

*О.І. Лавренюк, канд. техн. наук, В.М. Баланюк, канд. техн. наук, доцент, П.В. Пастухов  
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

## **ЗАСТОСУВАННЯ АНТИПІРЕНІВ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ДЛЯ ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ЕЛАСТИЧНИХ ПІНОПОЛІУРЕТАНІВ**

В роботі наведені основні відомості про пожежонебезпечність пінополіуретанів. Представлені теоретичні узагальнення щодо основних способів зниження горючості пінополіуретанів, хімічних сполук, які використовують з цією метою. Обґрунтовано переваги використання антипіренів на основі неорганічних сполук. Приведені результати експериментальних досліджень впливу магній гідроксиду на горючість еластичних пінополіуретанів.

**Ключові слова:** пінополіуретани, пожежонебезпечність, зниження горючості, антипірени, магній гідроксид.

**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 сьогодні широко застосовуються пінополіуретани (ППУ), які поряд з малою вагою, є механічно міцними, водостійкими, стійкими до дії розчинників і мають високі електроізоляційні властивості. Однак основним недоліком цих матеріалів є їх підвищена горючість [1].

Більшість промислових марок ППУ належать 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 при пожежах в приміщеннях сягає 0,7-0,9 м/хв., при масовій швидкості вигорання 0,9 кг/м<sup>2</sup>·с. При їх горінні виділяється велика кількість диму і токсичних продуктів піролізу (HCN, CO, ізоціанати) [2]. Тому надзвичайно актуальними є дослідження, скеровані 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 і сполук з рухливими атомами водороду. Хлором, бромом і фтором можуть бути замінені атоми водороду в аліфатичних, циклоаліфатичних радикалах чи ароматичних ядрах діізоціанатів. Однак частіше використовують галогенпохідні діолів, поліолів чи полієфірполіолів.

Фосфорні сполуки порівняно з галогенвмісними 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 немає 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 [4].

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 зниженої горючості є застосування органічних галогенвмісних сполук адитивного типу. До таких належать гексаброметан, тетрахлор- і тетрабромбутан, гексахлордодекан, хлоровані парафіни, адукти гексахлорциклопентадієну, хлоровані поліфеніли, бромовані бензохінони, галогеновані бісфеноксіполуки, галогенароматичні похідні 2-бутену, три(2,3-дибромпропіл)ізоціанурат. Із галогенвмісних 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 органо- чи галогенорганофосфатні пластифікатори, однак їх ефективність порівняно мала.

Серед низькомолекулярних фосфоровмісних сполук, які не мають рухливих атомів гідрогену, для зниження горючості ППУ широко застосовують три(галогеналкіл)фосфати, фосфонований хлорлігнін, дибромфенілоксид, амід поліфосфornoї кислоти та ін. Застосування галогенвмісних ефірів фосфornoї 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, до складу яких входять фосфоровмісні антипірени, виявлені фосфоровмісні речовини, більш токсичні, ніж CO 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 [2] про застосування речовин, які в умовах горіння розкладаються з утворенням аміаку –  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 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 [5] про застосування магній гідроксиду в основному для зниження горючості поліпропілену, АБС пластиків і поліфеніленоксиду. Не рекомендують використовувати цей антипірен в термопластичних поліефірах, зокрема поліетилентерефталаті, полібутилен-терефталаті, 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 [6].

Тому **метою цієї роботи** є встановлення можливості застосування магній гідроксиду для зниження горючості еластичного ППУ.

**Виклад основного матеріалу.** Досліджували зразки матеріалу з ППУ з вмістом наповнювача-антипірену 1, 5, 10, 20 та 40 мас. %. Групу горючості ППУ визначали згідно з ГОСТ 12.1.044-89, п.4.3. Суть методу полягає у впливі на зразок, розташований в керамічній трубі

установки ОТМ, полум'я пальника з заданими параметрами (температура газоподібних продуктів горіння на виході з керамічної труби становила  $200 \pm 5^\circ\text{C}$ ).

Для випробувань використовували зразки матеріалу розміром  $150 \times 60 \times 22$  мм. Підготовлені зразки витримували у вентиляльованій сушильній шафі при температурі  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  не менше 20 год., потім охолоджували до температури навколишнього середовища, не виймаючи їх із шафи. Після кондиціювання зразки зважували.

Внутрішню поверхню реакційної камери перед дослідженням покривали двома шарами алюмінієвої фольги товщиною не більше 0,2 мм. В міру прогорання або забруднення продуктами горіння фольгу замінювали на нову.

Під час проведення експериментальних досліджень фіксували температуру газоподібних продуктів горіння. Після випробування зразки знову зважували. Визначали максимальний приріст температури і втрату маси зразка.

Одержані результати наведені в таблицях 1 та 2.

