

А.Н. Григоренко, к.т.н., доцент, НУГЗУ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВЫБОРА ДОБАВОК ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ДЫМООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ

(представлено д-ром техн. наук Андроновым В.А.)

На основании результатов проведенных исследований предложен подход выбора добавок для снижения дымообразующей способности эпоксиполимеров. Результаты теоретических изысканий подтверждены экспериментом.

Ключевые слова: эпоксиполимер, дымообразование.

Постановка проблемы. Горение и тление полимерных материалов сопровождается, как правило, выделением дыма, что значительно увеличивает опасность при пожарах. «Видимый дым», выделяющийся при горении полимеров, состоит из жидких частей летучей части пиролизата и твердых веществ (сажа, чешуйки или сферы углерода, зола, возогнаные или мелкодиспергированные ингредиенты, оксиды, выделяемые в случае горения элементоорганических субстратов) [1].

Опасность дыма для человека в условиях пожара проявляется в его комбинированном действии. Частицы сажи, золы, смолообразные вещества снижают видимость в дыму, что не дают возможность покинуть помещение и снижают эффективность тушения пожара. Кроме того, дисперсная фаза, имея развитую поверхность, обладает большей сорбционной способностью. Многие токсичные продукты разложения и горения (хлороводород, цианид водорода, хлор, фосген, диоксид углерода и др. газообразные и парообразные продукты) способны сорбироваться на поверхности дисперсной фазы. Так, например, было установлено, что 1 г твердых частиц дыма, выделяемого ПВХ-материалами при 700°C, несет на себе от 10 до 60 мг хлористого водорода [2]. Поэтому твердая и жидкая фаза дыма является не только светопоглощающей средой, но и токсичной фазой дыма.

Для снижения дымообразующей способности полимеров, в том числе и на основе эпоксидных олигомеров, необходимо понимание закономерностей механизмов их дымообразования.

Анализ последних достижений и публикаций. При горении материалов, помимо их химической природы, основными факторами, определяющими концентрацию и размеры частиц дисперсной фазы дыма, служат [1]: мощность теплового потока, достигающего поверхности горящего материала, химический состав атмосферы, давление,

влажность. Изменение условий горения существенно влияет на характер протекающих процессов, количественные и качественные характеристики образующегося пиролизата, а, следовательно, и на процессы сажеобразования.

Плотный черный дым, часто наблюдаемый при горении полимеров, состоит в основном из микрокапель смолистых веществ и частиц углерода размером 0,1 – 10 мкм. Углеродные частицы имеют обычно форму микросфер или их агрегатов. Микросферы, возникающие в пламени, обычно имеют размеры от 10 до 80 нм. Самые крупные микросферы образуются в результате термического разложения углеводородов при сравнительно низких температурах. Число частиц в агрегатах колеблется от нескольких единиц до нескольких тысяч.

Образование углеродных частиц протекает в три этапа [3]:

- реакции в газовой фазе, приводящие к появлению «предшественников» – соединений, способных служить зародышами углеродных частиц;
- конденсация углеродных зародышей и их карбонизация;
- рост углеродных частиц в результате отложения продуктов пиролиза на поверхности частиц либо вследствие спекания этих частиц.

Вслед за этими тремя этапами может происходить выгорание частиц углерода в пламени. Выгорание определяется условиями, создающимися в пламени: концентрацией окислителя, распределением температур, присутствием катализаторов выгорания.

На основе анализа процессов, происходящих при разложении полимеров и различных низкомолекулярных соединений углерода, авторы [4] отмечают, что тенденции в общей направленности пиролитических реакций веществ аналогичны и для конденсированного, и для газофазного состояния. Различия обусловлены кинетическими закономерностями, связанными с механизмом всего процесса деструкции и его промежуточных стадий, температурными и временными условиями; они проявляются в морфологических особенностях образующегося углерода.

Таким образом, при высоких скоростях нагревания и воспламенения пиролизат снабжает пламя полимеров горючим. В пламени при недостатке кислорода образуется твердый углерод или сажа. Следовательно, основным фактором, определяющим дымообразование в одинаковых внешних условиях (подвод окислителя в пламя), является характер (состав) образующегося пиролизата [5].

Постановка задачи и ее решение. Общих принципов для выбора антипиренов и дымоподавляющих добавок пока не существует. Целью данной работы является разработка подхода выбора добавок для снижения дымообразующей способности эпоксиполимеров.

