

НОВОЕ
В ЖИЗНИ,
НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

Серия
«Химия»
№ 10, 1981 г.

Издается
ежемесячно
с 1964 г.

Р. М. Асеева,
кандидат химических наук,

Г. Е. Заиков,
профессор, доктор химических наук

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Издательство
«Знание»
Москва
1981

Рецензенты: кандидат химических наук Е. С. Иванов,
кандидат химических наук Б. Л. Корсунский

АСЕЕВА Роза Михайловна, кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Института химической
физики АН СССР, специалист в области химии высоко-
молекулярных соединений. В области исследования де-
струкции полимеров и снижения их горючести ею опубли-
ковано более 70 статей и 1 монография.

ЗАЙКОВ Геннадий Ефремович, доктор химических
наук, профессор, заведующий лабораторией Института
химической физики АН СССР, специалист в области
химической физики и химической кинетики. В этой обла-
сти им опубликовано 15 монографий, более 200 статей.
Геннадий Ефремович Зайков является членом Между-
народного союза по теоретической и прикладной химии
и входит в ряд комитетов этой организации.

Асеева Р. М., Зайков Г. Е.

А90

Снижение горючести полимерных материа-
лов. — М.: Знание, 1981. — 64 с. — (Новое в
жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; № 10).
11 коп.

Быстрый рост мирового объема производства и потребления
полимерных материалов выдвинул перед обществом важную
проблему снижения пожароопасности полимеров, в подавляю-
щем большинстве являющихся горючими веществами.

В брошюре рассмотрены некоторые закономерности горения
полимерных материалов, описаны способы снижения горючести
и приведены конкретные примеры их реализации. Авторы стре-
мились дать читателю представление о новых направлениях
в области создания материалов с пониженной горючестью.

Брошюра предназначена для всех тех, кто занимается или
интересуется вопросами получения, переработки и применения
полимерных материалов. Она будет полезна также лекторам,
пропагандистам, слушателям народных университетов.

31410 2803090000

ББК 38.36
6П7. 55

© Издательство «Знание», 1981 г.

1. Введение. С процессом горения человек сталкивается с незапамятных времен. По античной мифологии, людям принес огонь и научил им пользоваться Прометей, который похитил это божественное чудо из кузницы Гефеста. Поклонение огню отмечено в истории народов многих стран мира. Нет сомнения, что приручение огня, использование его для приготовления пищи, обогрева жилища, производства предметов сбихода и орудий труда сыграло в эволюции человеческого общества выдающуюся роль.

Однако и в наши дни, как и в те далекие времена, огонь остается не только другом, но и врагом человека. И это происходит тогда, когда огонь вырывается из повиновения людей, становится неуправляемым, возникает без их ведома и перерастает во всеобъемлющий и все пожирающий пожар.

Еще задолго до того, как человек осознал, что пожар представляет собой горение, химическую реакцию взаимодействия вещества с окислителем, он подметил важную особенность окружающего его мира, а именно то, что все природные материалы растительного и животного происхождения относительно легко воспламеняются и горят.

В летописях народов разных стран можно найти многочисленные примеры уничтожения ст пожаров не только огромных лесных массивов, но и целых городов, на возрождение которых затрачивались годы упорного труда. | |

Так, в 1176 г. полностью была сожжена деревянная Москва. Пожары 1331 и 1337 годов уничтожили Московский Кремль.

Возникло естественное желание снизить горючесть органических материалов, поставляемых матушкой-природой, заменить их на более огнеупорные.

Первые целенаправленные работы по снижению горючести органических полимерных материалов относятся к началу XVIII века. Для уменьшения опасности возгорания, главным образом целлюлозных материалов (хлопковых тканей, деревянных строительных конструкций), использовали поверхностную обработку или пропитку готовых

изделий веществами минерального происхождения. Хотя эти способы были известны еще до нашей эры, именно XVIII век знаменует начало эпохи поисков эффективных мер снижения пожароопасности от воспламенения органических материалов.

В 1735 г. в Англии был выдан первый патент на получение хлопковых и джутовых тканей пониженной горючести (путем пропитки их смесью буры, железного купороса и квасцов).

С тех пор для этой цели были предложены различные вещества. Однако проблема снижения горючести полимерных органических материалов продолжала существовать и стала наиболее злободневной в XX веке. Это явилось следствием выдающихся открытий в химии и технологии высокомолекулярных соединений, создания новых искусственных и синтетических материалов.

В настоящее время трудно найти какую-либо отрасль народного хозяйства, где бы не применялись синтетические полимеры. Из простых заменителей натуральных они давно превратились в материалы, по качеству и многим свойствам являющиеся уникальными, часто превосходящими те, что создала природа. В то же время замена дорогостоящих материалов из стали и цветных металлов, дерева, натуральных волокон и каучука на синтетические позволяет получать огромную экономию в народном хозяйстве. Такая замена дает возможность не только сберечь дефицитные материалы, но и во многих случаях уменьшает расходы на производство и эксплуатацию получаемых изделий. Сбережение материальных ресурсов при производстве промышленной продукции лишь на один процент в масштабе нашей страны равнозначно дополнительному приросту национального дохода почти на шесть миллиардов рублей. По свидетельству американских экономистов, капиталовложения в производство синтетических полимерных материалов приносят в среднем стократную прибыль на каждый вложенный доллар.

Вот почему в нашей стране и за рубежом производство полимерных материалов является наиболее развивающейся отраслью химической промышленности. Так, темп роста производства пластмасс и синтетических смол в десятой пятилетке в 2,4—3,1 раза опережал темп роста производства других видов промышленной продукции. Этот высокий темп сохранится и в одиннадцатой пятилетке. В 1985 г. выпуск в СССР пластмасс и синтетических смол достигнет

6—6,25 млн. т, химических волокон — 1,6 млн. т, существенно возрастет производство синтетических каучуков, заменяющих натуральный каучук.

Широкое применение полимерных материалов в строительстве, в производстве транспортных средств и быту привело к тому, что за последние годы резко возросло число пожаров, вызванных возгоранием изделий из полимеров.

Жилище современного человека буквально начинено горючими изделиями — мебелью из пластика, матрацами из пенопластов, коврами и паласами, драпировочными тканями и одеждой из химических волокон. Многие конструкции транспортных средств (автомобилей, самолетов, судов) изготовлены из горючих полимерных материалов.

В Англии ежегодно случается до десяти тысяч пожаров, связанных только с загоранием текстильных материалов. Около 10 % из них приводят к тяжелым травмам и до 3% заканчиваются смертельным исходом. Ежегодные убытки от пожаров в США достигают 1% национального дохода. Гибель людей, уничтожение бесценных предметов и памятников культуры, материальный ущерб от пожаров — все это заставляет обращать самое серьезное внимание на проблему снижения пожароопасности полимерных материалов.

Почему широкое применение искусственных и синтетических полимерных материалов привело к росту числа пожаров? Насколько они опаснее в пожарном отношении материалов натуральных? Эти естественные вопросы, с одной стороны, привели к необходимости сравнительной оценки пожарной опасности натуральных и всех создаваемых человеком полимерных материалов; в свою очередь, потребовалась разработка критериев и тестов для классификации материалов по степени их пожароопасности. С другой стороны, были приняты почти во всех странах специальные законодательные акты и постановления, запрещающие или ограничивающие использование горючих полимерных материалов на тех или иных конкретных жилых и производственных объектах.

Синтетические полимерные материалы весьма разнообразны. Некоторые из них более горючи, чем природные, другие менее.

Одними из первых искусственных пластиков, как известно, были материалы на основе очень горючей нитроцеллюлозы. Она была открыта еще в 1832 г. В 1865 г. Паркер получил целлулоид на ее основе. До сих пор нитроцеллюлоза находит применение, хотя и очень ограниченное, для

производства пленочных материалов (кино- и фотопленки). Впервые серьезное внимание на пожароопасность нитроцеллюлозных полимерных материалов было обращено в 1929 г. От самовозгорания рентгеновских пленок на основе нитроцеллюлозы в Кливлендской клинике возник пожар. В результате погибло 125 человек. Как было установлено, многие из них погибли из-за образования ядовитых газов — оксидов углерода и азота.

Статистика показывает, что причиной пожаров в подавляющем большинстве случаев (75—85 % из зарегистрированных) является возгорание органических полимерных материалов от таких маломощных источников зажигания, как искры, возникающие при разрядах статического электричества, тлеющие сигареты или спички. Поэтому снижение воспламеняемости полимеров является важной задачей в общей проблеме снижения пожароопасности материалов.

У Рэя Брэдбери, американского писателя-фантаста, герои одного из его популярных романов живут в мире негорючих вещей. Вещей, которые совершенно не боятся длительного действия высокотемпературного огня.

Специалисты, понимают, однако, что практически ни один материал, имеющий органическую основу, не в состоянии долго противостоять огню в условиях развившегося пожара. Поэтому такие понятия, как негорючие, огнезащищенные полимерные материалы или огнестойкие изделия, условны. Они лишь отражают ситуацию, в которой испытывались такие материалы, в частности, вид источника зажигания и время его действия. Тем не менее мечта о пожаробезопасных полимерных материалах не бесплодна. Уменьшение склонности к воспламенению, замедление скорости горения и образования дыма и токсичных газов при сгорании полимерных материалов является залогом уменьшения опасности возникновения и быстрого развития пожара, проявления его отрицательных последствий. Особенно, если учесть статистические данные о причинах пожаров.

Надо сказать, что химики-технологи достигли определенных успехов в разработке полимерных материалов пониженной горючести. Во всяком случае, несмотря на практически эмпирический и интуитивный подход к проблеме, результаты впечатляют. Взять хотя бы данные о динамике потребления негорючих и огнезащищенных пластмасс. Общее потребление подобных полимерных материалов воз-

росло в 1980 г. по сравнению с 1973 г. в 2 раза в США и в 1,5 раза в странах Западной Европы.

Однако в настоящее время никого уже не устраивает эмпирический подход, т. е. экономически нецелесообразный метод проб и ошибок при решении проблемы снижения пожароопасности полимерных материалов. Назрела необходимость в создании фундаментальных научных основ не только для целенаправленного синтеза негорючих полимеров и рациональной технологии получения пожаробезопасных материалов, но и для прогнозирования условий эксплуатации материалов и конструкций, исключающих возможность возникновения и быстрого развития пожара.

Вот почему особое значение приобретают работы по исследованию механизма и закономерностей процессов воспламенения и горения полимерных материалов.

По-существу, любые полимерные материалы представляют собой многокомпонентные системы. Знание механизма действия каждого ингредиента на процессы воспламенения и горения материала в целом позволит найти наиболее эффективные меры для подавления или ускорения этих процессов.

В настоящей брошюре сделана попытка осветить современное состояние исследований в этой области, показать общие тенденции в развитии работ по снижению горючести полимерных материалов.

2. Что известно о горении полимерных материалов?
Интересно отметить, что первые целенаправленные работы по снижению горючести натуральных органических полимерных материалов по времени фактически совпадают с первыми попытками объяснения самого процесса горения. Это было время, когда закладывались основы современной химии.

Алхимические воззрения Бечера и Штала на природу горения, довольно долго господствующие в естествознании, были разбиты с открытием кислорода в начале 70-х годов XVIII века.

Лавуазье убедительно доказал, что в горючих телах нет никакого флогистона — невесомой огневой субстанции, а горение есть химическая реакция взаимодействия вещества с кислородом воздуха. С тех пор понятие горения уточнялось и расширялось по мере выяснения особенностей этого процесса.

Большой вклад в развитие науки о горении внесли советские ученые. Работы Н. И. Семенова, Я. Б. Зельдовича,

Д. А. Франк-Каменецкого послужили фундаментом для многих теоретических исследований в этой области.

В настоящее время принято, что для осуществления процесса горения совершенно не обязательно наличие кислорода. В качестве окислителя могут выступать различные элементы, в том числе и непосредственно входящие в состав горючего вещества. Так же, как бесконечно многообразие горючих веществ, необыкновенно велико разнообразие реакций, протекающих в режиме горения.

В технике процессы горения используют не только для получения энергии (сжиганием различных видов топлив). Не менее важное значение они имеют для реализации технологических процессов синтеза веществ. Так, например, в режиме горения получают сплавы металлов, сажу, некоторые продукты кислотного производства. Совсем недавно началось промышленное освоение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза металлических нитридов, карбидов, боридов, силицидов (метода СВС) для получения жаропрочных тугоплавких материалов.

В технологии полимеров также делаются попытки осуществить полимеризацию в режиме горения (так называемая фронтальная полимеризация).

Внешне совершенно непохожие процессы имеют некие одинаковые признаки, позволяющие отнести их к единому виду.

В современном понимании горение есть быстрый самоподдерживающийся экзотермический окислительно-восстановительный процесс, способный к распространению в пространстве с дозвуковой скоростью и, как правило, сопровождающийся свечением или образованием пламени. При горении осуществляются не только сложные химические реакции превращения исходного горючего вещества, но и различные физические процессы. Например, изменение фазового состояния вещества, перенос тепла и массы частиц реагентов и продуктов реакции. В режиме горения протекают обычно реакции, идущие с достаточно большим тепловыделением, сильно возрастающим с ростом температуры.

Подавляющее большинство наблюдаемых процессов горения имеет тепловую природу. Возможны, однако, процессы горения цепной природы, когда причиной их возникновения и развития (распространения) являются накопление и диффузия активных частиц. При этом разогрев системы не наблюдается. Горение цепной природы обнаружено,

например, у некоторых горючих газов при низком давлении.

При рассмотрении вопроса о горючести полимерных материалов прежде всего имеют в виду возможность возникновения и распространения процесса горения в среде, содержащей газообразный кислород (как правило, в атмосфере воздуха). В этом случае исходные реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях (полимер — в конденсированном, а окислитель — в газообразном).

Как известно, реакции между веществами в разных фазовых состояниях протекают на поверхности раздела фаз. Такие реакции называются гетерогенными в отличие от гомогенных реакций, которые идут между веществами, находящимися в одинаковом фазовом состоянии.

Горение полимерных материалов включает признаки как гомогенного, так и гетерогенного процесса. В зависимости от внешних условий и индивидуальных свойств полимерного материала более ярко проявляются те или иные черты. Для осуществления чисто гетерогенной реакции горения необходим достаточный подвод к поверхности материала кислорода воздуха и одновременное удаление из нагретой области образовавшихся горючих газов. Если последнее условие не выполняется, то горючие газы сами способны вступать во взаимодействие с кислородом. Однако эта реакция будет идти уже гомогенно, в газовой фазе.

Горению полимерных материалов, как и многих других конденсированных систем, присущ многостадийный характер превращения исходного вещества в конечные продукты сгорания.

Самопроизвольно распространяемую пространственную область, в которой осуществляются все физико-химические процессы этого превращения, обычно называют волной горения. Скорость перемещения волны горения в сторону исходного, еще неизменного вещества характеризует скорость процесса горения. Волна горения полимеров может охватывать конденсированную и газовую фазу. Границей между ними служит горящая поверхность материала. Газообразную светящуюся область, в которой осуществляются быстрые экзотермические реакции взаимодействия кислорода с продуктами разложения материала, называют пламенем. Наиболее высокотемпературную часть пламени с максимальным градиентом температуры — фронтом пламени.

На каждой стадии превращения протекают свои физико-химические процессы, которые определяют состояние ве-

щества в данный момент времени. Каждой стадии соответствует своя пространственная область, или зона волны горения.

Обычно выделяют следующие зоны:

1 — прогрева полимерного материала до температуры, при которой начинаются физико-химические превращения конденсированной фазы;

2 — разложения конденсированной фазы;

3 — предпламенная, в которой происходит дополнительный крекинг горючих газов, частичное их окисление; визуально наблюдается в виде темной зоны в пламени;

4 — пламенная, здесь происходит основное тепловыделение;

5 — продуктов сгорания, в которой возможно дополнительное окисление продуктов реакции, их догорание.

В реакционной зоне конденсированной фазы иногда выделяют дополнительно зону карбонизации полимера.

Таким образом, специфической чертой горения большинства полимерных материалов является наличие стадии разложения полимера и протекание реакций с большим тепловыделением в газовой фазе. Часть этого тепла аккумулируется «свежей» поверхностью материала, возбуждая процессы, приводящие к воспламенению системы. Так осуществляется обратная положительная связь. Переход из конденсированного состояния в газообразное является одним из главных моментов в процессе горения полимерных материалов. Поток образовавшихся горючих газов смешивается с кислородом, диффундирующим из окружающей атмосферы, и затем воспламеняется. Полимерные пламена поэтому относят к числу диффузионных. Теоретический анализ таких пламен проводят с учетом взаимной диффузии реагентов.

