

УДК 536.46 + 541.124 + 678.01

ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АНТИПИРЕНОВ

Халтуринский Н. А., Попова Т. В., Берлин Ал. Ал.

Рассмотрена последовательность стадий, сопровождающих горение полимеров: зажигание, распространение пламени, выгорание. Обсуждены пределы существования пламени и роль излучения в процессах горения. Проанализировано влияние галоген- и фосфорсодержащих антипиренов на процессы горения. Показана перспективность применения микрокапсулированных антипиренов.

Библиография — 130 ссылок.

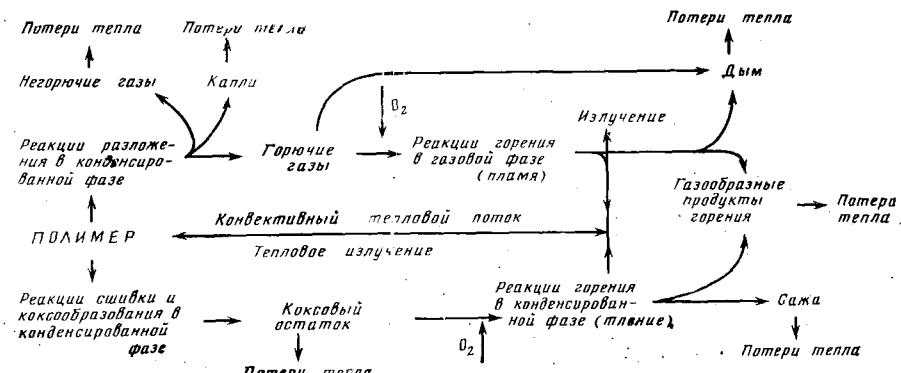
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	326
II. Процессы зажигания полимерных материалов	327
III. Закономерности горения полимеров	330
IV. Пределы существования диффузионного пламени полимеров	332
V. Передача тепла за счет излучения и ее влияние на горение полимеров	333
VI. Механизм ингибирования диффузионных пламен галогенсодержащими ингибиторами	334
VII. Фосфорсодержащие ингибиторы горения	337
VIII. Сажеобразование при горении полимеров	338
IX. Микрокапсулированные антипирены	339

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеры находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства, однако в ряде областей рост их потребления сдерживается из-за повышенной пожароопасности материалов на их основе. В особенности это касается применения полимеров в строительстве, на транспорте, в электротехнической промышленности и других отраслях. Поэтому проблема снижения горючести полимеров и разработка на их основе негорючих материалов является одной из важнейших задач полимерной химии.

В большинстве своем работы по снижению горючести полимерных материалов проводились и проводятся на основе эмпирического поиска антипиреновых добавок. В последние годы под руководством и при активном участии академика Н. С. Ениколопова в нашей стране начаты и успешно проводятся фундаментальные исследования в области горения полимеров и механизма действия ингибиторов. Полученные в этих исследованиях результаты позволяют сформулировать основные пути снижения горючести полимеров и создания негорючих материалов на их основе.



В соответствии с работами [1—4], последовательность явлений при горении полимеров может быть представлена схемой, из которой следует, что горение полимеров — это сложный, многостадийный процесс, поддерживающий сам себя и контролируемый массо- и теплопередачей. Продуктами превращения и газификации полимеров являются различные углеводороды [1], поэтому диффузионное горение полимеров во многом аналогично горению газообразных и жидких углеводородов.

Горение полимеров — процесс, развивающийся во времени. Выделяют пять основных стадий развития этого процесса: зажигание, распространение пламени, собственно горение, дымообразование и срыв пламени [5]. Можно условно разграничить пять пространственных зон при горении полимеров: зона прогрева полимеров, зона химических превращений в конденсированной фазе, подпламенная зона, собственно пламя и зона продуктов реакции и окислителя [1].

Из приведенной выше качественной схемы горения полимеров можно сделать предварительные выводы о том, какие пути ведут к снижению горючести полимерных материалов. Прежде всего, это увеличение теплоты газификации L , уменьшение прихода тепла на полимер либо за счет увеличения теплопотерь, либо за счет уменьшения теплоты горения Q , либо за счет понижения температуры пламени путем разбавления его негорючими продуктами термодеструкции [1, 3]. Обычно предполагают, что образование карбонизованного остатка изолирует полимер от нагрева пламенем [4]. Образование дыма свидетельствует о неполноте сгорания топлива и уменьшении теплоты сгорания, и по нему также можно качественно судить о степени горючести полимеров [6, 7]. Химизм процессов, протекающих в газовом пламени полимеров, весьма сложен и изучен еще недостаточно. Ряд недавно опубликованных работ посвящен этому вопросу [1, 8].

Механизм влияния ингибиторов на различные стадии горения полимеров до сих пор окончательно не выяснен. Как правило, в литературе приводятся лишь качественные схемы действия антипиренов. В этой связи изучение закономерностей процесса горения, влияния антипиренов и газофазных ингибиторов на этот процесс и вообще на реакции в диффузионных пламенах представляет большой научный и практический интерес. Целью настоящего обзора является рассмотрение опубликованных к настоящему времени работ, посвященных этой проблеме, и суммирование полученных в них результатов.

II. ПРОЦЕССЫ ЗАЖИГАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Развитие теорий воспламенения и зажигания началось с тепловой теории взрыва, разработанной Франк-Каменецким [9]. Учитывая разнообразие полимерных материалов и условий их применения, на практике могут иметь место процессы зажигания различных типов, которые не укладываются в рамки одной, достаточно простой теории. Процесс зажигания часто определяется периодом индукции, во время которого поверхностный слой вещества прогревается до температуры, определенной условиями стационарного горения, одновременно происходит инициирование процесса горения газообразных продуктов пиролиза полимеров.

Поскольку до 80% пожаров возникает от малокалорийных источников [1], представляется целесообразным основное внимание уделить процессу зажигания полимеров именно такими источниками. В настоящее время существует много теорий зажигания для описания систем, реагирующих в конденсированной фазе [10], однако эти теории не могут объяснить наблюдаемой на практике зависимости процесса зажигания от условий окружающей газовой среды и не учитывают вероятность протекания эндотермических реакций деструкции полимера в конденсированной фазе. Опубликованные до сих пор модели зажигания в газовой фазе являются одномерными моделями, в которых источником окислителя служит окружающая газовая среда, а источником горючего — продукты газификации твердого полимера.

Процесс зажигания инициируется передачей полимеру тепла от источника, в качестве которого может выступать электрический разряд, нагретое тело, пламя горелки и т. п. В отличие от теории зажигания конденсированного топлива, при зажигании полимеров необходимо иметь в виду, что: 1) при действии теплового потока на полимер начинается его газификация со скоростью, зависящей от мощности теплового потока [14]; 2) температура на поверхности полимера определяется условиями пиролиза [11]; 3) продукты пиролиза полимера смешиваются с окислителем, образуя «предварительно перемешанную» смесь; 4) при достижении в газовой фазе критических условий происходит зажигание этой смеси [12], т. е. инициируются экзотермические реакции окисления; 5) время релаксации процессов, протекающих в газовой фазе τ'' , весьма мало по сравнению с τ' — временем релаксации (временем изменения распределения тепла в конденсированной фазе): $\tau'/\tau'' \approx \approx 10^4$ [13]; 6) время задержки зажигания, т. е. достижения условий,

когда произошло зажигание в газовой фазе и образец полимера способен гореть в отсутствие источника, определяется временем создания необходимого прогретого слоя в конденсированной фазе [14].

При действии источника зажигания на полимер и образующуюся смесь окислителя и продуктов пиролиза инициирование волны химической реакции в газовой фазе происходит в соответствии с теорией зажигания горючей смеси нагретыми поверхностями [12], в том случае, когда теплоотвод от нагретой поверхности (q_*) достигает критического значения, которое определяется соотношением:

$$q_*^2 = 2\lambda'' \frac{RT_s^2}{E} Q k_s e^{-E/RT_s}$$

Рис. 1. Зависимость температуры зажигания полимера от концентрации кислорода: 1 — полиметилметакрилат [13, 14]; 2 — полиоксиметилен [13]

где λ'' — теплопроводность газовой фазы, T_s — температура нагретой поверхности, E — эффективная энергия активации реакций, Q — тепловой эффект реакции в газовой фазе, k_s — предэкспоненциальный множитель в выражении константы скорости химической реакции. В правую часть выражения для теплового потока входят кинетические характеристики химической реакции, происходящей в газовой фазе; величина q_* определяется условиями теплообмена горячей стенки с окружающим газом. Как правило, при поджигании полимеров нагретыми телами существует (за счет естественной конвекции) поток газа, обтекающий нагретую поверхность. Поле течения газового потока определяется скоростью потока, формой и общими характерными размерами тела.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по определению температуры поверхности нагретого тела $T_s = T_*$, где T_* — температура, при которой происходит зажигание продуктов деструкции полимеров при условиях одинакового теплообмена. Для сравнения в табл. 1 приведены значения кислородного индекса (КИ), температуры воспламенения T_v и температуры самовоспламенения T_{cv} . Из приведенных данных видно, что предельные характеристики — значения КИ, характеризующие процесс горения, меняются симбатно с изменением T_* , которая определяет кинетику химических реакций в газовой фазе. Значения T_v и T_{cv} , по-видимому, являются интегральными характеристиками, которые включают теплофизические характеристики материала, геометрические размеры образца и камеры, скорость потока и т. п., и поэтому между ними и T_* нет прямой корреляции.

