

УДК 677.027.625(043.3)  
DOI 10.47367/0021-3497\_2021\_5\_126

**СНИЖЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

**REDUCING THE FIRE HAZARD OF POLUMERIC MATERIALS  
OF VARIOUS CHEMICAL NATURE**

*М.А. СЕРЕДИНА*

*M.A. SEREDINA*

**(Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))  
(Russian state University named after A.N. Kosygin (Technologies. Design. Art))**

E-mail: maseredina@mail.ru

***Целью данного исследования является получение полимерных материалов из поливинилхлорида и полистирола пониженной пожарной опасности. В статье представлены результаты исследования влияния различных типов замедлителей горения на процессы термоллиза и горения поливинилхлорида и полистирола. Методами термоллиза, дифференциальной сканирующей***

*щей калориметрии, ИК-спектроскопии, кислородного индекса и атомно-силовой микроскопии исследованы свойства модифицированных полимерных композиций. Показано, что выход карбонизованного остатка термолиза пластифицированного поливинилхлорида зависит от типа и количества замедлителя горения, введенного в полимер. Установлена эффективность огнезащитного действия наноразмерных металлосодержащих соединений на снижение горючести пластифицированного поливинилхлорида. Кислородный индекс полимерной композиции, содержащей наночастицы оксида вольфрама, повышается с 20 до 28,5%. Исследовано влияние гидроксидов металлов на процессы термолиза и горения полистирола. Установлено, что введение в полимер до 30 % гидроксидов магния или циркония позволяет получить полимерные композиции, относящиеся к категории трудновоспламеняемых.*

*Все используемые оксиды и гидроксиды металлов являются экологически безопасными замедлителями горения, так как подавляют плавление и снижают дымообразование в процессах термолиза и горения полимерных композиций.*

*The purpose of this study is to obtain polymer materials from polyvinyl chloride and polystyrene of reduced fire hazard. The article presents the results of a study of the influence of various types of flame-retardants on the processes of thermolysis and combustion of polyvinyl chloride and polystyrene. Methods of thermolysis, differential scanning calorimetry, IR spectroscopy, oxygen index and atomic force microscopy were used for studying the properties of modified polymer compositions. It is shown that the yield of the carbonized residue of thermolysis of plasticized polyvinyl chloride depends on the type and amount of combustion retardant introduced into the polymer. The effectiveness of the flame-retardant effect of nanoscale metal-containing compounds on reducing the flammability of plasticized polyvinyl chloride has been established. The oxygen index of a polymer composition containing tungsten oxide nanoparticles increases from 20 to 28.5%. The influence of metal hydroxides on the processes of thermolysis and combustion of polystyrene has been studied. It is established that the introduction of up to 30% of magnesium or zirconium hydroxides into the polymer makes it possible to obtain polymer compositions belonging to the category of non-flammable.*

*All used metal oxides and hydroxides are environmentally friendly combustion retarders, since they suppress melting and reduce smoke generation in the processes of thermolysis and combustion of polymer compositions.*

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, полистирол, замедлители горения, термолиз, карбонизованный остаток, кислородный индекс, гидроксиды металлов, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, атомно-силовой микроскоп.

**Keywords:** polyvinyl chloride, polystyrene, flame retardants, thermolysis, carbonized residue, oxygen index, hydroxides as metals, differential scanning calorimetry, IR spectroscopy, atomic force microscope.

Анализ статистики пожаров за последние десятилетия свидетельствует о постоянном росте пожаров в большинстве стран мира. Пожары, обусловленные горением полимерных материалов, ежегодно наносят

большой ущерб различным отраслям экономики [1].

Создание полимерных материалов с повышенными пожаробезопасными характеристиками особо востребовано в таких от-

раслях, как спецодежда пожарных и работников МЧС; изготовление отделочных материалов в автомобилестроении, авиа- и судостроении, декоративных изделий в местах массового пребывания людей. Защита человека от негативных факторов пожара и создание полимерных материалов пониженной пожарной опасности является актуальной задачей [2...4].

