РЕФЕРАТ

На тему: «Компоненты, обладающие свойствами понижать горючесть полимерных материалов»

Омск-2011

Содержание

Введение

1. Горение полимеров и полимерных материалов

2. Методы снижения горючести полимерных материалов

3. Вещества снижения горючести полимеров

* 1. Классификация веществ замедляющих горение полимерных материалов
	2. Применение антипиренов

3.2.1 Механизм действия антипиренов

3.2.2 Рынок антипиренов

3.3 Применение наполнителей

Заключение

Библиографический список

Введение

Ежегодно пожары наносят экономике страны ущерб в сотни миллионов рублей. При сгорании полимерных материалов выделяется большое количество токсичных газов, пагубно действующих на человека и окружающую среду. Гибель людей при пожаре в половине случаев определяется именно отравлением токсичными продуктами горения полимеров.

Прогресс создания в промышленном производстве полимеров имеет негативную сторону, обусловленную высокой горючестью большинства выпускаемых полимеров, в результате чего при их внедрении повышается общая пожароопасность.

Пожарная опасность полимерных материалов и изделий из них определяется в технике следующими характеристиками:

1) горючестью, то есть способностью материала загораться, поддерживать и распространять процесс горения. Горючесть включает в себя следующие величины:

 а) температуру воспламенения или самовоспламенения;

 б) скорости выгорания и распространения пламени по поверхности;

 в) предельные параметры, характеризующие условия, при которых возможен самоподдерживающийся процесс горения, например состав атмосферы (кислородный индекс) или температура (температурный индекс).

2) дымовыделением при горении и воздействии пламени;

3) токсичностью продуктов горения и пиролиза – разложения вещества под действием высоких температур;

4) огнестойкостью конструкции, то есть способностью сохранять физико-механические (прочность, жесткость) и функциональные свойства изделия при воздействии пламени.

Следует отметить, что перечисленные выше характеристики пожарной опасности и горючести часто являются противоречивыми и улучшение одного из свойств может сопровождаться ухудшением других. Введение добавок, веществ, снижающих пожарную опасность полимерных материалов, обычно приводит к некоторому ухудшению физико-механических, диэлектрических и других эксплуатационных и технологических свойств, а также повышению стоимости материала. Поэтому снижение пожарной опасности полимерных материалов является задачей по оптимизации комплекса характеристик создаваемого материала.

Рассмотрим основные вещества, применяемые для снижения горючести полимеров и полимерных композитов.

1. Горение полимеров и полимерных материалов

Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс (схема 1), включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также, химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло - и массопередачи. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов:

1) газообразным веществам (горючим и негорючим);

2) твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным).

Схема 1. Схема горения полимерных материалов.

При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и пр. Специфической особенностью химии пламен, является наличие сложного пространственного распределения температуры и концентраций исходных и промежуточных веществ и продуктов, а также для большинства полимеров (тем более для полимерных материалов) – наличие огромного числа разнообразных продуктов деструкции как в конденсированной, так и в газовой, предпламенной области. Все это чрезвычайно затрудняет экспериментальные исследования и создание строгих количественных теорий процессов горения полимеров, которые бы учитывали все химические и другие особенности конкретных систем.

Для горения большинства полимерных материалов характерны некоторые общие качественные закономерности.

Процессы горения полимеров делятся на обычное газовое и гетерогенное горение, или тление. В первом случае большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. При этом область максимальной скорости выделения тепла (газовое пламя) обычно отстоит от поверхности на расстояние порядка миллиметров и более в зависимости от конкретных условий горения. Поверхность полимера в таком случае оказывается значительно холоднее области газового пламени. Температуры поверхности составляют 400 – 650°С, а максимальные температуры в газовой фазе достигают 1100 – 1200°С и более. При тлении же все тепло выделяется, главным образом, в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (800 – 900°С).

При горении органических полимерных материалов окислителем является кислород воздуха, а горючим – водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции полимера, которые в результате окисления превращаются в воду и углекислый газ или – при неполном окислении – в угарный газ (СО). Потоки горючего и окислителя в этом случае пространственно разделены, и химическая реакция их взаимодействия обычно лимитируется подачей реагентов к пламени диффузией или конвекцией. Газовое пламя носит тепловой характер, то есть его существование определяется наличием достаточно большого теплового эффекта при сгорании продуктов деструкции полимера и сильной температурной зависимостью скорости реакции окисления (большого значения эффективной энергии активации). При горении полимеров наблюдаются критические явления, характерные вообще для процессов горения. Снижение температуры пламени по тем или иным причинам приводит к скачкообразному переходу от одного режима окисления – горения – к другому – очень медленному окислению. Эти режимы различаются между собой по скоростям на многие порядки. Поэтому можно говорить о существовании критических условий, определяющих границы возможного горения данного материала. Следует отметить, что эти условия зависят от геометрии образцов и пламени, температуры полимера и газовой среды и не являются абсолютными характеристиками данного материала. Одним из наиболее характерных примеров практического использования критических явлений при горении полимеров является экспериментальный метод оценки их горючести, впервые предложенный английским ученым Мартином. Образец в форме длинных брусков или цилиндров диаметром около 10мм помещают в вертикальную трубу, в которую снизу подают кислород и азот в различном соотношении. Образец поджигают сверху специальной газовой горелкой, после чего горелку убирают, и образец либо продолжает самостоятельно гореть, сгорая практически до конца, либо быстро затухает. Такие опыты проводят при различном составе газовой атмосферы, то есть различном соотношении кислорода и азота. Критическая концентрация кислорода в смеси (в об. %), выше которой самостоятельное горение возможно, а ниже нет, называется кислородным индексом (КИ) и характеризует горючесть данного материала. Физическая суть метода заключается в том, что при уменьшении концентрации кислорода растет расход тепла на нагрев инертного газа – азота, уменьшается, температура пламени и достигаются критические условия горения. В настоящее время этот метод широко используется экспериментаторами во всем мире.

