

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ АНТИПИРЕНОВ РАЗЛИЧНОГО ВИДА НА ГОРЮЧЕСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Л. Антонова¹, В.Е. Сыцко¹, В.М. Шаповалов²

¹Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, Республика Беларусь

²Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

АННОТАЦИЯ

Актуальность

Важной и актуальной проблемой является повышение огнестойкости полимерных материалов. Горение полимеров является сложным физико-химическим процессом. При изучении процесса горения полимеров выявлено, что самогашение материалов происходит в следствие испарения с поверхности большого количества частиц, не подлежащих горению, а также образование защитных полимерных пленок на поверхности, которые не способны поддерживать горение. Использование антипиренов является важным для прекращения или замедления распространения огня. Разработка ассортимента негорючих полимерных материалов различного назначения является актуальной научно-практической задачей.

Цель работы – изучить влияние наиболее общедоступных и недорогих антипиренов на горючесть и физико-механические свойства полимеров, в частности полипропилена. Была поставлена задача изготовления образцов из полипропилена (ПП) с добавлением антипиренов, для улучшения огнестойкости, методом горячего прессования.

Материалы и методы исследования

Использовали порошкообразный полипропилен и антипирены, такие как:

- гидроксид алюминия (ГОСТ 11841);
- гидроксид магния (ГОСТ 34444);
- борат цинка (ТУ 11307-015-91);
- меламин (ГОСТ 7579);
- полифосфат аммония (ГОСТ 12.1.007).

Исследование физико-механических параметров образцов на прочность и изгиб. Исследование образцов на огнестойкость методом огневой трубы.

Результаты исследования

Наиболее прочными и огнеустойчивыми являются образцы, в состав которых входит меламин. Прочность образца ухудшается при большом количестве добавки в смеси. Для каждого состава необходим определенный режим прессования (время, давление, температура плавления). Среднее время прессования 3–5 минут, оптимальная температура плавления 190–210 °С. Сделан вывод, что наличие в смеси двух или более веществ, способствует достижению большего эффекта в сравнении с эффектами, которые наблюдаются при использовании таких же веществ по отдельности. Так же можно сделать вывод, что наибольший объем применения занимают гидроксиды алюминия и магния. Элементы в огнезащитных составах также реагируют по-разному с огнем. Антипирены должны быть подобраны для каждого типа материала, придавая обработанным материалам максимально возможные огнезащитные свойства.

Ключевые слова: горючесть; полипропилен; антипирены; гидроксиды; огнестойкость.

Информация о статье: поступила 6 сентября 2023 года.

STUDY OF VARIOUS FIRE RETARDANTS ON THE FLAMMABILITY OF POLYPROPYLENE MATERIALS

Alena L. Antonava¹, Valiantsina E. Sytsko¹, Victor M. Shapovalov²

¹Belarusian Trade and Economic University of Consumer Cooperation, Republic of Belarus

²V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

ABSTRACT

This article provides information about additives that are used to reduce the flammability of polymer compositions, in particular, flame retardants. At a certain degree of concentration of flame retardants in the material, the fire stops burning, due to various physical and chemical processes that occur, which do not allow the flame to ignite. The characteristics of the flame retardants used by the authors in their scientific research are given. These flame retardants are the following: aluminum hydroxide, magnesium hydroxide, melamine, zinc borate, ammonium polyphosphate. It has been studied that phosphorus-containing compounds have a plasticizing ability, and are also able to increase the fire resistance of plastics. Under the influence of high temperatures, metal hydroxides decompose. The formation of water dilutes the flammable gases that are released during decomposition, reducing the rate of combustion. The effectiveness of hydroxides depends on their content in the polymer. Magnesium hydroxide is more expensive than aluminum hydroxide, but has a higher heat resistance. Flame retardants are key components in reducing the destructive effects of fire. The addition of flame retardants to plastics increases the fire protection parameters of materials, as well as general safety and stability parameters. The use of flame retardants is important because modern homes, with an increasing number of electronic products, pose a higher risk of fire. Therefore, flame retardants provide protection against the destructive effects of fire of various materials. In turn, flame retardants are capable of providing a high degree of fire protection.

Keywords: flammability; polypropylene; flame retardants; hydroxides; fire resistance.

Article info: received September 6, 2023.

