

В.М. Баланюк¹, канд. техн. наук, доцент, А.В. Кравченко², Д.А. Журбинський³
 (¹Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
²ГУ ДСНС у Львівській області, ³Черкаський інститут пожежної безпеки)

ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ПІНОПОЛІУРЕТАНУ

Теоретично узагальнено основні методи зниження пожежної небезпеки полімерів, зокрема, пінополіуретанів, хімічними сполуками, які використовують для зниження горючості. Запропоновано спосіб вирішення проблеми зниження горючості пінополіуретанів шляхом внесення в склад полімеру карбаміду при майже незмінних фізико-хімічних характеристиках пінополіуретану. Експериментально встановлено, що внесення в склад пінополіуретану карбаміду у різних його концентраціях значно знижує горючість полімеру, майже не змінюючи його експлуатаційних характеристик.

Ключові слова: пожежна небезпечність, зниження горючості, антипірени, полімерні матеріали, пінополіуретани.

В.М. Баланюк, А.В. Кравченко, Д.А. Журбинський

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧОСТИ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Теоретически обобщены основные методы снижения горючести полимеров, в частности, пенополиуретанов, химическими соединениями, используемыми для снижения горючести. Предложено решение проблемы снижения горючести пенополиуретанов путем внесения антипирена в состав пенополиуретана при почти неизменных физико-химических характеристиках пенополиуретана. Экспериментально установлено, что внесение в состав пенополиуретана различных концентраций карбамида приводит к значительному снижению горючести полимера почти не изменяя его эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: пожарная опасность, снижения горючести, антипирены, полимерные материалы, пенополиуретаны.

V.M. Balanyuk, A.V. Kravchenko, D.A.Zhurbynskiy

COMBUSTIBLE POLYURETHANE FOAM REDUCTION

The work presents the theoretical generalizations about the main methods to reduce the flammability of polymers and, in particular, polyurethane foams, chemicals that are used to reduce flammability. The solution to the problem of reducing the flammability of polyurethane foams by making a flame retardant in the polyurethane foam, under constant physical and chemical properties of polyurethane foam has been provided. It was experimentally found that the impregnation of polyurethane foam solution with various concentrations of urea significantly reduce the flammability of the polymer without changing its operational characteristics.

Keywords: fire hazard, reduce of the flammability, flame retardants, plastics, polyurethane foams.

Постановка проблеми. На даний час в різних галузях життєдіяльності людини широко застосовуються полімерні піни. Фізико-механічні характеристики цих матеріалів, в тому числі їх стійкість до дії полум'я, визначаються як особливостями комірчастої структури, так і хімічною природою полімерної матриці. Не зважаючи на низьку полімеромісткість, полімерні піни мають високі експлуатаційні характеристики.

З газонаповнених матеріалів на сьогоднішній день широко застосовуються пінополіуретани (ППУ), які поряд з легкістю, володіють механічною міцністю, водостійкістю, стійкістю до дії розчинників і високими електроізоляційними властивостями. Однак, основним недоліком цих матеріалів є їх висока горючість [1].

Більшість промислових марок ППУ належить до групи горючих матеріалів: температура займання 350-440°C, самозаймання – 480-540°C, питома теплота згоряння 21000-24400 кДж/кг. Швидкість поширення горіння по ППУ під час пожеж в приміщеннях сягає 0,7-0,9 м/хв, при масовій швидкості вигорання 0,9 кг/м²·с. При їх горінні виділяється велика кількість диму і токсичних продуктів піролізу (HCN, CO, ізоціанати) [2]. Тому надзвичайно актуальними є дослідження, спрямовані на зниження горючості цих матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одним із найпоширеніших способів зниження горючості ППУ є застосування антипіренів. Найбільш ефективними, як зазначено в літературі [3], є реакційноздатні антипірени, зокрема галоген- і фосфорвмісні похідні ізоціанатів та сполук з рухливими атомами гідрогену. Хлором, бромом і фтором можуть бути замінені атоми гідрогену в аліфатичних, циклоаліфатичних радикалах чи ароматичних ядрах диізоціанатів. Однак, частіше використовують галогенопохідні діолів, поліолів чи полієфірполіолів.

