

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ ПОЛЫМИ СТЕКЛОСФЕРАМИ

Н.В. Сиротинкин, доктор химических наук;

Е.А. Рюткянен.

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет).**

Ю.Н. Бельшина, кандидат технических наук.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Определена горючесть ряда композиционных материалов на основе полиуретанов, хлоропренового каучука «Наирит», сополимера бутадиена и стирола SB-278, полиметакриловой кислоты. В качестве наполнителей использовались алюмосиликатные микросферы (АСМ) следующего состава: SiO_2 – 63 %, Fe_2O_3 – 4 %, MnO – 0,05 %, Al_2O_3 – 30 %, MgO – 15 %, CaO – 1 %, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 5 %. Результаты опытов позволили отнести композиционные гидрогели к трудногорючим веществам категории Г-1. Большое содержание связанной воды в этих материалах является причиной понижения температуры газообразных продуктов, а также относительно высокой потерей массы в процессе горения.

Ключевые слова: полимерные материалы, горение, наполнитель, алюмосиликатные стеклосферы

FEATURES COMBUSTION COMPOSITE POLYMER MATERIALS FILLED WITH HOLLOW GLASS SPHERES

N.V. Sirotkin; E.A. Rytukyanen. Saint-Petersburg state technological institute (technical university).
J.N. Belshina. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The article is devoted to the combustion characteristics of composite polymeric materials filled with hollow glass spheres. Defined flammability range of composite materials based on polyurethane, chloroprene rubber «Nairit», a copolymer of butadiene and styrene SB-278, methacrylic acid. As fillers used aluminosilicate microspheres of the following composition: SiO_2 – 63 %; Fe_2O_3 – 4 %; MnO – 0,05 %, Al_2O_3 – 30 %, MgO – 15 %, CaO – 1 %, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 5 % . The experimental results allowed us to refer to the composite hydrogels nonflammable substances in Class F-1. The high content of bound water in these materials is the reason for lowering the temperature of the product gas, as well as a relatively high mass loss during combustion.

Key words: polymer materials, combustion, filler, aluminosilicate glass spheres

Горение полимеров, наполненных порошками неорганических веществ, хорошо изучено, выявлен вклад наполнителей в уменьшение горючести [1, 2].

Известно, что карбонат кальция, каолин, тальк, коллоидная кремниевая кислота обеспечивают небольшой огнестойкий эффект при значительной концентрации [3].

В последние десятилетия разработан спектр композиционных материалов, наполненных полыми неорганическими (стеклянными и керамическими) сферами. Эти материалы применяются в качестве тепло- и шумоизоляции, значительно облегчают конструкции, имеют малую плотность и низкую теплопроводность. Области их применения, такие, как судостроение,

строительство, автомобилестроение, коммунальное хозяйство, нефтепереработка, требуют высокой пожарозащищенности.

Особенности горения наполненных полыми сферами полимеров мало изучены и требуют специальных исследований.

В настоящей работе определена горючесть ряда композиционных материалов на основе полиуретанов, хлоропренового каучука «Наирит», сополимера бутадиена и стирола SB-278, полиметакриловой кислоты.

В качестве наполнителей использовались алюмосиликатные микросферы (АСМ) следующего состава: SiO₂ – 63 %, Fe₂O₃ – 4 %, MnO – 0,05 %, Al₂O₃ – 30 %, MgO – 15 %, CaO – 1 %, K₂O + Na₂O – 5 %. Характеристика микросфер представлена в табл. 1.

Таблица 1. Свойства стеклосфер АСМ

Параметр	Значение
Внешний вид	серо-белый порошок
Теплопроводность, Вт/м·К	0,05–0,13
Плавучесть, % масс.	99,3
Истинная плотность, кг/м ³	700
Насыпная плотность, кг/м ³	400
Температура начала размягчения, °С	1400
Гигроскопичность, %	до 0,15

Использовалась фракция сфер с эффективным диаметром 100 мкм.

Результаты испытаний по методу «керамическая труба» ГОСТ 12.1.044-94 представлены Санкт-Петербургским университетом Государственной противопожарной службы МЧС России.

Хлорсодержащий каучук «Наирит» как по кислородному индексу, так и по коэффициенту горючести относится к относительно огнестойким. В табл. 2 приведены концентрации наполнителя и соответствующие коэффициенты горючести.

Таблица 2. Параметры горения наполненного полимера «Наирит»

Массовая доля АСМ, %	Изменение массы, %	Коэффициент горючести
–	43	1,5
30	21	0,26
20	28	0,35

Уменьшение коэффициента горючести по мере роста доли неорганического наполнителя является следствием уменьшения концентрации полимерного горючего в составе, а также закономерного уменьшения теплопроводности конденсированной фазы. Убыль массы не соответствует доле АСМ в материале, что может быть следствием частичного диспергирования легкого сферического наполнителя.

Температура начала разложения смеси «Наирит»-АСМ превышает, как показывает дериватография, температуру начала разложения каучука на 50 °С. Для большинства полимеров корреляция между температурой начала разложения и горючестью отсутствует, но в рассматриваемом примере видно, что уменьшение коэффициента горючести соответствует увеличению температуры начала разложения.

Разработанный в СПбГТИ(ТУ) совместно с ЗАО «Питер» трудногорючий теплоизоляционный материал (ТТМ) [4–6] содержит в качестве наполнителя АСМ. Одним

из преимуществ ТТМ над широко распространенными пенополиуретанами (ППУ) является уменьшенная горючесть, относящаяся к категории Г-1 (табл. 3).

