

линейна. При заполнениях сорбционной фазы, превышающих 80%, начинается отклонение зависимости функции Грэма от линейности. Это объясняется тем, что при высоких насыщениях сорбционной фазы резко уменьшается концентрация крупных пор в фазе сорбента, соответствующих размерам молекул сорбата, и между ними возникают латеральные взаимодействия. В этом случае уравнение (8) переходит в уравнение типа уравнения Фрумкина [9], которое содержит аттракционную постоянную a , учитывающую силы боковых взаимодействий между молекулами сорбата.

На модели саркомы М-45 показано, что препарат, полученный иммобилизацией ОТХ на МКЦ, увеличивает продолжительность жизни животных опухоленосителей на 250–300%, что обусловлено пролонгированием действия биологически активного противоопухолевого вещества. Не исключаются собственные медико-биологические свойства целлюлозного носителя.

1. Островский Ю. М. Активные центры и группировки в молекуле тиамин. Мн., 1975. С.118.
2. Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Мн., 1989. С.83.
3. Бычковский П. М., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. // Весці АН Беларусі. Сер.хім.наук. 1993. №3. С.41.
4. Устиченко Г. В. // Дис. ... канд. хим. наук. Мн., 1986. С.65.
5. Капуцкий Ф. Н., Бычковский П. М., Юркштович Т. Л., Старобинец Г. Л., Борщевская Т. И. // Весці АН Беларусі. Сер. хім.наук. 1996. №1. С.52.
6. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., 1963. С.468.
7. Самуэльсон О. // Ионнообменные разделения в аналитической химии. М; Л., 1966. С.74.
8. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г. // Адсорбция органических веществ из воды. Л., 1990. С.61.
9. Дамаски Б. Б. // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С.61.

Поступила в редакцию 29.05.96.

УДК 678.01:536.468

Г.Ф. ЛЕВЧИК, С.В. ЛЕВЧИК, А.И. ЛЕСНИКОВИЧ

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИАМИДА 6 С ПОМОЩЬЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

The combustion behavior of polyamide 6 added with inorganic oxidants (MnO_2 , V_2O_5 , BaO_2 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) was studied. It was found that the salts promote charring on the surface of the polymer, whereas the oxides do not. The best fire retardant effect was found for KNO_3 which prevents dripping and favours of self-extinguishing of the polyamide after removing of the flame. Thermal decomposition behavior of the mixture polyamide 6/ KNO_3 was studied using thermogravimetry, differential scanning calorimetry and identification of solid products by infrared and X-ray diffraction. It was found that KNO_3 reacts with the polymer producing thermostable products which form a protective char on the polymer surface.

Известно [1], что полимеры, которые подвергаются карбонизации при пиролизе, обладают более низкой горючестью, чем те полимеры, которые преимущественно разлагаются на летучие продукты. Было также показано [2], что кислород воздуха способствует увеличению содержания твердого остатка при пиролизе полимеров. Этот эффект связывается с окислительным дегидрогенированием, приводящим к возникновению кратных связей и высокотемпературной сшивке полимерных цепей [3]. В связи с этим представляется интересным использование окислителей в качестве промоторов карбонизации, которые, в отличие от кислорода воздуха, могли бы действовать в конденсированной фазе. Влиянию окислителей на горение и термическое разложение полимеров посвящено небольшое количество исследований [4,5]. В работе [6] показано, что ряд нитратов проявляет огнегасящее действие, но предполагается, что этот эффект связан с окислением полимера до карбоновых кислот, а не с усилением карбонизации. Введение нитратов щелочных металлов в огнезащищенные полистирольные и полиэтиленовые композиции, наоборот, приводило к уменьшению содержания карбонизованного остатка [7].

Нами ранее было показано [8], что введение в полиамидную композицию, содержащую полифосфат аммония, MnO_2 приводит к усилению процессов карбонизации и существенному снижению горючести полиамида 6, поэтому можно предположить, что окисление в конденсированной фазе усиливает карбонизацию полиамидов. Для проверки этого предположения нами было исследовано влияние ряда окислителей на горение и термическое разложение полиамида 6.

Материал и методика

В работе использовался полиамид 6 (ПА-6) Гродненского ПО "Химволокно" (М.в.=35000 у.е.). Добавки окислителей вводились в расплав полимера в закрытом смесителе при температуре 230–250°C.