ТАБЛИЦА 1

Значения параметров процесса зажигания для ряда полимеров*

Полимер	T_3 , °C	КИ	T_B , °C	T_{CB} , °C
Полиформальдегид	975	15,1	—	—
Полистирол	1002	18,1	296	491
Полиметилметакрилат	1050	17,5	280—300	450—462
Полиэтилен	1055	17,4	341	349
Полиамид	1075	25	421	424
Поликарбонат	1176	28	—	—
Поливинилхлорид	1260	45	391	454

* Значения T_3 — по данным [13]; КИ, T_B и T_{CB} — по данным [16].

В связи с тем, что в некоторых отраслях промышленности полимерные материалы эксплуатируются при повышенной концентрации кислорода в атмосфере, представляется важным обсудить зависимость температуры зажигания от концентрации кислорода. Из приведенных на рис. 1, данных [13, 14] следует, что в смесях, обогащенных топливом, температура зажигания уменьшается с увеличением концентрации кислорода; при концентрации кислорода в смеси выше стехиометрической T_s не зависит от концентрации кислорода ($[O_2]$).

Другой характеристикой, которая ответственна за зажигание материала, является τ_3 — время создания прогретого слоя, или время задержки зажигания. В работе [15] в предположении, что конденсированная фаза химически инертна, найдено необходимое условие зажигания, которое заключается в том, чтобы при температуре поверхности полимера T_s градиент температуры был не больше значения, определяемого следующим выражением:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\rho' C_p''}{\lambda'} \frac{2RT_s^2}{E} \cdot \frac{u'}{e}$$

Время задержки зажигания составляет [15]

$$\tau_3 = \frac{(T_s - T_0) EC_p'}{2RT_f^2 C_p''} \cdot \frac{\kappa' e^2}{(u')^2}$$

где C_p'' , C_p' — теплоемкости газовой и конденсированной фаз соответственно; ρ' , λ' и κ' — плотность, теплопроводность и температуропроводность конденсированной фазы соответственно; T_s — температура пламени, u' — скорость пиролиза, T_0 — начальная температура полимера.

Тепло, необходимое для создания прогретого слоя, рассчитывается по формуле:

$$q_3 = \frac{(T_s - T_0)^2 C_p'}{2RT_f^2 C_p''} \cdot \frac{\rho' e}{u'}$$

Найденные в работе [15] закономерности нельзя полностью перенести на случай горения полимера, так как во-первых не учитывалась эндотермическая реакция пиролиза в конденсированной фазе и во-вторых во время зажигания в зоне пламени присутствует источник зажигания (например, нагретое тело).

В работе [17] из рассмотрения условий сохранения потоков масс окислителя, горючего и сохранения общего теплового потока найдены условия существования стационарного фронта горения. Рассмотренная модель включает диффузионное пламя в газовой фазе, эндотермические реакции пиролиза в конденсированной фазе и создание прогретого слоя. Используя данные работы [17], авторы данного обзора нашли, что время задержки зажигания пропорционально температуропроводности полимера $\tau_3 \approx \text{const} \cdot \kappa_1$, так и в полученном в работе [15] выражении. Кро-

ме того, из данных [17] получена зависимость времени задержки зажигания от концентрации кислорода в окружающей среде:

$$\ln \tau_s \approx -2 \ln [O_2] + \text{const}$$

Эти выводы подтверждаются экспериментальными данными по зависимости времени задержки зажигания от теплофизических характеристик полимеров и концентрации окислителя в потоке, приведенными в [13, 18, 19].

III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

После того, как установился стационарный режим горения вблизи источника зажигания, в зависимости от условий окружающей среды (от концентрации кислорода, давления, температуры, скорости набегающего потока), теплофизических и термохимических свойств, геометрии образца и др., могут реализоваться два случая. Пламя либо локализуется, либо распространяется по поверхности полимерного материала, что приведет к увеличению очага горения и полному охвату пламенем горючего материала. Так как от размера очага горения зависят последствия пожара, вопросу о распространении пламени удалено в литературе большое внимание [20—33].

Поскольку точное решение двумерной задачи распространения пламени не представляется возможным, существует ряд приближенных моделей. Обычно задачу о распространении пламени по поверхности полимерного материала разделяют на два случая. Первый случай соответствует распространению пламени по поверхности образца из полимерного материала, толщина которого много больше толщины прогревого слоя. Такие материалы принято относить к термически толстым топливам. Второй случай — когда толщина полимерного образца сравнима с толщиной прогревого слоя; это термически тонкие материалы. Кроме того, теплообмен пламени с поверхностью полимера сильно зависит от направления скорости потока окислителя по отношению к скорости распространения пламени [20, 21].

Так, в модели Де Риса [28] рассмотрено распространение пламени по термически тонким и термически толстым топливам в предположении, что для термически тонких топлив доминирует передача тепла от пламени через газовую фазу, а для термически толстых — теплопередача идет через конденсированную и газовую фазы с учетом излучения от пламени. Для термически тонких слоев скорость распространения пламени v обратно пропорциональна толщине слоя топлива

$$v = \frac{V \bar{\lambda}''}{\rho' C_p' \delta} \cdot \frac{T_f - T_s}{T_s - T_0}$$

где δ — толщина слоя топлива. Для термически толстых образцов получено выражение:

$$v = \frac{\rho'' C_p'' \lambda'' v_a}{\rho' C_p' \lambda'} \left(\frac{T_f - T_s}{T_s - T_0} \right)^2$$

где v_a — параметр, определяющий скорость натекающего потока окислителя.

В дальнейшем были предложены модели распространения пламени [29, 32], в которых рассматривается решение уравнений тепло- и массопереноса для газовой и конденсированной фаз с последующей их сшивкой; получены приведенные ниже зависимости скорости распространения пламени от параметров среды и характеристик полимера. Для термически тонких полимеров:

$$v = \frac{\lambda'' Q_r [O_2] f(p, [O_2])}{L \rho' C_p' (T_s - T_0)}$$

Для термически толстых полимеров:

$$v = \frac{[\lambda'' Q_r [O_2] f(p, [O_2])]^2}{\lambda' \rho' C_p' C_p'' (T_s - T_0)^2}$$

Здесь Q_r — теплота сгорания полимера, p — давление, $[O_2]$ — концентрация кислорода в потоке. Эти эмпирические закономерности были подтверждены экспериментально в работе [33]; однако полученные зависимости не дают возможности представить физическую картину процесса.

Авторы работ [30, 34] путем решения уравнений теплового баланса в кромке распространяющегося пламени (в предположении, что передача тепла от пламени на полимер происходит за счет конвективного теплообмена и излучения) получили следующие выражения для скорости распространения пламени по термически тонким [34]:

$$v = \frac{1}{C_p' \rho'} \left(\frac{\lambda'}{\beta \delta} \right)^{1/2} \left[\frac{2(T_f - T_s) + Q_u}{T_s - T_0} \right]^{1/2}$$

и термически толстым топливам:

$$v = \frac{\alpha (T_f - T_s) + Q_u}{\beta \rho' [L + C_p' (T - T_0)]}$$

где α — коэффициент теплообмена; L — теплота газификации полимера; Q_u — тепловой поток излучения от пламени; β — коэффициент, связывающий скорость распространения пламени со скоростью линейного пиролиза в носике пламени. В полученные выражения в явном виде входит зависимость скорости распространения пламени от параметров внешней среды и характеристик полимера. Хотя эта модель и является приближенной, она хорошо описывает имеющиеся в литературе экспериментальные данные.

Для характеристики горения полимеров в условиях неподвижной (относительно поверхности) диффузионной кромки пламени (например, горение полимеров в противотоке газообразного окислителя, когда создается плоское пламя), Сп coldинг ввел параметр B (число Сп coldинга), который характеризует интенсивность тепло- и массопереноса в системе и возникает при решении уравнений тепло- и массопереноса на границе фаз [1]. В случае конвективного и молекулярного теплопереноса параметр B определяется уравнением:

$$B = \left\{ \frac{[O_2]}{r} \cdot Q_r - C_p'' (T_s - T_0) \right\} / L$$

где r — стехиометрический коэффициент реакции окисления.

Скорость диффузионного горения (\dot{m}) в этом случае описывается выражением:

$$\dot{m} \simeq \ln(1+B)$$

В работах [35—38] показано, что параметр B является важной характеристикой при оценке степени горючести материалов, и разработаны методы его вычисления для различных материалов при обработке экспериментальных данных по горению для конфигурации плоского пламени с обдувом окислителем сверху вниз в противоточном пламени. В работе [37] определены значения параметра B для различных полимеров при обдуве пламени потоком окислителя, и учтены вклады различных механизмов теплопередачи в величину B при горении на воздухе и в кислороде (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Величины параметра переноса B для некоторых полимеров [37]

Полимер	Параметр B	
	на воздухе	в кислороде
Полиметилметакрилат	1,38	13,6
Найлон 6-6	1,2	14,0
Поливинилхлорид	0,9	7,0
Полипропилен	0,67	11,6
Полистирол	0,6	9,4
Полиэтилен низкой плотности	0,58	10,3
Полиэтилен высокой плотности	0,55	9,7
Необработанный картон	0,51	4,5
Картон с 16% ингибитора	0,41	3,8
Картон с 25% ингибитора	0,17	2,2
Клен	0,16	2,1

IV. ПРЕДЕЛЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ДИФФУЗИОННОГО ПЛАМЕНИ ПОЛИМЕРОВ

В ряде исследований показано, что продукты превращения полимеров и газообразных и жидких углеводородов в подпламенной зоне практически совпадают [1, 40—44]. Срыв пламени полимеров происходит в газовой фазе по тем же причинам, что и в газовых диффузионных пламенах.