Анализ процесса горения, приведенный на схеме 1, позволяет понять и возможные пути снижения горючести полимерного материала. В большинстве случаев невозможно добиться того, чтобы органический полимер стал абсолютно негорючим материалом и не сгорал в интенсивном огне (пожаре). Однако большинство пожаров возникает от малокалорийных источников тепла и огня – сигарет, спичек, свечей, короткого замыкания. Поэтому очень важно понизить горючесть полимера, чтобы он медленнее загорался, медленнее распространялось пламя, а для загорания требовались бы более жесткие условия (более высокие значения температур, потока энергии и т.д.).

2. Методы снижения горючести полимерных материалов

Введение замедлителей горения или их смесей зависит не только от свойств материала и замедлителя горения, но и технологии получения материалов, условий введения замедлителей горения в материал, последующей переработки материала в изделия.

Все методы снижения горючести основаны на следующих принципах: 1) изменение теплового баланса пламени за счет увеличения различного рода теплопотерь;

2) снижение потока тепла от пламени на полимер за счет создания защитных слоев, например из образующегося кокса;

3) уменьшение скорости газификации полимера;

4) изменение соотношения горючих и негорючих продуктов разложения материала в пользу негорючих.

Наиболее простой способ изменения теплового баланса, увеличения потерь тепла – приклеивание полимера к поверхности теплопроводящего, например, металлического, изделия. Если само изделие достаточно массивно, а толщина полимера не слишком велика, то горючесть конструкции может быть значительно, ниже, чем самого полимера. Чем тоньше слой полимера, тем больше потери тепла через полимер в подложку и тем в более жестких условиях может происходить самостоятельное горение.

Введение в полимер инертных наполнителей – еще один из способов снижения горючести полимерного материала. Под инертными наполнителями понимают такие, которые не оказывают существенного влияния на состав и количество продуктов пиролиза полимеров в газовой фазе и величину коксового остатка в условиях горения. Их можно разделить на две группы:

1) минеральные наполнители, устойчивые до температуры 1000°С – оксиды металлов, фториды кальция и лития, силикаты, технический углерод, неорганическое стекло, порошкообразные металлы и т.п.;

2) вещества, разлагающиеся при температурах ниже 400 – 500°С с поглощением тепла и обычно с выделением углекислого газа и/или паров воды, аммиака – гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты металлов, аммонийфосфаты и т.д.

Другой способ увеличения потерь тепла и снижения температуры пламени – увеличение инфракрасного излучения. Если в наиболее горячей области пламени не содержится твердых частиц, то вблизи предела горения (Тпл = 1000 – 1100°С) потери на излучение ничтожны. Однако при введении некоторых соединений в полимер, например бромсодержащих и фосфорсодержащих соединений, трехокиси сурьмы вместе с галоидуглеводородами, светимость пламени значительно возрастает за счет образования сажи и появления других твердых частиц. Интересно, что при этом возрастает поток излучения от пламени и на полимер. Поэтому, хотя пределы горения смещаются в сторону повышения кислородного индекса, скорости горения выше предела увеличиваются при введении таких соединений. Другими словами, эти соединения, с одной стороны, ингибируют горение (сдвигают пределы горения), а с другой, – могут промотировать его, увеличивая скорость выгорания, или распространения пламени по поверхности полимера.

Скорость химической реакции окисления в газовой фазе может быть уменьшена и путем химического ингибирования. Такой способ особенно эффективен при достаточно большой доле цепного процесса в реакциях газового пламени. К сожалению, для большинства процессов горения полимеров, по-видимому, вклад цепного процесса (или длина кинетической цепи) невелик, хотя экспериментальных данных явно недостаточно.

Еще один из способов снижения горючести полимерных материалов – воздействие на направление деструкции полимера в сторону увеличения количества кокса.

Не нужно думать, что весь эффект при образовании кокса сводится лишь к снижению выхода топлива. Образование коксовой шапки на поверхности полимера между пламенем и пиролизующимся материалом экранирует последний от теплового потока, изменяет тепловой баланс в сторону увеличения теплопотерь, например, теплопотерь излучением от поверхности кокса, которая оказывается нагретой до значительно больших температур, чем поверхность полимера, или конвективных теплопотерь и т.д.

