

УДК 614.8

*О.М. Григоренко, канд. техн. наук, старший викладач НУЦЗУ,
В.О. Пономарьов, викладач НУЦЗУ*

**АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ДОСЯГНЕНЬ У СФЕРІ ЗНИЖЕННЯ
ГОРЮЧОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПВХ**

(представлено д-ром техн. наук Беліковим А.С.)

Проведений аналіз робіт по вивченню впливу крем'янистих наповнювачів на займистість, горючість і димоутворюючу здатність полістиролів на основі полівінілхлориду (ПВХ).

Ключові слова: полімерні матеріали, зниження горючості, полівінілхлорид, крем'янисті наповнювачі.

Постановка проблеми. Полімерні матеріали завдяки своїм широким експлуатаційним властивостям є оптимальним рішенням в різних галузях промисловості і будівництва. З розширенням сфери застосування полімерних матеріалів підвищуються й вимоги, що пред'являються до умов їх переробки і експлуатації. Не звертаючи увагу на екологічну шкідливість, ПВХ зберігає провідне положення на світовому ринку через сприятливе співвідношення властивостей і ціни. Практично всі матеріали і вироби на основі ПВХ містять в своєму складі пластифікатори, які підвищують еластичність і знижують температуру його переробки. В той же час практично всі полімерні матеріали мають один істотний недолік – підвищену пожежну небезпеку [1].

Підвищення вимог до пожежовибухонебезпеки полімерних матеріалів спричинило зменшення попиту на світовому ринку на полімери, що містять в своєму складі традиційні антипірени та ефективно знижують горючість. Дані антипірени сприяють утворенню при горінні високотоксичних сполук. В даний час йде активний пошук рецептур, що задовольняють вимогам усіх стандартів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Природа полімерних матеріалів така, що їх неможливо отримати повністю пожежобезпечними. Єдине, що можна зробити – понизити їх здатність до займання і підтримки горіння. Зниження пожежної небезпеки полімерних матеріалів залишається актуальним завданням, над вирішенням якої працюють у всьому світі. До сучасних засобів зниження горючості полімерних матеріалів відносять введення наповнювачів, нанесення вогнезахисних покриттів, використання галогеновмісних пластифікаторів. Але ці способи, як правило, погіршують механічні властивості, термостабільність і зовнішній вигляд [2].

Крім того, зниження горючості полімерних матеріалів на основі базових полімерів, досягається в результаті хімічної або фізичної

модифікації. Звичайно це введення домішок, які сповільнюють горіння, таких як мінеральні наповнювачі, важкогорючі пластифікатори та антипірени [3].

Дослідженням горючості композицій на основі такого велико-тоннажного полімеру як полівінілхлорид і крем'янистих наповнювачів присвячено досить обмежене число робіт. Однією з причин такої ситуації є уявлення про кремнезем, кварц і подібні матеріали як про інертні наповнювачі, що здатні впливати на горючість композитів лише за рахунок зменшення кількості горючого матеріалу і витрат тепла на нагрів неорганічної фази. З іншого боку, дослідження в області нано- і мікрокомпозитів показують, що при зменшенні розмірності однієї з фаз до декількох сотень нанометрів і нижче можливі значні зміни в хімічних і фізичних властивостях матеріалу.