Основы теории диффузионного горения были заложены Бурке и Шуманом (см. [12]). Ими впервые была рассмотрена задача о горении коаксиальных параллельных газовых струй горючего и окислителя. Предполагается, что химическая реакция в пламени происходит бесконечно быстро (много быстрее диффузии); форма пламени определяется скоростью диффузии. Пламя в этой модели представляет собой бесконечно тонкую поверхность, с одной стороны которой находится окислитель, а с другой топливо, причем потоки окислителя и топлива, поступающие в пламя, находятся в стехиометрическом соотношении. Впервые в работе [45] было экспериментально подтверждено представление о пламени в виде поверхности горения, с одной стороны которой находится топливо, а с другой окислитель. Расчетная температура пламени в зоне реакции совпадает с адиабатической температурой предварительно перемешанной смеси горючего и окислителя.

Вывод о существовании пределов диффузионного пламени впервые сделал Зельдович [46]. Он решил одномерную задачу о горении сложных противонаправленных струй топлива и окислителя. При этом было показано, что при увеличении интенсивности потоков топлива и окислителя, поступающих в зону пламени, происходит уширение зоны пламени (в предположении одностадийной химической реакции с конечной скоростью) и понижение температуры зоны пламени вплоть до минимально возможного значения (T_f^*):

$$T_f^* = T_f - 3RT/E$$

Срыв диффузионного пламени происходит из-за того, что химическая реакция, скорость которой экспоненциально зависит от температуры, оказывается недостаточно быстрой, чтобы переработать поступающее в пламя и охлаждающее его вещество (топливо, окислитель), что приводит к дальнейшему охлаждению и погасанию пламени. Аналогичным образом может быть реализован срыв диффузионного пламени при постоянном потоке окислителя и уменьшении в нем концентрации кислорода. В [12] отмечается, что на практике диффузионное пламя оказывается более холодным, чем предсказывает теория, поскольку в тепловом балансе большую роль играют теплопотери за счет излучения в окружающую среду, обычно не учитываемые в теории.

При анализе предельных условий диффузионного пламени удобно пользоваться параметром: $Dam = \tau_d/\tau_x$, где Dam — число Дамкелера,

τ_d — характерное время диффузии (конвекции), τ_x — характерное время химической реакции [12].

В работе [8] приведен упрощенный вид выражения для числа Дамкелера для диффузионного пламени:

$$Dam = \tau_d \cdot [F] \cdot [O_2] \cdot \frac{B}{[O_2]} \cdot e^{-E/RT}$$

где τ_d — равно по порядку величины отношению l/w в случае вынужденной конвекции (l — характерный размер, w — скорость обдува), либо l^2/D — в случае диффузии; D — коэффициент взаимной диффузии топлива и окислителя; $[F]$ — концентрация топлива. Срыв пламени наступает при $Dam = Dam_{kp}$.

Из этого выражения, в частности, вытекает ряд возможных способов реализации ингибиования горения путем срыва пламени [8]: 1) Изоляция топлива и уменьшение тем самым его концентрации в пламени, 2) уменьшение концентрации окислителя, 3) охлаждение конденсированного топлива и окислителя; 4) ингибиование гомогенных и гетерогенных реакций; 5) увеличение скорости обдува пламени окислителем.

Все эти способы направлены в конечном счете на снижение температуры пламени; вместо условия срыва пламени $Dam = Dam_{kp}$, где Dam_{kp} — значение числа Дамкелера на пределе горения, можно рассматривать условие $T_f = (T_f)_{kp}$, где $(T_f)_{kp}$ — температура пламени на пределе горения [8]. Основываясь на этом равенстве, в случае, если известно значение $(T_f)_{kp}$ и прочие необходимые параметры системы, можно рассчитать предельные условия для пламени, исходя из уравнений теплового баланса [8].

В дальнейшем теория пределов диффузионного пламени применительно к полимерам, деструктирующим и газифицирующимся без остатка, для конфигурации плоского диффузионного пламени была развита в работах [41—44]. В работах [47—51] показана связь между предельными условиями горения полимерных материалов и различного рода теплопотерь. Получены формулы, описывающие влияние на критические условия конвективных, кондуктивных теплопотерь и теплопотерь за счет излучения, теоретически рассчитано явление «проскока» топлива и окислителя сквозь зону пламени в результате неполного сгорания.

Возможен другой подход к определению предельных условий горения полимеров, основанный на уравнении теплового баланса. Так, в работе [52] рассмотрена модель свечевого горения полимеров, которую автор положил в основу экспериментальной методики определения предельной минимальной концентрации кислорода, поддерживающей свечеобразное горение в условиях естественной конвекции.

V. ПЕРЕДАЧА ТЕПЛА ЗА СЧЕТ ИЗЛУЧЕНИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Впервые роль излучения при диффузионном горении была отмечена в работе [53], авторы которой исследовали зависимость скорости горения топлива в условиях естественной конвекции на воздухе от характерного размера очага горения. Начиная с диаметра очага горения ~ 20 см, механизм передачи тепла от пламени к топливу меняется от конвективного к теплопередаче излучением [8]. Излучение пламени с одной стороны приводит к увеличению прихода тепла на полимер и к возрастанию скорости выгорания полимера и скорости распространения пламени; с другой стороны, к понижению температуры пламени за счет теплопотерь в окружающую среду, к уширению зоны пламени и уменьшению кондуктивной и конвективной теплопередачи.

В ряде работ исследовано влияние излучения на процесс горения полимеров. Так, в [54] теоретически проанализировано влияние излучения на горение полиметилметакрилата на воздухе в случае одномерного пламени малого размера. Показано, что большую роль играет излу-

ТАБЛИЦА 3

Некоторые параметры * горения полимеров на воздухе в условиях естественной конвекции [55]

Полимер	T_f , °К	$Q_{и, f}$, Вт/см ²	Q_K , Вт/см ²	$Q_{и, s}$, Вт/см ²	$10^4 \cdot \dot{m}$, г/см ² ·с	γ
Полиоксиметилен	1400	5	17,5	6,7	6,5	1,0
Полиметилметакрилат	1400	20,1	7,62	10,7	10,5	0,85
Полиакрилонитрил	1350	28,7	6,84	18,2	8,5	0,87
Полистирол	1190	37,2	2,9	14,6	14,5	0,57

Обозначения: $Q_{и, f}$ — поток тепла излучением на полимер, Q_K — конвективный тепловой поток от пламени на полимер, $Q_{и, s}$ — излучение тепла поверхностью полимера, γ — полнота сгорания.

чение от поверхности полимера, которым обусловлены теплопотери и подогрев пламени. Полнота сгорания практически не оказывает никакого влияния на скорость выгорания полимера, поскольку при уменьшении полноты сгорания одновременно уменьшается стехиометрический коэффициент реакции окисления. В работе [56] проанализировано влияние концентрации кислорода в потоке на интенсивность излучения от пламени. Из табл. 3 видно, что полистирол, который характеризуется наименьшей полнотой сгорания и наибольшим излучением от пламени, горит быстрее остальных материалов. Для всех полимеров, кроме полиоксиметиlena, доминирует передача тепла на полимер за счет излучения; большую роль в процессе горения играет переизлучение тепла от поверхности полимера. Вследствие больших теплопотерь за счет излучения, температура пламени полистирола самая низкая.

В случае полимеров, горящих с образованием кокса, излучение от поверхности также играет большую роль. В [8] приведены данные измерений температуры в конденсированной фазе при горении древесины в условиях плоского противоточного пламени. Согласно этим данным, на поверхности горящей древесины при обдуве окислительной смесью с 53% кислорода со скоростью 115 см/с развивается температура 1870 К. Очевидно, что в этих условиях основным механизмом потерь, как и при горении угля, являются теплопотери за счет излучения от поверхности полимера, которые приводят к снижению скорости горения. Обычно на поверхности древесины при горении в условиях пожара развивается температура 700—800 К, при этом мощность излучения может достигать 0,6 Вт/см².