Следовательно, образование кокса в конденсированной фазе – важный процесс, существенно влияющий на механизм горения. Для многих углеводородных полимеров известна тенденция: чем больше кокса остается при их пиролизе, тем они менее горючи.

Идея защиты материала от огня путем образования на его поверхности коксовой “шапки” была доведена до логического конца, когда стали разрабатываться и применяться так называемые вспучивающиеся покрытия. Эти покрытия при воздействии огня образуют пористый пенококс, увеличивая свою толщину в десятки раз. Образующийся кокс имеет низкую теплопроводность, и какое-то время защищает основной материал или конструкцию от теплового потока. Вспучивающиеся покрытия представляют собой сложные композиции, состоящие из полимерного связующего и целого ряда добавок для обеспечения вспенивания, необходимой вязкости и быстрой карбонизации при нагреве.

### В последние годы интенсивное развитие получило введение антипиреновых добавок в полимерные композиции в виде микрокапсул. Оболочка капсулы изготовлена из полимера, например из желатина, поливинилового спирта, размеры ее составляют десятки или сотни микрон. Антипирены, используемые для этих целей, можно разделить на две группы: высококипящие, температура кипения которых выше температуры вскрытия микрокапсул, и низкокипящие, температура кипения которых значительно ниже температуры вскрытия микрокапсул. К первой группе относятся, например, трихлорэтилфосфат и трисдибромпропилфосфат. Механизм действия сводится к интенсификации процесса коксообразования, увеличение количества кокса и его пористости, а также снижение проницаемости кокса для горючих жидких и газообразных продуктов деструкции полимера. Основной эффект микрокапсулирования в этом случае состоит в улучшении совместимости антипирена с полимером, затруднении его “выпотевания” – выделения из полимера при длительной эксплуатации и повышении физико-механических свойств материала.

3. Вещества, снижающие горючесть полимеров и полимерных материалов

3.1 Классификация веществ замедляющих горение полимерных материалов

Вещества, замедляющие горение материалов, можно классифицировать:

1. по виду веществ, замедляющих горение;
2. по назначению;
3. по механизму действия в материале;
4. по основному действующему элементу или группировке в замедлителе горения или модифицирующем агенте.

Классификация веществ, замедляющих горение, приведена ниже.

По виду веществ, замедляющих горение:

1. Замедлители горения (первичные или основные; активаторы или синергисты; вещества, изменяющие физическую картину процессов горения);

2. Смеси замедлителей горения или антипирирующие составы, синергические смеси;

3. Антипирирующие модификаторы.

По назначению:

1. Вещества общего назначения;

2. Вещества, применяемые для отдельных видов материалов (резин, тканей, пенопластов, пластмасс и других материалов);

3. Вещества, используемые для отдельных полимеров или классов полимеров.

По механизму действия:

1. Катализаторы коксования; вещества, способствующие образованию на поверхности материала кокса;

2. Ингибиторы горения (в газовой фазе);

3. Вещества, снижающие температуру поверхности материала.

По основному действующему элементу или группировке:

1. Фосфор-, азот-, галоген -, серо -, бор-, сурьму - кремнийсодержащие соединения.

2. Вещества, содержащие фосфор и галоген, или фосфор и азот, или другие два или более действующих элементов или группировок (комбинированные соединения).

3. Вещества, содержащие аллильные группы, гетероциклы, пероксидные группы и другие группировки, способствующие процессам сшивания, коксования.

4. Вещества, содержащие связанную воду, карбонаты и другие соединения, разрушение которых сопровождается фазовыми переходами (гидроксиды алюминия или других металлов, бораты и карбонаты металлов щелочноземельных).

5. Комплексные соединения, оксиды и соли металлов переменной валентности, способствующие коксованию (соединения Ре, Сu, V и др.).

Представим данную классификацию в таблице 1, с кратким описанием применения и механизма действия.

Таблица 1. Классификация веществ по основному действующему элементу или группировке

3.2 Применение антипиренов

Анализ научной и патентной информации о применении различных веществ, для снижения горючести полимерных материалов показывает, что к антипиренам обычно относят неорганические и органические вещества, которые содержат в молекулах такие элементы, как галогены, фосфор, азот, бор, металлы, группировки с тем или иным сочетанием этих элементов.

Выделение потенциальных антипиренов из огромного множества существующих соединений зиждется на чисто эмпирической основе. Тем не менее, оно позволяет обособить применение антипиренов как самостоятельное направление в снижении горючести полимерных материалов. Одновременно это стимулирует выявление общих черт в механизме действия антипиренов, обусловленных наличием упомянутых элементов. Важное значение, приобретают количественные критерии эффекта действия антипиренов, сравнительная оценка эффективности разных антипиренов.