Таблица 3. Параметры горения ППУ-205 и ТТМ

Материал	Температура камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Потеря массы образца, %
ППУ-205	200	440	83
ТТМ	200	235	20

Данные приведены для материала на основе бутадиен-стирольного карбоксилатного каучука с 30 % масс. АСМ.

Как показывает Е.А. Бондарева [5], снижение горючести достигнуто в результате применения неорганического наполнителя АСМ и термостойкого ($T_{н.р.} = 250$ °С) полимерного связующего, отвержденного антипиреном карбамидоформальдегидной смолой.

Концентрация АСМ не только влияет на горючесть, но и определяет линейную скорость горения, которая уменьшается в 2 раза при концентрации наполнителя выше 50 %, и составляет 0,3 мм/с. Чем больше в материале АСМ, тем дольше он горит как в пламенном, так и беспламенном режиме.

Микрофотографии ТТМ до и после сгорания свидетельствуют, что наполнитель – АСМ – не разрушается в волне горения.

Горение модифицированных стеклосферами ППУ изучено в работах [7–9]. Полимерной основой композиции служила базовая рецептура «Изолан-101». Сравнительные измерения показали, что стеклосферы уменьшают температуру поверхности на 150 °С в результате больших затрат энергии на газофикацию и карбонизацию той части полимера, макромолекулы которого связаны и ориентированы в адсорбционно-сольватных слоях на поверхности наполнителя.

Модифицированные ППУ горят только в пламенном режиме, поэтому допустимо учитывать отражение излучения от пламени развитой поверхности АСМ.

Горение модифицированных открытопористых ППУ – поролонов отличается от горения исходных послойным режимом распространения волны горения.

Горение полимеров с сообщающимися открытыми порами, в том числе и поролонов, носит объемный характер и протекает в фильтрационном режиме. В структуре высоконаполненного поролона, значительная часть пор закрыта стеклосферами, размеры которых соответствуют диаметру пор. В связи с этим фильтрационный режим не реализуется, горение протекает только в беспламенном послойном режиме.

Максимальная температура поверхности не превышает 250 °С – это более чем в 2 раза меньше, чем для ненаполненного материала.

Модифицированные поролоны не способны к пламенному горению по следующим причинам: стеклосферы имеют малую теплопроводность и экранируют внешний тепловой поток, поглощая часть тепловой энергии горения, на поверхности стеклосфер интенсивно образуется углерод.

Введение стеклосфер в состав гидрогелей на основе полиметакриловой кислоты позволило получить новые по уровню эксплуатационных свойств композиционные материалы, отличающиеся от обычных гидрогелей существенной механической прочностью до 0,15 МПа, а от наполненных полимеров – значительным, до 50 % содержанием связанной воды [10]. В связи с этим определение их горючести представляет самостоятельный интерес. Параметры горения гидрогелей приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры горения гидрогелей, наполненных АСМ

Массовая доля АСМ, %	Температура реакционной камеры до введения образца, °С	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Коэффициент горючести	Потеря массы образца, %
5	200	180	0,48	45,8
10	200	175	0,36	68,2
15	200	170	0,2	70,6

Результаты опытов позволяют отнести композиционные гидрогели к трудногорючим веществам категории Г-1. Большое содержание связанной воды в этих материалах является причиной понижения температуры газообразных продуктов, а также относительно высокой потерей массы в процессе горения. Увеличению концентрации АСМ сопутствует уменьшение коэффициента горючести.

В целом необходимо отметить следующие особенности горения композиционных полимерных материалов, наполненных полыми стеклосферами:

- при сравнимой массовой концентрации с известными неорганическими наполнителями АСМ как ингибиторы горения более эффективны;
- АСМ снижают температуру начала разложения наполненных полимеров по сравнению с ненаполненными, что способствует снижению горючести;
- малая теплопроводность АСМ приводит к уменьшению температуры поверхности горящих материалов;
- термостойкие АСМ не разлагаются в волне горения, но судя по соотношению исходной концентрации и массе сгоревшего образца, диспергируют в газовую фазу;
- АСМ характеризуются высоким коэффициентом отражения, не менее 1,51, и в силу малой плотности и соответственно развитой поверхности способны отражать значительную часть излучательной составляющей теплового потока.

Литература

1. Асеева Р.М., Зайков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
2. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.О. Горючесть полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 350 с.
3. Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. В.А. Шершнева. СПб., 2010. 582 с.
4. Бондарева Е.А., Сиротинкин Н.В., Левчева Н.Ф. Влияние наполнителя на свойства трудногорючего теплоизоляционного материала // Пластические массы. 2007. № 1. С. 26–28.
5. Бондарева Е.А. Трудногорючий теплоизоляционный материал на основе полимерных связующих: дис. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2007. 147 с.
6. Патент РФ № 2220988. Теплоизоляционная композиция.
7. Масик И.В., Бесчастных А.Н., Сиротинкин Н.В. Особенность горения пенополиуретанов и способ обнаружения их остатков // Жизнь и безопасность. 2001. № 3–4. С. 212–214.
8. Масик И.В., Сиротинкин Н.В., Чешко И.Д. Влияние углеродных нанотрубок и полых стеклосфер на горючесть жестких пенополиуретанов: сб. материалов XVI Науч.-практ. конф. «Крупные пожары: предупреждение и тушение». М.: ФГУ ВНИИПО МВД России, 2001. С. 79–81.

9. Масик И.В. Стеглосферы в качестве модификаторов супервлагоадсорбентов полиблочных полисилоксанов и пенополиуретанов: дисс. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2003. 221 с.

10. Горский В.А. Стеглосферы и фуллерены в качестве модификаторов акриловых супервлагоадсорбентов: дисс. ... канд. техн. наук. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2006. 160 с.