Горючесть полимерных композиций оценивалась по времени самоподдерживающегося горения горизонтально расположенных образцов и по значениям кислородного индекса (КИ). КИ определяется в соответствии со стандартом ASTM D2863 [9] и представляет собой минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, способное поддерживать свечеподобное горение материалов. После затухания композиций образовавшийся на образцах карбонизованный каркас отделялся от полимера и взвешивался.

Термический анализ композиций проводился методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Твердые продукты разложения и горения анализировались на различных стадиях термоллиза с помощью ИК-спектроскопии и рентгенографии.

Результаты и их обсуждение

Кислородный индекс, КИ(%) композиций ПА-6 + 10% окислитель	
Добавка	КИ, %
—	25,0
MnO ₂	23,8
V ₂ O ₅	23,8
BaO ₂	22,0
NaNO ₃	25,2
KNO ₃	27,5
Ca(NO ₃) ₂	24,5
Ba(NO ₃) ₂	25,2
K ₂ Cr ₂ O ₇	25,2
Ba(ClO ₄) ₂	25,8

Кислородный индекс индивидуального полиамида – 25,0. При горении ПА-6 образует текучий расплав, склонный к каплепадению, что увеличивает его пожароопасность. Введение ряда окислителей (10%, вес.) приводит к изменению КИ в пределах 22 ÷ 27,5 (таблица). Окислители в виде оксидов практически не изменяют характер горения полиамида. Неожиданный эффект обнаружен при введении солей, обладающих окислительными свойствами: на поверхности горящего полимера образуется карбонизованный твердый каркас, который, однако, не защищает полимер от воздействия тепла, так как спадает в процессе горения. Только при использовании KNO₃ наблюдался устойчивый карбонизованный каркас, который удерживался на поверхности полимера. Коксовый остаток (КО) композиции ПА-6/KNO₃ (20%), измеренный в установке для определения КИ, составляет ≈22%, при горении на воздухе ≈29%, в то время как при горении чистого ПА-6 коксовый остаток в обоих случаях не образуется. В зависимости от содержания KNO₃ в композиции КИ имеет следующие значения: 5% добавки – 22,3; 20% – 28,5; 30% – 25,2. При горении на воздухе горизонтально расположенных образцов композиция ПА-6/KNO₃ (5%) не гаснет. Образцы, содержащие 10–30% KNO₃, самозатухают через 20–30 с без каплепадения.

ПА-6 без добавок разлагается в инертной атмосфере в одну стадию (рис. 1, а, кривая 1). Введение KNO₃ в ПА-6 не приводит к дестабилизации полимера, так как потеря веса начинается при температуре, соответствующей разложению чистого ПА-6 (350°C). Однако KNO₃ ускоряет процесс деградации, сужая температурный интервал потери веса (350–400°C). ПА-6 без добавок практически не дает твердого остатка (<1%) при 600°C. Для композиции с 20% KNO₃ остаток при 600°C составляет ≈20%, что соответствует исходному содержанию добавки в полимере. Нерастворимая в горячей воде часть твердого остатка составляет 40–45% от веса всего остатка. По данным ИК-спектроскопии и рентгенографии нерастворимый остаток не содержит минеральных веществ. Это свидетельствует о том, что часть полимера карбонизируется. Карбонизованный остаток составляет ≈8% вес., что значительно больше содержания остатка, обнаруженного при термоллизе чистого ПА-6.

При разложении на воздухе ПА-6 дает около 10% твердого остатка при 460°C (см. рис. 1, б), так как атмосферный кислород способен промотировать карбонизацию [2]. Однако образующийся остаток неустойчив к термоокислению и выгорает при 500–550°C. Поведение композиции ПА-6/KNO₃ (20%) при разложении на воздухе сходно с термоллизом в атмосфере азота. Коксовый остаток составляет ≈22% (600°C). В отличие от ПА-6 без добавок, образующийся остаток термостабилен и не выгорает при дальнейшем нагревании.

На ДСК-кривой разложения ПА-6 наблюдается два эндотермических пика, которые соответствуют плавлению и разложению ПА-6 с минимумами при 220°C и 431°C соответственно (рис. 2, кривая 1). При введении KNO₃ вид кривой

существенно изменяется. Два новых эндотермических пика при 137°C и 337°C (рис.2, кривая 2) соответствуют фазовому переходу и плавлению KNO_3 [10]. Как и в случае чистого ПА-6, разложение полимера начинается эндотермически, но затем происходит значительное выделение тепла, чему соответствует узкий экзотермический пик при 399°C (соответствует ТГ-кривой). Это свидетельствует об окислительно-восстановительном взаимодействии между компонентами. Поскольку чистый KNO_3 начинает разлагаться при более высоких температурах ($\approx 430^\circ\text{C}$) с выделением кислорода [10], очевидно, что ПА-6, разлагаясь, взаимодействует с KNO_3 .