Поливинилхлорид (ПВХ) и полистирол (ПС) занимают одно из ведущих мест среди термопластов, выпускаемых мировой промышленностью. Получаемые на их базе материалы и изделия применяются во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и быту.

ПВХ устойчив к воздействию пламени и находит применение как замедлитель горения (ЗГ) полимерной природы. Однако только около 15% от общего количества полимера применяют в виде жесткого, не содержащего пластификатора, материала. Введение пластификаторов, чаще всего эфиров фталевой и себациновой кислот, резко уменьшает устойчивость ПВХ к воздействию пламени, приводит к резкому увеличению дымообразования и необходимости применения эффективных методов снижения горючести [3], [5], [6].

Целью работы является исследование влияния различных типов замедлителей горения на снижение пожарной опасности поливинилхлорида и полистирола. Замедлители горения бывают различного состава: неорганические и органические вещества, среди них преобладают галоген-, металл- и фосфорсодержащие соединения. Большое внимание уделяется вопросам экологической безопасности средств огнезащиты. Среди новых направлений огнезащиты можно от-

метить интумесцентные системы, полимерные наноккомпозиты, различные типы коксообразователей, а также системы, модифицирующие морфологию полимера [7...10].

В работе для огнезащиты ПВХ были использованы оксиды олова и алюминия, полифосфат аммония (ПФА) и вольфрамат натрия, которые применяются для огнезащиты некоторых полимерных и волокнистых материалов [3], [5], [6]. Наиболее доступным в технологическом отношении и экологически безопасным способом является введение ЗГ в расплав полимера при формовании. Формование жилки на основе ПВХ проводили на установке Melt Indexer при 220°C. Порошок ПВХ смешивали с пластификатором диоктилфталатом (ДОФ) в количестве 35%, а затем в полимерную композицию вводили 25% ЗГ от массы композиции. При использовании бикомпонентных систем ЗГ их соотношение в полимерной композиции составляло 1:1. С целью исследования механизма огнезащитного действия ЗГ было проведено изучение процесса термоллиза ПВХ в присутствии вышеуказанных соединений и по его результатам определяли выход карбонизованного остатка (КО). Огнезащитные показатели образцов определяли методом кислородного индекса (КИ) [11] на приборе Stanton Redcroft. Исследовано влияние выхода КО термоллиза на огнезащитные показатели полимерной композиции (табл. 1).

Как видно из данных таблицы, несмотря на высокий выход КО термоллиза материалов, содержащих диоксид олова и вольфрамат натрия, КИ композиций не превышает 24...25% и все исследуемые материалы относятся к категории легковоспламеняющихся.

Т а б л и ц а 1

Состав полимерной композиции	КИ, %	КО, %
ПВХ+ДОФ	20,0	16,7
ПВХ+ДОФ+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,0	30,4
ПВХ+ДОФ+ПФА	22,7	20,9
ПВХ+ДОФ+SnO <sub>2</sub>	25,7	36,6
ПВХ+ДОФ+Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O	24,2	41,4
ПВХ+ДОФ+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ПФА	22,8	28,5
ПВХ+ДОФ+SnO <sub>2</sub> +ПФА	25,7	34,7
ПВХ+ДОФ+Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O+ПФА	21,5	11,2

Анализ литературных данных показывает, что для снижения горючести термопластов могут быть использованы наноразмерные соединения оксидов и гидроксидов металлов [5], [8...10], [13], [14]. Исследо-

вано влияние выхода КО термолита на огнезащитные показатели полимерных композиций, содержащих наноразмерные оксиды вольфрама и олова (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Состав полимерной композиции	КИ, %	КО, %
ПВХ+ДОФ	20,0	16,7
ПВХ+ДОФ+SnO <sub>2</sub>	25,7	34,8
ПВХ+ДОФ+WO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	26,3	35,7
ПВХ+ДОФ+WO <sub>3</sub>	28,5	40,8

Введение в ПВХ наночастиц оксида вольфрама приводит к повышению выхода КО термолита до 40% по сравнению с количеством КО при термолите композиции, содержащей наночастицы оксида олова. Причем эффективность действия наноразмерного оксида вольфрама, содержащего химически связанную воду, ниже (КИ=26,3%) по сравнению с безводным оксидом вольфрама (КИ=28,5%), а также по сравнению наноразмерным оксидом олова.

