



УДК 678.01:536.468

С.В.ЛЕВЧИК

## ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЕЙСТВИЯ ОГНЕРЕТАРДАНТОВ В АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ\*

In this paper a short overview of the literature on the mechanisms of fire retardant action in aliphatic polyamides as well as research done with the participation of the author are reported. Important practical aspects of the fire retardants application in aliphatic polyamides are discussed. Mechanistic considerations of the action of halogenated fire retardants, organic phosphorus containing additives, red phosphorus, phospham, phosphorus oxynitride, intumescent fire retardants, melamine and its derivatives, low melting glasses and ceramics, oxidizing agents and magnesium hydroxide are presented.

Алифатические полиамиды являются очень важными инженерными пластиками, которые используются в производстве волокон, литьевых изделий, пленок, клеев, связующих для композиционных материалов и т.д. В электротехнической и электронной отраслях промышленности полиамиды, обладающие высокой эластичностью и стойкостью к усталостным напряжениям, успешно конкурируют с полиэфирами [1]. Однако алифатические полиамиды пожароопасны, поэтому в тех производствах, где используются эти полимеры, их горючесть должна быть снижена.

Несмотря на многочисленные исследования по разработке огнезащитных композиций на базе алифатических полиамидов, сведения о природе огнегасящего действия антипиренов в полиамидах ограничены [2,3]. В данной статье дается краткий обзор литературы, а также работ, выполненных с участием автора, по изучению закономерностей действия огнеретардантов в алифатических полиамидах.

### Практические аспекты огнезащиты полиамидов

Полиамиды очень чувствительны к введению добавок. Поэтому при выборе огнеретарданта для этого класса полимеров должны быть учтены такие факторы, как термическая стабильность, совместимость с полимером, токсичность, влияние на электроизоляционные свойства, склонность к "выпотеванию", окрашиваемость, способность вызывать коррозию, стоимость и т.д. [4].

Многие огнеретарданты, используемые в полимерах массового производства, не могут применяться в полиамидах, так как начинают разлагаться при температурах переработки полиамидов (230–320°C). Даже небольшие количества кислых, либо основных продуктов разложения добавок приводят к существенному снижению вязкости расплава полимера вследствие уменьшения молекулярной массы. Поэтому для приготовления огнезащитных полиамидов в промышленности всегда рекомендуется использовать по возможности более низкие температуры переработки, что снижает производительность экструдеров и литьевых машин.

При рассмотрении совместимости добавок с полиамидами наиболее важными являются два аспекта. Во-первых, если антипирен жидкий либо плавится при

\* Данная работа была представлена на VIII Международную конференцию "Современные достижения в огнезащите полимерных материалов" (Стамфорд, Коннектикут, США, июнь 1997).

температуре переработки полиамида, то он должен растворяться в полиамиде, если же антипирен твердый, то он не должен агломерировать при смешении с полимером. Во-вторых, следует обращать особое внимание на добавки с сильными полярными группами (спирты, амины и т.д.), которые могут нарушать структуру водородных связей в полиамидах, отрицательно влияя на механические свойства полимеров.

Как и в случае других термопластиков, токсичность огнеретардантов в полиамидах должна быть оценена на различных этапах: при приготовлении композиции, использовании полимерного изделия, возможном пожаре, а также при утилизации отработанного изделия (вторичная переработка, захоронение на свалке или сжигание). Проблемы, возникшие в последние годы в связи с использованием галогенсодержащих антипиренов [5], особенно актуальны в полиамидах из-за высокой температуры их переработки. Несмотря на присутствие в молекуле азота (риск выделения HCN), продукты горения алифатических полиамидов не более токсичны, чем продукты горения других полимеров массового производства [6,7] и, к примеру, менее токсичны, чем продукты горения хлопка [7]. Однако известно [8], что различные добавки могут существенно изменить состав газообразных продуктов разложения полиамидов, в том числе и в сторону повышения их токсичности.

Алифатические полиамиды гигроскопичны. Они могут адсорбировать до 10% мас. воды [9]. Показано [10], что при быстром нагреве основное количество воды выделяется только при плавлении полимеров, т. е. выше 200°C. При такой высокой температуре вода может гидролизовать огнеретардантные добавки, что приводит к появлению подвижных полярных частиц и ухудшению электроизоляционных показателей. Поэтому очень важно тщательно высушить полиамиды перед введением в них антипиренов.

Огнеретарданты, используемые в полиамидах, не агрессивны и поэтому не склонны вызывать коррозию оборудования [4]. Однако в случае термического либо термоокислительного разложения или гидролиза добавок могут образовываться кислые продукты, вызывающие коррозию оборудования. Эти процессы тесно связаны с потерей электроизоляционных свойств. Продукты горения чистых полиамидов можно отнести к слабым агрессивным веществам, так как в них присутствует вода и аммиак [7]. Однако продукты горения полиамидов, содержащих галогенорганические соединения в качестве антипиренов, очень агрессивны и могут вызвать серьезные повреждения оборудования, находящегося вблизи очага пожара.

Проблема миграции ("выпотевания") антипиренов из массы полимера на поверхность вследствие диффузии не является актуальной для полиамидов, потому что они содержат сильные полярные амидные группы, которые помогают удерживать добавки. В полиамидах часто используются твердые добавки, которые не склонны к миграции. Однако в данном случае миграция может происходить из-за растворимости добавок в воде либо из-за гидролиза. Такие процессы приводят к потере огнегасящего эффекта и ухудшению электроизоляционных свойств на поверхности.

