

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
2. ГОСТ 30402-96. Материалы строительные. Метод испытаний на воспламеняемость.
3. *Mikkola E., Wichman S.* On the Thermal of Combustible Materials // Fire and Materials. – 1989. – Vol. 14. – С. 87-96.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор С.В. Пугач.

Альменбаев Миржан Маратович – Кокшетауский технический институт МЧС Республики Казахстан; e-mail: make_kz1986@mail.ru; 020000, Республика Казахстан, г. Кокшетау, ул. Акана-Сери, 136; тел.: +74956172626; кафедра пожарной профилактики; преподаватель.

Серков Борис Борисович – Академия государственной противопожарной службы МЧС России; e-mail: serkov@antip.ru; 129301, Москва, ул. Бориса Галушкина, 5; тел.: +74956172728; кафедра пожарной безопасности в строительстве; заведующий; д.т.н.; профессор.

Сивенков Андрей Борисович – e-mail: sivenkov01@mail.ru; тел.: +74956172626; заместитель начальника учебно-научного комплекса проблем пожарной безопасности в строительстве; к.т.н.; доцент.

Almenbaev Mirzhan Maratovich – Kokshetau technical Institute, Ministry of Emergency Situations of the Republic of Kazakhstan; e-mail: make_kz1986@mail.ru; 136, Akana-Seri street, Kokshetau, Respublika Kazahstan, 020000; phone: +74956172626; teacher chair fire prevention.

Serkov Boris Borisovich – Academy of State Fire Service Emergency Russia; e-mail: serkov@antip.ru; 5, Borisa Galushkina street, Moscow, 129301, Russia; phone: +74956172728; head of teaching and research complex issues of fire safety in construction; professor

Sivenkov Andrei Borisovich – e-mail: sivenkov01@mail.ru; phone: +74956172626; deputy chief of teaching and research complex issues of fire safety in construction; cand. of eng. sc.; associate professor.

УДК.691.1

А.А. Аскадский Б.И. Булгаков, М.Н. Попова, А.В. Попов

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРНОЙ
ОПАСНОСТИ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Данная статья посвящена вопросу повышения эксплуатационных показателей и снижения пожарной опасности полимерных материалов на основе вторичных полиолефинов. Проанализировано влияние минеральных наполнителей на диффузионное горение полимеров. Проведено комплексное исследование влияния неразлагающихся неорганических наполнителей на физико-механические и термические свойства полипропилена. Дымообразующая способность наполненного полипропилена рассмотрена на основании представленных ДСК кривых, а зависимость дымообразующей способности вторичного полипропилена в режиме горения и тления от содержания неорганических наполнителей на графиках представленных в работе. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что путем рационального сочетания фосфатных пластификаторов и минеральных наполнителей можно получить материалы на основе вторичных полиолефинов с хорошими эксплуатационными показателями и низкой пожарной опасностью.

Пожарная опасность полимерных материалов; минеральные наполнители; диффузионное горение полимеров; дымообразующая способность фосфатные пластификаторы; минеральные наполнители; полипропилен

A.A. Askadskia, B.I. Bulgakov, M.N. Popova, A.V. Popov

**THE INFLUENCE OF FILLERS ON THE LEVEL OF FIRE DANGER
PHYSICAL-MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES
OF POLYOLEFINS**

This article is devoted to improve performance and reduce fire danger of polymeric materials on the basis of secondary polyolefins. The paper analyzes the effect of mineral fillers on diffusion combustion of polymers. The complex study of the impact of not decaying inorganic fillers on the physicomachanical and thermal properties of polypropylene. Smoke-forming ability filled polypropylene considered on the basis of the DSC curves, and the dependence of smoke-forming ability of polypropylene in the mode of burning and smouldering from the content of inorganic fillers in the graphs presented in this paper. On the basis of carried out research we can conclude that by rational combination of phosphate mineral fillers and plasticizers can be obtained materials on the basis of secondary polyolefins with good performance characteristics and low fire hazard.

Fire danger of polymeric materials; mineral fillers; diffusive combustion of polymers; smoke-forming ability phosphate plasticizers; mineral fillers; polypropylene.