Фосфорні сполуки порівняно з галогеновмісними антипіренами є більш ефективними. Їх, як правило, одержують при взаємодії надлишку ізоціанату з фосфорними поліолами чи діолами. Для зниження горючості ППУ розроблена значна кількість фосфорвмісних поліолів і полієфірполіолів з фосфатними, фосфонатними і фосфітними групами. Однак нема єдиної думки про те, які з них найбільш ефективні. Для ППУ зниженої горючості запронована велика кількість полієфірполіолів, які одночасно містять і галоген, і фосфор.

Зниження горючості ППУ спостерігається і при введенні в полієфірну композицію поряд з фосфорвмісними сполуками ароматичних дикарбонових кислот і їх ангідридів, які містять ароматичні, нафталінові та інші ядра. Введення дикарбонових кислот, передовсім, знижує інтенсивність виділення диму при горінні ППУ. Причому їх ефективність зменшується в такій послідовності: фумарова кислота > ізофталева кислота > бурштинова кислота > малеїнова кислота.

Як антипірени застосовують також і різноманітні металовмісні комплекси з амінами: сечовина, меламін, амонійні солі поліфункціональних ароматичних кислот, галогеновані сульфурвмісні продукти конденсації тіофену з альдегідом чи кетоном.

Ще одним із напрямків розробки ППУ низької горючості є застосування органічних галогеновмісних сполук адитивного типу. До таких належать: гексаброметан, тетрахлор- і тетрабромбутан, гексахлордодекан, хлоровані парафіни, адукти гексахлорциклопентадієну, хлоровані поліфеніли, бромовані бензохінони, галогеновані бісфеноксисполуки, галогеноароматичні похідні 2-бутену, три(2,3-дибромпропіл) ізоціанурат. Із галогеновмісних полімерних антипіренів застосовують хлорований поліетилен, полівінілхлорид, кополімери вінілхлориду з вінілацетатом, трихлоретилену з вінілацетатом. Вказані сполуки використовують у поєднанні з стибій, цинк, титан і алюміній оксидами чи калій фторборатом, причому стибій оксид часто замінюють на менш токсичні і дешевші ферум та купрум оксиди. В еластичні ППУ вводять органі- чи галогеноорганосфосфатні пластифікатори, однак їх ефективність порівняно мала.

Серед низькомолекулярних фосфорвмісних сполук, які не мають рухливих атомів гідрогену, для зниження горючості ППУ широко застосовують три(галогеналкіл)фосфати, фосфонований хлорлігнін, дибромфенілоксид, амід поліфосфорної кислоти та ін. Застосування галогеновмісних ефірів фосфорної кислоти навпаки призводить до підвищення токсичності продуктів піролізу і горіння пінопластів [2, 3].

З наведеного огляду видно, що запропоновані способи інгібування горіння ППУ базуються на введенні в полімер антипіренів, які містять атоми фосфору, хлору, бром, фтору. Однак на сьогодні однозначно встановлено причетність атомів галогенів до руйнування стратосферного озону. А в продуктах пролізу і згорання ППУ, в склад яких входять фосфоромісні антипірени, виявлені фосфоромісні речовини, більш токсичні, ніж СО чи HCN. Тому альтернативними методами зниження горючості ППУ є використання антипіренів, молекули яких не містять галогенів та фосфору, наприклад, на основі неорганічних сполук.

Асортимент неорганічних сполук, які застосовують для зниження горючості ППУ, обмежений. Відомо про застосування речовин, які в умовах горіння розкладаються з утворенням аміаку – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, поліфосфат амонію, чи води – гідроксиди металів, борна кислота. Описано [3] про ефективність використання як неорганічних антипіренів поліфосфатів кальцію, червоного фосфору, боратів металів, силікатів і алюмінатів амонію. Основним недоліком антипіренів цього класу є те, що для досягнення бажаного ефекту необхідно вводити в полімер велику кількість антипірену (50-70%). Це часто призводить до зростання в'язкості, крихкості, зниження фізико-механічних властивостей.