**Таблиця 1**

*Залежність максимального приросту температури від вмісту антипірену*

Вміст антипірену, мас. %	Температура в камері до введення зразка, $^\circ\text{C}$	Максимальна температура газоподібних продуктів горіння, $^\circ\text{C}$	Максимальний приріст температури, $^\circ\text{C}$	Тривалість дії полум'я, с	Тривалість самостійного горіння, с
1	198	863	665	104	65
5	195	808	613	89	60
10	195	797	602	120	55
20	199	749	550	156	46
40	200	668	468	241	35

Як видно з таблиці 1 при вмісті в ППУ 1 мас. % магній гідроксиду газоподібні продукти його згорання мають достатню високу температуру ( $863^\circ\text{C}$ ), яка досягається за порівняно невеликий час (104 с). Зі зростанням концентрації антипірену максимальна температура газоподібних продуктів знижується, а тривалість дії полум'я до досягнення цієї температури відповідно зростає. Однак подальше збільшення вмісту магній гідроксиду ( $>40$  мас. %) є недоцільним оскільки матеріал стає надто крихким, а відповідно непридатним до застосування.

При збільшенні вмісту антипірену суттєво зменшується тривалість самостійного горіння і тління і становить 35 с для зразка з вмістом магній гідроксиду 40 мас. %. Такий ефект досягається завдяки тому, що магній гідроксид розкладається з поглинанням тепла та виділенням води:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$  ( $350\text{--}480^\circ\text{C}$ ). В цьому випадку тепло витрачається як на нагрівання наповнювача, так і на його розклад і нагрівання води до температури полум'я. Тому зниження горючості суттєво залежатиме від співвідношення тепловтрат на розклад антипірену і всіх інших втрат тепла від полум'я, які залежать, насамперед, від теплоти згорання полімеру.

**Таблиця 2**

*Вплив вмісту антипірену на втрату маси ППУ*

Вміст антипірену, мас. %	Маса зразка, г		Втрата маси зразка, г	Втрата маси зразка, %
	до випробувань	після випробувань		
1	20,60	1,60	19,00	92,23
5	16,50	1,25	15,25	92,42
10	21,40	3,65	17,75	82,94
20	23,40	3,70	19,70	84,19
40	33,20	8,00	25,20	75,90

Втрата маси для всіх зразків перевищує 60 %, тому можна стверджувати, що досліджуваний матеріал, згідно з ГОСТ 12.1.044-89, належить до горючих ( $\Delta t_{\text{max}} \geq 60^\circ\text{C}$  і

$\Delta t \geq 60\%$ ), середньої займистості (час досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння в межах від 0,5 до 4 хв.). Але в порівнянні зі зразком з вмістом магній гідроксиду в кількості 1 мас.% втрата маси зразка з вмістом останнього 40 мас.% зменшується приблизно на 20% і становить 75,9%.

Та, варто зазначити, що, в зв'язку з особливостями будови органічних полімерних матеріалів, досягнути ефекту абсолютної негорючості ППУ неможливо. Тому дуже важливо знизити горючість полімеру, щоб він повільніше займався, повільніше поширювалося полум'я, а для займання необхідні були би більш жорсткі умови (вищі значення температур, потоку енергії і т.д.).

**Висновок.** За результатами досліджень на горючість було встановлено, що зразки ППУ з вмістом магній гідроксиду 1-40 мас. % хоча і належать до горючих матеріалів, проте введення запропонованого антипірену забезпечує зниження максимальної температури газоподібних продуктів горіння та втрати маси зразка. Тому варто було б дослідити вплив магній гідроксиду на інші параметри пожежовибухонебезпечності та фізико-механічні властивості ППУ, що і є метою наших подальших досліджень.

### 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. – 380 с.
3. Асеева Р. М. Горение полимерных материалов / Асеева Р.М., Заиков Г.Е. – М.: Наука, 1981. – 280с.
4. Снижение пожароопасности жестких ППУ / Тяглова Л.Е., Кулев Д.Х., Перепелкина Н.К. и др. // Пластические массы. – 1983. – №9. – С.46-48.
5. <http://www.polybum.com/material/dobavki/antipir/3/>
6. 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.

*Е.И. Лавренюк, В.М. Баланюк, П.В. Пастухов*

### ПРИМЕНЕНИЕ АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ЭЛАСТИЧЕСКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

В работе приведены основные сведения о пожароопасности пенополиуретанов. Представлены теоретические обобщения, касающиеся основных способов снижения горючести пенополиуретанов, химических соединений, которые используют с этой целью. Обосновано преимущества использования антипиренов на основе неорганических соединений. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния гидроокиси магния на горючесть эластических пенополиуретанов.

**Ключевые слова:** пенополиуретаны, пожароопасность, снижение горючести, антипирены, гидроокись магния.

**USE OF FIRE RETARDANTS BASED ON INORGANIC COMPOUNDS TO REDUCE  
FLAMMABILITY OF ELASTIC FOAM-POLYURETHANES**

The basics of fire risk of foam-polyurethanes are described in this paper. The theoretical generalizations about the main ways to reduce the flammability of foam-polyurethanes, chemicals used for this purpose, are presented. The advantages of the use of fire retardants based on inorganic compounds are justified. The results of experimental studies of the impact of magnesium hydroxide on flammability of the elastic foam-polyurethanes are given.

**Key words:** polyurethane, fire risk, reduction of flammability, fire retardants, magnesium hydroxide.

