

Жирикова З.М., Алоев В.З., Тарчокова М.А.
Zhirikova Z. M., Alov V. Z., Tarchokova M.A.

ОГНЕСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБЫ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

FIRE RESISTANCE OF POLYMERIC MATERIALS AND ITS METHODS IMPROVEMENTS

Проблема повышения огнестойкости полимерных материалов является весьма важной и актуальной.

К огнестойким или негорючим относятся следующие группы полимеров: неорганические и некоторые элементарноорганические; органические, содержащие в макромолекуле ароматические и гетероциклические группировки; полностью фторированные, галогенфторированные или сполна галогенированные.

Исследования показали, что горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимеров в конденсированной фазе, так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи.

На основании результатов изучения процесса горения различных полимеров установлено, что самогашение материалов может происходить вследствие испарения с его поверхности большого количества негорючих частиц или образования на поверхности защитных полимерных пленок, не поддерживающих горение.

Для повышения огнестойкости полимерных материалов используют несколько способов: синтез негорючих полимеров; химическая модификация полимеров; применение антипиренов; применение наполнителей; нанесение огнезащитных покрытий; комбинация различных способов получения материалов пониженной горючести, диктуемое соображениями целевого назначения материала требованиями в отношении его технических и технологических показателей, стоимости и т.д. С точки зрения характеристики горючести полимерных материалов химическая модификация с использованием реакционно-способных антипиренов являются наиболее плодотворным и перспективным.

The problem of increase in fire resistance of polymeric materials is very important and relevant.

The following groups of polymers treat fire-resistant or nonflammable: inorganic and some elementorganichesky; the organic, containing in a macromolecule aromatic and heterocyclic groups; completely fluorinated, galogenftorirovanny or wholly halogenated.

Researchers showed that burning of polymers represents very difficult physical and chemical process including as chemical reactions of destruction, sewing together and carbonization of polymers in the condensed phase, and physical processes intensive warm and mass transfers.

Consider three zones of burning of polymers: 1) the gas layer - in it occurs, mainly, thermo oxidizing destruction of products of destruction of a blanket of polymer also is observed an intensive mass exchange and heat exchange; 2) polymer blanket subject to action of a flame; 3) inside layers of polymer adjacent to a blanket; here generally thermal destruction of polymer proceeds.

On the basis of results of studying of process of burning of various polymers it is established that self-clearing of materials can happen owing to evaporation from its surface of a large number of nonflammable particles or education on a surface of the protective polymeric films which are not sustaining combustion.

For increase in fire resistance of polymeric materials use several ways: synthesis of nonflammable polymers; chemical modification of polymers; use of fire-retarding agents; use of fillers; drawing fireproof coverings; a combination of various ways of receiving materials of the lowered

combustibility, dictated by reasons of purpose of material requirements for its technical and technological indicators, cost, etc. In terms of characteristic of combustibility of polymeric materials chemical modification with use of reactive fire-retarding agents are the most fruitful and perspective.

Ключевые слова: огнестойкость, воспламеняемость, дымовыделение, кислородный индекс, полиолефин, антипирен, АВС – пластик, полиэфир, химическая модификация, полиамид, полиуретан, наполнитель.

Key words: the fire resistance, inflammability, smoke emission, the oxygen index, polyolefin, fire-retarding agent, ABC is plastic, polyair, chemical modification, polyamide, polyurethane, filler.

Жирикова Заира Муссавна – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры технической механики и физики, ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский ГАУ, г. Нальчик

Алоев Владимир Закиевич – доктор химических наук, профессор кафедры технической механики и физики, ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский ГАУ, г. Нальчик

Тарчкова Муминат Адировна – доцент кафедры технической механики и физики, ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский ГАУ, г. Нальчик

Zhirikova Zaira Mussavna – Candidate of physic-mathematical sciences senior teacher in the chair of Technical mechanics and physics, FSBEI HE Kabardino-Balkarian SAU, Nalchik

Aloev Vladimir Zakievich – Doctor of Chemical Sciences, professor in the chair of Technical mechanics and physics, FSBEI HE Kabardino-Balkarian SAU, Nalchik

Tarchokova Muminat Adirovna – Associate Professor, Department of Technical Mechanics and Physics, FSBEI HE Kabardino-Balkarian SAU, Nalchik

Введение. В настоящее время снижение воспламеняемости, повышение огнестойкости и создание пожаробезопасных полимерных материалов является весьма важной и актуальной проблемой, требующей неотложного решения.

Это связано, в первую очередь, с постоянно растущим разнообразием изделий из полимерных материалов и требованиями, предъявляемыми к огнестойкости конструкции (изделий), изготовляемых из этих материалов. Огнестойкость конструкций определяют как их способность выдерживать эксплуатационные нагрузки в условиях пожара в течение периода, называемого пределом огнестойкости.