Одним из методов повышения эксплуатационных показателей, снижения пожарной опасности и стоимости полимерных материалов является применение минеральных наполнителей. Наполнители вызывают значительные изменения надструктуры и свойств межфазного слоя композиционного материала. При этом взаимодействие на границе раздела фаз возрастает с повышением дисперсности наполнителей. Высокодисперсные порошкообразные наполнители адсорбируют на своей поверхности молекулы полимера, что ограничивает их подвижность. Это приводит к значительному повышению эксплуатационных свойств синтетических материалов. Усиливающее действие высокодисперсных наполнителей проявляется в основном в области больших деформаций. Для низкодисперсных наполнителей межфазные взаимодействия значительно меньше.

Общим недостатком композиционных материалов с минеральным наполнителем является разность (на порядок) модуля упругости полимера и наполнителя. В результате усадки это приводит к значительной концентрации напряжений на границе полимер-наполнитель. Внутренние напряжения тем больше, чем больше жесткость полимера и различие линейных коэффициентов температурного расширения наполнителя и полимера. Возникающие напряжения могут вызывать разрушение связующего, что особенно проявляется при низких температурах, циклических нагрузках и механических ударах. Трещины распространяются от границы контакта полимера с наполнителем, нарушая монолитность материала, снижая прочностные характеристики и увеличивая его проницаемость.

Развитие метода полимеризационного наполнения привело к значительному расширению ассортимента неорганических наполнителей, используемых для получения композиционных материалов. Так, например, разработаны высоконаполненные полиолефины, в которых содержание неорганических наполнителей (перлит, каолин, туф, мел, оксид и гидроксид алюминия) превышает 90 % мас. Несмотря на это опубликовано незначительное число работ, посвященных установлению основных закономерностей воспламенения и горения полиолефинов, наполненных неорганическими порошкообразными веществами. Поэтому представлялось целесообразным изучить влияние минеральных наполнителей на термостойкость и показатели пожарной опасности полиолефинов.

Полиолефины в условиях горения практически полностью разлагаются, брутто-состав летучих продуктов их пиролиза может быть принят постоянным. Поэтому наполненные полиолефины можно рассматривать как систему, моделирующую более сложные полимерные композиционные материалы, в том числе и склонные к карбонизации в условиях горения.

Наполнители изменяют объемное содержание полимера в материале, однако это практически не сказывается на пределе горения. Этот вывод убедительно подтверждается сравнением значений кислородного индекса (*KИ*) полиэтилена, наполненного близкими по удельной теплоемкости оксидом алюминия и вспученным перлитом. Значения *KИ* наполненного полиэтилена при одинаковом массовом содержании наполнителей, близки во всем диапазоне наполнения несмотря на то, что объемное содержание полимера отличается почти в 100 раз. При этом значения *KИ* полиэтилена и композиционных материалов на его основе не зависят от марки и молекулярной массы полимера, а также способа введения наполнителя (механическое смещение или полимеризационное наполнение).

Влияние минеральных наполнителей на диффузионное горение полимеров связано с дополнительными затратами тепла на их нагрев до температуры горячей поверхности. Поэтому эффективность пламягасящего действия неразлагающихся наполнителей должна определяться их удельной теплоемкостью. Различие значений *KИ* наполненного полиэтилена (табл. 1) носит случайный характер и может быть отнесено к ошибкам измерений, которые при высокой степени наполнения могут быть большими. Теплопроводность наполненных полиолефинов не оказывает заметного влияния на *KИ* образцов. Так, например, при наполнении полиэтилена металлическими порошками ($K = 10$) теплопроводность композиции возрастает более чем на два порядка, однако предел горения не изменяется.

Таблица 1

Горючесть полиэтилена наполненного неразлагающимися наполнителями

Показатели	Наполнители				
	Al ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	Углерод
Удельная теплоемкость наполнителя, кДж/(кг·°С)	0,924	0,252	0,756	0,504	0,714
Кислородный индекс, %	26,5	27,0	27,0	26,0	25,0

Комплексное исследование влияния неразлагающихся неорганических наполнителей на физико-механические и термические свойства полимерных материалов исследованы на примере полипропилена. Данные табл. 2 показывают, что с увеличением степени наполнения полипропилена снижаются температура и теплота плавления, предельные деформационно-прочностные показатели и возрастает жесткость материала. В то же время горючесть (*KИ* равен 17,8...19,4 %) и термостойкость наполненного полипропилена практически не зависит от содержания наполнителей: T_{np} составляет 250... 260 °С, а T_{max} -410...415 °С (табл. 3). ДСК – кривые наполненного полипропилена приведены на рис. 1 и 2. Это указывает на то, что исследованные наполнители не влияют на механизм термоокислительной деструкции, закономерности разрыва макромолекул полипропилена в композитах. Дымообразующая способность (рис. 1, 2) наполненного полипропилена закономерно снижается с ростом содержания неорганических наполнителей. Причем в режиме тления дымообразующая способность наполненных полиолефинов более чем в 3 раза выше, чем в режиме пламенного горения.

