

А. В. Павлович, А. С. Дринберг,
Л. Н. Машляковский

**ОГНЕЗАЩИТНЫЕ
ВСПУЧИВАЮЩИЕСЯ
ЛАКОКРАСОЧНЫЕ
ПОКРЫТИЯ**

Издательство «ЛКМ-пресс»
Москва
2018

УДК 667.6
ББК 30.37
35.74
П12

Павлович Александр Владимирович.

П12 Огнезащитные вспучивающиеся лакокрасочные покрытия / А.В. Павлович, А.С. Дринберг, Л.Н. Машляковский — М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2018. — 488 с., ил. 225, табл. 62.

ISBN 978-5-906271-05-1

Книга посвящена вопросам разработки, производства и применения огнезащитных вспучивающихся составов. Рассмотрены теоретические основы горения органических полимеров, большое внимание уделено особенностям поведения полимерных пленкообразователей, входящих в состав вспучивающихся покрытий. Представлены наиболее перспективные виды покрытий на основе различных пленкообразующих полимеров, рассмотрены их состав, особенности вспучивания, преимущества, области применения и перспективы использования при огнезащите различных объектов.

В издании приведены основные правоустанавливающие документы по сертификации, необходимые для применения огнестойких покрытий в строительстве и промышленности.

Книга рассчитана на инженеров и технологов лакокрасочной промышленности, студентов и аспирантов химических вузов, а также специалистов, работающих в строительстве, нефтяной и газовой отраслях, Министерстве обороны и МЧС и занимающихся огнезащитой различных объектов.

ISBN 978-5-906271-05-1

УДК 667.6
ББК 30.37
35.74

Рецензенты:

д.т.н., проф. О.Э. Бабкин

д.х.н., проф. Г.К. Ивахнюк

Научный редактор

к.т.н. О.Н. Скороходова

Литературный редактор

С.Н. Сомова

Компьютерная верстка

О.Г. Егин

Содержание

Предисловие	6
Смоленский лакокрасочный завод	8
Глава 1. Пиролиз и горение полимерных материалов.....	11
1.1. Процессы высокотемпературного пиролиза и горения полимерных материалов.....	11
1.2. Условия горения	17
1.3. Деструкция полимеров при горении	20
1.4. Особенности горения полимерных пленок и покрытий.....	29
1.4.1. Распространение пламени	29
1.4.2. Пределы горения полимерных пленок.....	37
1.4.3. Влияние размеров и природы полимерных пленок и подложек на процесс горения.....	39
1.5. Качественные и количественные характеристики горючести полимерных пленкообразователей.....	53
1.6. Зависимость кислородного индекса от строения полимеров.....	60
1.7. Целлюлозное и углеводородное горение	62
1.7.1. Целлюлозное горение.....	62
1.7.2. Углеводородное горение.....	63
Глава 2. Методы снижения горючести	73
2.1. Введение антипиренов-добавок	74
2.1.1. Оксиды алюминия, соединения кадмия, бора, висмута, кремния	75
2.1.2. Галогенсодержащие антипирены	78
2.1.3. Фосфорсодержащие антипирены.....	82
2.1.4. Полимерные и микрокапсулированные антипирены.....	92
2.2. Применение антипиренов-реагентов	93
2.2.1. Галогенсодержащие антипирены.....	94
2.2.2. Фосфорсодержащие антипирены.....	95
2.2.3. Горючесть фосфорсодержащих полимеров	97
2.3. Химическая модификация пленкообразователей.....	99
2.3.1. Хлорирование	100
2.3.2. Сульфохлорирование.....	100
2.3.3. Фосфорилирование	101

2.4. Влияние пигментов, наполнителей и пластификаторов на горючесть покрытий	102
Глава 3. Механизм интумесцентного действия вспучивающихся покрытий	109
3.1. Некоторые особенности горения органических полимеров	109
3.2. Представления, обобщения и выводы Вандерсала.....	111
3.2.1. Критерии для выбора компонентов.....	111
3.2.2. Создание огнезащитных систем и принцип их действия	115
3.3. Физико-химические процессы, протекающие при интумесценции	116
3.3.1. Термическое поведение индивидуальных вспучивающихся антипиренов	116
3.3.2. Взаимодействие в системе кислотный агент — карбонизирующееся соединение	121
3.4. Некоторые современные представления о вспучивающихся антипиренах и интумесцентном действии ОВП	135
Глава 4. Особенности термической деструкции пленкообразователей.....	157
4.1. Алкидные смолы.....	157
4.2. Акриловые сополимеры	173
4.3. Меламиноформальдегидные олигомеры.....	185
4.4. Карбаминоформальдегидные олигомеры.....	197
4.5. Кремнийорганические полимеры.....	208
4.6. Поливинилацетат	220
4.7. Полиуретаны	229
4.8. Сополимеры винилхлорида.....	238
4.9. Фенолформальдегидные олигомеры.....	256
4.10. Хлоркаучук.....	273
4.11. Эпоксидные смолы.....	284
Глава 5. Свойства и области применения огневспучивающихся покрытий	309
5.1. Алкидные покрытия.....	309
5.2. Акриловые покрытия.....	328

5.3. Покрытия на основе меламиноформальдегидных смол.....	338
5.4. Покрытия на основе карбаминоформальдегидных смол.....	351
5.5. Кремнийорганические покрытия	362
5.6. Покрытия на основе поливинилацетата	373
5.7. Полиуретановые покрытия	385
5.8. Покрытия на основе сополимеров винилхлорида	397
5.9. Покрытия на основе фенолформальдегидных смол.....	414
5.10. Покрытия на основе хлоркаучука.....	428
5.11. Эпоксидные покрытия.....	437
Глава 6. Сертификация огнезащитных покрытий	459
6.1. Обязательная пожарная сертификация	460
6.2. Добровольная пожарная сертификация	466
6.3. Нормативные документы стран ЕС, устанавливающие требования к оценке огнезащитных вспучивающихся покрытий.....	467
6.4. Стандарты и нормативные документы по огнестойким покрытиям	473
<i>Приложение</i>	
Огневспучивающиеся материалы, выпускаемые в России.....	476
Огневспучивающиеся материалы зарубежного производства на российском рынке.....	486

Предисловие

Требования, предъявляемые к современной технике и конструкциям из различных материалов, включают не только высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики, но обязательно предусматривают определенный уровень огнестойкости.

В последнее время значительно возросло число техногенных катастроф, которые, как правило, сопровождаются разрушительными пожарами, поэтому предотвращение распространения пламени становится первоочередной задачей при безопасной эксплуатации зданий и сооружений.

Важнейшим элементом системы противопожарной безопасности различных объектов является огнезащита строительных конструкций. Она должна обеспечивать повышение огнестойкости конструкций до необходимого уровня, снижение их пожарной опасности, предотвращение зарождения, развития и распространения пламени. Для создания эффективной огнезащиты используют целый комплекс различных методов. Одним из наиболее эффективных и доступных способов придания огнестойкости различным материалам служит нанесение на них огнезащитных вспучивающихся покрытий (ОВП) интумесцентного типа. Интумесцентная технология защиты изделий от горения с помощью лакокрасочных материалов (ЛКМ) является сравнительно новой и заключается во вспучивании и превращении в кокс специального покрытия, находящегося на защищаемой поверхности. Образующийся при этом вспененный коксовый слой, являющийся физическим барьером, предохраняет в течение определенного времени конструкции от воздействия пламени и высоких температур, а также диффузии кислорода к горючему материалу подложки.

В монографии рассмотрены теоретические основы горения органических полимеров, представлены два механизма горения веществ: углеводородный и целлюлозный. Большое внимание уделено особенностям поведения полимерных пленкообразователей в составе ОВП. Подчеркивается их главенствующая роль в этих композициях, которая проявляется, начиная с момента формирования исходного покрытия, действует на протяжении всего процесса его трансформации под влиянием теплового потока и заканчивается при образовании защитного слоя кокса. Детально рассмотрена термическая деструкция практически всех видов полимерных пленкообразователей и протекающие при этом процессы, обуславливающие коксообразование. Впервые показана взаимосвязь между склонностью полимеров к высокотемпературному структуриро-

ванию и эффективностью их огнезащитного действия в составе специальных покрытий.

Отдельная глава посвящена наиболее перспективным видам ОВП на основе различных пленкообразующих полимеров, рассмотрен их состав, особенности вспучивания, преимущества, области применения и перспективы использования при огнезащите различных объектов.

В издании представлены основные правоустанавливающие документы по сертификации, необходимые для применения огнестойких покрытий в строительстве и промышленности, а также описаны этапы получения пожарного сертификата.

В книге рассмотрены новейшие тенденции в создании противопожарных покрытий, обобщен большой материал исследовательской работы отечественных и зарубежных ученых и накопившийся опыт в производстве огнезащитных ЛКМ.

Авторы приносят искреннюю благодарность всем, кто помогал в работе над книгой.

Особая признательность и благодарность нашему коллеге и товарищу В. В. Владенкову за понимание значимости этой работы, поддержку и большой личный вклад в создание монографии. Без его активного участия и неоценимой спонсорской помощи это издание могло не состояться. Он является соавтором ряда публикаций, вошедших в книгу. Многие научные и технические аспекты, описанные в монографии, обсуждались с ним и его партнером В. Н. Изюмским, который, к сожалению, покинул нас.

Сотрудникам СПбГТИ(ТУ): профессору А. В. Гарабаджиу, доценту Т. Э. Маметнабиеву, инженерам А. А. Денисову, Н. Г. Дидковскому и Г. Р. Недведскому за ценные советы, замечания и поддержку при работе над материалом.

Заместителю директора по научной деятельности ВШ ТБ СПбПУ О. А. Зыбиной за конструктивные консультации по вопросам сертификации огнезащитных покрытий.

Благодарим наших редакторов и всех сотрудников издательства «ЛКМ-пресс», работавших над изданием монографии.

Авторы выражают надежду, что книга будет полезна не только инженерам и технологам лакокрасочной промышленности, но также строителям, студентам профильных вузов, технологам по окраске промышленного и специального оборудования, специалистам нефтяной и газовой отраслей, Министерства обороны и МЧС, занимающихся огнезащитой различных объектов.

Мы будем признательны внимательным читателям за высказанные замечания и пожелания по материалам книги.

Авторы



Смоленский лакокрасочный завод

Смоленский лакокрасочный завод (СЛКЗ) — новое предприятие, созданное в России в 1999 г. Оно специализируется в области разработки, производства и реализации ЛКМ различного назначения.

В настоящее время это одно из ведущих, динамично развивающихся крупнотоннажных производств лакокрасочной продукции в Российской Федерации.

В структуру СЛКЗ входят:

- цех по синтезу поликонденсационных смол и полиэфиров;
- два цеха по производству ЛКМ;
- научно-исследовательская лаборатория;
- испытательная лаборатория;
- универсальная опытно-промышленная установка для синтеза полимерных пленкообразователей и других веществ.

Производственная площадка имеет развитую инфраструктуру, все виды транспортных коммуникаций, включая железную дорогу. В наличии — системы энергообеспечения и оборотного водоснабжения, собственное производство пара и сжатого воздуха, емкостное и складское хозяйство, автопарк.

На предприятии работают более 100 человек. В штат входят инженеры и научные сотрудники высокой квалификации, занимающиеся на-

учными исследованиями и выполняющие работы по проектированию новых объектов.

СЛКЗ всегда находится в авангарде внедрения прогрессивных технологий и новшеств. В производственной практике предприятия освоены:

- новейшее импортное и отечественное оборудование;
- полная автоматизация производственных циклов;
- постоянная модернизация и совершенствование технологических процессов;
- экологически безопасные технологии;
- система утилизации отходов и рекуперации растворителей.

СЛКЗ производит продукцию для населения и практически для всех отраслей промышленности Российской Федерации. Ассортимент выпускаемой продукции включает:

- антикоррозионные ЛКМ;
- фасадные краски;
- интерьерные водно-дисперсионные краски;
- алкидные и полиэфирные смолы;
- ЛКМ общего назначения;
- противопожарные краски;
- ЛКМ для индустриального комплекса и др.

Указанную продукцию завод выпускает под собственными торговыми марками: *Slaven, Colorika, Colorika aqua, Colorika PROF, Colorika&Tex, Specco, Colorika master class* и под торговой маркой *Welesgard*.

Суммарная производственная мощность СЛКЗ по выпуску продукции составляет более 20 тыс. т в год, из них производство полимерных смол — более 5 тыс. т, ЛКМ различного назначения — более 15 тыс. т. В настоящее время предприятием изготавливается и реализуется более 100 видов ЛКМ строительного, бытового и промышленного назначения. Средний годовой объем продаж товарной продукции осуществляется на сумму около 1 млрд руб.

Благодаря разветвленной сбытовой сети лакокрасочная продукция всех выпускаемых торговых марок широко представлена в оптовой и розничной продаже в России, Беларуси, Казахстане, странах Балтии и Средней Азии.

На СЛКЗ разработана программа развития и модернизации действующего производства, реализация которой в 2018–2021 гг. позволит удвоить производственные мощности до более 40 тыс. т товарной продукции в год. Программой предусмотрены:

- реконструкция производства поликонденсационных и полимерных смол, увеличивающая их выпуск до 30 тыс. т в год;

-
- модернизация производства ЛКМ с увеличением объема выпуска продукции различного назначения свыше 20 тыс. т в год.

К преимуществам сотрудничества с СЛКЗ относятся не только высокое качество продукции и хорошая репутация предприятия, но и возможность комплектной поставки материалов практически для любых объектов и в требуемых объемах. При необходимости специалисты фирмы могут в сжатые сроки разработать и выпустить новые материалы с учетом специфических требований заказчика, оказать консультационные услуги непосредственно на окрашиваемых объектах, обучить персонал предприятия-заказчика, а также обеспечить технический надзор за качеством окрасочных работ с предоставлением гарантий на все виды покрытий. Готовы предоставить подробную техническую информацию по системам покрытий и их эксплуатационным характеристикам.

214020, г. Смоленск, ул. Шевченко, д. 79.
+7 (4812) 62-26-51 — отдел сбыта
+7 (4812) 31-04-44 — отдел снабжения
www.slkz.ru, e-mail: slkz@slkz.ru

Глава 1.

Пиролиз и горение полимерных материалов

1.1. Процессы высокотемпературного пиролиза и горения полимерных материалов

Горение полимеров — сложный многостадийный самоподдерживающийся процесс, который сопровождается экзотермическими реакциями окисления-восстановления, а также, как правило, свечением или образованием пламени, распространяющегося в пространстве с дозвуковой скоростью.

Большинство полимеров и полимерных материалов являются более или менее легко сгорающими продуктами и при температурах выше 300 °С устойчиво горят на воздухе. Несмотря на сходство горения газовых смесей и полимеров, для последних характерна своя специфика, проявляющаяся в основном в двух аспектах. Во-первых, топливом при горении полимера являются продукты его термической и термоокислительной деструкции, происходящей при воздействии на него высокотемпературных тепловых потоков. От состава и количества продуктов пиролиза, предшествующего воспламенению и горению полимеров, во многом зависят характеристики и закономерности самого горения. Однако кинетика и механизм деструкции многих природных и синтетических полимеров даже при относительно невысоких температурах и скоростях термического воздействия изучены недостаточно [1, с. 12]. Во-вторых, горение большинства полимеров лимитируется процессами массо- и теплопередачи и определяется условиями диффузии горючих продуктов разложения и кислорода воздуха и их смешения. Поэтому горение большинства полимерных материалов является диффузионным, а пламя относят к диффузионным в отличие от газовых, которые образуются в процессе горения, лимитируемом скоростями химических реакций топлива и окислителя и, таким образом, протекающем в кинетическом режиме. Газовое пламя часто называют предварительно перемешанным.

В настоящее время широко распространена модель горения полимеров, предложенная Бостиком с сотр. [2] и неоднократно подтвержденная экспериментально. Согласно этой модели, процесс начинается с поглощения полимером тепловой энергии, поступающей с тепловым потоком извне. Под воздействием этой теплоты развиваются реакции деструкции, приводящие к разложению полимера на горючие жидкие и газообразные продукты и часто твердый остаток. Теплота, выделяющаяся в

результате протекания таких реакций, не успевает отводиться наружу, разогревает полимер и еще более ускоряет деструкцию. Далее наступает экзотермическая стадия сгорания выделяющихся жидкостей и главным образом газообразных продуктов.

Горение полимеров является одновременно гомогенным и гетерогенным процессом. При чисто гетерогенном горении, когда процесс протекает на границе раздела фаз, имеет место достаточный подвод к поверхности горящего полимера окислителя и одновременно быстрое удаление образовавшихся горящих газов. Если их удаления не происходит, что чаще всего и наблюдается, то горючие газы самостоятельно вступают в реакцию с кислородом воздуха. Это приводит к гомогенному газофазному горению, когда между реагентами отсутствует поверхность раздела.

При высокотемпературном пиролизе материалов пониженной горючести, как правило, наблюдается образование новой фазы — коксового остатка (или карбонизованного слоя), который выгорает при взаимодействии с газообразным окислителем, причем скорость такого гетерогенного процесса лимитируется диффузией кислорода из газовой фазы к выгорающей поверхности.

Процесс горения развивается во времени, поэтому обычно выделяют четыре временных стадии [3]:

I — стадия нагрева полимера;

II — стадия деструкции;

III — стадия воспламенения;

IV — стадия собственно горения.

На каждой стадии протекают специфические физико-химические процессы, которые определяют состояние системы. Этим стадиям соответствуют [1, с. 46; 3] следующие области или зоны волны горения (рис. 1.1):

I — зона прогрева полимерного материала до температуры начала физико-химических превращений, где происходит термическая деструкция и в незначительной степени возможно окисление;

II — поверхностная зона, в которой протекают основные реакции разложения конденсированной фазы (К-фазы);

III — предпламенная зона, или зона «шипящей» реакции, где низкомолекулярные вещества, выделяющиеся при газификации К-фазы, смешиваются в нагретым воздухом, разлагаются и окисляются под действием кислорода и свободнорадикальных частиц; визуально наблюдается в виде темной области в пламени;

IV — зона пламени, которая начинается в области достаточной концентрации продуктов разложения; здесь выделяется основная часть

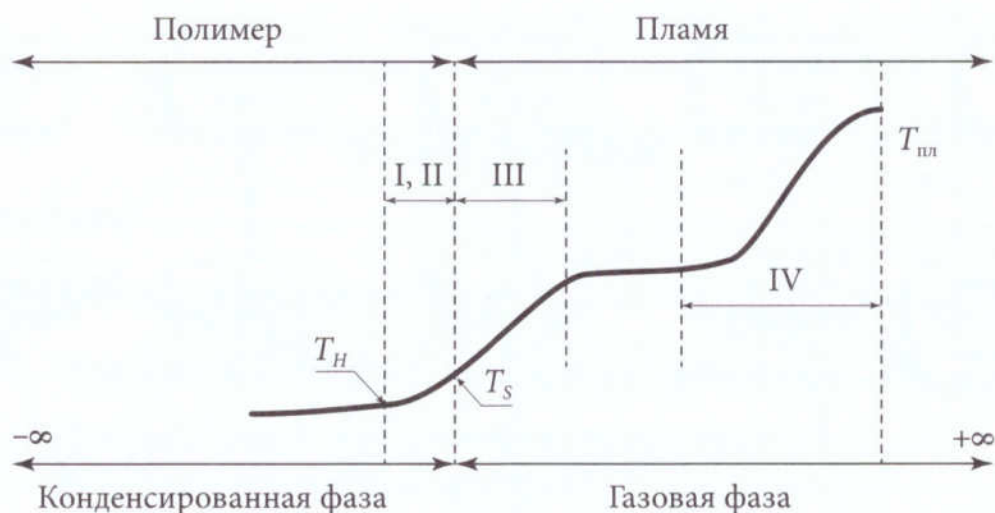


Рис. 1.1. Схема структуры волны горения полимера: T_H , T_S , $T_{пл}$ — температура начальная, поверхности при пиролизе, пламени соответственно

тепловой энергии, наблюдаются максимальная температура и световая эмиссия;

V — зона продуктов сгорания (догорания), где завершается большинство реакций окисления, а продукты реакции смешиваются с холодным воздухом.

Недостатком схемы, изображенной на рис. 1.1, является то, что на ней выделены лишь общие особенности процесса горения и не выявлены специфические явления, характерные для горения полимеров. Гораздо более полной представляется схема, предложенная Ал.Ал. Берлиным (рис. 1.2). Принципиальным ее достоинством является детализация процесса, позволяющая предварительно наметить пути снижения горючести: увеличение теплоты газификации, уменьшение теплового потока на полимер за счет повышения теплопотерь, уменьшения теплоты горения, понижения температуры пламени вследствие разбавления его негорючими продуктами.

Процесс горения полимеров возникает чаще всего в результате воспламенения летучих соединений в газовой фазе, хотя, как следует из упомянутого выше, он может начаться также вследствие гетерогенной реакции на поверхности раздела фаз. При этом возможны два основных режима зарождения горения:

- самовоспламенение за счет протекания реакции во всем объеме полимера;
- вынужденное воспламенение (зажигание) за счет протекания реакции в небольшом объеме полимера под действием внешнего источника с дальнейшим воспламенением всей системы [1, с. 16].

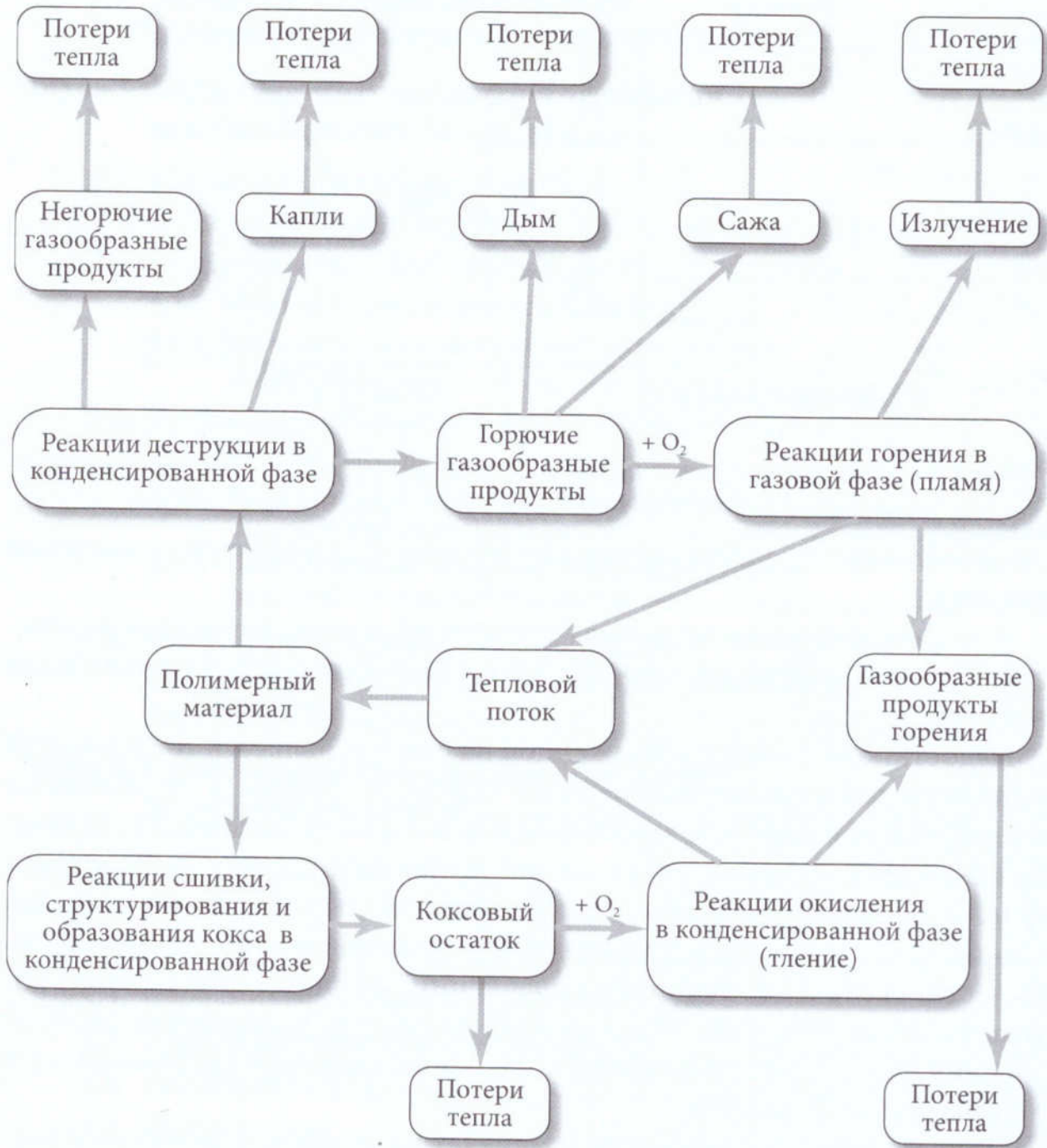


Рис. 1.2. Схема горения полимеров [4]

Для полимеров наиболее характерен режим зажигания. Поэтому критические условия воспламенения в значительной степени определяются источником зажигания и условиями окружающей газовой среды. Вопросы, связанные с зажиганием, подробно освещены в [4], поэтому кратко рассмотрим лишь основные модели зажигания в К- и газовой фазах.

Все эти модели основаны на том, что из полимера при действии на него теплового потока выделяются летучие соединения со скоростью, пропорциональной мощности теплового потока [5]; температура поверхности полимера определяется условиями пиролиза. При этом продук-

ты пиролиза смешиваются с окислителем и образуется предварительно перемешанная газовая смесь, которая по достижении критических условий воспламеняется. Время релаксации процессов в газовой фазе намного (почти на четыре порядка) меньше времени распределения теплоты в К-фазе, а время задержки зажигания (от момента подвода внешнего источника до момента воспламенения при его отсутствии) определяется временем создания прогретого слоя в К-фазе. Основываясь на этих положениях, а также на некоторых допущениях (массовая скорость деструкции и концентрация окислителя в газовой фазе постоянны; теплопровод от источника зажигания к полимеру кондуктивный; тепловыделение в газовой фазе осуществляется за счет реакций второго кинетического порядка и некоторых других), Зельдович с сотр. пришли к выводу [6, с. 158], что воспламенение полимера при действии внешнего источника зажигания (накаленное тело) происходит при условии, когда критический теплоотвод от накаленного тела q_3 достигает следующего значения:

$$q_3 = \left[2\lambda_r \frac{RT_r^2}{E} Q_r K \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \right]^{0,5}, \quad (1.1)$$

где λ_r — теплопроводность газовой фазы, Вт/м·К;
 T_r — температура источника зажигания, К;
 Q_r — тепловой эффект реакций в газовой фазе, Дж;
 K — предэкспоненциальный множитель;
 E — эффективная энергия активации реакций пиролиза, Дж/моль;
 R — газовая постоянная.

Авторами [4] оценен второй важный параметр зажигания — время задержки зажигания (τ_3). Показано, что τ_3 пропорционально теплопроводности полимера и, кроме того, зависит от концентрации окислителя в окружающей среде согласно соотношению:

$$\ln \tau_3 \approx -2 \ln [O_2] + \text{const}, \quad (1.2)$$

которое подтверждено экспериментально.

Температура зажигания T_3 , т.е. минимальная температура накопленного тепла, при которой полимер воспламеняется, может достигать высоких значений. Она почти всегда более 1000 °С, а для поликарбоната и поливинилхлорида (ПВХ) составляет 1176 и 1260 °С соответственно [4]. По данным [7], для нового синтезированного пленкообразователя полидиметил-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфоната (ПМБФ) с основным звеном $-\text{CH}_2-\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2]=\text{CCl}-\text{CHCl}-$ температура зажигания составляет 1310 °С.

Несмотря на многочисленные исследования, химический механизм зажигания окончательно неясен, так как процесс осложняется плохим перемешиванием летучих соединений и окислителя. Кроме того, негорючие продукты деструкции разбавляют газовую фазу. Однако очевидно, что момент и место зажигания смеси продуктов деструкции и окислителя определяются всеми химическими, физическими, геометрическими и гидродинамическими особенностями системы [6, с. 154].

Как подчеркивалось ранее, горение полимеров протекает в диффузионном режиме, поэтому его движущей силой являются процессы тепло- и массопереноса. Перенос тепла осуществляется от пламени к еще неповрежденным участкам полимера по различным элементарным механизмам: конвекции и теплопроводности (теплоотдачи), излучения, механического движения расплава полимера в виде слоев, капель, брызг. При теплоотдаче тепловая энергия переносится за счет движения частиц вещества и разности плотностей слоев среды при различных температурах. Часто заметную роль играет теплопередача излучением. При превышении определенных размеров очага горения конвективная передача тепла от пламени к полимеру может заменяться теплопередачей излучением [8, с. 45]. Процесс «механического» переноса тепла за счет движения горячего расплава полимера теоретически недостаточно проанализирован, хотя такие попытки и предпринимались [9].

Интенсивность переноса массы характеризуется введенным Сполдингом безразмерным параметром B . Число Сполдинга вводится для процесса горения, протекающего в условиях неподвижной (относительно поверхности) кромки диффузионного пламени (например, при создании так называемого плоского пламени, возникающего при горении в противотоке окислителя). Оно определяет движущую силу массопереноса из K -фазы и является мерой интенсивности горения [1, с. 50]. Число Сполдинга можно рассчитать из материального баланса на границе раздела фаз. Но поскольку при горении наблюдается теплоперенос, то число Сполдинга (которое в этом случае характеризует интенсивность и массо-, и теплопереноса) чаще находят из уравнения энергетического баланса:

$$B = [(Y_{\text{ок}}/\gamma) \Delta H_{\text{ст}} - c_p (T_s - T_0)]/L, \quad (1.3)$$

где $Y_{\text{ок}}$ — массовая доля окислителя (чаще всего кислорода) в окружающей среде;

γ — стехиометрическое соотношение кислорода и топлива;

$\Delta H_{\text{ст}}$ — теплота сгорания полимера;

c_p — теплоемкость полимера;

T_s — температура поверхности полимера;
 T_0 — температура окружающей среды;
 L — теплота газификации полимера.

