



### **ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ: МИНЕРАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

В работе приводятся данные комплексного анализа свойств пожаробезопасности наполненного полиэтилена и полипропилена, а также наиболее часто используемых на практике минеральных наполнителей. В итоге доказываются, что из исследованных наполнителей наиболее эффективен гидроксид магния, обладающий высокой теплоемкостью при повышенных температурах и максимальным эндотермическим эффектом при разложении.

Полиолефины, минеральные наполнители, пожаробезопасность, кислородный индекс, удельная теплоемкость.

Современное общество повсеместно сталкивается с полимерными материалами и изделиями. Эти неорганические вещества заняли прочное место в быту и других сферах жизни человека. Современные объекты различного назначения часто имеют полимерную основу, наиболее распространены материалы из полиолефинов.

Вопросам пожаробезопасности, весьма актуальным в связи с крупными разрушительными пожарами, в результате которых было много человеческих жертв, посвящены статьи и монографии [1]. В данной работе мы остановимся на влиянии наполнителей на пожаробезопасные свойства материалов из полиэтилена и полипропилена.

Известно, что диффузионное горение полиолефинов связано с дополнительными затратами тепла на их нагрев до температуры горячей поверхности. Поэтому эффективность пламягасящего действия неразлагающихся минеральных наполнителей должна определяться их удельной теплоемкостью. В таблице 1 представлены показатели удельной теплоемкости различных видов наполнителя и значения кислородного индекса (КИ) наполненного полиэтилена. Теплопроводность наполненных полиолефинов не оказывает заметного влияния на КИ образцов. Так, например, при наполнении полиэтилена металлическими

порошками теплопроводность композиции возрастает более чем на два порядка, однако предел горения не изменяется.

В таблице 2 и 3 даны показатели комплексного исследования влияния неразлагающихся неорганических наполнителей на физико-механические и термические свойства полипропилена и полиэтилена. Видим, что с увеличением степени наполнения полипропилена снижаются температура и теплота плавления, предельные деформационно-прочностные показатели и возрастает жесткость материала. В то же время горючесть (КИ равен 17,8...19,4 %) и термостойкость наполненного полипропилена практически не зависят от содержания наполнителей: Т<sub>нр</sub> составляет 250 ... 260 °С, а Т<sub>max</sub> – 410...415 °С. ДСК-кривые наполненного полипропилена приведены на рисунке 1. Это указывает на то, что исследованные наполнители не влияют на механизм термоокислительной деструкции, закономерности разрыва макромолекул полипропилена в композитах. Дымообразующая способность наполненного полипропилена закономерно снижается с ростом содержания неорганических наполнителей. Причем в режиме тления дымообразующая способность наполненных полиолефинов более чем в 3 раза выше, чем в режиме пламенного горения.

Таблица 1

**Горючесть полиэтилена, наполненного неразлагающимися наполнителями**

Показатели	Наполнители				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Углерод
Удельная теплоемкость наполнителя кДж/(кг·°С)	0,924	0,252	0,756	0,504	0,714
Кислородный индекс, %	26,5	27,0	27,0	26,0	25,0

Таблица 2

**Физико-механические и теплофизические свойства наполненного полипропилена\***

Показатели	Ненаполненный полипропилен	Наполнители		
		Мел	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	37.7	30.8	36.6/31.7	36.5/33.7
Относительное удлинение при разрыве, %	642	662/500	650/818	718/624
Твердость по Бриннелю, МПа	55.2	63.8/67.5	57.4/60.2	58.6/65.1
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	7.22	8.72/4.53	6.37/4.08	10.00/8.77
Теплостойкость по Вика, °С	108	97/89	112/111	101/102
Удельная теплоемкость, КДж/(кг·°С)	-	1.56	1.49	1.58
Температура плавления, °С	166.1	163.7	164.7	163.9
Теплота плавления, кДж/кг	62.9	51.1	49.3	49.4

\* числитель – содержание наполнителя 15 мас. %; знаменатель – 30 мас. %. Удельная теплоемкость полипропилена определена при 30-процентном наполнении.