VI. МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПЛАМЕН ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ИНГИБИТОРАМИ

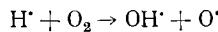
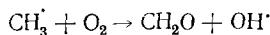
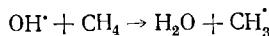
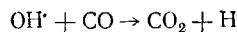
Диффузионные пламена углеводородов являются удобными модельными системами для изучения механизма ингибиции горения полимеров в газовой фазе. Однако до настоящего времени нет единого взгляда на природу ингибиции диффузионных пламен углеводородов различными химическими добавками. Как справедливо отмечено в [57], кинетика реакции в пламени смеси газов и в диффузионном пламени тех же самых газов вовсе не обязательно идентичны. Основным отличием диффузионного пламени является наличие подпламенной и послепламенной зон. Подпламенная зона характеризуется относительно малой концентрацией кислорода (или его отсутствием), высокой концентрацией топлива, достаточно высокой температурой и диффузионным потоком свободных радикалов из пламени. Это приводит к тому, что в подпламенной области реализуются условия, характерные для богатых топливом смесей газов, в которых возможны различные процессы, меняющие фактический состав топлива и ингибирующей добавки, поступающих в зону пламени. При наличии добавок в окислителе возможны аналогичные процессы их превращения с участием радикалов, диффундирующих из зоны пламени. Этим может объясняться различное

по отношению к действию ингибирующих добавок поведение диффузионного и предварительно перемешанного пламен.

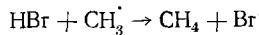
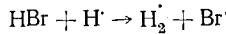
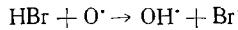
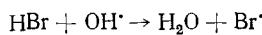
Остановимся подробно на действии галогенсодержащих добавок, поскольку по этому вопросу в литературе имеется наибольшее число данных. Согласно [58], существуют два подхода, объясняющих действие галогенсодержащих добавок в пламенах — химический и физический. Впервые химический подход был предложен в работе [59]. Ниже приведена типичная схема химического механизма ингибирования [58] на примере добавки HBr в предварительно перемешанном пламени, причем происходит замена радикала H(O[·], OH[·]) на менее активный радикал Br[·]



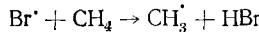
Реакция продолжения и разветвления цепи:



ингибирование:



регенерация ингибитора:



Эффективность действия галогенсодержащих ингибиторов возрастает в ряду F < Cl < Br < I [58]. Это является доводом в пользу справедливости химического механизма ингибирования. Существует множество работ по перемешанным системам, в которых показано, что малые добавки галогенсодержащих ингибиторов (несколько мольных процентов) замедляют в десять и более раз скорость распространения пламени и сильно влияют на пределы воспламенения [60].

Как правило, ингибирующее действие галогенсодержащих соединений связывают с образованием соединений HX (где X — атом галогена) и их последующим участием в ингибировании по приведенной выше схеме. В работе [58] отмечается, однако, что введение в полимер малых количеств галогенсодержащего ингибитора слабо влияет на предельные условия горения полимеров (на величину кислородного индекса КИ). Для снижения КИ полимера на несколько единиц требуется ввести в него до 15—20 масс.% галогенсодержащего ингибитора [61].

В работе [58] приведены данные, которые свидетельствуют в пользу так называемого «физического» механизма ингибирования, т. е. простого разбавления ингибитором горящей системы и понижения температуры пламени. В экспериментах по определению минимального количества ингибитора, которое надо добавить в предварительно перемешанную газовую смесь воздуха и углеводородов для предотвращения распространения пламени в этой смеси, было показано, что содержание галогена в смеси при этом составляет ~70 масс.% независимо от типа ингибитора и топлива. При этом F, Cl, Br, I оказывались одинаково эффективны при таком сравнении, в отличие от обычного метода сравнения — по числу молей ингибитора, необходимых для срыва пламени. Данные работы [62] подтверждают эти результаты в применении к диффузионным пламенам. Авторы [62] определяли содержание ингибитора по массе на пределе горения; измерения показывают, что независимо от типа ингибитора (CF₂Cl₂, CF₂ClBr, CF₃Br) и топлива (C₃H₈,

$\kappa\text{-C}_4\text{H}_{10}$) содержание галогена составляет $76,9 \pm 2,2$ масс.%. Этот результат свидетельствует о том, что при сравнении содержания в пламени галогенов по массе различные галогены практически одинаково эффективны, и что механизмы ингибиования совпадают в значительной степени для перемешанных и для диффузионных пламен.

Как отмечается в [58], роль галогенсодержащих ингибиторов, введенных в полимер, сводится к увеличению массы полимера, которую необходимо газифицировать, чтобы получить тот же поток топлива. Однако ряд исследований показывает, что невозможно объяснить действие ингибиторов лишь инертным разбавлением, т. е. снижением адиабатической температуры пламени. Так, эффективность многих ингибиторов зависит от полного давления в системе, хотя и найден ряд исключений из этого правила [63].

Ниже рассматриваются работы по исследованию действия на диффузионные пламена введенных в газовую fazу галогенсодержащих ингибиторов. Существуют две известные конфигурации пламени в таких экспериментах — с параллельным током (горелка Бурке — Шумана) и с противотоком топлива и окислителя. Эти конфигурации отличаются газодинамическими параметрами пламени. Системы с параллельным током характеризуются большими временами пребывания топлива в подпламенной зоне, меньшей конвекцией в направлении пламени; однако в них не исключено наличие частичного перемешивания топлива с окислителем в точке начала их границы, т. е. у холодной стенки. В противоточных системах всегда существует конвекция в направлении перпендикулярном пламени, которая влияет на концентрации реагентов и на распределение температуры в пламени. При учете этих возможных различий выводы из экспериментов обоих типов достаточно хорошо согласуются между собой.

Впервые исследование ингибиования диффузионных пламен галогенсодержащими соединениями было проведено в работе [64]. В условиях коаксиального тока топлива и окислителя определяли критическую концентрацию CH_3Br , вводимого с топливом либо с окислителем, приводящую к срыву пламени. Было, показано, что количество молей ингибитора, при котором наступает срыв пламени, при подаче ингибитора с воздухом в ~ 20 — 30 раз меньше, чем при введении его с топливом. В работах [65, 66] было исследовано влияние ингибиторов на пламя коаксиальной конфигурации и подтверждён вывод работы [64], о большей эффективности ингибитора при введении его с воздухом, чем при введении с топливом.

Авторы работы [67] приводят зависимости объемных концентраций ингибитора, вводимых с топливом в пламя на пределе горения, от скорости потока окислителя. Показано, что при таком сравнении эффективность ингибиторов убывает в ряду $\text{CF}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CCl}_4 > \text{CH}_3\text{Cl} \gg \text{N}_2$. Следует отметить, что сравнение объемных концентраций ингибиторов горения следует дополнять сравнением теплоемкостей потоков вводимых в пламя газов, как это сделано в [58].

Осуществлено спектрографическое исследование влияния галогенсодержащих ингибиторов на пламена углеводородов и водорода [68]. Показано, что введение ингибитора уменьшает свечение радикалов OH и HCO и увеличивает свечение радикала C_2 и сажи, а температура пламени понижается с увеличением концентрации ингибитора.

В работе [69] с использованием противоточной методики сравнивали эффективность различных ингибиторов, определяя содержание ингибитора (мол.%) в воздухе или топливе (метане), необходимое для срыва пламени, в зависимости от скорости обдува пламени. Тот факт, что CF_3Br при таком сравнении оказывается несколько эффективнее, чем CF_2ClBr , несмотря на большую теплоемкость последнего, свидетельствует о химическом характере действия ингибиторов.

Влияние ингибитора CF_3Br на диффузионное горение полиметилметакрилата и его мономера в условиях обдува противотоком пламени изучено в работе [44]. Ингибитор при этом вводился с окислителем.

Предположение авторов о том, что при введении ингибитора с окислителем лучше моделируется диффузионное пламя полимера, вызывает сомнение, так как при горении полимера ингибитор, переходящий в газовую фазу, взаимодействует с газифицированным топливом в подпламенной зоне. Введение CF_3Br в пламя с окислителем вызывало появление светящейся зоны пламени со стороны топлива, цвет пламени с голубого изменялся на голубовато-зеленый. Это связано с излучением сажи и ее предшественника C_2 (испускание в зеленой области, в соответствии с [64]). Важным результатом, полученным авторами [44], является обнаружение наличия кислорода на границе светящегося пламени. Введение ингибитора в пламя увеличивало проскок кислорода в подпламенную зону. Усиление сажеобразования, по мнению авторов, обусловлено либо продуктами превращения ингибитора, либо увеличением концентрации кислорода под пламенем. Увеличение проскока кислорода через пламя может быть связано с понижением температуры пламени, и, как следствие, с замедлением реакции в зоне пламени. Однако снижения температуры на пределе горения в присутствии CF_3Br практически не происходит.

Проведено спектрографическое исследование влияния $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CCl_4 и CHCl_3 на предварительно перемещенное и диффузионное противоточное ацетилен-воздушное пламя [70]. Показано, что введение ингибиторов в диффузионное пламя увеличивает в спектре интенсивность полос излучения C_2 и уменьшает интенсивность полос OH . В работе [63] предложен следующий механизм действия Cl^- , Br^- и I^- -содержащих ингибиторов. Введенные в пламя ингибиторы усиливают образование сажи, на частицах которой может затем происходить абсорбция молекулярного кислорода; фактически это должно снижать концентрацию кислорода в пламени и приводить к замедлению реакции, снижению параметров предельных условий. Авторы [63] не зафиксировали изменения концентрации радикала OH в пламени в присутствии ингибиторов, что расходится с имеющимися в литературе данными. Кроме того, их гипотеза об уменьшении концентрации кислорода в пламени не подтверждена экспериментально и находится в прямом противоречии с результатами работы [44].