## **Изучение закономерностей действия антипиренов в полиамидах**

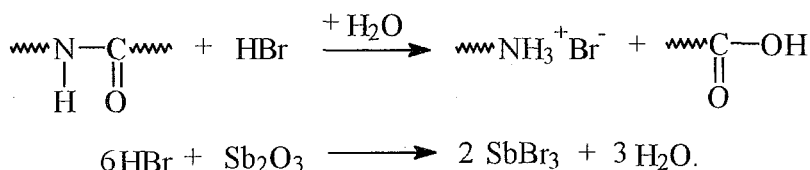
### **Галогенсодержащие огнеретарданты**

Как правило, органические галогензамещенные огнеретарданты менее эффективны в алифатических полиамидах, чем в других полимерах [3]. Например, чтобы достичь классификации V1 (малогорючие материалы) в соответствии с международным стандартом UL94 [4], необходимо добавить как минимум 10% мас. добавки к полиамиду, а чтобы достичь классификации V0 (трудногорючие материалы) – 15% мас. Известно [3, 11], что наряду с традиционным синергистом Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в полиамидах могут успешно использоваться оксид железа (III), оксид цинка либо борат цинка.

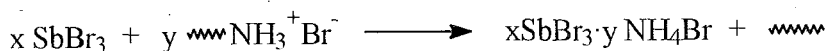
Галогенсодержащие антипирены, как правило, снижают термическую стабильность полиамидов [4,12], потому что происходит ацидолиз полиамида выделяющимися галогеноводородами. В присутствии галогенсодержащих доба-

вок полиамиды склонны к интенсивному каплепадению. Предполагается [3], что при малых концентрациях антипиренов огнезащитный эффект в основном связан с промотированием каплепадения, в то время как ингибирование газофазных процессов начинает превалировать только при высоких концентрациях антипиренов.

Как сообщалось в литературе [3, 13–15], бромсодержащие антипирены в присутствии синергистов снижают каплепадение и способствуют увеличению коксового остатка. Предполагается, что в данном случае огнегасящий эффект обеспечивается процессами, протекающими в конденсированной фазе. Радикалы брома, генерируемые антипиреном, вызывают дегидрирование полиамида, но образующийся  $\text{HBr}$  не переходит в газовую фазу, а реагирует с  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и полимером:



Предполагается, что трехбромистая сурьма взаимодействует с бромистым амином, образующимся на полиамидных концевых группах, и в результате получается аддукт бромидов сурьмы и аммония, который был идентифицирован в работе [13]:



Авторы [13] считают, что данный комплекс обеспечивает огнеретардантный эффект в конденсированной фазе, и он может быть ключом к объяснению тройного  $\text{Br-Sb-N}$  синергизма [16].

#### Органические фосфорсодержащие добавки

Некоторые огнеретарданты, имеющие фосфорсодержащие группы в молекуле, являются более эффективными в алифатических полиамидах, чем галогенсодержащие антипирены [3]. В полиамидах наиболее часто применяются производные метилфосфиноксида [17–21]. Известно также [2,3], что огнеретардантную активность проявляют соли или эфиры фосфорной либо фосфиновой кислоты. Как правило, фосфорсодержащие добавки склонны к разложению либо испарению при переработке с полиамидами, поэтому для органических фосфорсодержащих антипиренов требуются специальные меры предосторожности (низкая температура и высокая скорость смешения). Антипирены данного класса могут также приводить к нежелательному эффекту пластифицирования полимера.

В литературе не приводится данных по исследованию закономерностей действия фосфорсодержащих органических огнеретардантов в алифатических полиамидах. Считается, что они проявляют тот же эффект, что и в других алифатических полимерах. Предполагают [16], например, что в ходе термоокислительного разложения огнеретардантов образуются различные фосфорные и фосфористые кислоты, которые при дальнейшем нагревании претерпевают серию эндотермических превращений, способствующих рассеянию тепла. Кроме того, эти кислоты образуют стеклоподобную пленку на поверхности горения, которая препятствует диффузии кислорода к неразложившемуся полимеру и испарению горючих продуктов в предпламенную зону. В комбинации с азотсодержащими [22] либо борсодержащими соединениями [20] наблюдается увеличение выхода карбонизованного кокса. Некоторые неорганические соединения, например  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [21], также увеличивают выход кокса, в то время как широко используемый оксид сурьмы не влияет на коксовый остаток.

Сравнение зависимостей кислородного индекса (минимальной концентрации кислорода, поддерживающей горение полимера) с индексом в закиси азота (минимальная концентрация закиси азота, более мягкого окислителя, также

поддерживающей горение полимера) указывает на то, что стандартный фосфорсодержащий антипирен, трифенилфосфиноксид, проявляет свой огнегасящий эффект в газовой фазе [17].

### Красный фосфор, фосфам и оксинитрид фосфора

Красный фосфор является очень эффективным огнеретардантом в литевых изделиях из чистых полиамидов, а также в стеклонеполненных композитах [4]. В комбинации с фенолформальдегидными смолами красный фосфор проявляет синергетический эффект и предотвращается каплепадение [23–25]. Однако красный фосфор имеет ряд серьезных недостатков, таких как его потенциальная горючесть, выделение высокотоксичного фосфина при переработке, а также красный цвет, который очень трудно маскировать.

