

Список литературы

1. Снинцын А. П., Ковалев Г. В., Меса-Манреса С. Р., Козловский Д. Ф., Калязин Е. П., Клесов А. А. // Химия древесины. 1984. № 5. С. 60.
2. Петряев Е. П., Глушонок Т. Г., Павлов А. В., Горбачев В. М., Коваленко С. П., Дуксин В. В. // Химия и биохимия углеводов: Тез. докл. 8-й Всесоюз. конференц. Тбилиси, 1987. С. 230.
3. Ершов Б. Г. Радиационная технология и кормопроизводство. М., 1986.
4. Mc Lagen // International Journ. of Applied Radiation and Isotopes. 1978. V. 29. P. 631.
5. Оболенская А. В., Щеголев В. Г., Аким Г. Л., Аким Э. Л., Косович Н. Л., Емельянова И. З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965.
6. Снинцын А. П., Клесов А. А. // Прикладная биохимия и микробиология. 1981. Т. 17. Вып. 6. С. 682.
7. Курилов Н. В., Турчинский В. В. // Докл. ВАСХНИЛ. 1986. № 2. С. 20.
8. Петряев Е. П., Ветров В. С., Глушонок Т. Г., Горбачев В. М., Павлов А. В., Кильчицкая С. Л. // Новые направления в комплексной переработке природного органического сырья: Тез. докл. Красноярск, 1986. Т. 3. С. 197.
9. Флаховский Г. М., Использование гранулированной соломы в кормлении животных. М., 1979.
10. Скворцов В. В., Климентов А. С. // Химия древесины. 1986. № 2. С. 31.
11. Захаров В. И., Иванов А. К., Лазарева М. П., Щербакова Л. Д., Русаков А. С. Там же. 1987. № 1. С. 101.
12. Sakurada J., Kaji K., Okada T., Tsuchiya A. // Cellul Chem. and Technol. 1975. V. 9. № 5. P. 503.
13. Клесов А. А. // Итоги науки и техники. Биотехнология. М., 1983. Т. 1. С. 63.

УДК 678.04

*В. В. БОГДАНОВА, И. А. КЛИМОВЦОВА,
С. С. ФЕДЕЕВ, Б. О. ФИЛОНОВ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ*

ПРИЧИНЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Повышение огне- и радиационной стойкости полиолефинов — сложная научно-техническая задача [1]. Радиационно-модифицированные (РМ) полиолефиновые композиции обладают меньшей огнестойкостью по сравнению с немодифицированными, причем стойкость к действию пламени композиций полиэтилена, содержащих как алифатические, так и ароматические бром- и хлорсодержащие антипирены, снижается с увеличением дозы облучения. Уменьшение огнестойкости происходит примерно в одинаковой степени для алифатических и ароматических антипиренов, в то время как ароматические соединения устойчивее к действию радиации за счет особенностей структуры бензольного кольца, способного, не претерпевая разрыва связей, поглощать значительную энергию, идущую на возбуждение молекул [2, 3]. В этой связи предположение [4, 5] о снижении горючести за счет радиационного дегалогенирования антипиренов недостаточно убедительно. Уменьшение огнестойкости радиационно-модифицированных композиций может быть обусловлено увеличением скорости деструкции и окисления самого полимера, а также изменением процессов взаимодействия компонентов антипиреирующих смесей, протекающих в предпламенной зоне конденсированной фазы [6].

С целью выяснения причин, определяющих влияние на снижение горючести РМ полиэтиленовых композиций, нами исследованы особенности взаимодействия компонентов синергических смесей в предпламенной зоне конденсированной фазы в интервале температур 300—500 °С для необлученных, облученных композиций и композиций с предварительно облученным антипиреном. Методика исследования изотермического разложения описана в работе [7].

Содержание сурьмы в продуктах термообработки определяли с по-

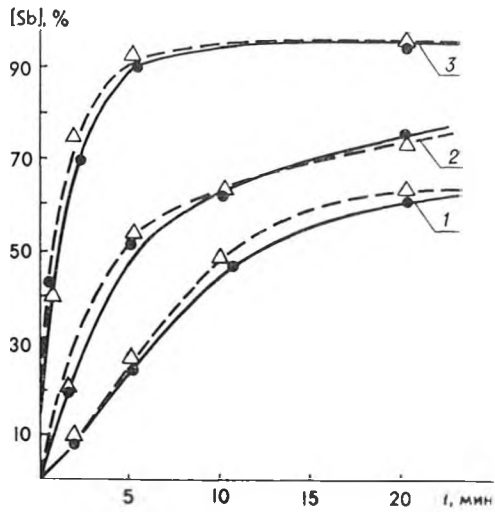
мощью атомно-эмиссионного анализа, который проводили на кварцевом спектрографе ИСП-28. Количество сурьмы в твердых продуктах термического разложения выражали в процентах по отношению к ее содержанию в Sb_2O_3 в исходной полимерной композиции. При расчете содержания сурьмы учитывали потерю веса образцом во время термолиза.