В ряде работ по горению полимеров (например, [71—74]) предполагается, что галогенсодержащие ингибиторы «работают» в газовой фазе, так же как и в газовых пламенах. Авторы работ [73, 75] объясняют действие галогенов на горение замедлением реакций и снижением температуры пламени. Однако в работе [76], в которой приводятся данные о горении смесей полиметилметакрилата и хлорированного полизтилена, установлено, что (в отличие от газовой фазы, где Cl играет роль инертного разбавителя [58]) при участии Cl в процессах деструкции в конденсированной фазе возможно накопление на поверхности полимера сажи, образующейся, по-видимому, при отщеплении Cl в реакциях дегидрохлорирования.

VII. ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ИНГИБИТОРЫ ГОРЕНИЯ

Помимо соединений галогенов в качестве ингибиторов горения используют соединения Р, В, N и некоторых металлов типа Sb, As. Чаще других используют соединения фосфора; ниже приведены возможные механизмы их действия на горение полимеров, сформулированные в обзоре [77].

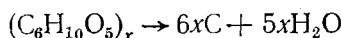
1. Воздействие на процессы в конденсированной фазе, увеличение негорючего остатка и уменьшение количества топлива, поступающего в пламя; влияние на гетерогенное окисление кокса.

2. Образование поверхностного стеклообразного или вязкого расплавленного слоя высококипящих фосфорных кислот, препятствующих протеканию процессов диффузии топлива и теплопередачи.

3. Ингибирование газофазных реакций.

Конкретный механизм действия фосфорсодержащих антиприренов зависит от природы полимеров. Так, при введении в полиэтилен, который не образует остатка при деструкции, соединения фосфора действуют в газовой фазе, а в эпоксидных композициях — по первым двум из указанных механизмов [78, 79]. Некоторые авторы полагают, что активными ингибиторами являются соединения лишь пятивалентного фосфора [77], хотя по данным [80] антиприреном является и аморфный красный фосфор. Согласно [81], эффективность ингибиторов связана со способом их введения в полимер.

Анализ литературных данных показывает, что хотя механизм действия фосфорсодержащих соединений в конденсированной фазе в целом неясен, можно выделить его основные характеристики. Так, в целлюлозных материалах в присутствии антиприренов растет выход кокса вследствие дегидратации [1]. Образование кокса происходит по следующей гипотетической схеме:



В работах [81, 82] предложен газофазный механизм действия соединений фосфора при горении полимеров. Так, авторы [82] предполагают, что в пламени происходит гетерогенная гибель радикалов на частицах P_2O_5 , образующихся при горении; это снижает скорость реакции в пламени и приводит к понижению его температуры.

В целом вопрос о механизмах действия фосфорсодержащих ингибиторов остается открытым. Имеется ряд эффектов, которые не находят пока объяснения. Так, например, в работе [82] показано, что, несмотря на повышение предельных характеристик горения полиметилметакрилата, ингибированного соединениями фосфора, скорость выгорания материала вдали от предельных условий возрастает. Ни один из механизмов ингибирования горения полимеров, приведенных в литературе, не позволяет объяснить этот факт. Как отмечается в ряде работ, при ингибировании горения полимеров галоген- и фосфорсодержащими соединениями происходит усиление сажеобразования, дымообразования, либо коксообразования. Коптящие, сажистые пламена являются сильно светящимися и в них большую роль играет теплопередача излучением [8]. При горении коксообразующих полимеров возможен переход от газового диффузионного пламени к гетерогенному окислению; в верхнем слое конденсированной фазы горящего полимера развиваются высокие температуры [37], что также может привести к мощному излучению от поверхности горящего полимера.

VIII. САЖЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Механизм образования сажи в диффузионных пламенах привлекает внимание многих исследователей [83—92]. В работе [1] приведена общая схема процессов, ведущих к образованию сажи в пламенах. В [90] выделено пять стадий этого процесса: 1) образование зародышей сажи (радикалов C_2^{\cdot} , C_2H^{\cdot} , полиароматических радикалов) в результате пиролитических реакций в подпламенной зоне с участием радикалов H^{\cdot} , O^{\cdot} и OH^{\cdot} , из пламени; 2) образование более крупных ядер сажи по механизму типа радикальной полимеризации и рекомбинации; 3) коагуляция ядер сажи в более крупные частицы; 4) развитие поверхностного роста частиц сажи; 5) гетерогенное выгорание частиц сажи в пламени.

Стадии 1 и 2 протекают по радикально-цепному механизму. На стадиях 3 и 4, большую роль играют ионные процессы [91]. Существуют и иные модели сажеобразования, однако они экспериментально обоснованы в меньшей степени [93]. На последней стадии большую роль играет степень дисперсности образовавшейся в подпламенной зоне сажи. Чем более мелкодисперсна сажа, тем больше ее поверхность и тем активнее она окисляется в пламени.

Диффузионные пламена метана и этана на пределе горения являются голубыми, не образуют сажи; по мере увеличения концентрации кис-

лорода в окислителе возрастает температура пламени, что вызывает усиление пиролиза топлива и сажеобразования [56]. Этот эффект прослеживается и при горении полимеров, причем полнота сгорания топлива в пламени по мере увеличения концентрации кислорода падает [94].

В работах [85, 86] исследовано влияние различных соединений Вг и СІ на процесс образования сажи в диффузионных пламенах углеводородов. Оказалось, что соединения Вг при подаче в диффузионное пламя как с топливом, так и с окислителем, способствуют сажеобразованию, а соединения СІ не вызывают заметного усиления сажеобразования. Механизм этого эффекта, по-видимому, заключается [85] в том, что введение в пламя галогенов снижает концентрации радикалов ОН, что в свою очередь приводит к росту концентрации зародышей сажи. Не исключено также участие галогенсодержащих соединений на стадии инициирования образования сажи. Аналогичный эффект наблюдается и для некоторых соединений фосфора, например POCl_3 [95].

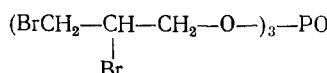
IX. МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫЕ АНТИПИРЕНЫ

Наиболее распространенные антипириены — фосфор- или галогенсодержащие соединения — являются в большинстве случаев весьма токсичными веществами, которые испаряются или выпотевают из материала в ходе его переработки и эксплуатации. Именно поэтому в последние годы активно развивается новый перспективный способ введения антипиренов в полимерные материалы в виде микрокапсул. В результате микрокапсулирования заключенные в полимерную оболочку мельчайшие частицы жидких, твердых или газообразных антипиренов оказываются изолированными от окружающей среды, но при этом сохраняют свойства ингибиторов горения.

Используя соответствующий материал оболочки, можно стабилизировать и даже улучшить физико-механические свойства полимерной композиции, поскольку антипирен в этом случае одновременно играет роль модификатора. Применение микрокапсулированных антипиренов (МКА) позволяет создавать материалы с обогащенной антипиреном рабочей поверхностью, что увеличивает их огнестойкость без существенного изменения физико-механических свойств. Кроме того, появляется возможность использовать в качестве антипиренов вещества, которые в некапсулированном виде для этих целей непригодны, например воду, а также вещества с низкой температурой кипения или высокотоксичные. Кроме того, в микрокапсулированном виде можно применять антипирины, которые в обычном виде не совмещаются с полимерной матрицей.

Способы микрокапсулирования условно делят на химические и физические. Методы фазового разделения основаны на фазовых превращениях в полимерных растворах. Капсулируемое вещество диспергируют в растворе полимера и затем, изменяя температуру, величину pH среды, концентрацию компонентов, инициируют фазовое разделение. В результате полимер выделяется из раствора и адсорбируется на частичках капсулируемого вещества, образуя вокруг них микрооболочки. Полимеризационные методы микрокапсулирования основаны на полимеризации или поликонденсации мономеров или форполимеров на частичках капсулируемого вещества. При физических способах микрокапсулирования используют центрифуги, распылительные аппараты и т. д. Для микрокапсулирования антипиренов обычно применяют фазовое разделение и полимеризационные методы.

Наиболее известным антипиреном, содержащим атомы фосфора и галогена, является *трис*-(2,3-дибромпропил)фосфат



представляющий собой токсичную жидкость. Получают его бромированием аллилового спирта с последующим взаимодействием 2,3-дибром-

пропанола с POCl_3 . Это один из самых распространенных антипиренов применяющихся для полиолефинов, полиэфиров, полиуретанов, полистирола [96]; на способы его микрокапсулирования имеется ряд патентов [96—101]. Микрокапсулы получают либо методом водно-фазового разделения (материал оболочки — меламиноформальдегид [97], мочевиноформальдегид [97], полисилоксан [100], декстрин [96], либо методом полимеризации, также в водной среде (материал оболочки — полиуретан [98—100], сополимеры этилена с метакрилхлоридом [100], стирола с дивинилбензолом [101]). Микрокапсулы *трист-(2,3-дигромпропил)fosфата* использовали при изготовлении огнестойких ковровых дорожек [97], огнестойкой краски, огнестойкого пенополиуретана [102, 103], для пропитки тканей с целью повышения их огнестойкости [100].