Детальный механизм реакций превращения полимеров на каждой стадии процесса горения пока далек от понимания.

До сих пор существуют разногласия о роли кислорода в разложении и газификации конденсированной фазы. Несмотря на то, что у горячей поверхности в полимерных пламенах обнаружен кислород ($>1-2\%$), большинство исследователей придерживается мнения, что газификация полимеров происходит в результате чисто термического процесса разложения. Это мнение основано на наблюдающемся совпадении эффективных кинетических параметров линейного пиролиза ряда полимеров в условиях горения с параметра-

ми их термической деструкции при более низких температурах. Температуры горячей поверхности полимеров довольно высоки ($>300-400^{\circ}\text{C}$), а градиент температуры вблизи приповерхностного слоя может достигать $10000^{\circ}\text{C}/\text{см}$.

Высокотемпературные превращения полимеров, протекающие при высокоскоростном нагреве (сотни градусов в секунду) в условиях горения, являются малоизученными. Не ясны механизмы и кинетика образования новой фазы (карбонизованного слоя или летучих оксидов) на горячей поверхности, влияние ее на процессы тепло- и массопереноса при горении. Ограниченная информация имеется о продуктах реакции в предпламенной и пламенной зонах горения полимеров, которая дает возможность составить представление о последующих химических процессах превращения продуктов пиролиза и газификации полимеров. В этой области предстоит еще большая работа. Она необходима для успешного решения задачи снижения пожароопасности полимерных материалов.

Уже сейчас ясно, что в результате разложения полимеров при горении в газовую фазу попадают различные горючие соединения. В свою очередь, они претерпевают ряд сложных превращений в ходе образования конечных продуктов сгорания. При рассмотрении влияния различных добавок на процесс горения полимеров пламенные реакции пытаются представить (или смоделировать) реакциями горения наиболее часто встречающихся в продуктах разложения полимера горючих соединений, а именно водорода, метана и окиси углерода.

Исследования горения этих веществ показали, что механизм процесса сложен. Он может быть рассмотрен с позиций цепных разветвленных радикальных реакций окисления соединений. Весь процесс представляет совокупность элементарных реакций зарождения, продолжения или развития кинетических цепей, их разветвления и обрыва. Практически такой процесс проанализирован достаточно надежно для горения водорода. Активными частицами в пламени водорода являются атомы водорода и кислорода, радикалы $\cdot\text{OH}$ и HO_2 . Установлено свыше 20 элементарных стадий с их участием и определены кинетические параметры реакций. Эта информация позволяет теоретически рассчитать многие макроскопические характеристики горения водорода в разных условиях.

Горение метана, являющегося простейшим стабильным углеводородным продуктом разложения полимеров, изу-

чено менее полно. При окислении метана возможно протекание 86 элементарных реакций с участием 17 различных активных частиц. Среди последних не только указанные выше активные частицы, найденные при окислении водорода, но и радикалы CH_3 , $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$, HCO^\cdot и др.

Естественно, что замедлить процесс горения в целом или подавить его можно, активно влияя на все основные стадии цепного процесса. Но практически особенно эффективно — на стадии разветвления и обрыва кинетических цепей окисления соединений

Ингибирование пламенных реакций окисления, как и низкотемпературного окисления веществ, наблюдается при превращении активных частиц в менее активные в результате взаимодействия активных атомов или радикалов с молекулой ингибитора. В качестве ингибиторов горения обычно используют галоген- и фосфорсодержащие вещества, соединения металлов.

Общая теория горения полимерных материалов, как, впрочем, и других конденсированных систем, пока не создана. В идеале такая теория должна предсказывать влияние физико-химических свойств реагирующей системы и условий, в которых она находится, на важнейшие характеристики горения. Прежде всего, на скорость этого процесса, пределы его устойчивости по разным параметрам. Чем полнее такая теория будет описывать все реально наблюдаемые многообразные явления горения, тем более она будет приближаться к универсальной.

В настоящее время идут по пути намеренного упрощения всей картины. Выделяют наиболее существенное, что определяет, или, как говорят исследователи, контролирует, процесс горения в целом. Так, введено понятие элементарной модели горения, описывающей простейший одностадийный режим. В воле горения выявляют главную стадию, которая определяет скорость горения материала. Процессы, протекающие на этой стадии, рассматривают изолированно, и лишь затем стараются установить взаимодействие этой главной, так называемой ведущей стадии с другими.

Горение полимерных материалов осуществляется в тепловом режиме. Это означает, что возникновение и распространение в пространстве химической реакции горения происходит при наличии тепловыделения (экзотермичность реакции) и процесса переноса тепла (теплопередача). Поэтому главной, ведущей стадией горения считают стадию, на которой в результате взаимодействия горючего и окис-

лителя выделяется основная, наибольшая часть тепла. Механизм распространения реакции горения в пространстве зависит от механизма теплопередачи из зоны, где осуществляется основное тепловыделение, к свежей, невоспламененной части горючего.

Теплопередача от нагретой к ненагретой части системы может осуществляться, как известно, путем теплопроводности, конвекции и излучения. Соответственно механизм теплопередачи, обеспечивающий основной вклад в перенос тепла из зоны реакции горения к свежей, негорючей части системы, считают главным, ведущим механизмом, который обуславливает распространение процесса горения.

Элементарная модель горения в газовой фазе предполагает первоначальную газификацию конденсированного вещества с последующим протеканием гомогенных процессов. Здесь главной, ведущей является стадия реакций в пламени. Для простоты картина диффузионного горения газов рассматривается одномерной, т. е. распространение волны горения учитывается лишь в одном направлении. Процесс описывают при помощи уравнений теплопроводности и диффузии с внутренним источником тепла.

При выборе подвижной системы координат, связанной с фронтом пламени, эти уравнения могут быть представлены для простого случая реакции первого порядка по горючему газу в виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c\rho V \frac{dT}{dx} + Q\rho k_0 Y_{\Gamma} Y_{\text{ок}} \exp(-E/RT) = 0, \quad (1)$$

$$D \frac{d^2 Y_{\Gamma}}{dx^2} - V \frac{dY_{\Gamma}}{dx} - k_0 \exp(-E/RT) Y_{\Gamma} Y_{\text{ок}} = 0, \quad (2)$$

- где Q — тепловой эффект реакции на единицу массы;
 k_0 — предэкспоненциальный множитель;
 E — эффективная энергия активации реакции в газе;
 R — универсальная газовая постоянная;
 λ, c, ρ — коэффициенты теплопроводности, теплоемкости и плотности газа;
 D — коэффициент диффузии реагентов;
 V — скорость перемещения волны горения;
 $Y_{\Gamma} Y_{\text{ок}}$ — концентрация исходного вещества и окислителя;
 x — координата, в направлении которой распространяется горение.

Граничными условиями для решения уравнений (1) и (2) рассматриваются условия на «холодных» и «горячих» концах тепловой волны

$$x = -\infty; T = T_0; Y_r = 1 \left(\frac{dT}{dx} = \frac{dY_r}{dx} = 0 \right);$$

$$x = +\infty; \frac{dT}{dx} = 0 (T = T_{\max}); Y_r = 0 \left(\frac{dY_r}{dx} = 0 \right);$$

T_{\max} — максимальная температура пламени.

Физические константы λ , c , ρ , D для всех реагентов и продуктов предполагаются одинаковыми и постоянными, не зависящими от изменения температуры и степени превращения исходного вещества. Значения D и коэффициента температуропроводности a полагаются равными, т. е. $D \approx a$. Это означает, что характер изменения температуры и концентрации вещества в пламени одинаков. Тогда задача решения уравнений (1) и (2) существенно упрощается.

Приближенное аналитическое решение этих уравнений дает возможность определить скорость распространения пламени в газовой среде в стационарном режиме.

Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, основываясь на подобии полей температур и концентраций в пламени, показали, что скорость распространения волны горения может быть выражена соотношением

$$V^2 = \frac{2a}{(T_{\max} - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_{\max}} k_0 \exp(-E/RT) (T_{\max} - T_0) dT, \quad (3)$$

или в аналитической форме

$$V = \frac{c}{Q} \frac{RT_{\max}^2}{E} \sqrt{2ak_0 \exp(-E/RT_{\max})}, \quad (4)$$

где $a = \lambda/c\rho$.

Таким образом, скорость горения прямо пропорциональна корню квадратному из скорости тепловыделения за счет химической реакции окисления.

В уравнениях (3) и (4) используют значения максимальной температуры пламени T_{\max} . На самом деле температура, при которой начинается действие внутреннего источника тепла в газовой фазе, близка к T_{\max} , но не равна ей. Температура воспламенения (T_b^*) или начала самоускоряющейся экзотермической реакции взаимодействия горючего газа с кислородом меньше T_{\max} на величину $\sim RT_{\max}^2/E$. Фактически температурный интервал $\Delta T = T_{\max} - T_b^*$ соответствует ширине реакционной зоны в пламени. Для конденсированных систем помимо реакции в пламени не-

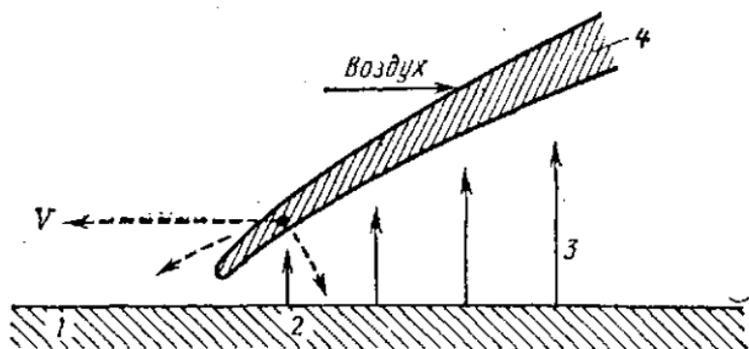


Рис. 1. Модель распространения пламени по поверхности полимерного материала. Стрелками обозначены направления движения волны горения, потоков окислителя и горючего, тепловых потоков от пламени

обходимо рассматривать температурные условия на поверхности твердой фазы, обеспечивающие воспламенение системы. В этом случае температура (назовем ее температурой воспламенения поверхности $T_{\text{в}}$) близка к температуре начала разложения или газификации топлива при горении. Для полимеров $T_{\text{в}}$ определяется кинетикой разложения.

Скорость горения полимерных материалов является важнейшей количественной характеристикой процесса. Она может быть выражена не только в линейных единицах ($\text{см}/\text{с}$), но и массовых ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$).

Наиболее часто наблюдаемый вид горения, особенно важный с точки зрения развития пожара, — это распространение пламени (РП) по поверхности полимерного материала. В основу теоретического анализа этого вида горения положена простая физическая модель, которая показана на рис. 1 для случая распространения пламени по горизонтальной поверхности. Под действием тепла, идущего от реакционной зоны пламени (4), слой полимерного вещества (1) прогревается и у кромки (или «носка») пламени подвергается пиролизу и газификации (2). Пары горючих продуктов разложения (3) и окислителя (воздух) смешиваются и взаимодействуют друг с другом на некотором расстоянии от поверхности.

Хотя физическая картина здесь единая, рассмотрены разные математические модели РП по поверхности полимерного материала. Они отличаются между собой трактовкой ведущего механизма передачи тепловой энергии от пламени к воспламеняемой поверхности и роли кинетического или диффузионного режима в зоне реакции. В этих моделях нет

никакой дегализации химических превращений полимерного вещества. Реакции в конденсированной фазе, как полагают, подчиняются температурной зависимости скорости по закону Аррениуса. Изменение концентрации вещества происходит по закону нулевого или первого порядка. Соответственно реакции в зоне пламени идут по закону второго порядка.

Для поддержания устойчивого стационарного режима горения реакции в конденсированной фазе должны «подстраиваться» под газофазные. Это условие вытекает из необходимости сохранения энергии и массы. В частности, оно выражается в равенстве тепловых потоков, идущего от пламени на поверхность полимерного материала и расходуемого на его разложение и газификацию.

Для конденсированных систем большое значение имеет соотношение между размерами теплового слоя пламени и материала (его толщиной). Размер газового теплового слоя — наименьший в кромке пламени. Он зависит от химической кинетики процессов в реакционной зоне и массопереноса. Когда размер теплового слоя пламени меньше толщины материала, последний считается термически толстым. В противном случае — термически тонким. Обычно при ламинарном горении небольших образцов полимерные материалы рассматривают как термически толстые при толщинах более 3—4 мм.

Де Рис проанализировал модель РП по горизонтальной поверхности полимеров, рассмотрев процессы вдали от кромки пламени. В этой области время массопереноса реагентов больше времени их химической реакции. Поэтому кинетические факторы несут существенны. Передача тепла осуществляется конвекцией и теплопроводностью через газовую и конденсированную фазы.

Для термически тонких слоев полимеров было получено следующее выражение для скорости РП:

$$V_{\text{РП}} \simeq \frac{\sqrt{2}\lambda_{\text{г}} (T_{\text{г}} - T_{\text{в}})}{r_{\text{г}} c_{\text{г}} b (T_{\text{в}} - T_{\text{в}})}, \quad (5)$$

где $T_{\text{г}}$ и $T_{\text{в}}$ — температура пламени и воспламенения полимера соответственно;

b — толщина материала;

(индексы k и g отнесены к твердой и газовой фазам).

Для термически толстых образцов без учета передачи тепла излучением

$$V_{РП} \approx \frac{\rho_K c_K \lambda_K}{\rho_K c_K \lambda_K} \left(\frac{T_f - T_B}{T_B - T_0} \right)^2. \quad (6)$$

Из этих выражений видно, что скорость РП обратно пропорциональна толщине материала для термически тонких слоев и не зависит от нее в случае термически толстых. Различная функциональная зависимость существует и для начальной температуры образцов T_0 . Предварительный нагрев должен ускорять РП. С уменьшением плотности материала ρ_K (особенно это существенно для пенопластов) следует ожидать увеличения скорости РП. Во всех случаях, чем выше температура воспламенения материала, тем меньше скорость РП.

Ластрина, Мак-Алеви и Мэги предположили, что важную роль в РП играют кинетические факторы. Они рассмотрели процессы тепло- и массопереноса в области кромки пламени. Из анализа их модели следует, что скорость РП по горизонтальной поверхности горючего материала подчиняется функциональной зависимости:

для тонких слоев

$$V_{РП} \approx \frac{\lambda_r \Delta H_c Y_{OK} F(P, Y_{OK})}{\rho_K c_K b (T_B - T_0)}, \quad (7)$$

для толстых материалов

$$V_{РП} \approx \frac{(\lambda_r \Delta H_c Y_{OK} F(P, Y_{OK}))^2}{\lambda_K \rho_K c_K c_r^2 (T_B - T_0)^2}. \quad (8)$$

В целом эти формулы по характеру влияния толщины материала и температуры близки к приведенным выше. Достаточно предположить, что

$$\frac{\Delta H_c}{c_r} Y_{OK} F(P, Y_{OK}) \approx T_f - T_B.$$

Здесь $F(P, Y_{OK})$ — некая функция давления и концентрации кислорода. Формулы в явном виде демонстрируют зависимость скорости РП от концентрации кислорода в окисляющей атмосфере (Y_{OK}) и ее давления (P). Зависимость скорости РП от Y_{OK} и давления среды

$$V_{РП} \sim (PY_{OK}^m)^n \quad (9)$$

(где m, n — константы, отражающие природу полимерного материала) была экспериментально подтверждена для большого числа полимеров.

Недавно В. М. Лалаян, Н. А. Халтуринский и Ал. Ал. Берлин показали, что скорость распространения

ламинарного пламени по горизонтальной поверхности термически толстых полимерных образцов в потоке смеси $O_2 + N_2$ при $P=1$ атм соответствует вышеприведенному уравнению, т. е. $V_{RP} = KY_{ок}^n$. Было установлено, что константы K и n в этом уравнении зависят от теплоты сгорания и теплофизических свойств полимера.

В общем виде это эмпирическое уравнение может быть представлено следующим образом:

$$V_{RP} = \left(0,14 + 1,8 \cdot 10^{-8} \frac{\Delta H_c}{a_n} \right) \cdot Y_{ок}^{(1,35 + 0,86 \cdot 10^{-4} \Delta H_c)} \text{ см}^3/\text{с}, \quad (10)$$

где ΔH_c — теплота сгорания, 4,18 Дж/г;

a_n — коэффициент температуропроводности полимера, $\text{см}^2/\text{с}$.

Это уравнение справедливо при концентрации кислорода выше предельного значения, необходимого для поддержания устойчивого стационарного процесса. Таким образом, зная теплохимические и термофизические характеристики полимерного материала, можно предсказать скорость РП по поверхности. Авторы полагают, что это уравнение будет справедливо и для композиционных материалов, содержащих такие ингредиенты, как наполнители.

