

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. ПНР № 68789 (1975), РЖХ, 5С477П (1975).
2. Пат. Японии № 48—17699 (1974), РЖХ, 8С303П (1974).
3. Пат. Японии № 48—26938 (1974), РЖХ, 16С701П (1974).
4. Пат. Японии № 48—16999 (1974), РЖХ, 8С301П (1974).
5. В. С. Арутюнян, Т. В. Кочикян, М. Г. Залинян, Арм. хим. ж., 35, 668 (1982).
6. Ф. Г. Пономарев, ЖОХ, 22, 929 (1952).
7. V. Ulbricht, O. Dufka, Chem. Prumyst. (Czech.), 10, 549 (1969); [С. А., 55, 23475 (1961)].
8. J. Novak, Coll. Czech. Commun., 52, 3794 (1964). [С. А., 67, 99918у (1967)].
9. Пат. США № 3790569 (1974), РЖХ, 24Н402П (1974).
10. М. А. Агакешиева, Ф. Т. Кулиева, Уч. зап. Азерб. ин-та нефти и химии, 9, 87 (1974), РЖХ, 23Н113 (1974).
11. Т. И. Юрженко, Г. И. Елогин, Авт. свид. СССР № 372218 (1973), Бюлл. изобр. № 13 (1973).
12. В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 33, 422, 682 (1980).
13. V. Ulbricht, J. Makes, M. Jurecek, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1466 (1964); [С. А., 61, 3049 (1964)].
14. Ф. Г. Пономарев, Н. И. Коптева, Г. И. Щетинина, ЖОХ, 34, 1502 (1964).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 391—396 (1983 г.)

УДК 541.(64+126)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. Б. АЙВАЗЯН, М. Б. ОРДЯН, Н. А. ХАЛТУРИНСКИЙ
и А. А. БЕРЛИН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 22 I 1982

Считается, что механизм антипирлирующего действия галогенсодержащих добавок в полимеры заключается в ингибировании газофазных реакций окисления. В работе анализируется ряд экспериментальных данных, известных в литературе. Изучены закономерности горения метакрилатных материалов, содержащих галогены.

Показано, что снижение горючести полимера определяется не ингибированием реакций в пламени, а изменением теплопередачи на границе пламя—полимер за счет интенсификации коксообразования горящего материала.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Известно, что для повышения пожаробезопасности полимеров широко применяются галогенсодержащие соединения [1]. Согласно гипотезе Россера, механизм ингибирования процесса горения галогенсодержащими соединениями заключается во взаимодействии галогеноводородов с радикалами в пламени с образованием неактивных продуктов [2].



Образование в предпламенной зоне (зоне пиролиза) газовой фазы горящего полимера экрана из Вг и НВг, значительно ослабляющего поток атомов Н из высокотемпературной зоны, способствует торможению

зарождения цепи в низкотемпературной части пламени. Это приводит к удалению фронта пламени от поверхности материала. Тем самым уменьшается тепловой поток на полимер, горение ингибируется.

По мнению Россера, непрерывная регенерация галоидоводорода по реакции: $\text{Hal} + \text{RH} \rightarrow \text{HHal} + \text{R}$ (RH—молекула любого углеводорода в пламени) способствует тому, что даже низкая концентрация галоидсодержащих соединений заметно снижает горючесть полимерного материала.

В этой связи интересно проанализировать ряд известных в литературе экспериментальных данных.

Гибовым с сотр. [3] получены полимерные материалы на основе полиэтилена, полистирола и полиизопрена, наполненные цеолитами, насыщенными галоидоводородами.