Механизм огнезащитного действия красного фосфора был достаточно подробно изучен в различных полимерах [23, 26–32], но не в полиамидах. Высказываются противоположные точки зрения на механизм огнегасящего действия красного фосфора. В некоторых случаях предполагается, что основной эффект красного фосфора проявляется в конденсированной фазе [23, 26], в других же случаях большое внимание уделяется газовой фазе [27, 31, 32]. Тем не менее существует единодушное мнение о том, что красный фосфор менее активен в полиолефинах или полистиролах, чем в кислород- либо азотсодержащих полимерах.

В работах [28–30] было показано, что красный фосфор реагирует с кислородсодержащими полимерами при нагревании в вакууме или инертной атмосфере. Авторы [28, 29] предполагают, что взаимодействие красного фосфора с полимером происходит по эфирной связи. Недавно было обнаружено [33], что фосфорные эфиры одинаковой структуры образуются в результате взаимодействия полиамида 6 и красного фосфора независимо от того, в воздушной атмосфере либо в инертной происходит нагревание. Эти результаты согласуются с нашими наблюдениями [34]. Однако химические реакции для полиэфиров, предложенные в [28, 29], не могут быть применены к полиамидам.

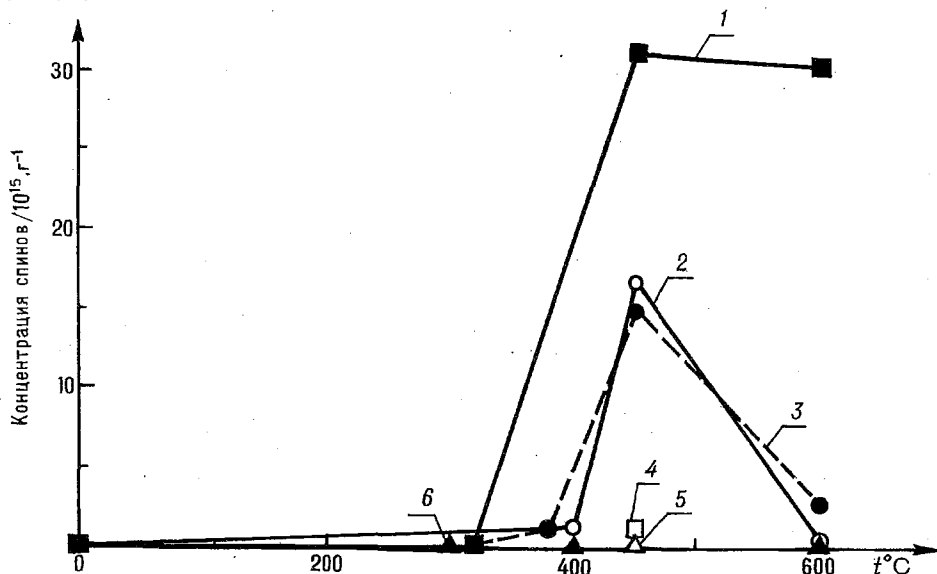
Мы предлагаем два возможных пути взаимодействия красного фосфора с полиамидом. Во-первых, возможен радикальный механизм взаимодействия, так как красный фосфор – это полимер [35], и он может образовывать радикалы при разрыве полимерных цепей [34]. Эти радикалы, вероятно, селективно реагируют с амидными группами, давая фосфорные эфиры. Так, в смеси полиамида 6 с красным фосфором в ходе термического разложения нами была обнаружена намного более высокая концентрация свободных радикалов, чем в чистом полиамиде. Более того, свободные радикалы в смеси полиамида с красным фосфором "погибают" при хранении намного быстрее, чем в чистом полиамиде, что указывает на их различную реакционную способность, а возможно, и различную химическую природу.

Другой подход связан с общеизвестным фактом, что красный фосфор может реагировать с водой [35], давая фосфористые кислоты и фосфин. Так как полиамиды всегда содержат некоторое количество адсорбированной воды и она является одним из основных продуктов термического разложения полимера, то нельзя исключить возможности взаимодействия красного фосфора с водой при высоких температурах. Нами была приготовлена композиция полиамида 6 с красным фосфором, оба компонента были тщательнейшим образом высушены до смешения. Композиция была разделена на несколько партий, каждая из которых могла адсорбировать определенное количество воды. Стандартные тесты (UL94 и кислородный индекс) не позволили обнаружить существенные различия в горючести образцов с разным содержанием воды. Тем не менее на основании этих результатов мы не можем полностью отрицать взаимодействия фосфора с водой, потому что влияние выделяющейся при термическом разложении полиамида воды может быть доминирующим по сравнению с адсорбционной водой.

В нашей лаборатории по известным методикам были приготовлены фосфам  $(\text{PN}_2\text{H})_n$  и оксинитрид фосфора  $(\text{PON})_m$ , которые являются очень стабильными

веществами и могут использоваться в качестве огнеретардантов. Эти продукты имеют некоторое преимущество перед красным фосфором, потому что окрашены в белый либо светло-серый цвет и не токсичны, хотя несколько менее эффективны, чем красный фосфор. Фосфам предлагается использовать в полиамиде 4,6 [36], который перерабатывается при очень высоких температурах.