Таблица 3

**Показатели пожарной опасности наполненного полипропилена\***

Показатели	Полипропилен	Наполнители		
		Мел	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Кислородный индекс, %	17.4	17.8/19.1	17.9/19.2	18.0/19.4
Температура, °С				
- T <sub>нр</sub>	250	255/260	255/255	252/260
- 10-процентной потери массы	290	-/340	325/340	330/340
- 50- процентной потери массы	385	-/400	387/405	392/400
- T <sub>max</sub>	410	410/400	415/415	410/410
- самовоспламенения	410	-/420	415/420	410/415
Коэффициент дымообразования, м <sup>2</sup> /кг, в режиме				
- пиролиза	2145	2040/1760	1840/1430	1880/1470
- горения	820	670/630	640/540	680/560
Концентрация СО/СО <sub>2</sub> в продуктах пиролиза, % объемн., при температуре, °С				
400	1.1/0.5	$\frac{-}{1.05/0.42}$	$\frac{1.6/0.63}{1/0.75}$	$\frac{1.75/0.88}{1.7/1.1}$
600	1.92/7	$\frac{-}{0.9/5}$	$\frac{2.05/5.8}{0.75/4.8}$	$\frac{1.5/3.4}{0.7/4.8}$

\*числитель – содержание наполнителя 15 мас. %, знаменатель – 30 мас. %.

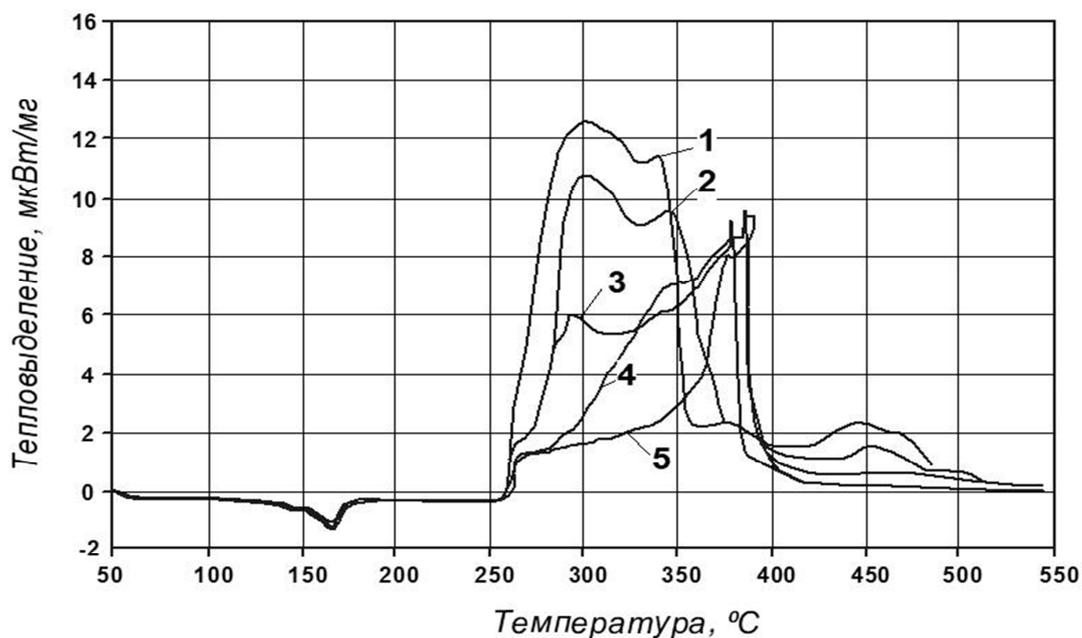


Рис. 1. ДСК-кривые полипропилена, наполненного окисью титана: 1 – ПП; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 10 %; 5 – 30 %

Таблица 4

**Термические свойства наполнителей**

Показатели	Наполнители				
	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Температура начала разложения, °С	233.1	331.6	620.4	197.5	133.9
Температура максимальной скорости разложения, °С	307.8	379.1	728.9	437.8	162.5
Максимальная скорость разложения, %/мин	5.27	6.80	5.02	5.97	8.60
Теплота разложения, Дж/г	963.2	1093.0	-	300.9	721.2
Теплоемкость, Дж/(г, К), при температуре, °С					
40	1.49	1.57	1.20	2.14	1.17
80	1.60	2.01	1.43	2.78	1.23
120	1.75	2.21	1.54	2.78	1.37
200	2.00	2.10	1.65	-	-

Тепло, поглощаемое наполнителем, разлагающимся в условиях горения композиционного материала, включает несколько составляющих: нагрев наполнителя до температуры дегидратации и остатка до температуры горячей поверхности, теплоту разложения и нагрев продуктов дегидратации до температуры пламени. Для многих наполнителей основной вклад вносит теплота разложения. Поэтому разлагающиеся наполнители более эффективно снижают воспламеняемость композиционного материала [2].