Характеризуя полимеры по огнестойкости, часто говорят об их горючести (возгораемости). По огнестойкости полимерные материалы делятся на горючие, трудновоспламеняемые, самозатухающие и негорючие.

К огнестойким или негорючим относятся следующие группы полимеров: неорганические и некоторые элементарноорганические; органические, содержащие

в макромолекуле ароматические и гетероциклические группировки; полностью фторированные, галогенфторированные или сполна галогенированные.

Методология проведения работы. Исследования [1] показали, что горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимеров в конденсированной фазе, так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи.

На основании результатов изучения процесса горения различных полимеров установлено [1], что самогашение материалов может происходить вследствие испарения с его поверхности большого количества негорючих частиц или образования на поверхности защитных полимерных пленок, не поддерживающих горение. Введение фосфора в состав полимера способствует увеличению доли эндотермического процесса («охлаждение» материала) и образованию в ряде случаев прочного кокса (чем быстрее коксуется полимер, тем выше его огнестойкость), введение галогенов приводит к снижению температуры пламени в газовом слое у поверхности полимера и ингибированию воспламенения. Огнестойкость галогенсодержащих полимеров в зависимости от природы галогена уменьшается в ряду $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$.

Совместное присутствие в полимерном материале атомов фосфора и галогена (особенно брома), галогена и сурьмы оказывает синергетическое действие на повышение огнестойкости. У близких по химической природе полимеров огнестойкость повышается с увеличением термостойкости. Огнестойкость определяется химической структурой полимера (например, при введении ароматических звеньев, замене группировок $\text{P} - \text{O} - \text{C}$ на $\text{P} - \text{C}$, при уменьшении длины алкильной цепи у атома фосфора огнестойкость полимера возрастает). С повышением плотности упаковки макромолекул огнестойкость у близких по химической природе полимеров возрастает.

В настоящее время для повышения огнестойкости полимерных материалов используют [1] несколько способов: синтез негорючих полимеров; химическая модификация полимеров; применение антипиренов; применение наполнителей;

нанесение огнезащитных покрытий; комбинация различных способов получения материалов пониженной горючести, диктуемое соображениями целевого назначения материала требованиями в отношении его технических и технологических показателей, стоимости и т.д.

С точки зрения характеристики горючести полимерных материалов первое направление является наиболее плодотворным и перспективным. Нанесение огнезащитных покрытий и введение наполнителей, имеющих пониженную горючесть малоэффективны. При горении огнезащитные покрытия могут накапливаться и отслаиваться от основного материала. Наполнитель в ряде случаев может выполнить роль своеобразного фитиля и способствовать распространению пламени. Огнестойкость характеризуют кислородными индексами (КИ) воспламеняемости, т.е. минимальным содержанием кислорода в азотно-кислородной смеси, при котором полимер еще может загораться.

К полимерным материалам пониженной горючести относятся материалы на основе: полиолефинов; полимеров и сополимеров стирола; высокомолекулярных линейных полиэфиров; полиамидов; карбамидных и фенолоформальдегидных смол и полиуретанов. Рассмотрим конкретные примеры способов понижения горючести наиболее широко используемых полимерных материалов.

Ход исследования. Материалы на основе полиолефинов. Представителями этого класса являются гомополимеры и сополимеры этилена и пропилена. Процесс горения этих полимеров происходит без сильного дымовыделения.

Для снижения горючести полиолефиновых материалов без сильного дымовыделения используют расплав, который может разбрызгиваться в виде горячих капель, а также способы, основанные на применении антипиренов аддитивного типа. В значительно меньшей мере применяется поверхностная химическая модификация, вызывающая существенное изменение физико-химических и механических свойств полимера. В отличие от обычного полиэтилена хлорированный или бромированный продукт при содержании галогена 25-40 и 55-65 % соответственно имеет каучукоподобные свойства. Хлорированный в растворе и суспензии полиэтилен при содержании хлора в продук-

те 40 и 25% соответственно становится самозатухающим на воздухе при удалении пламени [2].

Полипропилен, содержащий 7,3 и 17,7% хлора, характеризуется значениями кислородного индекса (КИ) соответственно 26,2 и 20,5% [3]. Это обусловлено особенностями реакции галогенирования и дегидрогалогенирования продукта. Статистические сополимеры этилена с винилхлоридом, винилиденхлоридом, хлортрифторэтиленом, тетрафторэтиленом и другими галогенсодержащими олефинами по показателям горючести занимают промежуточное положение между гомополимерами [4].