Тому надзвичайно актуальною проблемою сьогодення є підбір таких сповільнювачів горіння, які б ефективно знижували горючість та водночас не проявляли негативного впливу на технологічні та експлуатаційні властивості матеріалів. При виборі антипіренів необхідно враховувати також їх доступність, економічні аспекти їх виробництва і застосування. Комплексного вирішення цих проблем на даний час не досягнуто, розроблені рецептури, здебільшого, складні і містять добавки, які негативно впливають на фізико-механічні, теплофізичні властивості пінополіуретанів та на навколишнє середовище.

Серед неорганічних антипіренів великий практичний інтерес представляє магній гідроксид, основними перевагами якого є висока теплостійкість, нетоксичність. Магній гідроксид є значно дешевшим порівняно з системами на основі галогенів чи фосфору. З літературних даних відомо про застосування магній гідроксиду в основному для зниження горючості поліпропілену, АБС-пластиків і поліфеніленоксиду. Не рекомендують використовувати цей антипірен в термопластичних поліефірах, зокрема поліетилентерефталаті, полібутилентерефталаті, оскільки він прискорює деструкцію таких полімерів. Системні дослідження, присвячені впливу магній гідроксиду на горючість ППУ, в літературних даних відсутні. Його використовують, здебільшого, в поєднанні з іншими антипіренами, причому магній гідроксид виступає в ролі інгібітора диму [4].

Тому **метою цієї роботи** є визначення можливості застосування карбаміду для зниження горючості еластичного ППУ.

Виклад основного матеріалу. Для зниження горючості пінополіуретанів використовують антипірени адитивного типу: поліфосфати амонію і кальцію, червоний фосфор, борати і фторборати металів, гексафтортитанати чи силікати і алюмінати амонію. Запропоновано також з цією метою використовувати суміші органічних низько- чи високомолекулярних галогеномісних речовин з оксидами і гідроксидами стибію, цинку, титану, алюмінію та інших металів.

Ще одним напрямком зниження горючості пінополіуретанів є використання мінеральних наповнювачів в поєднанні з антипіренами і речовинами, які розкладаються з утворенням негорючих газів при дії полум'я на матеріали. Як наповнювачі використовують перліт, керамзит, піноскло, глинозем.

Отже, внаслідок керованого регулювання властивостей пінополіуретанів можна одержати матеріали із заздалегідь заданими властивостями, в тому числі з пониженою горючістю. Однак, на даний час в промислових масштабах такі матеріали практично не виготовляються. Це пов'язано, насамперед, зі складністю підбору відповідних сповільнювачів горіння, які б ефективно знижували горючість та водночас не проявляли негативного впливу на технологічні та експлуатаційні властивості матеріалів. При виборі антипіренів необхідно враховувати також їх доступність, економічні аспекти їх виробництва і застосування. Комплексного вирішення цих проблем на даний час не досягнуто, розроблені рецептури, здебільшого, складні і містять добавки, які негативно впливають на фізико-механічні, теплофізичні властивості пінополіуретанів та на навколишнє середовище.

В представленій роботі з метою зниження горючості пінополіуретанів використовували карбамід. Карбамід добавляли в вихідну суміш у співвідношенні 1, 2, 5, 10, 20 мас.%. Для визначення групи горючості використовували зразки матеріалу розміром 150?60?22 мм, для визначення швидкості поширення полум'я у горизонтальному положенні – 300?22?12 мм, для визначення швидкості поширення полум'я у вертикальному положенні – 200?22?12 мм.