В [1, с. 51] уравнение (1.3) представлено в виде:

$$B = (Y_{ок}/\gamma) B_c - b, \quad (1.4)$$

$$B_c = \Delta H_{cr} - L; b = c_p (T_s - T_0)]/L. \quad (1.5)$$

Определяющим фактором при горении является отношение теплот сгорания и газификации [1, с. 52]. Кэнари [10, с. 193] предложил уточненное уравнение с учетом излучения от пламени.

Поскольку B является мерой интенсивности горения, можно выразить массовую скорость горения \dot{m} через B [4]:

$$\dot{m} \approx \ln(1 + B). \quad (1.6)$$

Важно отметить, что число Сполдинга нельзя прямо коррелировать со степенью горючести и строением полимера, поскольку оно зависит как от характеристик полимера и концентрации окислителя, так и от температуры газификации. В то же время, как правило, менее горючие полимеры имеют более низкие значения B , что особенно характерно для карбонизирующихся материалов.

1.2. Условия горения

Принципиально важен вопрос о пределах существования диффузионных пламен полимеров и, соответственно, критических явлениях при их горении. В настоящее время установлены критические условия (пределы) горения полимеров по многим параметрам системы: концентрации окислителя в окружающей среде, скорости его потока, давлению и температуре среды, толщине слоя горючего материала, уровню перегрузок и т.д. [1, с. 13]. Наличие таких пределов пламенного горения полимеров является следствием понижения температуры пламени и, следовательно, скорости химических реакций из-за тепловых потерь и неблагоприятных условий подвода реагентов в зону пламени. Зельдович [11], анализируя задачу о горении неперемешанных смесей, предположил одностайдность химической реакции и конечность ее скорости. Он показал, что при увеличении количества топлива, поступающего в зону реакции, оно не успевает «переработаться» до критического значения, а температура пламени понижается до минимума:

$$T_{\text{пл}}^{\text{мин}} = T_{\text{пл}} - 3RT_{\text{пл}}^2 / E_{\text{гор}}, \quad (1.7)$$

где $T_{\text{пл}}$ — адиабатическая температура пламени,
 $E_{\text{гор}}$ — энергия активации реакции горения.

Избыток топлива и окислителя охлаждает пламя до температуры $< T_{\text{пл}}^{\text{мин}}$, что приводит к погасанию. Максимальное значение $T_{\text{пл}}$ соответствует температуре стехиометрической реакции горючего с окислителем, отражая, таким образом, химическую природу реагентов. При прочих равных условиях влияние строения полимера должно особенно сильно проявиться вблизи пределов диффузионного горения, когда в соотношении скоростей тепловыделения и теплопотерь важную роль играют кинетические факторы.

При анализе пределов существования диффузионных пламен Халтуринский с соавторами [4] предлагают использовать число Дамкелера [6, с. 82]:

$$Dam = \tau_d / \tau_x,$$

где τ_d, τ_x — характерные времена, соответственно, диффузии и химической реакции.

Погасание наступает при $Dam = Dam_{\text{кр}}$, где $Dam_{\text{кр}}$ — число Дамкелера на пределе горения. Значение Dam можно вычислить согласно [12], где показано, что все способы огневой защиты направлены на снижение Dam . Эти способы, о которых упоминается в [4], направлены на изоляцию топлива, уменьшение концентрации окислителя, охлаждение топлива и окислителя, ингибирование гомогенных и гетерогенных реакций, увеличение скорости обдува.

Можно выделить три типа пределов горения [13, с. 467].

1. *Предел по теплопотерям в окружающую среду.* К этому типу, в частности, относится широко известный и очень часто применяемый предел по концентрации кислорода в окружающей среде. Его впервые открыли Фенимор и Мартин, показавшие, что для устойчивого горения необходимо наличие минимальной концентрации кислорода (кислородный индекс, КИ). КИ — минимальная концентрация кислорода в ламинарной азот-кислородной смеси, когда еще наблюдается устойчивое плазменное горение образца. Значение КИ определяется по формуле:

$$\text{КИ} = [\text{O}_2] / ([\text{O}_2] + [\text{N}_2]), \quad (1.8)$$

где $[\text{O}_2]$ и $[\text{N}_2]$ — объемная доля кислорода и азота в предельной смеси, %.

Предельная концентрация кислорода зависит от индивидуальных свойств полимера (температуры пламени, числа Сполдинга) и внешних условий (температуры окружающей среды, теплоемкости инертного компонента в окислительной среде, тепловых потерь) [14]. С ростом температуры окружающей среды КИ снижается. Отсюда можно найти температуру, при которой полимер будет гореть на воздухе. Эта предельная температура (ниже которой наблюдается срыв пламени на воздухе) называется температурным индексом.

Модификацией метода КИ является определение предельной концентрации кислорода (ПКК) при поджигании образца снизу. При этом пламя распространяется снизу вверх, охватывая значительную часть поверхности. Теплотери из кромки пламени в этом случае минимальны, поэтому значение ПКК всегда ниже, чем КИ.

2. *Предел по скорости конвекции в окислительной среде* (срыв пламени по Зельдовичу).

Скорость натекающего потока окислителя сложным образом влияет на процесс горения. С одной стороны, увеличение скорости потока интенсифицирует горение (за счет возрастания тепловыделения). С другой стороны, при этом уменьшается время пребывания реагентов в зоне реакции, что может привести к снижению полноты сгорания и увеличению конвективных теплотерь. Эти два процесса конкурируют, и каждый из них может сыграть главную роль в предельных явлениях. Повышение или снижение параметров горючести зависит от конкретной ситуации при горении. Например, с увеличением скорости потока КИ полиметилметакрилата (ПММА) возрастает, что Кришнамарти объясняет понижением температуры пламени за счет конвективного уноса теплоты потоком холодного окислителя [15].

3. *Предел по минимальному количеству топлива*, поступающего в пламя и способному снабдить его достаточным количеством горючего. К этому типу относятся пределы по размерам образцов. В этом случае можно исследовать самые разнообразные ситуации:

- влияние подложек с высокой (теплопроводящие) и низкой (теплоизолирующие) теплопроводностью;
- горение в зазоре между полимером и массивной стенкой;
- горение многослойных («сэндвичевых») систем;
- горение на цилиндрических подложках (нити, проволоки).

В связи с этим полезно ввести понятие предельного размера горения — наименьшего характерного размера образца, ниже которого самостоятельное горение в данных условиях невозможно.

Обобщая рассмотренное, следует отметить, что область устойчивости горения полимеров можно выразить формулой [1, с. 81]:

$$f(Y_{ок}, p, g, T, a_i, H) = \text{const}, \quad (1.9)$$

где p — давление;
 g — ускорение свободного падения;
 a_i — параметры индивидуальных свойств полимера;
 H — характерный размер образца.

Изменение любого из параметров меняет тепловой баланс и приводит к срыву диффузионного горения.

1.3. Деструкция полимеров при горении

Как отмечалось выше, разложение К-фазы значительно влияет на закономерности горения полимеров. Поэтому при изучении процесса горения полимеров и его ингибирования исследование закономерностей термодеструкции играет первостепенную роль.

Термическую и термоокислительную деструкцию детально изучали многие исследователи (С. Мадорский, Н. Грасси, В. В. Коршак и др.) как с точки зрения теории, так и в приложении к решению специальных проблем горения полимеров [1, 4 и др.]. Мы рассмотрим лишь принципиально важные вопросы.

Кинетика и механизм деструкции полимеров в условиях высокоэнергетических воздействий практически не исследованы, что связано со сложностью изучения быстропротекающих процессов при высоких температурах. В связи с этим естественен вопрос: насколько данные, полученные при использовании умеренных режимов деструкции, пригодны для изучения разложения полимеров в жестких условиях горения? Сама постановка такого вопроса приводит к заключению, что процессы термодеструкции полимеров можно разделить на две группы. К первой относится объемная изотермическая деструкция, а ко второй — поверхностная деструкция полимера, получившая название линейного пиролиза (ЛП), который характеризует одномерное распространение фронта волны термического разложения под действием внешнего источника энергии [16]. Скорость линейного пиролиза $V_{лп}$ (с учетом теплотерь через боковую поверхность полимерного образца) предложено рассчитывать по уравнению [17]:

$$V_{лп} = \frac{lRT_s^2 K \exp(-E/RT_s)}{E(T_s - T_0)} \sqrt{\frac{\lambda_n}{kl}}, \quad (1.10)$$

где l — размер образца;
 $\lambda_{\text{п}}$ — теплопроводность полимера;
 k — коэффициент теплоотдачи;
 E — эффективная энергия активации реакций пиролиза;
 $T_{\text{с}}$ — температура поверхности полимера;
 T_0 — температура окружающей среды;
 R — газовая постоянная.

Из уравнения (1.10), зная определяемые экспериментально значения $V_{\text{лп}}$, $T_{\text{с}}$, теплофизические и геометрические характеристики, легко найти K и E . Для решения вопроса о возможности применения данных изотермической деструкции к условиям высокотемпературного нагрева следует сравнить кинетические параметры процессов в условиях умеренного нагревания и ЛП. Анализируя такие данные для ПММА и сополимеров метилметакрилата с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля, Асеева и Заиков [1, с. 86] пришли к выводу, что кинетические параметры в обоих режимах отлично коррелируют. То же можно сказать о полиэтилене и полиэтиленоксиде. Из этого следует, что механизм разложения полимеров в обеих температурных областях практически одинаков.

Привычная для низкотемпературной деструкции логарифмическая анаморфоза константа скорости — обратная температура с ростом $T_{\text{с}}$ отклоняется от линейности [18]. Однако такое изменение не следует приписывать изменению механизма разложения при переходе в высокотемпературную область. Ошибочность этого убедительно показана в [19]. В работе установлена причина такой ошибки, заключающаяся в том, что за температуру деструкции принимали значения T_0 . Это правомерно лишь в области низких температур (до 300 °С). При таких температурах полимер как бы «следит» за температурой окружающей среды и принимает ее значения. Скорость деструкции в этой области относительно невелика. При росте T_0 температура полимера $T_{\text{с}}$ отстает от T_0 , т.е. увеличение теплового потока на полимер приводит к значительному росту скорости разложения; соответственно теплота затрачивается в основном на деструкцию, а не на рост $T_{\text{с}}$. Корректный учет всех факторов (точное измерение $T_{\text{с}}$, детальное рассмотрение особенностей макрокинетики) привел авторов работы [19] к выводу о возможности перенесения данных деструкции ПММА, полиэтилена, полистирола, полученных в низкотемпературной области (до 300 °С), на высокотемпературную (400–1200 °С).

Из этого следует, что важным фактором, от которого во многом зависит верное определение закономерностей пиролиза, является точное измерение $T_{\text{с}}$. Такие данные для ряда полимеров приведены в [19]. Из сопоставления этих значений с температурами поверхности горящих полимеров (416 °С для ПММА, 500 °С — полиэтилена, 528 °С — поли-

пропилена, 490 °С — полистирола) можно заключить, что эти температуры близки к T_s при линейном пиролизе, когда $T_0 = 500\text{--}600$ °С. Таким образом, ЛП хорошо моделирует более сложные процессы разложения К-фазы при горении. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными при исследовании ЛП и горения полистирола [20]. Скорость линейного пиролиза ПММА и отвержденного эпоксидного олигомера ЭД-20 в потоке неона, разогретого до 500–1000 °С, с увеличением температуры потока возрастает в 3–6 раз при увеличении T_0 от 500 до 1000 °С [21]. При этом T_s и температурные профили в К-фазе идентичны в потоках неона независимо от условий эксперимента. Основным фактором, объясняющим увеличение скорости ЛП с ростом T_0 , — это процессы, протекающие в поверхностном слое полимера (ускорение испарения продуктов деструкции с поверхности). По мнению авторов работы [21], исходя из данных о температурных профилях и пренебрегая увеличением коэффициента теплопередачи в газовой фазе, скорость ЛП не должна сильно зависеть от T_0 , а определяться в основном мощностью теплового потока, которая при постоянном температурном поле растет с ростом площади поверхности полимера. Хотя такая гипотеза подтверждается для ПММА, она не подходит для олигомера ЭД-20.

Нами измерены T_s и константы скорости разложения k_p при высокотемпературном пиролизе полидиалкилбутадиенфосфонатов. В частности, при пиролизе в токе азота упоминавшегося ранее ПМБФ получены следующие данные:

$T_0, \text{°C}$	360	400	500	550	600	700	830	950
$T_s, \text{°C}$	280	294	340	360	370	390	398	399
$k_p, \text{с}^{-1}$	0,095	0,286	0,275	0,344	0,480	0,544	0,628	0,962

Таким образом, в этом случае значение T_s также отстает от T_0 по указанным выше причинам. Вычисляя из этих данных энергию активации пиролиза в температурном интервале 360–950 °С (56 кДж/моль) и сопоставляя ее со значением E , вычисленным для низкотемпературной изотермической термодеструкции того же полимера в интервале 150–200 °С [22] (62 кДж/моль), можно сделать вывод о возможности перенесения механизма разложения в последнем случае на интервал высоких температур, поскольку расхождение значения E невелико (не превышает 10%). То же можно сказать и о других полимерах этого типа.

Хорошо известно, что кислород активно взаимодействует со многими полимерами, причем термоокислительная деструкция начинается при более низких температурах, чем чисто термическая. Однако при горении

наблюдаются гораздо большие тепловые потоки на полимер, поэтому в данном случае роль кислорода в процессах деструкции неоднозначна. Ряд авторов полагают, что кислород взаимодействует с полимером при таком «предпламенном» разложении. Так, Ефремов и Колесников в результате масс-спектрометрического исследования пламени полиэпоксидов обнаружили у поверхности материала некоторое количество кислорода, из чего сделали вывод об его участии в пиролизе [23, с. 46]. Такой же точки зрения придерживаются Кини [24], Бакош и Рыхлы [25], считающие, что разложение полимера в предпламенной зоне эквивалентно его термоокислительной деструкции. Возможность поверхностного окисления при горении полиэтилена не исключается в работе [26] (хотя кислород прямо и не найден, но с увеличением его концентрации растут T_s полиэтилена и содержание оксида и диоксида углерода вблизи его поверхности). Еще большую склонность к окислению имеет полипропилен. Так, в результате введения в окислительную среду 20% кислорода время 50%-ной потери массы при 430 °С уменьшается по сравнению с разложением в среде азота почти в 400 раз (для полиэтилена в таких же условиях — только в 40 раз) [27]. Майо наблюдал значительное увеличение константы скорости пиролиза полиэтилена и полипропилена при концентрациях кислорода в окружающей среде 5–15%, что увязал с переходом от преимущественно цепного пиролиза к преобладанию процесса окисления [28]. При увеличении концентрации кислорода выше 15% этот переход полностью завершается, о чем говорит также стабилизация значений энергии активации.

Джейкс и Дрюс [29] исследовали распространение пламени по поверхности полипропилена и установили, что T_s растет от 350 до 500 °С при увеличении в потоке концентрации кислорода с 21 до 28%. Температура пламени при этом не меняется и составляет около 1200 °С. Эти данные, а также тот факт, что содержание пероксидов (в зависимости от концентрации кислорода) в пламени и вне его практически одинаково, привели к выводу об участии кислорода в разложении К-фазы при горении. Отметим известную непоследовательность этих исследований, ибо, несмотря на то что для ПММА получены аналогичные зависимости, утверждается, что в случае ПММА поверхностного окисления не наблюдается.

Таким образом, если основываться на этих работах, то может сложиться представление о главенствующей роли термоокислительной деструкции при газификации полимеров в условиях их диффузионного горения. Тем не менее многие авторы считают, что кислород не влияет или, по крайней мере, почти не влияет на «предпламенную» деструкцию полимеров.

Действительно, при исследовании скорости пиролиза ПММА и полистирола в окислительной среде (молярная доля кислорода 12–83 %) показано [30], что эти полимеры нечувствительны к кислороду. Такой же результат получен [21] при изучении ЛП полистирола, ПММА и олигомера ЭД-20: увеличение скорости пиролиза ПММА пренебрежимо мало, а для полистирола вообще отсутствует; при этом температурные профили адекватны для различных концентраций кислорода. К выводу о неподверженности полимера действию кислорода при деструкции в условиях горения пришли также авторы работ [14, 31] на основании измерения профилей температур по контуру пламени и профилей концентрации кислорода внутри него. С этим согласен и Майстерс [32], полагающий, что образование горючих газов при горении полимера можно рассматривать как результат чисто термической деструкции. К выводу о несущественности поверхностного окисления пришла также Брауман [33], изучавшая ЛП полистирола и сополимера пропиленгликоля, *o*-фталевой и малеиновой кислот, сшитого стиролом, под влиянием лучистого потока в инертной и кислородсодержащей средах. Проведенные Уилки с соавторами [34] исследования спектров ЯМР¹³C расплавов ПММА, образующихся при горении этого полимера, показали, что они совпадают со спектрами исходного образца. Это, хотя и косвенно, подтверждает неучастие кислорода в реакциях, протекающих в К-фазе. Очень важной представляется также работа Сешадри и Вильямса [35], изучавших горение ПММА и получивших профили температуры и продуктов пиролиза. Из анализа этих данных сделан вывод, что высказанное в работах [25, 29] предположение о поверхностном окислении в К-фазе ошибочно. Проскок кислорода через диффузионное пламя слишком мал (молярная доля 0,5 %), чтобы на поверхности могли пойти экзотермические реакции окисления. Кислород лишь катализирует термоокисление летучих продуктов пиролиза, но не влияет на пиролиз К-фазы. Очень убедительные, на наш взгляд, доказательства независимости разложения полимеров от концентрации кислорода в условиях воздействия высокотемпературных тепловых потоков получил Делбурго [27], показавший на основании литературных и собственных данных, что различные полимеры (полиолефины, полистирол, полиуретаны, ПММА) разлагаются с практически постоянными скоростями и энергиями активации при различном содержании кислорода в окислительной среде. Влияние кислорода невелико и проявляется лишь в небольшом увеличении потерь массы в низкотемпературной области. Продукты деструкции одинаковы как при кислородном, так и при бескислородном пиролизе.

Исследовано также влияние кислорода на высокотемпературное разложение К-фазы на примере фосфорсодержащих полидиенов. Показа-

но, что такие полимеры мало подвержены влиянию окислителя при разложении К-фазы, причем не только в условиях горения, но и в условиях низкотемпературного разложения.

Действительно, значения констант скоростей деструкции ПМБФ при 150–200 °С в среде инертного газа и на воздухе близки; энергии активации термодеструкции в этом температурном интервале составляют 62 и 58 кДж/моль соответственно; значения T_s при пиролизе в присутствии 6 % кислорода отличаются от соответствующих T_s при пиролизе в среде инертного газа не более чем на 1–2 °С, а энергии активации — на 9–10 %. Кроме того, измерение температурных профилей при горении позволило установить, что температура горячей поверхности (400 °С) практически адекватна T_s при $T_0 = 830 \div 950$ °С, а элементарный состав зольного остатка горения и коксовых остатков высокотемпературного пиролиза мало различаются. Безусловно, все эти явления обусловлены спецификой развития деструкционного процесса для таких полимеров, что будет рассмотрено ниже, и показывают незначительную подверженность К-фазы этих полимеров высокотемпературному окислению.

Рассмотрим основные механизмы реакций полимеров при термических воздействиях. Полимеры по типу термической деструкции можно разделить на две группы [36].

К первой группе относятся полимеры, которые деструктируют нацело или, по меньшей мере, образуют очень небольшое количество коксового остатка: полиолефины, полистирол, полиакрилаты, политетрафторэтилен, простые (полиметиленоксид) и сложные (полиэтилентерефталат) полиэфиры и полиамиды. В табл. 1.1 приведены данные о выходе мономера при пиролизе таких полимеров.

Таблица 1.1

Выход мономера при пиролизе полимеров в вакууме [37]

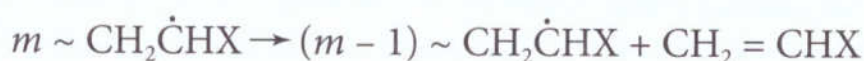
Полимер	Выход мономера, % от общего количества летучих соединений при температуре, °С		
	500	800	1200
Полиэтилен	0,03	5,50	26,40
Полипропилен	0,40	17,90	15,80
Полистирол	51,00	10,50	0,60
Полиметилметакрилат	94,20	91,80	12,90
Политетрафторэтилен	96,60	91,20	78,10
Поли- <i>a</i> -метилстирол	100,00	88,50	37,70

Как видно из табл. 1.1, для полиолефинов характерно образование небольшого количества мономера, но оно заметно возрастает с увеличением температуры. Из этого следует, что термодеструкция протекает не по механизму деполимеризации. Это связано с наличием в макромолекулах полиолефинов подвижных атомов водорода, способных к участию в меж- или внутримолекулярной передаче цепи. Фристром, например, предлагает следующий радикальный механизм деструкции [37]:

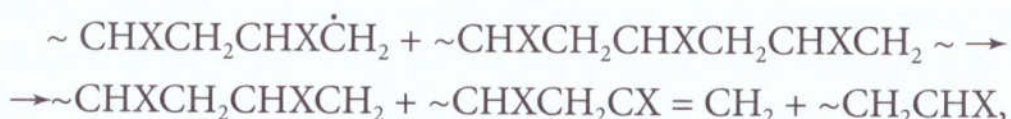
1. Инициирование



2. Рост цепи



3. Меж- или внутримолекулярная передача цепи



где X — водород или алкид.

4. Обрыв цепи за счет рекомбинации или диспропорционирования

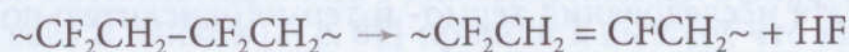
Возможность передачи цепи очень велика, поэтому выход мономера мал. Неудивительно поэтому, что полиолефины образуют при деструкции широкий спектр продуктов. Так, при разложении пропилена при 400 °С зарегистрировано 22 продукта разложения [1, с. 99], причем количество пропилена не было максимальным.

Иное дело — полимеры, не содержащие α -атомов водорода. В них отсутствуют передатчики цепи, поэтому преобладающий механизм при деструкции — деполимеризация. Именно поэтому полиметакрилаты, политетрафторэтилен, поли- α -метилстирол характеризуются высоким (90–100 %) выходом мономера при деструкции. Причем показано [38], что несущественно и пространственно-сетчатое строение полимера. Так, сшитые олигоэфирметакрилаты деполимеризуются со 100 %-ным выходом исходных олигомеров. С ростом температуры выход мономера, естественно, падает (см. табл. 1.1) в связи с возрастанием доли вторичных реакций. Полистирол занимает промежуточное положение между этими подгруппами полимеров, разлагающихся с высоким и низким выходом мономера. Он имеет α -водородный атом — передатчик цепи, но подвижность последнего в заметной степени уменьшена, по-видимому, из-за стабилизирующего влияния бензольного ядра.

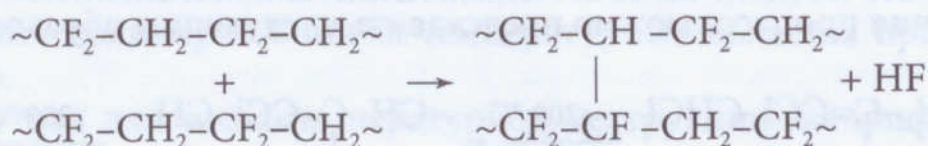
Ко второй группе относятся полимеры, у которых при пиролизе интенсивно протекают реакции отщепления, а также циклизации, конденсации и другие процессы без существенного разрыва основных цепей. При этом характерно образование участков полисопряженных связей и сшивок, а следовательно, пространственной сетки. К полимерам второй группы относятся насыщенные полимеры типа $(-CHY-CXZ-)_n$, где $X = F, Cl, Br, OH, OCOCH_3, CN$; $Y, Z = H$, галоген, т.е. поливиниловый спирт и его эфиры, поливинил- и поливинилиденгалогениды, полиакрилонитрил, а также галогенсодержащие полимеры диенового ряда, целлюлоза.

Некоторые типичные процессы, протекающие при пиролизе таких полимеров, описал Фристром [39].

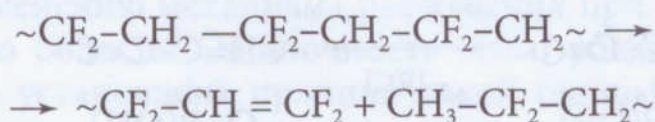
Внутримолекулярное элиминирование:



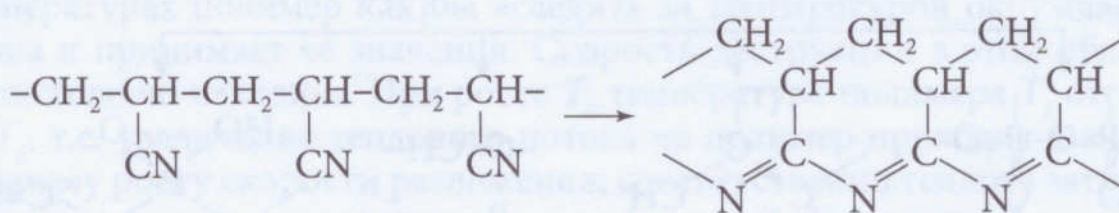
Межмолекулярное элиминирование:



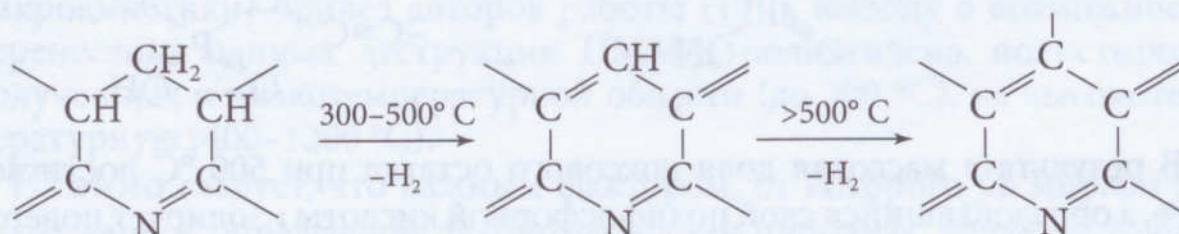
Разрыв основной цепи:



Циклизация:



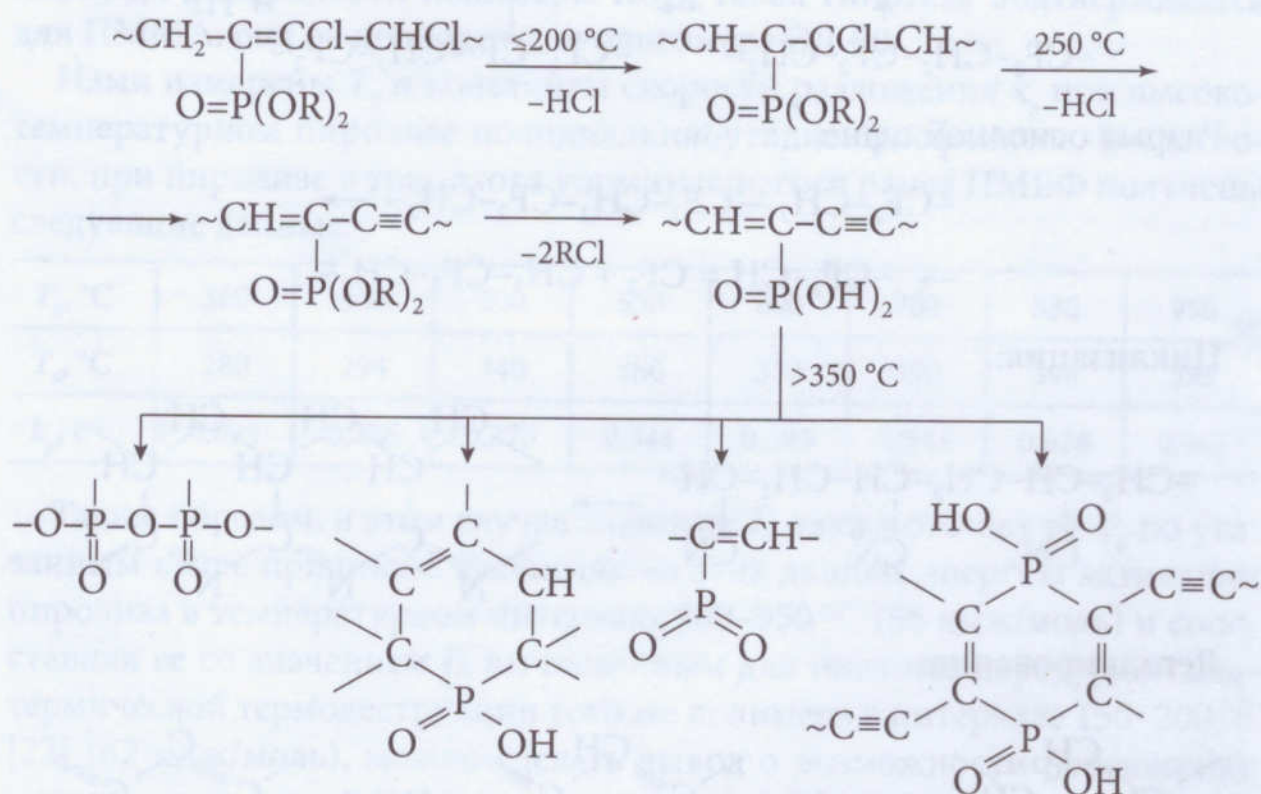
Дегидрирование:



Особенно детально был изучен ПВХ. Помимо широко известных работ Минскера [40], отметим также работу японских ученых [41], в которой подробно исследована термодеструкция ПВХ в среде инертного газа при температуре 150–160 °С. Процесс деструкции разделен на три стадии:

- первичная термическая деструкция, характеризующаяся в основном дегидрохлорированием в интервале 150–350 °С, а также выделением некоторого количества бензола;
- промежуточная термодеструкция с небольшим уменьшением массы при 350–410 °С, протекающая с образованием смолы и других промежуточных растворимых продуктов;
- вторичная деструкция при температуре выше 410 °С (разрыв цепей и карбонизация).