Таблица 2

Физико-механические и теплофизические свойства наполненного полипропилена

Показатели	Ненаполненный полипропилен	Наполнители		
		Мел	TiO ₂	ZnO
1	2	3	4	5
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	37,7	30,8	36,6/31,7	36,5/33,7
Относительное удлинение при разрыве, %	642	662/500	650/818	718/624
Твердость по Бриннелю, МПа	55,2	63,8/67,5	57,4/60,2	58,6/65,1
Ударная вязкость, кДж/м ²	7,22	8,72/4,53	6,37/4,08	10,00/8,77
Теплостойкость по Вика, °С	108	97/89	112/111	101/102
Удельная теплоемкость, кДж/(кг, °С)	–	1,56	1,49	1,58
Температура плавления, °С	166,1	163,7	164,7	163,9
Теплота плавления, кДж/кг	62,9	51,1	49,3	49,4

Примечание: числитель – содержание наполнителя 15 мас. %; знаменатель – 30 мас. %.

Удельная теплоемкость полипропилена определена при 30 %-ном наполнении.

Таблица 3

Показатели пожарной опасности наполненного полипропилена

Показатели	Полипропилен	Наполнители		
		Мел	TiO ₂	ZnO
1	2	3	4	5
Кислородный индекс, %	17,4	17,8/19,1	17,9/19,2	18,0/19,4
Температура, °С				
– T _{пр}	250	255/260	255/255	252/260
– 10 %-ной потери массы	290	–/340	325/340	330/340
– 50 %-ной потери массы	385	–/400	387/405	392/400
– T _{max}	410	410/400	415/415	410/410
– самовоспламенения	410	–/420	415/420	410/415
Коэффициент дымообразования, м ² кг, в режиме				
– пиролиза	2145	2040/1760	1840/1430	1880/1470
– горения	820	670/630	640/540	680/560

Окончание табл. 3

Показатели	Полипропилен	Наполнители		
		Мел	TiO ₂	ZnO
1	2	3	4	5
Концентрация CO/CO ₂ в продуктах пиролиза, % объемн., при температуре, °C	1,1/0,5	–	<u>1,6/0,63</u>	<u>1,75/0,88</u>
		<u>1,05/0,42</u>	1/0,75	1,7/1,1
400	1,92/7	–	<u>2,05/5,8</u>	<u>1,5/3,4</u>
		<u>0,9/5</u>	0,75/4,8	0,7/4,8
600				

Примечание: числитель – содержание наполнителя 15 мас. %, знаменатель – 30 мас. %

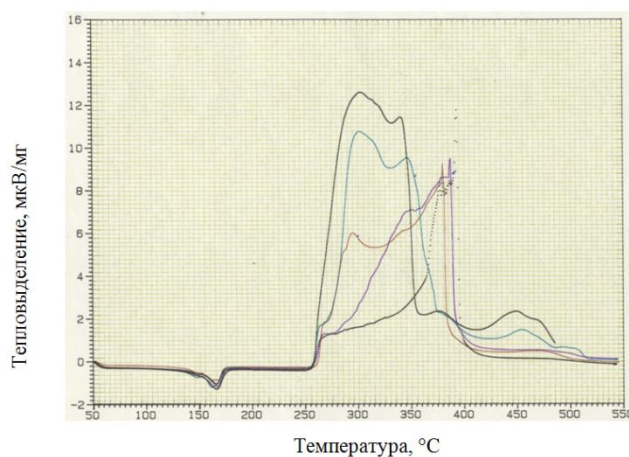


Рис. 1. ДСК кривые полипропилена, наполненного окисью титана: 1 – ПП; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 10 %; 5 – 30 %

