

Горение коксообразующих полимерных систем

А.В.Антонов, И.С.Решетников, Н.А.Халтуринский

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова
Российской академии наук*

117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70, факс (095)420–2229

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156

Обсуждены химические реакции, протекающие при горении и разложении коксообразующих полимерных систем, влияние природы полимера и добавок на их направление. Рассмотрены теплофизические свойства образующихся при горении коксов.

Библиография — 86 ссылок.

Оглавление

I. Введение	663
II. Вспучивающиеся антипирены	664
III. Типы вспучивающихся систем	664
IV. Химические процессы, происходящие при вспучивании	668
V. Теплозащитные свойства пенококсов, образующихся при горении и термической деструкции полимерных систем, содержащих вспучивающиеся антипирены	669
VI. Заключение	672

I. Введение

Снижение воспламеняемости и горючести полимеров и создание пожаробезопасных материалов — актуальная проблема, требующая неотложного решения. Во многих странах приняты специальные постановления о запрещении или ограничении использования горючих полимерных материалов в строительстве промышленных и гражданских сооружений, в производстве транспортных средств (самолетов, автомобилей, железнодорожных вагонов, судов), электротехнике и электронике, в производстве материалов специального назначения.

В связи с этим интенсифицировались научные исследования по разработке и внедрению полимерных материалов пониженной горючести. Некоторые виды товаров на основе полимерных материалов в ближайшие годы будут изготавливать только в пожаробезопасном исполнении.

В разработке полимерных материалов пониженной горючести в настоящее время можно выделить три основных направления: синтез малогорючих полимеров; химическая и

физическая модификация полимеров; применение замедлителей горения (антипиренов).

Первое направление наиболее перспективно и включает синтез полимеров двух типов: полимеры, при разложении которых образуются негорючие газы, и высокотермостойкие жесткоцепные полимеры. К первому типу относятся полимеры, содержащие фтор или азот (например, фторопласты, нитрозо- и триазиновые эластомеры)¹ и элементоорганические полимеры (например, полифосфазены, полисилоксаны и поликарбораны).^{2–4} Ко второму типу относятся гетероциклические полимеры, такие как полисульфоны (арилокс, бакелит, радель, удель и др.), полифениленсульфиды, жидкокристаллические полиэфиры (вектра, эконол и др.), полиамиды (фенилон, кевлар, полимеры, содержащие мезогенные группы), полиимиды (каптон, эпилекс, ультем, торлон и др.), полигетероарилены, такие как полипиразолы, полиоксидиазолы, полибензоимидазолы, полибензооксазолы, полихинокалины, полиимидазобензофенантролины (полимер ВВВ) и др.⁵ Жесткоцепные полимеры сочетают низкую горючесть и высокую термостойкость с другими полезными свойствами: химической и радиационной стойкостью, высокими прочностными и диэлектрическими характеристиками.

В ряде работ^{6–8} по исследованию влияния химической структуры и условий получения полимеров на их горючесть и термические свойства установлено, что имеется хорошая корреляция между выходом нелетучего остатка, образующегося при разложении полимера, и показателем его горючести (кислородным индексом (КИ)). Выход карбонизованного остатка определяется химической структурой полимера.^{6,7} Чем меньше в структуре полимера гибких шарнирных групп, тем выше выход кокса. Горючесть полиэфиримидов зависит от метода синтеза.⁸ Показано, что термостабильность полимера зависит также от природы концевых групп и присутствия примесей.

А.В.Антонов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории термостойких материалов ИСПМ РАН.

Телефон: (095)332–5837, e-mail: ant@lx.ispm.ac.ru

И.С.Решетников. Аспирант той же лаборатории.

Телефон: (095)332–5839, e-mail: ris@lx.ispm.ac.ru

Н.А.Халтуринский. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора ИХФ РАН. Телефон: (095)938–2156, e-mail: khalt@chph.ras.ru

Область научных интересов авторов: исследование и математическое моделирование процессов горения полимеров, антипирены, полимерные материалы пониженной горючести.

Дата поступления 4 августа 1998 г.

К сожалению, высокая стоимость элементоорганических и жесткоцепных полимеров ограничивает области применения материалов на их основе. В настоящее время наиболее перспективными, на наш взгляд, являются работы, связанные с уменьшением стоимости полимеров за счет использования менее энергоемких способов синтеза и более дешевых мономеров.

Второе направление создания полимерных материалов пониженной горючести основано на химической и физической модификации полимеров. С целью снижения горючести карбоцепных полимеров, карбоцепные мономеры сополимеризуют с галоген- или фосфорсодержащими мономерами. Кроме того, возможно осуществление химического модифицирования уже синтезированных полимеров путем обработки их различными реагентами. Можно, например, применять бромирование, хлорирование и фосфорилирование полимеров,^{9–12} а также полимераналогичные превращения, связанные с введением галоген- и фосфорсодержащих групп в полимеры и сополимеры.^{13–15} Таким способом были получены бромированные полистирол (ПС)¹⁶ и полифениленоксиды,¹⁷ а также сополимеры винилацетата, этилена и производных галогенсодержащих кислот¹⁸ и фосфорсодержащие эпоксидные смолы (ФЭС).¹⁹

Физическая модификация полимеров основана на обработке поверхности полимера различными энергетическими источниками (плазма, тепловой и лазерный поток, УФ- и ИК-излучение и др.). Известно, что таким способом на основе различных полимеров могут быть получены полимерные материалы с пониженной горючестью.²⁰ К сожалению, модификация часто приводит к значительному изменению свойств полимера. Кроме того, физическая модификация не может быть использована для снижения горючести многотоннажных полимеров.

Третье направление — применение антипиренов — является наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести полимерных материалов.

В настоящее время для снижения горючести крупнотоннажных пластиков наиболее широко применяют полибромированные дифенилы и дифенилоксиды. Однако недавно появились сведения о том, что горение и термодеструкция полимерных материалов на их основе сопровождается образованием высокотоксичных соединений.^{21–23} Поэтому возникла потребность в материалах с пониженной горючестью, не содержащих полибромированных низкомолекулярных соединений. Такими материалами являются высокомолекулярные бромсодержащие антипирены. Установлено,^{16,17,23} что термическая деструкция бромированных полифениленоксидов и ПС как в присутствии, так и в отсутствие пластиков не сопровождается образованием высокотоксичных соединений. Разработаны стирольные пластики с пониженной горючестью, содержащие высокомолекулярные антипирены, не уступающие по свойствам стирольным пластикам с низкомолекулярными антипиренами.²⁴

II. Вспучивающиеся антипирены

Проблема появления токсичных соединений при горении полимерных материалов вообще отпадает, если использовать системы вспучивающихся антипиренов (ВА), не включающие полибромированные дифенилы или дифенилоксиды. Вспучивающиеся антипирены представляют собой смесь соединений, которые при нагревании образуют на поверхности полимера пенкоккс, препятствующий процессу горения. Для объяснения принципа действия пенкоксовых слоев эффект огнезащиты связывают с теплоизолирующим и барьерным эффектами при массопереносе.^{25,26}

Образование поверхностного слоя пенкоккса является следствием одновременного протекания сложных физических и химических процессов, каждый из которых играет определенную роль в снижении горючести. Факторы, влияю-

щие на горючесть полимерных материалов, содержащих ВА, можно классифицировать следующим образом.