Подразделение антипиренов на две группы — инертные и реакционно-способные — является условным и применяется только по отношению к конкретному полимерному субстрату и конкретным условиям получения материала. Реакционно-способными антипиренами в подавляющем большинстве являются органические или элементоорганические соединения. Неорганические антипирены включаются в макромолекулярную структуру полимера редко, лишь при наличии в нем групп, обеспечивающих химическое взаимодействие компонентов (например, при хелатообразовании). Инертные антипирены, или антипирены аддитивного типа, но объему потребления в производстве полимерных материалов занимают ведущее положение. Среди них на первом месте стоят неорганические вещества — окислы, гидроокиси и соли металлов, затем идут производные кислот фосфора и галогенсодержащие соединения.

Антипирены аддитивного типа привлекают разработчиков материалов пониженной горючести тем, что их применение необязательно непосредственно связано с производством полимеров. Введение в композицию может быть осуществлено на стадиях переработки полимеров в изделия без изменения технологии производства материалов. Это существенно расширяет возможности создания новых материалов. Однако, они в большей степени влияют на физико-химические свойства и термостабильность полимерных материалов, чем реакционно-способные. Неорганические антипирены более доступны и дешевы по сравнению с органическими, многие из них нелетучи, образуют при разложении малотоксичные газы.

Можно сказать, что универсальных антипиренов, пригодных для снижения горючести любых полимеров, не существует.

В последние годы отмечается возросший интерес к неорганическим антипиренам, в частности к таким соединениям, как бораты и фторбораты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов.

Существует заметное стремление разработчиков для достижения более высокого эффекта в снижении горючести материалов использовать смеси различных антипиренов и их синергистов. Эта относится к антипиренам неорганической и органической природы. С целью облегчения введения антипиренов в композиционные материалы используют концентраты, в которые включают также добавки другого назначения (стабилизаторы, пластификаторы и т. п.).

Ведется поиск антипиренов многофункционального действия, которые помимо главного назначения, должны выполнять роль поверхностно-активных веществ, пластификаторов, вспенивающих агентов, отвердителей или структурообразователей. Нерастворимые и неплавкие (в температурных условиях переработку и эксплуатации материалов) антипирены служат часто наполнителями. В связи с этим, существуют некоторые затруднения в классификации таких веществ (одни исследователи относят их к антипиренам, другие — к наполнителям). Такая ситуация сложилась например, в отношении гидроокиси алюминия, карбонатов щелочи поземельных металлов и алюминия, фосфатов аммония и др. Та как, вещества — потенциальные антипирены — могут проявлять в полимерных материалах и другие функции, то целесообразно при классификации учитывать их основную функцию в изменении физико-химических свойств материалов. Тогда из общего числа антипиренов можно выделить антипирены - пластификаторы, антипирены - наполнители, антипирены - структурообразователи и т.д.

Стремление к более эффективному снижению горючести полимерных материалов приводит разработчиков к применению либо смесей веществ с разными элементами - антипиренами, либо веществ, в молекулах которых одновременно присутствуют такие элементы. Причем явно выражена тенденция к усложнению сочетаний этих элементов

(Р +С1 + Вr, Р + N + Hal, P + МеХ и др.)

Однако это стремление не всегда оправдано.

Среди органических производных кислот фосфора, относящихся к инертным антипиренам, наибольшее распространение получили алкил - и арилфосфаты, их галоидные производные. Многие из них обнаруживают пластифицирующее действие. Их рекомендуют для производства эластичных и пластифицированных материалов (ПВХ, полиолефинов, гибких пенополиуретанов). Пластифицирующее действие подобных антипиренов зависит от строения, углеводородного заместителя, природы галогена и самого полимерного субстрата. Циклические, и разветвленные группы улучшают совместимость и пластифицирующий эффект.

Наряду с эфирами фосфорной кислоты все шире применяют эфиры фосфоновой и фосфористой кислот. Некоторые соединения из этой группы, в частности галогенсодержащие алкилфосфаты, обнаруживают сильные токсические свойства, поэтому понятна необходимость тщательной проверки действия на человека самих антипиренов, а не только продуктов разложения при горении.

Из галогенсодержащих соединений, относящихся к числу инертных антипиренов, наибольшее распространение получили относительно дешевые хлорсодержащие низкомолекулярные алифатические углеводороды, используемые в сочетании с синергистами (Sb2O3, другие соединения сурьмы). Однако наблюдается тенденция к замене этих углеводородов более стабильными циклоалифатическими и ароматическими галоидуглеводородами, более эффективными бромсодержащими антипиренами с высокой концентрацией брома (например, декабромдифенилоксид и октабромдифенил для термопластов).

По сравнению с низкомолекулярными веществами полимерные гологенсодержащие антипирены предпочтительны, так как они только не склонны к миграции, но и улучшают многие свойства полимерных материалов. В качестве полимерных галоидных антипиренов применяют поливинилхлорид, хлорированный полиэтилен, галогенированные полиэфиры. Однако с применением высокомолекулярных антипиренов сопряжены дополнительные трудности при переработке композиционных материалов в изделия. Реакционно-способные антипирены содержат в своих молекулах функциональные группы или атомы, участвующие в различных полиреакциях (полимеризации, поликонденсации, полиприсоединения).