Существуют патенты на микрокапсулирование *трист-(2,3-дихлорпропил)fosфата* [98, 99], *трис-(1-хлор-3-бромизопропил)fosфата* [101], *трис-1(1-бром-3-хлоризопропил)fosфата* [101]. Описаны также способы микрокапсулирования трикрезилfosфата, красного fosфора, fosфата аммония и других fosфорсодержащих соединений. Трикрезилfosфат — жидкий маслообразный продукт, микрокапсулируют в полиуретановые [98, 99, 101], полиметилметакрилатные [101] и желатиновые [104] оболочки. Нашедший широкое распространение как замедлитель горения во многих полимерных материалах красный fosфор имеет тот недостаток, что при температурах переработки пластмасс в присутствии остаточной влаги он способен образовывать ядовитое вещество — fosфин. Применение этого антипирена в микрокапсулированном виде предотвращает образование fosфина; существует ряд способов микрокапсулирования красного fosфора [105—108].

При введении 10% микрокапсулированного fosфора в полимер значение КИ полiamида¹ возрастает на 5 единиц, а политетрафталата, полипропилена, полистирола — примерно на 2 единицы [106].

Из галогенсодержащих антипиренов наибольшее распространение нашли соединения, содержащие хлор и бром. Бромсодержащие соединения, как правило, более эффективны, хотя и более токсичны [96]. С одной стороны, они лучше инициируют распад полимерной цепи, с другой — образующиеся в предпламениющей области галогенводороды, являясь инертными разбавителями, снижают температуру пламени. Кроме того, галогены могут способствовать интенсификации сажеобразования в пламени. В настоящее время в микрокапсулированном виде применяют 1,1,2,2-тетрабромэтан [96, 97, 99] для получения самозатухающего пенополиуретана, 1,2-дигромэтан [96], хлорпарафины с содержанием хлора 12—72% [102, 110], которые используют как огнегасящие добавки к полиолефинам, полистиролу, полиуретану, натуральным каучукам и др.

Микрокапсулирование позволяет использовать в качестве антипиренов вещества, которые в некапсулированном виде применять вообще невозможно. Это, прежде всего, соединения с низкой температурой кипения — фреоны и низкокипящие углеводороды. В настоящее время разработаны методы капсулирования тетрафтордибромэтана, трихлортрифторэтана, тетрахлордифторэтана путем водно-фазового разделения [103, 111].

Особый интерес представляет микрокапсулирование воды и водных растворов антипиренов. Чаще всего для этих целей используется метод фазового разделения в тройных эмульсиях вода — масло — вода и метод межфазной конденсации и полимеризации. Воду микрокапсулируют в виде слабоконцентрированных солей типа алюминатов, боратов, калия, натрия и т. п. [112—122], чтобы получить прочную двойную оболочку, либо в виде концентрированных растворов водорастворимых антипиренов (fosфатов аммония, бромистого или хлористого аммония). Микрокапсулированную воду или ее растворы используют как наполнитель для уменьшения горючести волокон, пленок и т. п. Полученные микро-

¹ Величину КИ определяли по методу, описанному в работе [109].

капсулы диаметром ~ 5 мкм содержат от 68 до 75 масс.% воды, причем ее содержание не меняется после выдержки при нормальных условиях в течение 1 недели и при нагревании до 100°C в течение 1 ч [20], внешний вид микрокапсул также остается без изменений.

Режим переработки полимерных композиций, содержащих МКА, (температура, давление) должен быть таким, чтобы оболочка микрокапсул не разрушилась в ходе процесса. Материал оболочки по отношению к компонентам полимерной композиции должен быть либо инертным, либо взаимодействовать с самим полимером или его компонентами, способствуя тем самым упрочнению оболочек микрокапсул и укреплению их связи с полимером.

Для получения огнестойкого полиуретана рекомендуется вводить в него полистирольные микрокапсулы, содержащие воду или метафосфат натрия [119]. С этой целью применяют микрокапсулированный фреон-113 [123]. Разработан способ получения огнестойких литьевых полимерных композиций, в состав которых входит капсулированный негранический наполнитель и микрокапсулы с водой [124]. Такие композиции используют для изготовления пластмасс с высокой механической прочностью, которые можно применять как строительные материалы.

Исследования миграции антипирена из полимерной матрицы проводились на образцах, включающих декстриновые микрокапсулы с 90%-ным содержанием 1,1,2,2-тетрабромэтана [96]. Было установлено, что при выдержке образцов при 100° в течение 20 ч содержание МКА уменьшается на 5%, а некапсулированного антипирена — на 99% (т. е. он практически полностью улетучивается).

В работе [125] проводились исследования по определению горючести эпоксидного связующего на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отверженной полиэтиленполиамином и содержащей МКА. В качестве антипиренов применяли *трис*-(2,3-дibромпропил)fosfat, фреон-318B₂ (оболочка из резорцино-формальдегидной смолы) и фреон-114B₂ (оболочка из поливинилового спирта). Использовались микрокапсулы диаметром меньше 200 мкм; массовая доля антипирена в микрокапсулах составляла 85—98%. При оценке огнегасящего действия исследованных антипиренов в работе [125] было обнаружено, что их эффективность падает в ряду: *трис*-(2,3-дibромпропил)fosfat > фреон-318B₂ > фреон-114B₂. Значение КИ = 40 достигается при добавлении 50, 60 или 70 масс.% указанных добавок соответственно, а предельная концентрация кислорода $c_{\text{пр}} = 40\%$ достигается при 65—74 масс.% добавок. Действие *трис*-(2,3-дibромпропил)fosфата в виде МКА, согласно данным работы [126], проявляется в конденсированной фазе так же, как и в случае некапсулированного антипирена.

Для выяснения механизма действия МКА было изучено [127—129] влияние типа антипирена, материала оболочки, размера микрокапсул на температуру их вскрытия как в чистом виде, так и в полимерной матрице, а также была сопоставлена эффективность действия антипиренов, введенных в полимерную матрицу в свободном виде и в виде микрокапсул. В качестве антипиренов использовались четыреххлористый углерод, трихлорэтилfosfat, *трис*-(2,3-дibромпропил)fosfat, фреоны-114B₂, -318B₂, вода и др. Оболочкой микрокапсул служили поливиниловый спирт, желатина, полимочевина, а в качестве полимерной матрицы, как правило, использовалась эпоксидная смола.

Установлено, что при скорости нагрева 10 град/с температура вскрытия микрокапсул совпадает с температурой, при которой начинается интенсивное разложение материала оболочки. Независимо от типа антипирена и размера микрокапсул, температура их вскрытия в случае оболочек из поливинилового спирта, полимочевины и желатины составляет 210—240, 200 и 70—85° соответственно [129], причем диапазон температур, в котором происходит вскрытие 80% микрокапсул фракций одного размера, не превышает 10°.

По типу вскрытия микрокапсул антипирены можно разделить на два класса. К первому классу относятся низкокипящие жидкости типа фрео-

нов, CCl_4 , H_2O и т. п., которые характеризуются тем, что к моменту вскрытия жидкость, заключенная в оболочку, сильно перегрета, при достижении температуры вскрытия микрокапсул они «взрываются», что сопровождается резким уменьшением массы образца; ко второму классу относятся высококипящие жидкости (антиприены типа *трист-(2,3-дигидропропил)fosфата*, *трихлорэтилfosфата* и т. п.) либо твердые вещества. Для МКА второго класса характерно то, что при повышении температуры образца происходит плавное уменьшение его массы.

Рассмотрим вначале механизм действия антиприенов второго класса, введенных в полимерную матрицу. При нагревании материала происходит вскрытие микрокапсул, и антиприен переходит в расплав полимера в поверхностном слое образца. Присутствие антиприена в зоне пиролиза интенсифицирует процессы коксообразования на поверхности горящего полимера, а это, в свою очередь, приводит к изменению условий тепло- и массообмена между поверхностью полимера и пламенем. При нарушении теплового баланса горение полимера прекращается. При увеличении концентрации антиприена происходит плавное возрастание КИ. Эффективность МКА этого класса такая же, как и эффективность при применении этих антиприенов в свободном виде. Существенного повышения значений КИ для этих систем можно достичь лишь при введении в полимерную композицию больших (до 30—40 масс.%) количеств антиприена. Введение такого количества антиприена в свободном виде не представляется возможным, так как он будет выпотевать из полимерной матрицы, тогда как применение МКА позволяет решить эту проблему.

В случае МКА первого класса, для которых вскрытие оболочки микрокапсул сопровождается критическими явлениями («микровзрывами»), жидкость к моменту вскрытия микрокапсул оказывается сильно перегретой. Устойчивое перегретое состояние жидкости внутри оболочки, по-видимому, обусловлено отсутствием зародышей парообразования. При достижении температуры разложения материала оболочки в ней образуются дефекты, которые приводят к разрушению микрокапсулы. «Микровзрыв», которым сопровождается разрушение микрокапсулы, тем сильнее, чем сильнее перегрета жидкость. Если жидкость в капсule не перегрета и ее температура кипения выше температуры начала разложения материала оболочки, то происходит постепенный распад последней и медленное испарение жидкости.