Таблица 1

Горючесть полимеров, наполненных насыщенными цеолитами

Полимер	Ингибитор	Содержание ингибиторов в полимере, вес. %	Содержание цеолита 13X в образце, вес. %	Кислородный индекс
Полиэтилен	—	—	—	0,17
	—	—	45,0	0,21
	HCl	4,8	42,2	0,21
	HBr	10,0	40,0	0,25
Полистирол	HJ	15,2	37,8	0,24
	—	—	—	0,19
	—	—	45,0	0,23
	HCl	4,8	42,2	0,23
Полиизопрен	HBr	10,0	40,0	0,26
	HJ	15,2	37,8	0,24
	—	—	—	0,18
	—	—	46,0	0,20
	HCl	4,8	42,0	0,21
	HBr	10,0	40,0	0,22
	HJ	15,2	37,8	0,25

Введение ненасыщенных цеолитов повышает кислородный индекс (КИ) материалов на 2—5 ед. Насыщение цеолитов галоидоводородами не дает ожидаемых существенных результатов (табл. 1), хотя содержание их в полимере довольно высокое (5—15 вес. %). Следует отметить, что авторами [3] убедительно доказано, что галоидоводороды поступают в газовую фазу, не оказывая влияния на скорость и механизм разложения полимеров.

В работе [4] исследовались сополимеры винилбромида с метилметакрилатом, акрилонитрилом и стиролом. При введении в полимерную цепь 27,3 мол. % винилбромида и 72,7 мол. % метилметакрилата кислородный индекс материала с 17,3 (чистый ПММА) поднимается до 24,5 (табл. 2), причем, как показано авторами, практически весь бром поступает в газовую фазу. Изменение максимальной температуры пламени от 1150 до 850° свидетельствует о значительном ингибировании цепных реакций окисления при горении полимера. Однако горючесть полимера все-таки упала незначительно.

Кислородный индекс для сополимеров акрилонитрила и стирола с винилбромидом выше 40 (табл. 2).

Таблица 2
Горючесть сополимеров винилбромид

Состав сополимера, мол. %		КИ, % O ₂	V _{лин} , см/мин	T _{макс} , °C
Метилметакрилат		O ₂ = 26		
—	100	17,5	0,51	1150
7,9	92,1	18,2	0,46	1000
8,2	91,8	18,5	0,40	950
27,3	72,7	24,5	0,60	850
Акрилонитрил		O ₂ = 49		
—	100	19,5	1,30	1300
21,7	78,3	41,0	0,85	1180
35,0	65,0	44,0	0,50	1100
Стирол		O ₂ = 49		
—	100	18,5	2,50	1300
6,65	93,35	41,0	1,30	900
23,0	77,0	49,0	1,10	840

Авторами [4] показано, что при разложении этих сополимеров в газовую фазу выделяется галоидоводород, а при разложении сополимера метилметакрилата с винилбромидом—галоидуглеводороды.

Казалось бы, меньшая горючесть сополимеров акрилонитрила и стирола успешно объясняется гипотезой Россера [2] о механизме действия галоидсодержащих ингибиторов. Однако в противоречии с этим находятся результаты работы [3]. Введение в газовую фазу горящих полимеров галоидоводородов здесь не привело к существенному изменению горючести материалов.

С другой стороны, выделение бромистого водорода при разложении сополимеров винилбромид с акрилонитрилом и стиролом свидетельствует об образовании в конденсированной фазе сшитых полимеров и при более глубоком разложении—кокса. Коксовая шапка существенно снижает тепловой поток от пламени на разлагающийся полимер.

Для выяснения поведения полимерного материала, содержащего галогены, при горении было исследовано влияние четыреххлористого углерода (CCl₄) на пламя паров метилметакрилата (ММА). Об ингибировании судили по изменению скорости распространения пламени. Она определялась стандартным методом [5]. Четыреххлористый углерод обладает высокой ингибирующей активностью. В наших экспериментах скорость распространения пламени при введении малых добавок ингибитора (5 мол. % от ММА) падала.

Известно, что при разложении полиметилметакрилата в газовую фазу поступает в основном метилметакрилат. Были получены образцы ПММА, содержащие CCl₄, исследованные на горючесть (КИ).

Изменение кислородного индекса оказалось весьма несущественным даже при высоком содержании галогена в образце (25 вес. % Cl). В процессе горения этих материалов образования кокса не наблюдалось.