Анализ данных таблицы 4 показывает, что из исследованных наполнителей наиболее эффективен гид-

роксид магния, обладающий высокой теплоемкостью при повышенных температурах и максимальным эндотермическим эффектом при разложении. Для обеспечения необходимого потока горючих продуктов пиролиза в зону пламени требуется образование большего, по сравнению с ненаполненным полимером, прогретого слоя. Наличие прогретого слоя в зоне ведущей кромки пламени качественно объясняет и значительно большую эффективность наполнителей, особенно разлагающихся, на предельную концентрацию кислорода при распространении пламени по горизонтальной поверхности по сравнению с КИ.

## Горючесть наполненного полиолефина

Показатели	Наполнители			
	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
Удельное количество тепла, поглощаемое наполнителем, кДж/кг	2720	2300	2300	2100
Кислородный индекс, %	29.0	29.5	29.5	30.0

Следует отметить, что температуры начала и максимальной скорости разложения наполнителей, полученные различными методами, отличаются друг от друга. Так, например, для Mg(OH)<sub>2</sub> указанные температуры, полученные методом ТГА, ДТГ и ДСК, равны 349.5, 331.6 и 343.6 °С соответственно. Это обусловлено, по-видимому, как различной массой образцов наполнителей (для ТГ-анализа – 11.3 мг, а для ДСК – 5.1 мг), так и чувствительностью приборов [3].

Изменяя соотношение наполнителей, разлагающихся в условиях горения полимеров с выделением негорючих газов (СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О), можно регулировать скорость и эндотермический эффект разложения и, следовательно, горючесть композитов. Экспериментальные данные для наполненного полиэтилена низкого давления приведены в таблице 5 (степень наполнения образцов выбрана из условия К<sub>гн</sub> = =6500 кДж/кг).

Для расчета величины гн использованы табличные значения удельных теплоемкостей и теплот разложения наполнителей. Несмотря на значительное различие величины удельного теплопоглощения и вида негорючего газа, выделяющегося при разложении наполнителя, величина КИ исследованных композиций практически одинакова. Результаты измерений КИ наполненного полиэтилена близки не только в пределах одного класса соединений, но и для всех исследованных наполнителей. Следовательно, основным параметром, определяющим влияние неоргани-

ческого наполнителя на воспламеняемость полиолефинов, является величина К<sub>гн</sub>.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что путем рационального сочетания фосфатных пластификаторов и фосфорхлорсодержащих олигомерных модификаторов, гидратосодержащих минеральных наполнителей, оксидов металлов – синергистов снижения воспламеняемости горючести – производных ферроцена, а также в качестве дымоподавителей, можно получить материалы на основе полиэтилена и полипропилена с хорошими эксплуатационными показателями и низкой пожарной опасностью.

## Литература

1. Халтуринский, Н. А. Термохимические параметры свечного горения полимерных материалов вблизи предела / Халтуринский, Н. А., Лалаян, В. М., Скраливецкая, М. С., Ушков, В. А. // Химическая физика, 1989, т. 8, № 1. – С. 112–115.
2. Андрианов, Р. А. Снижение пожароопасности пластифицированного ПВХ / Андрианов, Р. А., Булгаков, Б. И., Попова, М. Н. // Конструкции из композиционных материалов. – 2002, вып. 2. – С. 54–57.
3. Андрианов Р.А. Влияние минеральных наполнителей на пожарную опасность поливинилхлорида / Р. А. Андрианов, Б. И. Булгаков, М. Н. Попова // Конструкции из композиционных материалов. – 2004, вып. 2. – С. 49–51.

*E.V. Solovyeva*

*Vologda state University*

**FIRE SAFETY OF POLYOLEFINS: MINERAL FILLERS,  
PHYSICAL, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES**

The paper presents data from a comprehensive analysis of the fire safety properties of filled polyethylene and polypropylene, as well as the mineral fillers most commonly used in practice. As a result, it is proved that magnesium hydroxide, which has a high heat capacity at elevated temperatures and a maximum endothermic effect during decomposition, is the most effective of the studied fillers.

Polyolefins, mineral fillers, fire safety, oxygen index, specific heat capacity.