1. Изменение направления термодеструкции полимера в сторону образования пенкоккса и негорючих летучих продуктов.

2. Изменение теплового баланса горения за счет тепловых эффектов химических реакций, протекающих при вспучивании, а также за счет разбавления топлива негорючими газообразными продуктами.

3. Теплоизоляция поверхности полимера от обратного теплового потока.

4. Препятствие диффузии топлива в зону горения.

5. Препятствие диффузии кислорода из окружающей среды к поверхности полимера.

Суть первых двух факторов сводится к влиянию на процесс горения химических реакций между компонентами полимерной композиции, в то время как остальные связаны непосредственно с физическим строением пенкоккса.

III. Типы вспучивающихся систем

1. Использование вспучивающихся систем для снижения горючести карбоцепных полимеров

В качестве компонентов ВА могут быть использованы следующие:^{27,28} неорганическая кислота в свободном виде или в виде производного, образующего ее при нагревании; полигидроксилсодержащее соединение; азотсодержащее соединение; галогенсодержащее соединение.

Подобная классификация достаточно условна, поскольку какой-либо компонент может содержать несколько функций. Наличие азот- или галогенсодержащего соединения не всегда обязательно. Считается, что кислота способствует карбонизации полигидроксилсодержащего соединения (источника углерода) за счет реакций дегидратации, а азот- или галогенсодержащее соединение (вспениватель) облегчает вспучивание системы за счет интенсивного разложения с выделением больших количеств газообразных веществ.

К вспучивающимся антипиренам, используемым в качестве добавок к полимерам, предъявляют следующие требования.²⁹

1. Они должны быть термически стабильны при температурах переработки полимера, которая часто превышает 200°C.

2. Термодеструкция полимера не должна подавлять процесс вспенивания.

3. При вспучивании необходимо создание защитного слоя пенкоккса на всей поверхности полимера, несмотря на то что добавка разбавлена полимером.

4. Вспучивающийся антипирен не должен существенно ухудшать физико-механические свойства полимера и взаимодействовать с другими добавками (пигментами, стабилизаторами и др.).

5. Минеральная кислота, образующаяся при нагревании соответствующего производного, используемого в качестве ВА, должна быть высококипящей, но не должна быть сильным окислителем.

Наиболее полно всем требованиям удовлетворяют производные фосфорной кислоты: амиды, эфиры, имиды. Самым распространенным антипиреном среди них является высокомолекулярный полифосфат аммония (ПФА) $(-\{P(ONH_4)(O)O\}_n-)$, где $n = 20 - 3000$.³⁰

Вспучивающиеся антипирены, используемые для снижения горючести карбоцепных полимеров, содержащие ПФА, представлены в табл. 1. Некоторые другие соединения, исследованные в качестве замедлителей горения полимеров, представлены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, для эффективного снижения горючести требуется относительно высокая степень наполнения полимера, что удорожает его, ухудшает

Таблица 1. Вспучивающиеся антипирены на основе ПФА.

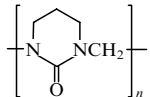
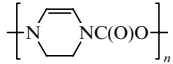
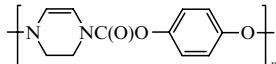
Полимер	Добавка к ПФА	Массовое соотношение ПФА : добавка	Содержание ПФА в полимере, %	КИ	Ссылки
Полипропилен	Конденсат замещенных мочевины и формальдегида	2 : 1	25–30	34–35	30–33
	Этиленбис[трис(2-цианоэтил)]фосфоний-бромид	2 : 1	30	30	34
		3 : 1	20	26.5	35
		3 : 1	20	25	35
		3 : 1	20	26.5	36
		3 : 1	20	25.5	36
		3 : 1	20	23.5	36
	Продукт конденсации ароматических диизоцианатов с пентаэритритом и меламинам	—	24	37	32
	Пентаэритритфосфат	7 : 3	30	26	37
	Пентаэритритфосфат, меламинам	6 : 3 : 1	30	38	37
Ударопрочный полистирол	Пентаэритрит, карбонат гуанидина	6 : 3 : 1	30	36	37
	Этиленбис[трис(2-цианоэтил)]фосфоний-бромид	1 : 1	30	30	34
Полистирол	Продукт конденсации ароматических диизоцианатов с пентаэритритом и меламинам	—	24	37	38
Полиакрилонитрил	Гексабромциклододекан	1 : 1	20	28–30	39

Таблица 2. Вспучивающиеся антипирены, применяемые в качестве добавок к полиолефинам.

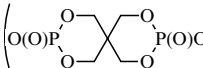
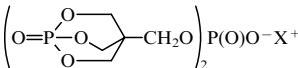
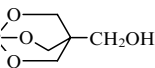
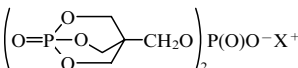
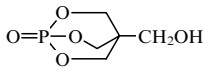
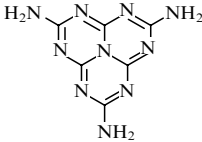
Полимер	ВА ^a	Содержание ВА в полимере, %	КИ	Ссылки
Полипропилен	Продукт конденсации P ₂ O ₅ , пентаэритрита и меламина	30	32	40
		30	28.5	41
		30	33	41
	Смесь пиперазинпирофосфата и фосфата меламина	30	36–38	42
	Продукты конденсации триглицерилизоцианурата с орто(поли)фосфорной кислотой	20	24–25	43, 44
	C(CH ₂ OH) ₄ , 	30	33	37
		30	32.5	37
	 	30	34.5	37

Таблица 2 (окончание).

Полимер	ВА ^a	Содержание ВА в полимере, %	КИ	Ссылки
Полипропилен	$X^+ HPO_4^{2-}, C(CH_2OH)_4$	30	32.5	37
	$Me(O)P(O)(CH_2)_2P(O)Me, X$	30	24	45
	$C(CH_2OH)_4, \left(O(O)PCMe(OH)P(O)O \right)^{2-} X_2^+$	30	31	45
	$C(CH_2OH)_4, HO(O)PCMe(OH)P(O)O^- X^+$	30	30	45
	$HO(O)PCMe(Cl)P(O)O^- X^+$	30	21	45
	$(HO)_2P(=O)CH_2XCH_2XCHCH_2P(O)(OH)_2$	30	28	45
Сополимер этилена и пропилена	Смесь пиперазинпирофосфата и фосфата меламина	30	28–30	46
Сополимер этилена и винилацетата	$X^+ HP_2O_7^-, \left(Me \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} P(O)CH_2 \right)_3 N$	35	27	47
Полистирол	$\left(O=P(O)(CH_2)_2P(O)O^- X^+ \right)_2$	30	25–26	41
	$Me(O)P(O)(CH_2)_2P(O)Me, X$	30	25	45
	$HO(O)PCMe(Cl)P(O)O^- X^+$	30	23	45
	$(HO)_2P(=O)CH_2XCH_2XCHCH_2P(O)(OH)_2$	30	22	45
Полиэтилен	$Me(O)P(O)(CH_2)_2P(O)Me, X$	30	23	45
	$C(CH_2OH)_4, HO(O)PCMe(OH)P(O)O^- X^+$	30	30	45
Полиэтилен	$HO(O)PCMe(Cl)P(O)O^- X^+$	30	22	45
	$(HO)_2P(=O)CH_2XCH_2XCHCH_2P(O)(OH)_2$	30	25	45

^a Принятое обозначение: $X^+ =$

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ N \\ / \quad \backslash \\ H_2N \quad N^+H_3 \end{array}$$

физико-механические свойства, а также затрудняет переработку.