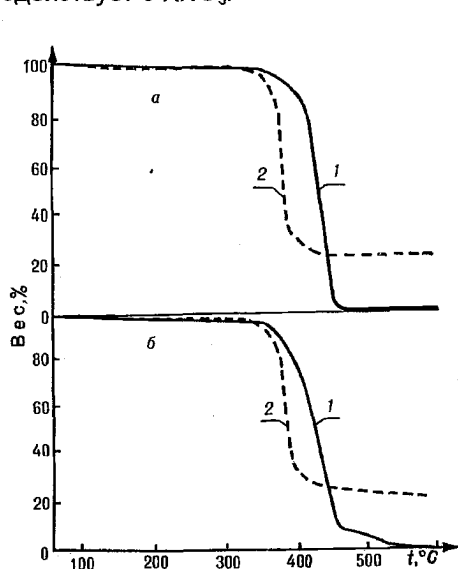


Рис.1. Термогравиметрические кривые разложения: 1 – ПА-6, 2 – ПА-6 + 20% KNO_3 ; а – в атмосфере азота, б – в воздушной атмосфере. Скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$, скорость потока газа $60 \text{ см}^3/\text{мин}$

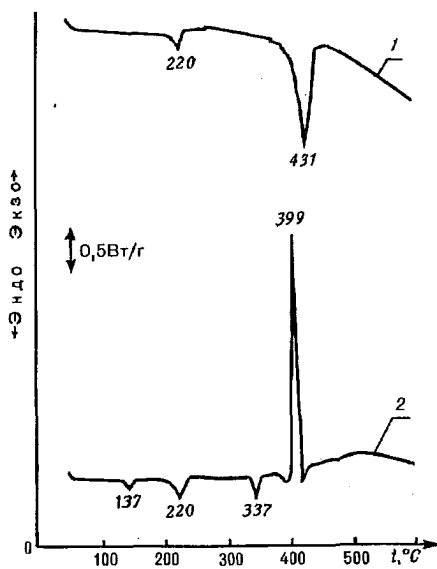


Рис.2. ДСК-кривые:

1 – ПА-6, 2 – ПА-6 + 20% KNO_3 ; атмосфера N_2 , скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$

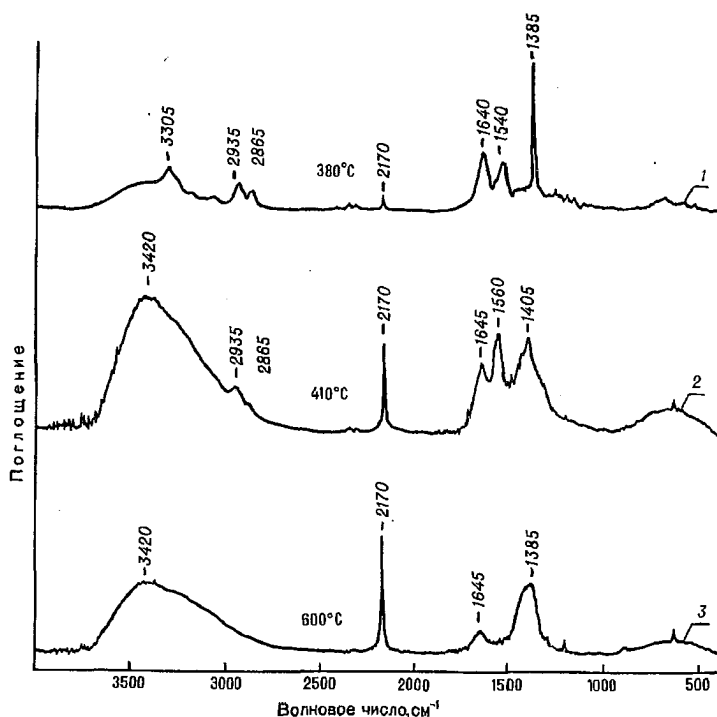


Рис.3. ИК-спектры твердых остатков композиции ПА-6 + 20% KNO_3 , полученных при термоллизе в атмосфере азота при различных температурах: 1 – 380°C , 2 – 410°C , 3 – 600°C

