матрицы происходит с существенным запаздыванием по температуре (~100°C) по сравнению с ПП-матрицей. Вместе с тем количественный и фракционный состав летучих продуктов, поступающих в газовую фазу с поверхности горения, близок для обоих полимеров. Эти факты позволяют предположить, что независимо от природы полимера в газовой фазе соз-

даются практически одинаковые условия для горения летучих продуктов деструкции полиолефинов.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать заключение, что увеличение эффективности используемых и подбор новых замедлителей горения для полимеров различных классов может осуществляться регулированием первичных процессов взаимодействия антипиренов и полимеров в конденсированной фазе. Сближением температурных интервалов и скорости образования летучих ингибиторов горения и газообразных горючих продуктов удастся реализовать принцип "в нужном месте в нужное время" [48] и целенаправленно обеспечить выход максимального количества ингибитора горения в газовую фазу, где происходит эффективное тушение пламени.

1. Гайнутдинов Р.Ш., Еналеев Р.Ш., Аверко-Антонович В.И. // Материалы III Всес. симп. по горению и взрыву. М., 1972. С.120.
2. Ткаченко Е.В., Улыбин В.Б., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. 1959. Т.5. №1. С.16.
3. Гальченко А.Г., Халтуринский Н.А., Берлин Ал.Ал. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т.22. С.16.
4. Дмитриев Б.М., Кочетов С.А., Улыбин В.Б., Штейнберг А.С. // Физика горения и взрыва. 1969. Т.5. №1. С.26.
5. Жубанов Б.А., Довличин Т.Х., Гибов К.М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т.17. №11. С.746.
6. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. М., 1973. С.57.
7. Степанов Г.Л., Шленский О.Ф. Введение в механику полимеров. Саратов, 1975. С.202.
8. Федеев С.С., Майорова Н.З., Лесникович А.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т.25. №3. С.150.
9. Гордейко В.В., Богданова В.В., Коваленко К.К., Гуслев В.Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1992. №1. С.15.
10. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. С.280.
11. Pitts J.J. // Fire and Flammability. 1972. Vol.3. №1. P.51.
12. Simon J., Kantor T., Kozma T. // Thermal Anal. 1982. Vol.25. №2. P.57.
13. Федеев С.С., Богданова В.В., Суртаев А.Ф., Лесникович А.И. // Докл. АН БССР. 1983. Т.27. №1. С.56.
14. Федеев С.С., Богданова В.В., Лесникович А.И. и др. // Хим. физика. 1983. №8. С.1113.
15. Bogdanova V.V., Fedeev S.S., Lesnikovich A.I. et al. // Polym. Degrad. Stab. 1985. №11. P.205.
16. Бесараб Д.Г., Федеев С.С., Несмерчук Н.С. и др. // Пласт. массы. 1985. №11. С.57.
17. Ефимович Л.Е., Федеев С.С., Суртаев А.С. и др. // Пласт. массы. 1985. №5. С.48.
18. Федеев С.С., Богданова В.В., Суртаев А.Ф., Лесникович А.И. // Докл. АН БССР. 1984. Т.28. №11. С.1020.
19. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1989. №3. С.10.
20. Costa L., Camino J. // Polim. Degr. and Stabil. 1986. №14. P.165.
21. Федеев С.С., Майорова Н.З., Суртаев А.Ф. и др. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т.27. №3. С.543.
22. Федеев С.С., Богданова В.В., Сафроненко Е.Д. Ингибирование горения полимеров. Исследование механизма действия синергических смесей оксид сурьмы-галогенсодержащие соединения: Обзор. информ. Сер. Полимеризационные пластмассы. М., 1988. С.41.
23. Богданова В.В., Климовцова И.А., Филонов Б.О. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т.28. №1. С.42.
24. Богданова В.В., Климовцова И.А., Суртаев А.Ф. и др. // Там же. А. 1987. Т.29. №1. С.90.
25. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1989. №3. С.10.
26. Богданова В.В., Цыбулько Н.Н., Лесникович А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т.31. №11. С.865.
27. Богданова В.В., Климовцова И.А., Шашкина М.А. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1992. №2. С.110.
28. Богданова В.В., Кобец Л.В. // Полимерные композиты-95: Тез. докл. Междунар. научн.-техн. конфер. Гомель, 1995. С. 14.
29. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С., Лесникович А.И. // Хим. физика. 1990. Т.9. №12. С.1678.
30. Они же. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т.34. №7. С.74.
31. Богданова В.В., Федеев С.С. // VI Всесоюзная конференция по горению полимеров и созданию ограниченно горючих материалов. М., 1988. С.6.