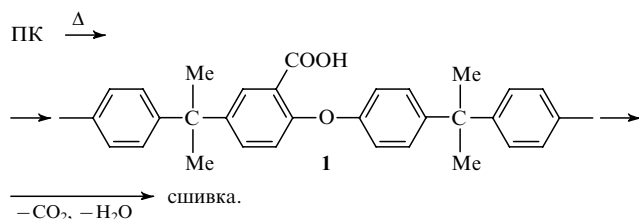
Механизм действия вспучивающихся систем антипиренов различен и зависит от структуры полимера и добавок. Полимер может принимать участие в образовании карбонизованного слоя на поверхности горящего материала; пенококсый слой может получиться и в отсутствие полимера.

2. Использование вспучивающихся антипиренов в качестве добавок к полимерным материалам на основе поликонденсационных полимеров

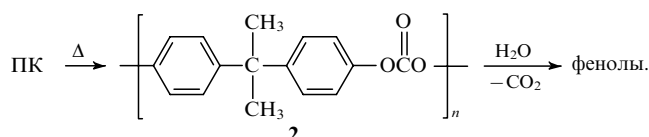
Поликарбонаты (ПК) широко используются в электротехнике, приборостроении, автомобилестроении. Они обладают рядом полезных и уникальных свойств, например, высокой термической стабильностью, пониженной горючестью по сравнению с полиолефинами и стирольными пластиками.

Многие отрасли промышленности испытывают потребность в трудногорючих полимерных материалах на основе ПК. Для снижения горючести ПК в качестве добавок можно использовать щелочные соли органических кислот, причем для получения материала с КИ выше 35% достаточно ввести небольшое количество добавки (до 3%).

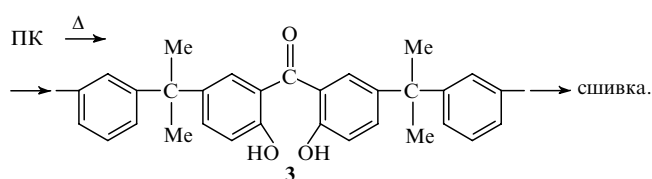
В работах^{48,49} исследован механизм действия этих добавок. Известно, что термодеструкция ПК протекает по двум основным путям. Первый из них представляет собой изомеризацию, в процессе которой образуются арилоксибензойные кислоты **1**. Дальнейшие термические превращения продуктов термодеструкции **1** приводят к простым эфирам, ксантонам и сшитым структурам:



Второй путь термической деструкции ПК осуществляется в результате протекания реакций внутримолекулярного переноса, приводящих к циклическим олигомерам типа **2**. При взаимодействии продукта **2** с водой и последующем отщеплении CO_2 образуются фенолы:



Установлено, что высокая эффективность щелочных солей органических кислот обусловлена тем, что они ускоряют термическую деструкцию ПК. Это приводит к увеличению количества кокса и выделению CO_2 (одного из продуктов разложения полимера) при более низких температурах. Кроме того, при разложении ПК в присутствии солей органических кислот осуществляется перегруппировка Фриса (она заключается в миграции ацильных групп в сложных эфирах фенолов в *o*-положение бензольного кольца), что приводит к сшитым структурам типа **3**:



В этом случае при термодеструкции ПК на поверхности полимерного материала образуется твердый пенококсовый слой, который препятствует распространению пламени. Установлено,⁴⁹ что пенококсы состоят из продуктов разложения полимера, а добавка катализирует этот процесс, т.е. ПК участвует в образовании пенококсов, а добавка не участвует.

Известно, что основной недостаток ПК заключается в катастрофическом снижении ударной вязкости при низких температурах.⁵⁰ Полимерные материалы на основе ПК и акрилонитрил-бутадиен-стирольного сополимера (АБС) полиэтилентерефталата (ПЭТФ) лишены этого недостатка. Исследована возможность применения для смеси ПЭТФ-ПК⁵¹ и АБС-ПК^{49,52} ароматических сульфатов, фосфор- и бромсодержащих антипиренов. Установлено, что ароматические сульфаты теряют эффективность при введении в поликарбонат АБС.⁴⁹ Снижение эффективности антипирена при изменении полимерной матрицы связано с изменением температурного интервала разложения ПК в присутствии АБС (уменьшение температуры начала разло-

жения на 50°C), в результате чего антипирен не влияет на состав продуктов пиролиза ПК и действие ароматических сульфатов как антипиренов не проявляется в смеси ПК-АБС.

Таким образом, вспучивающиеся системы антипиренов на основе ароматических сульфатов обладают весьма специфическим избирательным действием и даже небольшое изменение состава полимерной композиции может привести к значительному снижению их эффективности.

Для полимерных ударопрочных материалов на основе смеси ПК-АБС можно рекомендовать фосфорсодержащие антипирены. Хотя они менее эффективны, чем бромсодержащие, материалы на их основе имеют лучшие механические свойства.⁴⁹ Наибольшей эффективностью в смесях ПК-ПЭТФ и ПК-АБС^{51,52} обладает антипирен, имеющий в своей структуре не только бром, но и фосфор (бромированный фосфат).

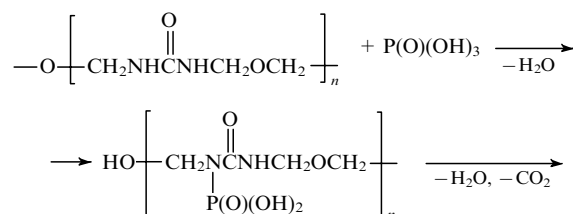
Системы на основе полиуретана и ПФА⁵³ или полиамида и ПФА⁵⁴ образуют при горении пенококсы главным образом за счет взаимодействия полимера и добавки, что приводит к сшитым продуктам реакции. Недавно было показано,⁵⁵ что некоторые соли меламин являются эффективными антипиренами для поликапроамида. Механизм их действия также заключается в образовании сшитых структур при взаимодействии добавки и полимера. Рассмотрены возможные реакции, приводящие к образованию пенококсов.