В результате исследования термо- и термо(окислительной) деструкции полидиалкилдихлорбутадиефосфонатов спектральными, химическими и термогравиметрическими методами установлено, что основные направления процесса можно представить следующим образом [42]:



В результате массовая доля коксового остатка при 500 °С достигает 35 %, а образовавшийся слой полифосфорной кислоты изолирует поверхность полимера от действия окислителя и служит тепловым барьером.

Коксообразование при пиролизе очень важно для снижения горючести полимера. Попытку установить связь горючести полимеров, харак-

теризуемую значением КИ, с их строением, отражающим склонность к коксообразованию при 850 °С, сделал Ван Кревелен [43]. Им получена формула для КИ, %:

$$\text{КИ} = 17,5 \div 0,4 \text{ КО}, \quad (1.11)$$

где КО — коксовый остаток при пиролизе.

Ван Кревелен разработал также метод инкрементов для расчета КО исходя из строения полимера. При всей полезности формулы (1.11) она имеет принципиальный недостаток — неприменимость к полимерам, в состав которых входят элементы, ингибирующие газофазные реакции (как правило, галогены, а иногда и фосфор). В самом деле, наименее горючий из известных гомополимеров — политетрафторэтилен — имеет КИ = 95 %, но газифицируется без остатка. Значительны расхождения также между найденными и вычисленными значениями КИ для ПВХ и некоторых других полимеров. Из этого ясно, что значение газофазных реакций очень велико. Эти вопросы детально проанализированы в [1, с. 135–165].

1.4. Особенности горения полимерных пленок и покрытий

Полимерные пленки и лакокрасочные покрытия с точки зрения их химической природы являются органическими веществами, их пиролиз и горение в целом подчиняются всем общим закономерностям, характерным для высокомолекулярных соединений и описанным выше. В то же время для пленочного состояния полимеров существенна и своя собственная специфика, которая проявляется в основном в распространении пламени (РП) и особенностях предельных явлений при горении пленочных материалов.

1.4.1. Распространение пламени

Распространение пламени по поверхности полимерного материала — наиболее частый вид горения, чрезвычайно важный с точки зрения развития пожара. Обычно РП по поверхности разделяют на два типа. Первый, когда толщина пленки значительно больше толщины прогретого слоя, относится к термически толстым топливам. Обычно при ламинарном горении полимерные материалы рассматривают как термически толстые топлива при толщине > 3 мм [44, с. 16]. Если толщина прогретого слоя соизмерима с толщиной образца, полимерные материалы относят к термически тонким. Следовательно, один и тот же полимер может представлять собой и термически тонкое, и термически толстое топливо в зависимости от толщины образца, а также от условий горения, по-

скольку толщина прогретого слоя зависит от кинетики химических процессов в кромке пламени и тепломассопереноса.

Распространение пламени — сложный физико-химический процесс, который можно разбить на ряд стадий:

- прогрев полимера;
- газификация полимера;
- экзотермическая реакция окисления летучих продуктов разложения (с образованием видимого пламени);
- передача тепла от топлива к полимеру.

Все известные модели РП включают различные ограничения с целью упростить уравнения и получить аналитические решения.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные теоретические модели РП. Одна из первых моделей была предложена де Рисом [45] как для термически тонких, так и для термически толстых полимерных топлив. Типичная схема распространения (рис. 1.3) включает следующие основные стадии. Тепло из пламени поступает к свежему полимеру. Когда определенная часть последнего достаточно прогреется, происходит его газификация. Получившееся газообразное топливо вступает в реакцию с окислителем в зоне пламени. Часть теплоты, выделившейся при сгорании, поступает к новому участку полимера, поддерживая тем самым горение, и т.д. Основа модели де Риса заключается в том, что горение протекает исключительно в газовой фазе и связано с диффузионным пламенем, которое очень близко примыкает к поверхности топлива. В целом скорость горения контролируется только диффузией, а не скоростью химических реакций. Следовательно, предполагается, что лимитирующей стадией является тепломассоперенос, время которого намного больше, чем время химической реакции, т.е. значения числа Дамкелера велики. При этом отсутствует конвективный теплоперенос,

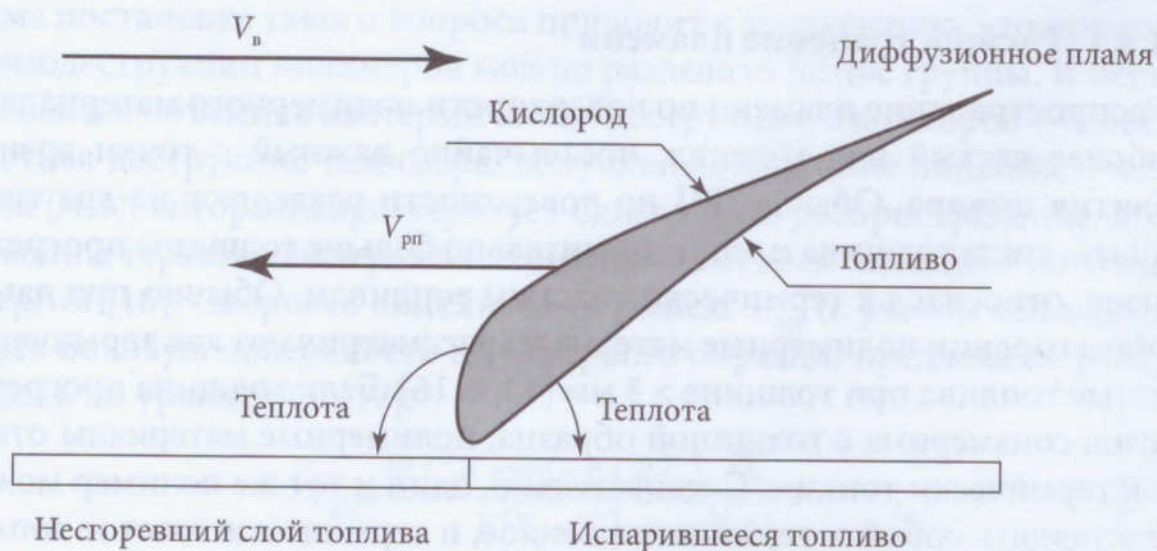


Рис. 1.3. Физическая модель распространения пламени [45]

поскольку векторы скорости РП ($V_{\text{РП}}$) и скорости потока окислителя (воздуха) $V_{\text{в}}$ противоположны.

Такое диффузионное пламя можно изучать, следуя теории горения неперемешанных газов Зельдовича, избегая таким образом влияния кинетики реакций.

Для линеаризации основных уравнений тепло- и массопередачи де Рис принял следующие допущения:

- свойства газовой фазы постоянны;
- до горения топливо находится только в конденсированном состоянии, т.е. исходное давление паров топлива равно нулю; при воздействии пламени поверхность полимера очень быстро прогревается; поскольку равновесное давление паров сильно растет с температурой, следует ожидать очень быстрого увеличения давления паров под фронтом пламени;
- теплоперенос к негорящему слою топлива осуществляется для тонких топлив — теплопроводностью через газовую фазу, для толстых топлив — теплопроводностью через газовую и К-фазу и излучением;
- для тонких топлив температура постоянна по всей толщине;
- поверхность не нагревается выше температуры газификации, а топливо не испаряется при температурах ниже последней; после ее достижения происходит газификация топлива с постоянной теплотой газификации; при этом термодинамическое равновесие пары топливо — конденсированное топливо устанавливается мгновенно;
- массоперенос паров топлива, окислителя, продуктов горения может происходить по механизму конвекции или диффузии; вся перпендикулярная массопередача осуществляется только диффузией;
- горение — диффузионное; пары топлива реагируют с окислителем мгновенно после вступления в контакт;
- фронт пламени — граница раздела горючего и окислителя.

Для термически тонких топлив:

$$\bar{\delta}_{\text{п}} = \delta_{\text{п}} \left(\frac{\lambda_{\text{п}} v}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}} V_{\text{РП}}} \right)^{1/2} < 1 \quad (1.12)$$

Для термически толстых топлив $\bar{\delta}_{\text{п}} > 1$,

где $\delta_{\text{п}}$ — толщина полимера;

$\lambda_{\text{п}}, \rho_{\text{п}}, c_{\text{п}}$ — теплопроводность, плотность и удельная теплоемкость полимера соответственно;

$V_{\text{РП}}$ — скорость распространения пламени;

$v = 2\lambda_y / \rho_r c_r V_B$ (λ_r, c_r, ρ_r — теплопроводность, теплоемкость и плотность газовой фазы; V_B — скорость потока окислителя — характеристическая газовая длина).

С учетом этих многочисленных допущений и последующего использования Фурье-преобразования методом подстановки получено следующее приближенное решение для $V_{\text{РП}}$:

$$V_{\text{РП}} = \frac{\sqrt{2\lambda_r (T_{\text{пл}}^{\text{ас}} - T_S)}}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}} \delta_{\text{п}} (T_S - T_0)}, \quad (1.13)$$

где $T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ — асимптотическая температура плавления.

$$T_{\text{пл}}^{\text{ас}} = T_0 + BL/c_r(1 - K^{-1}), \quad (1.14)$$

где B — движущая сила массопереноса (число Сполдинга);

$$K = [B/\ln(B + 1)]^{-1} Q/M_T v_T L;$$

Q — тепловой эффект сгорания;

M_T — молекулярная масса топлива;

v_T — стехиометрический коэффициент.

Итоговое уравнение (1.13) относится к термически тонкому топливу и, по мнению автора, имеет следующую физическую интерпретацию. Левая часть уравнения — это скорость теплопередачи, необходимая для подъема температуры слоя топлива до температуры испарения. Правая часть — скорость газофазной кондуктивной теплопередачи от пламени к неповрежденному полимеру.

$T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ является адиабатической стехиометрической температурой пламени, вычисленной для пламени с линеаризованной массопередачей. Можно вычислить истинную асимптотическую температуру пламени $T'_{\text{пл}}$:

$$T'_{\text{пл}} = T_0 + \frac{Q/(M_T v_T L) + (T_S - T_0) - L/c_r}{1 + M_{\text{ок}} v_{\text{ок}} / (M_T v_T L)}, \quad (1.15)$$

где $M_{\text{ок}}$ и $v_{\text{ок}}$ — молекулярная масса и стехиометрический коэффициент для окислителя.

Поскольку $T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ и $T'_{\text{пл}}$ численно очень близки, в уравнении (1.13) можно трактовать $T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ как $T'_{\text{пл}}$, что устраняет из решения линеаризующий фактор K .

Для термически толстых топлив учитывается также поток излучения. Решение в этом случае получается не приближенным, а точным; при этом сложность математических преобразований значительно возрастает. С использованием граничных условий Фурье-преобразования по методу Винера—Хопфа получено чрезвычайно громоздкое решение,

но если пренебречь влиянием излучения, уравнение несколько упрощается:

$$V_{\text{РП}} \approx \frac{v_{\text{в}} \rho_{\text{г}} c_{\text{г}} \lambda_{\text{г}}}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}} \lambda_{\text{п}}} \left(\frac{T_{\text{пл}}^{\text{ac}} - T_{\text{с}}}{T_{\text{с}} - T_0} \right)^2 \quad (1.16)$$

Уравнение (1.16) не включает теплопроводности параллельно слою топлива, следовательно, теплота, которая подается к газифицирующему топливу, остается внутри энергетического цикла РП.

Проанализируем уравнение (1.13) и (1.16). Из них следует, что для тонких топлив $V_{\text{РП}} \sim 1/\delta$, что подчеркивает важность теплопередачи к несгоревшему слою топлива. В самом деле, с ростом δ увеличиваются теплотери, поэтому закономерно снижение $V_{\text{РП}}$. В случае толстого топлива $V_{\text{РП}}$ уже не зависит от толщины, но падает с ростом теплопроводности полимера, а значит, и с увеличением теплоотвода через внешнюю поверхность слоя топлива. Для обоих видов топлива $V_{\text{РП}}$ не зависит от давления, а для толстых топлив $V_{\text{РП}}$ пропорциональна скорости обдува $V_{\text{в}}$.

Теория де Риса имеет существенный недостаток — она игнорирует влияние кинетики химических реакций, которое может быть весьма существенным вблизи от ведущей кромки пламени. В этой области приближение горения к модели диффузионного пламени может быть не вполне верным. Ряд исследователей пытались обобщить модель де Риса с учетом газификации полимера в предпламенной зоне и его взаимодействия с окислителем. Примером такого исследования может служить работа Ластрина и др. [46, с. 935]. Авторы постулировали, что значение $V_{\text{РП}}$ определяется процессами, происходящими в зоне воспламенения, смежной с поверхностью. В этой области температура поверхности возрастает от T_0 до $T_{\text{с}}$ за счет химической реакции в газовой фазе. Другие предположения: тепловой поток, параллельный поверхности топлива, ничтожен по сравнению с потоком, перпендикулярным поверхности; скорость химической реакции зависит от локальной концентрации реагентов и температуры, и реакция имеет второй кинетический порядок. Исходя из этих допущений, путем сложных математических выкладок авторы получили значения $V_{\text{РП}}$.

Для термически тонких топлив:

$$V_{\text{РП}} \approx \frac{\lambda_{\text{г}} \Delta H_{\text{сг}} Y_{\text{ок}} F(\rho, Y_{\text{ок}})}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}} \delta_{\text{п}} (T_{\text{с}} - T_0)} \quad (1.17)$$

Для термически толстых топлив:

$$V_{\text{РП}} \approx \frac{[\lambda_r \Delta H_{\text{cr}} Y_{\text{ок}} F(p, Y_{\text{ок}})]^2}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}} c_r^2 \lambda_{\text{п}} (T_s - T_0)^2}, \quad (1.18)$$

где ΔH_{cr} — теплота сгорания полимера;

$F(p, Y_{\text{ок}})$ — неявная функция (двойной интеграл) зависимости концентрации паров топлива от давления p и концентрации окислителя $Y_{\text{ок}}$.

Достоинством этой модели является демонстрация в явном виде зависимости $V_{\text{РП}} \approx$ от p и $Y_{\text{ок}}$:

$$V_{\text{РП}} \sim (p Y_{\text{ок}}^m)^n, \quad (1.19)$$

где m и n — константы, зависящие от типа полимера.

Эта зависимость экспериментально подтверждена как авторами модели [46, с. 251], так и другими исследователями. Так, в работе [47] показано, что для термически толстых топлив справедливо экспериментальное уравнение:

$$V_{\text{РП}} \approx \left(0,14 + 1,8 \cdot 10^{-8} \frac{\Delta H_{\text{cr}}}{\alpha_{\text{п}}} \right) Y_{\text{ок}}^{1,35 + 0,88 \cdot 10^{-4} \Delta H_{\text{cr}}}, \quad (1.20)$$

где $\alpha_{\text{п}}$ — температуропроводность полимера.

Уравнение (1.20) справедливо при $Y_{\text{ок}} > \text{КИ}$, т.е. вдали от пределов погасания, когда поддерживается устойчивый стационарный процесс диффузионного горения.

Серьезный недостаток модели [46, с. 935] заключается в том, что она игнорирует физический механизм РП по поверхности, поскольку не учитывает тип теплопереноса от пламени в направлении распространения. Кроме того, авторам не удалось получить уравнение для $V_{\text{РП}}$ в аналитическом виде, хотя они пытались оценить зависимость $\int F(p, Y_{\text{ок}})$ от давления и концентрации окислителя на основе литературных и своих экспериментальных результатов.

Интересную модель РП разработали Фернандес-Пелло и Уильямс [10, с. 217]. Они рассмотрели следующую гипотезу о РП. Пламя, примыкающее к разлагающемуся полимеру, повышает температуру его поверхности. Повышение T_s определяется разностью теплопрохода от пламени и расхода теплоты на эндотермические реакции пиролиза. Из-за повышения T_s происходит теплопередача через К-фазу к свежему полимеру перед кромкой пламени, где и устанавливается профиль повышенной температуры. В этой области происходит активная газификация топли-

ва. Пограничный слой, смежный с поверхностью, приводит в движение окислитель, образуя второй пограничный слой, где смешиваются окислитель и пары топлива. Тепловой режим реакции воспламенения определяет точку отсчета диффузионного пламени и $V_{\text{РП}}$.

Авторами работы [10, с. 217] определены профили температур, массовые скорости горения и значения $V_{\text{РП}}$. Недостатком этих уравнений, так же как и для моделей [45; 46, с. 935], является их сложность, наличие ряда неизвестных параметров, которые приходится определять эмпирически. Эти соотношения, однако, позволяют хорошо описать известные литературные данные. Так, $V_{\text{РП}}$ по поверхности слоев ПММА сверху вниз равна:

$$V_{\text{РП}} = k(1 + 0,2\delta_{\text{п}})^{0,75} g^{0,25} \rho^{0,80} Y_{\text{ок}}^{2,5}, \quad (1.21)$$

где $k = \text{const}$.

Выражение (1.21) хорошо согласуется с данными [47].

Структура кромки ламинарного диффузионного пламени и скорость РП детально исследованы Рыбаниным [48]. Им рассмотрены три основные области, примыкающие к фронту пламени: зона химических реакций, где происходит взаимодействие окислителя и продуктов газификации полимера; зона газа и зона горючего материала, нагретые теплотой, поступающей из зоны химической реакции.

Температура в зоне химических реакций (T^*) изменяется слабо и близка к адиабатической температуре горения, а сами реакции протекают в узком температурном интервале RT^{*2}/E , равном:

$$RT^{*2}/E \approx qv^*r^{*2}/2\lambda_r, \quad (1.22)$$

где q — тепловой эффект;

v^* — скорость химических реакций;

r^{*2} — полутолщина зоны химических реакций.

Из (1.22) находят значение толщины зоны химических реакций $2r^*$:

$$2r^* \approx \sqrt{8RT^{*2} \lambda_r / Eqv^*}. \quad (1.23)$$

Приравняв тепловыделение в зоне химической реакции и поток теплоты из нее, определяют минимальную толщину теплового газового слоя в кромке пламени $\delta_{\text{г}}^{\text{мин}}$

$$\delta_{\text{г}}^{\text{мин}} \approx \sqrt{2E(T^* - T_0)^2 \lambda_r / (RT^{*2} qv^*)}. \quad (1.24)$$

Вследствие тепломассопереноса δ_r растет с расстоянием от кромки пламени x по закону:

$$\delta_r \approx \delta_r^{\text{мин}} + A \sqrt{a_r x / (u_r + V_{\text{РП}})}, \quad (1.25)$$

где u_r — скорость газа относительно полимера;
 a_r — температуропроводность газовой фазы;
 A — коэффициент.

Минимальная толщина теплового газового слоя $\delta_r^{\text{мин}}$, которая, согласно (1.25) достигается в кромке пламени ($x = 0$), отвечает максимальному значению $v^{\text{макс}}$, так как именно максимуму v^* в силу слабого изменения T^* соответствует минимум правой части равенства (1.24). Это показывает, что вблизи кромки пламени δ_r зависит как от скорости химических реакций, так и от диффузии. Вдали же от кромки, где второй член правой части равенства (1.25) много больше первого, определяющим процессом РП является только тепломассоперенос.

На основании анализа структуры пламени Рыбанин показал [48], что прогрев негорящего материала осуществляется за счет теплопроводности через К-фазу. При этом теплосоперенос излучением игнорировался.

На основе этих рассуждений получены уравнения для $V_{\text{РП}}$ и $u_{\text{пл}}$ (скорость движения пламени относительно газовой фазы). Эти уравнения детально учитывают все многообразные факторы, влияющие на РП, однако содержат ряд неизвестных и трудно находимых экспериментально параметров. Поэтому их, по нашему мнению, вряд ли можно применить для количественных расчетов. Однако они весьма полезны для качественных оценок. Так, можно показать, что к падению $V_{\text{РП}}$ приводит охлаждающее влияние полимера, что конвекция навстречу РП ($u_r' > 0$) уменьшает, а по направлению РП ($u_r' < 0$) увеличивает $V_{\text{РП}}$ и уменьшает $u_{\text{пл}}$. Здесь u_r' — продольная составляющая вектора скорости газа, u_r — характеризует конвекцию окислительной смеси.

Главным достоинством работы [48] является учет реакций, протекающих в К-фазе, что сделано впервые. По тому же пути пошли и авторы работы [49, с. 11], также использовавшие уравнение теплового баланса. С учетом распределения температур в К-фазе оно примет вид:

$$k(T_{\text{пл}} - T_s) = \rho V_{\text{РП}} \{L + c_n(T_s - T_0) \times [1 - \exp(-v_{\text{лп}} \delta_n / \alpha_n)]\}, \quad (1.26)$$

где k — коэффициент теплоотдачи, $k = Nu \lambda_n / \delta_r$ (Nu — критерий Нуссельта);

$V_{\text{ЛП}} \delta$ — скорость линейного пиролиза, прямо пропорциональная $V_{\text{РП}}$: $V_{\text{ЛП}} = \beta V_{\text{РП}}$.

Из соотношения (1.26) можно вывести выражения для $V_{\text{РП}}$.

Для термических тонких топлив:

$$V_{\text{РП}} = \frac{1}{c_n \beta \rho_n} \left[\frac{k \lambda_n (T_{\text{пл}} - T_s)}{\delta_n (T_s - T_0)} \right]^{0,5} \quad (1.27)$$

Для термически толстых топлив:

$$V_{\text{РП}} = \frac{k(T_{\text{пл}} - T_s)}{\beta \rho_n [L + c_n (T_s - T_0)]} \quad (1.28)$$

Эти уравнения дают зависимость $V_{\text{РП}}$ от характеристик среды в явном виде и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таковы основные теоретические модели РП. Все они включают различные ограничения, облегчающие анализ, поскольку физикохимия процесса горения полимеров очень сложна, а многие факторы, влияющие на закономерности процесса РП, с трудом поддаются учету. Отсюда вытекает важность проведения экспериментальных работ по РП, особенно для широко применяемых полимеров и наиболее типичных условий (горение листов, тонких адгезированных и неадгезированных пленок).

Остановимся на некоторых таких экспериментальных работах, обратив особое внимание на пределы РП и влияние различных факторов на РП.

1.4.2. Пределы горения полимерных пленок

Наличие пределов РП четко доказано теоретическими исследованиями, описанными в [48]. Автор выделяет три типа пределов.

1. *Предел по толщине слоя горючего.* Существует минимальная толщина слоя полимера, способная снабдить диффузионное пламя достаточным для его поддержания количеством горючего. Если толщина слоя полимера меньше этого предельного значения, происходит срыв пламени. Действительно, для вывода уравнений Рыбанина используется балансное соотношение:

$$4\pi \lambda_r (T^* - T_0) r / \delta_r^{\text{мин}} + 2Q_{\text{вн}} = \rho_r u_{\text{пл}} (c_r T^* + Q_0) \delta_r^{\text{мин}} + \delta'_n \rho_n c_n v_{\text{РП}} (T_s - T_0), \quad (1.29)$$

которое справедливо лишь при соблюдении условия:

$$\delta_{\text{п}} \geq \delta_{\text{г}}^{\text{мин}} \rho_{\text{г}} u_{\text{пл}} Y_{\text{т}} / (\rho_{\text{п}} V_{\text{РП}}), \quad (1.30)$$

где $\delta_{\text{п}}$ — толщина нагретого слоя полимера;

r — радиус кривизны кромки зоны химических реакций;

$Q_{\text{вн}}$ — внешний поток теплоты;

Q_0 — теплота, затрачиваемая на нагрев и пиролиз полимера;

$Y_{\text{т}}$ — средняя концентрация топлива.

2. *Предел по теплопотерям во внешнюю среду.* При отсутствии конвекции ($u_{\text{г}}' = 0$) распространение пламени, т.е. выполнение условия $V_{\text{РП}} > 0$, возможно лишь при $Q_{\text{вн}} > -1$.

3. *Предел по скорости конвекции в окислительной среде* («сдувание» пламени потоком, направленным против распространения пламени). В самом деле, при отсутствии внешнего потока теплоты ($Q_{\text{вн}} = 0$) РП возможно лишь при $V_{\text{РП}}^{\text{макс}} \cos \gamma > u_{\text{г}}'$ (γ — угол наклона зоны химических реакций к поверхности полимера). Так как $V_{\text{РП}}^{\text{макс}}$ относительно невелика, то на РП и его пределы могут существенно повлиять даже слабые потоки, например естественная конвекция.

Влияние концентрации окислителя и внешнего давления на РП наиболее полно изучено в работах [46, с. 935; 50]. Многочисленные экспериментальные данные подтвердили справедливость корреляции (1.19). Показано, что при давлении 0,03–2,8 МПа и концентрации кислорода 21–100% $m = 1,5$ –3,2, а $n = 0,6$ –1,1 [47]. По данным [51], $V_{\text{РП}}$ полидиметилдихлорбутадиенфосфоната на пределе пламенного горения подчиняется аналогичной зависимости ($p = 0,1$ МПа): $V_{\text{РП}} = KY_{\text{ок}}^n$. При этом $K = 2,3$; $n = 1,5$.

Влияние скорости натекающего потока изучено в работах Ластрина и др. [46, с. 935], исследовавших вынужденную конвекцию в различной окислительной среде, Хирано и Сато [52], рассмотревших воздействие внешнего теплового потока, и др. Опыты показали, что $V_{\text{РП}}$ возрастает одновременно с ростом скорости потока до критического значения, а затем падает. Ниже критических значений справедлива эмпирическая корреляция $V_{\text{РП}} \approx u_{\text{г}}^{0,34} Y_{\text{ок}}^m$. При этом $m = 1,5 \div 2,5$ и не зависит от того, вынужденная или естественная конвекция. РП изучено в широком интервале скоростей натекающего потока окислителя $u_{\text{г}}$: от 150 до –50 см/с (отрицательные значения относятся к РП снизу вверх). В области $u_{\text{г}} < 0$ $V_{\text{РП}}$ быстро растет с увеличением $u_{\text{г}}$, а при $u_{\text{г}} \approx 0$ практически не меняется. При высоких значениях $u_{\text{г}}$ (≈ 100 см/с) пламя срывается и его распространение прекращается. Характер указанных зависимостей не меняется в условиях воздействия внешнего теплового потока,

который сказывается лишь в некотором увеличении $V_{\text{РП}}$ и предельных значений u_r .

Влияние начальной температуры и ориентации исследовано мало. В работе [53] показано, что распространение пламени подчиняется степенной зависимости $V_{\text{РП}} \approx (T_s - T_0)^{-n}$, что соответствует известным моделям (в соответствии с теорией де Риса для термически тонких топлив $n = 1$, для термически толстых $n = 2$).

Ориентация образца показывает вклад естественной конвекции в $V_{\text{РП}}$. При РП сверху вниз по вертикальной поверхности и в горизонтальном направлении режим горения стабилен, а значения $V_{\text{РП}}$ близки [44, с. 18]. При РП снизу вверх, когда пламя охватывает значительную часть поверхности и прогревает образец более полно, теплотери из кромки пламени минимальны и $V_{\text{РП}}$ существенно выше. РП снизу вверх нестабильно, поскольку по мере продвижения пламя увеличивается в размере и становится турбулентным. Значительную роль начинает играть теплопередача излучением (на долю радиации может приходиться до 85 % общего теплоприхода). Тогда скорость РП можно выразить в виде [44, с. 19]:

$$V_{\text{РП}} = \left(\frac{\varepsilon \sigma T_{\text{пл}}^4}{T_{\text{пл}} - T_0} \right)^2 \frac{h_{\text{пл}}}{\rho_{\text{п}} c_{\text{п}} \lambda_{\text{п}}}, \quad (1.31)$$

где ε — излучательная способность пламени;

σ — константа излучения абсолютно черного тела;

$h_{\text{пл}}$ — высота пламени, пропорциональная скорости газификации полимера.

Экспериментально показано, что $V_{\text{РП}} \approx k/\sin^n \Theta$, где Θ — угол между веторами $V_{\text{РП}}$ и g , $\Theta = 90^\circ$ ($\sin \Theta = 1$), что соответствует вертикальному РП сверху вниз. Константа пропорциональности k увеличивается с уменьшением толщины образца, а n становится для тонких листов больше, что качественно согласуется с теорией.

1.4.3. Влияние размеров и природы полимерных пленок и подложек на процесс горения

Влияние размеров образцов на устойчивость диффузионного горения — одно из важных направлений развития теории предельных явлений при горении полимеров. Большой вклад в проведение таких исследований внесли советские авторы: А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин, Н. Н. Бахман, Д. И. Албадаев и др. Ими рассмотрены самые разнообразные варианты горения: горение на теплопроводящей и теплоизолирующей подложке, горение в зазоре между полимером и стенкой, слоеные

системы типа «сэндвич». Изучено горение полимерных покрытий на медных проволоках и стеклянных нитях, что имеет большой интерес для оценки горючести изоляционных покрытий.

