

Одним из широко применяемых полимеров в энергонасыщенных системах (ЭНС) являются поливинилхлорид (ПВХ) и сополимеры на его основе, например ВА-15. Их применение обусловлено специальными требованиями к ЭНС, а также возможностью обеспечить технологию проходного или глухого прессования образцов. К некоторым энергонасыщенным материалам (ЭНМ), содержащих ПВХ, предъявляются требования по термостойкости. Для ЭНМ важно, чтобы они не только не плавились и не разлагались, но чтобы их основные характеристики имели минимальную зависимость от температуры и обеспечивали безотказную работу изделия в условиях эксплуатации. Стабильность макромолекул, определяющая комплекс эксплуатационных свойств с требуемым сроком службы, определяются химическим строением полимерной цепи. Однако, главные химические превращения макроцепей при распаде преимущественно связаны с реакциями превращения заместителей и процессом структурирования. При нагревании ПВХ происходит отщепление боковых заместителей, приводящее к образованию более термостойких продуктов. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}\cdot-\text{CHCl}-\dots \rightarrow \text{Cl}\cdot + -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dots$ Термический распад ПВХ протекает по свободнорадикальному механизму. Реакция распада может вызываться следами инициатора, использовавшегося при полимеризации, или радикалами, возникающими в процессе нагрева. При отрыве этими радикалами атома водорода от метиленовой группы молекулы ПВХ образуется свободный макрорадикал. Лабильный атом хлора, находящийся в β -положении по отношению к углеродному атому, несущему неспаренный электрон, отщепляется в виде легкоподвижного радикала $\text{Cl}\cdot$, способного передавать свой неспаренный электрон углеродному атому метиленовой группы другой макромолекулы, и т.д. Это может, в свою очередь, привести не только к деструкции, но и к сшиванию полимера. Реакции сшивания, которые могут быть также следствием рекомбинации двух образовавшихся полимерных радикалов или взаимодействия полимерного радикала одной цепи с ненасыщенной связью другой цепи [2]. Сшитые структуры являются основными причинами дефектов внешнего вида полимерных изделий и снижения физико-механической прочности [3]. Реакцию сшивания ингибируют кислород, сильные диеновые агенты (например, производные масляной кислоты), диены, органические фосфиты. Интерпретация многочисленных экспериментальных исследований показывает, что с допустимым приближением, можно считать: стабильность ПВХ определяется начальным содержанием кислорода ненасыщенных группировок КНГ ($\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}\sim$) практически единственных значимых лабильных группировок в составе макромолекул ПВХ. Экспериментально установлено, что на 8-10 макромолекул ПВХ приходится одна группировка типа КНГ, которая и определяет нестабильность полимера при нагревании ПВХ выше 130 °C. Однако, большинство ЭНС построены с отрицательным окислительным балансом, что исключает образование в системе КНГ. Возможно также разложение ПВХ с

разрывом связей $C=C$ в основной цепи (деградация). Для процесса дегидрохлорирования ПВХ характерна простая линейная зависимость между количеством HCl , выделяющимся из ПВХ и временем вплоть до достаточно высоких конверсий. В некоторых случаях наблюдается нелинейная зависимость, вызываемая катализом термораспада ПВХ выделяющимся HCl . Удельный вес реакций деградации существенно увеличивается при деструкции ПВХ в присутствии кислорода. Реакции деградации ингибируются на начальных стадиях деструкции ПВХ добавками NO или α -нафтола. Для замедления термораспада ПВХ могут быть использованы два метода: 1) подавление цепных реакций, развивающихся в процессе термораспада; 2) создание условий, при которых образующиеся в процессе распада вещества препятствуют более глубокому разложению полимера. Практически при стабилизации галогенсодержащих высокомолекулярных соединений в подавляющем большинстве случаев используется первый метод, а вещества, применяемые в качестве стабилизаторов, являются, как правило, замедлителями цепных реакций распада. Принято считать, что типичными замедлителями ионных реакций являются акцепторы хлористого водорода – соли металлов органических и неорганических кислот, а замедлителями свободно-радикальных цепных реакций – антиоксиданты и элементоорганические соединения [1]. В работе исследовалось поведение ПВХ при нагревании и влияние стабилизаторов на термический распад ПВХ. Исследования проводились на дериватографе, скорость нагревания $5\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$, навеска $0,05\text{ г}$ в кварцевых тиглях. Процесс разложения ПВХ сопровождается двумя эндоэффектами и одним экзоэффектом. Оба эндоэффекта обусловлены, вероятно, разложением ПВХ и крекингом образующихся продуктов. Экзоэффект обусловлен взаимодействием горючих элементов (углеводородных остатков полимера) с окислительными элементами: хлор, который является продуктом разложения ПВХ или кислород, присутствующий в окружающей среде. Температура разложения $225\text{ }^{\circ}C$, максимальная убыль массы 59% . В качестве стабилизаторов использовались стеараты металлов Sr , Ba , Ca , Pb , органические вещества – агидол-5, ДФП, стофор-2, 11 (фосфорсодержащие соединения), содержание которых в смеси с ПВХ составляло 5% [4]. Термограммы нагревания смесей показаны на рисунках 1,2. Рис. 1 Дифференциальные кривые нагревания смесей ПВХ с неорганическими стабилизаторами Из рисунков видно, что при введении добавок стеаратов металлов и органических веществ происходит повышение температуры начала разложения с $225^{\circ}C$ до $240\text{ }^{\circ}C$. Все исследуемые стабилизаторы приводят к увеличению температуры деструкции ПВХ. С целью повышения эффективности стабилизаторов в ПВХ смеси вводились металлы фосфорсодержащие стабилизаторы в соотношении $1:1$. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3. Рис. 2 Дифференциальные кривые нагревания смесей ПВХ с органическими стабилизаторами Рис. 3 Из рисунка 3

видно, что температура начала разложения увеличилась в большей степени. Вероятно, данный эффект обусловлен комплексным воздействием добавок на реакции протекающие при деструкции ПВХ. Стеараты металлов связывают образующийся HCl, а фосфорорганические соединения подавляют цепные реакции ПВХ. Смеси стабилизаторов с ПВХ были испытаны в пиротехнических составах. Результаты испытаний показали: 1) Смесь стабилизаторов на скорость горения и специальный эффект не влияет; 2) Самыми эффективными стабилизаторами деструкции ПВХ являются смеси стеаратов и стофоров в соотношении 1:1. 3) Для ЭНС, сгорающих с образованием цветного пламени, рекомендуется вводить стеарат бария для зеленого огня и стеарат стронция для красного огня.