Важной и актуальной проблемой является повышение огнестойкости полимерных материалов. Горение полимеров является сложным физико-химическим процессом. При изучении процесса горения полимеров выявлено, что самогашение материалов происходит в следствие испарения с поверхности большого количества частиц, не подлежащих горению, а также образование защитных полимерных пленок на поверхности, которые не способны поддерживать горение. В данной статье приведена информация о добавках, которые используются для снижения горючести полимерных композиций, в частности такими добавками являются антипирены. При определенной степени концентрации антипиренов в материале, замедляется процесс его горения, благодаря происходящим различным физическим и химическим процессам, которые не дают пламени разгореться. Дана характеристика используемых авторами антипиренов в своем научном исследовании. Этими антипиренами явились: гидроксид алюминия, гидроксид магния, меламин, борат цинка, полифосфат аммония. Изучено, что фосфорсодержащие со-

единения обладают пластифицирующей способностью, а также способны повышать огнестойкость пластикаторов. Под воздействием высоких температур гидроксиды металлов разлагаются. Образование воды способно разбавить горючие газы, которые выделяющихся при разложении, а также ослабить действие кислорода и уменьшить скорость горения. Эффективность гидроксидов зависит от их содержания в полимере [1].

Для повышения огнестойкости полимеров применяется несколько способов: введение в композицию наполнителей с пониженной горючестью; нанесение на поверхность огнезащитного покрытия; введение огнезащитных добавок – антипиренов. Наиболее эффективным является применение третьего способа. Использование антипиренов является важным для прекращения или замедления распространения огня. Задержка вспышки уменьшает скорость и интенсивность горения и увеличивает количество времени для ликвидации возгорания. Применение огнезащитных составов важно тем, что современные дома с увеличением количества электронных изделий представляют более высо-

кий риск возникновения пожара. Следовательно, огнезащитные составы являются защитой от разрушительного воздействия огня различных материалов. В свою очередь антипирены способны обеспечивать высокую степень огнезащиты. Огнезащитные составы, являются ключевыми компонентами в сокращении разрушительного воздействия огня. Добавление огнезащитных составов в пластмассы, повышает параметры огнезащиты материалов, а также общие параметры безопасности и устойчивости [2].

Следует отметить, что антипирены не являются взаимозаменяемыми. Некоторые антипирены работают сами по себе, другие увеличивают противопожарные преимущества других антипиренов. Разновидность огнезащитных материалов необходима потому, что материалы, которые необходимо сделать огнеупорными, сильно отличаются по своей физической природе и химическому составу, поэтому они ведут себя по-разному во время сгорания.

Согласно закономерности горения полимеров, после того, как установился стационарный режим горения вблизи источника зажигания, в зависимости от условий окружающей среды (от концентрации кислорода, давления, температуры, скорости набегающего потока), теплофизических и термохимических свойств, геометрии образца и др., могут реализоваться два случая. Пламя либо локализуется, либо распространится по поверхности полимерного материала, что приведет к увеличению очага горения и полному охвату пламенем горючего материала. Поскольку точное решение двумерной задачи распространения пламени не представляется возможным, существует ряд приближенных моделей. Обычно задачу о распространении пламени по поверхности полимерного материала разделяют на два случая. Первый случай соответствует распространению пламени по поверхности образца из полимерного материала, толщина которого намного больше толщины прогретого слоя. Такие материалы принято относить к термически толстым топливам. Второй случай – когда толщина полимерного образца сравнима с толщиной прогретого слоя – это термически тонкие материалы. Кроме того, теплообмен пламени с поверхностью полимера сильно зависит от направления скорости потока окислителя по от-

ношению к скорости распространения пламени [3].

Авторами был проведен эксперимент, целью которого стало изучение влияния наиболее общедоступных и недорогих антипиренов на горючесть и физико-механические свойства полимеров, в частности полипропилена. Была поставлена задача изготовления образцов из полипропилена (ПП) с добавлением антипиренов, методом горячего прессования для изготовления плит ДПК, применяемых в строительстве [4]. Первоначально был определен состав содержания компонентов, масс.% (таблица 1).

Использовали такие антипирены как:

- гидроксид алюминия (ГОСТ 11841);
- гидроксид магния (ГОСТ 34444);
- борат цинка (ТУ 11307-015-91);
- меламин (ГОСТ 7579);
- полифосфат аммония (ГОСТ 12.1.007).