Для получения полимеров пониженной горючести полимеризационного типа (полиолефины, акриловые полимеры, полистирол н др.) применяют антипирены с двойными или тройными связями, циклические соединения, реагирующие с раскрытием цикла.

Для поликонденсационных полимеров используют антипирены гидроксильными, карбоксильными, ангидридными группами и пр. Так же как и в случае инертных антипиренов, наиболее часто для снижения горючести полимеров используют галоидные соединения и производные кислот фосфора, причем можно отметить тенденцию к применению веществ с максимально высоким относительным содержанием элемента – антипирена. Например, применяют хлорэндиковый и тетрабромфталевый ангидриды для получения полиэфирполиолов, предназначенные для самозатухающих жестких пенополиуретанов, гексахлорнафталиндикарбоновую кислоту и ее ангидрид, тетрабромгександиол, тетрабромбисфеиол А.

Частичная или полная замена хлора на бром в галоидных соединениях диктуется не только требованиями повышения эффективности антипиренов, но и соображениями стоимости производимого материала.

Реакционные антипирены — галогенированные эфиры кислот фосфора — считаются более эффективными, чем их аналоги, содержащие только галоген или фосфор. В производстве полимерных материалов пониженной горючести находят применение реакционно-способные антипирены с фосфатными, фосфонатными и фосфитными группами. Наблюдается расширение в ассортименте антипиренов, включающих, помимо фосфора и галоида, атома азота, бора и других элементов.

Одним из перспективных новых направлений в снижении горючести полимерных материалов, является применение в качестве антипиренов металлических комплексов с органическими лигандами, содержащими фосфор, азот, кислород и другие атомы с неподеленными электронами. Известны рекомендации по применению комплексных соединений платины для снижения горючести полиорганосилоксановых эластомеров. Эти антипирены эффективны в очень малых концентрациях (1 —150 млн-1) Запатентованы хлорплатиновая кислота, комплексы хлорида платины с нитрилами, фосфинами, аминофосфинами. Имеются сведения об использовании комплекса хлористого цинка с диметилформамидом для снижения горючести поливинилхлорида и галогенированных полиэфиров, комплексов металлов переменной валентности в сочетании с галогенсодержащими антипиренами — для полистирола.

Использование современных высокоэффективных галогенсодержащих антипиреновых систем (гексабромциклододекан, тетрабромбисфенола, триоксид сурьмы, декабромдифенилоксид, хлорированные парафины), как показала практика, приводит к существенному загрязнению окружающей среды. Безгалогеновые решения (фосфорсодержащие и азотсодержащие антипирены, инертные наполнители), уступая по некоторым показателям огнестойкости, имеют значительные преимущества по пожаробезопасным и экологическим характеристикам. Подтверждением этому является следующий факт: за последние 35 лет отмечен 15-кратный рост числа зарегистрированных патентов по безгалогенным антипиреновым системам, применение которых позволяет отказаться от хорошо известных галогенсодержащих добавок. Минеральные наполнители находят широкое применение в кабельной, кровельной и строительной промышленностях.

3.2.1 Механизм действия антипиренов

Галоидсодержащие антипирены, которые образуют химические соединения с оксидами сурьмы и активно вступают в радикальные реакции с продуктами горения полимеров в газовой фазе. Известно, что полиолефины при горении полностью газифицируются с образованием летучих соединений с высокой теплотой сгорания, практически не образуя карбонизированного остатка. Таким образом, присутствие антипиренов указанного класса приводит к эффективному замедлению и прерыванию автокаталитических реакций образования активных продуктов деструкции полимера (рис.6).

рис. 6.

Однако использование полигалоидированных низкомолекулярных антипиренов в составе полимерных материалов сопровождается выделением побочных токсичных продуктов, существенно ограничивающих перспективы применения данного класса добавок в электротехнических изделиях согласно резолюции RoSH (ограничения на вредные вещества).

Механизм действия неорганических антипиренов основан на разбавлении полимера и газообразных продуктов горения и отводе тепла за счет эндотермических реакций (рис.7).

Рис.7.

Фосфорсодержащие соединения, обеспечивают формирование защитного угольного слоя за счет образующей в процессе горения фосфорной кислоты.

 Интумесцирующие системы (рис.8), вызывающие образование керамикообразного защитного слоя (пенококса) на поверхности полимера за счет комбинации действующих веществ (фосфорорганика + вспениватель).

Рис.8.

Принцип действия пенококсовых слоев для огнезащиты полимера связаны с теплоизолирующими и барьерными эффектами при массопереносе, в частности:

- изменением направления термораспада полимера в сторону образования пенококса и негорючих летучих продуктов;

- изменением теплового баланса горения за счет реакций вспучивания;

- препятствием диффузии топлива (кислорода, углеводородов) в зону горения и т.п.