Найбільш розповсюдженими пластифікаторами, що характеризуються високою сумісністю з ПВХ, є диоктилфталат (ДОФ) і дибутилфталат. Їх введення в композиції ПВХ сприяє значному збільшенню пожежної небезпеки матеріалу, обумовленому зростанням горючості, займистості, димоутворюючої здатності і токсичності продуктів горіння. При вмісті в композиції близько 38 % ДОФ кисневий індекс (КІ) полімерного матеріалу відповідає КІ ДОФ [4]. Найбільшим вмістом пластифікатора (до 150 % відносно вмісту полімеру) характеризуються пластізолі. Для зниження їх горючості використовують різного роду антипірени і активні наповнювачі. До недавнього часу вважалося, що мінеральні наповнювачі відносяться до групи інертних наповнювачів, що не впливають на процеси горіння полімерних матеріалів [5]. Дослідження авторів [6-8] показали, що такі матеріали, як мекатит, вермікулит, діопсид, флогопіт значно змінюють динаміку горіння полімерних матеріалів. Введення до складу ПВХ пластізолів 11 % флогопіту сприяло зниженню максимальної температури продуктів горіння на 30 °С і збільшенню часу її досягнення на 40 с. Таким чином, для зниження горючості пластізолів необхідна висока ступінь наповнення, що негативно позначається на фізико-механічних властивостях матеріалу.

Постановка задачі та її розв'язання. Згадані вище мінеральні наповнювачі складаються з відносно щільних часток з рівною поверхнею, що не сприяє утворенню міцних адгезійних зв'язків наповнювача з полімерним матеріалом. У зв'язку з цим актуальною є задача вивчення останніх публікацій та досягнень, що пов'язані з дослідженням фізико-механічних та пожежовибухонебезпечних властивостей ПВХ-пластізолів, наповнених пористим матеріалом з розвинутою поверхнею.

Проведений аналіз [3-9] показав, що перспективним напрямком досліджень є використання у якості наповнювача діатоміту – скам'я-

нілих крем'янистих стулок діатомових водоростей з незначною домішкою глини.

У роботі [9] показана висока здібність кремнеземного мінералу діатоміту до пригнічення процесу горіння ПВХ пластізолів, що значно перевищувала ефективність відомих силікатів і алюмосилікатів в результаті утворення сітки зчеплень макромолекул полімеру мікро- і нанопористими частками наповнювача, а також встановлено, що уповільнення процесів горіння ПВХ-пластізолів при введенні діатоміту обумовлене як підвищенням термостійкості матеріалу, так і утворенням на його поверхні в процесі горіння шарів пінококсу, що обмежує вихід летючих продуктів в зону горіння і перенесення тепла в тверду фазу. Формування вказаного шару відбувається в результаті взаємодії продуктів деструкції полімеру з діатомітом, що протікає за участю силанольних груп наповнювача.

Авторами [6] також зафіксовано істотне зниження горючості пластізолних композицій при одночасному введенні в їх склад ефірів фосфорної кислоти і діатоміту внаслідок синергетичного впливу вказаних домішок на процеси горіння. У результаті запропоновано новий підхід до конструювання вогнестійких матеріалів на основі різних полімерів шляхом введення в них активних антипіренів та інших домішок, у тому числі що мають обмежену сумісність з ПВХ, адсорбованих стулок діатомей з утворенням мікрокапсул.

Модифікація ПВХ шляхом введення різних домішок часто ускладнюється їх поганою сумісністю з полімером. Висока пористість діатоміту дозволяє його використовувати як носій подібних рідких речовин. У якості крем'янистого наповнювача, що в ході термічного розкладання полімеру може утворювати керамічні структури на поверхні зразків може бути використаний тетраетоксисилан (ТЕОС) [9].

Аналіз результатів термічних досліджень [9] матеріалів показав, що ТЕОС впливає на максимальну температуру продуктів горіння. Позитивним ефектом можна вважати зниження втрати маси зразків на 2,5 і 10,8 % в зразках, що містять 0,6 і 1,4 % ТЕОС відповідно, в порівнянні з композиціями без кремнійорганічних домішок.

З метою пониження горючості ПВХ-пластізолів до їхнього складу найчастіше додають сполуки фосфору. Однак, високий вміст фосфорорганічних компонентів (особливо рідких), погано сумісних з ПВХ, погіршує механічні властивості пластізолу. Крім того, при горінні фосфоровмісних сполук виділяються токсичні оксид фосфору і фосфорні кислоти. З іншого боку, здатність часток діатоміту адсорбувати рідини дозволяє використовувати їх для конструювання мікрокапсульованих антипіренів у вигляді мікрочасток, усередині яких знаходиться рідкий антипірен. При цьому виключається проблема сумісності антипірену з полімером, а при горінні матеріалу відбува-

ється розбризкування мікрокрапель антипірену, що дозволяє досягти максимального ефекту.

