

УДК 678.5/8:614.841

С.Н. Бобрышева, к.т.н., доц., Д.Л. Подобед, Л.О. Кашлач,  
Государственное учреждение образования  
«Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь

## СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе проводится краткий обзор информации в области снижения пожароопасности полимерных материалов. Рассматриваются особенности их горения, различные механизмы снижения горючести, а также ассортимент современных антипиренов. Представлены результаты собственных разработок экологически чистых антипиренов.

**Ключевые слова:** полимерные материалы, антипирены, горючесть, воспламеняемость, дифференциально-термический анализ, калориметрия, ультрадисперсность, тепловыделение, термостойкость.

**Введение.** Одним из приоритетных направлений науки и промышленности является все более широкое внедрение во все сферы народного хозяйства полимерных материалов, обладающих комплексом ценных свойств: легкость и высокая прочность, тепло-, звуко-, электроизоляционные и др. свойства. На их основе создаются новые конструкционные материалы, которые заменяют металлы, сплавы и природные материалы. Современные полимеры обладают уникальным комплексом свойств, не имеющих аналогов среди традиционных конструкционных материалов. В связи с этим, неуклонно растут темпы производства полимерных материалов и расширяются области их применения.

Прогресс в создании и промышленном производстве полимеров имеет негативную сторону, обусловленную высокой горючестью большинства выпускаемых полимеров, в результате чего при их внедрении повышается общая пожароопасность [1].

Будучи органическими по своей природе, полимерные материалы представляют высокий потенциал для возникновения и распространения пожара, а также проявления опасных факторов пожара, приводящих к гибели людей и материальному ущербу. Горение полимерных материалов, являющееся доминирующим процессом подавляющего большинства современных пожаров, представляет собой сложное явление, включающее в себя элементы тепло- и массообмена, газовой динамики, химической кинетики реакций в конденсированной и газовой фазах, а так же на границе их раздела, масштабные и другие факторы. Пожарная опасность материалов и изделий из них определяется в технике следующими характеристиками:

- горючестью, т.е. способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения;
- дымовыделением при горении и воздействии пламени;
- токсичностью продуктов горения и пиролиза – разложения вещества под воздействием высоких температур;
- конструкцией, т.е. способностью сохранять физико-механические (прочность, жесткость) и функциональные свойства изделия при воздействии пламени.

Большое разнообразие полимерных материалов по химическому строению и составу, их многокомпонентность, сочетание с другими материалами при конструировании изделий или конкретном конечном целевом использовании, многообразии физических форм при одном и том же составе предопределяют специфику возникновения, развития и последствий пожаров с участием полимерных материалов.

В настоящее время сложились основные представления о механизме горения полимеров и о факторах его определяющих.

Анализ процесса горения, приведенный на схеме 1, позволяет понять и возможные пути снижения горючести полимерного материала. Следует отметить, что в большинстве

случаев невозможно добиться того, чтобы органический полимер стал абсолютно негорючим материалом и не сгорал в интенсивном огне (пожаре). Однако большинство пожаров возникает от малокалорийных источников тепла и огня - сигарет, спичек, свечей, короткого замыкания. Поэтому очень важно понизить горючесть полимера, чтобы он медленнее загорался, медленнее распространялось пламя, а для загорания требовались бы более жесткие условия (более высокие значения температур, потока энергии и т.д.). На основе этих представлений разработаны способы снижения горючести полимеров различных классов. Необходимо отметить, что поиски путей, ограничивающих горючесть полимеров, продолжаются во всем мире и на это тратятся значительные финансовые и интеллектуальные средства [1].