32. Богданова В.В., Климовцова И.А., Зарецкий О.В. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тез. X симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка., 1992. С.116.
33. Богданова В.В., Климовцова И.А. // Высокомолек. соед. Б.1994. Т.36. №9. С.1570.
34. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С., Лесникович А.И. // Первая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата. 1990. Т.1. С.37.
35. Богданова В.В. // Вторая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Волгоград. 1994. С.48.
36. Hastie J. // Comb. and Flame. 1973. Vol. 21 №1. P.49.
37. Simon J., Sztanyai M. // J.Therm. Anal. 1987. Vol.32. №6. P.1915.
38. Богданова В.В. // Полимерные композиты-98: Междунар. научн.-техн. конф. Гомель, 1998. С.230.
39. Богданова В.В., Климовцова И.А., Плюто В.С. // Пожарная безопасность: Первая респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С.60.
40. Богданова В.В., Федеев С.С., Суртаев А.Ф. и др. А.с. №1742286 СССР // Б.И. 1992. №23. С.98.
41. Цыбулько Н.Н., Богданова В.В., Сацура В.М. А.с. №1481237 СССР // Б.И. 1989. №19. С.102.
42. Федеев С.С., Морозова Л.С., Дробинин А.Н. и др. // Высокомолек. соед. А.1988. Т.30. №10. С.2180.
43. Богданова В.В., Климовцова И.А., Гусев Е.А. // Там же. 1993. Т.35. №9. С.1527.
44. Gusev E., Dalidovich S., Vecher A. // Thermochim. Acta. 1985. Vol.92. P.379.
45. Богданова В.В. // Номатех-96. Материалы. Технологии. Инструмент. Тез. II конф. Мн., 1996. С.119.
46. Ishiwatori M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. Vol.22. №2. P.83.
47. Богданова В.В., Климовцова И.А., Гуслев В.Г., Коваленко К.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т.38. №7. С.1122.
48. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизации полимеров. М., 1988. С.205.

Поступила в редакцию 03.06.99

УДК 547.796.1 + 541.49

М.М.ДЕГТЯРИК, П.Н.ГАПОНИК, О. А.ИВАШКЕВИЧ, А.В.СКРИПАЧЕВА, В.Н. НАУМЕНКО

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА И ТЕТРАФТОРОБОРАТА МЕДИ (II) С N-трет-БУТИЛТЕТРАЗОЛАМИ

A number of complexes were obtained by interaction of 1 and 2-*tert*-butyltetrazoles (L^1 and L^2 correspondingly) with copper (II) chloride and tetrafluoroborate. Composition and structures of complexes were investigated using elemental analyses, quantum-chemical calculations, IR spectroscopy and complex thermal analyses. The method for separation of ligands L^1 and L^2 based on difference of their ability to complexation was elaborated.

Комплексные соединения (КС) N-замещенных тетразолов представляют интерес как перспективные материалы молекулярной электроники. Это обусловлено явлениями ферромагнитного упорядочения спинов электронов [1], а также термо- и светоиндуцированными спиновыми переходами [2], обнаруженными соответственно для хлоридных и тетрафтороборатных комплексов CuL_2Cl_2 и $FeL_6(BF_4)_2$, (L = 1-алкилтетразолы). При этом характеристики спин-спиновых взаимодействий и переходов существенно зависят от ряда структурных факторов, связанных с природой N-замещенного тетразола и генезиса образцов, что определяет важность поиска условий синтеза КС с воспроизводимыми свойствами. До сих пор, однако, совершенно неизученными являются комплексы солей переходных металлов с N-замещенными тетразолами, имеющими разветвленные алкильные заместители, в частности N-трет-бутилтетразолами, которые, благодаря своей доступности и хорошей растворимости в некоординирующих растворителях, представляют интерес для получения такого рода КС.

Целью данной работы является установление особенностей взаимодействия 1- и 2-трет-бутилтетразолов (L^1 и L^2 соответственно) с хлоридом и тетрафтороборатом меди (II), разработка методик синтеза соответствующих комплексов, изучение их строения и некоторых физико-химических свойств.