Для оценки вклада каждого компонента композиции в общее снижение огнестойкости исследовали четыре возможных варианта смесей необлученных и облученных полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с антипиреном (АП). В качестве синергистов к оксиду сурьмы использовали следующие галогенсодержащие соединения: хлорированный парафин (ХП) марки ХП-1100 — $C_{25}H_{30}Cl_{22}$; гексабромбензол (ГББ) — C_6Br_6 ; декабромдифенилоксид (ДБДФО) — $C_{10}Br_6O_2C_{12}H_6$. Массовая доля антипиренов выбрана такой, что уровень огнестойкости необлученных полимерных композиций был примерно одинаков. Композиции с облученным полимером получали прессованием смеси под давлением 9,8 МПа при 110 °С. Предварительно установлено, что облучение не влияет на свойства Sb_2O_3 , что соответствует данным работы [8]. Радиационное модифицирование полимерных композиций и антипиренов проводили на ускорителе электронов ИЛУ-6 до поглощенной дозы 0,25 и 1 МГр. Стойкость композиций к действию пламени определяли по среднему времени самостоятельного горения пяти горизонтально закрепленных образцов (100 × 20 × 3 мм). Каждый образец поджигали шесть раз; время одного поджигания 5 с (ГОСТ 21207—81). Предварительное облучение антипирена не влияет на стойкость композиций к действию пламени, тогда как облучение полимера приводит к резкому увеличению горючести материала.

При масс-спектрометрическом исследовании продуктов термолиза необлученного и облученного хлорированного парафина нами установлено [9], что в продуктах разложения облученного ХП существенно меньше HCl. Для того чтобы установить, как это сказывается на образовании летучих галогенидов сурьмы — ингибиторов радикальных процессов в пламени, — исследовали влияние облучения на последующее улетучивание сурьмы при термообработке композиции ПЭ:ХП: Sb_2O_3 . Зависимость потери сурьмы от времени и температуры прогрева в облученных, необлученных композициях и в композициях с предварительно облученным антипиреном практически одинакова для всех случаев (см. рисунок: кривая для композиции с предварительно облученным антипиреном совпадает с кривой 1 и поэтому на рисунке не приведена).

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что независимо от предыстории образца в продуктах термообработки обнаруживаются одни и те же продукты: оксид сурьмы и металлическая сурьма. В связи с этим можно заключить, что предварительное облучение не влияет на характер взаимодействия антипиренов.

Полученные данные в сопоставлении с результатами работы [10] дают основание предположить, что значительное снижение огнестойкости композиций обусловлено изменением полимера в процессе облучения. В результате ускоренного разложения радиационно-модифицированного



Зависимость потери сурьмы от времени и температуры термообработки композиций ПЭ:ХП: $Sb_2O_3=8,6:7:7$ (— необлученная; - - - облученная):
1 — 300; 2 — 350 и 3 — 500 °С

ПЭ непосредственно перед фронтом пламени может создаваться повышенная концентрация горючих газообразных продуктов разложения, что повышает горючесть материала в целом. Соответственно возрастание радиационной стойкости ПЭ будет увеличивать и его огнестойкость, а при выборе галогенорганического антипирена предпочтительнее следует отдавать веществам, в минимальной мере ускоряющим термодеструкцию ПЭ.

Список литературы

1. Сирота А. Г., Сироткина В. А., Кузнецова Е. П., Виноградова Т. Б., Шабаташ А. Н. // Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов / Под ред. А. Г. Сироты и др. Л., 1986. С. 22.
2. Чарльзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 382.
3. Несмеянов А. Н. Радиохимия. М., 1978. С. 127.
4. Брагинский Р. П., Парфенова Д. С., Троицкий И. Д., Финкель Э. Э., Червонцева Г. М. // Пласт. массы. 1972. № 1. С. 15.
5. Солнышкова Л. Ф., Цыро З. Н., Василенко Е. А., Ирлина Л. А., Пукшанский М. Д., Румянцев В. Д. Там же. 1975. № 12. С. 16.
6. Федеев С. С., Майорова Н. З., Суртаев А. Ф., Румянцев В. Д., Богданова В. В., Лесникович А. И. // ВМС. 1985. Т. А27. № 3. С. 543.
7. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д. // ВМС. 1983. Т. Б25. № 3. С. 150.
8. Свиридов В. В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, 1964. Ч. 1. С. 390.
9. Гвоздюкевич И. Ф., Федеев С. С., Богданова В. В., Гуслев В. Г., Коваленко К. К., Бердинская О. И., Лесникович А. И. // Защита металлов. 1984. № 2. С. 297.
10. Гвоздюкевич И. Ф., Нестеренко Л. Ф., Федеев С. С. // Пласт. массы. 1986. № 7. С. 47.

УДК 678-19:661.728

*Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Т. А. САВИЦКАЯ,
Д. Д. ГРИНШПАН, В. М. СИДЕРКО, Л. А. СУДНИК*

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК, СФОРМОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Известна возможность использования системы диметилацетамид—хлорид лития (ДМАА—LiCl) для растворения целлюлозы и ее смесей с другими полимерами [1]. Однако исследования физико-механических свойств материалов, полученных при переработке этих растворов, практически не проводились.

Целью работы являлось изучение физико-механических свойств композиционных пленочных материалов на основе целлюлозы и синтетических полимеров, полученных путем формования из совместных растворов в общем растворителе DMAA—LiCl.

В качестве исходных материалов использовали целлюлозу, ПММА, ПАН и ПВХ с молекулярными массами $2,7 \cdot 10^5$, $1,5 \cdot 10^5$, $3,6 \cdot 10^4$ соответственно. Молекулярные массы синтетических полимеров определяли по методике [2], целлюлозы — [3]. Композиционные пленки получали из совместных растворов целлюлозы с ПАН, ПВХ и ПММА в DMAA—LiCl методом сухо-мокрого формования. Концентрация формовочных растворов составляла 4,5 %. В качестве осадительной ванны использовали воду. Механические свойства пленок оценивали по известным методикам [4]. Удельную проницаемость (G), средний радиус пор (R) композиционных пленок определяли при давлении 0,15 МПа и температуре 20 °С на мембранном фильтре ФМО2-200, пользуясь методиками, применяемыми в настоящее время при тестировании ультрафильтрационных мембран [5]. Исследования поверхностей пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе Тесла-БС 300 (ЧССР).