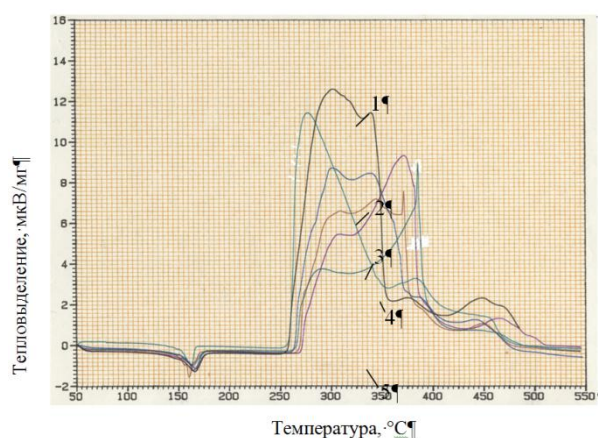


Рис. 2. ДСК кривые полипропилена, наполненного окисью цинка: 1 – ПП; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 10 %; 5 – 30 %

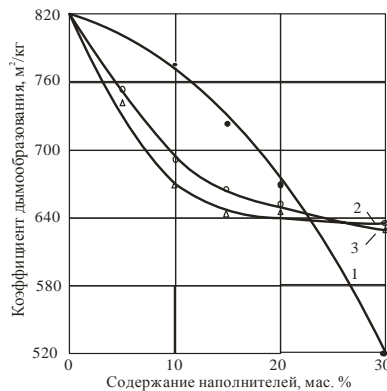


Рис. 3. Зависимость дымообразующей способности вторичного полипропилена в режиме горения от содержания неорганических наполнителей:
1 – ZnO; 2 – TiO₂; 3 – мел.

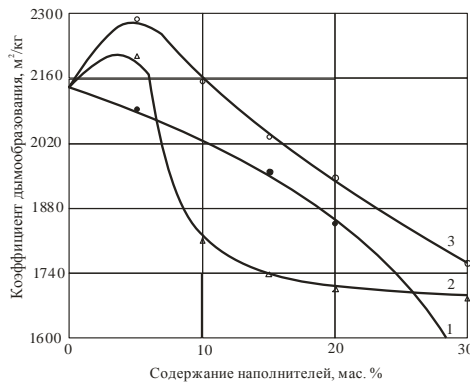


Рис. 4. Зависимость дымообразующей способности вторичного полипропилена в режиме тления от содержания неорганических наполнителей:
1 – ZnO; 2 – TiO₂; 3 – мел

Тепло, поглощаемое наполнителем, разлагающимся в условиях горения композиционного материала, включает несколько составляющих: нагрев наполнителя до температуры дегидратации и остатка до температуры горячей поверхности, теплоту разложения и нагрев продуктов дегидратации до температуры пламени. Для многих наполнителей основной вклад вносит теплота разложения. Поэтому разлагающиеся наполнители более эффективно снижают воспламеняемость композиционного материала.

Анализ данных табл. 4 показывает, что из исследованных наполнителей наиболее эффективен гидроксид магния, обладающий высокой теплоемкостью при повышенных температурах и максимальным эндотермическим эффектом при разложении. Для обеспечения необходимого потока горючих продуктов пиролиза в зону пламени требуется образование большего, по сравнению с ненаполненным полимером, прогретого слоя. Наличие прогретого слоя в зоне ведущей кромки пламени качественно объясняет и значительно большую эффективность наполнителей, особенно разлагающихся, на предельную концентрацию кислорода при распространении пламени по горизонтальной поверхности по сравнению с КИ.

Таблица 4

Термические свойства наполнителей

Показатели	Наполнители				
	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	Na ₂ CO ₃
1	2	3	4	5	6
Температура начала разложения, °С	233,1	331,6	620,4	197,5	133,9
Температура максимальной скорости разложения, °С	307,8	379,1	728,9	437,8	162,5
Максимальная скорость разложения, %/мин	5,27	6,80	5,02	5,97	8,60
Теплота разложения, Дж/г	963,2	1093,0	–	300,9	721,2
Теплоемкость, Дж/(г, К), при температуре, 0 °С					
40	1,49	1,57	1,20	2,14	1,17
80	1,60	2,01	1,43	2,78	1,23
120	1,75	2,21	1,54	2,78	1,37
200	2,00	2,10	1,65	–	–

Следует отметить, что температуры начала и максимальной скорости разложения наполнителей, полученные различными методами, различаются друг от друга. Так, например, для Mg(OH)₂ указанные температуры, полученные методом ТГА, ДТГ и ДСК равны 349,5, 331,6 и 343,6 °С соответственно. Это обусловлено, по-видимому, как различной массой образцов наполнителей (для ТГ-анализа – 11,3 мг, а для ДСК – 5,1 мг), так и чувствительностью приборов.