Важно, что в данном случае полностью отпадает проблема появления токсичных соединений при горении. В качестве компонентов вспучивающихся антипиренов могут использоваться различные комбинации продуктов: неорганическая кислота или ее производная (как катализатор), полиспирты (как карбонизирующиеся продукты), азот - и галогенсодержащее соединения (вспенивающие агенты). Самым распространенным вспучивающимся антипиреном является высокомолекулярный полифиосфат аммония (ПФА), химический механизм действия, которого представлен на схеме (рис.8.). Следует отметить, что для эффективного снижения требуется относительно высокая степень наполнения полимера до (30 % масс.), что приводит к его удорожанию и снижает физико-механические свойства.

3.2.2 Рынок антипиренов

Мировой рынок. Текущее состояние мирового рынка антипиренов определяется двумя основными факторами: применением норм международной, региональной и национальной пожарной безопасности. С каждым годом требования к пожарной безопасности полимерных материалов становятся более строгими в связи с растущим объемом их потребления. Государственным регулированием, осуществляющим контроль и надзор за экологической обстановкой и здоровьем человека. Под такой контроль попадают все вредные и токсичные вещества, в частности, галогенсодержащие соединения и триоксид сурьмы.

В настоящее время основными законами и нормами, регулирующими использование огнестойких материалов, являются: REACH, WEEE, RoHS, CPD EN 13501, GB 20286–2006. В частности, ужесточение Европейской Комиссией норм по выделению хлористого водорода для проводов и кабелей в перспективе будет способствовать преимущественному применению антипиренов на основе гидроксида магния.



Рис.4 Объем мирового потребления антипиренов на 2007год

Вступление в силу Федерального закона №ФЗ–123 о повышении требований к пожаробезопасности, а также введение ГОСТ Р 53293–2009, ужесточающих требования к не горючести и не токсичности изделий, будет стимулировать рост этого рынка и в Российской Федерации.

Общий объем рынка антипиренов в Соединенных Штатах, Европе и Азии в 2007 году составил около 1,8 млн. т. был оценен в 4,2 млрд. долларов. В 2009 году он достиг 4,5 млрд. долларов. По прогнозам, рынок антипиреновых систем в 2014 году превысит 6,0 млрд. долларов, т. е. 2,5 млн. т. Безгалогенные антипирены занимают основную долю на рынках Северной Америки и Европы. Азия является главным в мире потребителем бромированных и хлорированных антипиренов. Лидирующая позиция галогенсодержащих антипиренов на азиатском рынке обусловлена двумя факторами: переносом производств галогенсодержащих антипиренов из Европы и Северной Америки в Азию и широким применением галогенсодержащих антипиренов в электронной промышленности, которая также сосредоточена сегодня в Азии.

Кроме того, усилению позиций галогенсодержащих антипиренов на азиатском рынке способствует политика локальных производителей, ориентированная на выпуск дешевых товаров. Тем не менее, многие производители брендовых продуктов, производство которых расположено в Азии, объявили о постепенном переходе к безгалогенным антипиренам, в связи с чем, в ближайшее время ожидается сдвиг на азиатском рынке в сторону безгалогенных технологий.

###### Российский рынок. Российский рынок антипиренов в 2009 году составил 90 тыс. т. Доля импорта на российском рынке антипиренов — около 70%. В РФ не производятся многие виды антипиренов. Высококачественные гидроксиды алюминия и магния, около 60 тыс. т/год, импортируются; также ввозятся некоторые виды бромсодержащих и фосфорных антипиренов. Ежегодный рост объемов потребления находится на уровне 10–20%.

Проблемы выбора антипирена для производства полимерных композитов сводятся к решению задачи оптимального сочетания параметров «безопасность — эффективность — цена — совместимость». Рынок антипиренов в РФ сегодня перенасыщен галогенсодержащими продуктами и отчасти схож с описанной выше ситуацией в Азии, в частности Китае, Тайване и Южной Корее.



Рис.5. Мировой рынок антипиренов: доля отдельных групп антипиренов в общем объеме продаж, 2007 год

Современные способы улучшения огнестойкости, активно распространяемые и применяемые в антипиреновых системах в Европе, постепенно появляются и внедряются в отечественных компаниях.

3.3 Применение наполнителей

полимер горючесть антипирен

Наполнители улучшают физико-механические свойства полимерных материалов, помогают уменьшить расход ценного и зачастую дефицитного сырья.

Для снижения горючести полимерных материалов известно применение наполнителей трех групп:

1) наполнители неорганической природы,

2) негорючие термостойкие органические наполнители,

3) модифицированные органические наполнители.

В большинстве случаев с этой целью используют наполнители неорганической природы. Так как наполнители вводят в полимер в большом количестве (>20%), они позволяют снизить относительное содержание горючей составляющей материала. При этом изменяются его теплофизические характеристики и условия (тепло - и массообмена при горении. Наибольший интерес представляют наполнители активного типа. В этом случае наблюдается специфическое взаимодействие полимерного субстрата с поверхностью наполнителя, которое отражается на характере пиролиза полимера.