Экспериментальные работы по влиянию размеров полимерных материалов на предельные характеристики горения показали, что в определенных условиях уменьшение толщины образца приводит к срыву устойчивого пламени. Таким образом, подтверждается существование выведенного теоретически первого предела по Рыбанину [48]. Введено понятие предельного (наименьшего характерного) размера образца, при котором самопроизвольное горение в принятых условиях испытания невозможно. Несмотря на сильную зависимость такого предельного параметра от внешних условий и типа горения, он служит важной характеристикой пределов горения, и его предложено использовать как критерий горючести [54]. В этой работе рассмотрены следующие три типа горения.

1. *Полимер на теплопроводящей подложке.* При этом температура нижней поверхности полимера поддерживается постоянной, поскольку подложка отводит тепло. Определяется критическая толщина полимера $\delta_{\text{пл}}^{\text{кр}}$, т.е. минимальная толщина, при которой еще возможно самопроизвольное горение. После поджигания фронт пламени распространяется по поверхности, а когда толщина достигает критического значения, происходит погашение. Причиной срыва пламени являются теплотери из К-фазы, горение прекращается в кромке пламени. Хотя основное выгорание происходит по диффузионному механизму, авторы [54] справедливо полагают, что в самой узкой части («носике») пламени также существенно влияние скорости химических реакций. Поэтому резкое падение $V_{\text{рп}}$ (вплоть до нуля) при достижении $\delta_{\text{пл}}^{\text{кр}}$ объясняют сильной зависимостью скоростей химических реакций, определяющих $V_{\text{рп}}$, от температуры.

Оценен гасящий поток теплотерь в К-фазе q_1 (максимальное значение теплотерь, когда еще может поддерживаться горение):

$$q_1 \approx \lambda_{\text{п}} \frac{dT}{dx} \approx \frac{\lambda_{\text{п}}}{\delta_{\text{пл}}^{\text{кр}}} (T_s - T_c), \quad (1.32)$$

где T_c — температура стенки (подложки).

Для ПММА $q_1 \geq 40$ кДж/м²·с. В любой точке горячей поверхности тепловые потоки в К-фазу не могут превосходить q_1 . В «носике» пламени максимальный тепловой поток составляет:

$$q_{\text{макс}} = K\lambda_{\text{п}}(T_s - T_0)/l, \quad (1.33)$$

где K — константа;

$l = \lambda_{\text{п}}/c_{\text{п}}\rho_{\text{п}}V_{\text{рп}}$ — характерная зона ширины горения в «носике» пламени.

Поскольку срыв пламени происходит именно в «носике» пламени, можно приравнять выражения (1.32) и (1.33), получив значение $\delta_{\text{нл}}^{\text{кр}}$:

$$\delta_{\text{нл}}^{\text{кр}} \approx \frac{K\lambda_{\text{n}}(T_{\text{с}} - T_{\text{г}})}{c_{\text{n}}\rho_{\text{n}}V_{\text{ПП}}(T_{\text{с}} - T_0)}. \quad (1.34)$$

Полученная связь $\delta_{\text{нл}}^{\text{кр}}$ и $V_{\text{ПП}}$ по мнению авторов работы [54], аналогична зависимости критического (гасящего) диаметра горения перемешанной газовой смеси от нормальной скорости. Из (1.34) можно сделать вывод, что более горючие материалы, быстрее распространяющие пламя, имеют меньшие значения $\delta_{\text{нл}}^{\text{кр}}$. Это в какой-то степени подтверждается и экспериментальными данными [54] (хотя эти данные весьма ограничены): $\delta_{\text{нл}}^{\text{кр}}$ для целлулоида составляет 0,03; для ПММА 0,15÷0,20; для полистирола 0,30÷0,35 см.

2. *Распространение пламени в зазоре между полимером и стенкой.* В этом случае предельным размером горения является минимальная ширина зазора $d_1^{\text{кр}}$, когда пламя еще может распространяться. При $d < d_1^{\text{кр}}$ происходит срыв пламени и резкое падение $V_{\text{ПП}}$ до нуля. Причина срыва пламени в этом случае — теплотери из газовой фазы в стенку. Можно показать, что выражение для $d_1^{\text{кр}}$ по аналогии с (1.34) имеет вид:

$$d_1^{\text{кр}} \approx \frac{K\lambda_{\text{г}}(T_{\text{пл}} - T_{\text{с}})}{c_{\text{г}}\rho_{\text{г}}V_{\text{ПП}}(T_{\text{пл}} - T_0)}. \quad (1.35)$$

Для ПММА $d_1^{\text{кр}} = 0,20$ см.

3. *Система типа «сэндвич».* В этом случае полимер находится между двумя теплопроводящими подложками. Предельным размером в этом случае является толщина образца $d_{\text{н2}}^{\text{кр}}$. Срыв пламени при $\delta_{\text{n}} < d_{\text{н2}}^{\text{кр}}$ происходит из-за теплотери из носика пламени в обе стенки, причем теплотери происходят как из газовой, так и из К-фазы. Значение предельного размера определяется соотношением:

$$d_{\text{н2}}^{\text{кр}} \approx \frac{K\alpha_{\text{n}}}{V_{\text{ПП}}} f(T), \quad (1.36)$$

где $f(T)$ — функция характерных температур.

Теоретический расчет $d_{\text{н2}}^{\text{кр}}$ вряд ли пока возможен, поскольку $f(T)$ неизвестна из-за неоднородности процесса, неизвестно также соотношение теплотери из обеих фаз. Экспериментальное значение $d_{\text{н2}}^{\text{кр}}$ для ПММА составляет 1,70 см [54].

Изучены критические размеры горения тонких слоев полимеров в зависимости от толщины образца и концентрации кислорода [55]. Образец зажимали между двумя V-образными рамками. Предельным разме-

ром $d_2^{кр}$ считали расстояние между стенками в момент погашения. При наблюдении за процессом РП было замечено, что граничащие с рамкой слои полимера остаются неповрежденными, а граница пламени проходит на некотором расстоянии от рамки. Показано, что ширина пристенного негоревшего слоя и расстояние между границей пламени и краем рамки пропорциональны и растут с понижением $Y_{ок}$. По мере продвижения фронта пламени уменьшается расстояние между стенками d , негоревшие слои сближаются и пламя срывается.

Авторы работы [55] измерили $V_{рп}$ при горении сверху вниз в зависимости от ширины образца и показали, что при достаточно большой ширине образца $V_{рп}$ и d независимы. Начиная с некоторого значения d , $V_{рп}$ заметно снижается, а после достижения критического значения $d_2^{кр}$ $V_{рп}$ падает до 0, т.е. устойчивое распространение пламени далее невозможно. Вблизи пределов по размеру значение $V_{рп}$ конечно.

Предельный размер горения резко возрастает при уменьшении давления p и менее резко — при уменьшении $Y_{ок}$. Эта зависимость хорошо аппроксимируется уравнением:

$$d_2^{кр} = \frac{A}{p Y_{ок}^{0,75}}, \quad (1.37)$$

где A — константа, зависящая от природы полимера; для политетрафторэтилена $A = 5,20$, для ПВХ $A = 1,51$, для бумаги $A = 1,30$, для полиэтилена $A = 1,02$, для целлюлозы $A = 0,58$ [23, с. 11].

При $p < p^*$ (p^* — критическое давление) предельный размер настолько возрастает, что устойчивое горение становится невозможным при любом размере образца. Так, для двухслойного образца бумаги (толщина одного слоя 65 мкм) $p^* = 16$ кПА (120 мм рт. ст.) [23, с. 11].

При увеличении толщины образца δ_n до некоторого значения δ'_n (зависит от концентрации окислителя) предельные размеры устойчивы, при дальнейшем росте толщины до δ''_n эти размеры возрастают, а при $\delta_n > \delta''_n$ вновь становятся постоянными и независимыми от δ_n [55].

Причиной существования такого предельного размера являются теплопотери в рамку. Причем, если учесть возрастание $d^{кр}$ в интервале толщин образца $\delta'_n \leq \delta_n \leq \delta''_n$, можно заключить, что существенный вклад в теплопотери вносит теплопередача через К-фазу.

При исследовании горения на воздухе пленок ПММА на медных проволоках и стеклянных нитях, реальных проводах в полиэтиленовой и поливинилхлоридной изоляции, а также пленок коллоксилина на медной проволоке показано [56, с. 41], что скорость РП зависит от природы полимера, толщины пленки δ_n , температуры образца и окружающего

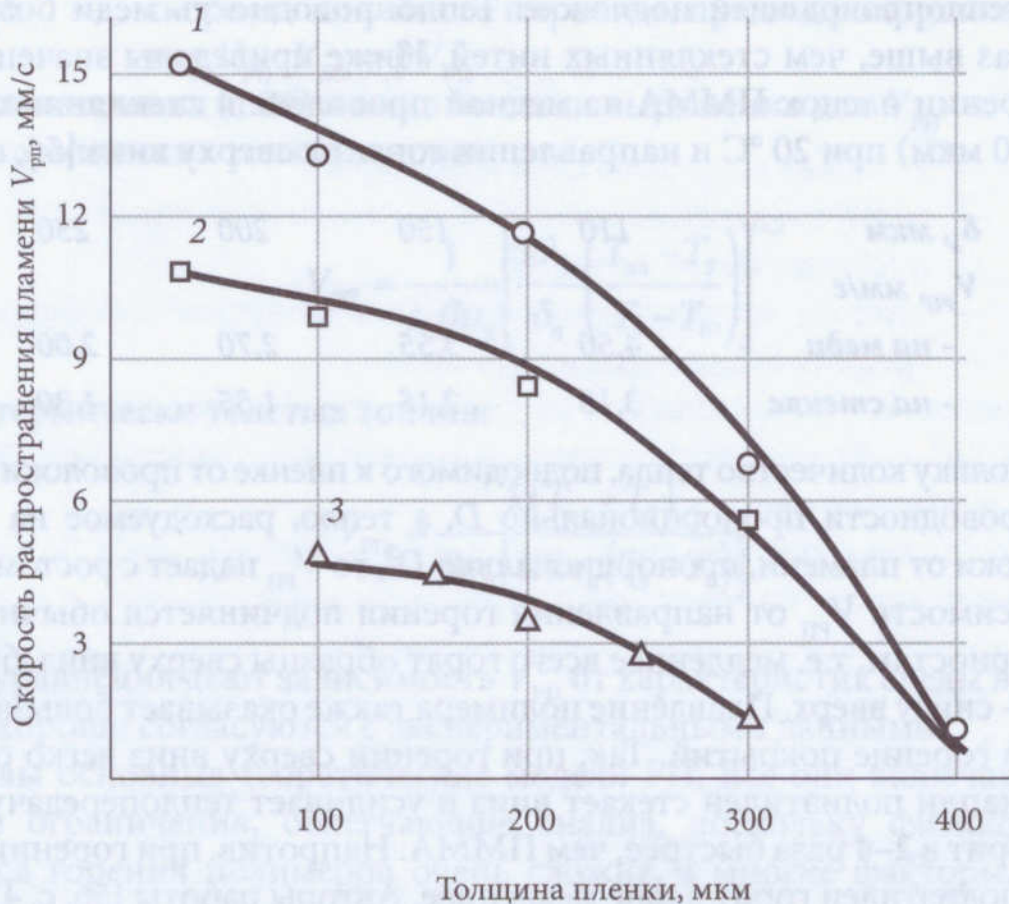


Рис. 1.4. Зависимость скорости распространения пламени от толщины пленки ПММА (горение сверху вниз) на медных проволоках различного диаметра: 1 — $D = 150$ мкм, 2 — $D = 300$ мкм, 3 — $D = 700$ мкм

воздуха T_0 , диаметра подложки (проволоки или нити), ее свойств и направления процесса горения.

Рост T_0 всегда приводит к увеличению $V_{рп}$. Так, при увеличении T_0 с 20 до 100 °С $V_{рп}$ возрастает на 0,7–1,3 мм/с.

Из рис. 1.4 [56, с. 41] следует, что чем тоньше пленка, тем быстрее она горит. Лишь при небольших толщинах, приближающихся к критической ($\delta_n^{кр}$), наблюдается некоторое уменьшение $V_{рп}$. При фиксированной толщине пленки скорость горения уменьшается с ростом диаметра подложки (D). Это объясняется двумя причинами. Во-первых, увеличение D при постоянном значении δ_n приводит и к увеличению наружного диаметра образца, который составляет $D + 2\delta_n$. И по аналогии со стержнями ПММА, для которых выявлено снижение $V_{рп}$ с увеличением их диаметра [57], $V_{рп}$ для полимера на проволоке снижается. Во-вторых, диаметр подложки существенно влияет на условия теплообмена между подложкой и полимерной пленкой. При горении в направлении сверху вниз пламя воздействует на оголяющуюся проволоку (нить). Естественно, что тепло от факела пламени быстрее передается пленке по

более теплопроводящей подложке. Теплопроводность меди более чем в 100 раз выше, чем стеклянных нитей. Ниже приведены значения $V_{\text{РП}}$ при горении пленок ПММА на медной проволоке и стеклянных нитях ($D = 300$ мкм) при 20 °С и направлении горения сверху вниз [56, с. 41]:

$\delta_{\text{п}}$, мкм	110	150	200	250
$V_{\text{РП}}$ мм/с				
- на меди	4,50	3,55	2,70	2,00
- на стекле	3,10	2,15	1,55	1,30

Поскольку количество тепла, подводимого к пленке от проволоки за счет теплопроводности пропорционально D , а тепло, расходуемое на нагрев проволоки от пламени, пропорционально D^2 , то $V_{\text{РП}}$ падает с ростом D .

Зависимость $V_{\text{РП}}$ от направления горения подчиняется обычным закономерностям, т.е. медленнее всего горят образцы сверху вниз, быстрее всего — снизу вверх. Плавление полимера также оказывает большое влияние на горение покрытий. Так, при горении сверху вниз легко образующий капли полиэтилен стекает вниз и усиливает теплопередачу, а потому горит в 2–4 раза быстрее, чем ПММА. Напротив, при горении снизу вверх, полиэтилен горит вдвое медленнее. Авторы работы [56, с. 41] объясняют это растяжением зоны горения, но, по нашему мнению, немаловажную роль играют потери теплоты, уносимой каплями расплава.

Существенное влияние на горение изоляционных покрытий из ПВХ пластиката на монтажных проводах оказывает сила тока, пропускаемого по проводу, и ориентация провода. Например, для провода с $D = 500$ мкм и $\delta_{\text{п}} = 400$ мкм при $T_0 = 20$ °С устойчивое горение снизу вверх наблюдается лишь при пропускании по проводу тока силой не менее 11 А. Горизонтально и сверху вниз провод не горел даже при такой большой силе тока, пропускаемого по нему. Однако с увеличением T_0 скорость РП быстро растет.

Особый случай представляет горение коллоксилина на медных проволоках, отличающееся от вышерассмотренных полимеров, горящих в диффузионном режиме за счет кислорода воздуха, для которых $V_{\text{РП}}$ падает с ростом $\delta_{\text{п}}$ за счет собственного окислителя. В случае коллоксилина скорость РП сначала мало меняется с толщиной пленки [$V_{\text{РП}} = (26 \pm 1)$ мм/с при $\delta_{\text{п}} = 75\text{--}45$ мкм], а при дальнейшем уменьшении $\delta_{\text{п}}$ быстро падает вплоть до срыва пламени при $\delta_{\text{п}} = 25$ мкм. Для пластифицированного дибутилфталатом коллоксилина вид зависимости $V_{\text{РП}} = f(\delta_{\text{п}})$ такой же, как и для чистого полимера, но абсолютные значения $V_{\text{РП}}$ монотонно снижаются с ростом содержания пластификатора.

Авторы [56, с. 45] впервые подробно рассмотрели зависимость критических размеров тонких пленок и покрытий на медных проволоках и

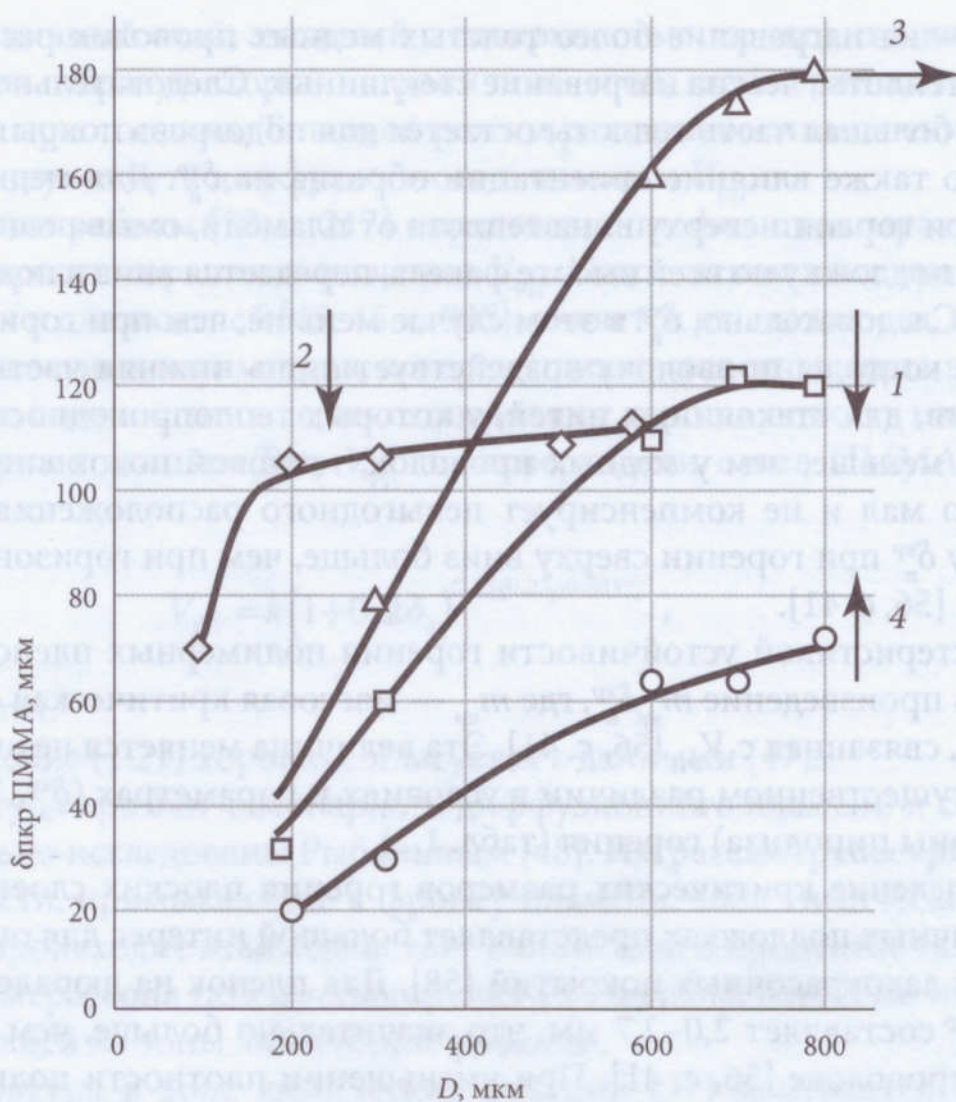


Рис. 1.5. Зависимость критической толщины пленок ПММА от диаметра подложки. 1, 3, 4 — горение на медной проволоке; 2 — горение на стеклянной нити (стрелка указывает направление горения)

стеклянных нитях от диаметра подложки и определили значения $\delta_n^{кр}$ и $V_{PI}^{кр}$ для ПММА.

На рис. 1.5 [56, с. 45] представлена зависимость $\delta_n^{кр}$ от диаметра медной проволоки или стеклянной нити. Как видно, с увеличением диаметра $\delta_n^{кр}$ сначала пропорционально возрастает, а затем (при $D > 500$ мкм) эта зависимость ослабляется. Для стеклянных нитей (кр. 2) рост $\delta_n^{кр}$ наблюдается при малых значениях D (до 200 мкм), а при больших значениях D на кривых $\delta_n^{кр} = f(D)$ наблюдается плато.

Априори можно предположить, что на стеклянных нитях могут гореть более тонкие пленки. Однако это, как видно из рис. 1.5, справедливо лишь при достаточно больших значениях D . Напротив, для малых диаметров $\delta_n^{кр}$ для стеклянных нитей значительно выше [56, с. 45].

Вероятно, это объясняется тем, что $\delta_n^{кр}$ для меди в силу ее теплофизических свойств возрастает с увеличением D гораздо быстрее, чем для

стекла — на нагревание более толстых медных проволок расходуется больше теплоты, чем на нагревание стеклянных. Следовательно, для последних большая часть теплоты остается для подогрева покрытия.

Важно также влияние ориентации образца на $\delta_n^{кр}$. Для медных проволок при горении сверху вниз теплота от пламени, омывающего обнаженную подложку по всей высоте факела, передается вниз и подогревает пленку. Следовательно, $\delta_n^{кр}$ в этом случае меньше, чем при горизонтальном РП, когда на проволоку воздействует лишь нижняя часть факела. Напротив, для стеклянных нитей, у которых теплопроводность на два порядка меньше, чем у медных проволок, тепловой поток вниз пренебрежимо мал и не компенсирует невыгодного расположения факела. Поэтому $\delta_n^{кр}$ при горении сверху вниз больше, чем при горизонтальном горении [56, с. 41].

Характеристикой устойчивости горения полимерных пленок может служить произведение $m_{кр} \delta_n^{кр}$, где $m_{кр}$ — массовая критическая скорость горения, связанная с $V_{РП}^{кр}$ [56, с. 41]. Эта величина меняется незначительно при существенном различии в условиях и параметрах ($\delta_n^{кр}$, $V_{РП}^{кр}$, l — длина зоны пиролиза) горения (табл. 1.2).

Определение критических размеров горения плоских слоев ПММА на различных подложках представляет большой интерес для оценки горючести лакокрасочных покрытий [58]. Для пленок на дюралевой пластине $\delta_n^{кр}$ составляет 2,0–2,7 мм, что значительно больше, чем для пленок на проволоке [56, с. 41]. При уменьшении плотности полимера $\delta_n^{кр}$ снижается, поскольку падает теплопроводность слоя ПММА, а следовательно, тепловые потери в подложку.

$V_{РП}^{кр}$ вдоль слоя составляет 0,15–0,25 мм/с, а критическая нормальная скорость РП $u_{РП}^{кр} = V_{РП}^{кр} \sin \gamma$ (γ — угол выгорания слоя ПММА) на порядок ниже, причем обе скорости возрастают с уменьшением плотности слоя.

Если при горении на проволоках остаются лишь отдельные островки сажи, то в результате горения ПММА на дюралевой пластине остается расплав полимера, островки продуктов пиролиза и несгоревший ПММА. При этом остаток сгорания достигает 20 % [58].

$\delta_n^{кр}$ снижается с уменьшением не только плотности, но и теплопроводности подложки. Как видно из данных табл. 1.3, $\delta_n^{кр}$ при введении прокладок уменьшается, а $V_{РП}^{кр}$ возрастает. При введении в полимер антипирена — тетрабром-*n*-ксилола $\delta_n^{кр}$ возрастает. Таким образом, $\delta_n^{кр}$ может служить одной из характеристик горючести материалов [58].

Параметр $\rho_n u_{РП}^{кр} \delta_n^{кр}$ может выступать в качестве критерия устойчивости горения. Этот параметр при горении ПММА на дюралевой пластине со-

Таблица 1.2

**Параметры горения пленок ПММА
на цилиндрических подложках [56, с. 41]**

Материал подложки	Направление горения	D , мкм	$\delta_n^{кр}$, мкм	$V_{РП}^{кр}$, см/с	l , см	$m_{кр} \delta_n^{кр} \cdot 10^6$, г/см·с
Медь	Сверху вниз	150	30	1,29	0,19	7,2
		300	55	0,70	0,30	8,3
		700	115	0,35	0,64	8,6
	Горизонтально	150	40	1,31	0,29	8,6
		300	80	0,70	0,53	10,0
		700	165	0,36	1,23	9,4
Стекло	Сверху вниз	250	110	0,30	0,37	11,4
		350	110	0,21	0,29	10,5
		500	110	0,16	0,23	9,9
	Горизонтально	250	65	0,64	0,34	9,2
		350	65	0,64	0,32	7,2

Таблица 1.3

**Влияние прокладки на горючесть пленок ПММА
на дюралевой пластине ($\rho_n = 0,7$ г/см³) [58]**

Материал прокладки	$\delta_n^{кр}$, мм	$V_{РП}^{кр} \cdot 10^2$, см/с	$V_{РП}^{кр} \delta_n^{кр} \cdot 10^3$, см ² /с	$\rho V_{РП}^{кр} \delta_n^{кр} \cdot 10^3$, г/(см·с)
Без прокладки	2,70	1,40	3,90	2,70
1 лист бумаги толщиной 70 мкм	1,90	2,00	3,90	2,70
5 листов бумаги толщиной 630 мкм	1,40	1,90	2,70	1,90
1 лист слюды толщиной 250 мкм	< 0,70	2,00	-	-

ставляет $(1,3-1,6) \cdot 10^{-4}$ г (см·с), а на проволоках и нитях $(0,7-1,0) \cdot 10^{-4}$ г(см·с) [56, с. 41], т.е. значения этой величины при горении на плоской подложке в 1,5–2,0 раза выше, чем на цилиндрической, тогда как $\delta_{\text{п}}^{\text{кр}}$ на плоской подложке в десятки раз больше. С учетом разницы в условиях теплоотвода различие значений $\rho_{\text{п}} u_{\text{рп}}^{\text{кр}} \delta_{\text{п}}^{\text{кр}}$ можно считать небольшим и использовать этот параметр для характеристики устойчивости горения пленок как на цилиндрической, так и на плоской подложке.

Зависимость $V_{\text{рп}}$ от толщины пленки одинакова как для чистого полимера, так и для его композиций с антипиреном: вначале $V_{\text{рп}}$ возрастает с увеличением толщины пленки, а затем, при достижении $\delta_{\text{п}}$ некоторого значения $\delta_{\text{п}}'$, наблюдается стабилизация $V_{\text{рп}}$. Чем меньше тепловые потери, тем меньше $\delta_{\text{п}}'$ и, следовательно, тем быстрее $V_{\text{рп}}$ становится постоянной. Поэтому понятно уменьшение $V_{\text{рп}}$ с 6 до 1 мм при введении прокладки слюды при горении ПММА на дюралевой пластине.

Отмеченный выше вид зависимости $V_{\text{рп}} = f(\delta_{\text{п}})$ необычен для горения полимерных пленок, поскольку в большинстве случаев $V_{\text{рп}}$ обратно пропорциональна толщине пленки [10, с. 217]. Так, при горении пленки ПММА, приклеенной к асбестовой подложке, наблюдается следующая зависимость:

$\delta_{\text{п}}, \text{мм}$	20	10	7	5	2	1
$V_{\text{рп}} \cdot 10^2, \text{см/с}$	6,5	6,6	6,7	6,8	7,7	8,5

Различие в данных разных авторов, вероятно, объясняется тем, что из-за низкой теплопроводности асбеста $V_{\text{рп}}$ растет с утоньшением пленки в связи с уменьшением тепловых потерь на ее прогрев, в то время как на теплопроводящей дюралевой подложке при снижении $\delta_{\text{п}}$ $V_{\text{рп}}$ падает из-за роста теплоотвода через подложку [58].

Значительное влияние теплопроводности подложки на РП показано также в работе [59, с. 103]. Если пленка находится на изоляционной подложке, то пламя распространяется намного быстрее, чем на теплопроводящей, вследствие аккумуляции ею теплоты. Так, покрытия из пентафталевых эмалей ПФ-167, ПФ-218 толщиной 85 мкм, нанесенные на стальные пластины толщиной 3–6 мм, не распространяют пламя из-за большого теплоотвода через подложку. На алюминиевой фольге такие покрытия быстро сгорают.

Горение термопластичных полимерных пленочных материалов — полиэтилена, полиамида П-12, полисульфона, поликарбоната — отличается затрудненностью воспламенения из-за недостатка топлива и потерь теплоты при стекании расплава, а также влиянием реологических характеристик расплава на $V_{\text{рп}}$ [60]. При воспламенении наблюдается оплавление полимера и расплав либо стекает, либо удерживается плен-

кой в виде «цилиндра». В последнем случае увеличивается деструктурирующая поверхность расплава, где происходит диффузия паров топлива и кислорода. При этом $V_{\text{РП}}$ пропорциональна m и S (где S — площадь поверхности расплава) и обратно пропорциональна толщине пленки $\delta_{\text{п}}$.