Когда в материале присутствуют антипирены, обработанные огнезащитными составами, они могут действовать тремя основными способами, чтобы остановить процесс горения:

1. Прерывать стадию горения огня.
2. Ограничивать процесс декомпозиции.
3. Разбавлять горючие газы и концентрации кислорода в зоне пламени путем испускания воды, азота или других инертных газов.

На сегодняшний день антипирены широко применяются в технологическом процессе, это указывает не только на высокий спрос, но и на наличие устойчивого научного прогресса в плане развития не только существующих антипиренов и огнезащитных составов, но в производстве новых препаратов, обеспечивающих высочайший уровень огнезащиты в обработанных поверхностях и материалах.

Одним из основных технологических направлений являются строительные материалы, к ним относятся:

- Кровельные компоненты
- Электрические провода и кабели
- Изоляционные материалы
- Краски и покрытия, применяемые к различным строительным материалам, включая стальные конструкции, металлические листы, дерево, гипс и бетон
- Композитные панели
- Изделия из конструкционной и декоратив-

Таблица 1 – Составы композиций на основе полипропилена с добавлением антипиренов

Образец №	Содержание компонентов, масс. %					
	ПП	Al (OH) ₃	Mg (OH) ₂	C ₃ H ₆ N ₆	2ZnO·3B ₂ O ₃ ·3,5H ₂ O	(NH ₄ PO ₃) _n
1	75	15			10	
2	60	30			10	
3	50	45			5	
4	40	60				
5	75		15		10	
6	60		30		10	
7	50		45		5	
8	40		60			
9	60			30	10	
10	60			30		10
11	60			40		

ной древесины [5].

Условия проведения эксперимента: гранулы полипропилена были измельчены при помощи жидкого азота в ножевой мельнице. Предварительно взвешивали и смешивали полипропилен с антипиренами. Затем состав засыпали в формы 150x35 мм. Температура пресса устанавливалась по датчику от 190 до 230 °С, данная температура выбрана исходя из анализа данных технологических регламентов производства. Плотность варьировалась от 15 до 50 ед. (0.7–2.2 Мпа), время выдержки составляло 3–5 минут. Полученные образцы остывали и в дальнейшем проводились физико-механические испытания. На рисунке 1 представлены образцы смешанного измельченного полипропилена с антипиренами.

На рисунке показано, что фракция антипиренов достаточно крупная, это говорит о плохом смешивании компонентов между собой и необходимости предварительного просеивания антипиренов. Видны следы выстрелов газов из пресс-форм. Тем не менее образцы являются достаточно прочными.

Над изготовленными образцами были проведены физико-механические испытания. Измерялись: ширина (мм), толщина (мм), сила (**H**), прочность на изгиб (Н/мм²), модуль упругости (Н/мм²). Прочность при изгибе является мерой, показывающей, насколько хорошо материал со-

противляется изгибу, или какова жесткость материала. Во время действия изгибающей нагрузки в образце действует целая комбинация разнонаправленных (растягивающих и сжимающих) сил. Характеристикой материала, подверженного изгибающим нагрузкам, выступают значения максимального напряжения и деформации на наружной поверхности образца. Прочность образцов на изгиб показана в таблице 2.

Минимальное значение показателя прочности на изгиб – 10.18 Н/мм² (образец № 3), максимальное значение – 37.86 Н/мм² (образец № 10). По модулю упругости 8 образцов, минимальное значение – 1142.97 Н/мм² (образец № 3), максимальное значение – 5722.28 Н/мм² (образец № 10).

Далее проводилось исследование внутренней плотности образцов. Измерялись: длина (мм), ширина (мм), толщина (мм), масса (г), поверхностная плотность (кг/м²), плотность (кг/м³). Профиль внутренней плотности рентгеном показан в таблице 3.

Минимальное значение показателя «Поверхностная плотность» – 1.67 кг/м² (образец № 6), максимальное значение – 3.39 кг/м² (образец № 4). Минимальное значение показателя «Плотность» – 648 кг/м³ (образец № 8), максимальное значение – 1111 кг/м³ (образец № 3).