Изменяя соотношение наполнителей, разлагающихся в условиях горения полимеров с выделением негорючих газов (СО₂, Н₂О), можно регулировать скорость и эндотермический эффект разложения и, следовательно, горючесть композитов. Экспериментальные данные для наполненного полиэтилена низкого давления приведены в табл. 5 (степень наполнения образцов выбрана из условия $K_{гн} = 6500$ кДж/кг).

Для расчета величины $K_{гн}$ использованы табличные значения удельных теплоемкостей и теплот разложения наполнителей. Несмотря на значительное различие величины удельного теплопоглощения и вида негорючего газа, выделяющегося при разложении наполнителя, величина $K_{гн}$ исследованных композиций практически одинакова. Результаты измерений $K_{гн}$ наполненного полиэтилена близки не только в пределах одного класса соединений, но и для всех исследованных наполнителей. Следовательно, основным параметром, определяющим влияние неорганического наполнителя на воспламеняемость полиолефинов, является величина $K_{гн}$.

Таблица 5

Горючесть наполненного полиолефина

Показатели	Наполнители			
	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	NaHCO ₃	MgCO ₃
Удельное количество тепла, поглощаемое наполнителем, кДж/кг	2720	2300	2300	2100
Кислородный индекс, %	29,0	29,5	29,5	30,0

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что путем рационального сочетания фосфатных пластификаторов и фосфор-хлорсодержащих олигомерных модификаторов, гидратосодержащих минеральных наполнителей, оксидов металлов-синергистов снижения воспламеняемости горючести – производных ферроцена, а также в качестве дымоподавителей, можно получить материалы на основе вторичных полиолефинов с хорошими эксплуатационными показателями и низкой пожарной опасностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Халтуринский Н.А., Лалаян В.М., Ушков В.А. и др. Термохимические параметры свечного горения полимерных материалов вблизи предела // Химическая физика. – 1989. – Т. 8, № 1. – С. 112-115.
2. Андрианов Р.А., Булгаков Б.И., Попова М.Н. Снижение пожароопасности пластифицированного ПВХ/Конструкции из композиционных материалов. – 2002. – Вып. 2. – С. 54-57.
3. Андрианов Р.А., Булгаков Б.И., Попова М.Н. Влияние минеральных наполнителей на пожарную опасность поливинилхлорида // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – Вып. 2. – С. 49-51.

Статью рекомендовала к опубликованию к.х.н. Л.С. Григорьева.

Аскадский Андрей Александрович – ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»; e-mail: andrey@ineos.ac.ru; 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; тел.: 89035649347; кафедра полимерных строительных материалов и прикладной химии; д.х.н.; профессор.

Булгаков Борис Игоревич – e-mail: fakultetst@mail.ru; тел.: 849528749143101; кафедра технологии вяжущих веществ и бетонов; к.т.н.; доцент.

Попова Марина Николаевна – e-mail: popovavologda@yandex.ru; тел.: 89671455262; кафедра полимерных строительных материалов и прикладной химии; д.х.н.; профессор.

Попов Андрей Вячеславович – e-mail: 89670580375@mail.ru; тел.: 89671455262; кафедра полимерных строительных материалов и прикладной химии; аспирант.

Askadskia Andrey Aleksandrovich – Federal state educational institution «Moscow state construction University (FSEI HPE Moscow state University); e-mail: andrey@ineos.ac.ru; 26, Yaroslavl highway, Moscow, 129337, Russia; phone: +79035649347; the chair of polymer construction materials and applied chemistry; dr. of chem. sc.; professor.

Bulgakov Boris Igorevich – e-mail: fakultetst@mail.ru; +749528749143101; the department of technology of binders and concretes; cand. of eng. sc.; associate professor.

Popova Marina Nikolaevna – e-mail: popovavologda@yandex.ru; phone: +79671455262; the chair of polymer construction materials and applied chemistry; dr. of chem. sc.; professor.

Popov Andrey Vyacheslavovich – e-mail: +79670580375@mail.ru; phone: +79671455262; the department of polymer construction materials and applied chemistry; postgraduate student.