Висновки. На основі проведеного аналізу останніх публікацій, що стосуються зниження горючості полімерів на основі полівінілхлориду було встановлено, що перспективним напрямком досліджень є використання у якості наповнювачів крем'янистих сполук із пористою структурою, наприклад, діатоміту.

Разом з крем'янистими наповнювачами можуть бути використані фосфоровмісні сполуки. це рішення дозволяє одночасно вирішити дві проблеми: по-перше, знизити горючість ПВХ-пластизолів за рахунок синергетичного впливу ефірів фосфорної кислоти і діатоміту на процеси горіння та, по-друге, покращити механічні властивості наповненої ПВХ композиції у порівнянні з ненаповненою, що пояснюється здатністю крем'янистих наповнювачів адсорбувати рідкі антипірени.

ЛІТЕРАТУРА

1. Воробьев В.А. Горючесть полимерных строительных материалов / Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушаков В.А. – М.: Химия, 1976. – 224 с.
2. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / Кодолов В.И. – М.: Химия, 1976. – 157 с.
3. Плотникова Г.В. Снижение воспламеняемости поливинилхлоридных пластизолов / Г.В. Плотникова, С.Ф. Малышева, А.К. Халлиулин, К.Л. Кузнецов, В.П. Удилов, А.В. Корнилов // Пластические массы. – 2008. – № 6. – С. 25 - 29.
4. Мухин Ю.Ф. Современное состояние проблемы снижения горючести пластифицированного поливинилхлорида / Ю.Ф. Мухин, С.А. Чернецкий, А.Я. Корольченко // Пожаровзрывобезопасность. – 1998. – № 2. – С. 42-43.
5. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерных материалов пониженной горючести / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57 - 63.
6. Полимерные материалы пониженной горючести: Тезисы докладов 5 международной конференции. 1-2 октября 2003 г., Волгоград. – Волгоград: Политехник, 2003. – С. 29-33.
7. Шеков А.А. Влияние кремнийсодержащих наполнителей на свойства поливинилхлоридных материалов / А.А. Шеков, А.Н. Егоров, В.В. Анненков // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – № 6. – С. 57 - 62.
8. Шеков А.А. Поливинилхлоридные материалы пониженной горючести на основе кремнистых створок диатомей / А.А. Шеков,

В.В. Анненков, Е.Н. Даниловцева, А.Н. Егоров // Пожаровзрывобезопасность. – 2007. – № 4. – С. 21 - 25.

9. Шеков А.А. Композиционные полимерные материалы пониженной горючести на основе поливинилхлорида и диатомита: автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата хим. наук: спец. 02.00.06 “Высокомолекулярные соединения по химическим наукам” / А.А. Шеков. – Иркутск, 2007. – 22 с.

nuzu.edu.ua

А.Н. Григоренко, В.А. Пономарев

Анализ современных исследований в сфере снижения горючести полимерных материалов на основе поливинилхлорида.

Проведен анализ работ по изучению влияния кремнистых наполнителей на воспламеняемость, горючесть и дымообразование пластизолей на основе ПВХ.

Ключевые слова: полимерные материалы, снижение горючести, поливинилхлорид, кремнистые наполнители.

A. Grigorenko, V. Ponomarev

Analysis of current research in the field of reducing the flammability of polymer materials based on polyvinyl chloride.

An analysis of studies on the influence of siliceous fillers on flammability, combustibility and smoke formation plastisols based on PVC.

Keywords: polymer materials, reducing flammability, polyvinyl chloride, siliceous fillers.