Как видно из рис. 2, при введении в полимер низкокипящего МКА в малых концентрациях не происходит изменения температуры его разложения. Резкое снижение температуры начала разложения происходит при концентрации ~2 масс.% МКА в образце. При этой концентрации начинает проявляться так называемый эффект диспергирования. Размер диспергирующих частиц полимера и скорость их уноса зависит от силы «микровзрыва». При «микровзрыве» частички полимера отрываются от основной массы и уносятся из зоны пламени, не успевая сгореть. Установлено [129], что при увеличении концентрации МКА более 3% температура начала разложения остается постоянной и равной температуре начала деструкции оболочки микрокапсулы и не зависит от типа матрицы.

На примере исследования горючести эпоксидных полимеров в присутствии МКА с использованием описанной в [109] методики определения КИ и метода оценки минимальной энергии зажигания, разработанного в [130], было показано, что при увеличении процента диспергирования полимера возрастают его КИ и температура зажигания, т. е. снижается степень горючести. Установлено также, что размер микрокапсул существенно сказывается на эффективности снижения горючести полимера в присутствии МКА (рис. 3), причем в зависимости от типа антиприена максимальное значение КИ наблюдается при различном диаметре микрокапсул [127]. В заключение следует отметить, что несмотря на сложность физического механизма действия, применение антиприенов в микрокапсулированном виде чрезвычайно эффективный

способ снижения горючести полимерных материалов, и не вызывает сомнений перспективность развития этой области химии и технологии полимеров.

Таким образом, на основе анализа приведенных в обзоре данных можно сделать вывод о том, что при разработке путей снижения горючести полимеров необходимо уделять большое внимание структуре полимера, взаимодействию ингибитора с полимером, учитывать реакции деструкции в конденсированной фазе полимера и ингибитора и превращения в газовой фазе.

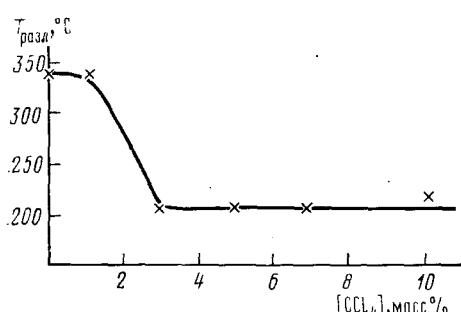


Рис. 2

Рис. 2. Влияние содержания микрокапсулированного антиприпира (CCl_4) на температуру начала разложения полимерной матрицы $T_{\text{разл}}$ [129]

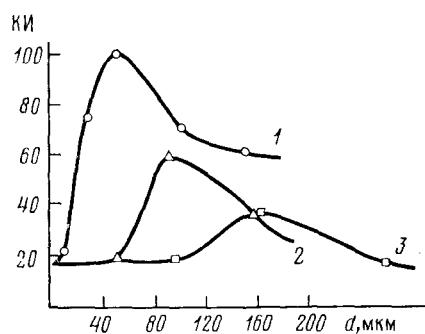


Рис. 3

Рис. 3. Влияние размера микрокапсул (d) и типа МКА на эффективность ингибиции горения эпоксидной композиции ЭД-20+полиэтиленполиамин: 1 — CCl_4 , 2 — фреон-318B₂, 3 — фреон-114B₂, содержание МКА равно 7 масс.% по данным [128]

Исходя из имеющихся в литературе данных, можно наметить следующие основные пути снижения горючести полимеров: 1) введение в полимер катализаторов коксообразования. В зависимости от типа полимера, это могут быть соли металлов, фосфорсодержащие соединения, галогенсодержащие соединения с окисью сурьмы и т. п. При образовании кокса на поверхности горящего полимера происходит ухудшение тепло- и массообмена пламени с поверхностью полимера, уменьшается поток горючего в зону пламени и пламя гаснет; 2) применение полимеров в сочетании с негорючими материалами с большой теплоемкостью и теплопроводностью (наполненные, либо в конструкциях); 3) введение в полимер добавок, при пиролизе которых в газовую фазу добавляются инертные разбавители, что уменьшает температуру пламени и приводит к его погасанию; 4) введение в полимер добавок, при разложении которых в газовую фазу попадают активные ингибиторы газофазных реакций окисления (наиболее эффективными являются бромсодержащие соединения), что также приводит к срыву пламени.

Очень интересным и перспективным является новое направление — применение микрокапсулированных антиприпиров. В этом случае проявляется сразу несколько типов эффектов: диспергирование полимера с поверхности, приводящее к уменьшению полноты сгорания полимера (до 50 масс.% полимера уносится из зоны пламени); физическое разбавление пламени, приводящее к уменьшению его температуры; химическое ингибирирование реакций в пламени, в случае микрокапсулирования эффективных газофазных ингибиторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
2. Теплопередача при пожаре/Под ред. П. Белекшира, М., Стройиздат, 1981.
3. Van Krevelen D. W. In: Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers, 1977, № 4, p. 119.
4. Fabris H. J., Sammer J. G. Rubber Chem. Technol., 1977, v. 50, p. 523.
5. Tewarson A., Pion R. F. Combust. and Flame, 1976, v. 26, p. 8.

6. Хардин А. П., Воробьев В. Н., Тужиков О. И., Рахмангулова Н. И., Тарасов В. А. В сб.: Огнезащищенные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Таллин, 1981, с. 21.
7. Gross D., Zojfus J. J., Robertson A. F. Amer. Soc. Testing Materials, 1967, p. 166.
8. Williams F. A. Progr. Energy Comb. Sci., 1982, v. 8, p. 317.
9. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
10. Мержанов А. Г., Аверсон А. Э. Современное состояние тепловой теории зажигания. Препринт. М.: ИХФ АН СССР, 1970.
11. Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 16.
12. Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
13. Филиппов А. А., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Ениколовов Н. С. В сб.: Горение полимеров и создание ограниченно-горючих материалов. Волгоград, 1983, с. 13.
14. Kachi H., Jellinek H. H. G., Hall M. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 1131.
15. Зельдович Я. Б. Ж. эксперим. теор. физики, 1942, т. 12, с. 498.
16. Flammability Handbook for Plastics/Ed. by C. Hilado. New York, 1975.
17. Либрович В. Б. Ж. прикл. математики технич. физики, 1968, № 2, с. 36.
18. Абдурагимов И. М., Серков Б. Б., Янтовский С. А. В. сб.: Материалы совещ. по механизму ингибирования цепных газовых реакций. Алма-Ата, 1971, с. 213.
19. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. В сб.: Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, 1977, с. 11.
20. Williams F. A. In XVI Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1976, p. 1281.
21. Hirano T., Noreukis S. E., Waterman T. E. Combust. and Flame, 1974, v. 22, p. 353.
22. Tarifa C. S., Torralbo A. M. XI Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1967, p. 533.
23. Ennoussi H. W. In: X Int. Symp. on Combustion Pittsburg: Combust. Inst., 1965, p. 268.
24. Perrins L. E., Pettett K. J. Fire Flammability, 1974, v. 5, № 1, p. 85.
25. Shunichi T., Yuzo O. Combust. Sci. Technology, 1974, v. 9, № 1—2, p. 1.
26. Fernandez-Pello A., Williams F. A. XV Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1974, p. 43.
27. Sibulkin M. Combust. Sci. Technology, 1974, v. 9, № 1—2, p. 75.
28. De Ris J. XII Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1969, p. 241.
29. Lastrina F. N., Magee R. S., McAlevy R. F. In XIII Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1971, p. 935.
30. Рыбакин С. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1110.
31. Sibulkin M., Hansen A. G. Combust. Sci. Technology, 1975, v. 10, № 1—2, p. 85.
32. McAlevy R. F., Magee R. S. XIII Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1971, p. 215.
33. Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед. 1979, т. 21A, с. 11.
34. Рудакова Т. А., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. В сб.: Горение полимеров и создание ограниченно-горючих материалов. Волгоград, 1983, с. 11.
35. Kanbury A. M. XV Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1974, p. 193.
36. Holwe D. J., Sawyer R. E. Report ME-74-2. University of California, Berkley, 1974.
37. Holwe D. J., Sawyer R. F. XV Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1974, p. 351.
38. Matthews R. D., Sawyer R. F. J. Fire Flammability, 1976, v. 7, p. 200.
39. Jonlain P., Most J. M., Fusean Y., Sztaf B. XVII Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1978, p. 1041.
40. Ксандопуло Г. И. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
41. Williams F. A. Fire Safety Journal, 1981, № 3, p. 163.
42. Kent J. H., Williams F. A. XV Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1975, p. 315.
43. Seshadri K., Williams F. A. Int. J. Heat Mass Transfer, 1978, v. 21, p. 251.
44. Seshadri K., Williams F. A. In: Halogenated Fire Suppressants/Ed. by R. Gaun. Washington: A. C. S. Symposium Ser., 1975, p. 149.
45. Hottel H. C., Hawthorne W. R. III Symp. on Combustion. Baltimore, 1949, p. 254.
46. Зельдович Я. Б. Ж. теор. физики, 1949, т. 19, с. 1199.
47. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Физика горения и взрыва, 1981, № 2, с. 3.
48. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 1369.
49. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Химич. физика, 1982, с. 994.
50. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Физика горения и взрыва, 1981, № 3, с. 37.
51. Марголин А. Д., Крупкин В. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 1326.
52. Martin F. J. Combust. and Flame, 1968, v. 12, № 2, p. 125.
53. Блинов В. И., Худяков Г. Н. Докл. АН СССР, 1957, т. 113, с. 1094.
54. Sohrab S. H., Linan A., Williams F. A. Combust. Sci. Technology, 1982, v. 27, № 3—4, p. 143.
55. De Ris J. XVII Int. Symp. on Combustion. Pittsburg: Combust. Inst., 1979, p. 1003.
56. Махаринский Л. Е., Рудакова Т. А., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Физика горения и взрыва, 1983, № 5, с. 37.