Известно, что фосфорная кислота является довольно эффективным антипиреном для целлюлозы.⁵⁶ В присутствии фосфорной кислоты за счет взаимодействия с полимером изменяется механизм терморазложения целлюлозы в сторону образования кокса, и данная система может считаться вспучивающейся.⁵⁷

Эпоксидные смолы (ЭС) и фенолформальдегидные смолы (ФФС) применяются во многих отраслях техники, благодаря своей очень высокой прочности, хорошей адгезии ко многим материалам, высоким диэлектрическим характеристикам, термической стабильности, а также технологичности при использовании в качестве связующих для армированных пластиков. Наиболее эффективными антипиренами для этих полимеров являются соединения, изменяющие механизм их термодеструкции. Так, действие некоторых солей металлов переменной валентности, например ацетата кобальта, обусловлено катализированием процессов дегидрирования и дегидратации ЭС и ФФС.^{58,59} Значительно увеличивается выход кокса и, соответственно, снижается выход летучих горючих продуктов термодеструкции ЭС в присутствии ФСО¹⁹ и некоторых фосфинов.⁶⁰

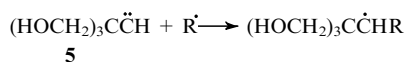
Влияние состава ЭС на механизм термодеструкции и состав продуктов пиролиза (именно эти факторы определяют горючесть ЭС) рассмотрены в работе⁶¹. Показано, что определяющим фактором является интенсификация процессов коксообразования.

Химические реакции, проходящие при использовании фосфорной кислоты в качестве антипирена для карбамидоформальдегидной смолы (КФС), подробно описаны в работе⁶². Установлено, что фосфорная кислота при термических превращениях взаимодействует по амидным связям КФС, давая продукты N-фосфорилирования, которые, теряя воду, NH_3 и CO_2 , образуют пенококсы.



заций. Поэтому образующиеся структуры, по всей вероятности, являются неупорядоченными. Таким образом, вспучивание происходит в достаточно узком интервале температур (300–350°C) с образованием объемного углеродистого остатка с включениями фосфорной кислоты.

Отсутствие достаточного количества данных не позволяет сделать окончательного вывода о возможности взаимодействия полимера и ВА. Авторы работ^{63–68} установили, что полипропилен (ПП) практически не влияет на химизм процесса вспучивания. В свою очередь, ВА не изменяют состав продуктов, образующихся при деструкции полимеров. В работах^{38,71} методом ТГА на воздухе показано, что полимер вносит незначительный вклад в коксообразование. Полагают, что фосфорная кислота взаимодействует со спиртами, образующимися при окислении ПП кислородом. Увеличение парамагнетизма остатка, полученного в результате пиролиза полимерной композиции, по сравнению с чистым ВА авторы работы⁶⁹ связывают с взаимодействием свободных радикалов, образовавшихся при термодеструкции полимера, с ВА (ПФА + пентаэритрит).



В подтверждение этого предположения приведены данные о том, что в присутствии свободных радикалов коксовый остаток уменьшается.

Изучение химического состава коксов, образующихся при термической деструкции ПП, полиэтилена (ПЭ) и ПС с ВА на основе ПФА и пентаэритрита, позволило сделать вывод³⁸ о том, что независимо от температуры и типа полимера, а также и в отсутствие полимера кокс состоит из одних и тех же химических структур, представляющих собой сочетание фрагментов, содержащих четвертичные атомы углерода, с неупорядоченными ароматическими и фосфор-кислородными фрагментами.

Однако в работе⁷² убедительно доказано, что химическое строение сомономеров и его содержание в полимере оказывают большое влияние на процессы взаимодействия ВА на основе ПФА и пентаэритрита с сополимерами этилена. Установлено, что сополимеры бутилакрилата или малеинового ангидрида и этилена существенно повышают эффективность ВА, что связано с их взаимодействием в конденсированной фазе. Кроме того, показано,⁷² что алюмосиликатные цеолиты также намного увеличивают эффективность ВА.

Для поиска оптимального соотношения компонентов системы, которую в дальнейшем можно будет использовать для наполнения полимеров с целью снижения их горючести, изучены реакции ПФА с различными полиолами: пентаэритритом, крахмалом, поливиниловым спиртом, глицерином.⁴⁵

Для всех рассмотренных систем независимо от соотношения полиола и ПФА характерно наличие на кривых ДТА экзотермического пика разной интенсивности. Полагают, что в этом интервале происходит реакция между полиолом и ПФА с выделением аммиака и воды. Оценена величина теплового эффекта, исходя из предположения, что наиболее полному протеканию реакции соответствует максимальный тепловой эффект. Установлено,⁴⁵ что для всех систем характерна одинаковая потеря массы при реакции и одинаковая масса коксовых остатков; различались лишь величины тепловых эффектов.

Оптимальное соотношение компонентов ПФА:полиол для всех систем — 7:3 (масс.%). Это подтверждается одинаковой потерей массы при реакции. Однако для систем на основе метилфосфоновой кислоты и пентаэритрита не наблюдается строгой корреляции между выходом кокса, потерей массы при реакции этерификации и максимальным тепловым эффектом.⁴⁵

V. Теплозащитные свойства пенококсов, образующихся при горении и термической деструкции полимерных систем, содержащих вспучивающиеся антипирены

Эффективность ВА определяется в первую очередь теплозащитными свойствами пенококсов, образующихся при горении полимеров. Роль «коксовой шапки» в снижении горючести была продемонстрирована в работе¹⁹ при сравнении КИ образцов, сожженных обычным способом, с КИ образцов, с которых в процессе горения постоянно удаляли слой образующегося пенококсов (рис. 1). Резкое различие характера зависимостей, а также намного более высокие значения КИ в случае, когда коксовая шапка не удалена (кривая 1, рис. 1), указывают на то, что в снижение горючести основной вклад вносит пенококсы. При измерении гидродинамических сопротивлений показано,⁷³ что пенококсы не могут препятствовать диффузии продуктов деструкции полимера в зону горения. Авторы работы⁷³ сделали вывод, что теплоизоляционные свойства «коксовых шапок» играют решающую роль в снижении горючести. С этими результатами согласуются данные работы⁷⁴ по проницаемости слоя пенококсов для низкомолекулярных жидкостей. Однако изучение микроструктуры пенококсов, образующихся при горении композиций ПП, содержащих ВА, с помощью сканирующей электронной микроскопии позволило сделать вывод⁶² о важном вкладе в процесс горения диффузии продуктов деструкции через пенококсы. В композициях с низкими значениями КИ в структуре коксов были обнаружены многочисленные трещины и изломы, в то время как пенококсы композиций с высокими значениями КИ состояли из замкнутых пор.