Встановлено, що залежність швидкості поширення полум'я від вмісту карбаміду має таку залежність. (табл. 1)

Результати досліджень наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри поширення полум'я по зразках пінополіуретану залежно від вмісту карбаміду

№ з/п	Концентрація карбаміду, %	Вертикальне положення		Горизонтальне положення	
		Швидкість, мм/с	Час, с	Швидкість, мм/с	Час, с
1	1	4,8	28	3,5	151
2	2	3,9	33	2,4	210
3	5	3,26	47	0,86	320
4	20	2,56	78	0,49	610

На нашу думку оптимальною є антипіренова композиція на основі карбаміду з 5% мас. для зразків якої швидкість поширення полум'я становить 0,86 мм/с при горизонтальному розташуванні зразка і 3,26 мм/с при розташуванні зразка у вертикальному положенні, а найнижчі значення швидкості поширення полум'я спостерігаються для зразків з вмістом наповнювача 20 мас.% і становлять 0,49 і 2,56 мм/с відповідно, оскільки при подальшому збільшенні вмісту наповнювача матеріал стає надто вологим, погано сушиться та погіршуються його фізико-механічні властивості.

При цьому час поширення фронту полум'я на всю довжину зразка при вмісті карбаміду в суміші 20 мас.% становить 610 і 78 с при поширенні полум'я в горизонтальному і вертикальному напрямках відповідно, а при вмісті наповнювача 5 мас.% – 320 і 47 с.

Експериментально доведено, що модифікований карбамідом пінополіуретан відноситься до групи горючих матеріалів ($\Delta T > 60^{\circ}\text{C}$, $\Delta m > 60\%$). Однак, при збільшенні вмісту наповнювача суттєво зменшується тривалість самостійного горіння та втрата маси зразка. В порівнянні зі зразком з вмістом карбаміду в кількості 1 мас.% втрата маси зразка з вмістом останнього 40 мас.% зменшується приблизно на 20% і становить 75,9%. Тривалість самостійного горіння зменшується від 65 до 35 с.

Отже, використання карбаміду для модифікування пінополіуретану забезпечує зниження пожежної небезпечності матеріалів та переводить матеріал в категорію важкозаймистих. Ймовірно, бажаний ефект досягається завдяки розкладанню цього компонента з поглинанням тепла та виділенням інертних газових компонентів – водяної пари та вуглекислого газу, які будуть забезпечувати ефективне флегматизування зони горіння полімеру.

Список літератури:

- 1. Клемпнер Д.** Полимерные пены и технологии вспенивания // Пер. с англ. под ред. Чеботаря А.М. – СПб.: Профессия, 2009. – 600 с.
- 2. Пожарная опасность** строительных материалов / [А. Н. Баратов, Р. А. Андрианов, А. Я. Корольченко и др.] под ред. А. Н. Баратова. – М: “Стройиздат”, 1988. – 380с.
- 3. Асеева Р. М.** Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков– М.: Наука, 1981. – 280с.
- 4. Пат. 2040530** Россия, МПК С 08 G 18/08. Способ получения невоспламеняемого эластичного пенополиуретана / Ульрих Хайтманн, Хериберт Россель – №4831628/05; заявл. 16.11.1990; опубл. 25. 07.1995.

References:

1. **Klempner D.** Polimernye peny i tehnologii vspenivaniya // Per. s angl. pod red. Chebotarja A.M. – SPb.: Professija, 2009. – 600 s.
2. **Pozharnaja opasnost'** stroitel'nyh materialov / [A. N. Baratov, R. A. Andrianov, A. Ja. Korol'chenko i dr.] pod red. A. N. Baratova. – M: “Strojizdat”, 1988. – 380s.
3. **Aseeva R. M.** Gorenje polimernyh materialov / Aseeva R.M., Zaikov G.E. – M.: Nauka, 1981. – 280s.
4. **Pat. 2040530 Rossija**, MPK C 08 G 18/08. Sposob poluchenija nevosplamenjaemogo jelastichnogo penopoliuretana / Ul'rih Hajtmann, Heribert Rossel' – №4831628/05; zajavl. 16.11.1990; opubl. 25. 07.1995.