57. Williams F. A. In: Annual Review of Fluid Mechanics, 1971, v. 3, p. 171.
58. Larsen E. R., Ludwig R. B. J. Fire and Flammability, 1979, v. 10, p. 69.
59. Fryburg G. NACA-TN (National Aeronautic and Administration Technical Note, U. S. A.), 1950, p. 2102.
60. Ингибирирование цепных газовых реакций/Под ред. Г. И. Ксандопуло. Алма-Ата, 1971.
61. Ravey M., Fischler Th. Fire and Material, 1978, v. 2, № 2, p. 73.
62. Petrella R. V., Sellers G. D. Fire Technology, 1970, p. 93.
63. Кокурин А. Д., Виноградов В. Н. Ж. прикл. химии, 1979, № 1, с. 152.
64. Simmons R. F., Wolfhard H. G. Faraday Soc., 1956, v. 52, p. 53.
65. Creitz E. C. J. Res. Nat. Bur. Stand. USA. Physics and Chemistry 1961, v. 65, A, p. 389.
66. Creitz E. C. J. Chromatogr. Sci., 1972 v. 10, p. 168.
67. Friedman R., Levy J. B. Combust. and Flame, 1963, № 7, p. 195.
68. Ibiricu M. M., Gaydon A. G. Ibid., 1964, № 8, p. 51.
69. Milue T. A., Green C. L., Benson D. K. Ibid., 1970, № 15, p. 255.
70. Нестеренко Н. А., Таран Э. Н. Физика горения и взрыва, 1978, № 5, с. 96.
71. Hastie J. W. J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, 1973, v. 77A, p. 733.
72. Жубанов Б. А., Гибов К. М., Абдикаримов М. Н., Осадчая Е. Ф. В сб.: Горение гетерогенных и конденсированных систем. Черноголовка, 1980, с. 65.
73. Creitz E. C. J. Res. Nat. Bur. Stand. USA, 1970, v. 74A, p. 581.
74. Гибов К. М., Назарова С. А., Жубанов Б. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим.. 1978, № 1, с. 60.
75. Баратов А. Н., Иванов Е. Н. Пожаротушение на предприятиях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1971, с. 400.
76. Uehara Y., Kohara T. Proc. Int. Symp. on Flammability and Fire Retardants, Cornwall (Ontario), 1974, p. 180.
77. Lyons J. W. The Chemistry and Uses of Fire Retardants. New York: Wiley Interscience, 1970.
78. Ксандопуло Г. И., Чувашова С. П., Кононенко К. И., Гибов К. М. В сб.: Ингибирирование цепных газовых реакций. Алма-Ата, 1971, с. 223.
79. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Алемовский С. Т. Высокомолек. соед. 1977, т. 19Б, с. 283.
80. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов М.: Химия, 1976, с. 157.
81. McGill W. Y. Flame Retardancy in Polymer, 1977, v. 3, № 6, p. 100.
82. Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А. Высокомолек. соед., 1978, т. 20Б, с. 873.
83. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Каширов Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
84. Haynes S., Jander H., Wagner H. G. XVII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Combust. Inst., 1979, p. 1365.
85. Schug K. P., Manheimer-Timnat Y., Yaccarino P., Glassman I. Combust. Sci. Technology, 1980, v. 22, p. 235.
86. Garner F. A., Long R., Graham A. J., Badakshan A. VI Int. Symp. on Combustion. New York, 1957, p. 802.
87. Haynes B. S., Wagner H. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1980, B. 84, S. 499.
88. Fenimore C. P., Jones G. W. Combust. and Flame, 1969, v. 13, p. 303.
89. Jagoda J. J., Prado G., Lahaye J. Ibid., 1980, v. 37, p. 261.
90. Meier Zu Kocher H. Combust. Sci. Technology, 1972, v. 5, p. 219.
91. Bulewics E. M., Evans D. G., Jen Kins D. R. Combust. and Flame, 1971, v. 17, p. 87.
92. Surovkin V. F. Solid Fuel Chemistry, 1976, v. 10, p. 92.
93. Jensen F. Proc. Roy. Soc., 1974, v. A 338, p. 375.
94. Tewarson A. J. Fire and Flammability, 1977, v. 8, p. 115.
95. Яндоский С. А., Шварцман Н. А., Порсов М. И. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 1109.
96. Praetzel H. E. Пат. США 3660321 (1972); Изобрет. за рубежом, 1972, вып. 16, № 11, с. 9.
97. Vincent D. N. Пат. США 3859151 (1975); Изобрет. за рубежом, 1975, вып. 22, № 2, с. 16.
98. Vincent D. N. Пат. США 4138356 (1979); Изобрет. за рубежом, 1979, вып. 58, № 10, с. 13.
99. Vincent D. N. Пат. США 3968060 (1976); Изобрет. за рубежом, 1976, вып. 25, № 21, с. 12.
100. Syunya I. Пат. США 3870542 (1975); РЖХим., 1974, С1056.
101. Hiroshi S. Пат. США 3852401 (1974); Изобрет. за рубежом, 1974, вып. 19, № 23, с. 12.
102. Chambers P. Polymer Age, 1975, v. 6, № 5, p. 135.
103. Eichel H. I. Пат. США 3317433 (1967); Изобрет. за рубежом, 1967, вып. 838, № 1, с. 42.
104. Мацуносита Э. Яп. пат. 16825 (1975); Изобрет. за рубежом, 1976, вып. 26, № 1, с. 58.
105. Wuesthoff F. Пат. ФРГ 2625674 (1976); Изобрет. за рубежом; 1979, вып. 25, № 24, с. 71.
106. Wuesthoff F. Пат. ФРГ 2625691 (1976); Изобрет. за рубежом, 1976, вып. 25, № 24, с. 71.

107. *Wuesthoff F.* Пат. ФРГ 2754515 (1978); Изобрет. за рубежом, 1978, вып. 56, № 21, с. 82.
108. *Tacke P.* Пат. ФРГ 2646835 (1978); Изобрет. за рубежом, 1978, вып. 56, № 17, с. 78.
109. *Fenimore C. P., Martin F. I.* Modern Plastics, 1966, v. 44, № 11, p. 141.
110. Химические добавки к полимерам (Справочник). М.: Химия, 1981, с. 226.
111. *Halt R.* Pharm. Ind., 1973, v. 35, № 1, p. 5.
112. *Hiroshi S.* Пат. США 3790497 (1974); Изобрет. за рубежом, 1974, вып. 4, № 3, с. 14.
113. Яп. пат. 8346 (1977); С. А., 1977, v. 87, 69400.
114. Яп. пат. 45136 (1974); Изобрет. за рубежом, 1975, вып. 6, № 15, с. 112.
115. Яп. пат. 45141 (1974); Изобрет. за рубежом, 1975, вып. 6, № 15, с. 114.
116. *Stigter N. A.* Пат. Голландии 137652 (1973); РЖХим., 1974, № 18, С1449.
117. *Kimura T.* Яп. пат. 45134 (1974), РЖХим., 1975, 20, Т644.
118. Яп. пат. 12470 (1973); С. А., 1974, v. 80, 49206.
119. *Takahashi I.* Яп. пат 69545 (1976); С. А., 1976, v. 85, 144259.
120. *Фудзисава С., Кондо А.* Яп. пат. 43432 (1972); РЖХим., 1973, 18C1077.
121. *Sterling F. H.* Брит. пат. 1433930 (1976); Изобрет. за рубежом, 1976, вып. 1, № 10, с. 2.
122. *Bayless R. G.* Пат. США 3674704 (1972); Изобрет. за рубежом, 1972, вып. 4, № 14, с. 8.
123. *Ishikawa T.* Яп. пат. 15297 (1977); Изобрет. за рубежом, 1978, вып. 56, № 1, с. 125.
124. *Okumura M.* Яп. пат. 35694 (1973); С. А. 1974, v. 81, 64656.
125. Медихов А. С., Болодъян И. А., Синельщиков В. В., Третьяков В. А. В сб.: Пожарная профилактика. М.: Стройиздат, 1974, вып. 9, с. 21.
126. Жевлаков А. Ф., Болодъян И. А. В сб.: Вопросы горения и тушения полимерных материалов в обогащенных кислородом средах. ВНИИПО, 1979, вып. 3, с. 36.
127. Айвазян Г. Б., Попова Т. В., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Вилесова М. С., Босенко М. С., Станкевич Р. П. В сб.: Огнезащищенные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Таллин, 1981, с. 105.
128. Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Вилесова М. С., Ениколовян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 889.
129. Попова Т. В., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Тезисы докл. VI Междунар. микросимп. по полимерным композициям. Будапешт, 1983, с. 63.
130. Филиппов А. А., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Ениколовов Н. С. Тезисы V Всесоюзн. конф. по горению полимеров и созданию ограниченно-горючих материалов. Волгоград, 1983, с. 48.

Институт химической физики АН СССР, Москва