Скорость РП по поверхности полимерного материала зависит от направления процесса. Ориентация движения пламени сверху вниз по вертикальной и по горизонтальной поверхностям материала обеспечивает близкие значения V_{RP} . Режим горения при этом стабилен.

Распространение пламени снизу вверх по вертикальной поверхности нестабильно.

Пламя, омывающее невоспламененную поверхность, по мере продвижения увеличивается в размере, из ламинарного превращается в турбулентное. Скорость РП также возрастает. При исследовании РП снизу вверх по вертикальным поверхностям больших плит из полиметилметакрилата американские ученые установили, что ведущим механизмом теплопередачи от пламени к поверхности является в этом случае излучение. До 85 % от общего теплового потока, приходящегося на горящую поверхность, обеспечивается за счет радиации.

Если рассмотреть этот ведущий механизм теплопередачи, то приближенно скорость РП может быть представлена формулой для термически толстых образцов

$$V_{\text{РП}} = [\epsilon \sigma T_f^4 / (T_f - T_0)]^2 \frac{h_f}{\rho_{\text{К}} c_{\text{К}} \lambda_{\text{К}}}, \quad (11)$$

где ϵ — излучательная способность пламени;
 σ — константа излучения абсолютно черного тела;
 h_f — высота пламени, пропорциональная массовому потоку горючего $m_{\text{Г}}$ в реакционную зону пламени:

$$h_f = \alpha m_{\text{Г}}^n.$$

где α и n — константы.

В свою очередь, массовый поток горючего из зоны пиролиза определяется числом массопереноса (B) и пропорционален высоте зоны пиролиза (x_p)

$$m_{\text{Г}} \approx \ln(1 + B) x_p^n.$$

Как мы уже отмечали, при РП снизу вверх по вертикальной поверхности высота пламени и зоны пиролиза со временем изменяются, т. е. $x_p = f(\tau)$.

Надо сказать, что скорость выгорания конденсированных систем при разных видах горения (при РП по поверхности материала, свечеподобном горении полимерных образцов, горении полимерных сфер) определяется безразмерным параметром массопереноса B . Во всех случаях в грубом приближении

$$V = \ln(1 + B). \quad (12)$$

Учитывая эту зависимость, число массопереноса B можно использовать не только для оценки сравнительной горючести полимерных материалов. Не менее полезно при применении тех или иных методов снижения горючести полимерных материалов выявить их влияние на параметр B для получения информации о том, на какую стадию процесса горения оказывается воздействие.

Впервые в теорию диффузионного горения веществ параметр B , характеризующий интенсивность переноса массы в системе, ввел Б. Сполдинг. Параметр получен из рассмотрения материального или теплового баланса при горении на границе раздела конденсированной и газовой фаз.

Наиболее часто используют параметр B , получаемый из рассмотрения теплового баланса. Полагая, что теплообмен между пламенем и поверхностью материала осуществляется за счет теплопроводности, получают

$$B = \frac{\frac{Y_{\text{ок}}}{r} \Delta H_c - c_p (T_s - T_0)}{\Delta H_v} \quad (13)$$

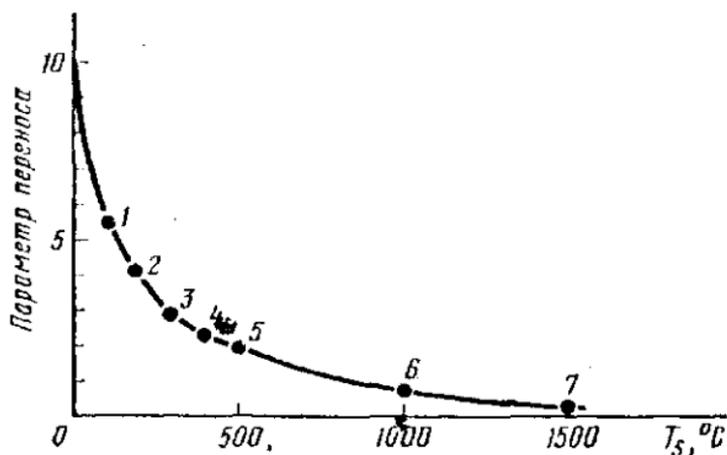


Рис. 2. Зависимость параметра массопереноса B от температуры T_s на поверхности вещества, горящего на воздухе:
 1 — бензин; 2 — керосин; 3 — газойль; 4 — легкое топливо; 5 — тяжелое топливо; 6 — уголь; 7 — углерод

где r — стехиометрическое соотношение кислорода и горючего;

ΔH_e
 ΔH_c — теплоты сгорания и газификации полимера соответственно;

c_p — удельная теплоемкость полимера;

T_s — температура поверхности конденсированной фазы, при которой начинается газификация.

Уравнение (13) можно представить в виде

$$B = \frac{Y_{ок}}{r} B_c - b,$$

где

$$B_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_e}; \quad b = c_p(T_s - T_0) / \Delta H_e.$$

Легко заметить, что определяющим фактором массопереноса при горении конденсированного вещества является отношение теплоты сгорания к эффективной энтальпии его газификации (B_c). В то же время число Сполдинга B зависит от температуры газификации. Более термостойкие полимеры, имеющие высокие температуры разложения (соответственно более высокие температуры поверхности при горении T_s), характеризуются более низкими значениями B .

Предельной величиной B при горении органических веществ является число массопереноса углерода (рис. 2). Для полимерных веществ высокие значения B_c наблюдаются у полиметилметакрилата (13,6) и полиолефинов (10—

12,5), низкие — у фенолформальдегидного полимера и древесины (2,1—2,2). Карбонизирующиеся полимеры имеют обычно относительно низкие значения B .

Итак, механизм РП по поверхности полимерных материалов определяется ведущим механизмом теплопередачи от пламени к воспламеняемой поверхности. При РП по горизонтальной поверхности листов бумаги теплопередача в основном осуществляется через газовую фазу путем теплопроводности и конвекции. Конвекция может быть естественной (перенос тепла происходит только вследствие разности плотностей нагретых и холодных слоев газа) или вынужденной (под влиянием внешнего воздействия движущегося потока воздуха). При РП по поверхности толстых пластин полиметилметакрилата велик вклад переноса тепла путем теплопроводности через конденсированную фазу. Интересно отметить, что с увеличением концентрации кислорода в окисляющей среде этот вклад несколько снижается и растет тепловой поток, переносимый через газовую фазу.

На скорость РП по поверхности полимерных материалов влияют не только размеры, но и геометрические формы изделий, контакт с другими материалами, теплофизические свойства последних. Особенно это важно при горении различных отделочных материалов, пластиков конструкционного типа, композитов. Так, одно и то же лакокрасочное покрытие в зависимости от того, на какую подложку оно нанесено, может из группы распространяющих пламя попасть в группу материалов, не распространяющих пламя. Самозатухание процесса горения при удалении источника зажигания происходит за счет стока тепла из горячей зоны через подложку. Установлены предельные критические размеры образцов полимерных материалов в контакте с другими. При уменьшении, например, толщины материала ниже критической горение прекращается.

Предельные размеры образцов полимерных материалов при горении могут быть определены из баланса тепла, поступающего на поверхность от пламени, и потери тепла, вызывающей затухание пламени. При анализе опять-таки рассматривают механизм переноса тепла, который определяет распространение пламени и его затухание.

Например, при горении образцов полимеров на теплопроводной подложке предельная толщина образцов $d_{кр}$ может быть определена из уравнения

$$d_{кр} = K \frac{\lambda_k}{c_k \rho_k V} \cdot \frac{T_s - T_{п}}{T_s - T_0}, \quad (14)$$

где K — константа, характерная для данного полимера;
 $\lambda_k c_k \rho_k$ — теплофизические показатели полимера;
 V — скорость выгорания полимера в кромке пламени;
 $T_{п}$ — температура подложки.

В этом случае тепло теряется через подложку, поэтому здесь учитывается теплопередача путем теплопроводности через конденсированную фазу.

Так как скорость выгорания полимера зависит от концентрации кислорода в окружающей среде и давления, от них зависит и $d_{кр}$. Экспериментально А. Д. Марголиным и В. К. Крупкиным такая зависимость была установлена, например, для тонкослойных полимерных образцов, зажатых по краям металлической рамкой

$$d_{кр} = A/Y_{ок} P^{0,75}. \quad (15)$$

Здесь $d_{кр}$ — толщина образцов, при которой наблюдается затухание горения из-за потери тепла в стенке рамки; P — давление, мм рт. ст.; A — константа, зависящая от свойств полимера. Для тефлона $A=5,20$, поливинилхлорида — 1,51, бумаги — 1,39, полиэтилена — 1,02, целлюлозы — 0,53.

Установление предельных, критических условий самопроизвольного распространения горения вообще имеет важное значение как с точки зрения оценки пожарной опасности материалов, так и для осуществления профилактических мер снижения горючести.

Теория пределов горения полимерных веществ пока носит скорее качественный характер. Практически критические условия горения по разным параметрам (давление, температура, концентрация реагентов, скорость потоков окислителя, размеры изделий и пр.) для каждой конкретной системы определяют экспериментально. Это связано с отсутствием достаточной информации прежде всего о кинетике химических реакций при горении полимерных веществ.

Теория предсказывает существование пределов, связанных с условиями возникновения горения (воспламенения) системы и затухания процесса. Причем эти условия не адекватны. В. Б. Либрович на основе газофазной модели воспламенения конденсированных горючих систем показал существование и необходимость одновременного выполнения двух критических условий воспламенения: 1) температура поверхности горючего не должна быть ниже темпе-

ратуры его газификации; 2) градиент температуры у поверхности не должен превышать некоторой критической величины. Последняя зависит от кинетики химической реакции в пламени и интенсивности подвода окислителя к поверхности при горении.

Превышение критического градиента температуры у поверхности означает перегрев материала, быстрое его разложение. Соответственно возникает ситуация, когда в газовой фазе концентрация горючих становится больше верхнего концентрационного предела их воспламенения. При режиме очень сильного теплоподвода из-за этого обстоятельства полимерное вещество может не воспламениться.

Из рассмотрения стабильности процессов в кромке диффузионного пламени выявлены различные пределы устойчивого горения. Предел по толщине слоя горючего материала, о котором мы говорили выше. Предел по потере тепла во внешнюю среду. Предел по скорости окисляющего потока (при некоторой величине возможен простой «сдув» пламени). Установлен предел по давлению окислителя.

Фенимор и Мартин показали существование предела по концентрации кислорода в окружающей среде. Этот предел был назван кислородным индексом. Он используется сейчас для оценки относительной горючести полимерных материалов. Мы еще на нем остановимся позднее. Здесь же хотелось отметить, что из анализа условий воспламенения и затухания процесса горения системы следует общая стратегия предотвращения воспламенения материала, замедления или подавления его горения.

Эту стратегию можно сформулировать в виде некоторых практических мероприятий:

1. Изоляция горючего от воздействия источника зажигания.
2. Изоляция пламени от окислителя.
3. Охлаждение конденсированной фазы.
4. Охлаждение пламени.
5. Ингибирование пламенных реакций.
6. Ингибирование реакций разложения конденсированной фазы.
7. Изменение направленности химических реакций в конденсированной фазе в сторону снижения количества выделяющихся горючих газов.
8. Срыв пламени.

Для осуществления данной стратегии могут быть использованы как физические, так и химические средства.

Но их действие сводится в конечном счете к одному результату — воздействию на кинетику реакций в зонах волны горения и тепловому разбалансу процесса горения.

Если упомянутые мероприятия (например, 1—5,8) осуществить уже при развившемся пожаре, то они будут служить средством пожаротушения. Каждый хорошо знает, что пожары тушат водой, а небольшой очаг пожара легко устранить, набросив на него плотное одеяло или засыпав песком.

Разработчиков и потребителей полимерных материалов, однако, волнуют заботы о профилактических мерах предупреждения возникновения и развития пожара. Поэтому такие меры должны быть предприняты на стадии производства материалов и рационального применения изделий из них.

3. Немного о терминологии и классификации полимерных материалов. Исследователи, занимающиеся процессами горения веществ, а также разработчики и потребители полимерных материалов пользуются рядом специальных терминов. Однако даже близкие к рассматриваемой области люди иногда попадают в неловкую ситуацию из-за путаницы в терминологии. Прежде всего, это касается терминов, определяющих, к какой группе материалов по степени пожарной опасности относится тот или иной полимерный материал. В какой-то мере наблюдаемая путаница обусловлена неточным, вольным переводом иностранных терминов. Главным же образом это связано с отсутствием единых международных стандартов определения критериев или показателей пожароопасности материалов, несоответствием национальных стандартов.

В последнее время в рамках Международной организации стандартов (ISO) комитетом ТК 92, Европейским комитетом стандартизации (CEN), а также постоянно действующей комиссией по стандартизации при СЭВ была проведена большая работа по стандартизации терминов и выяснению понятий, используемых в разных странах. В частности, стандарт СЭВ 383-76 рекомендует использовать для классификации материалов характеристику их возгораемости — способность веществ к воспламенению и горению под действием источника зажигания. Синонимом этого понятия является термин «горючесть». В отечественной практике чаще фигурирует термин «горючесть», который и был рекомендован для использования в качестве важнейшего показателя пожароопасности материалов (ГОСТ 12.1.017.80).

По стандарту СЭВ 383-76 различают негоряемые, трудногоряемые и сгораемые материалы. Негоряемым материалом считается материал, который под воздействием огня или высокой температуры не воспламеняется, не тлеет и не обугливается. Трудногоряемый — воспламеняется, тлеет или обугливается под действием огня или высокой температуры и продолжает гореть или тлеть, или обугливаться при наличии источника зажигания, а после его удаления горение или тление прекращается. Сгораемый материал и после удаления источника зажигания продолжает гореть, тлеть или обугливаться.

В отечественной практике также все вещества подразделяют на три группы: негорючие, трудногорючие и горючие материалы. Из группы горючих и трудногорючих выделяют легко-, средне- и трудновоспламеняемые. Последние воспламеняются только от сравнительно мощных источников зажигания. Трудногорючие и трудновоспламеняющиеся материалы считаются огнезащитными по ОСТ 78 2-73. Нельзя сказать, что этот термин является удачным.

Легко заметить, что трудногоряемые (трудногорючие) полимеры по определению являются материалами, у которых после удаления источника зажигания происходит самозатухание процесса горения. Подобного рода пластмассы по некоторым стандартам (*ASTM D1692*, *ISO E 155*, *ASTM D 635*, *UL 94*) выделены в группу «самозатухающих» («*self-extinguishing*»). Однако иногда процесс горения даже горючих материалов может прекращаться или «самозатухать» из-за потери тепла вследствие плавления полимеров и стекания расплава, разбрызгивания капель. Поэтому необходимо конкретизировать условия испытаний при использовании этого термина. Иначе можно сделать неправильный вывод о категории горючести материала. Обычно фиксируют время самостоятельного горения некоторых образцов полимеров до момента прекращения процесса затухания и длину сгоревшего участка.

Наряду с термином «возгораемость» («горючесть») стандарт СЭВ 383-76 допускает применение термина «огнестойкость». Под огнестойкостью подразумевают способность элементов или конструкций сохранять несущую способность, а также сопротивляться образованию сквозных отверстий, прогреву до критических температур и распространению огня.

Введено понятие «предел огнестойкости». Это время (в

часах или минутах) от начала стандартного огневого испытания образцов до возникновения в них одного из предельных состояний. Предел огнестойкости отражает длительность сохранения рабочих функций изделий не только при воздействии высокой температуры или огня, но и одновременно при действии механической нагрузки. В этом смысле понятия горючесть и огнестойкость неадекватны.

Действительно, изделие может быть изготовлено из «негорючего» материала, но под влиянием огня оно способно полностью разрушиться быстрее, чем изделие из труднотлеющего материала.

Для снижения горючести полимерных материалов применяют различные химические вещества. Такие вещества в отечественной литературе именуют обычно антипиренами. Название это происходит от сочетания двух греческих слов — «анти», что означает «против», и «пирос» — «огонь». В последнее время у нас все чаще начинают применять для обозначения подобного рода веществ термины «ретарданты» (например, «пламеретарданты», «огнеретарданты») или «замедлители горения», заимствованные из иностранной литературы. Следует отметить, что по иностранной терминологии вкладывается различный смысл в понятия «пламеретардант» — «*flame retardant*» и «огнеретардант» — «*fire retardant*». В первом случае это химические агенты, понижающие возгораемость материалов при воздействии относительно маломощных источников зажигания, таких, как горящие сигареты, спички, а также пламя газовой горелки. Во втором случае имеют в виду вещества, понижающие возгораемость материалов при действии высокоэнергетических источников зажигания. Например, при воздействии пламени большого очага — горячей большой лужи бензина или горячей софы. Вещества, используемые для снижения горючести некоторых лакокрасочных покрытий, часто по этому принципу называют огнеретардантами. Нередко применяют и такие термины, как «ингибиторы пламени» или «ингибиторы горения». Таким образом стремятся подчеркнуть, что главной функцией используемых веществ является торможение процесса горения за счет их участия в гибели активных частиц в сложной химической реакции горения.