Таким образом, анализ способов снижения горючести показывает, что возможности химической модификации полиолефинов практически не ограничены. По существу, это приводит к созданию новых полимерных материалов с оригинальными свойствами, в том числе и с повышенной огнестойкостью.

Материалы на основе полимеров и сополимеров стирола. Материалы этой группы характеризуются большим разнообразием свойств. Помимо гомополимера наиболее широко известны материалы на основе сополимеров стирола с акрилонитрилом и так называемые АБС-пластики, обладающие ударопрочными свойствами. Чаще всего в производстве АБС-пластиков используют сополимеризацию в массе или в эмульсии других мономеров в присутствии каучука. Прямая сополимеризация стирола, акрилонитрила и бутадиена не приводит к получению материалов с необходимыми свойствами. Для образования микрогетерогенной системы по меньшей мере один из полимеров должен полимеризоваться в присутствии уже образовавшегося сополимера или гомополимера.

Гомо- и сополимеры стирола горят с обильным выделением сажистого дыма. Кислородные индексы (КИ) для полистирола (ПС) и сополимеры акрилонитрила (САН) колеблются в пределах 17,7-18,3% и 18- 20% для АБС-пластиков. Выбор способа получения материалов пониженной горючести на основе полимеров и сополимеров стирола определяется назначением материала, особенностями технологического процесса его производства. Химическая модификация

полимеров является одним из радикальных способов изменения горючести материалов. Для химической модификации используют реакционноспособные антипирены.

Интересно отметить, что введение реакционных антипиренов в структуру полимера по-разному влияет на характер его деструкции и показатели горючести. Так, в случае сополимеризации винилбромида с метилметакрилатом при разложении сополимера образуется вновь винилбромид. Хотя значения КИ возрастают, линейная скорость горения при избытке кислорода также увеличивается. КИ образца с 6,65% (по массе) винилбромида возрастает с 18,3 до 41%, а скорость горения в атмосфере с повышенным содержанием кислорода уменьшается почти вдвое [5].

Ударопрочные материалы пониженной горючести на основе полимеров стирола можно получить также методом привитой блоксополимеризацией стирола с высокомолекулярным хлорсодержащим полимером.

Материалы на основе высокомолекулярных линейных полиэфиров.

Среди полимеров этой группы особенно большим объемом производства и потребления характеризуются волокно- и пленкообразующие полиэфиры на основе фталевой кислоты, в частности, полиэтилентерефталат.

Кислородный индекс (КИ) волокон ПЭТФ колеблется в пределах 20-22%. Установлена зависимость между концентрацией концевых карбоксильных групп полиэтилентерефталата (или молекулярной массой полимера) и величиной КИ образцов [6]. Увеличение концентрации концевых карбоксильных групп ускоряет кислотный катализ гидролитических реакции разрушения.

Снижение горючести полиэфирных волокон осуществляют путем использования реакционных антипиренов при синтезе, введения добавок аддитивного типа в расплав полимера перед формованием или путем обработки готовых изделий: волокон и тканей.

В качестве антипиренов аддитивного типа галогенированные соединения, в основном ароматические замещенные, не разлагающиеся при температурах формования волокон из расплава.

Материалы на основе полиамидов. Ассортимент материалов из полиамидов весьма разнообразен. Помимо волокон и тканей из них готовят пленки, покрытия, пены, армированные пластмассы. Последние позволяют заменить цветные металлы, а также реактопласты. Армирование полиамидов неорганическими волокнистыми наполнителями дает возможность получить материалы конструкционного назначения с высокими механическими свойствами, износостойкостью, стабильностью размеров при повышенных температурах, относительно низким влагопоглощением и достаточной стойкостью к маслам и смазкам.

В технике наиболее широко распространены алифатические полиамиды, отличающиеся повышенной горючестью по сравнению с ароматическими полиамидами. Для снижения горючести полиамидных материалов в зависимости от их вида применяют различные способы. В частности, для полиамидных пластмасс могут быть использованы наполнители - антипирены, для волокнистых и пленочных материалов - антипирены аддитивного типа, специальная поверхностная обработка.

По сравнению с другими полимерами снизить горючесть полиамидных материалов оказывается значительно сложнее. Эффективность антипиренов в полиамидах низка, их требуется вводить в большом количестве. Наиболее радикальный путь уменьшения горючести полиамидов - химическое модифицирование, исключение из структуры полимера алифатических углеводородных звеньев. Этот путь осуществляют по линии синтеза более термостойких полиамидов.

Материалы на основе карбамидных и феноло-формальдегидных смол. Карбамидные и феноло-формальдегидные смолы представляют собой смесь олигомерных и низкомолекулярных продуктов конденсации мочевины, меламина или фенола с формальдегидом, осуществляемой в присутствии основных или кислотных катализаторов.