Тем не менее, теплозащитные свойства (ТЗС) пенококсов являются, по-видимому, причиной высокой эффективности ВА в ПП. Авторы работ^{36,75} в модельных экспериментах вынужденного горения, заключающихся в действии пламени горелки на образец полимера, внутри которого на определенном расстоянии от поверхности размещена термопара, установили, что слой образующегося пенококсов значительно снижает температуру полимера. Скорость изменения температуры полимера, т.е. ТЗС пенококсов в условиях вынужденного горения коррелировали со значениями КИ композиций. Однако подобную корреляцию не удалось обнаружить в работе³⁰ для ПП, в который помимо ВА вводили от 10 до 30% различных наполнителей.

Теплозащитные свойства пенококсов композиций, отличающихся составами и полимерной основой, но содержащих одно и то же количество ВА, исследованы в работе⁷⁶. Большое разнообразие составов композиций позволило исследовать зависимость между горючестью и свойствами пенококсов в широком диапазоне значений КИ. Показано, что удовлетворительная корреляция между КИ и ТЗС наблюдается только при невысоких (< 25) значениях КИ.

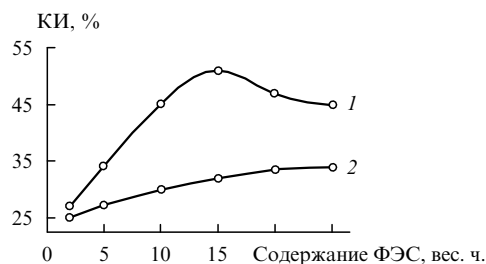


Рис. 1. Значения КИ образцов, сжигаемых обычным способом (1), и образцов, с которых в процессе горения удаляли образующуюся «коксовую шапку» (2).¹⁹

Кроме того, установлено, что на горючесть полимерных систем, содержащих ВА, оказывают влияние не только ТЗС коксовых шапок, но и скорость роста пенококсового слоя, от которой зависит его ТЗС в момент формирования.

Таким образом, большинство авторов склоняется к тому, что основную роль в снижении горючести играют ТЗС пенококсов, хотя удовлетворительной корреляции между ними и горючестью до сих пор не найдено.

В работах^{62,77} изучены различные факторы, которые влияют на ТЗС коксов, образующихся при горении. Установка, используемая для этой цели и позволяющая регистрировать величину потока излучения и отклик на тыльной стороне образца, приведена на рис. 2,а. Образец для испытаний представляет собой диск толщиной около 1 мм и диаметром 10 мм (рис. 2,б). Его помещают на столик, изготовленный из тонкой металлической пластинки. На поверхность образца подают излучение, генерируемое углекислотным лазером. Часть излучения с помощью полупрозрачного зеркала, представляющего собой халькогенидное стекло, отводят на измеритель излучения ИЛД-24М. На тыльной стороне образца помещают хромель-копелевую термопару. Прошедшее сквозь полупрозрачное зеркало излучение попадает на образец и подогревает его. Сигнал отклика термопары поступает на компьютер. Испытания проводили как при непрерывном потоке излучения, так и при импульсном, когда отношение длины импульса к паузе равно двум. В этом случае возгорания образца не происходит.

На рис. 3 приведены кривые зависимости температуры от времени горения ПС, ПП и ПЭ, содержащих ВА на основе ПФА и пентаэритрита.³⁷ Для полимеров, не содержащих антипиренов, в течение 15 с происходит их полное выгорание, и температура достигает 800 К независимо от химической природы полимера. Сравнение кривых указывает на значительные отличия свойств пенококсов в момент формирования. Кривые имеют достаточно сложную форму, причем каждый участок кривой описывает определенное состояние системы. Резкий подъем температуры в начальный момент времени соответствует прогреву композиции до начала формирования пенококсового слоя; следующий за этим спад (кривые 2 и 3) или перегиб (кривая 1) — началу образования и росту пенококсов на поверхности. Плато соответствует

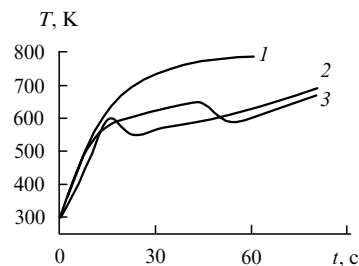


Рис. 3. Теплозащитные свойства пенококсов, полученных из композиций полимера с ВА на основе ПФА и пентаэритрита. Полимер: 1 — ПЭ; 2 — ПП; 3 — ПС.

процессу вспучивания всего объема образца и связано с поглощением тепла при интенсивном разложении. Медленный рост температуры до стационарного значения в конце означает, что вспучивание завершено и весь образец превратился в пенокок. Вид кривой для композиции на основе ПЭ (кривая 1) указывает на то, что формирование пенококсов происходит крайне медленно, а сам пенокок обладает низкими ТЗС. Небольшой изгиб для композиций на основе ПС (кривая 3) свидетельствует об относительно высокой скорости роста пенококсов, после чего в течение непродолжительного промежутка времени происходит снижение скорости прогрева. Вид кривых для композиций на основе ПП и ПС (кривые 2, 3) указывает на то, что формирование и рост пенококсов для них происходит намного быстрее, чем для композиций на основе ПЭ. Образующиеся пенококсы имеют более высокие ТЗС, однако характер и положение экстремумов свидетельствуют о различной кинетике вспучивания. Резкий максимум на кривой композиции на основе ПП (кривая 2) говорит о низкой энергии активации вспенивания, высокой скорости вспучивания и высоких ТЗС пенококсов, образующихся даже при небольших тепловых потоках. Максимум на кривой композиции на основе ПС (кривая 3) указывает на то, что скорость вспучивания выше и пенококс образуется при более высокой температуре по сравнению с композицией на основе ПП. На последнем этапе скорость изменения температуры, а также ее предельные значения совпадают для композиций на основе ПП и ПС (кривые 2, 3), что свидетельствует об идентичности свойств образовавшихся коксовых шапок. Различия ТЗС в момент формирования и идентичность ТЗС сформировавшихся коксовых шапок для композиций ПС и ПП, содержащих ВА, можно объяснить различием их внутреннего строения (рис. 4). Коксовая шапка обеих композиций представляет собой толстую стенку, внутри которой имеется одна большая полость. Стенки обеих коксовых шапок имеют пористое строение, однако величина пор и толщина стенок различны. Пенокок, образовавшийся из композиции на основе ПП, имеет более мелкие поры; при этом стенки пор тоньше, а объемная доля воздуха выше (см. рис. 4,а).

Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на основе метилфосфоновой кислоты на горючесть ПЭ, ПП и ПС показало,⁴⁵ что для ПЭ и ПП антипирены на основе аддукта меламинаформальдегидной смолы и метилфосфо-

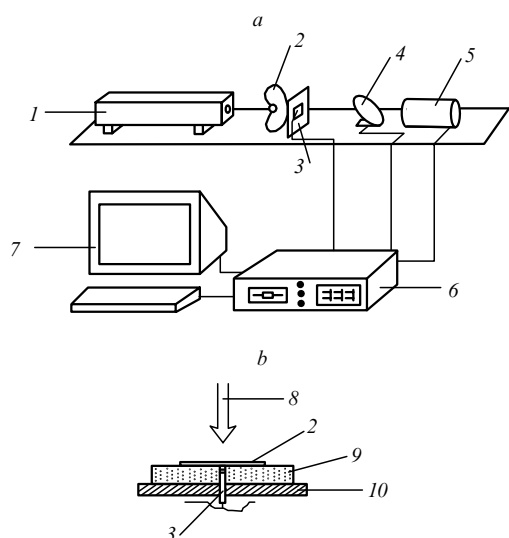


Рис. 2. Схема установки (а) и предметного столика (б) для исследования теплозащитных характеристик материалов; 1 — углекислотный лазер; 2 — образец; 3 — термопара; 4 — халькогенидное стекло; 5 — измеритель излучения; 6 — интерфейс; 7 — компьютер; 8 — поток излучения; 9 — асбестовая подложка; 10 — основа.

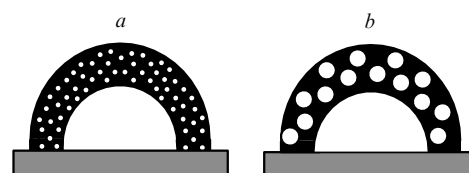


Рис. 4. Предполагаемое строение пенококсов, образовавшихся при действии теплового потока; а — композиция на основе ПП; б — композиция на основе ПС.³⁷

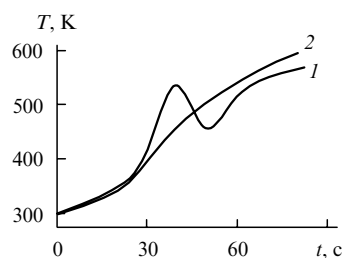


Рис. 5. Теплозащитные свойства композиций с антипиреном на основе аддукта меламиноформальдегидной смолы и метилфосфоновой кислоты (МФМК); 1 — ПЭ + МФМК; 2 — ПП + МФМК.⁴⁵

новой кислоты (МФМК), аддукта метилфосфоновой кислоты и меламин (ДФМ-3) в сочетании с пентаэритритом, а также диамида метилфосфоновой кислоты (ДМК) эффективнее применяемых в настоящее время галогенсодержащих антипиренов.

На рис. 5 приведены кривые зависимости температуры от времени при горении ПП и ПЭ, содержащих в качестве антипирена МФМК. Сравнение кривых указывает на значительное влияние МФМК на свойства пенококсов в момент формирования. Для композиции на основе ПП образование пенококсов протекает быстрее и пенококсы имеют лучшие ТЗС. Следовательно, МФМК можно рассматривать как типичный ВА, хотя его эффективность и ТЗС пенококсов хуже, чем композиций на основе ПФА.

На рис. 6 приведены кривые зависимости температуры от времени при горении ПП, ПС и ПЭ, содержащих смесь ДФМ-3 и пентаэритрита в соотношении 4:1.⁴⁵ Сравнение кривых указывает на значительное влияние полимерной матрицы на свойства пенококсов в момент формирования. В случае композиции на основе ПС формирование пенококсов протекает довольно медленно и он имеет низкие ТЗС. Пенококсы, образующиеся при горении композиций на основе ПП и ПЭ, обладают высокими ТЗС; при этом формирование пенококсов протекает достаточно быстро. Теплозащитные свойства пенококсов достаточно хорошо коррелируют с эффективностью антипирена. Для ПП эффективность ДФМ-3 близка к эффективности ПФА, а для ПЭ эффективность ДФМ-3 выше эффективности ПФА.

На рис. 7 приведены кривые зависимости температуры от времени при горении ПП, ПС и ПЭ, содержащих ДМК. Ранее было установлено, что этот антипирен очень эффективен для полиолефинов.⁷⁸ Как видно из рис. 7, природа полимера существенно влияет на процесс формирования коксов. Следует отметить, что коксы, образующиеся при разложении композиций на основе ПЭ и ПС, имеют очень низкие ТЗС; коксы, образующиеся при горении композиций на основе ПП, напротив, имеют достаточно хорошие ТЗС.

Плато (см. рис 7), соответствующее процессу вспучивания всего объема образца, очень мало. В связи с этим можно предположить, что кокс образуется в количестве не доста-

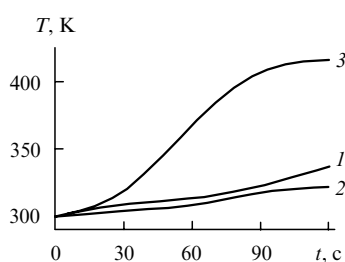


Рис. 6. Теплозащитные свойства композиций с антипиреном на основе аддукта метилфосфоновой кислоты и меламин (ДФМ-3);⁴⁵ 1 — ПС + ДФМ-3; 2 — ПЭ + ДФМ-3; 3 — ПП + ДФМ-3.

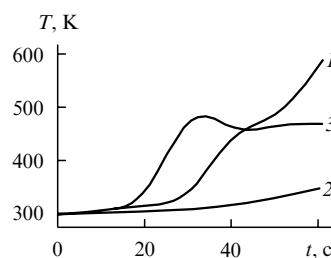


Рис. 7. Теплозащитные свойства композиций с антипиреном на основе ДМК; 1 — ПС + ДМК; 2 — ПЭ + ДМК; 3 — ПП + ДМК.

точном для того, чтобы защищать полимер в течение продолжительного времени. Таким образом, механизм действия ДМК как антипирена основан прежде всего на изменении направления деструктивных процессов в ПЭ, что приводит к образованию меньшего количества летучих горючих продуктов. Хотя ДМК способствует коксообразованию полимеров, это не является основным фактором, приводящим к снижению их горючести, так как образующийся кокс не способен защитить полимер в условиях горения.

Использование ДМК затруднено в связи с тем, что полимерные композиции пониженной горючести, в состав которых входит этот антипирен, плохо поддаются обработке: при литье и формовании происходит разделение фаз. Одно из возможных решений этой проблемы может заключаться в микрокапсулировании антипирена перед введением его в систему. Помимо этого, выбор подходящей оболочки может не только улучшить совмещение антипирена с полимерной матрицей, но и повысить его эффективность.

Влияние различных типов оболочек на теплозащитные свойства и горючесть полимерных материалов на основе ПЭ и ПП исследовано в работе⁷⁷. Для микрокапсулирования использовали оболочки из следующих материалов: ПЭ высокой плотности, поливинилтриэтоксисилана, ароматического полиамида на основе терефталевой кислоты и *m*-фенилендиамин. Установлено, что химическая природа полимерной оболочки оказывает существенное влияние на горючесть и теплозащитные свойства полимерных композиций на основе ПЭ и ПП.

На рис. 8 приведены кривые зависимости температуры от времени при горении ПП, содержащего некапсулированный ДМК и ДМК в оболочках из ПЭ и поливинилтриэтоксисилана. Как видно из рис. 8, оболочка оказывает значительное влияние на физическую структуру кокса в момент формирования. Как уже отмечалось, формирование кокса при горении ПП, содержащего ДМК, протекает достаточно медленно (см. рис. 8, кривая 2). Полиэтиленовая оболочка практически не оказывает влияния на горючесть и защитные свойства коксов, образующихся при горении (см. рис. 8, кривая 3).