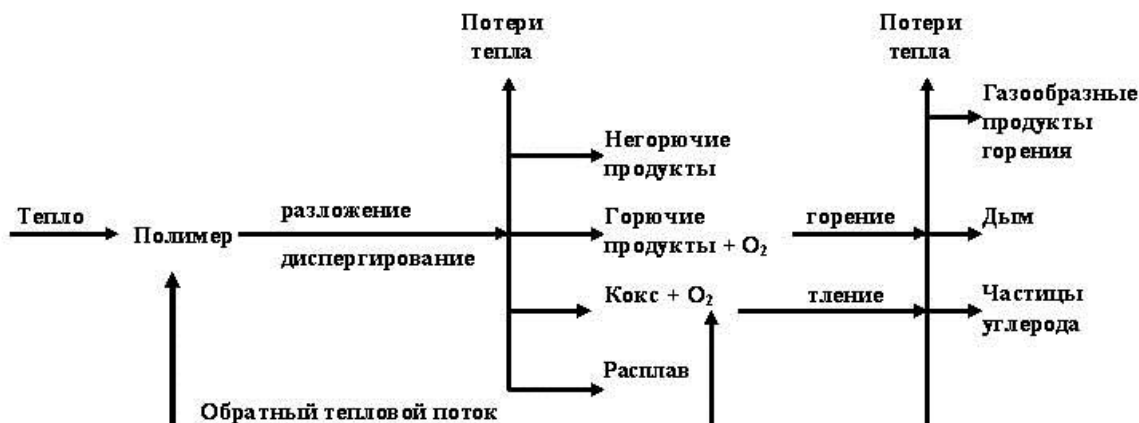


Рисунок 1 - Схема процесса горения полимеров

**Основная часть.** Все методы снижения горючести основаны на следующих принципах: 1) изменение теплового баланса пламени за счет увеличения различного рода теплопотерь; 2) снижение потока тепла от пламени на полимер за счет создания защитных слоев, например из образующегося кокса; 3) уменьшение скорости газификации полимера и 4) изменение соотношения горючих и негорючих продуктов разложения материала в пользу негорючих. Многие способы подавления процессов горения полимеров основаны на введении в материал добавок (антипиренов). На рисунке 2 представлен мировой рынок антипиренов.

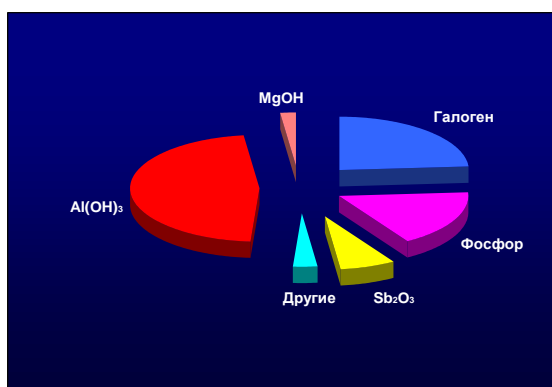


Рисунок 2 - Мировой рынок антипиренов

Введение добавок, снижающих пожарную опасность полимерных материалов, обычно имеет и негативную сторону: приводит к некоторому ухудшению физико-механических, диэлектрических и других эксплуатационных и технологических свойств, повышению стоимости материала, ухудшению экологии. Поэтому снижение пожарной опасности

полимерных материалов является задачей по оптимизации комплекса характеристик создаваемого материала.

Наиболее широкое распространение получили три типа антипиренов: 1) галоген производные, в том числе и бромсодержащие; 2) органические, неорганические наполнители; 3) фосфорсодержащие органические и неорганические производные.

Недостатком антипиренов первого типа является высокая токсичность. В настоящее время острота экологических проблем требует полного отказа от этих хорошо известных и наиболее эффективных еще в недалеком прошлом галогенсодержащих антипиренов, использование которых, как показала практика, приводит к существенному загрязнению окружающей среды: диоксиды, бензофураны и другие продукты сгорания галогенсодержащих антипиренов без сомнения представляют опасность для жизнедеятельности человека. Для второго типа антипиренов характерны высокие степени наполнения полимеров, что негативно отражается на физико-механических свойствах полимера и требует переналадки технологического процесса. Что касается третьего типа, то фосфорсодержащие антипирены являются альтернативными двум первым типам, но отличаются относительно низкой температурой начала разложения и средней эффективностью, что ограничивает их область применения. Иногда хорошие результаты по снижению пожароопасности, основаны на проявлении синергизма, их можно получить, используя различные комбинации веществ. Классическим примером синергических свойств являются смеси галогенсодержащих соединений с оксидом сурьмы. Сам по себе оксид сурьмы не проявляет активных свойств замедлителя горения и считается только синергистом. Это несколько снижает остроту экологической проблемы в связи с возможностью снижения концентрации добавок антипиренов. В настоящее время достаточно широк ассортимент фосфорсодержащих антипиренов, известны комбинации их с соединениями сурьмы, хлора, однако, в различных полимерах в зависимости от соотношения и природы компонентов они могут приводить к аддитивному, синергическому или антагонистическому эффектам. На примере фосфор- и хлорсодержащих замедлителей горения показано, что взаимное усиление их действия проявляется в узких интервалах концентраций и соотношений конкретных антипиренов. В других случаях высокая летучесть таких антипиренов ограничивает их применение, особенно во вспененных полимерах. Однако наблюдается рост применения фосфорсодержащих соединений (7% в год), что связан с такими их преимуществами, как низкое дымообразование и отсутствие коррозии оборудования при переработке.