Стремление исследователей выделить из множества различных веществ какую-то определенную группу, обладающую своими, специфическими чертами, вполне оправданно. Это дает возможность при решении конкретной практической задачи подходить к выбору веществ с открытыми гла-

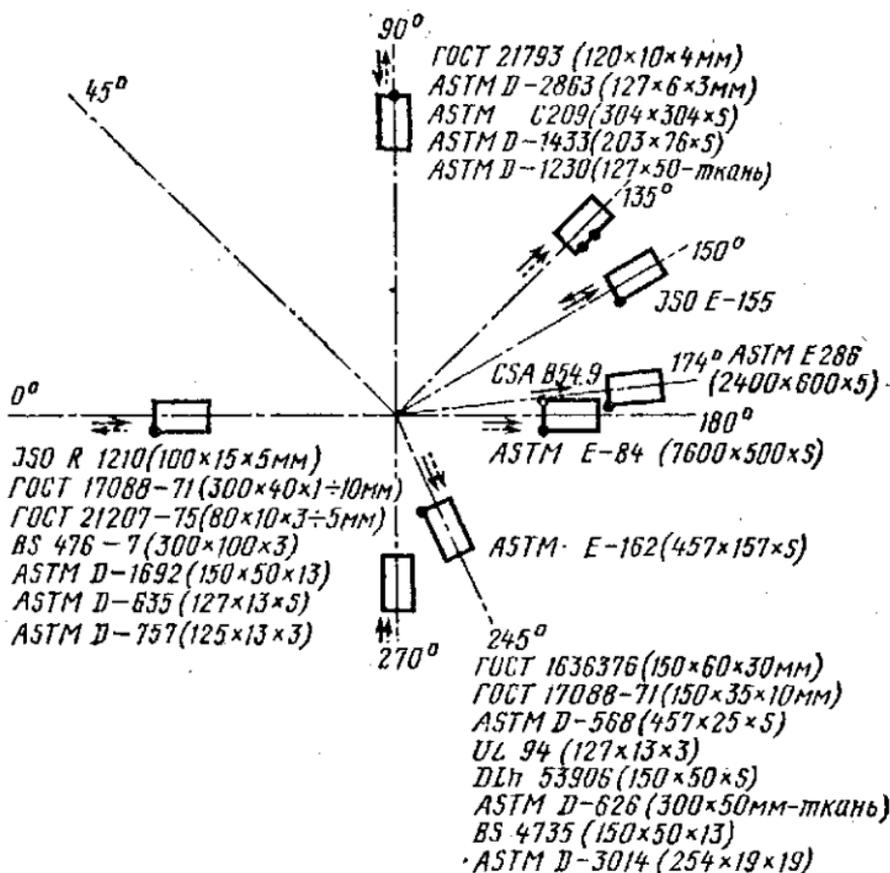


Рис. 3. Схема пространственного расположения образцов при стандартных испытаниях горючести полимерных материалов

замн. Однако в большинстве случаев действие веществ, снижающих горючесть полимерных материалов, является сложным. Оно включает как химические, так и физические факторы. Определить вклад каждого фактора бывает весьма затруднительно. Поэтому мы не будем вдаваться в терминологическую детализацию и в дальнейшем для обозначения веществ, снижающих горючесть полимерных материалов, будем пользоваться наиболее кратким, издавна принятым термином «антипирен».

4. Методы оценки горючести полимерных материалов. Опасность, которую могут представлять полимерные материалы и изделия из них при пожаре, должна оцениваться по комплексу показателей, характеризующих их горючесть, дымообразующую способность, токсичность продуктов пиролиза и горения, огнестойкость.

Однако даже в отношении оценки горючести полимерных

материалов ситуация является довольно сложной из-за обилия существующих методов испытания и несоответствия используемых критериев. Стандартные методы испытания, принятые в разных странах, отличаются между собой по типу источника зажигания, его максимальной температуре, времени воздействия на испытуемый образец, месту поджига материала, размерам и форме образцов, направлению движения пламени и потока окислителя, свойствам окисляющей среды и прочим факторам.

В зависимости от размеров образцов методы испытания подразделяют на натурные и крупномасштабные (>120 см), средние (30—120 см) и маломасштабные (до 30 см). На рис. 3 показана схема, отражающая некоторые технические данные разных стандартных методов испытания горючести полимерных материалов. В скобках обозначен размер образцов в миллиметрах. Точкой указано место поджига. Сплошной стрелкой показано направление распространения процесса горения, пунктирной — потока окисляющего газа. Угол в градусах отражает ориентацию образца в пространстве.

Источником зажигания может быть пламя спиртовой или газовой горелки с фиксируемым составом газа, электрическая спираль (элемент Глобара), радиационная панель, дополнительно нагревающая образец, а также горящая таблетка уротропина или горящая спичка. Время воздействия источника зажигания различно. По этой причине и результаты испытания не одинаковы. Например, при отнесении к группе негорючих (несгораемых) материалов температура источника зажигания колеблется от 825° (СТ СЭВ 382-76) до 1000°C (ASTM D 757), а время воздействия его от нескольких секунд (12 с—ASTM D 626) до нескольких минут (2 мин — ГОСТ 17088-71 «огневая труба» и ГОСТ 16363-76 «керамическая труба»). По этой причине негорючие по результатам одного метода испытания материалы могут попасть в группу трудногорючих по результатам другого метода.

Измеряемыми показателями при испытании являются обычно: способность к воспламенению материала при действии источника зажигания (по типу «да», «нет»), скорость распространения пламени по поверхности или скорость выгорания, время тления или горения после удаления источника зажигания, тепловыделение, минимальная концентрация кислорода, необходимая для поддержания горения.

Эти показатели определяют индивидуально или в совокупности.

Наиболее полное представление о пожароопасности материалов дают натурные и крупномасштабные испытания (*ASTM E 84*), имитирующие реальные условия пожара. Однако такие испытания дороги. Их проводят обычно на заключительном этапе программы испытаний.

Из среднemasштабных отечественных методов следует отметить ГОСТ 17088-71—метод «калориметрин». Метод позволяет определить показатель горючести K как отношение тепла, выделенного при сгорании и затрачиваемого на воспламенение материала на воздухе. При $K > 0,1$ материалы являются негорючими, при $K = 0,1 - 0,5$ — трудногорючими и $K > 0,5$ — горючими. При $K = 0,5 - 2,1$ материалы считают трудновоспламеняемыми.

Из маломасштабных методов оценки горючести полимерных материалов большой интерес представляет метод кислородного индекса, КИ (ГОСТ 21793, *ASTM D 2863*). Этот метод отличается хорошей воспроизводимостью. Основным показателем является минимальная объемная концентрация кислорода в потоке смеси его с азотом, при которой наблюдается еще устойчивое горение образца. Метод привлекателен для исследовательских целей установления относительной горючести материалов, влияния различных антипиренов.

По результатам испытаний другими методами материалы с КИ ≥ 21 относят к трудновоспламеняемым, а с КИ ≤ 27 попадают в группу трудногорючих. Наблюдается прекращение горения на воздухе после удаления источника пламени. Характеристика горения полимерных образцов зависит от их размеров и геометрических форм. Поэтому для каждого вида полимерного материала (пленки, волокна, жесткие пластики, эластомеры, пенопласты) стремятся использовать методы испытания, наиболее объективно характеризующие горючесть таких материалов в предполагаемых условиях эксплуатации. Так, например, метод кислородного индекса лучше использовать для оценки горючести пластиков, а не ячеистых пластмасс. Для последних чаще всего используют метод *ASTM D 1692*. Для оценки горючести ковровых изделий Канадской ассоциацией стандартов был модифицирован метод *ASTM E 84* и разработан стандарт В 54.9-72. В отличие от закрепления образца под потолком камеры (*ASTM E 84*) в модифицированном методе образец располагают на полу камеры.

Однако этот крупномасштабный метод испытаний не удобен для исследовательских целей. Поэтому для испытания текстильных материалов и ковровых изделий наряду с методом кислородного индекса используют и другие методы. Например, *ASTM D 626* или *ASTM D 1230*, отечественный стандарт *ГОСТ 17088-71*. В последнем методе определяют, относится ли материал к группе легковоспламеняющихся. Критерием является распространение пламени по поверхности горизонтально расположенного образца размером $300 \times 40 \times 1 \div 10$ мм. Образец зажимают между рейками. Поджигают у свободного торца пламенем газовой горелки в течение 2 мин.

Для оценки горючести огнезащитных покрытий и пропиточных составов рекомендован метод керамической трубы — *ГОСТ 16363-76*.

Следует отдавать себе отчет в том, что ни один из средних и маломасштабных методов испытаний горючести в самостоятельном виде не может дать информацию об истинной пожароопасности полимерных материалов. Поэтому наблюдается тенденция к разработке комплексных критериев пожароопасности полимеров.

Центром противопожарных исследований при Гентском университете в Бельгии разработана методика расчета такого комплексного критерия, названного индексом реакции на огонь (R_a). Этот индекс учитывает наиболее важные факторы пожароопасности материалов (их теплотворную способность, воспламеняемость, скорость распространения пламени, плотность дыма, токсичность и корродирующую активность продуктов сгорания и некоторые другие факторы).

Индекс R_a рассчитывают по формуле

$$R_a = (k_1 Q + k_2 I + k_3 P + k_4 E + k_5 F) / \sum k_i$$

где Q — индекс теплоты сгорания;

I — индекс воспламеняемости под действием пламени;

P — индекс распространения пламени по поверхности материала;

E — индекс воспламеняемости всей поверхности от воздействия теплового излучения;

F — индекс дымоопасности, учитывающий плотность дыма, токсичность и коррозионную способность продуктов сгорания;

k_i — коэффициенты, учитывающие место и способ применения материалов ($0 \leq k_i \leq 1$).

Каждый из индексов выражается безразмерной величиной от 0 до 100. Для их определения применяют некоторые стандартные методы. Чем выше индекс R_a , тем большую пожароопасность представляют материалы.

Например, композиционный материал из фенолформальдегидной смолы и древесной муки (толщиной 4 мм и объемной массой 1375 кг/м^3) имеет $R_a=1,54$. Листы полистирола толщиной 3 мм и $\rho=100 \text{ кг/м}^3$ —76,1. Пенополиуретаны имеют $R_a=65$ —88. Индекс R_a рекомендовано использовать при оценке пожароопасности объектов, на которых сосредоточены разные горючие материалы.

Аналогичные разработки осуществляют в настоящее время и в СССР. Учет конкретных условий использования полимерных материалов дает возможность на базе комплексных критериев судить о потенциальной пожарной опасности используемых полимерных изделий.

5. Влияние химического строения полимеров на горючесть. Метод кислородного индекса (КИ) является наиболее воспроизводимым и чутко реагирующим на изменения в составе материала. По этой причине он особенно удобен для разработчиков материалов, так как быстро позволяет исследовать влияние модификации полимеров и антипиренов.

Особый интерес представляет вопрос о взаимосвязи между химическим строением, составом, структурно-морфологическими характеристиками полимеров и их горючестью. Многие ученые пытались связать горючесть полимеров с элементным составом, в частности с атомными соотношениями кислорода, водорода, азота, других элементов и углерода.

По мнению Мооса и Скиннера, содержание водорода в составе полимера в большей степени отражается на горючести, чем содержание других элементов.

Ван Кревелен обратил внимание на то, что значения КИ полимеров, содержащих в составе элементы С, Н, N, О и галогены, зависят от композиционного параметра CP : $CP=(H/C)-0,65 (F/C)^{1/2}-1,1 (Cl/C)^{1/2}-1,6 (Br/C)^{1/2}$, где H/C , F/C , Cl/C , Br/C — атомные отношения водорода и галогенов к углероду.

Чем меньше отношение H/C , тем больше ароматический характер носит полимер, тем более высокие значения КИ он обнаруживает (рис. 4). При $CP \geq 1$ значения $КИ \approx 0,175$. При $CP \leq 1$ $КИ \approx 0,60-0,425 CP$.

Здесь КИ в относительных долях, а не в процентах. По-

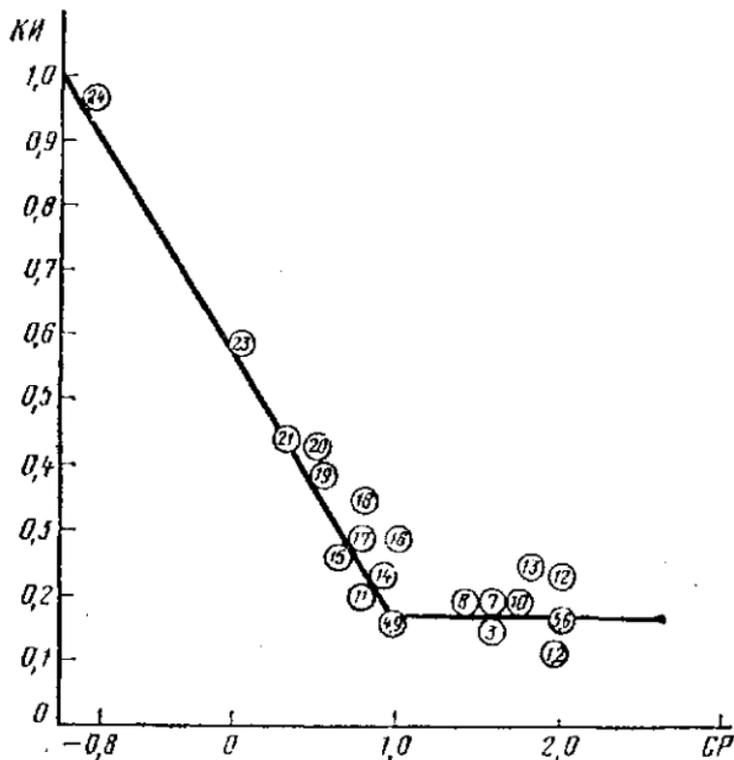


Рис. 4. Зависимость кислородного индекса полимеров от значения композиционного параметра СР:

1 — полиформальдегид; 2 — полноксизтилен; 3 — полиметилметакрилат; 4 — полиакрилонитрил; 5 — полиэтилен; 6 — полипропилен; 7 — полиизопрен; 8 — полибутадиен; 9 — полистирол; 10 — целлюлоза; 11 — полиэтилентерефталат; 12 — поливиниловый спирт; 13 — найлон-6,6; 14 — поликарбонат; 15 — полиамид (номекс); 16 — полифениленоксид огнезащищенный; 17 — полисульфон; 18 — фенолформальдегидный полимер; 19 — поливинилхлорид; 20 — полибензимидазол; 21 — поливинилиденфторид; 22 — поливинилиденхлорид; 23 — углерод; 24 — политетрафторэтилен

лимеры, которые не содержат атомов галогена, имеют тем выше значения КИ, чем большую склонность к карбонизации при пиролизе они обнаруживают.

Если эту способность к карбонизации при пиролизе выразить через коксовые числа (кокосовое число, к. ч., представляет выход нелетучего остатка при нагревании полимера при 850 °С в инертной атмосфере, в % к исходной навеске), то между показателями КИ и к. ч. выявляется линейная зависимость

$$\text{КИ} \cdot 100 = 17,5 + 0,4 \text{ к. ч.}$$

Экспериментальные данные, характеризующие эту корреляцию, показаны на рис. 5.