Наполнители могут быть дисперсными с частицами зернистой (песок, мел, каолин) и пластинчатой (графит, тальк, слюда) формы, волокнистыми (стекловолокно, асбест) или пористыми (стеклянные микросферы, перлит, вермикулит).

В настоящее время наблюдается тенденция к применению наполнителей многофункционального действия. Ведется поиск и разработка наполнителей, которые позволили бы более эффективно снизить горючесть полимерных материалов, дымообразование, концентрацию образующихся токсичных продуктов пиролиза и горения и одновременно улучшить технологические свойства композиций при переработке, физико-химические показатели материалов, их стабильность при внешних воздействиях (атмосферостойкость, термостойкость).

Все большее значение приобретают наполнители, которые не просто снижают содержание горючей составляющей материала, но и проявляют свойства антипиренов. Наибольшее распространение среди наполнителей с функциями антипиренов получила гидроокись алюминия. Этот наполнитель не только снижает горючесть полимерных материалов, но и уменьшает дымообразование при горении. Гидроокись алюминия нетоксична и при разложении выше 220°С выделяет лишь пары воды. Порошкообразный наполнитель не гигроскопичен, не комкается, что ценно с точки зрения технологии производства материалов. Гидроокись алюминия используют для получения материалов пониженной горючести на основе термопластичных и термореактивных полимеров. Установлено, что наполнение материалов на основе эпоксидных полимеров гидроокисью алюминия одинаковым образом понижает их горючесть при использовании в качестве окисляющей среды закиси азота или кислорода. Другими словами, наполнитель не оказывает влияния на свободно-радикальные газофазные реакции в пламени. Понижение горючести материалов обусловлено выделением паров воды при разложении наполнителя, охлаждением зон волны горения, возможно, образованием оксидной пленки на горящей поверхности.

В качестве наполнителей - антипиренов применяют, например, пирофосфат аммония, гидратированные карбонаты металлов, которые при действии пламени на полимерные материалы разлагаются с образованием двуокиси углерода и паров воды. Эффективность действия наполнителя при горении обычно возрастает с увеличением поверхности контакта его с полимерным субстратом. Поэтому наблюдается тенденция к применению наполнителей в высокодисперсном состоянии или подвергнутых специальной активации для увеличения их удельной поверхности. Показано, что высокодисперсные наполнители кремнеземного типа увеличивают выход углерода при разложении полистирола, значительно снижают дымообразование при его горении. Этот эффект возрастает с увеличением концентрации и удельной поверхности наполнителя. Однако сравнение влияния неорганических наполнителей различной природы [(A1(OН)3, TiO2, CaCO3, сажи, кабосила и аэросила] привело к выводу, что более существенное значение имеют физико-химические свойств поверхности наполнителей. На поверхности наполнителя происходит адсорбция ароматических соединений — продуктов разложения полистирола, предшественников сажевых частиц.

Особый интерес представляет модификация наполнителей, значительно расширяющая их функции в композиционных материалах. В работе Киселева и Лыгина, изучены свойства поверхности неорганических веществ. Показано, что поверхностные гидроксильные группы окислов различных элементов, в том числе кремния, служат центрами адсорбции молекул сорбатов. В тоже время эти группы являются реакционно-способными. Они реагируют с галоидами, аммиаком, спиртами, диазометаном, галоидсиланами и пр. Состояние поверхности наполнителя влияет не только на их усиливающие свойства, но и на термостабильность и термоокислительную стабильность полимеров. Применение модификаторов, или аппретов, для наполнителей является эффективным методом регулирования технико-эксплуатационных свойств композиционных материалов. Такие вещества могут быть введены непосредственно в композицию или использованы, дли предварительной обработки наполнителя.

Фирмой Юнион Карбид налажен выпуск кремнийорганического модификатора для гидроокиси алюминия, а также готового модифицированного наполнителя. Применение модифицированной таким образом гидроокиси алюминия позволяет снизить вязкость композиции с полиэфирными смолами, дает возможность на 75% сократить концентрацию дополнительно вводимого бромсодержащего антипирена при сохранении показателей воспламеняемости и горючести на том же уровне.

Разработан новый класс модификаторов — органотитанатов - для наполнителей кремнеземного типа, карбоната кальция, глины; слюды, талька и др. Модифицированные органотитанатами наполнители рекомендованы для получения полимерных материалов пониженной горючести на основе поливинилхлорида, полиолефинов, полистирола, различных полимеров термореактивного типа. Модифицированный карбонат кальция, используемый, например, для производства поливинилхлоридных труб и облицовочных материалов, позволяет снизить вязкость композиции, ускорить процесс экструзии, повысить ударную прочность материалов.

В зависимости от типа титаната модифицированные наполнители, кроме функции антипирена, могут дополнительно выполнять функции отвердителей эпоксидных смол, содержащих аминогруппы; ингибиторов реакций переэтерификации эпоксидных, алкидных полиэфирных и полиуретановых систем; ускорителей вулканизации эластомеров.