Как показали наши исследования закономерностей огнегасящего действия  $(PN_2H)_n$  и  $(PON)_m$  в полиамиде 6, эти соединения проявляют много сходства с действием красного фосфора. Так, при нагревании в инертной атмосфере эти добавки реагируют с полиамидом и дают фосфорные эфиры. Было показано, что в инертной атмосфере фосфам увеличивает концентрацию свободных радикалов в разлагающемся полиамиде 6 (рисунок), что является аргументом в пользу радикального механизма. В то же время известно [36], что фосфам и оксинитрид фосфора подвергаются гидролизу в горячей воде, образуя различные фосфорные кислоты.



Зависимость концентрации свободных радикалов от температуры в твердых остатках термического разложения полиамида 6 либо полиамида 6 с фосфамом:

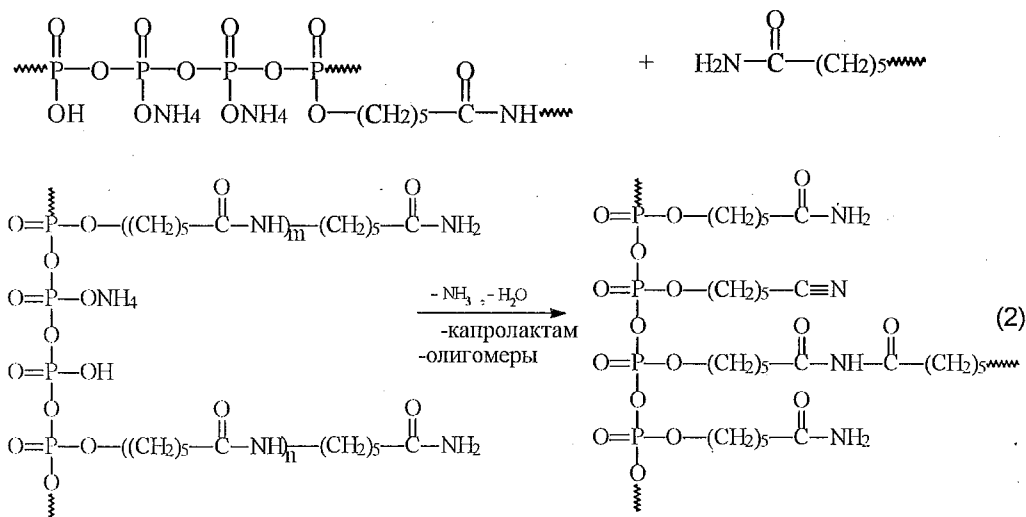
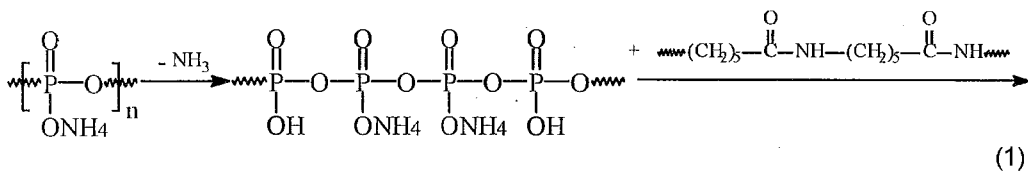
1 – ПА-6+20% фосфам, N<sub>2</sub>; 2 – ПА-6, воздух; 3 – ПА-6+20% фосфам, воздух;  
4 – ПА-6+20% фосфам (остаток после горения); 5 – ПА-6, N<sub>2</sub>; 6 – фосфам, N<sub>2</sub>

Из приведенных результатов видно, что на данном этапе наших исследований трудно отдать предпочтение какому-либо одному механизму огнезащитного действия красного фосфора, фосфамма и оксинитрида фосфора.

#### Термовспенивающиеся огнеретарданты

Термовспенивающиеся трудногорючие композиции, в которых используется полифосфат аммония (ПФА), не нашли реального промышленного применения в алифатических полиамидах из-за возможного разрушающего эффекта следами фосфорных кислот, выделяющихся при температуре обработки полиамидов. Тем не менее мы провели тщательные исследования огнегасящего действия полифосфата аммония [10, 37–40] с целью более детального изучения механизма взаимодействия ПФА с полиамидами и возможного снижения негативного эффекта выделяющихся фосфорных кислот.

Было показано, что ПФА начинает разлагаться при более низкой температуре, чем алифатические полиамиды. Образующиеся фосфорные кислоты реагируют с полиамидом, давая эфиры. При этом для полиамидов, которые склонны давать циклические лактамы, активируется реакция элиминирования с концевых групп. В случае полиамида 6 после первой стадии термического разложения образуются относительно стабильные эфиры типа 5-амидопентила или 5-нитрилпентила. Термовспененный кокс появляется при термическом разложении этих эфиров.



Таким образом, было показано, что полиамиды могут сами выступать в качестве карбонизирующегося материала, как, например, пентаэритритол в типичных термовспенивающихся композициях. В [41] предлагалось использовать полиамид 6 в качестве коксующегося агента в термовспенивающихся огнеретардантных добавках для полиолефинов.

С целью нейтрализации следов фосфорных кислот, которые могут выделяться при смешении полиамидов с ПФА, в композицию были добавлены различные неорганические добавки [42]. Эффект оказался совершенно неожиданным. При замене 2–5% вес. ПФА на неорганические добавки сильно возрастает кислородный индекс, а также уменьшается горючесть композиций при тестировании на воздухе. Некоторые характерные результаты этих экспериментов приведены в таблице.