Ван Кревелен сделал предположение, что каждая функциональная группа в структурном звене полимера должна

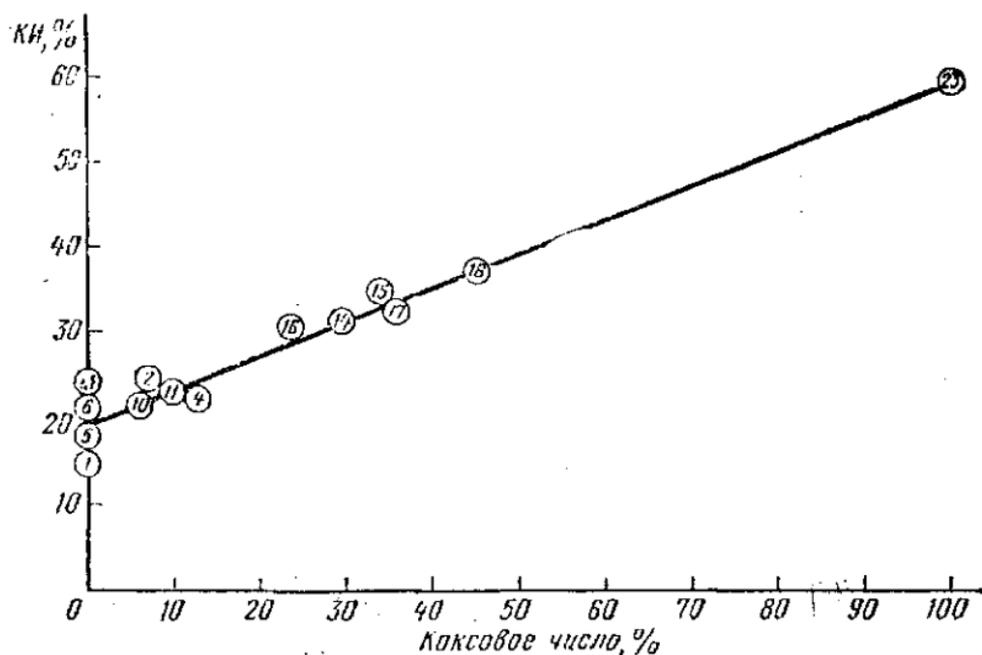


Рис. 5. Зависимость кислородного индекса полимеров от их коксового числа (цифры соответствуют указанным на рис. 4)

вносить свой вклад в образование углеродного остатка при пиролизе. Если выразить этот групповой вклад через число углеродных эквивалентов, приходящихся на структурную единицу, то коксовое число может быть выражено следующим соотношением:

$$\text{к. ч.} = \frac{\sum_i (\text{СОК})_i \cdot 12}{M} \cdot 100,$$

где $(\text{СОК})_i$ — склонность группы к образованию кокса (групповой вклад), в углеродных эквивалентах.

Модификация полимеров путем включения в их структуру фрагментов с большими значениями (СОК) является одним из путей снижения горючести полимерных материалов.

В настоящее время показано, что между самыми разнообразными показателями горючести полимеров (воспламеняемость, скорость горения) и коксовыми числами действительно существует тесная взаимосвязь.

Параметрами, которые объективно отражают особенности химического строения вещества в отношении реакции горения, являются такие термодинамические характеристики вещества, как энтальпии его образования (ΔH_f°) и сгорания (ΔH_c°). Джонсон предложил для ориентировочной

оценки кислородного индекса полимеров использовать эмпирическую формулу

$$КИ = 800/\Delta H_c^\circ \%,$$

где ΔH_c° — теплота сгорания в кДж/г.

6. Снижение горючести полимерных материалов. Если стратегия в снижении горючести полимерных материалов в целом представляется понятной, то каковы же должны быть тактические подходы к решению практических задач?

Представим себе, что необходимо изолировать горючий материал от действия пламени при пожаре. Как это возможно осуществить заблаговременно? Естественный шаг к решению этой задачи — применение покрытий, которые способны не только сами противостоять действию огня, но и предотвратить нагрев и разложение нижележащих слоев горючего полимерного материала.

В древности этот способ был довольно распространен. Горючие материалы и изделия из них (деревянные конструкции зданий, отдельных частей судов, предметы домашнего обихода и пр.) обмазывали глиной. После ее затвердевания образовывалось защитное негорючее покрытие. Оно должно было быть относительно толстым, ибо в противном случае плохо предохраняло материал от возгорания.

В наши дни также применяют огнезащитные покрытия, хотя для усиления их эффективности используют и другие принципы изоляции горючего от действия пламени.

Сложнее представить себе самозащитные реакции материала, способные привести к изоляции пламени от кислорода окружающего воздуха. Этот путь скорее реализуется при тушении пожара.

Наиболее часто используемые меры снижения горючести полимерных материалов — воздействие на процессы в конденсированной и газовой фазах волны горения, воздействие на тепло- и массообмен между ними. Для конденсированной фазы в этом аспекте выгодно предусмотреть процессы, протекающие эндотермически, т. е. с потреблением тепла. Охлаждение материала, например, за счет эндотермически разлагающихся или испаряющихся ингредиентов снижает вероятность пиролиза полимера. А если при этом еще выделяются негорючие газы (H_2O , CO_2 , N_2), то они способствуют не только охлаждению пламени, но и снижению относительной концентрации кислорода в реакционной зоне пламени.

Важно вообще уменьшить количество попадающего в га-

зовую фазу горючего вещества, затормозить его сгорание в пламени. Поэтому обычно в зависимости от конкретного назначения полимерных материалов и условий эксплуатации изделий на их основе используют следующие способы снижения горючести:

1. Нанесение огнезащитных покрытий.
2. Введение наполнителей.
3. Введение антипиренов.
4. Химическое модифицирование полимеров.
5. Направленный синтез полимеров.

Очень часто прибегают к различным комбинациям упомянутых способов. Рассмотрим их несколько подробнее.

6. 1. Применение огнезащитных покрытий. В современной технике огнезащитные покрытия применяют чаще всего для повышения огнестойкости элементов и конструкций из дерева, пластмасс, металлов в различных сооружениях промышленного и гражданского строительства, транспортных средствах.

Покрытия, наносимые на защищаемые объекты, можно условно подразделить на две группы:

1. Покрытия, отличающиеся пониженной горючестью по отношению к материалу защищаемого объекта.
2. Покрытия с теплоизолирующими и теплоотражающими свойствами.

В первом случае покрытия типа лакокрасочных, пленочных или листовых, будучи сами трудновоспламеняемыми и не поддерживающими горение материалами, в какой-то мере замедляют возгорание и защищаемого объекта. Особенно широко в этом смысле применяют различные лакокрасочные покрытия.

В последнее время для снижения горючести волокнистых, пленочных и ячеистых материалов из полимеров часто используют негорючие пленочные полимерные покрытия. Например, ткани из термостойких полиамидов ароматической структуры с негорючим покрытием на основе фторкаучука за рубежом рекомендованы для изготовления одежды для космонавтов.

Покрытия с теплоизолирующими и теплоотражающими свойствами уменьшают глубину и скорость прогрева материала защищаемого объекта благодаря своей низкой теплопроводности или высокой отражательной способности. Показано, например, что ткани, на поверхность которых нанесен тонкий, в несколько микрон, слой алюминия, способны отражать до 80 - 90 % потока теплового излуче-

ния. Поэтому ткани с подобным покрытием были использованы для изготовления одежды для пожарных.

Для усиления теплоотражающей способности лакокрасочных покрытий в их состав предложено вводить соответствующие компоненты (например, соединения церия или циркония).

Древний способ обмазывания горючей основы минеральными веществами для создания физического барьера огню используют и сейчас. Но для усиления теплоизолирующих качеств покрытия в его состав вводят пористые наполнители типа перлита, а в качестве минеральных связующих используют вещества, которые при нагревании выделяют значительное количество воды.

Перлит представляет собой стеклянное пористое вещество вулканического происхождения. Это материал, поставляемый самой природой. Покрытия на основе жидкого стекла, гипса и оксихлорида магния при действии огня и высоких температур разлагаются с поглощением значительного количества тепла и выделением воды. До полного испарения влаги температура защищаемой поверхности длительное время не превышает температуры кипения воды, т. е. 100 °С. Так, например, покрытие на основе оксихлорида магния в зависимости от его толщины (>18 мм) способно обеспечить предел огнестойкости стальных конструкций от 1 до 4 ч.

Наиболее перспективны огнезащитные покрытия вспучивающегося типа. В отличие от других теплоизолирующих покрытий они обеспечивают защиту объекта от теплового потока в результате образования при горении карбонизированного пенообразного слоя. В обычных условиях покрытие мало отличается от лакокрасочного, но при действии огня оно вспучивается, образуя слой с низкой теплопроводностью.

Для образования карбонизированного пенообразного слоя в покрытия вводят несколько компонентов: 1) вещества, являющиеся источником углеродного каркаса; 2) вещества, катализирующие карбонизацию; 3) пенообразующие агенты. Для улучшения огнезащитных свойств в состав покрытия часто вводят антипирены. Как правило, многие компоненты проявляют многофункциональные свойства. В качестве веществ, образующих углеродный каркас при воздействии пламени, применяют различные полисахариды, полиспирты (например, глюкозу, пентаэритрит, гидрехинон), ароматические нитропроизводные (нитроанилин),

полимеры (поливиниловый спирт, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы и др.).

В качестве агентов, катализирующих карбонизацию, предложено очень много веществ. При использовании полисахаридов или полиспиртов основная первичная реакция, ведущая к карбонизации, — это дегидратация. Поэтому предпочтительны катализаторы дегидратации. Обычно используют кислые соли амидо- и аминокорганических соединений, соли сильных неорганических кислот (меламинфосфат, фосфаты и бораты аммония). При разложении они образуют кислоты и выделяют аммиак, который одновременно является порообразующим агентом. Выгодны в качестве порообразователей вещества, выделяющие большое количество негорючих газов, — CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2O (например, дициандиамид, мочеви́на, меламин).

Применение полимерных веществ, склонных к карбонизации, способствует улучшению адгезии покрытия к подложке, образованию при воздействии огня более прочного и жесткого карбонизованного слоя с закрытой пористостью. Огнезащитные свойства такого слоя улучшаются. В состав покрытия могут быть введены также наполнители, пигменты, загустители, стабилизаторы и другие ингредиенты.

Толщина огнезащитного покрытия вспучивающегося типа в обычных условиях колеблется в пределах от 0,5 мм до 2 см. При воздействии огня образуется во много раз более толстый слой с объемной массой 1,5—10 г/см³. Могут быть получены прозрачные огнезащитные покрытия вспучивающегося типа, особенно привлекательные для защиты конструкций и элементов из дерева и пластика. Такие покрытия не скрывают фактуру породы дерева, имеют эстетичный вид. По данным одного из английских патентов, в состав подобного прозрачного огнезащитного покрытия введены следующие компоненты (% мас.): мочевино-фенолформальдегидная смола—61,4; монобутилфосфат—11,4; дибутилфосфат—4,8; гидроокись аммония—2,0; парахлорметаксиленол—13,6; α -глицерилтолуиловый эфир — 6,8.

Хотя огнезащитные покрытия могут быть достаточно эффективны, они не решают проблемы снижения горючести многих полимерных материалов.

6. 2. Введение наполнителей. Введение наполнителей в полимеры издавна используют в технике для получения различных композиционных материалов. Наполнители улучшают физико-механические свойства полимерных материалов, помогают уменьшить расход ценного и зачастую

дефицитного сырья. Поэтому данное направление представляется привлекательным с точки зрения экономики производства полимерных материалов.

Естественное побуждение при решении проблемы снижения горючести полимерных материалов — использовать негорючие наполнители неорганической природы. Введение подобных наполнителей в полимеры позволяет снизить содержание горючей составляющей материала, повлиять на теплофизические характеристики последнего и на условия тепло- и массообмена при горении. В технике применяют наполнители дисперсные (мел, песок), волокнистые (стекловолокна, асбест) и пористые (перлит). С точки зрения взаимодействия поверхности наполнителя с полимерной матрицей наполнители разделяют на активные и неактивные.

Обычно для снижения горючести материала наполнители вводят в большом количестве ($>20\%$ мас.). Иногда введение наполнителя в полимерный материал (например, введение стекловолокна) даже ухудшает горючесть композиционного материала. Поэтому этот способ снижения горючести материалов требует индивидуального подхода, выбора соответствующих наполнителей.

Сравнительно недавно под руководством академика Н. С. Ениколопьяна в Институте химической физики АН СССР были разработаны высоконаполненные композиционные материалы, названные норпластами. Содержание горючей полимерной составляющей в таких материалах снижено до 5—10 %. Подобные полимерные материалы на основе этилена и перлита отличаются высокими механическими показателями, хорошими теплоизолирующими свойствами. Они относятся к группе негорючих материалов. Высокие физико-механические показатели норпластов при столь низком содержании полимера достигнуты за счет обеспечения специфического химического взаимодействия полимерного субстрата с поверхностью наполнителя. Норпласты рекомендованы для применения в качестве негорючих, дешевых теплоизоляционных материалов в строительстве.

Для снижения горючести полимерных материалов в последнее время все чаще используют наполнители со свойствами антипиренов. Например, гидратированные карбонаты металлов, гидроксид алюминия. Показана возможность использования для этой цели органических наполнителей: например, целлюлозных волокон, модифицированных антипиренами.

6. 3. Применение антипиренов. Применение антипиренов является, пожалуй, самым распространенным методом снижения горючести полимерных материалов. Обычно к антипиренам относят неорганические и органические вещества, которые в своем составе содержат фосфор, галогены, азот, бор, металлы, группировки с разным сочетанием этих элементов.

В зависимости от того, как такие вещества взаимодействуют с полимерами или исходными реагентами при синтезе полимеров, различают антипирены инертного и реакционного типов.

Инертные, или, как их часто называют, антипирены аддитивного типа, механически совмещаются с полимером. Они могут выполнять различные функции в композиционном материале, а именно — быть пластификаторами или наполнителями, вспенивающими агентами или структурообразователями, поверхностно-активными веществами.

В настоящее время в общем объеме потребления антипиренов доля инертных добавок значительна и достигает 80—85 %. Однако наблюдается тенденция к снижению объема потребления инертных антипиренов в виду ряда недостатков, присущих веществам подобного типа. Это прежде всего их сильное влияние на физико-механические и физико-химические свойства композиционных полимерных материалов, склонность низкомолекулярных антипиренов к миграции на поверхность, способность экстрагироваться из материала водой, маслами, моющими средствами. Поэтому все большее внимание уделяют антипиренам реакционноспособного типа, которые, благодаря наличию функциональных групп в молекулярной структуре соединений, вступают в различные реакции с мономерами при синтезе полимеров (или с макромолекулами последних).

Таким образом, подобные антипирены используют в качестве мономеров при синтезе полимеров, сшивающих агентов и модификаторов полимеров. Они входят в конечную структуру полимеров, и для их удаления необходимо разрушить, разложить полимер.

Наибольшее применение в качестве антипиренов нашли неорганические соли, окислы и гидроокиси металлов, органические производные кислот фосфора и галогенсодержащие углеводороды. Как правило, для снижения горючести полимерных материалов используют смеси различных антипиренов в сочетании с веществами-синергистами, т. е. веществами, усиливающими эффективность антипиренов.

Огромное многообразие веществ, применяемых в качестве антипиренов, может поставить в тупик неискущенного человека. Действительно, с каких позиций подходить к выбору антипиренов при разработке материалов пониженной горючести? Что вообще известно о механизме действия антипиренов? В какой степени и могут ли быть взаимозаменяемы антипирены различных классов?

Для большинства используемых антипиренов детальный механизм их действия не установлен. Для этого требуется проведение глубоких исследований физико-химических процессов превращения полимера и антипирена на всех стадиях горения материала. Однако на основании работ, выполненных за прошедшее десятилетие, были выдвинуты различные гипотезы на этот счет.

Большую группу веществ, применяемых в качестве антипиренов, составляют, например, вещества, которые эндотермически разлагаются с образованием негорючих продуктов. Сюда могут быть отнесены гидроокиси алюминия, магния, цинка, гидратированные карбонаты металлов, мочевины, дициандиамид и многие другие вещества.

Эффект снижения горючести полимерных материалов в присутствии таких антипиренов не меняется при замене кислорода на другой газообразный окислитель (например, закись азота). Поэтому считают, что подобные антипирены не ингибируют радикальные газофазные реакции. Их механизм действия связывают с чисто физическим влиянием на тепловой баланс процесса горения. На разложение антипирена, испарение продуктов (в частности, воды) затрачивается тепло. В результате понижается температура конденсированной фазы. Негорючие продукты в свою очередь разбавляют топливо в пламенной зоне реакции, снижают температуру пламени и тем самым уменьшают обратный тепловой поток на поверхность горючего материала. В целом наблюдается замедление процесса горения.

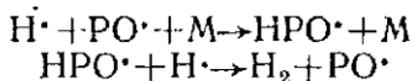
При разложении неорганических соединений образуется нелетучий остаток, как правило, в виде окислов металлов. Воздействие их на деструкцию полимера специфично и зависит от природы полимера. Окислы металлов могут образовывать на горячей поверхности слой, огнезащитные свойства которого будут зависеть от его прочности и пористости. Антипирены, которые способны образовывать плотные поверхностные защитные слои, создают своего рода физический барьер действию пламени на полимер, затрудняют диффузию горючих газов в пламя.

Полагают, что механизм действия целого ряда антипиренов (силикаты и алюмосиликаты, бораты металлов, фосфаты, их органические производные) обусловлен преобладающим влиянием на процесс горения образующихся поверхностных защитных слоев. Однако на самом деле механизм действия антипиренов не сводится к какому-либо одному эффекту, а является более сложным.

