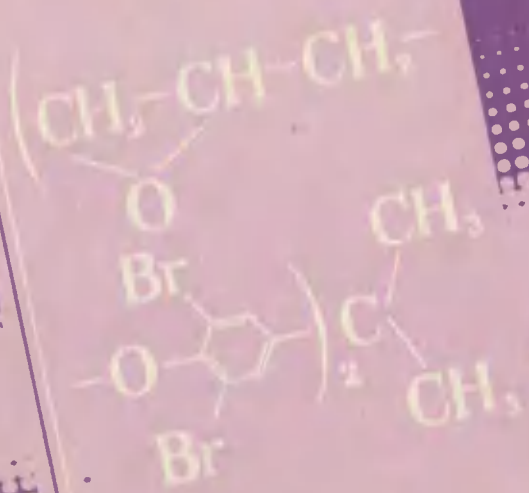


Химия -
технология

Л. Н. Машляковский
А. Д. Лыков
В. Ю. Репкин

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ



Л. Н. Машляковский
А. Д. Лыков
В. Ю. Репкин

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Spliner



ЛЕНИНГРАД „ХИМИЯ“
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1989

ББК 6П7.51
М 38
УДК 667.637.4:699.81

Рецензент: д-р хим. наук Н. А. Халтуринский

Машляковский Л. Н. и др.

М 38 Органические покрытия пониженной горючести/Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. — Л.: Химия, 1989.— 184 с.: ил.
ISBN 5-7245-0304-2

Рассмотрена специфика высокотемпературного пиролиза и горения тонких полимерных пленок и органических покрытий. Описаны способы снижения горючести покрытий. Представлен ассортимент промышленных лакокрасочных материалов. Даны методы оценки горючести и пожароопасности органических покрытий и пленок.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся созданием и применением огнезащищенных полимерных материалов, специалистов лакокрасочной промышленности, а также других отраслей — машино-, судо- и самолетостроения, строительства и т. д.

2804090000-063
М—63-89
050(01)-89

ББК 6П7.51

ISBN 5-7245-0304-2

© Издательство „Химия”, 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

В „Комплексной программе химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 года” большое внимание уделяется созданию полимерных материалов нового поколения с улучшенными эксплуатационными свойствами. В последнее время все более ужесточаются требования к полимерным материалам, в том числе органическим покрытиям, одной из главных технических характеристик которых стала пониженная горючесть. Особенно остра проблема снижения горючести материалов, используемых в судо-, вагоно- и самолетостроении, так как пожары на транспорте приводят к катастрофическим последствиям. Необходимость увеличения объемов производства негорючих декоративно-отделочных и конструкционных материалов отмечалась в марте 1988 года на Совещании в ЦК КПСС по вопросам, связанным с обеспечением безопасности движения на железнодорожном, воздушном, морском и речном транспорте.

Возрастающая потребность в полимерных материалах пониженной горючести нашла отражение в большом числе научно-исследовательских работ. Теоретическим и прикладным исследованиям по снижению горючести пластмасс посвящен ряд монографий, опубликованных в последние 10—15 лет. Лакокрасочные материалы и покрытия характеризуются рядом специфических особенностей, определяемых тем, что один из геометрических параметров покрытий (а именно их толщина, составляющая 0,1—0,2 мм) много меньше других, а также применением покрытий для защиты подложек различной природы, — как горючих, так и негорючих. Существенно меняются условия тепло- и массообмена при высокотемпературном пиролизе и горении лакокрасочных покрытий, а также скорости распространения пламени. Все это определяет выбор способа снижения горючести, его специфику.

В предлагаемой читателям книге основное внимание уделено особенностям горения полимерных пленок и покрытий, распространению пламени по поверхности, критическим условиям горения пленок, влиянию размеров и природы пленок и подложек, характеристикам горючести основных пленкообразователей, способам снижения горючести покрытий. Рассмотрены также принципы составления рецептур и ассортимент лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести, как находящихся в стадии разработки, так и освоенных промышленностью, механизм их огнезащитного действия и области применения. Отражены наиболее часто применяемые методы испытаний горючести покрытий.

Книга не претендует на исчерпывающее рассмотрение всех вопросов, связанных с проблемой получения органических покрытий пониженной горючести. Тем не менее, авторы надеются, что она окажется полезной для специалистов, занимающихся как созданием, так и применением лакокрасочных материалов, и с благодарностью примут все замечания и пожелания читателей.