Для термопластов, не коксующихся при пиролизе (полиэтилен, полиамид П-12), КИ падает с увеличением $\delta_{\text{п}}$, а предельная концентрация кислорода (ПКК) при горении снизу вверх не меняется (табл. 1.4). В наибольшей степени изменение толщины пленки влияет на КИ полиамида. Для этого полимера наиболее существенно также направление горения: разница КИ и ПКК при $\delta_{\text{п}} = 60$ мкм достигает 10. При горении сверху вниз КИ падает с толщиной, в то время как параметр $V_{\text{РП}}^{\text{кр}}\delta_{\text{п}}$, несмотря на возрастание $\delta_{\text{п}}$ почти на порядок, остается практически постоянным. Следовательно, это произведение можно рассматривать как критерий горючести пленок в предельных по концентрации кислорода условиях. В то же время для полиэтилена при увеличении $\delta_{\text{п}}$ от 60 до 120 мкм $V_{\text{РП}}^{\text{кр}}\delta_{\text{п}}$ (горение сверху вниз) значительно уменьшается. Это связано со стеканием расплава, образующегося при горении полиэтиленовой

Таблица 1.4

Предельные параметры горения полимерных пленок [60]

Полимер	$\delta_{\text{п}}$, мкм	ПКК, %	$V_{\text{РП}}^{\text{кр}}$, мм/с	$V_{\text{РП}}^{\text{кр}}\delta_{\text{п}}$, мм ² /с	КИ, %	$V_{\text{РП}}^{\text{кр}}$, мм/с	$V_{\text{РП}}^{\text{кр}}\delta_{\text{п}}$, мм ² /с
Полиэтилен ($\rho_{\text{п}} = 0,922$ г/см ³)	60	18	21,0	1,3	20	7,0	0,42
	120	18	9,6	1,2	18	1,9	0,23
Полиамид П-12 ($\rho_{\text{п}} = 1,020$ г/см ³)	60	18	28,0	1,7	28	9,0	0,54
	200	18	9,0	1,8	25	2,8	0,56
	500	18	3,5	1,8	23	1,2	0,60
Полисульфон ($\rho_{\text{п}} = 1,250$ г/см ³)	30	16	20,0	0,60	21	4,7	0,14
	60	18	9,4	0,56	19	2,5	0,15
	140	28	—	—	24	—	—
	500	29	1,6	0,80	26	0,5	0,25
Поликарбонат Дифлон ($\rho_{\text{п}} = 1,200$ г/см ³)	25	15	30,0	0,75	16	9,0	0,22
	60	16	14,0	0,84	16	3,6	0,22
	500	20	2,0	1,00	12	0,6	0,30

пленки толщиной 120 мкм. Поскольку поверхностное натяжение расплава полиэтилена больше, чем расплава полиамида, эффект стекания полиэтилена проявляется при меньшей толщине. Это приводит к незначительному расширению зоны реакции по сравнению с ростом напыла, поэтому падение $V_{\text{РП}}$ непропорционально росту толщины пленки.

При горении снизу вверх направления выхода горючих продуктов и РП совпадают. Следовательно, быстро растут температура и поверхность расплава, расширяется зона химической реакции в К-фазе. В результате $V_{\text{РП}}$ сверху вниз в 3–5 раз ниже, чем $V_{\text{РП}}$ снизу вверх. Реологические характеристики в данном случае несущественны, и критерий $V_{\text{РП}}^{\text{кр}} \delta_{\text{п}}$ практически постоянен как для полиэтилена, так и для полиамида.

Иная ситуация наблюдается при горении карбонизирующихся полимеров — поликарбоната и полисульфона. Температуры начала интенсивного разложения составляют, соответственно, 450 и 460 °С. При переходе в область коксования скорость разложения резко снижается. Температура начала коксования поликарбоната составляет 530 °С (при потере массы 63 %), полисульфона — 500 °С (при потере массы 44 %), а температуры начала второй области разложения (560 и 580 °С соответственно) определяют температурный интервал коксования, который равен 80 °С для полисульфона и 30 °С для поликарбоната.

При $\delta_{\text{п}} < 60$ мкм нет большой разницы в параметре $V_{\text{РП}}^{\text{кр}} \delta_{\text{п}}$ и в концентрационных пределах горения. С ростом $\delta_{\text{п}}$ возрастает коксовый остаток, причем эффект коксования выше у полисульфона и проявляется при меньших толщинах пленки. Из данных табл. 1.4 следует, что эффект коксования проявляется у полисульфона при $\delta_{\text{п}} = 140$ мкм, а у поликарбоната при $\delta_{\text{п}} = 500$ мкм. У коксующихся полимеров $V_{\text{РП}}^{\text{кр}}$ в 2–3 раза ниже, чем у термопластов, что обусловлено их коксованием. Из многих работ известно, что обычно ПКК при горении снизу вверх меньше, чем КИ при горении сверху вниз. Однако для полисульфона при $\delta_{\text{п}} = 140$ –150 мкм наблюдается аномальное явление: КИ < ПКК. Это объясняется коксообразованием: при горении снизу вверх коксовый остаток больше, чем при горении сверху вниз. Поэтому с учетом широкого (80 °С) температурного интервала карбонизации полисульфона и высокой теплопроводности коксового остатка возможен большой отвод тепла через слой кокса. Значит, в этом случае ПКК > КИ.

На рис. 1.6 приведены зависимости $V_{\text{РП}}$ от концентрации кислорода. Как видно из приведенных данных, наибольшее влияние на $V_{\text{РП}}$ оказывает увеличение концентрации кислорода для некоксующихся полиэтилена и полиамида, горящих снизу вверх (кр. 5 и 6), что связано с ростом поверхности расплава S .

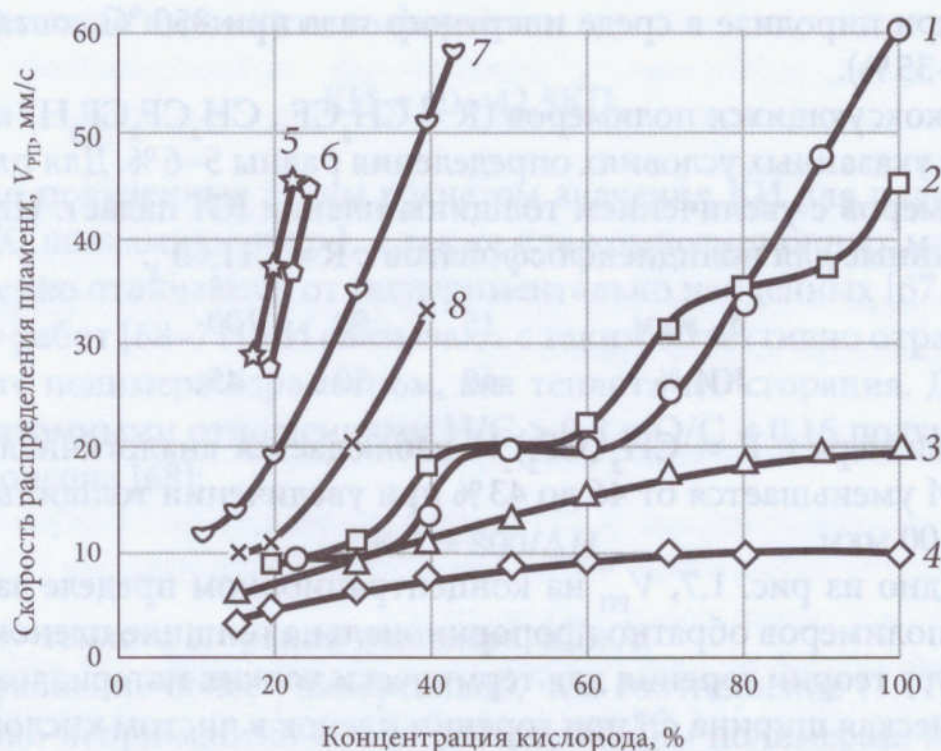
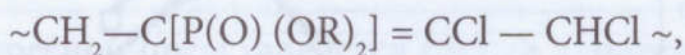


Рис. 1.6. Зависимость $V_{рп}$ при горении пленок толщиной 60 мкм от концентрации кислорода [61]: 1, 5 — полиамид; 2, 6 — полиэтилен; 3, 7 — поликарбонат; 4, 8 — полисульфон; 1-4 — горение сверху вниз; 5-8 — горение снизу вверх

При горении сверху вниз уже существенен вклад реологических свойств. Обнаруживаются области концентраций кислорода (45–55% для полиэтилена и 45–70 — для полиамида), где ее повышение не влияет на $V_{рп}$, что обусловлено стеканием расплава. В этих условиях растет толщина пленки δ_n , что нивелирует рост $V_{рп}$ за счет увеличения концентрации кислорода. В результате $V_{рп}$ остается постоянной. При дальнейшем повышении концентрации окислителя фактор, способствующий снижению $V_{рп}$, — увеличение толщины пленки за счет плавления — не может компенсировать рост $V_{рп}$ за счет расширения реакционной зоны, когда пламя охватывает весь образец. В итоге $V_{рп}$ резко возрастает.

Все эти рассуждения справедливы и для полидиенфосфонатов



для которых при $R = \text{CH}_3$ КИ несколько возрастает с толщиной пленки [51]:

δ_n , мкм	25	50	90	150	200	250	450
КИ, %	38	39,5	40	41	41,5	41	42

Хотя рост КИ незначителен, следует ожидать такой толщины пленки $\delta_n^{кр}$, при которой КИ будет резко возрастать из-за больших теплотерь и недостатка топлива. Для $R = \text{C}_2\text{H}_5$ характер зависимости аналогичен. Оба эти полимера являются сильнококсоующимися (выход коксового

остатка при пиролизе в среде инертного газа при 850 °С составляет за 5 мин 30–35 %).

Для некоксуемых полимеров ($R = \text{CH}_2\text{CF}_3, \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$) коксовые остатки в указанных условиях определения равны 5–6 %. Для пленок таких полимеров с увеличением толщины пленки КИ падает. Ниже приведены данные для полидиенфосфонатов с $R = \text{CH}_2\text{CF}_3$:

δ_n , мкм	15	90	100
КИ, %	60	50	45

Для полимера с $R = \text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$ наблюдается аналогичная зависимость: КИ уменьшается от 46 до 43 % при увеличении толщины пленки от 90 до 100 мкм.

Как видно из рис. 1.7, $V_{\text{РП}}$ на концентрационном пределе затухания для этих полимеров обратно пропорциональна толщине пленок, что соответствует теории горения для термически тонких материалов [45].

Критическая ширина $d_2^{\text{кр}}$ при горении пленок в чистом кислороде, напротив, возрастает с δ_n (рис. 1.7, кр. 1). Это свидетельствует о том, что значительную часть тепловых потерь из зоны реакции горения в таких условиях составляют потери за счет теплопередачи через конденсированную фазу.

Таким образом, при РП по тонкой пленке, расположенной на подложке, могут реализоваться следующие три случая.

1. Теплофизические свойства полимерной пленки и подложки одинаковы. Тогда РП аналогично распространению по толстому слою по-

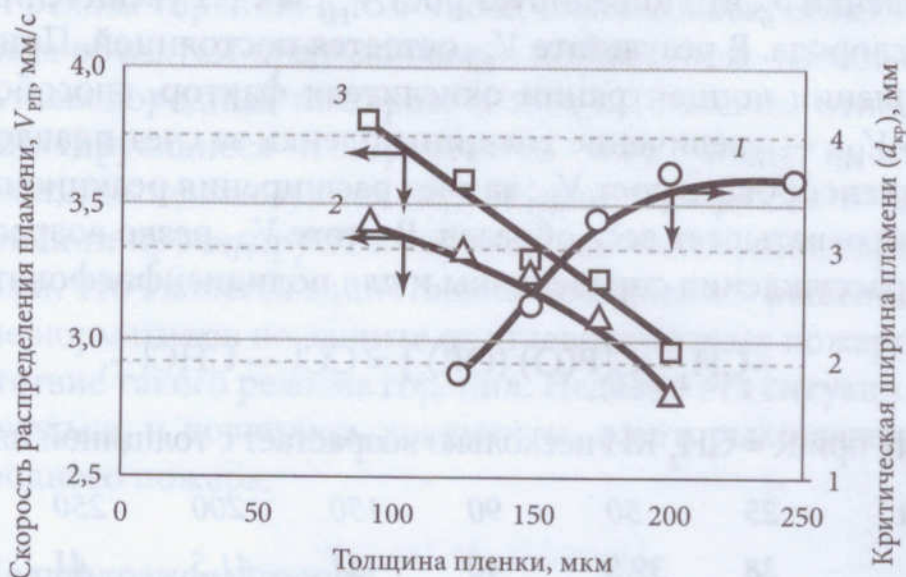


Рис. 1.7. Зависимость критического размера (1) и скорости распространения пламени от толщины пленки (2, 3) при горении сверху вниз полидиенфосфонатов строения $\sim\text{CH}_2-\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]=\text{CCL}-\text{CHCl}\sim$: 1 — $R = \text{CH}_3, [\text{O}_2] = 100\%$; 2 — $R = \text{CH}_3, [\text{O}_2] = 42\%$; 3 — $R = \text{C}_2\text{H}_5, [\text{O}_2] = 27\%$

лимера. При этом слой полимера должен быть достаточно толстым (не меньшей толщины, чем толщина слоя, в котором идет активная газификация).

2. Теплоемкость и теплопроводность пленки меньше, чем у термостатируемой подложки. $V_{\text{рп}}$ меньше, чем в первом случае, так как на создание прогретого слоя расходуется большее количество теплоты и тепловой баланс на горячей поверхности нарушается. Сток теплоты внутрь полимера и далее через подложку увеличивается. В предельном случае пламя вообще не может распространяться.

3. Теплофизические параметры пленки выше, чем у подложки. Сток теплоты внутрь К-фазы меньше, чем в первом случае. Температура пленки повышается и $V_{\text{рп}}$ возрастает. Однако для тонкой пленки срыв пламени наступает раньше, чем для толстой, но не из-за теплопотерь, а из-за нехватки топлива в газовой фазе. Иными словами, существует $\delta_{\text{п}}^{\text{кр}}$, ниже которой горение в данных условиях невозможно.

В заключение остановимся на работе [61], в которой с единой точки зрения обобщены данные по пределам диффузионного горения. Авторы рассмотрели влияние разнообразных факторов: $Y_{\text{ок}}$, размеров образца, перегрузок, скоростей обдува, температуры, давления — и получили интерполяционное уравнение, учитывающее совместное влияние всех вышеуказанных факторов на предельные параметры горения.

Рассмотренные закономерности горения полимерных пленок и покрытий необходимо учитывать при моделировании процессов горения.

Особенности термического поведения и термической деструкции различных пленкообразователей подробно рассмотрены в гл. 4.

1.5. Качественные и количественные характеристики горючести полимерных пленкообразователей

Качественное описание поведения важнейших пленкообразователей при воздействии на них открытого пламени представлено в табл. 1.5. При всей условности и относительности этих данных они весьма полезны для формирования предварительных выводов о горючести основных пленкообразователей. Большинство из них, как следует из табл. 1.5, достаточно легко сгорают на воздухе.

Количественно горючесть пленкообразователей можно охарактеризовать КИ (табл. 1.6). КИ — одна из важнейших характеристик, получаемых при оценке горючести полимерных материалов маломасштабными методами, тесно связанная с параметрами, определяемыми при пиролизе.

**Поведение основных пленкообразователей
в пламени и характеристика продуктов
пиролиза [62, с. 18]**

Пленкообразователь	Вид пламени	Запах продуктов горения	Горючесть	Реакция продуктов пиролиза	Примечание
Фенолформальдегидные олигомеры	–	Фенола и формальдегида	Загорается с трудом	–	–
Фенолфурфурольный олигомер	Светящееся желтое	Древесного угля	Горит и после удаления из пламени	Кислая	–
Мочевинформальдегидные олигомеры	Белое	Аммиака и формальдегида	Обугливается	Щелочная	–
Меламиноформальдегидные олигомеры	- « -	Рыбы	Загорается с трудом	- « -	Разлагается
Полиамиды	Синеватое с желтыми краями	Жженого рога	Горит хорошо	- « -	Плавится
Полиуретаны	То же	Острый	То же	- « -	–
Эпоксидные олигомеры	Светящееся	Фенола	Горит, после удаления пламени гаснет	–	–
Полиэфир	- « -	Сладковатый	Горит хорошо	Кислая	–
ПВХ, поливинилиденхлорид	Ярко-зеленое	Хлора	Горит, после удаления пламени гаснет	- « -	–

Пленкообразователь	Вид пламени	Запах продуктов горения	Горючесть	Реакция продуктов пиролиза	Примечание
Поливинилацетат	Светящееся	Уксусной кислоты	Горит хорошо и после удаления из пламени	Кислая	Плавится
Поливинилбутираль	Синеватое с желтыми краями	Масляной кислоты	То же	- « -	- « -
Поливиниловый спирт	Синеватое светящееся	-	- « -	-	-
Полиакрилаты	То же	Фруктовый	- « -	Кислая	Плавится с выделением мономера
Полиэтилен	Светящееся, внутри синее	Горящего парафина	- « -	-	Плавится, может разбрызгиваться в виде горячих капель
Политетрафторэтилен	-	-	Почти не горит	-	Плавится при 320 °С
Нитрат целлюлозы	Интенсивно светящееся	Оксидов азота	Мгновенно воспламеняется	Кислая	Выделение белых паров
Ацетат целлюлозы	Желтое с зелеными краями	Уксусной кислоты и жженой бумаги	Горит плохо, образует искры	- « -	Плавится и разлагается
Этилцеллюлоза	Желто-зеленое	Жженой бумаги	То же	-	Плавится
Бензилцеллюлоза	Светящееся коптящее	Горького миндаля	- « -	-	Обугливается

Экспериментальные значения КИ полимеров по Фенимору-Мартину [1; 8, с. 9; 63; 64]

Полимер	Мономерное звено	КИ, %
Поливинилацетали	$\sim\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{CHR} \end{array}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}}\sim$	14,9
Полиэтиленоксид	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}\sim$	15,0
Полиметиленоксид	$\sim\text{CH}_2\text{O}\sim$	15,3-16,9
Ненасыщенные полиэфиры	-	16,0-18,0
Полиуретаны	$\sim\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCOO}-\text{R}'\sim$	16,5-18,0
Ацетат целлюлозы	$\sim\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)$	16,0-19,0
Полиакрилонитрил	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\sim$	17,0-19,6
Полиэтилен	$\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$	17,4
Полипропилен	$\sim\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\sim$	17,4-17,8
Сополимер бутадиена со стиролом	-	18,0-20,0
Бутират целлюлозы	$\sim\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOC}_3\text{H}_7)\sim$	18,8-19,9
Алкидные олигомеры, отвержденные	-	16,0-18,0
Полибутадиен	$\sim\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\sim$	18,3
Полиэпоксиды	-	18,3-27,1
Полиэтилентерефталат	$\sim(\text{CH}_2)_2-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}\sim$	20,0-20,6
Поливиниловый спирт	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\sim$	22,5
Поливинилфторид	$\sim\text{CH}_2\text{CHF}\sim$	22,6
Пентапласт	$\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{O}\sim$	23,2
Мочевиноформальдегидные олигомеры	-	23,8

Полимер	Мономерное звено	КИ, %
Полиамиды	-	25,0–29,0
Полихлоропрен	$\sim\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\sim$	31,0
- невулканизированный		40,0
- вулканизированный		
Фенолформальдегидные олигомеры (резолы)	-	35,0
Полиимид	$\sim\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\sim$	40,0
Поливинилхлорид	$\sim\text{CH}_2\text{CHCl}\sim$	40,0–49,0
- жесткий		23,0–31,0
- пластифицированный		45,0–60,0
- хлорированный		
Поливинилиденфторид	$\sim\text{CH}_2\text{CF}_2\sim$	43,7–44,0
Поливинилиденхлорид	$\sim\text{CH}_2\text{CCl}_2\sim$	60,0
Политетрафторэтилен	$\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\sim$	95,0
Сополимер гексафторпропилена и тетрафторэтилена, вулканизированный РbO	-	100,0

Данные, приведенные в табл. 1.6, подтверждают вывод о высокой горючести большинства типичных пленкообразователей. Действительно, из наиболее распространенных пленкообразователей лишь фенолформальдегидные олигомеры и ПВХ, а также отчасти эпокси́ды имеют $\text{КИ} \geq 27$ и их, согласно классификации, приведенной в [44, с. 29], можно отнести к трудногорючим материалам. Однако такое отнесение ПВХ также небезоговорочно, ибо в лакокрасочной технологии он применяется практически исключительно в пластифицированном виде, т.е. когда его КИ много ниже.

Высокие значения КИ имеют полимеры, хотя и обладающие пленкообразующими свойствами, но пока применяемые главным образом в промышленности пластических масс, производстве волокон, синтетического каучука (фторопласты, поливинилиденгалогениды, полиимиды, полихлоропрен). Для большинства основных пленкообразователей

КИ = 17–23 и ниже, и они относятся к горючим, в лучшем случае — к трудновоспламеняемым материалам.

Горючесть полиолефинов весьма высока. Они относятся к легковоспламеняемым полимерам. Лишь для сополимера этилена с пропиленом КИ достигает 22% [64]. Причина этого заключается, вероятно, в том, что полиолефины практически полностью газифицируются при 410–450 °С. В результате деструкции выделяется большое количество летучих продуктов: алкановых и алкеновых углеводородов $C_1 - C_8$ [8, с. 132], спиртов, альдегидов и т.п. Все эти продукты очень горючи, обладают высокой теплотой сгорания, что и обуславливает большую горючесть этих полимеров.

Причина высокой горючести ненасыщенных полиэфиров практически та же, что и полиолефинов — химическое строение макромолекулы и интенсивная термоокислительная деструкция уже при температуре ≈ 200 °С. Продукты деструкции весьма горючи. Кроме того, присутствие в составе ненасыщенных полиэфиров некоторого количества горючих мономеров еще более усугубляет ситуацию.

Несколько иная специфика горения ароматических сложных полиэфиров, в частности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), используемого в основном для получения волокон. Он достаточно термостабилен до 300 °С, но при более высоких температурах быстро разлагается за счет распада сложноэфирных связей с выделением значительного количества летучих соединений: ацетальдегида, алифатических и ароматических углеводородов, оксидов углерода и др. [65]. Благодаря присутствию в макромолекулах бензольных ядер наблюдается образование остатка пиролиза, содержащего ароматические фрагменты. При дальнейшем нагревании этот остаток претерпевает разложение. В силу указанных особенностей горючесть ПЭТФ, хотя и остается высокой, все же несколько ниже, чем у рассмотренных выше пленкообразователей (КИ достигает 22%). При этом важно отметить, что ПЭТФ относится к легко плавящимся полимерам и при горении образует капли. Это увеличивает его пожароопасность. С другой стороны, при каплепадении могут происходить значительные теплотери, полимер «уходит» от пламени и может погасать.

Особый интерес представляет горение эпоксидов. При термической деструкции отвержденных эпоксидных олигомеров выделяются заметные количества горючих летучих продуктов: алкановых и алкеновых углеводородов $C_1 - C_3$, низших альдегидов, ацетона, акролеина, бензола, оксида углерода. Большинство эпоксидных олигомеров относится к коксующимся пленкообразователям. В этом случае и горючесть их

ниже: КИ = 27 %. Если кокса образуется мало, то горючесть достаточно высока и значение КИ составляет 18–20 %.

Большую роль играет природа полимера. Эпоксиды на основе циклоалифатического эфира более горючи, чем на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана: КИ возрастает, соответственно, от 18,3 до 21,7 %, причем отвердитель в обоих случаях одинаков — метилэндиковый ангирдид. Важна также природа отвердителя. При отверждении диановых эпоксидных олигомеров гексагидрофталевым и метилэндиковым ангидридами образуются полимеры, имеющие КИ 19,8 и 21,7 % соответственно, тогда как аналогичные смолы, отвержденные аминами — триэтилентетрамином и этиламином, образуют полимеры с КИ 23,2 и 23,8 %. Еще более эффективны в качестве отвердителей ароматические амины: применение метилендианилина позволяет повысить КИ полимера до 27,1 %. Таким образом, эпоксидный полимер переходит в категорию трудногорючих.

К числу весьма горючих пленкообразователей относятся полиуретаны. Их термодеструкция начинается при температурах до 200 °С, при более высоких — для полиуретанов на основе ароматических диизоцианатов и гликолей. В результате образуются весьма разнообразные летучие соединения, в числе которых такие горючие продукты, как изоцианаты, гликоли, эфиры и др. Неудивительно, что КИ полиуретанов находится в пределах 16,0–18,0 %.

Несколько менее горючи полиамиды. В качестве пленкообразователей применяют алифатические полиамиды, для которых КИ = 20–26 %. По сравнению с полиуретанами полиамиды отличаются большей термостойкостью — интенсивная деструкция начинается при температуре более 300 °С. В результате реакций ацидолиза, аминоллиза выделяется циклический мономер, вода и другие продукты [8, с. 180], а при 600–700 °С возрастает содержание углеводородов, появляется ацетонитрил и др.

Особенность горения ПВХ заключается в том, что, несмотря на высокий КИ (40–49 %), ПВХ в пламени устойчиво горит на воздухе, причем до 350 °С основным и практически единственным продуктом термической деструкции ПВХ является негорючий хлороводород [40, с. 50]. Небольшую часть летучих составляют также водород и бензол. Хотя при более высоких температурах (выше 400 °С) деструктивные процессы интенсифицируются, происходят разрывы основных цепей и, следовательно, возрастает выход горючих продуктов (алкановых, алкеновых и ароматических углеводородов), хлороводород все равно остается основ-

ным летучим продуктом пиролиза. Это, а также высокая коксообразующая способность ПВХ (коксовое число при 850 °С достигает 16%) и обуславливают пониженную горючесть ПВХ.

Следует учитывать, что ПВХ является жесткоцепным полимером и в непластифицированном виде в лакокрасочной технологии не применяется. Введение пластификаторов резко повышает горючесть ПВХ. Это подробнее рассмотрено в гл. 2. Еще менее горюч хлорированный ПВХ, что естественно, так как содержание хлора возрастает от 57% в ПВХ до 65 — в хлорированном ПВХ.

Особый случай представляет политетрафторэтилен (фторопласт-4), который используется в органо- и аэродисперсионных композициях. Этот пленкообразователь практически совершенно негорюч, что объясняется его высокой термостойкостью и тем, что он разрушается с выделением только негорючих продуктов, воспламенение которых возможно лишь в особых случаях, при очень высокой концентрации окислителя.

1.6. Зависимость кислородного индекса от строения полимеров

Исследователи предпринимали попытки на основании строения пленкообразователя предсказать его КИ, характеризующий горючесть. Эмпирическое уравнение (1.11) связывает КИ со склонностью полимеров к коксообразованию. Но оно, к сожалению, неприменимо к полимерам, содержащим элементы-ингибиторы газофазных реакций. Это естественно, так как линейная зависимость $KI = F(KO)$ учитывает лишь влияние коксования, т.е. реакций в К-фазе, на горючесть. Коксовые остатки можно рассчитать по методу инкрементов [43], но для многих полимеров, склонных к коксообразованию (например, полиакрилонитрила), а также карбонизирующихся за счет отщепления боковых групп с возникновением ненасыщенных фрагментов с дальнейшим сшиванием (ПВХ, поливинилиденхлорид, полихлоропрен, поливиниловый спирт и др.) инкременты неизвестны.

Можно оценивать КИ по значению так называемого композиционного параметра (КП) [44, с. 31; 66], определяемого составом полимера, а именно атомными соотношениями водорода и галогенов к углероду:

$$КП = H/C - 0,65(F/C)^{1/2} - 1,1(Cl/C)^{1/2} - 1,6(Br/C)^{1/2}, \quad (1.38)$$

Чем меньше отношение H/C , тем более ароматический характер имеет полимер и тем выше его КИ. При $КП \geq 1$, т.е. когда отношение H/C достаточно велико, а содержание галогенов мало, $KI \approx 17,5\%$; при $КП \leq 1$

КИ (в %) можно вычислить по формуле:

$$\text{КИ} = 60 - 42,5\text{КП}, \quad (1.39)$$

Однако полученные таким расчетом значения КИ для ряда полимеров (ПВХ, полиамиды и др.), а также для композиционных материалов существенно отличаются от экспериментально найденных [67, с. 20].

В ряде работ [68–71] КИ связывают с таким объективно отражающим горючесть полимера параметром, как теплота его сгорания. Для полимеров с атомными отношениями $\text{H/C} > 0,8$ и $\text{O/C} < 0,16$ получена формула Джонсона [68]:

$$\text{КИ} = 800/\Delta H_{\text{cr}}, \quad (1.40)$$

где ΔH_{cr} — теплота сгорания полимера, кДж/г.

Это уравнение более универсально, чем соотношение (1.11) и (1.39), однако оно неприменимо к галогенсодержащим полимерам, полиакрилонитрилу, сложным полиэфирам [8]. Ограниченная применимость уравнения (1.40) отмечается также в работе [69], авторы которой предлагают в случаях, когда массоперенос определяет интенсивность горения, учитывать стехиометрию. Тогда:

$$\text{КИ} = nQ/\Delta H_{\text{cr}}, \quad (1.41)$$

где n — количество кислорода, необходимое для полного сгорания 1 г полимера (стехиометрический коэффициент), г;

Q — теплота, затрачиваемая на выделение 1 г горючих веществ из полимера; Q — аддитивная величина, представляющая собой суммарную теплоту, расходуемую на нагревание полимера, фазовые переходы, пиролиз и испарение продуктов пиролиза; отношение $\text{КИ}/n$ эквивалентно количеству горючего, выделяемого в зону пламени и необходимого для поддержания стационарного процесса горения.

Особенно интересной представляется работа японских исследователей [71], в которой изучена зависимость КИ от тепловой энергии предельного потока теплоты $Q_{\text{пр}}$ — величины, производной от ΔH_{cr} :

$$Q_{\text{пр}} = \Delta H_{\text{cr}} M / (m_{\text{r}} + m_{\text{N}_2}), \quad (1.42)$$

где M — молекулярная масса мономерного звена;

m_{r} — число молей газообразных продуктов в атмосфере пламени;

m_{N_2} — число молей азота в предельной азот-кислородной смеси, приходящееся на 1 моль полимера.

Рассчитанные по этой методике значения КИ для ряда полимеров (полиолефинов, полистирола, полиамидов, поливинилового спирта, ПВХ, сополимера этилена с винилацетатом) дают хорошую сходимость с экспериментальными результатами.

Таким образом, универсального метода, позволяющего точно рассчитать горючесть пленкообразователя на основании его строения, в настоящее время не существует. Для каждого конкретного пленкообразователя необходим конкретный подход.

1.7. Целлюлозное и углеводородное горение

Международные нормы и стандарты выделяют два режима пожара на объектах: целлюлозный и углеводородный. Вид горения обусловлен количеством и типом пожарной нагрузки.