Карбамидные полимеры менее горючи, чем феноло-формальдегидные, из-за большого содержания азота в структуре. При разложении они выделяют

негорючие газы - аммиак, воду, двуокись углерода. Однако наряду с этим образуются сильно токсичные продукты (цианистый водород, дициан, окись углерода).

В высокотемпературном пламени (1000-1500°C) карбамидные (особенно мочевино-формальдегидные) полимерные материалы разрушаются, вспучиваются, образуют обугленный слой, который постепенно выгорает полностью.

При горении рассматриваемые полимеры выделяют сравнительно мало дыма. Карбамидные и феноло-формальдегидные смолы часто используют для снижения воспламеняемости других, более горючих полимерных материалов.

Химическая модификация карбамидных и феноло-формальдегидных смол, направленная на повышение термостойкости полимеров, приводит к увеличению их стойкости к воздействию пламени.

Материалы на основе полиуретанов. Из полиуретанов получают пенопласты, резинотехнические изделия, волокна, покрытия, конструкционные материалы, клей и компаунды. Горят полиуретановые материалы с большим выделением дыма и токсичных продуктов (HCN, CO, изоцианаты).

Введение в макромолекулярную цепь полиуретанов ароматических и гетероциклических звеньев, увеличение жесткости структуры за счет роста, количества сшивок обуславливают повышение выхода карбонизованного остатка при горении модифицированных полиуретанов. Одновременно уменьшаются воспламеняемость и горючесть материалов. Разработаны, например, способы получения полиуретанов с бензимидазольными и бензимидазольными звеньями [7, 8].

Самым распространенным способом снижения горючести полиуретанов является применение антипиренов. Реакционноспособные антипирены более предпочтительны для получения полиуретанов пониженной горючести, так как в меньшей степени изменяют физико-механические свойства материалов.

Для получения полиуретанов пониженной горючести используется большое число полиэфирполиолов, которые одновременно содержат и галоген, и фосфор. Самозатухающие жесткие пенополиуретаны с хорошей формоустой-

чивостью в сухой и влажной атмосфере получены при содержании во вспениваемой композиции до 1,5% фосфора и 10-15% галогена [9]. Галогенированные фосфонаты, содержащие амидные группы, используют для снижения горючести покрытий, пластмасс и пенопластов из полиуретанов [10].

Выводы. Таким образом, анализ огнестойкости полимерных материалов, выпускаемых промышленностью в крупнотоннажном масштабе, показывает, что наиболее плодотворным и перспективным методом является химическая модификация с использованием реакционноспособных антипиренов, хлорирования и бромирования.

Литература

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
2. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойства полиолефинов. Л.: Химия, 1969. 127 с.
3. Schwarz I. In: Flame retardancy of polymeric materials/Ed. W.C. Kyryla a. Para New York, Marcel Dehker, 1973. V.2. P. 811-1133.
4. Пат. 3853811 США.
5. Жубанов Б.А., Назаров С.А., Каржаубова Р.Г., Гибов К.М.// Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. 18Б, № 3. С. 150-152.
6. Deshpande A.V., Pearce P.M. et al//J. Appl. Polymer Symp.-1977. V. 31. P. 257-262.
7. Пат. 3823158 США.
8. Пат. 3719639 США.
9. Para A.I. In: Flame retardancy of Polymeric material». Ed. W.C. Kyryla a. Para. New York, Marcel Dehker, 1973, eh I. P. 2-133.
10. Пат, 1279205 Великобритании; пат. 2142199 Франции.

References

1. Aseeva R.M., Zaikov G.E. Gorenje polimernykh materialov. M.: Nauka, 1981. 280 s.
2. Sirota A.G. Modifikatsiya struktury i svoystva poliolefinov. L.: Khimiya,

1969. 127 s.

3. Schwarz I. In: Flame retardancy of polymeric materials/Ed. W.C. Kyryla a. Papa New York, Marcel Dehker, 1973. V.2. P. 811-1133.

4. Pat. 3853811 SShA.

5. Zhubanov B.A., Nazarov S.A., Karzhaubova R.G., Gibov K.M.// Vysokomolekulyarnye soedineniya. 1976. T. 18B, № 3. S. 150-152.

6. Deshpande A.V., Pearce P.M. et al//J. Appl. Polymer Symp.-1977. V. 31. P. 257-262.

7. Pat. 3823158 SShA.

8. Pat. 3719639 SShA.

9. Papa A.I. In: Flame retardancy of Polymeric material». Ed. W.C. Kyryla a. Papa. New York, Marcel Dehker, 1973, eh I. P. 2-133.

10. Pat, 1279205 Velikobritanii; pat. 2142199 Frantsii.