Введение в полимер инертных наполнителей, неорганических антипиренов - еще один из способов снижения горючести полимерного материала. Они не оказывают существенного влияния на состав и количество продуктов пиролиза полимеров в газовой фазе и величину коксового остатка в условиях горения и выделяют гораздо меньше дыма, чем галоген-, фосфорсодержащие антипирены. Их можно разделить на две группы: 1) минеральные наполнители, устойчивые до температуры 1000 °С - оксиды металлов, фториды кальция и лития, силикаты, технический углерод, неорганическое стекло, порошкообразные металлы и т.п.; 2) вещества, разлагающиеся при температурах ниже 400 - 500 °С с поглощением тепла и обычно с выделением углекислого газа и/или паров воды, аммиака - гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты металлов, аммонийфосфаты и т.д.

Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объёму применения (более 40% всего объёма антипиренов). Это обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора. Гидроксиды металлов под воздействием высоких температур разлагаются с выделением воды. Реакция разложения является эндотермической (сопровождается поглощением тепла), что приводит к охлаждению полимера до температур ниже точки воспламенения. Образование воды способствует разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении, ослабляет действие кислорода и уменьшает скорость горения. Эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере.

Гидроксид магния (МН) – представляет собой белый порошок с размером частиц от 0,5 до 5 мкм. Для достижения соответствующего огнезащитного эффекта вводится в количестве 50-70% от массы полимера. Гидроксид магния дороже, чем гидроксид алюминия, поэтому объём применения на порядок меньше. Но у него есть одно неоспоримое преимущество - он обладает более высокой теплоустойкостью (до 3000<sup>0</sup>С), поэтому может применяться при переработке конструкционных термопластов. В основном используется в полипропилене, АБС пластиках и полифенилиденоксиде. Не рекомендуется использовать этот антипирен в термопластичных полиэфирах (ПЭТ, ПБТ), так как он ускоряет деструкцию таких полимеров.

Гидроксид алюминия (АГН) – применяется в эластомерах, реактопластах и термопластах. Разлагается при температурах 190 – 2300<sup>0</sup>С в зависимости от размера частиц (0,25-3 мкм). Одна из основных областей применения – повышение огнестойкости бутадиен-стирольного латекса, используемого при производстве ковровых покрытий. Также он широко используется для изготовления негорючих эластомеров для кабельной изоляции, ленточных транспортёров, кровельных материалов и шлангов. Возможно использование для повышения огнестойкости ненасыщенных полиэфиров. Этот антипирен широко применяется в полиолефинах, ПВХ, термоэластопластах.

Так как добавки таких антипиренов могут достигать 70%, то основным недостатком применения неорганических гидроксидов являются ухудшение механических параметров полимерных материалов и технологические трудности [2].

**Результаты исследований.** Альтернативным решением в этом случае может быть применение модифицированных функционально алюмосиликатов - бентонитовых глин. К бентонитам относятся тонкодисперсные высокопластичные глины, основную роль в составе которых играет породообразующий минерал - монтмориллонит. Высокие природные дисперсность и поверхностная энергия вещества позволяют использовать его как твердотельную матрицу для прививки функциональных групп, придающих ему необходимые свойства. Так обработка гидрофобными органическими реагентами позволяет повысить сродство вещества антипирена к полимерным материалам, что является необходимым требованием совместимости. Нами впервые для этих целей применены соапстоки жирных кислот [3]. Целесообразность использования последних обусловлена их липидной природой, обеспечивающей гидрофобность, а также наличием поверхностно-активных свойств, способствующих диспергированию.



Рисунок 3 - Состав соапстока

В полимерную матрицу на стадии загрузки полимера в компьютеризированный экструзиограф вводились различные навески (от 0,5 до 4,0 масс.%) антипирена разработанного состава. Была получена полимерная лента, механические параметры которой определялись по соответствующим методикам.