Углеводородный режим пожара выделен как отдельная модель проведения испытаний для конструкций в нефтегазовой промышленности примерно с 1980-х гг. Углеводородный режим горения отличается высокой температурой и скоростью ее нарастания, что требует иной степени защиты металлоконструкций и оборудования. Конструкции сооружений нефтегазодобывающей и перерабатывающей отраслей должны обладать повышенной огнестойкостью к горению именно углеводородного характера.

Однако все отечественные объекты защищают от пожаров по нормативам, действующим на территории РФ, в которых за основу взят целлюлозный режим горения, в том числе нефтегазовых объектов. Только к некоторым объектам предъявляются повышенные требования — защита от углеводородных пожаров. К ним в основном относятся объекты, проектирующиеся и строящиеся «под ключ» иностранными компаниями, где используются зарубежные материалы и технологии. Такие компании проектируют и строят в соответствии с европейскими стандартами, что является единственно правильным решением, так как отсутствие нормативов по защите от углеводородных пожаров не означает отсутствие такого режима горения. Недавно эта ситуация в России начала меняться, и появились документы, в которых введено понятие углеводородного пожара.

1.7.1. Целлюлозное горение

Целлюлозный пожар, как правило, возникает при горении древесины, бумаги и материалов на их основе. Он характеризуется как наружный, медленно развивающийся (тлеющий). Методы испытания на огне-

стойкость при данном виде горения определяются ГОСТ 30247.0–94.

Такой режим пожара, как и «стандартный» целлюлозный пожар, описывается математической зависимостью температуры от времени, которая используется для проведения испытаний по этому режиму:

$$T - T_0 = 345 \lg(8t + 1), \quad (1.43)$$

где T — температура в печи, соответствующая времени t , °С;

T_0 — температура в печи до начала теплового воздействия (принимают равной температуре окружающей среды), °С;

t — время, исчисляемое от начала испытания, мин.

Подробно процессы, происходящие при целлюлозном пожаре, описаны выше в главе 1, а методы испытаний при таком виде пожара представлены в главе 7.

1.7.2. Углеводородное горение

Углеводородный пожар возникает в случае горения нефти или нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива, мазута), а также природного газа: метана, этана, пропана, бутана и др. Причиной углеводородного пожара также могут быть продукты переработки нефти и газа: спирты, фенолы, кетоны, смазочные и лакокрасочные материалы и т.п.

Углеводородный пожар — наиболее опасный вид пожара, который характеризуется стремительным ростом температуры в самом начале, а также сопровождается ударом волны пламени по конструкциям, огнезащитным покрытиям, горючим отделочным и строительным материалам. Статистика аварий и экологических катастроф в химической и нефтегазовой промышленности показывает, что в 95 % случаев их причинами являются именно такие пожары.

Отличие этих двух типов горения наглядно демонстрируется кинетической зависимостью температуры (рис. 1.8). Кривую, соответствующую целлюлозному горению, называют стандартной кривой горения, а углеводородному горению — углеводородной кривой.

Среднеповерхностная температура пламени большинства нефтепродуктов достигает 1000 °С. Кривая углеводородного режима пожара резко возрастает до 1000 °С в первые 7,5 мин, достигает 1100 °С через 30 мин и может оставаться постоянной в течение 120 мин (рис. 1.8). Как видно из рис. 1.8, углеводородный сценарий развития пожара кардинально отличается от целлюлозного: температурный скачок гораздо резче и температурное воздействие выше. Для данного типа горения характерно наличие удара реактивной струи пламени (jet fire).

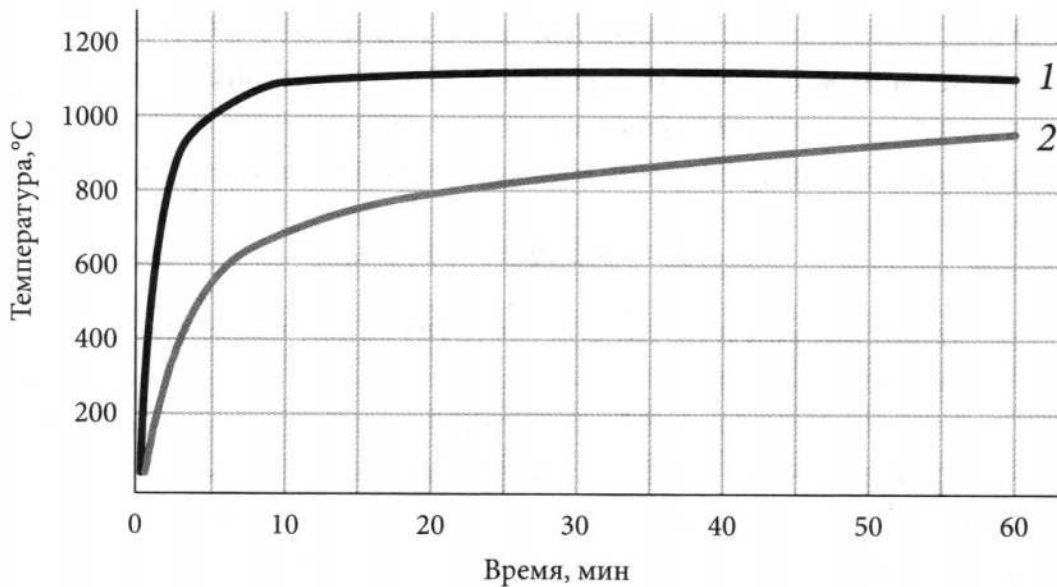


Рис. 1.8. Динамика изменения температуры во времени при разных видах горения: 1 — углеводородная кривая; 2 — стандартная кривая горения (целлюлозное горение)

В отечественных нормативных актах также не нашли отражения стадии углеводородного температурного режима, которые отличаются между собой температурой пламени, скоростью распространения и продолжительностью горения, а также потерей массы огнезащитного покрытия [72]. На рис. 1.8 схематически представлены стадии углеводородного температурного режима:

- реактивная струя огня, воздействие реактивного пламени (факельное горение);
- диффузионное горение;

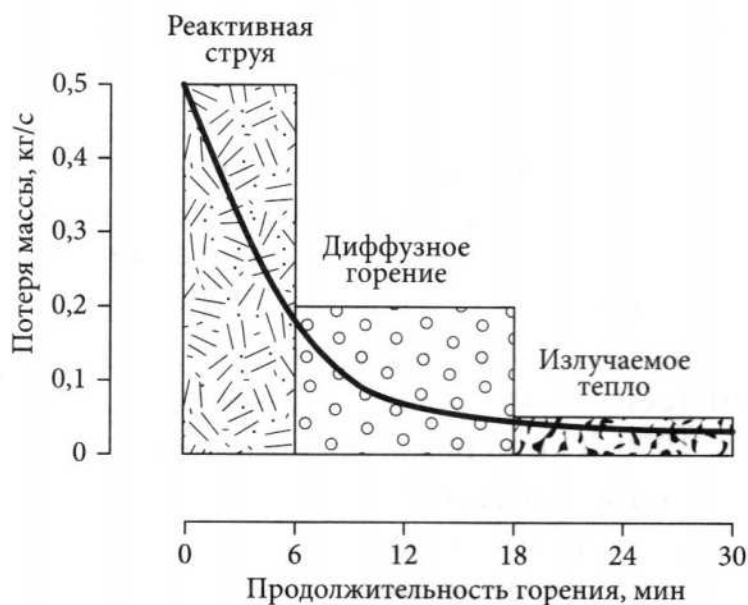


Рис. 1.9. Стадии горения и потеря массы огнезащитного покрытия при углеводородном горении [72]

- излучаемое тепло — лучистое воздействие на смежные конструкции [73].

Как видно из рис. 1.9, наибольшая потеря массы огнезащитного покрытия соответствует стадии воздействия реактивного пламени. Это связано с тем, что на объектах нефтегазовой отрасли большая часть оборудования находится под давлением. Разрушение таких конструкций и выход наружу горючих веществ, в особенности газа, сопровождается возникновением свищей, реактивных струй и факельного воспламенения.

Такая динамика развития пожара требует несколько иного подхода к обеспечению огнестойкости строительных конструкций. Средства огнезащиты и огнестойкие строительные конструкции, которые подтвердили свою эффективность в условиях стандартного пожара, не могут обеспечить такие же характеристики в условиях углеводородного пожара.

При проектировании объектов топливно-энергетического комплекса и нефтехимической промышленности, на которых вероятно развитие пожара по углеводородной кривой, за рубежом были разработаны следующие стандарты:

- ANS/UL 1709 «Rapid Rise Fire Test of Protection Materials for Structural Steel» (Underwriters Laboratory, USA) (стандарт США);
- NFPA 58, Annex H- Procedure for Torch Fire and Hose Stream Testing of Thermal Insulating Systems for LP- Gas Containers (стандарт США);
- EN1363–2.:1999 «Fire resistance tests. Part 2: Alternative and additional procedures» (европейский стандарт);
- ISO 22899–1:2007. «Determination of the resistance to jet fires of passive fire protection materials» (Part 1) и ISO 22899–2:2013(Part 2) (международный стандарт);
- BS476, Part 20–21. «Fire tests on building materials and structures» (стандарт Великобритании);
- Det Norske Veritas. Offshore standard DNV-OS-D301. Fire Protection (стандарт Норвегии);
- Marine Lloyd's Register (методы испытаний по стандарту реактивной струи — jet fire).

Стандарт США UL 1709 — первый из стандартов, в котором был представлен режим углеводородного горения. Он определяет критерии стойкости огнезащитных покрытий в условиях пожара, при котором температура 1100 °С достигается за первые 5 мин горения. Такая температура пожара (1100 °С) поддерживается на протяжении всего периода

испытания. Дополнительно проводится испытание по стандарту «прямого удара» реактивного пламени (jet fire) (Lloyd's Register). На основании вышеперечисленных стандартов были разработаны специальные огнезащитные ЛКМ для защиты в условиях углеводородного пожара.

Российские стандарты не выделяют углеводородный пожар в отдельный режим горения; кроме того, практически нет отечественных огнезащитных материалов, которые можно применять для защиты от такого вида горения. Огнезащитные покрытия, разработанные для защиты от целлюлозного пожара, в условиях углеводородного пожара фактически неэффективны [74].

С 1 июня 2015 г. на территории Российской Федерации вступил в действие ГОСТ Р EN 1363–2–2014 «Конструкции строительные. Испытания на огнестойкость. Часть 2. Альтернативные и дополнительные методы». Стандарт представляет собой перевод европейского стандарта EN1363–2:1999 «Fire resistance tests. Part2: Alternative and additional procedures». Целью разработки данного стандарта является гармонизация подхода к выбору температурных режимов для объектов нефтегазового комплекса и предприятий химической промышленности. В ГОСТе содержатся общие требования и регламентировано определение огнестойкости элементов конструкции при «стандартных условиях пожара», а также приведены сведения о трех альтернативных «стандартному» температурных режимах, учитывающих реальные условия пожара: углеводородного температурного режима, наружного температурного режима и медленно развивающегося (тлеющего) температурного режима.

В проекте изменения к межнациональному ГОСТ 30247.0–94 в 2015 г. также введены различные температурные режимы пожара и их буквенные обозначения:

- НС — углеводородная кривая;
- Е — наружная кривая;
- S — тлеющая кривая.

Несмотря на актуальность проблемы защиты в условиях углеводородного горения для России, этот документ стал первым официальным стандартом в этой области. Однако он устанавливает лишь температурный режим, а сами методы испытаний для различных видов продукции в условиях углеводородного горения только предстоит разработать. Но это первый официальный стандарт, выделяющий углеводородный пожар в отдельный режим горения. Этот метод в большинстве случаев используется для оценки устойчивости и огнестойкости несущих конструкций железнодорожных и автомобильных тоннелей, а также оценки эффективности наружных технологических установок по добыче,



Рис. 1.10. Испытание по международному стандарту ISO 22899–1:2007 «прямого удара» реактивного пламени (Lloyd's Register).

переработке и транспортировке газа, нефти и нефтепродуктов. Данный стандарт определяет критерии стойкости огнезащитных покрытий в условиях углеводородного пожара. Специально для оценки эффективности огнезащиты трубопроводов дополнительно предусмотрено применение метода «прямого удара» по Lloyd's Register реактивного пламени (jet fire) (рис. 1.10). Критерием эффективности огнезащитного состава служит время от начала испытания до наступления предельного состояния [75].

Следует отметить, что при выборе огнезащитного покрытия для наружных коммуникаций, где возможно углеводородное горение, необходимо также учитывать его устойчивость к воздействию атмосферных факторов и различных агрессивных сред, типичных для данной области применения. В жестких условиях эксплуатации традиционные огнезащитные материалы не обеспечивают необходимый уровень огнезащитной эффективности и защитных свойств.

Литература

1. **Асеева Р. М., Заиков Г. Е.** Горение полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 280 с.
2. **Bostic I., Yen K.-N., Barner R. H.** // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17, № 2. P. 471–482.
3. **Hoke C. E.** //SPE Journal. 1973. V. 29, № 5. P. 36–40.
4. **Халтуринский Н. А., Попова Т. В., Берлин Ал. Ал.** // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 2. С. 326–346.
5. **Kachi H., Jellinek H. H. G., Hall M.** // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19, № 10. P. 1131–1140.
6. **Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б. и др.** Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
7. **Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Репкин В. Ю.** // ВМС. 1982. Т. А24. №6. С. 1252–1256.
8. **Копылов В. В., Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А. и др.** Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. 224 с.
9. **Гришин А. М., Якимов А. С.** // ФГВ. 1978. Т. 14, № 12. С. 39–48.
10. 15th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1974. 1795 p.
11. **Зельдович Я. Б.** // ЖТФ. 1949. Т. 19, № 10. С. 1199–1210.
12. **Williams F. A.** // Progr. Energy Comb. Sci. 1982. V. 8, № 2. P. 317–324.
13. Основы горения углеводородных топлив: Пер. с англ. / Под ред. Л. Н. Хитрина. М.: Издательство, 1960. 663 с.
14. **Martin F. J.** // Comb. and Flame. 1968. V. 12, № 2. P. 125–135.
15. **Krishnamurthy L.** // Comb. Sci. and Technol. 1975. V.10, № 1. P. 21–26.
16. **Shultz R. D., Dekker A. O.** // 5th Symp. (Intern.) on Combustion. N.-Y., 1955. P. 261–271.
17. **Штейнберг А. С., Улыбин В. Б.** // ФГВ. 1969. Т. 5, № 1. С. 31–36.
18. **Хансел И. Г., Мак Алеви Р. Ф.** // Ракетн. техн. и космонавт. 1966. Т. 4. № 4. С. 94–100.

19. **Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Берлин Ал.Ал.** // *Высокомогл. соед.* 1980. Т. А22, № 1. С. 16–21.
20. **Brauman S. K., Chen J. J., Matzinger D. P.** // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. № 6. P. 1831–1845.
21. **Гибов К. М., Абдикаримов М. Н., Жубанов Б. А.** // *ВМС.* 1978. Т. А20. № 12. С. 2688–2693.
22. **Репкин В. Ю., Лыков А. Д., Машляковский Л. Н.** // *ВМС.* 1985. Т. Б27, № 6. С. 452–256.
23. Горение гетерогенных и газовых систем. Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. 109 с.
24. **Keeney C. N.** // *Adhesive Age.* 1978 V. 21, № 3. P. 25–30.
25. **Bakos D., Ryshly J.** // *Plasty a Kaucuk.* 1981. V. 18, № 1. P. 43–47.
26. **Barge S. Y., Tipper C. F. H.** // *Comb. and Flame.* 1969. V. 13, № 10. P. 495–500.
27. **Delbouego R.** // *Oxid. Communicat.* 1982. V. 2, № 3–4. P. 207–220.
28. **Mayo L.** // *Polymer Letters.* 1976. V. 14, № 7. P. 713–720.
29. **Jakes K. A., Drews M. J.** // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19, № 8. P. 1921–1940.
30. **McAlevy R. F., Hansel J. G.** // *AJAA Journal.* 1965. V. 3, № 2. P. 244–255.
31. **Fenimore C. P., Johnes G. W.** // *Comb. and Flame.* 1966. V. 10, № 2. P. 295–305.
32. **Meisters M.** // *Mod. Plast.* 1975. V. 9, № 1. P. 76–82.
33. **Brauman S. K.** // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1977. V. 15, № 6. P. 1507–1510.
34. **Wilkie C. A., Nettegrew J. W., Brown C. E.** // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19, № 8. P. 409–417.
35. **Seshagri K., Williams F. A.** // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1978. V. 16, № 7. P. 1755–1764.
36. **Wall L. A.** // *Flammability of Solid Plastics.* Westport, 1976. V. 7, P. 323–330.
37. **Straus S., Madorsky S.** // *J. Res. of NBS: Phys. and Chem.* 1962. V. 66, № 5. P. 121–134.
38. **Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г.** // *ВМС.* 1972. Т. А14. № 9. С. 1573–1579.

39. **Fristrom R. M.** // J. Fire and Flammab. 1974. V. 5, № 2. P. 289–294.
40. **Минскер К. С., Федосеева Г. Т.** Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979. 272 с.
41. **Осава Д.** // Кобунси. 1976. Т. 26, № 5. С. 327–337.
42. **Репкин В. Ю., Тюрин С. А., Лыков А. Д. и др.** // ВМС. 1987. Т. А27, № 3. С. 532–536.
43. **Van Krevelen D. W.** // Polym. 1975. V. 16, № 8. P. 615–620.
44. **Асеева Р. М., Заиков Г. Е.** Снижение горючести полимерных материалов. М.: Знание, 1981. 64 с.
45. **De Ris J. N.** // 12th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1969. P. 241–252.
46. 13th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1971. 1039 p.
47. **Magee R. S., McAlevy R. F.** // J. Fire and Flammab. 1971. V. 2, № 2. P. 271–278.
48. **Рыбанин С. С.** // ДАН СССР 1977. Т. 235, № 5. С. 1110–1113.
49. Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов. Волгоград, 1983. 214 с.
50. **McAlvey R. F., Magee R. S., Wrubel J. A. e. a.** // AJAA Journal. 1967. V. 5, № 2. P. 265–275.
51. **Репкин В. Ю., Асеева Р. М., Рубан Л. В. и др.** // ВМС. 1987. Т. А29, № 6. С. 1293–1298.
52. **Hirano T., Sato K.** // Comb. and Flame. 1974. V. 23, № 1. P. 233–240.
53. **Perrins L. E., Pettet K. J.** // J. Fire and Flammab. 1974. V. 5, № 1. P. 85–90.
54. **Марголин А. Д., Крупкин В. Г.** // ДАН СССР. 1976. Т. 288, № 6. С. 1395–1398.
55. **Марголин А. Д., Крупкин В. Г.** // ФГВ. 1978. Т. 14, № 2. С. 56–63.
56. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. 120 с.
57. **Lee C. K.** // J. Fire and Flammab. 1976. V. 7, № 1. P. 104–110.

58. **Алдабаев Л. И., Бахман Б. Н. и др.** // ФГВ. 1981. Т. 17, № 2. С. 82–85.
59. **Киселев В. Ф., Ткаченко В. З., Фукалов В. Г.** Современные методы испытания судостроительных материалов на горючесть. М.: Судостроение, 1973. 144 с.
60. **Воробьев В. Н., Бычихина Л. В., Базенкова Е. Н. и др.** // ВМС. 1984. Т. А26, № 10. С. 2181–2185.
61. **Марголин А. Д., Крупкин В. Г.** // ДАН СССР. 1981. Т. 257, № 6. С. 1369–1371.
62. **Кастерина Т. Н., Калинина Л. С.** Химические методы исследования синтетических смол и пластмасс. М.: Госхимиздат, 1963. 284 с.
63. **Nelson G. L., Webb J. L.** // *Advances in Fire Retardant Textiles*. N.-Y., 1973. Part 3. V. 5, P. 271–370.
64. *The Combustion of Organic Polymers* / Ed. by C. F. Cullis, M. M. Hirschler. Oxford: Claredon Press, 1980. 420 p.
65. **Vijayakumar C. T., Fink J. K.** // *Thermochimica Acta*. 1982. Bd. 59. № 1. S. 51–61.
66. **Van Krevelen D. W.** // *Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers*. Warszawa, 1977. P. 119–139.
67. **Кодолов В. И.** Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
68. **Johnson P. R.** // *J. Appl. Polym. Sci.* 1974. V. 18, № 2. P. 491–504.
69. **Асеева Р. М., Рубан Л. В., Серков Б. Б. и др.** // *Пласт. массы*. 1983. № 1. С. 34–37.
70. **Chatain M., Chesne L.** // *Rev. gen. caoutch. plast.* 1975. V. 50, № 6. P. 695–700.
71. **Ohe H., Matsuura K.** // *Text. Res. J.* 1975. V. 45, № 11. P. 778–784.
72. **Цой А. А., Демехин Ф. В.** Испытание огнезащитных материалов в условиях углеводородного температурного режима // *Вестник Санкт-Петербургского ун-та ГПС МЧС России*. 2015. № 4. С. 20–24.
73. **Robin Wade.** Chartered Technical Lead «Partners in Engineered Design Solutions for hydrocarbon processing assets?». Presentation of International Fire and Security Conference & Exhibition. 2015. July.

74. **Дыбаль Д.А., Шишилов О.Н., Гарустович И.В.** Пассивная огнезащита в условиях углеводородного пожара // ЛКМ и их применение. 2017. № 6. С. 16–18.
75. Современные огнезащитные покрытия для стальных конструкций и трубопроводов // Коррозия территории нефтегаз. 2009. № 5. С. 38–40.

Глава 2.

Методы снижения горючести

Для предотвращения или хотя бы замедления горения полимерного материала можно применять как физические, так и химические способы воздействия на процессы в конденсированной и газовой фазах, а также на тепломассообмен между ними:

- замедление теплоподвода, ухудшение условий подвода окислителя и отвода продуктов пиролиза (физический барьерный механизм);
- увеличение стока теплоты из зон горения (например, через теплопроводящую подложку);
- изменение структуры полимера с целью замедления его разложения и ингибирования пламенных реакций.

Таким образом, в механизмах снижения горючести покрытий можно выделить следующие основные направления:

- обогащение газовой фазы негорючими веществами (вода, диоксид углерода, хлористый водород и др.);
- обрыв радикально-цепных реакций горения с участием антипиренов и продуктов их деструкции;
- образование на поверхности покрытия негорючей стеклообразной пленки под действием высокой температуры на некоторые замедлители горения (борная кислота, бура, соединения фосфора и др.);
- изменение механизма реакций деструкции покрытий прежде всего в результате действия минеральных кислот или продуктов, выделяющих их при термическом разложении (фосфаты, бораты, хлориды), а также веществ, проявляющих при нагревании сильнощелочные свойства (бура, гидрокарбонат калия, силикаты натрия и калия).

Для органических покрытий могут быть реализованы традиционные направления снижения горючести полимерных материалов:

- введение антипиренов в качестве добавок;
- введение антипиренов-реагентов;
- введение наполнителей;
- использование в качестве пленкообразователей высокомолекулярных соединений с низким содержанием горючей органической части.

Выбор конкретного метода снижения горючести зависит от многих факторов: природы пленкообразователя, технологии получения покрытия, области применения и условий эксплуатации покрытия, требуемого уровня снижения горючести, экологических и экономических соображений.

Среди перечисленных направлений снижения горючести покрытий широкое практическое применение нашли первые три способа. Из полимеров с низким содержанием горючей части в качестве пленкообразователей могут использоваться фторопласты. Другие известные полимеры этого типа либо гидролитически неустойчивы (полифосфазены, полисилазаны и др.), либо не обладают необходимыми пленкообразующими свойствами (полиперфторалкилентриазины, нитрозофторуглеродные полимеры). В покрытиях специального назначения используются некоторые термостойкие полимеры (полиимиды, полибензимидазолы и др.).

2.1. Введение антипиренов-добавок

Самым распространенным и во многих случаях достаточно эффективным способом снижения горючести лакокрасочных покрытий является введение антипиренов в качестве добавок. Их выбор сложен прежде всего из-за существенного различия в температурах и скоростях горения защищаемых полимеров, зависящих от их структуры и состава. Для достижения необходимого эффекта снижения горючести при минимальном воздействии на другие свойства покрытий приходится вводить разные антипирены или различные количества одного из них.

С наилучшей стороны в качестве антипиренов зарекомендовали себя соединения, содержащие элементы V и VII групп таблицы Менделеева, а также некоторые элементы других групп; наиболее эффективны соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы. Во многих случаях для проявления синергического эффекта эти элементы применяют в сочетании. Это позволяет снизить стоимость добавок, а также их отрицательное воздействие на физико-механические свойства покрытий по сравнению с введением индивидуальных антипиренов. Наиболее широко используется сочетание сурьмы с галогенами; применяются также следующие двух- и трехкомпонентные системы: фосфор — галоген, бор — галоген, азот — фосфор, сурьма — фосфор — галоген, азот — фосфор — галоген и др.

Антипирены-добавки, к которым относятся как органические (фосфаты, хлорированные алкановые углеводороды — хлорпарафины и др.), так и неорганические [оксид сурьмы (III), борат цинка, тригидрат оксида алюминия, соединения бора, бария, фосфора, олова и др.] вещества, относительно дешевы, легко вводятся в лакокрасочные композиции наряду с другими компонентами. При высоких температурах эти вещества могут выделять негорючие газы, разбавляющие пламя, или образовывать на горячей поверхности защитную стеклоподобную пленку. К их общим недостаткам относятся возможность потери вследствие миграции, испарения или экстракции растворителями, а также существенное отрицательное воздействие на физико-механические свойства покры-

тия. Последнее зависит от размера и формы частиц антипирена, его температуры плавления, совместимости с полимером, пластифицирующей способности и концентрации. К заметному снижению прочностных и эластических свойств покрытия приводят непластифицирующие добавки [оксид сурьмы (III), борат цинка, метаборат бария, гексабромбензол]. Пластифицирующие замедлители горения — жидкие хлорпарафины, фосфаты, галогенированные фосфаты, растворяясь в полимере, напротив, могут увеличивать удлинение при разрыве и ударную прочность, но снижают прочность при разрыве.

Порошкообразные неорганические вещества могут сильно влиять на цвет покрытий. При этом большое значение имеют форма частиц и показатель преломления антипирена. Так, определенные марки оксида сурьмы (III) придают покрытиям белую окраску или пастельные оттенки. Способность некоторых органических антипиренов темнеть при нагревании, особенно при использовании с неорганическими синергистами, может заметно ухудшать декоративные свойства покрытия.

Доля антипиренов-добавок снижается, хотя и составляет в настоящее время, например в США, приблизительно 80 % общего потребления антипиренов.

2.1.1. Оксиды алюминия, соединения кадмия, бора, висмута, кремния

Первое место по объему потребления среди всех типов антипиренов в ведущих промышленно развитых странах занимает тригидрат оксида алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Этот замедлитель горения выполняет тройную функцию — наполнителя, собственно антипирена и дымоподавляющей добавки. Тригидрат оксида алюминия содержит 34,6 % воды, которая при пленкообразовании еще прочно связана, но выделяется при высоких температурах, развивающихся в процессе горения. При этом поглощается значительное количество теплоты. В результате К-фаза и пламя охлаждаются, а пары воды разбавляют пламя [1]. Кроме того, тригидрат оксида алюминия способен к образованию при высоких температурах теплоизолирующего слоя на поверхности покрытия [2]. Достоинством этого антипирена является то, что он не выделяет токсичных и коррозионно-активных газов при воздействии высоких температур. При использовании тригидрата оксида алюминия следует учитывать, что на его эффективность влияют многие факторы, в частности степень дисперсности. Наибольшей эффективностью отличается тонкодисперсный антипирен с диаметром частиц 4 мкм [3].

Безводный оксид алюминия слабо влияет на горючесть эпоксидной композиции — КИ не превышает 20 % вплоть до 60 %-ного наполнения.

Однако при введении тригидрата оксида алюминия происходит резкое снижение горючести пленкообразователя и КИ возрастает до 40 % при 60 %-ном наполнении [4].

Тригидрат оксида алюминия — эффективный и достаточно экономичный замедлитель горения; его можно использовать в сочетании, как с термопластами, так и с реактопластами, в частности с полиэфирами, полиуретанами, ПВХ, эпоксидными олигомерами. Однако применение тригидрата оксида алюминия сдерживается его серьезным недостатком: эффективность этого антипирена проявляется лишь при использовании его в больших количествах — до 100 % от массы композиции [1], а это вызывает существенное ухудшение физико-механических свойств покрытия.

Исследовано [1] влияние $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ на горючесть полиэтилена, пластифицированного ПВХ и полиэпоксида. Добавка 60 % $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (от массы полиэпоксида) привела к увеличению КИ покрытия с 19 до 48 %. При той же концентрации инертного наполнителя Al_2O_3 КИ покрытия составляет 26 %. Эффективность $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ для ПВХ в 4 раза, а для полиэтилена в 10 раз ниже. Причина этого заключается в том, что разложение с сильным экзотермическим эффектом начинается с 250 °С. Введение 60 % $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ уже при 210 °С вызывает сильный эндотермический эффект за счет отщепления воды, который перекрывает тепловыделение.

ПВХ при горении разлагается с резким теплопоглощением при 250–300 °С (дегидрохлорирование), и экзотермический эффект дегидратации гидроксида алюминия лишь несколько усиливает теплопоглощение за счет разложения самого ПВХ при 250–300 °С, но не влияет на величину экзотермического эффекта при более высоких температурах.

Процесс разложения полиэтилена интенсивно протекает выше 300 °С. Вода отщепляется из тригидрата оксида алюминия намного раньше. Таким образом, эндотермический эффект дегидратации не влияет на распад полиэтилена, а освободившиеся пары воды удаляются до образования горючих продуктов деструкции и поэтому не разбавляют их. В результате введение $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ практически не снижает горючести полиэтилена, и добавление даже 80 % антипирена не увеличивает КИ выше 20 % [1].