**Кислородный индекс и результаты горения на воздухе для полиамида 6, огнезащитенного полифосфатом аммония с неорганическими добавками**

Добавка	Содержание добавки, % вес.	Содержание ПФА, % вес.	КИ	Время горения на воздухе, с	Поджигание хлопковой ваты
—	—	—	25	горит	да
—	—	20	27	горит	да
CaCO <sub>3</sub>	4	16	35	<10	нет
MnCO <sub>3</sub>	2,5	17,5	39	<10	—
ZnCO <sub>3</sub>	2,2	17,8	47	<10	—
BaO <sub>2</sub>	2,5	17,5	31	<10	—
MnO <sub>2</sub>	2,5	17,5	44	<10	—
Борат цинка	4	16	33	<30	—
Тальк	2,5	17,5	39	<10	—
Силикагель	5	15	27	<30	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	18	39	<10	—

Похожий эффект резкого возрастания кислородного индекса в композициях на основе ПФА был обнаружен французскими исследователями [43–45]. Используя в качестве основного аналитического метода ЯМР в твердой фазе [44], они показали, что с добавлением цеолитов увеличивается содержание кокса благодаря образованию "фосфорорганических соединений".

Для изучения сильного синергического эффекта мы в первую очередь обратились к взаимодействию ПФА с неорганическими добавками [46, 47], и было

показано, что состав химических продуктов сильно зависит от соотношения ПФА–добавка. При температурах, соответствующих термическому разложению и горению полимеров (400–600°C), как правило, образуются двойные металл-аммоний фосфаты.

Исследования закономерностей взаимодействия в системе ПФА–тальк показали, что ПФА сначала реагирует с полиамидом [48–51] (реакции 1 и 2) и только после разложения эфиров фосфорных кислот и образования кокса полифосфорная кислота реагирует с тальком. В результате этой реакции образуются неорганические фосфаты, что предотвращает улетучивание оксидов фосфора и улучшает морфологию кокса, поскольку он становится менее вспененным и более компактным и цельным.

Если же в качестве синергической составляющей в системе ПФА–добавка использовали оксид марганца (IV) [52], то дополнительно наблюдалось увеличение количества органической составляющей в коксе. Образовавшиеся фосфаты марганца не кристаллизуются, а остаются в стеклообразном состоянии, что улучшает теплоизоляционные свойства кокса.

В ходе исследования механизма огнегасящего действия в системах ПФА–неорганический наполнитель была обнаружена важная роль двойных фосфатов, в связи с чем были специально синтезированы различные двойные металл-аммоний фосфаты (Me = Al, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Cd, Ba или La). При этом был предложен оригинальный метод синтеза этого класса соединений [53]. Многие металлы способны давать несколько типов либо несколько кристаллических форм двойных фосфатов, причем большинство металл-аммоний фосфатов более термостабильны, чем ПФА, что позволяет использовать их в полимерах, чувствительных к кислотам.

Измерения кислородного индекса либо класса горючести по UL94 показали, что металл-аммоний фосфаты являются неплохими огнеретардантами, хотя их эффективность ниже, чем смесей ПФА–неорганический наполнитель. Можно заметить, что содержание металла в бинарных фосфатах всегда выше, чем содержание металла в составах, приведенных в таблице, поэтому ясно, что для получения максимального эффекта необходим значительный избыток полифосфорных кислот. Роль неорганических добавок в синергическом эффекте, вероятно, обусловлена увеличением вязкости расплавленного вспененного кокса. Это может быть связано с образованием бинарных фосфатов, которые не кристаллизуются при быстром охлаждении. Катионы поливалентных металлов сшивают цепи полифосфорных кислот. При относительно большой концентрации катионов кристаллизация протекает быстро, что ухудшает морфологию вспененного кокса.

#### Меламин и его производные

Меламин, цианурат меламина или пиррофосфат меламина широко используются на практике в алифатических полиамидах. Однако у этих добавок есть два недостатка: во-первых, они теряют огнегасящую активность в композитах на основе полиамида и стекловолокна и, во-вторых, снижают физико-механические показатели полиамидов [4]. В обзоре [54] обобщены закономерности огнезащитного действия меламинов, в том числе и применительно к полиамидам.

Нами также опубликованы результаты исследований по взаимодействию полиамидов с меламинами в ходе горения и термического разложения [55], в которых подтверждено, что меламин и его соли обладают многофункциональным механизмом огнезащитного действия. Поскольку при нагревании меламин в основном испаряется, не вступая в химические превращения, то предполагается, что его главным эффектом является отвод тепла и разбавление пламени негорючими газами. Относительно высокие энтальпии испарения, а затем термического разложения в газовой фазе являются аргументами в пользу такого механизма действия меламина [54]. Однако сравнительное рассмотрение меламина и различных его солей в полиамиде указывает на то, что эффект отвода тепла может быть и не доминирующим [55].

В случае солей меламина с фосфатным либо пиррофосфатным анионом важным является образование термовспененного кокса. Эти соли проявляют существенный огнегасящий эффект только при высоких концентрациях ( $\geq 30\%$  мас.). В случае же меламина или меламинцианурата интенсификация падения негорящих капель является одной из основных причин огнегасящего эффекта. Эти добавки приводят к изменению механизма термического разложения полиамида, когда вместо капролактама преимущественно выделяются олигомерные продукты.