Вышеприведенные представления о дымообразовании при

горении полимеров позволяют сделать предположение о том, что в основу теории дымоподавления должны быть положены процессы, которые могли бы привести распад полимера к образованию молекулярных осколков (фрагментов цепи), промежуточных продуктов. Эти молекулярные осколки не смогли бы в дальнейшем участвовать в реакциях циклизации, полимеризации, образования сажи. То есть, во-первых, в пиролизате не должно образовываться таких продуктов, как бензол, ацетилен, этилен, 1,3-бутадиен, их ассоциированные радикалы, полициклические ароматические соединения, полиацетилены; во-вторых, необходимо предотвращать циклизацию радикалов или ионов бензола и полиацетиленов, а также полимеризацию ненасыщенных молекул (ацетилена) [1].

На практике понижения дымообразования при горении полимерных материалов добиваются, как правило, путем введения реакционноспособных добавок, переводящих реакции разложения в сторону образования карбонизированного остатка и обеднения пиролизата вышеупомянутыми промежуточными продуктами либо прерывающих газопламенные реакции образования углерода.

Универсальных дымоподавляющих добавок нет. Для разных полимеров эффективны определенные группы веществ [6]. Наиболее распространенным методом снижения дымообразующей способности эпоксидных полимерных материалов является введение в их состав добавок, интенсифицирующих коксообразование. К добавкам этого типа относятся фосфор-, бор-, и азотсодержащие соединения; оксиды, соли и комплексные соединения металлов; их смеси.

Механизм коксообразования в присутствии фосфорсодержащих добавок заключается в их способности образовывать в процессе термоокислительной деструкции кислоты фосфора. Последние служат катализаторами отщепления заместителей в макромолекулярной цепи, циклизации, что способствует образованию углеродного каркаса. Теплоизолирующий слой на поверхности полимера может быть образован также из продуктов термического превращения самих фосфорсодержащих добавок.

Фосфорсодержащие вещества, как правило, вводятся в состав композиционных материалов на основе эпоксидных смол в достаточно больших количествах, что приводит к ухудшению технологических и физико-механических свойств таких материалов. В этом отношении более перспективно использование в качестве коксообразующих добавок значительно меньших количеств неорганических соединений металлов переменной валентности, например, оксидов и ацетатов таких металлов [7], молекулярных комплексов солей металлов [8], соединений ванадия различных классов [9]. Соединения ванадия (V_2O_5 , VCl_3) повышают термостойкость полимеров ($T_{нр}$ возрастает с 170 до 240°C),

снижают интенсивность экзоэффектов окисления, ускоряют реакции дегидрирования и дегидратации, что способствует коксообразованию и уменьшению выхода горючих продуктов пиролиза, при этом возрастает плотность образующегося кокса.

Дымоподавляющая эффективность стимуляторов коксообразования может быть повышена при их совместном использовании со вспенивающими агентами – веществами, распадающимися при повышенных температурах с выделением газовых продуктов [10]. Это приводит к увеличению объема карбонизированного слоя на поверхности горящего полимера. Кроме того, распад вспенивающих агентов способствует уменьшению концентрации предшественников углеродных частиц в газовой фазе.

Для подтверждения предложенных способов снижения дымообразования эпоксиполимеров было произведено ряд исследований [11].

Объектом исследования являлся эпоксиаминный полимер на основе эпоксидного олигомера ЭД-20. Для снижения горючести и дымообразования использовали аммофос – МАФ (основной компонент – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и оксид меди (II).

Для оценки дымообразующей способности были произведены испытания согласно методике ГОСТ 12.1.044-89, при этом был определен коэффициент дымообразования D_m в режиме тления и горения. Испытания проводились для широко известной композиции ЭГ (эпоксидный олигомер ЭД-20 + отвердитель), а также наполненной антипиреном композиции ЭПГ (ЭД-20 + отвердитель + аммофос) и композиции с содержанием антипирена и инициатора коксообразования ЭПДГ (ЭД-20 + отвердитель + аммофос + оксид меди (II)). Во всех случаях использовали отвердитель аминного типа.

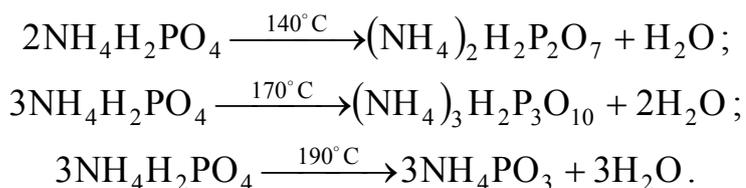
Результаты испытания образцов приведены в табл. 1.