Проблема создания и использования органических покрытий пониженной горючести своими корнями уходит в эпоху Римской империи, когда древесину для снижения горючести подвергали пропитке уксусом и вымачиванию в водно-глинистой суспензии. Химические способы огневой защиты горючих объектов совершенствовались на протяжении многих лет. Снижения горючести деревянных изделий и конструкций, тканей и других материалов на основе природных полимеров добивались за счет введения тех или иных огнезащитных средств, которые подбирали с таким расчетом, чтобы под действием сильного нагревания они разлагались с выделением негорючих газов и предпочтительно с поглощением теплоты. В результате над поверхностью защищаемого материала создавалась своеобразная газовая подушка, способствующая разбавлению летучих горючих продуктов термодеструкции полимера и препятствующая доступу кислорода в зону горения. Кроме того, часть теплоты, подведенной к полимерному материалу, поглощалась огнезащитной добавкой за счет ее разложения и испарения.

Достижение качественно более высокого уровня огневой защиты горючих полимерных материалов обычно связывают с работами Ж. Л. Гей-Люссака, предложившего в 1820 г. пропитывать ткани и театральный реквизит раствором смеси буры, фосфата и хлорида аммония. После этого долгие годы такие неорганические вещества оставались главными огнезамедляющими добавками к материалам на основе природных полимеров.

Необходимость поиска более эффективных способов снижения горючести полимерных изделий была вызвана резким увеличением производства и применения синтетических полимеров, многие из которых горят лучше, чем древесина. С расширением применения полимеров в строительстве, в производстве транспортных средств, в быту резко возросла вероятность и потенциальная опасность пожаров. Во избежание загораний, особенно от маломощных источников зажигания (спички, непотушенные сигареты, искрение электроприборов), следовало либо запретить или резко ограничить использование изделий из горючих полимерных материалов, либо существенно понизить их горючесть. Так контроль за ограничением горючести полимерных материалов стал неотъемлемой частью процесса роста их производства и применения.

Традиционная пропитка изделий минеральными добавками в случае синтетических полимеров часто не давала надежной огневой защиты, а иногда становилась невозможной. Она, например, неприемлема для лавсана и многих других синтетических волокон. Точно так же этот подход не может быть рекомендован для снижения горючести ряда объектов

интерьеров жилых помещений и общественных учреждений. Развитие химических способов снижения горючести и пожароопасности современных полимерных материалов и изделий на их основе в настоящее время связано в основном с поиском новых эффективных замедлителей горения, хорошо совмещающихся с полимерами, не требующих введения в больших количествах и мало влияющих на основные эксплуатационные свойства защищаемых объектов.

Проблема пожароопасности полимерных материалов непосредственно касается и широко применяемых в народном хозяйстве защитно-декоративных лакокрасочных покрытий, в состав которых входят горючие органические пленкообразователи. Особенностью полимерных пленок и покрытий является то, что один из их геометрических размеров (толщина) много меньше других. Вследствие этого, например, такой важный с точки зрения развития пожара вид горения, как распространение пламени по поверхности, в случае органических пленочных материалов может протекать с гораздо большей интенсивностью, чем в случае массивных полимерных изделий. По этой же причине более ограничен и выбор способа снижения горючести лакокрасочной пленки.

Большое влияние на горючесть покрытий оказывает и природа подложки. Прежде всего это касается материалов, которые по отношению к лакокрасочной пленке являются более горючими (стеклопластики, пеноматериалы, ткани). Напротив, металлические и некоторые другие поверхности, обеспечивающие сток теплоты из горячей зоны через подложку, могут повышать огнезащитные характеристики системы. Однако необходимо помнить, что даже покрытия зданий следует рассматривать как источник потенциальной пожарной опасности, возрастающей с увеличением толщины красочного слоя.

Первые упоминания об органических покрытиях пониженной горючести (в современном смысле) относятся к 1837 г., когда ряд неорганических добавок, в том числе известь, поташ, квасцы, был рекомендован в качестве специальных компонентов водных или масляных красок, обеспечивающих защиту окрашенных зданий от огня. В 1884 г. впервые были отмечены огнегасящие свойства соединений, содержащих сурьму, но из-за долгого отсутствия их промышленного производства введение этих соединений, и в первую очередь оксида сурьмы (III), в состав лакокрасочных материалов стало возможным значительно позже. В 1898 г. в качестве замедлителей горения органических покрытий были предложены бораты, в 1933 г. — силикаты, в 1940 г. — хлорированные углеводороды.