#### Низкоплавящиеся стекла и низкоспекающиеся керамики

Использование низкоплавящихся стекол либо низкоспекающихся керамик в качестве огнеретардантов является перспективным, потому что может быть универсальным методом защиты от огня различных классов полимеров. В алифатических полиамидах нашли применение пентаборат аммония [56] и борат цинка [56, 57]. Было показано, что низкоплавкие стекла могут увеличить выход кокса из полиамида, но исследования химической природы этого явления в литературе не описаны.

Нами изучены закономерности огнегасящего действия пентабората аммония в полиамиде 6 [58]. Значительное увеличение выхода карбонизированного остатка наблюдается при разложении полиамида с добавкой пентабората на воздухе, в то время как в инертной атмосфере этот эффект почти отсутствует. Как показали ИК-спектроскопические исследования твердых продуктов термолитической деградации, образующаяся борная кислота катализирует разложение полиамида, но никаких новых химических соединений при этом не образуется.

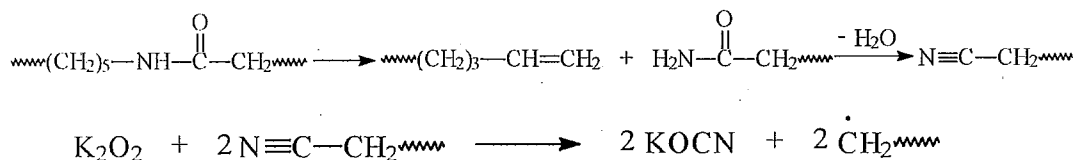
Известно, что полиамид 6, как и некоторые другие полимеры [59], при разложении на воздухе может образовывать нестабильный (промежуточный) кокс, который очень легко окисляется при дальнейшем нагревании, если его не защитить. Такой защитой может быть смесь борной кислоты и оксида бора, которые дают низкоплавкое стекло с температурой затвердевания, препятствующей окислению промежуточного кокса, и таким образом сохраняют его огнегасящий эффект.

#### Окислители

Селективное окисление С-Н связей с последующей сшивкой и карбонизацией по непредельным связям является очень привлекательным с точки зрения химии огнеретардантов. Однако такой подход бывает удачным крайне редко [60].

Мы испытали много различных неорганических окислителей в полиамиде 6, однако огнеретардантный эффект был обнаружен только в присутствии нитрата калия [61, 62].  $\text{KNO}_3$  уменьшает каплепадение и стекание расплавленного полимера с поверхности горения. При низких концентрациях  $\text{KNO}_3$  (5% мас.) кислородный индекс уменьшается, а затем начинает расти с ростом концентрации и достигает максимума при 20% вес. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{KNO}_3$  кислородный индекс опять уменьшается.

Было обнаружено, что в присутствии нитрата калия увеличивается выход кокса. Кокс состоит из органических и неорганических компонентов, которые аккумулируют углерод в конденсированной фазе, удерживая его от сгорания в пламени. Одним из основных компонентов неорганической части является цианурат калия, который, вероятно, образуется при взаимодействии пероксида калия (продукта разложения  $\text{KNO}_3$ ) с нитрильными концевыми группами, получающимися при разложении полиамида:





## Гидроксиды алюминия и магния

Ранее традиционно считалось, что гидроксиды алюминия либо магния не эффективны в полиамидах [3, 4]. Однако недавние исследования, проведенные в Великобритании, показали [63–65], что  $Mg(OH)_2$  может быть хорошим антипиреном для полиамидов, хотя, как и в других полимерах, он проявляет свою активность только при высоких концентрациях ( $\geq 40\%$  мас.). При 60% мас.  $Mg(OH)_2$  более эффективен в полиамидах, чем, например, в полипропилене или полиэтилвинилацетате.  $Mg(OH)_2$  более активен в полиамиде 6, чем в полиамиде 6,6.

Исследования механизма действия показали [64, 65], что  $Mg(OH)_2$  практически не влияет на состав продуктов термического разложения полиамидов. В смеси с полиамидом 6  $Mg(OH)_2$  разлагается при температуре более низкой, чем температура разложения полимера, в случае же полиамида 6,6 – при более высокой. Вода, выделяющаяся из  $Mg(OH)_2$ , гидролизует полиамиды и поэтому они разлагаются при более низкой температуре. Лучшее совпадение температурных интервалов выделения воды и разложения полимера наблюдается в случае полиамида 6.

\*\*\*

В данном обзоре рассмотрено состояние проблемы снижения горючести алифатических полиамидов с помощью добавок огнеретардантов различных классов, при этом основное внимание уделено исследованиям закономерностей действия огнеретардантов в полиамидах. Показано, что полиамиды очень чувствительны к введению добавок, и поэтому при выборе огнеретардантов должны быть учтены многие факторы, включающие термическую стабильность, совместимость с полимером, токсичность, влияние на электроизоляционные свойства, склонность к "выпотеванию", способность вызывать коррозию, окрашиваемость и т.д.

Галогенсодержащие антипирены при малых концентрациях интенсифицируют падение негорящих капель и таким образом снижают горючесть полиамидов. Ингибирование радикальных газофазных реакций наблюдается при высоком содержании галогенсодержащих антипиренов.

В ходе термоокислительного разложения органических фосфорсодержащих огнеретардантов на поверхности горящего полимера образуется стеклоподобная пленка полифосфорных кислот, которая отводит тепло, препятствует диффузии кислорода к поверхности полимера и испарению горючих продуктов в пламя.