Органотитанаты обеспечивают образование химических связей между наполнителем и полимером. Показана возможность модификации высокодисперсных наполнителей кремнеземного типа путем полимеризации на их поверхности тетрацианэтилена и тетрацианбензола. Весьма перспективно нанесение антипиренов на поверхность наполнителя. Хотя стоимость модифицированных наполнителей возрастает, улучшение свойств композиций и материалов на их основе оправдывает затраты.

Развиваются исследования по разработке композиционных материалов с высокими физико-механическими характеристиками и сопротивлением действию пламени, с применением неорганических волокнистых наполнителей из бора, карбидов кремния и юра, боридов алюминия и титана, нитрида бора, окислов алюминия и др. Однако высокая стоимость таких наполнителей ограничивает области их применения.

Все более широкое использование в настоящее время находят углеродные волокнистые наполнители. Создание технологии производства углеродных волокон из нефтяных, каменноугольных и синтетических, а также мезофазных пеков явилось предпосылкой для весьма существенного снижения стоимости волокон. Это обусловило возможность расширения сферы их потребления.

Обычные органические волокнистые наполнители (древесная мука, целлюлозные и хлопковые волокна) увеличивают горючесть полимерных материалов. В этом отношении представляют интерес негорючие термостойкие волокна и органические наполнители, модифицированные различными антипиренами. Показано, например, что целлюлозные волокна, модифицированные фосфорсодержащими антипиренами, эффективнее снижают горючесть полимерных материалов, чем антипирены, применяемые в самостоятельном виде. Горючесть эпоксидных пластиков снижается с увеличением содержания фосфора в волокнистом наполнителе (рис.3).

Из числа термостойких волокнистых наполнителей практическое значение имеют ткани и волокна из полимеров с ароматическими и гетероциклическими звеньями в макромолекулах линейной, полулестничной, лестничной и пространственно-сетчатой структур. Это волокна из ароматических полиамидов (номекс, СВМ, кевлар), полиммидов и полиимидоамидов (аримид, кермель), полиоксадиазолов и пирронов (волокна типа ВВВ, лола, оксалон), феноло-формальдегидных полимеров (кинол) и др.



Рис.3. Зависимость показателей горючести эпоксидного пластика от содержания фосфора в наполнителе.

1. скорость распространения пламени (vpn);
2. кислородный индекс (КИ);

3- потери массы при горении (Дm).

Такие волокна являются трудногорючими или негорючими в соответствии с принятой классификацией ISVJ. Но сравнению с неорганическими волокнами (стекловолокном) они имеют меньший объемный вес. Это обстоятельство в сочетании с высокими показателями модуля упругости и прочности, сохраняемыми в значительной степени при повышенных температурах, обеспечивает, преимущества применения термостойких органических волокон для получения композиционных материалов. К сожалению, количественные данные об эффективности действия подобных наполнителей (как замедлителей горения полимерных материалов) в литературе практически отсутствуют. Имеются сообщения о применении таких волокон для получения резинотехнических изделий и пластиков, предназначенных для использования в самолетостроении, в автомобильной промышленности, судостроении. Для снижения горючести полимерных материалов в последнее время все чаще используют наполнители со свойствами антипиренов. Например, гидратированные карбонаты металлов, гидроокись алюминия. Показана возможность использования для этой цели органических наполнителей: например, целлюлозных волокон, модифицированных антипиренами.

Заключение

До сих пор пожары приносят огромный материальный ущерб, исчисляемый десятками миллиардов долларов в год, в них гибнут десятки тысяч людей. Роль современных полимерных материалов в этом особенно существенна. Поэтому поиски путей, ограничивающих горючесть полимеров и уменьшающих выделение дыма и токсичных продуктов при горении, продолжаются во всем мире и на это тратятся значительные финансовые и интеллектуальные средства. Отметим один важный момент. Многие способы ингибирования процессов горения основаны на введении в материал добавок (антипиренов), содержащих атомы хлора или брома, или на химической модификации полимеров также путем введения в них хлора или брома. В то же время сейчас уже однозначно установлено, что эти элементы, попадая в атмосферу, способствуют разрушению озонного слоя Земли. Поэтому одной из главных задач современного полимерного материаловедения является разработка безгалоидных способов снижения горючести. Таким образом, основные перспективы развития рынка антипиренов связаны с неорганическими безгалогенсодержащими материалами.

Библиографический список

1. Берлин Ал. Ал. Горение полимеров и полимеры пониженной горючести//Соросовский образовательный журнал.-1996-№9.-С.57-63
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов.- М.: Наука, 1981.-280с.
3. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов.- М.: Знание, 1981.- 61с.
4. Балов А. Антипирены без галогенов// The Chemical Journal.- 2010.- ноябрь. - С.54-55
5. Аблеев Р.И. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии// Кабель-news. - 2009.-№6-7.- С. 64-69
6. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов.- М.: Химия, 1980.- 274 с., ил.