Рисунок 4 - Компьютеризированный экструзиограф «Rheocord 90» фирмы «HAAKE» (ФРГ)



Рисунок 5 - Опытные образцы полимерной ленты с содержанием антипирена 0; 2 и 5% от массы

Целесообразность проведения таких испытаний обусловлена проявлением ухудшения механических характеристик при введении наполнителей. Как показали результаты испытаний, антипирен при содержании 1,5 % оказывает усиливающее действие и улучшает механические параметры композита (таблица).

Таблица 1 - Сравнительные свойства полимерных материалов

Наименование полимера	Механические характеристики			Классификация материала по горючести
	Модуль упругости, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при деформации, %	
Контрольный образец	26,74	18,2	274,48	Горючий средневоспламеняемый
С антипиреном. 1,5%	148,28	31,85	103,3	Горючий трудновоспламеняемый

Исследования, направленные на изучение горючести таких полимерных материалов, выявили повышение их термостойкости. Это связано с тем, что само неорганическое вещество является термостойким. А также с тем, что органический остаток модификатора обладает собственной склонностью к карбонизации (образованию кокса при пиролизе). Последнее является аддитивным свойством органической молекулы. Количественно оно может быть оценено по вкладам составляющих молекулу отдельных групп. Каждая группа вносит свой характеристический вклад в образование коксового остатка. Вклад органического модификатора рассчитывался по известной методике. Органический остаток модификатора повышает термостойкость полимерного композита в целом, что подтверждается данными дифференциально-термического анализа. Экспериментальные данные не дают точного ответа о механизме повышения огнестойкости полимерных композитов с использованием антипиренов на основе бентонитовых глин. Одним из предполагаемых механизмов действия антипирена является образование барьера из слоев органоглины, выполняющих роль термоизоляторов и элементов, препятствующих выделению продуктов горения, т.е. формируется карбонизированный слой, влияющий на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом.

Пожароопасность полимерных материалов определяли по соответствующим стандартным методикам в аккредитованной лаборатории, позволяющим на первоначальном этапе оценить степень огнестойкости материала.

На основании результатов испытаний получено заключение: материалы с добавками антипиренов относятся к группе горючих трудновоспламеняемых, в то время как полимерные материалы без антипирена - к группе горючих средневоспламеняемых. Кроме того, механизм действия антипиренов позволяет уменьшить количество и состав газообразных продуктов горения полимеров, снижая их экологическую опасность.

**Выводы.** Получены полимерные материалы, содержащие разработанный антипирен на основе модифицированных бентонитовых глин. Добавки антипирена не только не ухудшают свойств полимера, но и значительно улучшают его механические свойства. Оптимизирован состав композита. Оптимальные добавки (по механическим свойствам) антипирена составляют 1,5 масс. %. Механизм действия антипирена предположительно заключается в эффекте термоизоляции, обусловленном коксообразованием органической составляющей антипиренов, повышением температуры терморазложения за счет минеральной составляющей композита. Добавки антипиренов в полимерную матрицу позволяют перевести композиционный материал в группу трудновоспламеняемых материалов. Использование органоглин в качестве антипиренов для полимеров не требует переналадки технологического процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Праведников, А.Н. Полимерные материалы с пониженной горючестью. – М: Химия, 1986. – 222с.
2. Валетдинов, Р.И. Перспективные антипирены на основе фосфористого водорода. Межвуз. Сб. науч. Тр. Горючесть полимерных материалов. Волгоград, 1987. – С.43-56.
3. Карлик, В.М., и др. Состояние и перспективы развития работ по антипиренам. Тез. док. V Всесоюз. совещ., Саки, 1981. Черкассы, 1981. – 42с.
4. Бобрышева С.Н., Буякевич А.Л., Боднарук В.Б., Кашлач Л.О. Дисперсные системы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций./ ЧС: образование и наука, №1(6), 2011, - С.59-68.
5. Бобрышева С.Н., Загор В.В., Подобед Д.Л. «Новое направление в области антипиренов для полимеров». X Международная научно-практическая конференция «Пожарная безопасность - 2011», Харьков, 2011,- С. 227-228
6. Бобрышева С.Н., Кашлач Л.О., Подобед Д.Л. «Новые материалы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций». II Республиканская научно-техническая конференция с международным участием «Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития», Гродно, 2012, - С. 12-14.