Красный фосфор, фосфам, а также оксинитрид фосфора проявляют сходные закономерности огнезащитного действия. Нами предложено два объяснения их эффективности: 1) промотирование свободнорадикальных реакций, интенсифицирующих карбонизацию либо 2) взаимодействие с водой с образованием фосфористых кислот, которые, в свою очередь, реагируют с полиамидом. Приведены данные в пользу обоих механизмов.

Огнегасящая эффективность полифосфата аммония, который является основным компонентом термовспенивающихся систем, может быть существенно повышена при добавлении малого количества неорганических наполнителей. Двойные металл-аммоний фосфаты, также дающие термовспенивающиеся каркасы, термически более стабильны, чем полифосфат аммония, однако менее эффективны, чем смеси полифосфат аммония – неорганический наполнитель.

Меламин и его соли проявляют многофункциональный механизм огнезащитного действия, включающий интенсификацию каплепадения, образование термовспененного кокса (в случае солей с фосфорсодержащими анионами), а также теплоотвод за счет высоких энтальпий испарения и разложения в газовой фазе.

Пентаборат аммония существенно повышает количество кокса при разложении полиамида 6 на воздухе за счет того, что образующееся на поверхности полимера легкоплавкое стекло из смеси оксида бора и борной кислоты защищает неустойчивый карбонизированный остаток от окисления.

Из большого количества опробованных окислителей только нитрат калия в полиамиде 6 проявил огнезащитную активность, которая обусловлена снижением количества углерода, поставляемого в пламя, за счет его фиксации в неорганическом и органическом коксе.

Гидроксиды магния или алюминия эффективны в полиамидах, потому что выделяют большое количество воды при температурах, близких к температурам разложения полимеров.

1. Hochberg A. // Proceedings of SPE ANTEC. May 1996.
2. Pearce E.M., Shalaby S.W., Barker R.H. // Flame-Retardant Polymeric Materials, Eds. M. Lewin, S.M. Atlas and E.M. Pearce. New York, 1975. Vol.1. P.239.
3. Копылов Б.Б., Новиков С.Н., Е.Л.Оксентьевич и др. // Полимерные материалы с пониженной горючестью. М., 1986.
4. Williams I.C. // Plastics Today. 1984 spring. Vol.19. P.14.
5. Hardy M.L. // Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. Stamford, 1996.
6. Esposito F.M., Alarie Y. // J. Fire Sci. 1988. Vol.6. P.195.
7. Braun F., Levin B.C. // Fire Mater. 1987. Vol.11. P.71.
8. Sugihara T. // Gifu Daigaku Kyoikugakubu Kenkyu Hokoku, Shizen Kagaku. 1977. Vol.6. P.107. Chemical Abstracts // 90:104566.
9. Reimschuessel H.K. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1977. Vol.12. P.65.
10. Levchik S.V., Camino G., Costa L. et. al. // Fire Mater. 1995. Vol.19. P.1.
11. Markezich R.I. // Proceedings of FRCA Meeting. New Orleans, 1987. P.17.
12. Mailhos-Lefievre V., Sallet D., Martel B. // Polym. Deg. Stab. 1989. Vol.23. P.327.
13. Sallet D., Mailhos-Lefievre V., Martel B. // Ibid. 1990. Vol.30. P.29.
14. Weil E.D. // Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. Stamford, 1992. P.1.
15. Dave V. // Ibid. Stamford, 1995. P.186.
16. Bodrero S. // Ibid. Stamford, 1992. P.119.
17. Bostic jr. J.E., Barker R.H. // J. Fire Retard. Chem. 1977. Vol.4. P.165.
18. Green J. // Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. Stamford, 1992. P.162.
19. Huggard M. // Ibid. 1994. P.156.
20. Бутылкина Н.Г., Иванова А.Я., Тюганова М.А. // Химия волокна. 1988. № 3. C.14.
21. Зубкова Н.С., Тюганова М.А., Михайлова Е.Д. и др. // Там же. 1992. № 5. C.39.
22. Simeonov N., Stoilova M., Koleva T. et. al. // Acta Polym. 1988. Vol.39. P.722.
23. Peters E.N., Furtac A.B., Steinbert D.I. et. al. // J. Fire Retard. Chem. 1980. Vol.7. P.69.
24. Huggard M.T. // Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. Stamford, 1992. P.192.
25. Id. // Ibid. Stamford, 1995. P.154.
26. Granzow A., Ferrillo R.G., Wilson A. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. Vol.21. P.1687.
27. Peters E.N. // Ibid. 1979. Vol.24. P.1457.
28. Wilkie C.A., Pettegrew J.W., Brown C.E. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. 1981. Vol.19. P.409.
29. Suebsaeng T., Wilkie C.A. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1984. Vol.22. P.945.
30. Brown C.E., Wilkie C.A., Smukalla J. et. al. // Ibid. 1986. Vol.24. P.1297.
31. Ballistreri A., Foti S., Montaudo G. et. al. // Makromol. Chem. 1981. Vol.182. P.1301.
32. Ballistreri A., Montaudo G., Puglisi C. et. al. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 1983. Vol.21. P.679.
33. Kuper G., Hormes, J. // Makromol. Chem. Phys. 1994. Vol.195. P.1741.
34. Levchik S.V., Levchik G.F., Balabanovich A.I. et. al. // Polym. Degr. Stab. 1996. Vol. 54. P.217.
35. Van Wazer J.R. // Phosphorus and Its Compounds. New York, 1958. Vol.1.
36. Weil E.D., Patel N.G. // Fire Mater. 1994. Vol.18. P.1.
37. Levchik S.V., Costa L., Camino G. // Polym. Degr. Stab. 1992. Vol.36. P.31.
38. Id. // Ibid. 1992. Vol.36. P.229.
39. Id. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1993. Vol.74. P.95.
40. Id. // Polym. Degr. Stab. 1994. Vol.45. P.43.
41. Siat C., Bourbigot S. // Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials. Stamford, 1996.
42. Левчик Г.Ф., Левчик С.В., Селевич А.Ф. и др. // Пат. 00076-01 РБ, 1993.
43. Le Bras M., Bourbigot S. // Fire Mater. 1996. Vol.20. P.39.
44. Bourbigot S., Le Bras M., Breant P. et. al. // Ibid. 1996. Vol.20. C.145.
45. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. Vol.92. P.149.
46. Levchik G.F., Selevich A.F., Levchik S.V. et. al. // Thermochim. Acta. 1994. Vol.239. P.41.