ИК-спектроскопические исследования твердых продуктов разложения композиции ПА-6/ KNO_3 показали, что, наряду с характерными полосами поглощения исходных компонентов ПА-6 (валентные колебания N-H при 3306 и C-H при 2935 и 2865 cm^{-1} , а также характерные амидные полосы амид I при 1640 и амид II при 1540 cm^{-1}) и KNO_3 (валентные колебания N-O при 1386 cm^{-1}) [11], уже на начальной стадии термоллиза при 380°C появляется полоса поглощения при 2170 cm^{-1} , соответствующая OCN^- [11] (рис.3, спектр 1). Появление KOCN в твердом остатке на начальных стадиях разложения композиции подтверждается и рентгенографическими исследованиями.

Сразу после экзотермической стадии, наблюдаемой в ДСК при 410°C, на ИК-спектре продуктов термоллиза еще присутствуют полосы поглощения, соответствующие ПА-6 (см. рис.3, спектр 2). Увеличивается интенсивность полос при 2170 и 3420 cm^{-1} . Из рентгенографических данных следует, что кроме KOCN в продуктах термоллиза присутствуют небольшие количества K_2CO_3 , KHCO_3 и непрореагировавшего KNO_3 . Поэтому широкая полоса поглощения при 1406 cm^{-1} обусловлена, вероятно, совместным присутствием NO_3^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- .

В ИК-спектрах твердых продуктов термоллиза при 600°C не обнаружено колебаний, соответствующих ПА-6 (см. рис.3, спектр 3). Полосу поглощения при 1645 cm^{-1} можно отнести к органической части образующегося кокса [12], который соответствует нерастворимой в горячей воде части твердого остатка (40–45%) после термоллиза при 600°C. Однако на эту полосу, вероятно, накладывается еще поглощение молекул воды, адсорбированных на поверхности кокса.

Таким образом, из полученных результатов следует, что окислители могут быть промоторами карбонизации при горении и термическом разложении ПА-6. Наилучший эффект достигнут при использовании 10–20% KNO_3 в ПА-6, так как в этом случае повышается КИ и предотвращается каплепадение. Термогравиметрические данные подтверждают, что в присутствии KNO_3 часть ПА-6 преобразуется в термостабильный карбонизованный остаток ($\approx 8\%$). В расплаве ПА-6 KNO_3 взаимодействует с полимером, образуя KOCN и небольшие количества K_2CO_3 и KHCO_3 . Органический и неорганический продукты разложения аккумулируются в конденсированной фазе, увеличивая содержание коксового остатка, и таким образом способствуют образованию защитного каркаса, препятствующего распространению горения. При этом часть углерода и водорода остается в к-фазе, что уменьшает снабжение пламени горючими продуктами. Увеличение содержания KNO_3 более 20% приводит к увеличению горючести композиции. По-видимому, это связано с тем, что при высоких концентрациях добавки, наряду с промотированием карбонизации, избыточный выделяющийся кислород начинает окислять образующийся карбонизованный слой.

1. Van Kleveren D. W. // Polymer. 1975. V.16. P.615.
2. Martel M. // J.Appl.Polym.Sci. 1988. V.35. P.1213.
3. Benson S. W. // J.Am.Chem.Soc. 1965. V.87. P.972.
4. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. М., 1990.
5. Tompa A. S. // Thermochim. Acta. 1983. V.63. P.9.
6. Zhu W., Weil E. D. // J. Appl.Polym.Sci. 1995. V.56. P.925.
7. Рябикова В.М., Свердлова С.И., Зигель А.Н. // Горение полимеров и материалы с пониженной горючестью: Тез. докл. 6 Всесоюз. конф. Суздаль, 1988.
8. Заявка РБ №76-A // Афиц. бюл. 1994. №1. С.16.
9. Troitzsch J. // International Plastics Flammability Handbook. Munich, 1983. P.343.
10. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Общие характеристики горения. М., 1977. P.176.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966.
12. Zawadskii J. Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances. 1990. V.21. P.147.

Поступила в редакцию 24.04.96.

УДК 678.742.2:547.315.2

В.П. МАРДЫКИН, В.Д. РЯСНОЙ, И.Ф. ГВОЗДЮКЕВИЧ, Л.В. ГАПОНИК, В.И. СКИПАЧЕВ

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СВЕТОСТОЙКИЙ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

The modification of low density polyethylene with addition of cooligomere of piperilene and α -methylstyrene has been studied. It was been established that the composites containing 0,5–3% cooligomere have more high