Так, фосфорсодержащие соединения могут влиять на кинетику газофазных пламенных реакций, на направление деструктивных процессов полимера и на гетерогенные реакции окисления на горящей поверхности материала. На кинетику газофазных пламенных реакций соединения фосфора влияют в том случае, если они достаточно летучи, чтобы при температурах, реализуемых на поверхности материала при его горении, перейти в газообразное состояние.

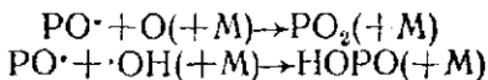
Красный фосфор способен возгоняться, например, выше 416 °С. Органические алифатические производные фосфора с малым числом углеродных атомов в заместителе также довольно летучи. Температура кипения триэтилфосфата равна 215 °С, а диэтилового эфира этилфосфорной кислоты 198 °С.

В результате диссоциации фосфорных соединений в зонах пламени образуются частицы P_2 , P , PO . Ингибирование пламенных реакций осуществляется в результате участия фосфорсодержащих активных частиц в гибели атомов водорода:



(M здесь нейтральная молекула, например водород).

Возможны би- и тримолекулярные реакции активных центров горения с частицами PO :



Все эти реакции ведут к образованию менее активных частиц.

Большинство соединений фосфора чаще претерпевают различные превращения в конденсированной фазе, не успевая улетучиться. В этом случае предполагается, что происходит образование фосфорных кислот, легко конденсирующихся при высоких температурах в полифосфорные кислоты. Не исключено, что они образуют поверхностный

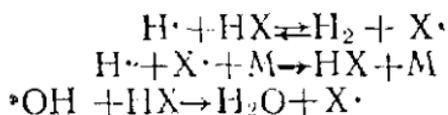
слой. Эти кислоты являются катализаторами дегидратации и дегидрополиконденсации полимерного субстрата, облегчают его карбонизацию.

В свою очередь, увеличение выхода кокса означает уменьшение количества углеродсодержащих горючих газов, попадающих в пламенную зону.

Соединения фосфора, как установлено, замедляют или подавляют тление обугленного при горении слоя полимерного материала. Таким образом, в совокупности все упомянутые процессы помогают снизить горючесть полимерных материалов.

Еще в меньшей степени известно о механизме действия соединений бора. Однако многие исследователи считают, что они, подобно соединениям фосфора, усиливают карбонизацию полимера; на горящей поверхности образуют защитный слой и подавляют реакцию тления карбонизированного продукта.

Пожалуй, наиболее обоснованной является гипотеза о механизме действия галогенсодержащих антипиренов. Достаточно убедительно на модельных системах показано, что галогенводороды, являющиеся продуктами разложения антипиренов, ингибируют газофазные цепные реакции горения. Ингибирование связано с протеканием реакций гибели активных центров — атомов водорода, кислорода и гидроксильных радикалов:



Здесь X — атом галогена.

Для одновалентных соединений эффективность галогенсодержащих антипиренов убывает в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Наибольшее практическое применение находят бром- и хлорсодержащие антипирены. На эффективность действия антипиренов влияют различные факторы, чисто физические (например, летучесть галогенсодержащих продуктов разложения) и химические, связанные со строением веществ. Прежде всего, это прочность связи H—X, протекание равновесных реакций с участием HX. Известно, что радикал $\text{Cl}\cdot$ по сравнению с $\text{Br}\cdot$ более активен. Поэтому возрастает вероятность обратной реакции $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{HCl}$, особенно с увеличением температуры в зонах пламени. Соответственно снижается константа равновесия и скорость гибели активных центров.

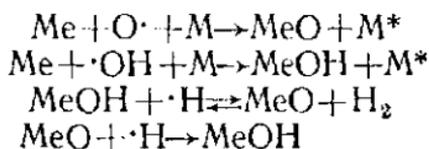
В последнее время увеличилось число патентов на применение в качестве антипиренов веществ, содержащих в той или иной связанной форме атомы азота. Надо сказать, что роль азота как элемента, обеспечивающего снижение горючести полимерных материалов, не совсем понятна. Естественно, что если азотсодержащие антипирены при разложении образуют негорючие или трудногорючие продукты (N_2 и NH_3), то чем больше будет относительное количество таких газов, тем более высокую эффективность проявит антипирен.

Ранее мы отмечали, что введение в структуру полимера азотсодержащих гетероциклов с прочными $C=N$ -связями способствует увеличению выхода углеродного остатка при пиролизе полимеров. В этом смысле азотсодержащие антипирены также играют положительную роль в снижении горючести материалов.

Замечено, что во многих случаях эффективность антипиренов возрастает при сочетании фосфора и азота в одной молекуле. Высказан на этот счет ряд предположений. В частности, предполагается, что нуклеофильные азотсодержащие группировки (амино- и амидные группы) благоприятствуют разрыву $P-O-C$ -связей и образованию кислот фосфора. Таким образом, увеличивается влияние фосфора на процессы в конденсированной фазе.

Вопрос об усилении эффективности действия антипиренов имеет большое практическое значение.

Хорошо известен синергизм галогенсодержащих антипиренов и оксидов некоторых переходных металлов (мышьяка, висмута, сурьмы, олова, молибдена, селена и др.). Его связывают с образованием в качестве промежуточных продуктов при пиролизе антипиренов в условиях горения оксигалогенидов и тригалогенидов металлов. Летучие тригалогениды металлов ($SbCl_3$ и $SbBr_3$ кипят, например, при 223° и $288^\circ C$) являются поставщиком атомов металла, галогена и галогенводорода. Атомы металла принимают наряду с атомами галогена и галогенводородом участие в ингибировании пламенных реакций:



Наиболее часто на практике используют окись сурьмы в качестве синергиста к галогенсодержащим антипиренам.

И в этом случае эффективность бромсодержащих антипиренов выше, чем хлорсодержащих. При применении смесей антипиренов обычно исходят из расчета соотношения сурьма: галоген = 1 : 3. При таком соотношении достигается максимальная эффективность в снижении горючести полимерных материалов.

К сожалению, не оценен вклад в общий эффект ингибирования пламенных реакций, который приносит атом сурьмы. Из экспериментов по горению модельных систем (горению водорода или метана) установлено, что атомы металлов переменной валентности являются очень эффективными ловушками активных центров цепных реакций горения. Поэтому использование металлосодержащих антипиренов представляется перспективным. Вопрос лишь в том, какие это должны быть соединения, чтобы при температурах, реализуемых на горячей поверхности материалов, они были способны перейти в газообразное состояние.

Опыт показывает, что эффекта в снижении горючести полимерных материалов можно добиться, применяя антипирены различных классов и влияя на усиление тех или иных процессов в волне горения. Так, для получения негорючих материалов на основе эпоксидных смол достаточно ввести фосфорсодержащий антипирен в количестве 5—6 % в расчете на фосфор.

Такой же эффект может быть достигнут при введении до 30 % хлора или ~15 % брома в композиционный материал. При сочетании фосфора и брома этот эффект обнаруживается при значительно меньшем содержании элементов (2,0 % Р и 5 % Вг).

При выборе антипиренов исходят из требований, предъявляемых к материалу конкретного назначения. При этом должны быть учтены не только требования к эксплуатационным характеристикам материала, но и технологическим параметрам его получения и переработки в изделия.

К самим антипиренам в связи с этим, помимо желательных высокой эффективности в снижении горючести, доступности и дешевизны, должны быть также предъявлены требования и введены ограничения в отношении их токсичности, мутагенного, канцерогенного и других вредных воздействий на организм человека как исходных веществ, так и их продуктов разложения и сгорания. Целесообразность таких ограничений определяется назначением полимерного материала, условиями его эксплуатации.

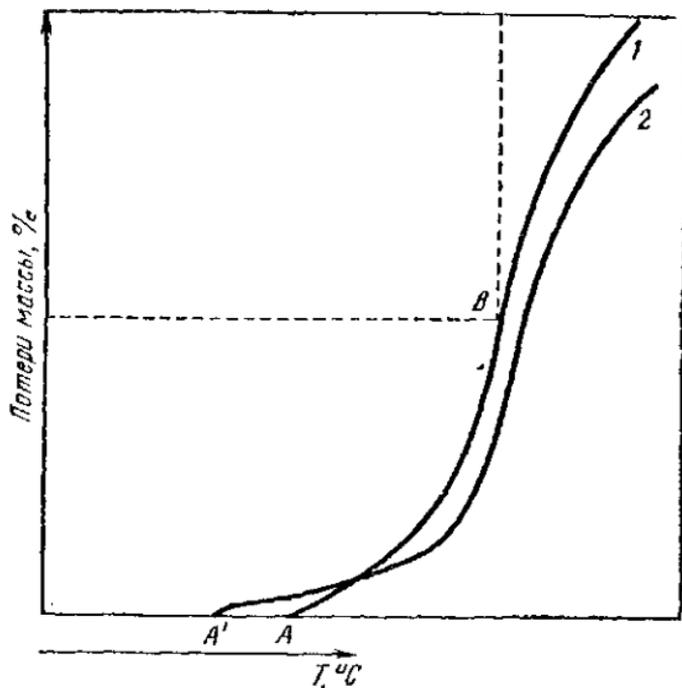


Рис. 6. Термогравиметрическая кривая разложения гипотетического полимера (1) и антипирена (2). Точка A — начало разложения; B — разложение с максимальной скоростью

Для увеличения эффективности действия антипирена обычно стараются вводить в его состав как можно большее количество элемента, обеспечивающего снижение горючести материала, или сбалансировать оптимальное соотношение между такими элементами. Практически для подбора антипиренов аддитивного типа проводят дериватографические исследования разложения полимера и веществ, рассматриваемых как потенциальные антипирены. Если представить разложение полимера гипотетической кривой, отражающей потери массы при увеличении температуры (рис. 6), то по сравнению с полимером антипирен (кривая 2) должен начать разлагаться раньше примерно на 30—60°. При этом скорость его разложения должна быть сравнительно невысокой, так, чтобы она согласовалась и со скоростью разложения полимера.

При применении смеси двух антипиренов желательно, чтобы температура начала разложения второго антипирена была в пределах точки B. Последняя соответствует максимальной скорости разложения полимера. Необходимость согласованного разложения антипирена и полимера может быть проиллюстрирована на примере системы полиолефин +

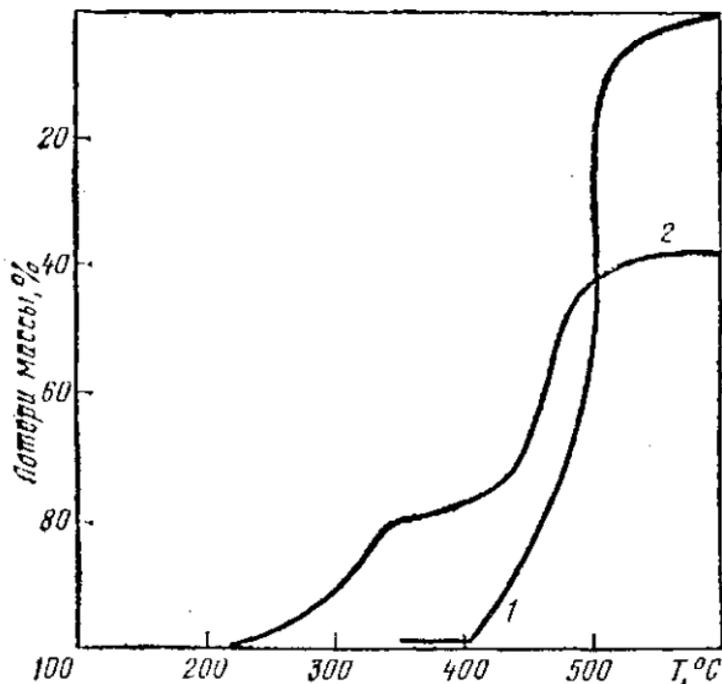


Рис. 7. Разложение полиэтилена (1) и его композиции со 150 мас. части гидроксид алюминия (2). Скорость нагрева 6 град/мин

гидроксид алюминия. Выделение воды при распаде антипирена (кривая 2) заканчивается намного раньше, чем начинается разложение полиэтилена (кривая 1), и поэтому не наблюдается существенного снижения горючести образцов полимера даже при очень большом содержании антипиренананополнителя (рис. 7).

6.4. Химическое модифицирование полимеров. Под химической модификацией полимеров обычно понимают направленное изменение их свойств в результате незначительного или существенного изменения строения макромолекул под влиянием химических агентов или при воздействии физических факторов (тепла, радиации).

Модификация может быть осуществлена на стадиях синтеза полимеров и их переработки в готовые изделия, например при получении материалов на основе полимеров пространственно-сетчатой структуры. Не менее важное значение имеет модификация готовых, уже синтезированных полимеров и материалов на их основе. В этом случае прибегают либо к объемной, т. е. по всей массе материала, либо к поверхностной модификации. Модификация поверхностных слоев полимерных материалов имеет особенно важное

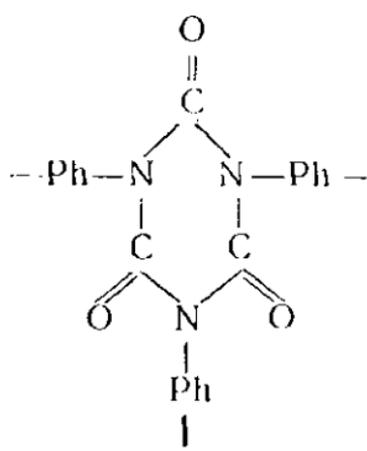
значение для изделий с развитой поверхностью (пленки, волокна и ткани, пенопласты).

Для снижения горючести полимерных материалов применяют различные антипирены реакционноспособного типа. Они входят в молекулярную структуру полимеров, оказывают влияние на их физические и химические свойства. Для введения в молекулярную структуру полимеров элементов, обеспечивающих снижение горючести веществ, на стадии синтеза используют в основном различные органические соединения, которые содержат фосфор, азот, галоген.

Готовые полимеры подвергают хлорированию, бромированию, хлорсульфированию или фосфорилированию. Возможности подобной модификации полимеров с помощью антипиренов практически неограничены.

Однако здесь нам кажется целесообразным отметить способы снижения горючести полимеров не за счет введения реакционноспособных антипиренов. Для снижения горючести материалов модификацию полимеров на стадии синтеза можно осуществлять, например, за счет использования определенных катализаторов, которые дают возможность изменить ход полиреакций и на основе одних и тех же реагентов получить макромолекулы с измененной структурой.

Для снижения горючести полимерных материалов выгодно осуществлять модификацию путем формирования более прочных атомных связей, в частности, образования фрагментов ароматического характера с сопряженными двойными или тройными связями, или различных гетероциклов. В этом смысле очень показательна модификация полиуретанов. При использовании катализаторов реакций тримеризации ароматических диизоцианатов или их декарбонилирования получают полиуретаны, содержащие изоциануратные циклы типа:



или карбодимидные фрагменты: $-\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{Ph}-$ (Ph—фениленовая группа).

Если же использовать каталитическую систему, включающую оба типа катализаторов, то можно получить изоцианураткарбодимидные полиуретаны. В отличие от обычных полиуретанов они обладают высокой стойкостью к действию пламени, меньшим дымообразованием. В то же время они и более устойчивы к действию кислот и щелочей.

Другой путь модификации полимерных материалов с целью снижения горючести заключается в осуществлении внутри- и межмолекулярных реакций превращения полимеров при их постепенном нагревании до высоких температур в отсутствие кислорода. В результате сложных химических преобразований в составе полимера, по существу, остается один углерод. Молекулярная структура такого углеродного полимера зависит от конечной температуры обработки.

Обычно при нагреве до $1000-1500^\circ\text{C}$ отщепляются практически все посторонние атомы (галоген, азот, сера, кислород) и завершается процесс карбонизации полимера. Поэтому углеродные материалы, полученные термообработкой полимеров до этих температур, называют карбонизованными материалами. При более высоких температурах ($1700-3000^\circ\text{C}$) происходит перестройка углеродной структуры. Частично разрушаются углерод-углеродные связи с sp^3 -гибридизацией, характерные для алмаза, и образуются связи с sp^2 -гибридизацией углеродных атомов, как у графита. И хотя в подавляющем большинстве случаев углеродная структура таких модифицированных полимеров не достигает совершенной кристаллической структуры графита, материалы условно называют графитизированными.

Интересно отметить, что морфологическая структура таких углеродных материалов воспроизводит структуру исходных полимерных материалов. Поэтому они практически могут быть получены в любом виде — в виде тканей, волокон, пленок, пенопластов, композиционных материалов с углеродными наполнителями. Согласно существующим стандартам испытаний на горючесть карбонизованные и графитизированные материалы относятся к разряду негорючих. Однако, как и обычный древесный уголь, в пламени на воздухе они раскаляются и постепенно могут сгорать. Следует иметь в виду, что не все полимеры могут быть подвергнуты такой модификации.