Рисунок 1 – Образцы измельченного полипропилена с антипиренами

Таблица 2 – Изгиб исследуемых образцов

Образец №	Ширина	Толщина	Сила	Прочность на изгиб	Модуль упругости
	мм	мм	Н	Н/мм ²	Н/мм ²
1	51.40	2.59	41	24.97	-
2	51.74	3.55	68	21.90	2963.55
3	53.81	4.06	43	10.18	1142.97
4	51.22	3.56	37	11.97	-
5	50.12	3.22	84	33.94	4509.60
6	51.10	2.08	34	32.30	-
7	52.02	4.38	86	18.10	3138.78
8	49.50	4.57	54	10.97	2613.62
9	49.99	3.26	78	30.83	5149.10
10	52.45	2.74	71	37.86	5722.28
11	48.79	3.56	87	29.55	4674.49

Таблица 3 – Профиль внутренней плотности

Образец №	Длина	Ширина	Толщина	Масса	Поверхностная плотность	Плотность
	мм	мм	мм	г	кг/м ²	кг/м ³
1	32.54	38.85	1.99	2.69	2.13	1069
2	39.02	34.03	2.75	3.45	2.60	945
3	41.90	32.32	2.89	4.35	3.21	1111
4	40.59	33.93	3.60	4.67	3.39	942
5	38.19	33.80	3.28	3.65	2.83	862
6	39.50	35.50	1.85	2.34	1.67	902
7	43.61	35.29	4.09	5.09	3.31	809
8	40.57	33.58	4.17	3.68	2.70	648
9	38.77	34.28	2.56	3.36	2.53	988
10	40.43	33.92	2.77	3.82	2.79	1006
11	40.04	34.33	2.95	3.50	2.55	863

Третьим испытанием было исследование образцов на горючесть. К методам исследования горючести полимеров относят:

- кинетические методы исследования горючести;
- тепловые методы исследования горючести;
- температурные методы исследования горючести;
- метод кислородных индексов.

Для предварительной оценки горючести полимерных образцов был использован кинетический метод исследования – «Определение стойкости к действию накала» (ГОСТ 10456-69). При данном методе горючесть полимерного образца определяется качественными показателями от 0 (горючий пластик) до 5 (негорючий), получаемыми замером длины обогреваемой части образца и потери массы образца, спустя 180 секунд соприкосновения с накалившимся стержнем. Так же использовали экспресс-метод «огневой трубы», определяя скорость и характер горения по времени самостоятельного горения и по изменению массы в процессе горения. Высушенный (влажность не более 10 %) и взвешенный (с точностью до 0,01 г) образец (размеры листовых образцов 150 × 45 × 1–10 мм) и подготовленный к испытанию по методу «огневая труба» подвешивают вертикально в центре стальной трубы (165 × 50 × 0,5 мм) так, чтобы нижний конец его выступал

из нижнего края трубы на 5 мм, расстояние от нижнего края образца до кромки горелки (бытовой газ или этанол) 10 мм и поджигают пламенем горелки с угла их торца. Минимальное время, необходимое для поджигания образца, измеряют секундомером, максимальное время обычно составляет 2–2,5 минуты. После поджигания горелку удаляют, измеряют продолжительность самостоятельного горения (или тления) и изменение массы образца. Горючими материалами считают те, которые теряют более 20 % массы и горят после удаления пламени горелки более минуты [6]. Горючесть образцов представлена в таблице 4. Было исследовано: потеря массы (%), повреждение площади (%), группа горючести (Г).

Наибольшая потеря массы у образца № 1 – 52,8 %, наименьшая потеря массы у образца № 4 – 2,3 %. Наибольшее повреждение площади у образца № 1 – 55,2, наименьшее повреждение площади у образца № 10 – 2 %. Все образцы, кроме первого относятся к группе горючести – Г1.

После проведенных физико-механических испытаний образцов сделан вывод, что наиболее прочными и огнеустойчивыми являются образцы, в состав которых входит меламин. Прочность образца ухудшается при большом количестве добавки в смеси. Необходима корректировка процентного соотношения компонентов. Для

Таблица 4 – Горючесть образцов

№ образца	масса, г до горения	масса, г после горения	потеря массы, %	площадь, см ²		повреждение площади, %	группа горючести Г
				до горения	после горения		
1	9.01	4.25	52.8	50.7	22.7	55.2	Г2
2	13.23	11.89	10.1	50.7	49	3.3	Г1
3	14.35	12.58	12.3	52.5	49.7	5.3	Г1
4	16.30	15.92	2.3	52.5	50.7	3.4	Г1
5	12.97	-	-	52.5	-	-	-
6	10.63	-	-	52.5	-	-	-
7	17.01	-	-	52.5	-	-	-
8	16.73	15.59	6.8	52.5	48.6	7.4	Г1
9	11.96	11.06	7.5	50.7	47.2	6.9	Г1
10	14.29	13.55	5.2	52.5	51.4	2	Г1
11	13.83	13.25	4.2	50.7	50	1.3	Г1