Огнезащитное действие наночастиц безводного оксида вольфрама на термолит ПВХ было изучено методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ИК-спектроскопии для анализа физических процессов и химических реакций, протекающих при горении. Введение ДОФ в полимерную композицию, содержащую ПВХ, приводит к смещению максимума термораспада ПВХ в область более низких температур (с 253 до 198°C). Введение наноразмерного оксида вольфрама приводит к значительным изменениям характера кривой ДСК ПВХ: тепловой эффект снижается с 21,8 до 12,48 Дж/г, а энтальпия плавления с 0,37 до 0,17 Дж/г. Для ИК-спектра полимера, содержащего оксид вольфрама, характерно появление нового пика в области 1048 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии в КО термолита частиц WO<sub>3</sub>. Наличие пика большой интенсивности в области от 300 до 700 см<sup>-1</sup>, характерной для сопряженных углерод-углеродных связей, свидетельствует об усилении протекания реакции карбонизации ПВХ.

КО термолита ПВХ, содержащие наноразмерные соединения, исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на оборудовании Центра коллективного пользования РГУ имени А.Н. Косыгина – атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima. По данным АСМ поверхность композиции ПВХ, содержащей наночастицы оксида вольфрама в отличие от характера поверхности исходного ПВХ, характеризуется наличием крупных агломератов по поверхности материала, что связано с вспениванием поверхностного слоя полимера, в результате чего происходит его взаимодействие с наночастицами оксида металла с образованием защитного слоя на поверхности полимерного материала, который экранирует его от воздействия пламени.

Объектом исследований являлся бисерный ПС, который горит с высокой скоростью и обильным выделением сажистого дыма. В качестве ЗГ для снижения горючести полистирола использовали гидроксиды магния, алюминия и циркония. Формование образцов ПС в виде жилки проводили на приборе Melt Indexer при температуре 230°C. Изучено влияние выхода КО термолита на огнезащитные показатели полимерных композиций (табл. 3).

Частица Al(OH)<sub>3</sub> состоит из больших агломератов, а пенококк за счет образования воды при термолите образует пористую структуру, что обеспечивает удаление газообразных продуктов деструкции из зоны термолита и приводит к незначительному снижению горючести.

Наименование добавки	Содержание ЗГ в полимерной композиции, %	КО, %	КИ, %
-	0	0	17,4
Al(OH) <sub>3</sub>	10	31,4	17,9
Mg(OH) <sub>2</sub>		25,0	18,3
Zr(OH) <sub>4</sub>		37,2	19,2
Al(OH) <sub>3</sub>	20	32,7	18,3
Mg(OH) <sub>2</sub>		29,6	19,0
Zr(OH) <sub>4</sub>		40,9	23,4
Al(OH) <sub>3</sub>	30	35,2	21,2
Mg(OH) <sub>2</sub>		36,8	27,1
Zr(OH) <sub>4</sub>		44,3	27,5

С увеличением содержания гидроксида магния в полимерной композиции выход КО термолитиза плавно повышается. В составе Mg(OH)<sub>2</sub> присутствует Mg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, и в процессе термолитиза обоих компонентов образуется MgO, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Поэтому увеличивается количество образующегося MgO и воды, пары которой разбавляют горючие газы и экранируют поверхность полимера от воздействия кислорода [10], [13], [14]. Гидроксид циркония при термическом разложении при температуре выше 300°C образует ZrO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Количество выделившейся воды при термолитизе гидроксида циркония значительно больше, чем при термораспаде Mg(OH)<sub>2</sub> и Al(OH)<sub>3</sub>.

Механизм огнезащитного действия Zr(OH)<sub>4</sub> для ПС, по-видимому, связан с максимальным количеством паров воды, выделяющихся при термолитизе, что обеспечивает значительное снижение температуры поверхности полимера и повышение выхода КО до 44%, а при использовании Al(OH)<sub>3</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> КО составляет 35...36%.