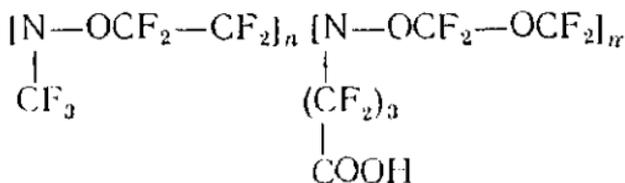
6.5. Синтез негорючих полимеров. Прогресс в развитии современной техники выдвигает все более жесткие требования к полимерным материалам. С ужесточением условий эксплуатации полимерных материалов растут требования и в отношении их пожаробезопасности. Упомянутые выше способы снижения горючести не всегда могут, например, удовлетворить требования пожарной охраны. Это особенно касается случаев эксплуатации материалов с повышенным (более 40 %) содержанием кислорода в окружающей атмосфере или при высоких температурах. При использовании традиционных полимеров крупномасштабного производства (полноолефины, полистирол и др.) существует определенный предел в снижении горючести, выше которого не удастся шагнуть, несмотря на все ухищрения. И этот предел обусловлен свойствами самой горючей основы, т. е. полимера.

Весьма актуальна в связи с этим проблема синтеза негорючих полимеров, которые при разложении не выделяют бы вредных токсических продуктов.

Синтез негорючих полимерных материалов осуществляют в настоящее время путем получения неорганических и элементоорганических полимеров с минимальным содержанием органической части, являющейся поставщиком горючих газов. В этом отношении представляют интерес полимеры, содержащие в главной цепи макромолекул связи фосфор — азот (полифосфазены), кремний — азот (полисиллазаны), бор — кислород, бор — углерод (полисилоксанкарбораны) и др. Серьезным недостатком полимеров с P — O — P, P — N — P, Si — O — Si, B — O — B связями является их плохая гидролитическая устойчивость.

Синтез негорючих органических полимеров может быть осуществлен получением высокомолекулярных соединений с ароматической и гетероциклической структурой. Такие полимеры термостойки, дают при разложении большой выход карбонизованного остатка.

Другой путь — синтез полимеров, хотя и разлагающихся нацело, но выделяющих одни лишь негорючие газы. Примером реализации такого направления является синтез карбоксилатных нитрозофторкаучуков, имеющих строение типа



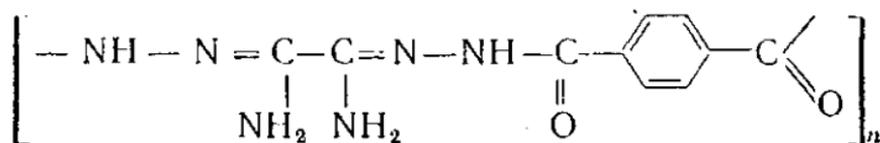
Их получают сополимеризацией тетрафторэтилена и перфторнитрозомасляной кислоты. Хотя они разлагаются при температуре около 200 °С, но летучие их продукты не воспламеняются.

Материалы на основе подобного типа каучуков не горят в атмосфере чистого кислорода при давлении до 80 атм. В этом отношении они превосходят политетрафторэтилен.

Полимеры с ароматическими и гетероциклическими звеньями в макромолекулярной цепи в настоящее время уже нашли практическое применение в производстве волокон, тканей, покрытий, различных композиционных материалов.

Хорошо известны термостойкие, негорючие полимерные материалы на основе полибензимидазолов, полихиноксалинимидов, полибензимидазопирролонов и других полимеров.

Примером синтеза негорючих полимеров, не выделяющих токсичных продуктов при разложении, является синтез пространственно-сетчатых хелатных, металлсодержащих полимеров на основе оксамидразона и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Полимер, имеющий строение



подвергают обработке солями металлов (кальция, цинка, меди и др.); атомы металлов координационно связывают аминогруппы, а также атомы кислорода и азота.

Полимерные волокна подобного типа негорючи, при разложении в условиях горения выделяют азот, углекислый газ, воду и образуют в виде остатка кокс и окислы металлов. Большое значение при этом имеет природа металла, так как последний может усиливать или подавлять гетерогенную реакцию окисления коксового остатка, его тление.

7. Полимерные материалы пониженной горючести. Возможности для снижения горючести полимерных материалов, как видно из рассмотренных выше данных, достаточно велики и разнообразны.

Для того чтобы иметь представление о том, как они реализуются при получении материалов на основе тех или иных полимеров, по-видимому, целесообразно привести конкретные примеры.

При рассмотрении вопроса о влиянии строения полимеров на их горючесть мы уже отмечали, что наблюдается тесная взаимосвязь между показателями горючести негалоген-

нированных полимеров и их способностью к карбонизации при нагревании. Практически все полимеры можно условно разделить на две большие группы по отношению к тепловому воздействию: 1) разлагающиеся почти нацело (коксовые числа их не превышают $\sim 1-2\%$); 2) карбонизирующиеся при нагревании. Перевод полимера из одной группы в другую означает изменение горючих характеристик материала. Так, из формулы Ван Кревелена следует, что достаточно коксовое число полимера довести до 10% , чтобы кислородный индекс полимера повысился до $21,5$. В этом случае материал на воздухе труднее воспламеняется. При достижении коксового числа $20-25\%$ полимер попадает в разряд труднгорючего или негорючего.

Естественно, что при снижении горючести полимерных материалов это обстоятельство следует учитывать. Если невозможно изменить направленность реакций термического превращения полимера в сторону образования карбонизированного продукта, то наиболее эффективным путем снижения горючести полимеров первой группы является применение антипиренов газофазного действия.

Универсальных антипиренов для разных полимеров, несмотря на сходство природы тех или иных веществ и механизма их действия при горении, не существует. Это объясняется прежде всего специфическим взаимодействием полимера с антипиреном, индивидуальными термическими характеристиками полимера и добавок.

Ниже приведены примеры получения материалов с пониженной горючестью на основе полимеров, производство которых является многотоннажным.

7. Полиолефины. Главным представителем этого класса являются гомо- и сополимеры этилена и пропилена.

Материалы на их основе обладают высокой механической прочностью, хорошим сопротивлением ударным нагрузкам, действию агрессивных сред и влаги, прекрасными электроизоляционными свойствами. Благодаря удачному сочетанию свойств, материалы на основе полиолефинов находят применение для изготовления пленок, волокон, изоляции для электрических проводов и кабелей, деталей конструкционного назначения и пр.

Полиолефины относительно легко воспламеняются. Кислородный индекс колеблется в пределах $17,4-18,0$. Горение происходит без сильного дымовыделения и сопровождается плавлением, разбрызгиванием горящих капель.

Наиболее широкое практическое применение для снижения горючести полиолефиновых материалов нашли способы, основанные на использовании антипиренов аддитивного типа. Антипирены, как правило, представляют собой полярные соединения. Поэтому совмещение их с неполярным полимером является одним из серьезных моментов в технологии получения и переработки композиций в изделия. Для переработки в изделия композиций полиолефинов применяют обычные методы — прессование, литье под давлением, экструзию с дополнительным выдуванием.

В последнее время разработана технология переработки ротационным формованием. Температуры переработки полиолефинов примерно на $10\text{--}15^\circ$ превышают температуры перехода полимеров в вязкотекучее состояние. Обычно полиэтилен перерабатывают в пленки методом экструзии при $180\text{--}250^\circ\text{C}$, а полипропилен — при $230\text{--}300^\circ\text{C}$.

Полярные антипирены хуже совмещаются с полиэтиленом, чем с полипропиленом, быстрее мигрируют из материала на поверхность.

Введение антипиренов в полиолефины может быть осуществлено на стадии грануляции. Для предварительного смешения порошкообразных полиолефинов с компонентами используют также различные смесители, вальцы, на последующем этапе применяя обычные или двухчервячные экструдеры — компаундеры.

Традиционный путь снижения горючести полиолефинов — применение галогенсодержащих антипиренов в сочетании с Sb_2O_3 . Разработаны различные материалы с применением хлорпарафинов, отличающихся молекулярной массой и содержанием хлора, а также высокомолекулярных хлоруглеводородов (хлорированный полиэтилен, поливинилхлорид).

Основной недостаток галогенированных алифатических соединений, применяемых в качестве антипиренов, заключается в том, что они легко отщепляют галогеноводород. Изделия приобретают нежелательную окраску, а оборудование подвергается коррозии.

Во многих случаях смеси хлоралифатических соединений с Sb_2O_3 значительно понижают удельную ударную вязкость композиционного материала по сравнению с исходным полимером. Это обстоятельство имеет особенно важное значение при производстве изделий конструкционного назначения.

Поэтому стремятся использовать галогензамещенные ациклические и ароматические соединения, более стабильные при нагревании при высоких температурах и не выделяющие галогеноводорода.

При выборе антипиренов часто основываются на данных термогравиметрического анализа. Для полиэтилена, перерабатываемого экструзией, как полагают, пригодны антипирены, у которых потери массы не превышают 5—10 % при нагреве в отсутствие кислорода до 250 °С, а для полипропилена — до 300 °С. К числу подобных антипиренов, предложенных для снижения горючести материалов на основе полиэтилена, можно отнести гекса-, окта- и декабромдифенилы (они содержат 76,5; 81,4 и 84,8 % Вг соответственно). Эффективны аддукты гексахлорциклопентадиена с различными диенами (например, ангидридом малеиновой кислоты), дополнительно подвергнутые бромированию. Антипирены этого типа выпускает фирма Хукер Кемикал К°, США, под торговой маркой Дехлораны. Содержание галогенов колеблется от 65 до 80 %. Для полипропилена пригодны декабромдифенил- и октабромдифениловый эфир (79,8 % Вг).

Для получения композиционных материалов, перерабатываемых далее прессованием, могут быть применены антипирены с немного более низкими температурами разложения, чем указанные выше соединения. Например, рекомендовано для материалов на основе полипропилена использовать бис-дибромфеноксн-этилен.

Полипропилен смешивают с 20 % этого антипирена и 10 % Sb_2O_3 . Полученную смесь экструдировать при 245 °С, затем охлаждают, измельчают и прессуют образцы. Они имеют кислородный индекс 30, после удаления источника зажигания наблюдается прекращение горения.

Материалы на основе полипропилена с хорошими диэлектрическими свойствами получены из композиции, приготовленной по рецептуре (% мас.): 55 — полипропилена, 25 — дехлорана (65 % Cl), 5 — Sb_2O_3 , 5 — бората цинка, 10 — талька, 0,8 — стандартного стабилизатора. После удаления источника зажигания горение материалов прекращается, тление не наблюдается.

Гексабромциклододекан (76,5 % Вг) интенсивно разлагается при температуре выше 200 °С. Однако при введении компонентов, улучшающих совместимость добавок с полимером и способствующих образованию кокса, необходимое

количество антипирена уменьшается. Соответственно может быть снижена температура смешения компонентов.

Так, получены материалы пониженной горючести на основе композиции, содержащей (мас. части): 100 — полипропилена; 2,1 — гексабромциклодедекана; 1,1 — Sb_2O_3 ; 0,7 — смеси триниоилфенил- и дифенилизооктилфосфита; 0,6 — смеси пентаэритрита и олигомера диизопрропилбензола; 0,5 — смеси лаурата Ba и Cd.

Смешение компонентов проводят в экструдере при температуре 170—180 °С с последующим гранулированием. Далее литьем под давлением при 240 °С получают готовые изделия. Подобные композиции пригодны также для формирования из расплава при 260 °С волокон пониженной горючести.

Для снижения горючести полнолефиновых материалов за последние годы все большее внимание уделяют фосфор- и галоген- или азотсодержащим соединениям. Однако соответствующие разработки не вышли пока за рамки лабораторных исследований.

8. Поливинилхлорид. Поливинилхлорид в непластифицированном виде самовоспламеняется на воздухе около 560 °С, горит при воздействии пламени с выделением большого количества дыма, однако при удалении пламени горение прекращается. Кислородный индекс его достигает 42—49. Пластифицированный поливинилхлорид, содержащий органические пластификаторы, является более легко воспламеняемым веществом. Кислородный индекс пластифицированных материалов поливинилхлорида снижается до 20—24. Учитывая, что в настоящее время до 50 % производимого поливинилхлорида используют в пластифицированном виде, актуальность проблемы снижения горючести подобных материалов очевидна.

Обычно эту проблему решают путем частичной или полной замены горючих органических пластификаторов типа диалкилфталатов на трудновоспламеняемые и трудногорючие галоген- и фосфорсодержащие соединения.

Так, при применении бис-дихлоризопрропил-хлорметилфосфоната (25—40 мас. частей на 100 мас. части поливинилхлорида) получают пленочный материал, который отличается хорошими физико-механическими свойствами и светостойкостью.

В последнее время особенное развитие получили разработки поливинилхлоридных материалов с применением наполнителей — антипиренов, выделяющих нетоксичные

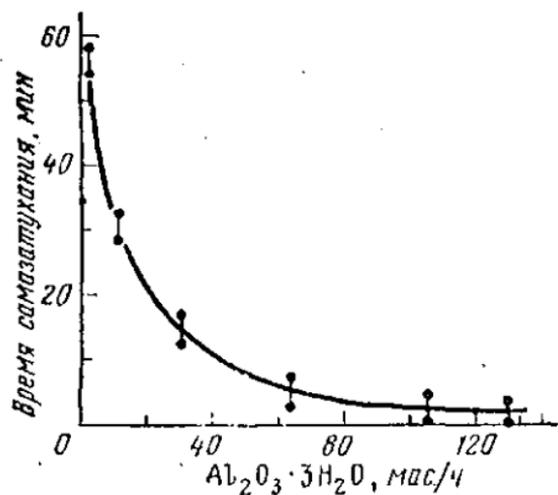


Рис. 8. Зависимость времени самозатухания процесса горения на воздухе образцов поливинилхлорида от содержания гидроксида алюминия

газы. В их числе карбонаты, бораты и метабораты металлов, гидроксид алюминия.

Введение в полимер, пластифицированный 50 мас. частями диизооктилфталата, до 125 мас. частей гидроксида алюминия приводит к увеличению кислородного индекса образцов с 24 до 40. Время процесса горения после удаления пламени горелки при испытании по методу *ASTM D 635* на воздухе при температуре 120 °С снижается более чем в 10 раз (рис. 8).

Интересно отметить, что при нагревании материала наблюдается согласованный характер разложения антипирена — наполнителя и полимера (рис. 9). Дегидратация гидроксида алюминия происходит в две стадии. Первая начинается около 200 °С, вторая — около 270 °С (рис. 9, кривая 2). Наполнитель уменьшает потери массы в интервале 350—500 °С, в котором протекают интенсивные процессы разложения полимера.

9. Полимеры и сополимеры стирола. Широкое применение в народном хозяйстве помимо гомополимера стирола и его сополимера с акрилонитрилом находят ударопрочные материалы на основе тройных сополимеров акрилонитрила, бутадиена, стирола. Все они горят с выделением сажистого дыма.

Для получения подобных материалов с пониженной горючестью применяют антипирены, как аддитивные, так и полимеризационноспособные. Из полимеризационноспособных антипиренов применяют bromированные производные стирола, пентабромфенилметакрилат, винилбромид, винилдихлорид, непредельные эфиры фосфорных кислот.

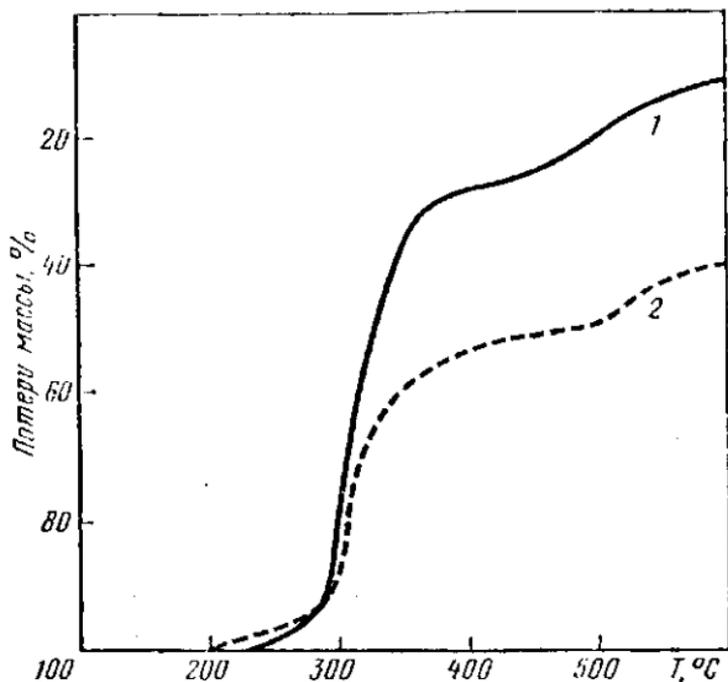


Рис. 9. Потери массы пластифицированного поливинилхлорида (1) и в композиции с 125 мас. частями $Al(OH)_3$ (2) при нагреве на воздухе со скоростью 6 град/мин

Ударопрочные стирольные пластики пониженной горючести получают путем частичной или полной замены бутадиенового каучука на хлоропрен или хлорированный полиэтилен. При этом синтез проводят таким образом, что образуются привитые сополимеры стирола и акрилонитрила с хлорированным эластомером. В композиционный материал вводят окись сурьмы.