Таким образом, тригидрат оксида алюминия снижает горючесть лишь тех полимеров, температура разложения которых совпадает с температурой дегидратации антипирена или близка к ней.

Тригидрат оксида алюминия с добавками свинца, кремния, карбонатов натрия и магния рекомендуют в качестве замедлителя горения сополимеров этилена и винилхлорида, этилена и винилацетата (КИ достигает 51 %), ПВХ (КИ достигает 63 %), а также полиолефинов [5, с. 56–57].

Отметим также, что $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ способен защищать от огневого воздействия и подложку. Так, известны покрытия на основе поливинилацетата, полиакрилата, сополимера бутадиена и стирола с добавкой 26–30 % тригидрата оксида алюминия и 2–10 % стекловолокна. Покрытие толщиной 0,5–2,5 мм наносят на древесину и сушат при 135 °С, т.е. при температуре, обеспечивающей полное удаление воды без дегидратации антипирена. После удаления пламени древесина не горит, а покрытие вспенивается и образуется твердый кокс [6].

По механизму действия тригидрату оксида алюминия подобен карбонат кадмия, выделяющий при разложении углекислый газ, а также бораты, образующие негорючую пленку из оксида бора или разлагающиеся с выделением негорючих газов.

Борная кислота, как и тригидрат оксида алюминия, при нагревании разрушается с выделением воды в несколько стадий по схеме [7, с. 144]:



Ортоборат цинка особенно эффективен в присутствии галогенсодержащих соединений. Он разлагается, выделяя воду и борную кислоту, и образует стекловидную пленку B_2O_3 [8].

В качестве примеров применения соединений бора как замедлителей горения можно привести использование гидратированного бората цинка (совместно с Sb_2O_3 и галогенами) для полиамидов [5, с. 57] или его же (совместно с диоксидом олова и галогенсодержащими веществами) для полиолефинов, полиуретанов, ненасыщенных полиэфиров [9]. Для галогенсодержащих полимеров предложено использовать метаборат цинка или ортоборат кальция с добавками кремниевой кислоты [5, с. 57]. Ортоборат цинка применяется также в композициях на основе жесткого ПВХ, ненасыщенных полиэфиров, полиэпоксидов. Введение в ПВХ всего 5 % ортобората цинка повышает КИ до 58 % [10].

Сходным механизмом действия обладает оксид висмута. Известны висмутсодержащие антипирены, наносимые в количестве 10–30 % на поверхность неорганического носителя: оксида или фосфата алюминия, каолина, талька, слюды, кремниевой кислоты. Его рекомендуется применять для снижения горючести полиолефинов, полиуретанов, полиамидов. То же можно сказать и о диоксиде олова.

Все большее значение в технологии лакокрасочных покрытий пониженной горючести приобретает введение силикатных добавок. Среди них могут быть как разнообразные наполнители, прежде всего синтетические и природные цеолиты, так и пленкообразующие системы, на-

пример водные растворы силикатов щелочных металлов с различным кремнеземистым модулем (жидкие стекла), силикатов четвертичных аммониевых оснований, а также кремнезолей [5, с. 57]. Использование силикатных полимерных связующих — удобный путь модификации водно-дисперсионных, полиакриловых, поливинилацетатных и поливинилхлоридных лакокрасочных материалов.

2.1.2. Галогенсодержащие антипирены

Галогенсодержащие замедлители горения широко применяют в составе полимерных покрытий. Действие галогенсодержащих антипиренов проявляется в основном в предпламенной зоне и, в меньшей степени, в К-фазе. При этом они играют существенную роль в химических процессах, протекающих как в газовой (ингибирование горения), так и в твердой (способствуют процессу коксования) фазах [7, с. 95].

Особенно характерны процессы карбонизации для хлорсодержащих полимеров, в частности для ПВХ. Хорошо известно, что ПВХ легко разрушает уже при 160–170 °С, причем основным продуктом разложения является HCl. Большинство авторов считают, что дегидрохлорирование ПВХ протекает по молекулярному механизму [11, с. 55], хотя есть точка зрения о превалировании радикально-цепных реакций [7, с. 93]. Инициирование деструкции происходит по слабым связям. Если ранее считалось, что таковыми являются связи C–Cl в аллильном положении к двойным связям [12], то в последнее время доказано, что деструкция ПВХ при нагревании начинается, вероятнее всего, в карбонилаллильных группировках



легко образующихся при окислении метиленовых групп [13]. Каков бы ни был истинный механизм разложения ПВХ, результирующим продуктом является полимер, содержащий систему полиеновых связей, легко структурирующийся и карбонизирующийся, а при высокотемпературной обработке — графитирующийся [14, с. 105].

Подобно ПВХ ведут себя поливинилиденхлорид и другие хлорсодержащие пленкообразователи.

Хлорсодержащие антипирены могут катализировать процессы дегидратации и конденсации, полимеризации и поликонденсации, а также другие процессы структурирования полимерных пленкообразователей.

Однако образование достаточно плотного коксового слоя у галогенсодержащих полимерных материалов сильно затруднено из-за большого газовыделения, поэтому галогенсодержащие антипирены наиболее

эффективны в газовой фазе [15]. Существует два подхода, объясняющих действие галогенсодержащих добавок в пламени, — химический и физический.

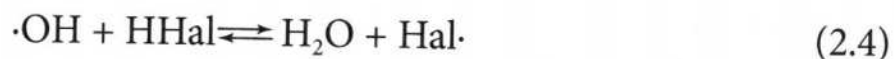
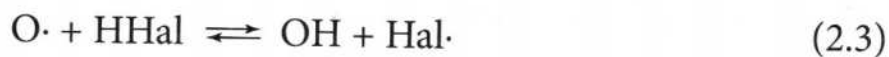
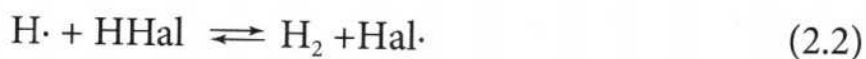
Сущность химического механизма, длительное время считавшегося основным, заключается в замедлении или подавлении радикально-цепных реакций в пламени. Вначале при пиролизе образуются соединения типа RHal_n или HAL_2 , которые затем переходят в газовую фазу и участвуют в пламенных реакциях горючих газов. Возможен целый ряд таких реакций, протекающих, например, по механизму ингибирования «ловушка для радикалов», с участием кислорода, иона Hal^- [14, с. 168].

Эффективность ингибирования пламенных реакций галогенсодержащими добавками одинакового строения зависит от природы галогена и растет в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Это подтверждается, в частности, значениями минимального содержания галогена (%), необходимого для придания свойства самозатухания некоторым пленкообразователям [15]:

Пленкообразователь	Br	Cl
Полиолефины	20	40
Полиакрилаты	16	20
Полиэпоксиды	13–15	26–30
Полиэфирсы	12–15	25
Полиуретаны	12–14	18–20

Как видно, во всех случаях бром значительно эффективнее хлора.

В такой же ряд по эффективности ингибирования горения располагаются и галогеноводороды: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Эту зависимость легко понять, если рассмотреть реакции обрыва цепей в горячем пламени, происходящем с помощью HHal :



В богатом пламени превалирует реакция (2.2) [14, с. 170]. Константы равновесия, характеризующие вероятность протекания прямой реакции, для HBr равны: 75 при 1310 °С, 1605 при 730 °С, 419 000 при 330 °С, тогда как для HCl при тех же температурах, соответственно, 2,5, 2,9 и 3,7 [16]. Отсюда ясна причина большей эффективности HBr по сравнению с HCl .

Сущность физического механизма ингибирования горения полимерных материалов галогенсодержащими антипиренами заключается в простом инертном разбавлении ингибитором горячей системы и сни-

жении температуры пламени [17]. Так, минимальное количество ингибитора в предварительно перемешанной смеси, необходимое для предотвращения распространения пламени, составляет 70 % независимо от типа ингибитора и топлива; при этом фтор-, хлор-, бром- и йодсодержащие соединения равноэффективны. Аналогично проявляется влияние количества ингибиторов на КИ в применении к диффузионному пламени [18]: независимо от типа ингибитора (фтор-, хлор- или бромсодержащего) и топлива для срыва пламени необходимо одно и то же количество антипирена (77 ± 2)%. Отсюда следует, что галогены практически не различаются по эффективности, а механизм ингибирования одинаков как в предварительно перемешанном, так и в диффузионном пламени.

На примере горения смесей полиэтилена установлено, что эффективность ингибирования не зависит от типа окислительной атмосферы (O_2-N_2 ; N_2O-N_2) [19]. Это также свидетельствует в пользу физического механизма ингибирования.

Большое значение имеют структура и свойства антипирена и полимера. Например, хлорированный полиэтилен и хлорированный полиэфир, имеющие одинаковое соотношение $Cl/C = 0,1$, обладают КИ, соответственно, 39 и 23 % [19]. Это объясняется тем, что в первом случае в газовую фазу выделяется HCl , а во втором из-за разрыва основной цепи — горючие продукты. В работе [20] изучено влияние галогенсодержащих соединений (CCl_4 , HCl , C_2F_4 , Br_2) на горючесть топлив и полимеров в условиях набегающего потока окислителя. Показано, что главный вклад в ингибирование горения вносит инертное разбавление зоны реакции. Лучшее ингибирующее действие HBr обусловлено в этом случае тем, что HCl более летуч, легче удаляется из зоны пламени и, следовательно, разбавляет его в меньшей степени.

По мнению некоторых исследователей в богатых топливом системах ингибирование в основном химическое, а в бедных — имеют место оба вида ингибирования [21, с. 97].

Галогенсодержащие антипирены применяются очень часто, их доля в общем выпуске антипиренов-добавок составляет почти 25 %. В качестве добавок к полиолефинам применяют хлорпарафины, которые хорошо совмещаются с полимером, достаточно эффективны, однако могут выпотевать. К ним относятся гексахлорциклопентадиен, его димеры и аддукты с бутadiеном, циклооктадиеном, дивинилбензолом или maleиновым ангидридом; броморганические циклоалифатические соединения — гексабромциклододекан, тетрабромциклооктан и др. В полиакрилаты вводят хлорпарафины, хлор- и бромсодержащие соединения; в эфиры целлюлозы — галогенсодержащие алифатические углеводоро-

ды; в эпоксидные олигомеры — хлор, бромалканы, гексабромбензол, окта- и декабромдифенилоксид, аддукты гексахлорциклопентадиена (дехлораны) и др.

Эффективность галогенсодержащих антипиренов при их индивидуальном применении очень часто недостаточна. Для получения самозатухающих покрытий приходится вводить до 15–20 % брома или 20–40 % хлора [15], что ухудшает физико-механические свойства покрытия. Поэтому в смеси с галогенсодержащими соединениями часто используют соединения сурьмы, как правило Sb_2O_3 [22, с. 24]. Добавка оксида сурьмы (III) позволяет существенно снизить общее содержание замедлителей горения, а также уменьшить скорость улетучивания галогена. При взаимодействии Sb_2O_3 с галогенсодержащим антипиреном выделяются пары галдогенида сурьмы (III), который ингибирует горение в газовой фазе.

Если сравнивать эффективность различных галогенов в их смесях с Sb_2O_3 , то бром оказывается наиболее эффективным. Так, при одновременном присутствии в системе Cl и Br преимущественно образуются бромиды сурьмы, а хлор выделяется в основном в виде хлороводорода [23].

Несмотря на то что механизм синергического действия $Hal - Sb$ до конца неясен [22], его проявление налицо; при введении в систему 2–5 % Sb_2O_3 количество галогена, необходимое для придания материалу самозатухающей способности, снижается более чем вдвое и составляет для разных полимеров 4–18 % Cl или 3–9 % Br [16] при оптимальном соотношении $Sb: Hal \approx 1: 3$.

Оксид сурьмы (III) как синергическая добавка к галогенсодержащим антипиренам рекомендуется практически для любых полимеров. Так, для снижения горючести полиолефинов, полиэфиров и ПВХ оксид сурьмы применяется с дибромстиролом, хлорпарафинами, тетрабром(бром)фталевым ангидридом; для полиакрилатов, полиэпоксидов — с галогенированным дифенилом [24]. В работе [25] исследовано влияние количества и природы галогенсодержащих антипиренов тетрабромхлорфенола, пентабромхлорбензола, тетрабромксилола и других на горючесть и механические свойства ненасыщенных полиэфиров. Наилучший результат получен при использовании смеси Sb_2O_3 с пентабромхлорбензолом. Высокая эффективность смесей Sb_2O_3 с броморганическими соединениями для полиолефинов и ненасыщенных полиэфиров отмечается также в работе [26].

Прекрасной синергической добавкой к галогенсодержащим антипиренам, превосходящей Sb_2O_3 , является Sb_2O_5 , но оксид сурьмы (V) втрое дороже, что и сдерживает его применение [27].

2.1.3. Фосфорсодержащие антипирены

Широко применяются неорганические и органические соединения фосфора. В настоящее время только эфиры фосфорных кислот составляют более 15 % всех антипиренов-добавок. Существенно также значение реакционноспособных фосфорсодержащих антипиренов, например фосфорсодержащих полиолов. Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы покрытий не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Фосфорсодержащие добавки, кроме того, являются практически единственными, предотвращающими тление [14, с. 189].

Несмотря на большую важность этого класса антипиренов, механизм их действия окончательно не установлен, их участие в различных стадиях процесса мало изучено, а имеющиеся данные не систематизированы и нередко противоречивы.

При рассмотрении механизма действия фосфорсодержащих антипиренов центральным является вопрос о месте их действия — в газовой фазе или в К-фазе. Анализ литературных данных показывает, что для большинства фосфорсодержащих полимерных материалов характерно твердофазное ингибирование горения. Так, по мнению Хоука [28], фосфорсодержащие антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев, вызывая дегидратацию полимера и ускоряя его коксование, и поэтому наиболее эффективны в зоне пиролиза.

Исследование содержащего фосфорную кислоту карбонизованного пористого материала, полученного при пиролизе новолачной фенолформальдегидной смолы, отвержденной гексаметилентетрамином, или полифенилендимальмида показало, что фосфор ингибирует горение в поверхностной зоне вследствие того, что препятствует выходу продуктов деструкции на поверхность, уменьшая капиллярные силы [29].

При изучении пиролиза и горения композиций полиэтилентерефталата с красным фосфором [30], хотя и наблюдалась некоторая активность фосфора в газовой фазе, основное его действие проявлялось в К-фазе. Это связано с сильной зависимостью ингибирующего действия красного фосфора от природы полимера и малым изменением его эффективности при замене кислорода в окислительной среде на N_2O . Добавка красного фосфора увеличивает остаток пиролиза полиэтилентерефталата в среде инертного газа на 5–6 % в зависимости от количества введенного фосфора. При этом энергия активации термодеструкции также растет, а КИ увеличивается на 5 % при введении 2 % антипирена и на 12 % при введении 12 % антипирена. Все это свидетельствует о том, что роль фосфора сводится к уменьшению скорости разложения

полимера в К-фазе. К такому же результату приходят авторы работы [31], изучавшие пиролиз полиэфиров с добавками различных фосфорорганических соединений: фосфорзамещенных производных янтарной кислоты и ее диметилового эфира, алканфосфоновых кислот и их гликолевых эфиров и др. Так, в газовой фазе пиролиза таких композиций масс-спектрометрическим анализом не обнаружено фосфорсодержащих соединений или их остатков.

Мартин и Прайс исследовали горючесть различных эпоксидных олигомеров и влияние на нее трифенилфосфита [32], который оказался эффективной добавкой как в окислительной среде $O_2 - N_2$, так и в среде $N_2O - N_2$. Вероятно, ингибирующее действие фосфора в этом пленкообразователе проявляется главным образом в замедлении реакций пиролиза в К-фазе, что приводит к уменьшению количества горючих газов. Это подтверждают и данные по сжиганию в среде N_2O эпоксидных композиций, содержащих типичный газофазный ингибитор — Sb_2O_3 . Действительно, разница индексов по N_2O и кислородного была велика, в то время как для фосфорсодержащих композиций она весьма незначительна.

При изучении влияния фосфорсодержащих соединений на горючесть полиуретанов было показано [33], что в отсутствие фосфорных добавок коксовый остаток пленкообразователя при $500\text{ }^\circ\text{C}$ равен нулю, тогда как наличие уже $0,3\%$ трис-(дибромпропиленгликоль)фосфата или $0,4\%$ N,N-бис-(2-гидроксиэтиламинометил)фосфоната приводит к образованию $10\text{--}40\%$ кокса, который содержит значительное количество фосфора. Это свидетельствует о действии фосфора в К-фазе.

При горении целлюлозных материалов, защищенных фосфорсодержащими добавками, наблюдаются снижение количества горючих газов и заметный рост коксового остатка, который может увеличиться втрое [15]. Это также свидетельствует о твердофазном механизме действия фосфорсодержащих антипиренов — фосфорной кислоты, диаммонийфосфата, тетракис-(гидроксиметилфосфоний)гидроксида [34].

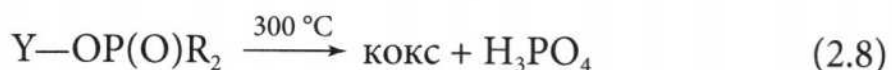
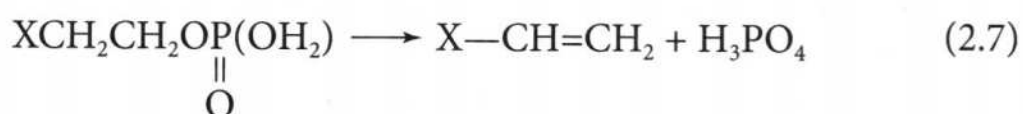
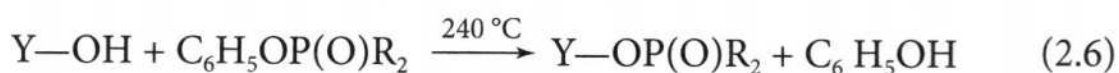
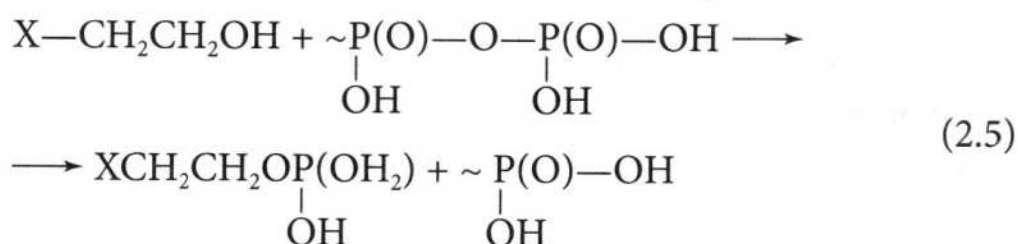
Эффективность фосфорсодержащих соединений как антипиренов связывают со следующими факторами [35]:

- специфическим влиянием фосфорсодержащих соединений на процессы в К-фазе, протекающие при горении;
- образованием поверхностного стеклообразного расплавленного слоя полиметафосфорной кислоты, являющегося барьером для теплопереноса от пламени к полимеру и для диффузии кислорода к поверхности топлива, а продуктов пиролиза — в пламя;
- влиянием на гетерогенное окисление карбонизованного остатка пиролиза.

Фосфорсодержащие соединения облегчают пиролитические реакции элиминирования водорода, воды, галогенводородов, являясь своего рода катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что способствует образованию углеродного каркаса [28]. Например, трикрезилфосфат весьма эффективно ингибирует горение полиэтиленоксида, однако в случае полиэтилена, ПММА, полиметиленоксида его ингибирующее действие гораздо слабее. Вероятно, фосфор может облегчать реакции дегидратации в гетероцепных кислородсодержащих полимерах. В полиэтиленоксиде это сочетается с реакциями пиролиза, приводящими к образованию горючих газов. Низкая эффективность фосфора в гетероцепном полиметиленоксиде объясняется различием в скоростях реакций дегидратации и деполимеризации (последние протекают значительно быстрее).

Фосфорные добавки при термическом воздействии легко превращаются в фосфорную кислоту, образующую на поверхности горящего полимера сплошную стеклообразную пленку полифосфорной кислоты, которая действует как барьер, препятствующий передаче теплоты, кислорода и топлива [36, 37].

Наиболее подробно изучено действие фосфорсодержащих замедлителей горения на целлюлозу и материалы на ее основе. Оно сводится либо к этерификации гидроксильных групп целлюлозы при высоких температурах, характерных для пиролиза, с последующими процессами элиминирования и коксообразования [реакции (2.5) — (2.8)], что препятствует выделению очень горючего левоглюкозана, либо к дегидратации, протекающей по электрофильному механизму (2.9) и катализируемой фосфорсодержащими соединениями кислого характера [14, с. 181; 31]:



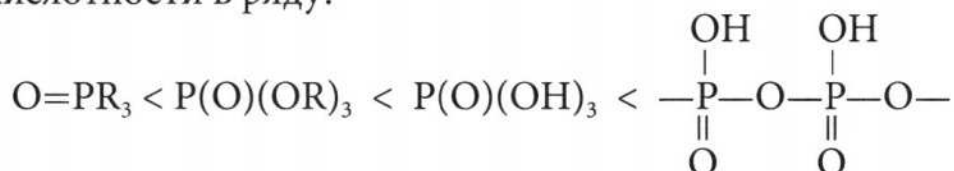


где X — углеводородный радикал;

Y — остаток целлюлозы,

R = OC₆H₅, NH₂.

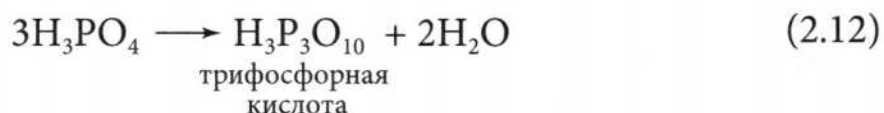
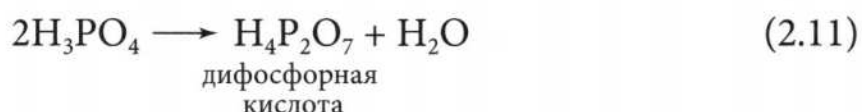
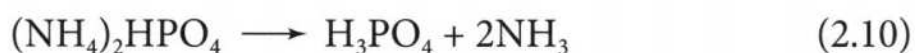
В этих превращениях эффективность антипиренов растет с увеличением их кислотности в ряду:



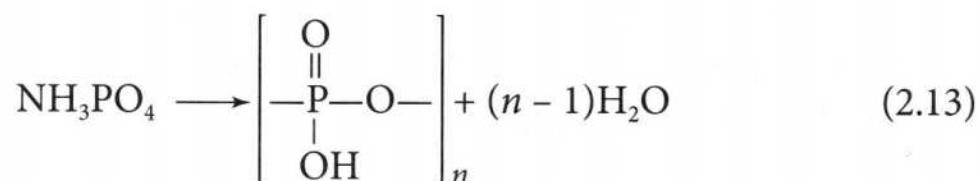
Исследовано [7, с. 128] влияние фосфорсодержащих фрагментов на образование карбонизованных слоев при горении ненасыщенных полиэфирных смол. Методами рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии установлено, что фосфорсодержащий фрагмент или добавка приводят при пиролизе и горении к образованию высокоупорядоченного остатка, состоящего из угольного слоя и полифосфорной кислоты, причем метилфосфоновая кислота для этих целей намного эффективнее, чем трифенилфосфат, т.е. наблюдается кислотный катализ коксования.

Фосфорсодержащие соединения катализируют коксование. Так, полифосфорная кислота способствует дегидроконденсации ароматических кетонов и аминов, а метилфосфоновая кислота вызывает карбонизацию ароматических углеводородов, причем эти процессы идут с хорошими выходами уже при 170–200 °С [7, с. 127]. Кроме того, фосфорсодержащие кислоты катализируют различные процессы термических превращений — полимеризацию, циклизацию и др. Следовательно, образование кислот фосфора при пиролизе фосфорсодержащих композиций является важным условием карбонизации. Ниже приведены некоторые типичные схемы образования таких кислот при термических воздействиях на фосфорсодержащие антипирены [14, с. 183].

Неорганические соединения фосфора:

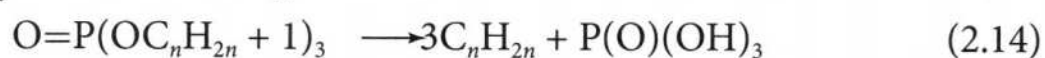


Ряд реакций типа (2.10) — (2.12) можно продлить. Видно, что каждая последующая фосфорная кислота отличается от предыдущей на звено метафосфорной кислоты HPO_3 . В предельном случае получается полиметафосфорная кислота:



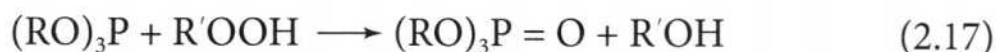
Все эти фосфорные кислоты в жестких условиях пиролиза могут дальше терять воду до полного превращения в оксид фосфора (V).

Фосфорорганические соединения:



Если в системе присутствуют производные трехвалентного фосфора, они легко превращаются в фосфонаты или фосфаты путем окисления или по реакции Арбузова и Михаэлиса — Беккера. Получившиеся таким образом соединения пятивалентного фосфора вступают в приведенные выше превращения. Фосфорные кислоты, образовавшиеся по реакциям элиминирования (2.14), ацидолиза (2.15) или алкоголиза (2.16), могут в дальнейшем конденсироваться в полифосфорные кислоты. Особенно интересной представляется реакция (2.15), способствующая не только коксованию, но и выделению в газовую фазу малогорючих галогенсодержащих веществ.

Следует отметить, что фосфорсодержащие антипирены способны также ингибировать процессы термоокислительной деструкции. Так, соединения трехвалентного фосфора способны дезактивировать гидропероксиды путем восстановления [7, с. 114]:



Они также могут связывать в комплекс радикалы $\text{RO}_2\cdot$. Соединения пятивалентного фосфора способны ингибировать реакции термоокислительной деструкции, взаимодействуя с радикалами, содержащими группы $\text{P} \rightarrow \text{O}\cdot$, которые способствуют передаче радикальных цепей; это же характерно и для элементного фосфора. Соединениям пятивалентного фосфора присуща и уникальная способность подавлять процессы

тления за счет реакций окисления углерода в присутствии фосфорной кислоты [14, с. 189]:



Фосфорсодержащие антипирены — практически единственные соединения, предотвращающие тление и уменьшающие возможность вторичного загорания полимера, благодаря тому что карбонизованный фосфорсодержащий слой очень устойчив к длительному нагреванию. При этом происходит дезактивация активных центров окисления углерода. Предложены следующие два механизма, объясняющие это явление:

- физическое экранирование поверхности;
- хемосорбция соединений фосфора, например фосфорной кислоты; при этом очень важны расположение активных центров и прочность образуемых сорбционных связей.

Поскольку подавление тления другими соединениями, способными к образованию защитных пленок, например силикатами, не наблюдается, то более предпочтительным считается второй механизм.

Хотя по эффективности действия в газовой фазе фосфорсодержащие антипирены значительно уступают галогенсодержащим, для ряда полимеров газофазный механизм имеет важное значение (рис. 2.1) [7, с. 137]. Фосфорсодержащие антипирены в зависимости от их строения, а также

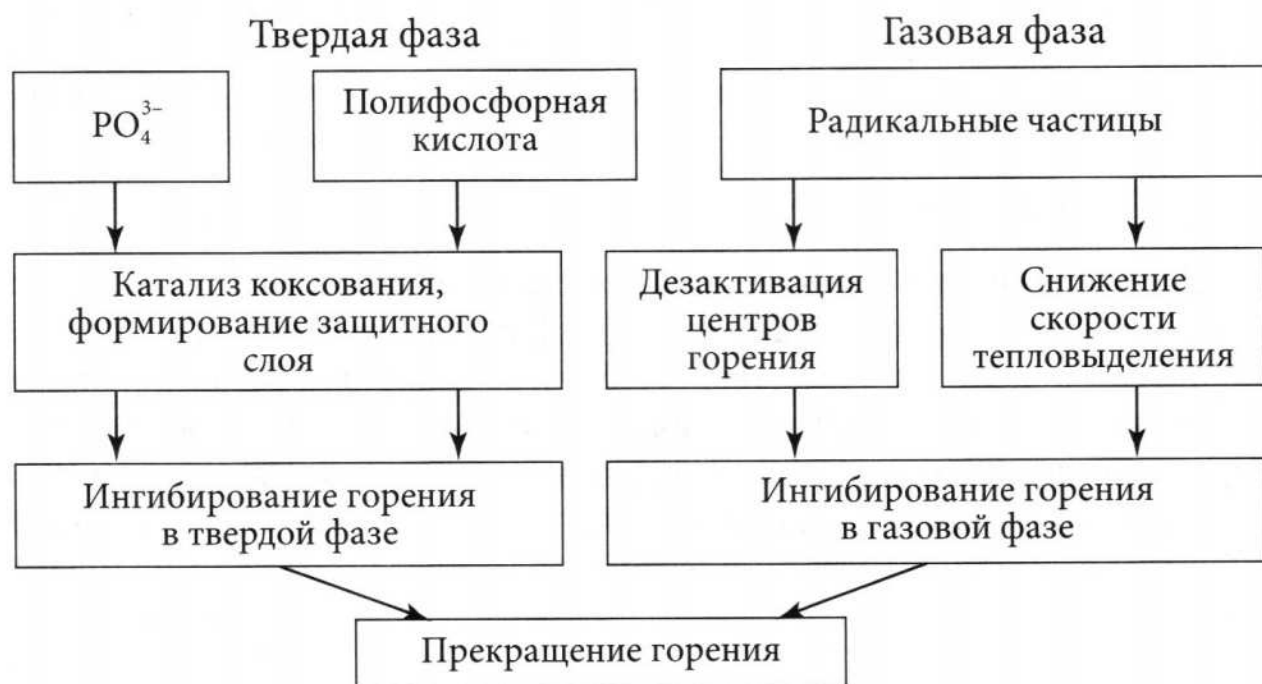


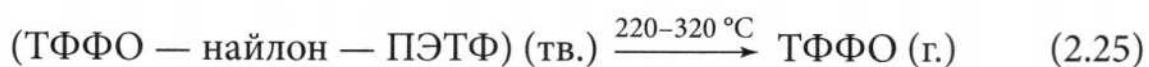
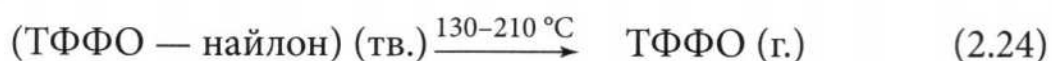
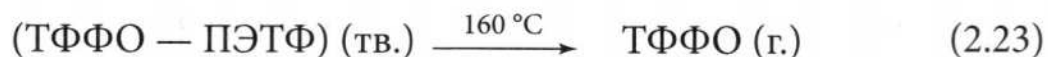
Рис. 2.1. Схема ингибирования горения полимеров фосфорсодержащими антипиренами

от природы полимера, кроме действия в К-фазе, могут переходить в газовую фазу и участвовать в реакциях с активными центрами горения, замедляя его [38].