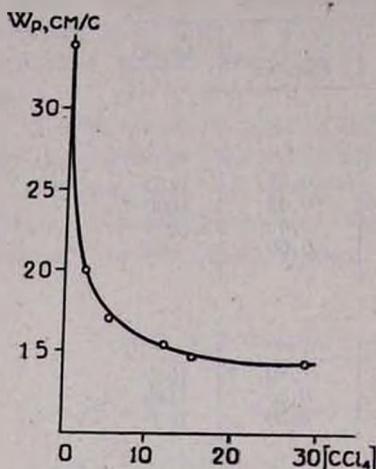


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации ингибитора (в об. % относительно MMA).

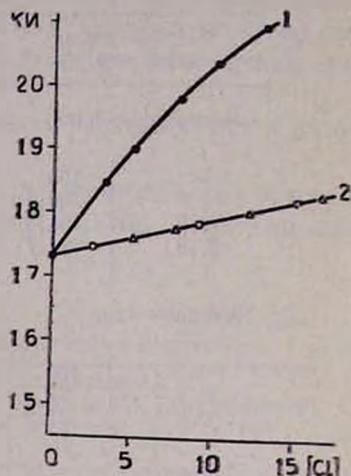


Рис. 2. Зависимость КИ ПММА от содержания хлора в нем: 1 — ПММА + ПВХ, 2 — ПММА, содержащий ДХЭ и CCl_4 .

Образованием некоторого количества кокса при горении отличается полимер-полимерная композиция ПММА—ПВХ (поливинилхлорид). На рис. 2 (кр. 1) видно, что изменение КИ этого материала от содержания хлора сильнее, чем предыдущих.

Нами исследовалось поведение этого материала в условиях развитого пожара по методике, подробно описанной в работе [6].

Исследование скорости убыли массы материалов при горении показало, что ингибированные материалы гаснут несколько медленнее, чем чистый ПММА (рис. 3). Причиной этого является коксообразование, характерное для исследуемой композиции. Подобная картина нами уже наблюдалась при изучении эпоксидных материалов [7]. В условиях свечного горения (они моделируются методикой «кислородного индекса») образование коксовой шапки приводит к самозатуханию материала.

При горении в реальных условиях полимерный материал проходит через несколько последовательных стадий. На первой стадии тепловая энергия от внешнего источника передается полимеру, что приводит к его деструкции с образованием летучих продуктов. Дальнейший ввод тепла способствует достижению критической точки возгорания. С разованием пламени процесс горения становится установившимся, если происходит постоянное поступление горючих веществ в зону реакции. При этом наблюдается выделение значительного количества тепла. Выделяющаяся тепловая энергия достигает конденсированной фазы, способствуя дальнейшему прохождению процесса. Таким образом, задача заключается в уменьшении теплового потока от фронта пламени к поверхности разлагающегося полимера. В условиях ламинарного диффузионного пламени

полимера лимитирующей стадией является диффузия горючего от полимера к фронту пламени. Газовая фаза безинерционна по отношению к конденсированной. Поэтому ингибирование реакций в газовой фазе не оказывает существенного влияния на состояние равновесия: поток горючего \rightleftharpoons обратный тепловой поток, в нарушении которого заключается задача ингибирования горения полимера. Более эффективно уменьшение теплового потока на полимер его теплоизоляцией посредством образующейся шапки кокса.

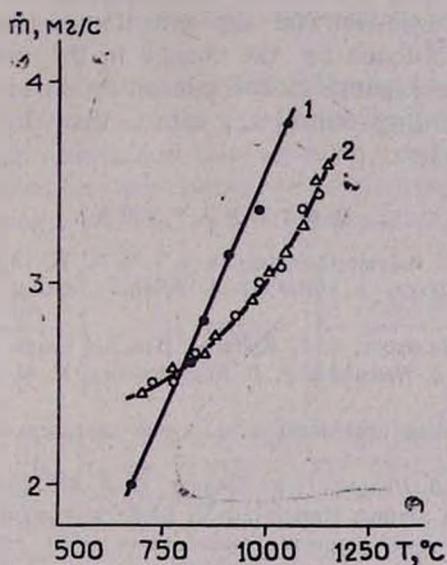


Рис. 3. Зависимость скорости газификации при горении от температуры среды: 1 — ПММА, 2 — ПММА + ПВХ, Δ — 20 вес. % ПВХ, \circ — 50 вес. % ПВХ.