Антипирены аддитивного типа позволяют создавать материалы пониженной горючести без существенного изменения технологии производства и переработки их в изделия. Поэтому это направление развивается наиболее интенсивно.

Рекомендованы различные галоген-, азот- и фосфорсодержащие соединения. В качестве синергистов к галогенированным производным применяют обычно Sb_2O_3 . Синергический эффект обнаруживают также оловоорганические соединения, ферроцен и его производные. Предпочтение отдается ациклическим и ароматическим соединениям с высоким содержанием галогена.

Из фосфорсодержащих соединений практический инте-

рес представляют эфиры и амиды фосфорной и фосфоновой кислот.

10. Полимеры эфиров метакриловой и акриловой кислот. Эти полимеры находят применение в производстве бесосколочных стекол, материалов конструкционного назначения, лакокрасочных продуктов, клеев, различных изделий ширпотреба.

В производстве огнезащищенных стекол наибольшее развитие получили способы модификации полимеров реакционноспособными антипиренами. Среди них предпочтение отдается непредельным производным эфиров фосфорных кислот.

Фосфорсодержащие соединения в меньшей степени влияют на оптические свойства получаемых сополимеров, их теплостойкость и термостабильность, физико-механические показатели. Так, сополимеризацией бис- β -хлорэтил-бромвинилфосфоната (15—25 %) с метилметакрилатом получены трудновоспламеняющиеся материалы, отличающиеся повышенной теплостойкостью.

Сополимеры метилметакрилата и винилхлорида, винилбромиды с добавками бис- β -хлорэтил-винилфосфоната прозрачны, сохраняют твердость, присущую органическим стеклам на основе полиметилметакрилата.

Для изготовления изделий, не требующих особых оптических свойств, могут быть использованы галогенсодержащие и фосфорные антипирены, наполнители типа гидроокси алюминия и пр.

11. Полиэфиры. В народном хозяйстве широкое применение нашли высокомолекулярные полиэфиры линейного и пространственно-сетчатого строения.

Полиэфиры линейного строения типа полиалкилентерефталатов используют в основном для производства волокнистых и пленочных материалов. Ароматические полиэфиры (поликарбонаты и полиарилаты) — для изготовления термостойких стекол, материалов конструкционного назначения.

Полиэфиры пространственно-сетчатого строения, получаемые отверждением ненасыщенных олигомерных эфиров, используют в производстве композиционных армированных материалов, лаков и красок, клеев, компаундов и пр.

Для снижения горючести волокнистых материалов на основе полиалкилентерефталатов используют реакционноспособные антипирены, вводят добавки аддитивного типа

в расплав полимера перед формированием волокон, либо обрабатывают ими готовые волокна и ткани.

Прямое бромирование или хлорирование полиэфиров приводит к повышению растворимости полимеров в органических растворителях. Поэтому этот способ на нашел практического применения.

По процессу, запатентованному западногерманской фирмой Хёхст А. Г., огнезащищенные волокна получают следующим образом: 100 г диметилтерефталата подвергают реакции переэтерификации, добавляя 720 мм этиленгликоля в атмосфере азота. В качестве катализатора переэтерификации используют диацетат марганца. По окончании выделения метанола добавляют 100 г 1,2-этилен-бисметилфосфиновой кислоты и при 220 °С проводят этерификацию продукта. Затем вносят в реактор 350 мг Sb_2O_3 , медленно понижают давление до 1 мм рт. ст., а температуру повышают до 250 °С. Поликонденсацию заканчивают при 270 °С при 0,2 мм рт. ст.

Полученный продукт имеет относительную вязкость 1,75 при 25 °С (для измерения использована в качестве растворителя смесь фенола и тетрачлорэтана в соотношении 3:2). Содержание фосфора в продукте 2,6 %. Полимер имеет температуру плавления 241 °С, кристаллизации — 123 °С и стеклования — 74 °С. Формованием из расплава получены волокна с высокой прочностью. При удалении пламени газовой горелки наблюдалось самозатухание процесса горения волокна.

При применении в качестве реакционноспособного антипирена сополимера дибромтерефталевой кислоты (10 %) и 4 % мас. Sb_2O_3 были получены полиэтилентерефталатные волокна, имеющие кислородный индекс 28 (полиэтилентерефталат немодифицированный имел КИ=20).

Для снижения горючести ароматических полиэфиров преимущественно используют бромсодержащие антипирены. Установлено, что эффективным синергистом при этом может служить ферроцен или его производные. Например, поликарбонат, полученный на основе тетрабромдифенилолпропана и содержащий 10 % Вг, смешивают с обычным поликарбонатом и добавляют 0,01—0,5 % ферроцена. При 5,5 %-ном содержании брома в смеси полимерных продуктов кислородный индекс образцов равен 28,2. При введении 0,025 % ферроцена он увеличивается до 34,9.

Полимерные материалы на основе ненасыщенных полиэфиров (полиэфирмаленатов) горят с большим дымовыде-

лением. Так как на основе ненасыщенных эфиров получают чаще всего композиционные материалы, то для снижения их горючести используют практически все принятые методы: наполнители, антипирены аддитивного типа и реакционноспособные.

Эффективным наполнителем, одновременно понижающим дымообразующую способность при горении отвержденных полиэфирмаленатов, является гидроокись алюминия.

В качестве сомономеров при синтезе ненасыщенных полиэфиров применяют хлорэндиковый ангидрид, а в качестве сшивающих агентов—эфиры кислот фосфора с неопределенными группами (фосфакрилат; бис-дихлорэтил-винилфосфонат).

12. Полиамиды. Наиболее горючими являются алифатические полиамиды, которые широко применяются в производстве волокон, пленок, конструкционных материалов. Снизить горючесть таких полимеров довольно сложно, так как эффективность антипиренов в полиамидах низка. Для материалов из алифатических полиамидов не годится поверхностное галогенирование, ибо при этом усиливается хемодеструкция полиамидов. Для снижения горючести предпочтительны антипирены негалогенированного типа. В случае же галогенсодержащих антипиренов применяют те из них, которые при разложении не выделяют галогеноводород.

Для полиамидных материалов рекомендуют использовать красный фосфор, эфиры фосфорных кислот, фосфорилированные фенолформальдегидные новолачные смолы, различные фосфазеновые соединения.

Из азотсодержащих соединений нашли применение меламин, его производные, продукты их конденсации.

Антипирены обычно вводят на стадии переработки полимера в расплав, но так как температуры формования изделий из полиамидов высоки (220—280 °C), выбор антипиренов ограничен требованием термостабильности веществ в условиях переработки. Перерабатывают полиамиды, главным образом, методами экструзии и литьем под давлением. Количество вводимого антипирена, необходимого для проявления ощутимого эффекта, довольно велико (для фосфоргалогенсодержащих добавок ~20—30 %).

Ткани из алифатических полиамидов часто рекомендуют подвергать поверхностной обработке формальдегидом и метилольными производными мочевины, тиомочевины. Используют мочевиноформальдегидные смолы с добавками бромистого аммония, пирофосфата аммония и др., тетраокси-

метилфосфонийхлорида. Например, полиамидную ткань пропитывают водным раствором, содержащим 18,5 % мас. тетраоксиметилфосфонийхлорида, 8,5 % триметилломеламина, 8,8 % мочевины, 0,1 % поверхностно-активного вещества. Ткань после пропитки отжимают и сушат при 110 °С. Затем поднимают температуру до 145 °С. При этом происходит конденсация тетраоксиметилфосфонийхлорида с триметилломеламином и образование поверхностного нерастворимого слоя. Подобные обработки ухудшают физико-механические свойства материалов и не очень эффективны.

13. Полимеры на основе эпоксидных смол. Эпоксидные смолы применяют в производстве материалов конструкционного назначения, лаков и красок, клеев и пр. Отвержденные продукты горючи. В зависимости от природы исходных реагентов, используемых при синтезе олигомеров, а также в качестве отвердителей, кислородный индекс полимеров колеблется в пределах 19,8—24. Горят полимеры с образованием сажистого дыма.

Работы по снижению горючести полимеров эпоксисоединений развиваются в нескольких направлениях: 1) применение антипиренов реакционноспособного типа для синтеза смол; 2) применение антипиренов в качестве отвердителей; 3) использование аддитивных антипиренов.

Получают эпоксидные смолы пониженной горючести, вводя фосфор- и галогенсодержащие антипирены в эпоксидную или фенольную составляющую. Наибольшее практическое значение имеют технологические процессы, основанные на применении галогенированных бисфенолов (например, тетрабромдифенилолпропана, фосфорсодержащих эпоксидов). Последние получают, например, путем взаимодействия эпихлоргидрина с фосфитами, с солями щелочных металлов и фосфористой кислоты.

Значительно более широкие возможности для получения материалов пониженной горючести и варьирования других свойств имеются в том случае, когда используются в качестве отвердителей фосфор- и галогенсодержащие вещества типа аминов, кислот и их ангидридов.

Например, рекомендованы хлорэндиковый ангидрид, продукты взаимодействия гексахлорциклопентадиена с различными непредельными ациклическими ангидридами дикарбоновых кислот, аминоциклофосфазены, аминопроизводные эфиров фосфорных кислот, галогенированные ароматические диаммины и многие другие соединения.

Ассортимент антипиренов аддитивного типа, пригодных

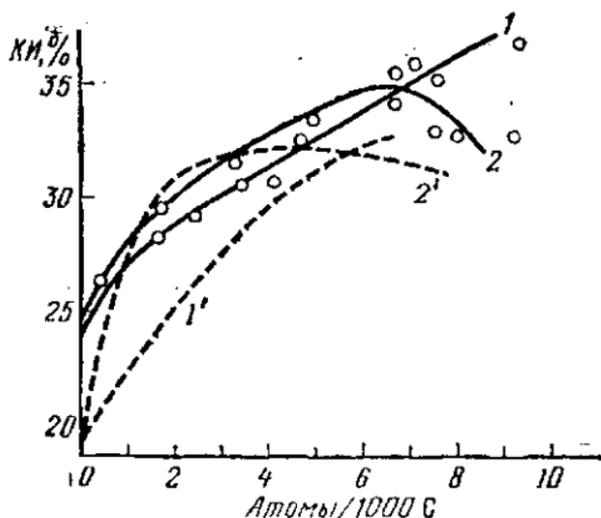


Рис. 10. Зависимость кислородного индекса образцов полимеров на основе эпоксидной смолы от содержания фосфора (1) и сурьмы (2) (в атомах P и Sb на 1000 атомов углерода) при наличии 13,7 % мас. брома в полимере; 1' и 2' — соответственно для негалогенированного полимера

для снижения горючести рассматриваемых полимеров, очень многообразен. Это объясняется прежде всего тем, что температуры переработки эпоксидных смол в изделия низки. Но, как и в других полимерных системах, обычно стремятся использовать эффективные антипирены, сочетать их с синергистами.

Например, соединения с большим содержанием галогена (декалордифенил, хлорированные полифенолы) применяют в сочетании с Sb_2O_3 . Представляют интерес комплексные соединения металлов переменной валентности с различными лигандами, например аминами. Они способны усиливать действие фосфоразотсодержащих антипиренов.

Для получения трудногорючих композиционных материалов на основе эпоксидных смол применяют неорганические соли и гидроксиды металлов (полифосфат аммония, бораты аммония и щелочноземельных металлов, гидроксид алюминия). Для этой цели рекомендованы различные органические соединения фосфора.

Установлено, что при введении в эпоксидную смолу трифенилфосфина в концентрации 6 атомов фосфора на 1000 атомов углерода смолы кислородный индекс возрастает до 33 (рис. 10, кривая 1'). При наличии брома в эпоксидном олигомере можно повысить этот показатель (кривая 1). Не меньшую эффективность обнаруживает трифенилстиббин, способный переходить в газообразное состояние при темпера-

туре, реализуемой на поверхности горящего полимера (рис. 10, кривые 2, 2').

Практическое применение нашли органические эфиры фосфорных кислот, улучшающие физико-механические свойства полимерных материалов. Представляют интерес вещества, способствующие образованию при горении теплоизолирующего пенообразного карбонизованного слоя (дициандиамид, мочевины, меламин).

14. Заключение. Явление горения органических веществ и желание человека управлять им, образно говоря, стары как мир. Однако науку о горении веществ по праву можно считать молодой, лишь только начинающей в полной мере раскрывать свои возможности активно служить на пользу человеку. И совсем юной является та область науки о горении веществ, которая относится к горению синтетических полимеров. Здесь предстоит еще большая работа, как в части исследования самого процесса горения разных материалов (высокопрочных материалов конструкционного назначения, тканей и легчайших пеноматериалов, эластомеров и органических стекол, композитов), так и в части тестирования эффективности способов воздействия на этот процесс, прогнозирования поведения полимерных изделий в критической ситуации при пожаре.

Несомненно, что в будущем в технике и быту все в возрастающем масштабе будут применяться материалы, способные выдерживать действие огня и высоких температур, не выделяя при этом токсичных продуктов. По сравнению с полимерными материалами, производство которых сегодня является крупнотоннажным (полиэтилен, полистирол и др.), негорючие материалы можно назвать материалами второго и третьего поколения. Успехи в области органического синтеза, катализа в химии, расширение сырьевой базы для получения полимеров — все это приводит к постепенному и неуклонному снижению себестоимости термостойких и негорючих полимерных материалов.

Злободневные проблемы настоящего времени диктуют необходимость заниматься снижением горючести полимерных материалов многотоннажного производства. По нашему мнению, здесь перспективны химическая модификация, применение антипиренов реакционноспособного типа.

Особое внимание следует обратить на комплексные соединения металлов. Работы в этом направлении лишь начинают развиваться. Но уже первые шаги указывают на высокую эффективность этого класса антипиренов, их способ-

Юсть воздействовать на процесс горения на каталитическом уровне.

Чего же мы ждем в отношении полимерных материалов от развития науки о горении? Здесь уместно вспомнить высказывание Д. И. Менделеева о том, что естественные науки «научились пересекать пропасти неизвестного, достигать твердых берегов действительности и охватывать весь видимый мир, цепляясь лишь за хорошо обследованные береговые устои». Развитие науки о горении, которое можно уподобить обследованию береговых устоев, позволит воплотить в действительность мечту человека конструировать полимерные материалы по своему усмотрению.

СОВЕТУЕМ ПРОЧИТАТЬ

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, 491 с.

Это одна из лучших монографий, в которой рассмотрено влияние физических процессов тепло- и массопереноса на кинетику химических реакций. В ней развита стационарная теория теплового взрыва. Монография стала классическим пособием, настольной книгой не только для специалистов, работающих в области горения и взрыва, но и для многих студентов, аспирантов и инженерно-технических работников других профессий.

2. Мержанов А. Г. Теория стационарного гомогенного горения конденсированных веществ. Препринт, Черноголовка, 1968, 25 с.

Сделан критический обзор существующих элементарных моделей горения конденсированных систем, которые позволяют определить такие фундаментальные характеристики процесса горения, как скорость и ее зависимость от давления и температуры.

3. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977, 320 с.

В книге рассмотрены характеристики горения (скорость горения, структура пламени), состав продуктов сгорания и химические процессы, протекающие при горении различных по химической природе систем, в том числе полимерсодержащих.

4. Проблемы химической кинетики. К 80-летию академика Н. Н. Семенова. Отв. ред. В. Н. Кондратьев. М.: Наука, 1979, 326 с.

Сборник содержит обзорные работы крупных советских и зарубежных ученых по актуальным направлениям химической физики. В книге нашло отражение современное состояние вопросов кинетики химических реакций в газовой, жидкой и твердой фазах. Освещены новые проблемы в теории и практике процессов горения, роль химического механизма в распространении пламени, роль фосфора и брома в снижении горючести полимеров.

5. Новожилов Б. В. Цепное и тепловое пламя. М.: Знание, 1980, 64 с.

В популярной, доступной форме изложены физико-химиче-