Особенно детально исследовано поведение в пламенных реакциях трифенилфосфиноксида (ТФФО). В работе Хасти [38] методом масс-спектрометрии установлено, что это соединение в пламени распадается, образуя радикалы $\text{PO}\cdot$. Концентрация атомов водорода при этом сильно уменьшается, что объясняется их взаимодействием с радикалами $\text{PO}\cdot$. При исследовании неперемешанных метан- и водород-воздушного пламени установлено, что главными продуктами разложения ТФФО являются P_2 , $\text{PO}\cdot$ и $\text{PO}_2\cdot$; в меньшей степени образуются $\text{HPO}\cdot$, P и $\text{PH}\cdot$; однако механизм этого распада не выяснен [39]. Образование элементарного фосфора указывает на диссоциацию фосфорорганического соединения и возможность протекания реакций:

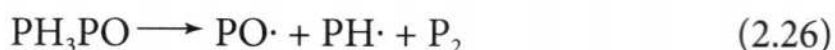


При ингибировании горения полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и нейлона-6 трифенилфосфиноксидом вначале образуются комплексы полимер — антипирен, а при повышении температуры часть антипирена переходит в газовую фазу [39]:



Далее антипирен проявляет свое действие в газовой фазе.

Возможность подобного действия фосфора отмечалась и ранее Фенимором и Джонсом [40], изучавшими богатое водородное пламя и обнаружившими частицы $\text{HPO}\cdot$ по характерным полосам 510, 525 и 560 нм в спектрах излучения, а также по характерной зеленой люминесценции. Ингибирование пламени, согласно [39], происходит по схеме, ведущей к гибели активных центров — атомов водорода:





Эффективность ингибирования пламенных реакций зависит в первую очередь от строения используемого фосфорсодержащего антипирена [41]. Так, трифенилфосфин Ph_3P менее эффективен, чем соединения мышьяка, но более эффективен, чем соединения сурьмы [14, с. 188]. Летучие алифатические фосфиты, фосфонаты и фосфаты вообще малоэффективны в газовой фазе [35]; они в 1,5–2 раза уступают тригалогенидам фосфора или POCl_3 [14, с. 188], которые в 1,5–3 раза превосходят по эффективности такие типичные газофазные замедлители горения, как хлор и бром [38].

Остановимся на ингибировании горения некоторых конкретных полимеров фосфорсодержащими антипиренами.

Горение полиэтилена и ПММА фосфор в основном ингибирует в газовой фазе [19]. С увеличением количества красного фосфора в ПММА уменьшаются максимальная температура пламени и температура поверхности полимера, а КИ растет, что объясняется выделением оксида фосфора (V) и гибелью в связи с этим активных центров в газовой фазе, приводящей к уменьшению тепловыделения [42]. При горении ПММА с фосфорсодержащими антипиренами происходит полная газификация полимера, т.е. весь фосфор переходит в газовую фазу, а горючесть при этом снижается. Присутствие фосфорсодержащих добавок, особенно нелетучих, увеличивает выход кокса при пиролизе ПММА [43]. Вероятно, в этом случае имеет место и твердофазное ингибирование. Об этом же свидетельствует и тот факт, что летучий ингибитор триметилфосфиноксид $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ в гораздо меньшей степени ингибирует горение ПММА, чем фосфорная кислота — типичный катализатор коксования и карбонизации в К-фазе.

При ингибировании горения полидиенов фосфорсодержащими антипиренами также имеет место твердофазный механизм: наблюдается высокий выход коксового остатка и образование слоев полифосфорных кислот. Фосфорсодержащие вещества или их фрагменты в газовой фазе пиролиза полидиеновых пленкообразователей практически не обнаружены [44].

Из фосфорсодержащих антипиренов-добавок очень широкое применение для огневой защиты различных полимерных материалов полу-

чили триалкил (трикрезил-, трибутил-, трибутоксипропил- и др.) фосфаты, алкилдифенилфосфаты, триалкилфенилфосфаты и другие эфиры фосфорной кислоты. Особенно хорошо зарекомендовали себя антипирены, одновременно содержащие атомы фосфора и галогенов: *трис*-(2,3-дибромпропил)фосфат, *трис*-(хлорэтил)фосфат — для полиолефинов, полиэпоксидов, полиуретанов, эфиров целлюлозы, ненасыщенных полиэфиров, ПВХ, акриловых сополимеров; *бис*-(хлорэтил)винилфосфонат — для полиэфиров и др. Высокая эффективность систем фосфор — галоген, как и систем сурьма — галоген, объясняется явлением синергизма. Это относится как к смесям фосфорсодержащих и галогенсодержащих антипиренов, так и к антипиренам, в молекулах которых присутствуют фосфор и галоген. Рассмотрим явление синергизма в системе фосфор — галоген несколько подробнее.

Для придания полимерным материалам свойства самозатухания фосфор- и галогенсодержащие антипирены необходимо вводить в определенных концентрациях, характерных для каждого полимера (табл. 2.1) [25]. Как видно из данных табл. 2.1, для полиолефинов, полиакрилатов, полиэпоксидов наблюдается заметный синергический эффект. Для полиэфиров обнаружен аддитивный эффект при использовании системы P + Cl и весьма незначительный синергический эффект для системы P + Br. Для полиуретанов при применении хлора отмечен даже антагонизм, т.е. синергический эффект ниже, чем предсказываемый на основании аддитивных данных, а при использовании брома реальный синергический эффект лишь немного выше аддитивного.

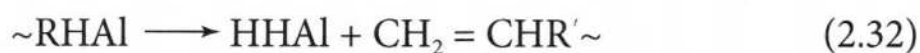
Таблица 2.1

Содержание фосфора и галогенов, необходимых для придания полимерам свойства самозатухания, %

Тип полимера	Фосфор	Галоген		Аддитивный эффект		Реальный эффект	
		хлор	бром	хлор	бром	хлор	бром
Полиолефины	5	40	–	2,5P+20Cl	–	2,5P+9Cl	–
Полиакрилаты	5	20	16	2P+12,8Cl	1P+12,8Br	2P+4Cl	1P+3Br
Полиуретаны	1,5	18–20	12–14	1P+6–7Cl	0,5P+8–9Br	1P+10–15Cl	0,5P+4–7Br
Полиэфиры	5	25	12–15	1P+20Cl	2P+7–9Br	1P+15–20Cl	2P+6Br
Полиэпоксиды	5	26–30	13–15	2P+16–18Cl	2P+8–9Br	2P+6Cl	2P+5Br
	6	26–30	13–15	2P+13–15Cl	2P+7–8Br	2P+5Cl	2P+5Br

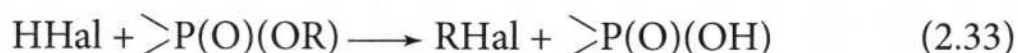
Механизм синергического действия P–Hal мало изучен, и механистический подход для объяснения явления явно недостаточен. Возможно, что причиной синергизма является усиление карбонизации в К-фазе, а также меньшая летучесть получающихся галогенидов и оксигалогенидов фосфора по сравнению с галогенводородами [45]. Кодолов [7, с. 169] на основании результатов изучения газовой выделении из фосфор-галогенсодержащих сшитых полиэфиров объясняет синергизм P — Hal взаимодействием фосфор- и галогенсодержащих частиц в зоне пиролиза по приведенной ниже схеме.

1. Выделение галогенводорода и образование непредельных фрагментов:



Далее возможна циклизация $\text{CH}_2 = \text{CHR}'\sim$.

2. Галогенводород взаимодействует с фосфорсодержащими группами с ацидолизом связей P–O–C:



3. Образовавшиеся фосфорно-кислые структуры конденсируются, образуя пирофосфатные фрагменты



с дальнейшим выделением полифосфорной кислоты.

4. Взаимодействие галогенводорода с пирофосфатными фрагментами:



Таким образом, при высоких температурах возможны разнообразные взаимодействия, приводящие как к усилению коксообразования (и снижению горючести за счет процессов в К-фазе), так и к выделению малогорючих летучих продуктов (и снижению горючести за счет газофазного ингибирования). Показано, что оптимальное соотношение Hal/P составляет 2,5–19 [7, с. 173].

Причиной синергического действия фосфоргалогенсодержащих антипиренов при горении полиэфиров является специфическое термохимическое поведение ингибиторов горения, приводящее к пониженному тепловыделению [46].

Синергический эффект галогенсодержащих фосфатов при снижении горючести полиэфиров связывают и с тем, что введение галогенов в

фосфаты снижает склонность последних к испарению и они действуют как катализаторы карбонизации [47].

Синергизм P – Br проявляется также при снижении горючести полиуретанов, полученных из фосфорбромсодержащих полиолов. Совместное присутствие фосфора и брома сказывается также на значении коксового остатка и КИ [34]. Согласно данным элементного анализа, большая часть фосфора остается в коксе, здесь же неожиданно обнаружено и значительное количество брома, т.е. бром, как и фосфор, способствует коксообразованию. Кокс, полученный при 300 °С, содержит бром и фосфор в соотношении 1:1, тогда как при 500 °С — в соотношении 1:2,5÷3. Интересно, что в коксе, полученном при сжигании полиуретанов, содержащих бром в ароматическом ядре, обнаружено очень малое количество брома, а в ряде случаев бром полностью отсутствует. Это доказывает, что на проявление синергизма влияют структура и концентрация антипирена.

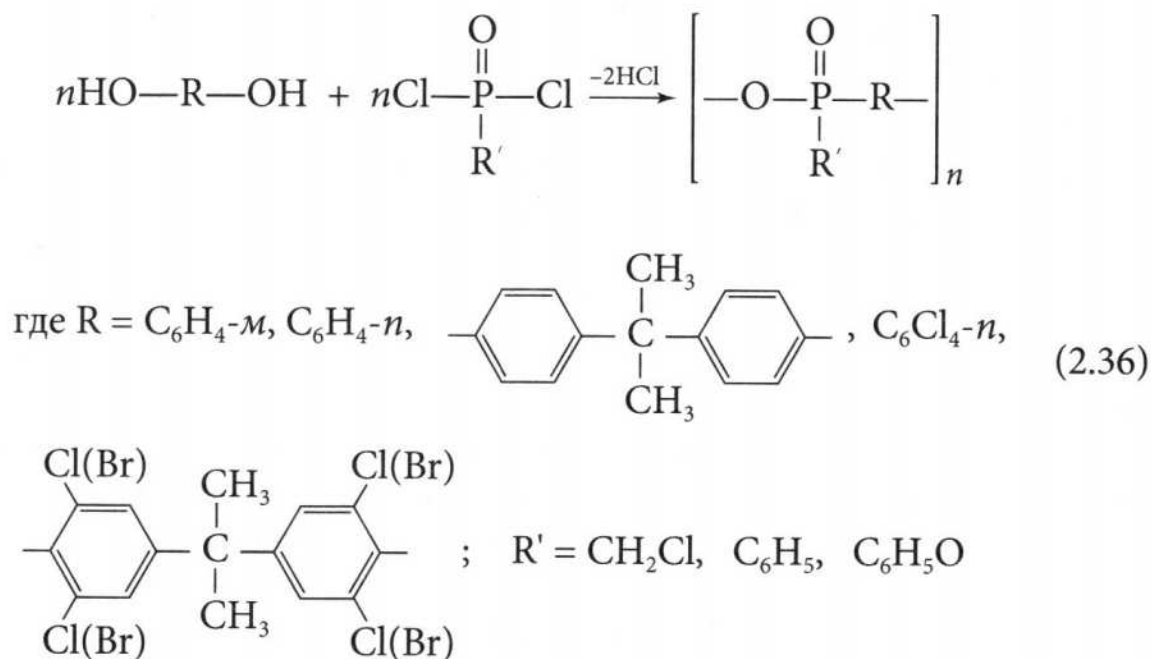
Таким образом, единого мнения о причинах синергизма фосфор — галоген в настоящее время нет. Имеющиеся данные противоречивы, и необходимы дальнейшие исследования для выявления истинной природы этого важного явления.

2.1.4. Полимерные и микрокапсулированные антипирены

В последнее время все более широкое применение находят высокомолекулярные антипирены, имеющие ряд преимуществ перед низкомолекулярными добавками. Так, высокомолекулярные замедлители горения не склонны к миграции и выпотеванию — нежелательным явлениям, снижающим срок эффективной огневой защиты. Кроме того, токсичность полимерных антипиренов существенно ниже, поскольку давление их паров мало. Высокомолекулярные антипирены часто позволяют повысить стойкость покрытий к внешним воздействиям, могут стабилизировать или даже улучшить их эксплуатационные характеристики.

Механизм действия полимерных антипиренов практически не изучен, хотя, очевидно, не следует ожидать существенного отличия этого механизма от известных уже закономерностей замедления горения низкомолекулярными добавками.

В качестве антипиренов из промышленно выпускаемых полимеров применяют, например, ПВХ и хлорированный полиэтилен. Перспективны фосфорсодержащие высокомолекулярные антипирены, которые могут быть более эффективными ингибиторами горения, чем низкомолекулярные фосфорные добавки [48]. Примером полимерных антипиренов могут служить фосфорсодержащие полиэфирсы, синтезируемые по схеме [49]:



Перспективным является использование микрокапсулированных антипиренов, которые имеют ряд преимуществ перед обычными замедлителями горения и расширяют область их применения. Микрокапсулирование существенно снижает летучесть заключенного в оболочку антипирена, исключая испарение его в процессе отверждения лакокрасочного материала и выпотевание в процессе эксплуатации покрытия. Это позволяет создавать полимерные композиции с длительной огневой защитой. В результате правильного подбора материала оболочки микрокапсулированного замедлителя горения удастся стабилизировать и даже улучшать физико-механические свойства покрытия. Появляется возможность использовать в качестве антипиренов вещества, которые в обычном виде для этих целей непригодны — воду, высокотоксичные соединения, жидкости с низкой температурой кипения (хладоны, тетрахлорметан). В микрокапсулированном виде можно использовать и высокоэффективные жидкие замедлители горения, не находившие ранее применения из-за термодинамической несовместимости с полимерами. Микрокапсулирование традиционных антипиренов позволяет снизить вызываемые ими нежелательные побочные действия — коррозионное, каталитическое или ингибирующее — на процессы отверждения, старение и деструкцию пленкообразователей.

2.2. Применение антипиренов-реагентов

Реакционноспособные антипирены содержат в молекуле функциональные группы, которые могут взаимодействовать с пленкообразователем, и элементы — ингибиторы горения.

Для получения полимеризационных огнезащищенных полимеров (полиолефины, полиакрилаты и др.) применяют антипирены, способные к сополимеризации с пленкообразователем, или циклические соединения, склонные к раскрытию цикла. Выбор антипиренов-реагентов для поликонденсационных полимеров значительно шире: в этом случае используются соединения с карбоксильными, изоцианатными, гидроксильными и другими группами. Как и в случае антипиренов-добавок, наиболее часто применяют галоген- и фосфорсодержащие соединения. По-видимому, нет принципиального качественного различия в механизмах действия фосфора и галогенов в зависимости от того, входят они в антипирен-добавку или в реакционноспособный антипирен, хотя количественные эффекты могут существенно различаться.

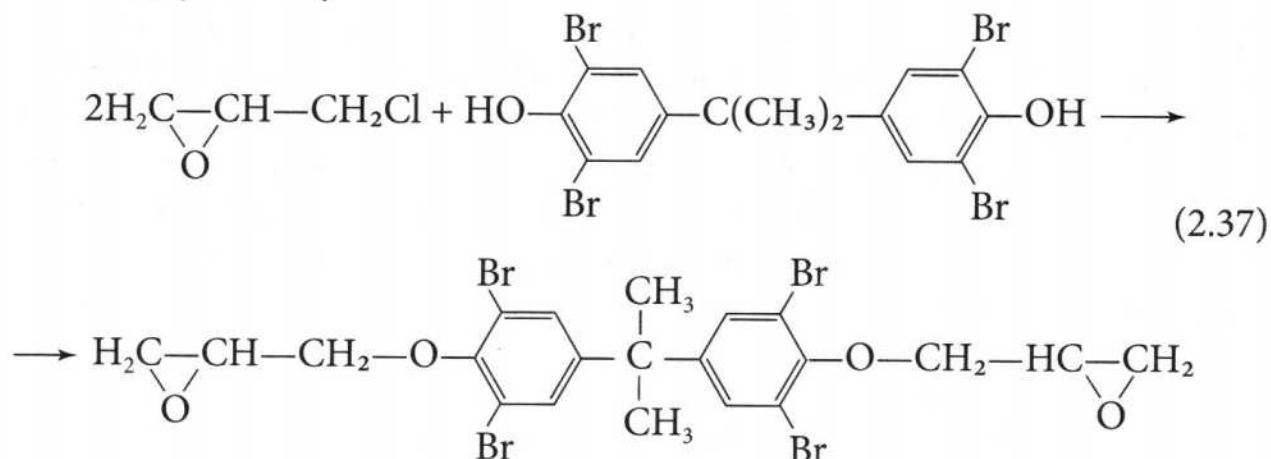
Широкое применение многих антипиренов-реагентов сдерживается их высокой стоимостью, сложностью введения в композиции, часто ухудшением физико-механических и эксплуатационных свойств покрытий. Например, покрытия на основе полиэфиров, модифицированных хлорсодержащими антипиренами-реагентами, обычно хрупки и желтеют на открытом воздухе, что делает необходимым введение в них светостабилизаторов. Использование наиболее доступных реакционноспособных галогенсодержащих антипиренов, как правило, требует дополнительного введения синергистов, что позволяет при меньшем содержании замедлителя горения достичь необходимого снижения горючести покрытий.

2.2.1. Галогенсодержащие антипирены

К галогенсодержащим антипиренам-реагентам относятся хлорэндиковая кислота и ее ангидрид, которые применяют при синтезе эпоксидных, алкидных и полиэфирных олигомеров и полиуретанов пониженной горючести. Обычно в процессе синтеза огнестойких пленкообразователей двухосновную кислоту (или ангидрид) частично или полностью заменяют хлорэндиковой кислотой (или ангидридом). Вместо хлорэндикового ангидрида для этих целей можно применять ангидриды других галогенсодержащих кислот, например тетрахлор- или тетрабромфталевой. Можно использовать также бромированные алифатические эфиры, содержащие 15–30 % брома: дибромнеопентилгликоль, тетрабромдифенилолпропан и др. Бромсодержащие антипирены-реагенты весьма эффективны для придания негорючести ненасыщенным полиэфирам. Их введение позволяет довести КИ полиэфира до 40 % [50, с. 161].

При синтезе эпоксидных смол пониженной горючести хорошо зарекомендовал себя тетрабромдифенилолпропан. Замена им обычного

компонента — бисфенола А — позволяет получить бромсодержащую эпоксидную смолу:



Для снижения горючести полиуретанов используют галогенированные изоцианаты или полиолы. В этом случае выбор достаточно велик: бромированные полиолы, галогенированные диизоцианаты, дибромпропиленовые эфиры полиолов и другие соединения.

Для снижения горючести полиэфиров, полиуретанов, эпоксидных смол также используют бромбутендиол; акриловых и полиэфирных олигомеров — дибромпропилметакрилат; эпоксидных смол — три- и пентабромфенол и другие галогенсодержащие антипирены-реагенты.

Антипирены-реагенты можно вводить также на стадии отверждения пленкообразователя. В частности, для отверждения полиэфиров применяют дихлорстирол, заменяя им 30% стирола, 2,5-дибромстирол, 6-этинил-1,2,3,4,7,7-гексахлорнонборнен, трихлорэтилен [51].

Для полиолефинов эффективны хлор- и бромстирол, винил- и винилиденхлорид. Эти соединения вводят при синтезе полимера как сомономеры.

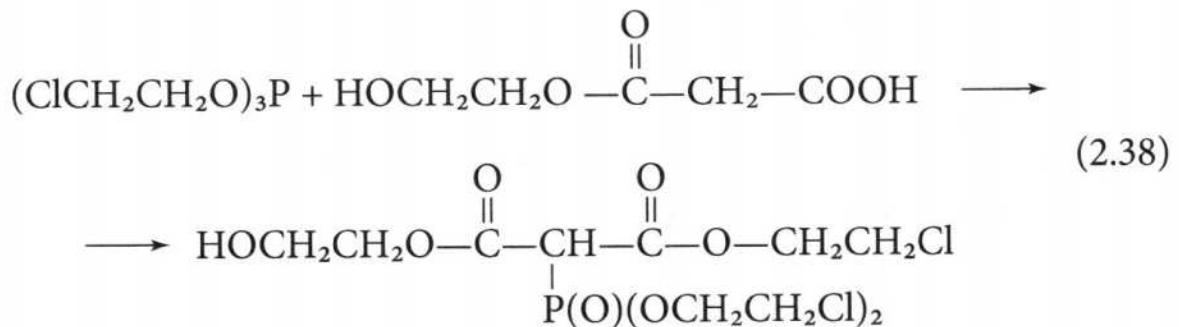
2.2.2. Фосфорсодержащие антипирены

Большой интерес представляет модификация пленкообразователей фосфорсодержащими антипиренами-реагентами, в качестве которых часто используют ненасыщенные фосфорсодержащие соединения. Например, покрытия пониженной горючести получают на основе сополимеров N-метакриламидометиленфосфонатов и дибромпропилакрилатов, винилхлорида и винилфосфонатов [7, с. 206]. Для этой цели могут применяться диаллиловые мономеры фосфорсодержащих кислот. Полиуретаны пониженной горючести можно получать на основе фосфорсодержащих полиолов.

В алифатические полиэфиры фосфор можно вводить при взаимодействии эфиров или ангидридов (галогенангидридов) кислот с фосфорсодержащими ди(поли)олами. Этот способ очень удобен, но осложняется

конкурирующими процессами алкилирования, циклизации, перегруппировок [52]. Чтобы снизить протекание побочных реакций, процесс предлагают проводить в две стадии: сначала вводить трехвалентный фосфор, а затем переводить его в устойчивое пятивалентное состояние.

В работе [51] приводятся различные способы получения фосфорсодержащих полиэфиров. Можно получать их взаимодействием алкилфосфатов с обычными компонентами полиэфиров. При взаимодействии триалкил-, галогеналкил- или алкиларилфосфата со спиртом образуется фосфорсодержащий продукт:

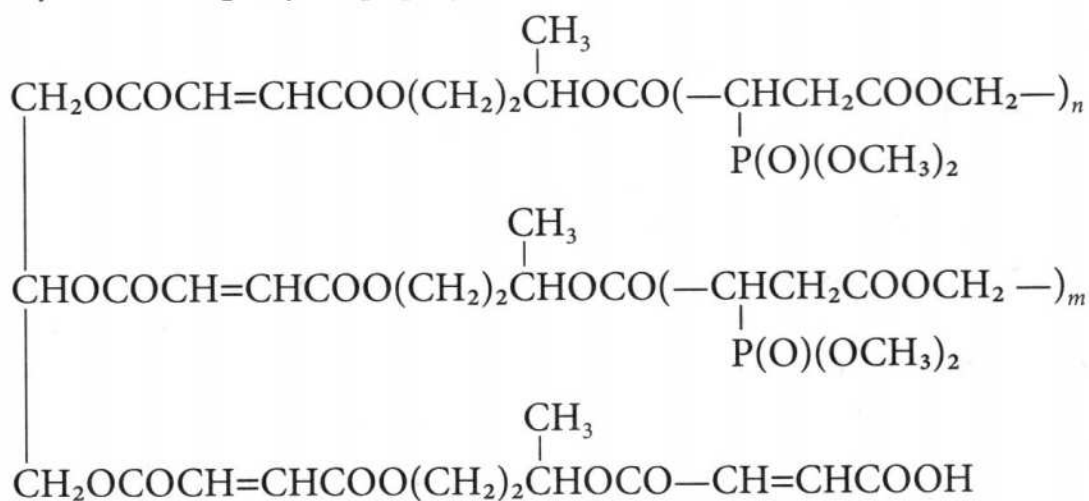


который в дальнейшем легко отщепляет этиленхлоргидрин и превращается в ненасыщенный полиэфир.

Оптимальное количество фосфора и хлора, необходимое для снижения горючести полиэфиров, составляет, соответственно, 1–2 и 15–20 % (по массе).

По другому способу одна молекула глицерина реагирует с тремя молекулами малеинового ангидрида, а их аддукт — с 1,3-бутиленгликолем и триметилфосфитом.

Полученный продукт формулы



обладает пониженной горючестью, причем скорость горения зависит от содержания фосфора и минимальна (0,1 мм/с) при содержании фосфора 5,3 %.

Издание с полным содержанием, а также II и III том, вы можете заказать и приобрести у автора книги Павловича Александра Владимировича отослав заказ на электронный адрес smolchem@mail.ru

Издание с полным содержанием, а также II и III том, вы можете заказать и приобрести у автора книги Павловича Александра Владимировича отослав заказ на электронный адрес

smolchem@mail.ru

Издание с полным содержанием, а также II и III том, вы можете заказать и приобрести у автора книги Павловича Александра Владимировича отослав заказ на электронный адрес smolchem@mail.ru

Глава 6. Сертификация огнезащитных покрытий

Массовая доля нелетучих веществ, %	Расход, г/м ²	Время сушки при 20 °С		Толщина сухого слоя, мм	Огнезащитная эффективность
		до отлипа, ч	полное высыхание, сут		
95	1400 при толщине 1 мм	10	7	2,5–6,14	До 150 мин
68	3300 при толщине 2 мм	4	1	0,7–2,1	До 120 мин
100	1250 при толщине 1 мм	6	7	6,8–11,7	До 120 мин
95	1400 при толщине 1 мм	6	10	7,1–12,6	До 120 мин

Огневспучивающиеся материалы зарубежного производства на российском рынке

Марка	Тип	Цвет	Количество упаковок, шт.	Массовая доля нелетучих веществ, %
AkzoNobel (Нидерланды)				
Interchar 973	Органорастворимая краска	Белый и светло-серый	1	70
Interchar 963	Органорастворимая краска	Белый и серый	1	75
Interchar 212	Эпоксидная эмаль	Светло-серый	2	100
Chartek 7	Эпоксидная безрастворительная эмаль	Серый	2	100
Chartek 8	Эпоксидная безрастворительная эмаль	Серый	2	100
JOTUN (Норвегия)				
Steelmaster 60SB	Органорастворимая краска	Белый	1	73
Steelmaster 60WB	Акриловая ВД-краска	Белый, серый	1	72
Steelmaster 1200WF	Акриловая ВД-краска	Белый	1	69
Steelmaster 120SB	Органорастворимая краска	Белый, серый	1	72
PPG Protective & Marine Coatings (США)				
Pitt-Char XP	Эпоксидная эмаль	Серый	2	100
AUDAX-Keck GmbH (Calw, Германия)				
Renitherm® EP 809	Эпоксидный безрастворительный состав	Серый	2	100
Renitherm® PMS-R	Органорастворимая краска	Белый	1	73

Расход, г/м ²	Время сушки при 20 °С		Толщина сухого слоя, мм	Огнезащитная эффективность
	до отлипа, ч	полное высыхание, сут		
1000 при толщине 0,7 мм	2	1	0,3–0,7	До 120 мин
1000 при толщине 0,75 мм	1	1	0,35–0,75	До 90 мин
1000 при толщине 1 мм	5	7	3,5	До 120 мин
–	–	–	–	–
–	9	7	–	–
1000 при толщине 1 мм	16	1	0,2–1,9	До 90 мин
	6	2	0,2–0,72	До 90 мин
	6	1	0,2–0,69	До 120 мин
1000 при толщине 1 мм	16	2	0,2–1,4	До 120 мин
4000 при толщине 5 мм	10	10	15	До 120 мин
1050 при толщине 1,0 мм	2	0,5	5–20	
	15			30 мин; 1 ч; 1,5 ч; 2 ч

Александр Владимирович Павлович
Андрей Сергеевич Дринберг
Леонид Николаевич Машляковский

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ВСПУЧИВАЮЩИЕСЯ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ООО «Издательство «ЛКМ-пресс»
121615 Москва, а/я 31, тел.: +7 (968) 688-90-48
Подписано в печать 05.07.2018.

Формат 60×90^{1/16}. Гарнитура Minion Pro.
Печать офсетная.

Объем 30,5 печ. л. Заказ № 3248-18.
Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «Тверской Печатный Двор»
170100, г. Тверь, ул. Московская, д. 82