Табл. 1. Дымообразующая способность исследуемых эпоксидных композиций

Композиция	Коэффициент дымообразования, D_m , м ² /кг	
	в режиме горения	в режиме тления
ЭГ	553	1308
ЭПГ	580	1300
ЭПДГ	480	1040

Как видно из результатов исследований, при использовании антипирена коэффициент дымообразования существенно не изменяется. Наблюдается незначительное увеличение коэффициента дымообразования в режиме горения, что, может быть связано с разложением моноаммо-

нийфосфата в условиях теплового воздействия:



Отсюда следует, что характерный белый дым, выделяемый при горении ЭПГ, в основном состоит из водяных паров и адсорбированных на их поверхности продуктов неполного сгорания эпоксидного полимера, таких как, например, бензол или не окисленные алифатические углеводороды.

При совместном использовании антипирена (аммофос) и инициатора коксообразования в виде оксида меди (II) (композиция ЭПДГ) наблюдается снижение коэффициента дымообразования на 15 и 26 % в режиме горения и тления соответственно по сравнению с ненаполненной композицией ЭГ. Снижение дымообразующей способности эпоксиполимерных композиций в присутствии CuO можно объяснить возможным его влиянием на снижение концентрации бензола в продуктах деструкции эпоксиполимеров. Можно предположить несколько путей уменьшения концентрации бензола, основного дымообразователя. Один из путей обусловлен адсорбцией бензола на чистой, неокисленной поверхности меди, с потерей ароматичности бензола. Другой путь может быть связан с каталитическим влиянием оксида меди в виде иона Cu^{2+} (в кислой среде) на реакцию дегидрополиконденсации бензола с образованием полипарафенилена [11].

Вывод. Таким образом, основываясь на результат проведенных теоретических и экспериментальных исследований, можно утверждать, что наилучшим способом снижения дымообразующей способности эпоксиполимеров является совместное использование стимуляторов коксообразования со вспенивающими агентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы снижения горючести и дымообразующей способности материалов на основе пластифицированного ПВХ [Хим. пром-сть. Обзор. инф. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид] / Д.Х. Кулев, Е.А. Китайгора, Н.И. Головненко, В.Б. Мозжухин. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 37 с.

2. Ушков В.А. Пожарная опасность и эксплуатационные свойства материалов на основе вторичного ПВХ / В.А. Ушков, В.М. Лалаян, Б.И. Булгаков и др. // Пласт. массы. – 1995. – №9. – С. 53 – 56.

3. Полимерные материалы с пониженной горючестью / [Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. и др.]; под ред.

А.Н. Праведникова. – М.: Химия, 1986. – 224 с.

4. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Мадорский С.; пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 328 с.

6. Кулев Д.Х. Полимерные материалы с пониженной горючестью и дымообразующей способностью / Д.Х. Кулев // Пласт. массы. – 1985. – № 10. – С. 51-52.

7. Айг Г.Б. Горючесть металлосодержащих эпоксидных материалов / Г.Б. Айг, Н.А. Халтуринский, А.А. Акопян и др. // Армянский химический журнал. – 1983. – Т.36, №5. – С 332-335.

8. Дарбонян Э.Г. Огнестойкие эпоксидные композиции / Э.Г. Дарбонян, М.Г. Мацюян, А.А. Сданян и др. // Армянский химический журнал. – 1983. – Т.36, №4. – С. 263-269.

9. Снижение пожарной опасности противокоррозионных покрытий / [Козлов А.А., Фомичева Н.А., Малашкин С.Е. и др.] – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 29 с.

10. Рубан Л.В. Роль интумесценции в проблеме огнезащите полимеров / Л.В. Рубан, Г.Е. Заиков // Пласт. массы. – 2000. – №1.-С.39-43.

11. Влияние металлосодержащих добавок на механизмы снижения дымообразования эпоксиполимерных композиций [Электронный ресурс] / А.Н. Григоренко // Проблемы пожарной безопасности. – 2012. – Выпуск 31. – С. 155–159. – Режим доступа до журн.: http://nuczu.edu.ua/rus/science/y_ppb/archive/v31.

О.М. Григоренко

Теоретичні передумови вибору добавок для зниження димоутворювальної здатності епоксиполімерів

На підставі результатів проведених досліджень запропоновано підхід вибору добавок для зниження димоутворювальної здатності епоксиполімерів. Результати теоретичних досліджень підтверджені експериментом.

Ключові слова: епоксиполімер, димоутворення.

O.M. Hrihorenko

Theoretical background of additives selection to reduce smoke-generation ability of epoxy-polymer

Based on the results of the research it is proposed approach for selection of additives to reduce smoke-generation ability of epoxy-polymer. The results of theoretical investigations are confirmed by experiment.

Keywords: epoxy-polymer, smoke-generation.