Как видно из данных табл. 3, использование всех исследуемых ЗГ приводит к повышению огнезащитных показателей ПС. Наибольшей эффективностью огнезащитного действия для ПС обладают гидроксиды магния и циркония. При введении в полимер указанных ЗГ в количестве 30% от массы полимера наблюдается увеличение КИ с 17,4 для исходного полимера до 27,1 % при использовании Mg(OH)<sub>2</sub> и до 27,5 % при введении Zr(OH)<sub>4</sub>, что позволяет отнести эти материалы к категории трудновоспламеняемых.

Цирконий и его продукты получили широкое применение в ювелирной промышленности и себестоимость его достаточно высока. Поэтому применение оксидов или гидроксидов циркония в качестве ЗГ для ПС возможно только с использованием наноразмерных соединений. Гидроксид магния является широко применяемым промышленным ЗГ, не токсичен, является хорошим поглотителем дыма, а также, что немаловажно, имеет низкую стоимость.

## ВЫВОДЫ

1. Установлена эффективность огнезащитного действия наноразмерного оксида вольфрама при снижении пожарной опасности пластифицированного поливинилхлорида.

2. Наиболее эффективными замедлителями горения для полистирола являются гидроксиды магния и циркония, которые экологически безопасны, предотвращают плавление и подавляют дымообразование при горении полимерных композиций.

3. Полимерные материалы из поливинилхлорида, содержащие нанооксид вольфрама и на основе полистирола, модифицированные гидроксидами магния или циркония, относятся к категории трудновоспламеняемых.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Статистика пожаров.-URL: <https://pzharanet.com/pozhar/statistikapozharov.html#i-4> (дата обращения 1.12.20).

2. Константинова Н.И., Смирнов И.В., Шебеко А.Ю. К вопросу об оценке эффективности огнезащиты по-

лимерных материалов // Пожаровзрывобезопасность. – 2018. Т.27, №7-8. С.32...42.

3. Ушков В.А. Воспламеняемость и дымообразующая способность полимерных композиционных материалов // Вестник МГСУ. – 2017. Т. 12, № 8. С.71...87.

4. Огнезащитные добавки для полимерных материалов: рынок, проблемы, пути решения // Полимерные материалы. – 2018, №11. С.50...58.

5. Михайлин Ю.С. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011.

6. Середина М.А. Особенности горения и огнезащиты полимерных материалов различного химического состава // Сб. научн. тр. Междунар. научн.-технич. симпозиума: Современные инженерные проблемы в производстве товаров народного потребления Международного Косыгинского форума "Современные задачи инженерных наук". – М.: РГУ имени А.Н. Косыгина, 2019. Ч. 2. С.45...51.

7. Лаврентьева Е.П. Разработка научных основ и технологий производства текстильных материалов новых структур для специальной одежды и средств индивидуальной защиты: Дис....канд. техн. наук. – М.: МГУДТ, 2016.

8. Kashiwagi T. Flame retardant mechanism of the nanotubes based nanocomposites. Final report. Prepared for US Department of Commerce Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technoloege. – September, 2007. P.1...11.

9. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты / Под ред. Ю-Винг Май // Техносфера. – М., 2011.

10. Середина М.А. Снижение пожарной опасности полистирола // Сб. научн. тр. Междунар. научн.-технич. симпозиума: Современные инженерные проблемы промышленности товаров народного потребления Международного научно-технического форума "Первые международные Косыгинские чтения". – М.: РГУ имени А.Н.Косыгина, 2017. Том.1. Ч. 4. С.315...319.

11. ГОСТ 12.1.044–89 ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – М.: Стандартформ, 2001.

12. Li Hong Fei., Hu Zhongwu., Zhang Sheng., Gu Xiaoyu., Hua jin Wang., Jiang Peng., Zhao Qian. Effect soft tanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants // Progress in Organic Coatings. – Vol. 78, 2015. P.318...324.

13. Hamdy M. Naguib. Environmental-friendly recycled Polyester/Mg(OH)<sub>2</sub> nanocomposite: Fire retardancy and thermal stability // Polymer Testing. – Vol. 72, 2018. P. 308...314.