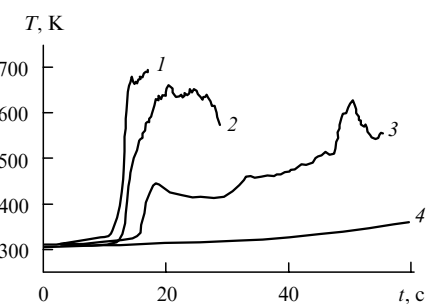


Рис. 8. Теплозащитные свойства композиций с антипиреном на основе ДМК, капсулированного в различных оболочках;⁷⁷ 1 — ПП; 2 — ПП + ДМК; 3 — ПП + ДМК в оболочке из ПЭ; 4 — ПП + ДМК в оболочке из поливинилтриэтоксисилана.

Формирование кокса при разложении композиции, содержащей ДМК в поливинилтриэтоксисилановой оболочке, происходит значительно быстрее, и образующийся кокс обладает хорошими ТЗС (см. рис. 8, кривая 1).

Таким образом, установлено, что существует хорошая корреляция между эффективностью ВА (значения КИ полимерных композиций) и ТЗС пенококсов, образующихся при горении: чем выше ТЗС коксов, тем выше эффективность ВА в этих композициях.

VI. Заключение

Действие антипиренов, используемых для снижения горючести полимеров, заключается в основном в увеличении выхода кокса при горении и термоокислительной деструкции полимера. Добавки, которые вызывают коксообразование при взаимодействии компонентов полимерного материала при нагревании, успешно используют для создания полимерных материалов пониженной горючести. Из работ, опубликованных в 1996–1998 годах,^{79–84} следует, что в роли таких добавок могут выступать металлы и их соединения. Это направление исследований весьма перспективно. Некоторые металлсодержащие добавки могут ускорять химические реакции сшивания в полимерах, имеющих функциональные группы;^{85,86} при этом введение металлсодержащих соединений может не только влиять на выход кокса и кинетику его образования, но и изменять физическую структуру кокса.

Литература

1. H.J.Fabris, J.G.Sommer. *Rubb. Chem. Technol.*, **50**, 523 (1977)
2. К.А.Андрианов. *Полимеры с неорганическими главными цепями молекул*. Наука, Москва, 1962
3. *Неорганические полимеры*. (Под ред. Ф.Стоуна, В.Грэхема). Мир, Москва, 1965
4. Г.С.Гольдин, С.Г.Федоров, С.Ф.Кравцова. *Антипирены и ограниченно горючие материалы на основе олиго- и полифосфазенов*. НИИТЭХИМ, Москва, 1988
5. К.-У.Бюллер. *Тепло- и термостойкие полимеры*. Мир, Москва, 1984
6. A.L.Rusanov, B.B.Serkov, E.G.Bulycheva, T.N.Kolosova, T.V.Lekae, I.I.Ponomarev, N.G.Matvelashvili. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **74**, 189 (1993)
7. D.W.van Krevelen. *Polymer*, **16**, 615 (1975)
8. А.В.Антонов, С.В.Лавров, А.А.Кузнецов, Р.М.Гитина, Б.В.Котов. *Высокомол. соединения*, **36A**, 20 (1994)
9. I.C.McNeill, M.Coskun. *Polym. Degrad. Stab.*, **23**, 175 (1989)
10. S.L.Malhotra, P.Lessard, L.P.Blanchard. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A15**, 1577 (1981)
11. L.A.Mango III. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 513 (1977)
12. L.Costa, C.Camino, A.Chiotis, G.Clouet, J.A.Brossas, M.Bert, A.Guyot. *Polym. Degrad. Stab.*, **6**, 177 (1984)
13. Б.А.Жубанов, С.А.Назарова, З.Г.Каржаубаева, К.М.Гилов. *Высокомол. соединения*, **18B**, 150 (1976)
14. Z.Janovic, K.Saric, O.Vogl. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **22**, 85 (1988)
15. C.P.R.Nair, G.Clouet, Y.Guilbert. *Polym. Degrad. Stab.*, **26**, 305 (1989)
16. А.В.Антонов, Р.М.Гитина, Е.Д.Рогожкина, А.Л.Измюников, И.Л.Журавлева, Ю.С.Богачев, С.Н.Новиков. *Высокомол. соединения*, **32A**, 860 (1990)
17. Р.М.Гитина, Л.А.Оксентьевич, А.А.Кузнецов, Л.И.Данилина, А.Л.Измюников, Е.Д.Рогожкина, Ю.С.Богачев, В.В.Копылов, С.Н.Новиков, А.Н.Праведников. *Высокомол. соединения*, **26A**, 1060 (1984)
18. М.Ю.Белов. Дис. канд. хим. наук. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1994
19. А.В.Кочубей. Дис. канд. хим. наук. ИСПМ РАН, Москва, 1990
20. Е.М.Нечвода, А.Г.Гальченко, С.З.Роговина, Э.В.Прут, И.М.Бельговский, Н.А.Халтуринский. *Хим. физика*, **6**, 696 (1987)
21. A.Survey. *Chemosphere*, **19**, 2023 (1989)
22. J.Troitzsch. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **74**, 125 (1993)
23. R.Luijk, J.Pureveen, J.Commandeur, J.Boon. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **74**, 235 (1993)
24. А.В.Антонов, Р.М.Гитина, С.Н.Новиков. *Высокомол. соединения*, **32A**, 1895 (1990)
25. G.Bertelli, P.Busi, G.Camino, L.Costa, R.Locatelli. *Polym. Degrad. Stab.*, **18**, 307 (1987)
26. К.М.Гилов. Дис. д-ра хим. наук. КХТУ, Казань, 1987
27. H.Vandersall. *J. Fire Flammability*, **2** (4), 97 (1971)
28. M.Kay, A.F.Price, I.Lavery. *J. Fire Retard. Chem.*, **6**, 69 (1979)
29. G.Camino, L.Costa, G.Martinasso. *Polym. Degrad. Stab.*, **23**, 359 (1989)
30. G.Bertelli, E.Marchetti, L.Costa, E.Casorati, R.Locatelli. *Polym. Degrad. Stab.*, **25**, 277 (1989)
31. Пат. 2723877 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 62971 (1978)
32. Пат. 2839710 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **90**, 188015 (1979)
33. G.Camino, L.Costa, M.Luda. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **74**, 71 (1993)
34. A.Granzow, C.Savides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2195 (1980)
35. A.Ballistreri, G.Moutaudo, C.I.C.Puglisi, E.Scamporrino, D.Vitalini. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3369 (1982)
36. G.Moutaudo, E.Scamporrino, G.Puglisi, D.Vitalini. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1449 (1985)
37. Е.В.Гнедин. Дис. канд. хим. наук. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1991
38. O.Ciccetti, A.Pagliari, G.Camino. In *Proceedings of the 3rd Meeting on Fire Retardant Polymers. (Abstracts of Reports)*. Torino, 1989. P. 178
39. A.Ballistreri, G.Moutaudo, G.Puglisi, E.Scamporrino, D.Vitalini. *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1743 (1983)
40. D.G.Brady, C.U.Moberly, J.R.Norell, H.C.Walters. *J. Fire Retard. Chem.*, **4**, 150 (1977)
41. Y.Halpern, D.M.Mott, R.H.Niswander. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 233 (1984)
42. Пат. 4253972 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 176192 (1981)
43. F.Severini, R.Gallo, G.Audisio, M.Pegoraro. *Polym. Degrad. Stab.*, **17**, 71 (1987)
44. A.De Chirico, G.Audisio, F.Provasoli, M.Armanini, R.Franzese. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **74**, 343 (1993)
45. I.Reshetnikov, A.Antonov, T.Rudakova, G.Aleksjuk, N.Khalturinskij. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 137 (1996)
46. Пат. 4257931 США; *Chem. Abstr.*, **94**, 209805 (1981)
47. E.D.Weil, W.Zhu, N.Patel, S.M.Mukhopadhyay. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 125 (1996)
48. A.Ballistreri, G.Moutaudo, E.Scamporrino, C.Puglisi, D.Vitalini, S.Cucinella. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **26**, 2113 (1988)
49. А.В.Антонов, С.Н.Новиков. *Высокомол. соединения*, **35A**, 1442 (1993)
50. P.-R.Müller. *Plastverbeiter*, **41**, 32 (1990)
51. J.Green. *J. Fire Sci.*, **12**, 257 (1994)
52. J.Green. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 189 (1996)
53. С.Ф.Егоров, В.Н.Кузьмин, И.А.Гришин. *Пласт. массы*, (3), 42 (1986)
54. S.V.Levchik, G.Camino, L.Costa, G.F.Levchik. *Fire Mater.*, **19**, 1 (1995)
55. S.V.Levchik, G.F.Levchik, A.I.Balabanovich, G.Camino, L.Costa. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 217 (1996)
56. *The Combustion of Organic Polymers*. (Eds C.F.Cullis, M.M.Hirshler). Clarendon Press, Oxford, 1980
57. B.Kandola, A.R.Horrocks. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 289 (1996)
58. Т.В.Попова. Дис. канд. хим. наук. ИХФ РАН, Москва, 1988
59. Б.Я.Колесников. Дис. д-ра хим. наук. КазГУ им. С.М.Кирова, Алма-Ата, 1987
60. S.V.Levchik, G.Camino, L.Costa, M.P.Luda. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 317 (1996)
61. N.Rose, M.Le Bras, S.Bourbigot, R.Delobel, B.Costes. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 355 (1996)
62. Б.Т.Сарсембинова. Дис. канд. хим. наук. КазГУ им. С.М.Кирова, Алма-Ата, 1990
63. G.Camino, L.Costa, L.Trossarelli. *Polym. Degrad. Stab.*, **7**, 394 (1984)
64. G.Camino, L.Costa, L.Trossarelli. In *The 6th Conference "Italian Science of Macromolecules"*. (Abstracts of Reports). Atti, 1983. P. 341