каждого состава необходим определенный режим прессования (время, давление, температура плавления). Среднее время прессования 3–5 минут, оптимальная температура плавления 190–210 °С. Сделан вывод, что наличие в

смеси двух или более веществ, препятствующих образованию огня, способствует достижению большего эффекта в сравнении с эффектами, которые наблюдаются при использовании таких же веществ по отдельности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кнунянц, И. Л. (1988), *Химическая энциклопедия*, Москва, Советская энциклопедия, 623 с.
2. Макнил, И. К. (1978), *Полимерная наука, Химическое издание*, 1978, № 16, С. 95.
3. Снегирев, А. Ю. (2017), Автокатализ при термическом разложении полимеров, *Деградация и стабильность полимера*, 2017, № 137, С. 151–161.
4. Халтуринский, Н. А., Берлин, А. А., Попова, Т. В. (1984), Горение полимеров и механизмы действия антипиренов, *Успехи химии*, 1984, № 2, С. 53.
5. Зарипов, И. И., Вихарева, И. Н., Буйлова, Е. А., Берестова, Т. В., Мазитова, А. К. (2022), Добавки для понижения горючести полимеров, *Нанотехнологии в строительстве*, 2022, № 14, С. 156–161.
6. ГОСТ 28157 (2018), *Пластмассы. Методы определения стойкости к горению*, Москва, Межгосударственный стандарт, 7 с.

REFERENCES

1. Knunyanc, I. L. (1988), *Himicheskaya enciklopediya* [Chemical Encyclopedia], Sovetskaya enciklopediya, Moscow, 623 p.
2. Maknil, I. K. (1978), *Polymer Science* [Polimernaja nauka], *Himicheskoe izdanie – Chemical Edition*, 1978, № 16 p. 95.
3. Snegirev, A. Yu. (2017), *Autocatalysis during thermal decomposition of polymers* [Avtokataliz pri termicheskom razlozhenii polimerov], *Degradacija i stabil'nost' polimera – Degradation and stability of the polymer*, 2017,

- № 137, pp. 151–161.
4. Halturinskij, N. A., Berlin, A. A., Popova, T. V. (1984), Polymer combustion and mechanisms of action of flame retardants [Gorenie polimerov i mehanizmy dejstvija antipirenov], *Uspekhi himii – Advances in chemistry*, 1984, № 2, p. 53.
 5. Zaripov, I. I., Vihareva, I. N., Bujlova, E. A., Berestova, T. V., Mazitova, A. K. (2022), Additives for reducing the flammability of polymers [Dobavki dlja ponizhenija gorjuchesti polimerov], *Nanotekhnologii v stroitel'stve – Nanotechnology in construction*, 2022, № 14, pp. 156-161.
 6. GOST 28157 (2018), *Plastmassy. Metody opredelenija stojkosti k goreniju* [Plastics. Methods for determining resistance to combustion], *Mezhhosudarstvennyj standart*, Moscow, 7 p.

Информация об авторах

Information about the authors

Антонова Елена Леонидовна

Магистр товароведения, аспирант, Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, Республика Беларусь.
E-mail: viramaina3@yandex.by

Сыцко Валентина Ефимовна

Доктор технических наук, профессор, Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации, Республика Беларусь.
E-mail: val19-10@mail.ru

Шаповалов Виктор Михайлович

Доктор технических наук, профессор, Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь.
E-mail: v.shapovalov@tut.by

Alena L. Antonava

Master of Merchandising, Postgraduate Student, Belarusian Trade and Economic University of Consumer Cooperation, Republic of Belarus.
E-mail: viramaina3@yandex.by

Valiantsina E. Sytsko

Doctor of Science (in Engineering), Professor, Belarusian Trade and Economic University of Consumer Cooperation, Republic of Belarus.
E-mail: val19-10@mail.ru

Victor M. Shapovalov

Doctor of Science (in Engineering), Professor, V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus.
E-mail: v.shapovalov@tut.by