14. Jing Cai, Hui-Min Heng, Xiao-Ping Hu, Qi-Kui Xu, Fei Miao. A facile method for the preparation of novel fire-retardant layered double hydroxide and its application as nanofiller in UP // Polymer Degradation and Stability. – Vol.126, 2016. P. 47...57.

## REFERENCES

1. Statistika požharov.-URL: <https://pozharanet.com/pozhar/statistikapozharov.html#i-4> (data obrashcheniya 1.12.20).

2. Konstantinova N.I., Smirnov I.V., Shebeko A.Yu. K voprosu ob otsenke effektivnosti ognезashchity polimernykh materialov // Pozharovzryvobezopasnost'. – 2018. Т.27, №7-8. С.32...42.

3. Ushkov V.A. Vosplamenyayemost' i dymoobrazuyushchaya sposobnost' polimernykh kompozitsionnykh materialov // Vestnik MGSU. – 2017. Т. 12, №8. С.71...87.

4. Ognезashchitnye dobavki dlya polimernykh materialov: rynek, problemy, puti resheniya // Polimer-nye materialy. – 2018, №11. С.50...58.

5. Mikhailin Yu.S. Teplo-, termo- i ognestoykost' polimernykh materialov. – SPb.: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011.

6. Seredina M.A. Osobennosti gorenija i ognезashchity polimernykh materialov razlichnogo khimicheskogo sostava // Sb. nauchn. tr. Mezhdunar. nauchn.-tekhnich. simpoziuma: Sovremennye inzhenernye problemy v proizvodstve tovarov narodnogo potrebleniya Mezhdunarodnogo Kosygin'skogo foruma "Sovremennye zadachi inzhenernykh nauk". – М.: RGU imeni A.N. Kosygina, 2019. Ch. 2. С.45...51.

7. Lavrent'eva E.P. Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologiy proizvodstva tekstil'nykh materialov novykh struktur dlya spetsial'noy odezhdy i sredstv individual'noy zashchity: Dis....kand. tekhn. nauk. – М.: МГУДТ, 2016.

8. Kashiwagi T. Flame retardant mechanism of the nanotubes based nanocomposites. Final report. Prepared for US Department of Commerce Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technoloege. – September, 2007. P.1...11.

9. Yu-Ving May, Zhong-Zhen Yu. Polimernye nanokompозиты / Pod red. Yu-Ving May // Tekhnosfera. – М., 2011.

10. Seredina M.A. Snizhenie požhar'noy opasnosti polistirola // Sb. nauchn. tr. Mezhdunar. nauchn.-tekhnich. simpoziuma: Sovremennye inzhenernye problemy promyshlennosti tovarov narodnogo potrebleniya Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma "Pervye mezhdunarodnye Kosygin'skie chteniya". – М.: RGU imeni A.N.Kosygina, 2017. Tom.1. Ch. 4. С.315...319.

11. GOST 12.1.044–89 SSBT. Pozharovzryvopasnost' veshchestv i materialov. Nomenklatura pokazateley i metody ikh opredeleniya. – М.: Standartform, 2001.

12. Li Hong Fei., Hu Zhongwu., Zhang Sheng., Gu Xiaoyu., Hua jin Wang., Jiang Peng., Zhao Qian. Ef-fekt soft tanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants // Progress in Organic Coatings. – Vol. 78, 2015. P.318...324.

13. Hamdy M. Naguib. Environmental-friendly recycled Polyester/Mg(OH)<sub>2</sub> nanocomposite: Fire retardancy and thermal stability // Polymer Testing. – Vol. 72, 2018. P. 308...314.

14. Jing Cai, Hui-Min Heng, Xiao-Ping Hu, Qi-Kui Xu, Fei Miao. A facile method for the preparation of

novel fire-retardant layered double hydroxide and its application as nanofiller in UP // Polymer Degradation and Stability. – Vol.126, 2016. P. 47...57.

Статья опубликована по материалам Косыгинского форума. Поступила 26.10.21.

---