65. G.Camino, L.Costa, L.Trossarelli. *Polym. Degrad. Stab.*, **12**, 213 (1985)
66. G.Camino, L.Costa, L.Trossarelli, F.Costanzi, G.Landoni. *Polym. Degrad. Stab.*, **8**, 13 (1984)
67. G.Camino, L.Costa, G.Martinasso. *Polym. Degrad. Stab.*, **27**, 285 (1990)
68. G.Camino, L.Costa, G.Martinasso, R.Cobetto. *Polym. Degrad. Stab.*, **28**, 17 (1990)
69. J.Rychly, L.Matisova-Rychla, M.Vavrekova. *J. Fire Retard. Chem.*, **8**, 82 (1981)
70. M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Siat, R. Delobel. In *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence*. (Eds M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998. P. 266
71. R.Delobel, N.Ouassou, M. Le Bras, J.-M.Leroy. *Polym. Degrad. Stab.*, **23**, 349 (1989)
72. S.Bourbigot, M. Le Bras, R.Delobel, P.Breant, J.-M.Tremillon. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 275 (1996)
73. А.В.Кочубей, Н.А.Халтуринский, Ал.Ал.Берлин, Н.И.Рахмангулова. *Высокомол. соединения*, **31Б**, 659 (1989)
74. К.М.Гибов, Б.А.Жубанов, Л.Н.Шаповалова. *Высокомол. соединения*, **26Б**, 108 (1984)
75. G.Moutaudo, G.Puglisi. In *Proceedings of the 3rd Meeting on Fire Retardant Polymers. (Abstracts of Reports)*. Torino, 1989. P. 36
76. E.Gnedin, S.Novikov, N.Khalturinskij. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **74**, 329 (1993)
77. A.Antonov, I.Reshetnikov, E.Potapova, T.Rudakova, N.Zubkova, M.Tuganova, N.Khalturinskij. In *The 12th Symposium of the Israeli Section of the Combustion Institute. (Abstracts of Reports)*. Haifa, 1996. P. 6
78. Н.С.Зубкова, М.А.Тюганова, Н.Г.Бутылкина, Н.А.Халтуринский, И.С.Решетников, Е.В.Потапова, М.С.Вилесова, Л.И.Воронкова, М.С.Босенко. *Пласт. массы*, (5), 35 (1996)
79. M. Le Bras, G.Camino, S.Bourbigot, R.Delobel. In *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence*. (Eds M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998. P. 343
80. S.Bourbigot, M. Le Bras. In *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence*. (Eds M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998. P. 222
81. G.E.Zaikov, S.M.Lomakin. *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 223 (1996)
82. J.Wang. In *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence*. (Eds M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998. P. 159
83. E.D.Weil, W.Zhu, H.-K.Kim, N.Patel, L.Rossi di Montelera. In *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence*. (Eds M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998. P. 35
84. M.Lewin. In *Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence*. (Eds M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998. P. 3
85. C.A.Wilkie. In *Recent Advances in Fire Retardancy of Polymer Materials. Vol. 9*. (Ed. M.Lewin). BCC, Norfolk, 1998
86. J.Li, C.Wilkie. *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 293 (1997)

COMBUSTION OF CHAR-FORMING POLYMERIC SYSTEMS

A.V.Antonov, I.S.Reshetnikov, N.A.Khalturinskij

N.S.Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences

70, Ul. Profsoyusnaya, 117393 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)420-2229

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

Chemical reactions occurring during the combustion and decomposition of char-forming polymeric systems and the influence of the polymer and the additives on the reaction routes are discussed. The thermal properties of charres formed upon combustion are considered.

Bibliography — 86 references.

Received 4th August 1998