Многие галогенсодержащие соединения, ингибируя газофазные реакции, уменьшают тепловыделение в пламени, но не оказывают влияния на характер разложения конденсированной фазы. Такие соединения в качестве антипиренов неэффективны именно из-за того, что уменьшение теплового потока на полимер при уменьшении тепловыделения в пламени из-за реакций ингибирования невелико.

ՀԱՆՈՒԿԵՆՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԱՅՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Բ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Ն. Ա. ԽԱՆՈՒՐԻՆՍԿԻ Լ Ա. Ա. ԲԵՈՒԼԻՆ

Համարվում է, որ պոլիմերներին ավելացվող հալոգեններ պարունակող նյութերի հակաայրիչ ազդեցությունը կայանում է գազաֆազային օքսիդացման ռեակցիաների դանդաղեցման մեջ: Հալոգեններ պարունակող մեթակրիլատային նյութերի այրման օրինաչափությունների ուսումնասիրմամբ ցույց է տրվում, որ պոլիմերի այրվողականության նվազեցումը պայմանավորված է ոչ թե բոցում ռեակցիաների դանդաղեցմամբ, այլ բոց-պոլիմեր սահմանագծում ջերմափոխանակման փոփոխությամբ՝ ի հաշիվ այրվող նյութում կոքս առաջանալու պրոցեսի ինտենսիվացման:

COMBUSTION REGULARITIES OF HALOGEN CONTAINING METHACRYLATE COMPOUNDS

G. B. AYVAZIAN, M. B. ORDIAN, N. A. KHALTURINSKI and A. A. BERLIN

Apparently the mechanism of the anti-combustion effect of polymers to which halogen-containing compounds have been added lies in the retardation of the gasphase oxidation reactions. Regularities in the combustion of methacrylate compounds containing halogens have been studied. It has been shown that the reduction in the combustibility of the polymer is conditioned by the change in the heattransfer flame-polymer region at the expense of the intensification of the coke formation process in the burning substance, rather than by the weakening of reactions in the flame.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Flame Retardancy of Polymeric Materials, v. 1, 2, N. Y., 1973.
2. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller, 7-th Symp. Combust. Butterworths, London, 1959, p. 175.
3. К. М. Гибов, С. А. Назарова, Б. А. Жубанов, Изв. АН Казах. ССР, сер. хим., 1978, 60.
4. Б. А. Жубанов, С. А. Назарова, Р. Г. Каржаубаева, К. М. Гибов, ВМС, 18Б, 150 (1976).
5. В. Т. Монахов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972.
6. А. Г. Гальченко, Т. В. Попова, Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. А. Берлин, в кн. «Горение и взрыв», Материалы VI Всес. симп. по горению и взрыву. Горение конденсированных веществ, Черногоровка, 1980, стр. 156.
7. Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. Г. Гальченко, А. А. Аюбян, Л. Г. Рашидиян, Т. В. Попова, М. Б. Ордян, А. А. Берлин, I Всес. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве, Тезисы докладов, ч. II, Ташкент, 1980, стр. 45.

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 396—399 (1983 г.)

УДК 547.722

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН
и Э. Г. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 02 1982

Алкилглицидилмалоновые и -ацетоуксусные эфиры, взаимодействуя пиразолом, 3-метил- и 3,5-диметилпиразолами, образуют соответственно 2-алкил-2-токсикарбонил-4-пиразоло (3'-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил- и 2-алкил-2-ацетил-4-пиразоло (3-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил-4-бутанолиды.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что при раскрытии α -окисного кольца алкилглицидилмалоновых (Ia-в) и -ацетоуксусных (IIa-в) эфиров соединениями с подвижным атомом водорода происходит внутримолеку-