47. Levchik G.F., Levchik S.V., Sachok P.D. et al. // *Ibid.* 1995. Vol.257. P.117.
48. Levchik S.V., Levchik G.F., Selevich A.F. et al. // *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Beijing International Symposium-Exhibition Flame Retardants.* Beijing, 1993. P.197.
49. Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G. et al. // *J. Fire Sci.* 1995. Vol.13. P.43.
50. Levchik G.F., Levchik S.V., Lesnikovich A.I. // *Polym. Degr. Stab.* 1996. Vol.54. P.361.
51. Левчик Г.Ф., Левчик С.В., Лесникович А.И. // *Докл. АН Беларуси.* 1996. Т.40. №5. С.74.
52. Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G. et al. // *Fire Mater.* 1996. Vol.20. P.183.
53. Селевич А.Ф., Левчик Г.Ф., Лесникович А.И. // *Пат.* 00260-01, РБ. 1993.
54. Weil E.D., Choudhary V. // *J. Fire Sci.* 1995. Vol.13. P.104.
55. Levchik S.V., Baibabanovich A.I., Levchik G.F. et al. // *Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials.* Stamford, 1996.
56. Myers R.E., Dickens jr. E.D., Licursi E. et al. // *J. Fire Sci.* 1985. Vol.3. P.432.
57. Shen K.K., Ferm D.J. // *Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials.* Stamford, 1995. P.186.
58. Левчик Г.Ф., Левчик С.В., Селевич А.Ф. и др. // *Вести АН Беларуси. Сер. хим.* 1995. № 3. С.34.
59. Martel B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. Vol.35. P.1213.
60. Zhu W., Weil E.D. // *Ibid.* 1995. Vol.56. P.925.
61. Левчик Г.Ф., Левчик С.В., Лесникович А.И. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1997. № 1. С.9.
62. Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G. // *Angew. Makromol. Chem.* 1997. Vol.245. P.23.
63. Hornsby P.R., Wang J. // *Flame Retardants'94.* London, 1994. P.93.
64. Hornsby P.R., Wang J., Cosstick K. et al. // *Progress in Rubber and Plastic Technologies.* 1994. Vol.10. P.204.
65. Honsby P.R., Wang J., Rothon R. et al. // *Polym. Degr. Stab.* 1996. Vol.51. P.235.

Поступила в редакцию 10.07.97.

УДК 541.64:541.123.23

*В.М. СИДЕРКО, И.А. ПАШКОВСКАЯ, О.Г. КУЛИНКОВИЧ*

## **КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОМУТНЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА**

The broad molecular weight distribution of poly(N-isopropylacrylamide) determine the concentration dependence of the cloud-points in aqueous solutions. By small molecular weight distribution and larger polymerisation grade of poly(N-isopropylacrylamide) cloud-points of water solutions depend on concentration.

Системы, способные обратимо изменять свои свойства при небольшом варьировании внешних воздействий, в последние годы привлекают серьезное внимание в связи с широкими возможностями их применения [1–5]. Водные растворы поли-N-изопропилакриламида (ПИПАА) обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) в области температур, близких к физиологическим [6,236]. На значение НКТР оказывают влияние такие факторы, как присутствие ионогенных [7,8], поверхностно-активных веществ [9–11] и органических растворителей [12,13]. В литературе имеются противоречивые данные о влиянии молекулярной массы (ММ) и концентрации ПИПАА на температуру фазового перехода в водных растворах. Согласно данным [14], она не зависит от ММ и концентрации полимера, тогда как в [15,16] такая зависимость отмечается. Возможными причинами несогласованности этих данных могли явиться различия в молекулярных массах исследуемых полимеров и характере молекулярно-массового распределения.

В данной статье рассматривается влияние ММ и концентрации ПИПАА на температуру помутнения водных растворов.

На рис.1 представлена концентрационная зависимость температуры помутнения водных растворов ПИПАА. Из рисунка видно, что для синтезированных в водной среде образцов ПИПАА с относительно небольшой ММ ( $4,3 \cdot 10^4$  и  $1,7 \cdot 10^4$ ) наблюдается повышение температуры помутнения с уменьшением концентрации полимера, особенно в области его малых содержаний (кривые 1, 2). Для выделенной узкой фракции ПИПАА (ММ =  $4,88 \cdot 10^5$ ), синтезированного нами в бензоле, значение температуры помутнения практически не зависит от кон-