

*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.

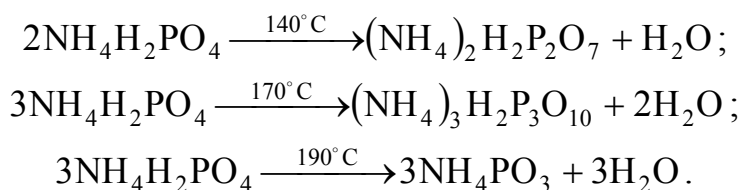
Результаты испытания образцов приведены в табл. 1.

**Табл. 1. Дымообразующая способность исследуемых эпоксидных композиций**

Композиция	Коэффициент дымообразования, $D_m$ , м <sup>2</sup> /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  $\text{CuO}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  (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](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.