Новые возможности в создании лакокрасочных покрытий пониженной горючести открылись с появлением эффективных вспучивающихся систем, образующих при нагревании вспененный теплоизолирующий слой, блокирующий нижележащие слои и подложку. Первые подобные покрытия были описаны в 1952 г. Их применение позволило не только

существенно снижать общую пожароопасность окрашенных объектов, но и надежно защищать от огневого воздействия подложки, в том числе хотя и негорючие, но подвергающиеся разрушению в пламени.

Разработка новых лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести сопровождается широким рекламированием, вследствие чего в литературе, особенно патентной, сосуществует множество терминов, нередко взаимозаменяемых и далеко не всегда дающих объективную характеристику описываемым материалам. Ниже мы будем стараться избегать формулировок, не нашедших общего признания, и ограничиваться только той терминологией, которая не вызывает сомнений. Предметом нашего рассмотрения будут органические *покрытия пониженной горючести*, или *огнезащитные покрытия*. Они, в свою очередь, могут быть разделены по механизму отклика на огневое воздействие на две большие группы: *трудновоспламеняемые* (невспучивающиеся) и *вспучивающиеся*. Первые, высокотемпературная деструкция которых сопровождается рядом химических превращений, способствующих ингибированию воспламенения без формирования дополнительного теплоизолирующего слоя, иногда называют также *огнезадерживающими*, *трудногорючими* или *трудносгораемыми*. Ко вторым часто применяют термин *пеногенные*. Для вспучивающихся покрытий, независимо от природы подложки, вполне приемлемо и обозначение *огнезащитные*. Точно так же огнезащитными иногда называют трудновоспламеняемые покрытия, если по отношению к ним защищаемая подложка более горюча.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИРОЛИЗ И ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

1.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА И ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Горение полимеров является сложным многостадийным самоподдерживающимся процессом, сопровождающимся экзотермическими реакциями окисления — восстановления и почти всегда свечением или образованием пламени, распространяющимся в пространстве с дозвуковой скоростью.

Большинство полимеров и полимерных материалов являются более или менее легко сгорающими продуктами и при температурах выше 300 °С устойчиво горят на воздухе. Несмотря на сходство горения газовых смесей и полимеров, для последних характерна и своя специфика. Она проявляется в основном в двух аспектах. Во-первых, топливом здесь являются продукты термической и термоокислительной деструкции полимера, происходящей при воздействии на него высокотемпературных тепловых потоков. От состава и количества продуктов пиролиза, предшествующего воспламенению и горению всех полимеров, во многом зависят характеристики и закономерности самого горения. Однако кинетика и механизм деструкции многих природных и синтетических полимеров даже при относительно невысоких температурах и скоростях термического воздействия изучены недостаточно [1, с. 12]. Во-вторых, горение большинства полимеров лимитируется процессами массо- и теплопередачи и определяется условиями диффузии горючих продуктов разложения и кислорода воздуха и их смешения. Поэтому горение большинства полимерных материалов является диффузионным, а пламена относят к диффузионным пламенам в отличие от газовых, которые образуются в процессе горения, лимитируемом скоростями химических реакций топлива и окислителя и, таким образом, протекающем в кинетическом режиме. Газовые пламена часто называют предварительными перемешанными.

В настоящее время широко распространена неоднократно подтвержденная экспериментально модель горения полимеров, предложенная Бостиком с сотрудниками [2], согласно которой процесс начинается с поглощения полимером тепловой энергии, поступающей с тепловым потоком извне. Под воздействием этой теплоты развиваются реакции деструкции, приводящие к разложению полимера на горючие жидкие и газообразные продукты и часто твердый остаток. Теплота, выделяющаяся в результате протекания таких реакций, не успевает отводиться

вовне, разогревает полимер и еще более ускоряет деструкцию. Далее наступает экзотермическая стадия сгорания выделившихся жидких и главным образом газообразных продуктов.

Горение полимеров является одновременно гомогенным и гетерогенным процессом. При чисто гетерогенном горении, когда процесс протекает на границе раздела фаз, имеет место достаточный подвод к поверхности горящего полимера окислителя и одновременно быстрое удаление образовавшихся горючих газов. Если последнее не выполняется, что чаще всего и наблюдается, то горючие газы самостоятельно вступают в реакцию с кислородом воздуха, приводя к гомогенному газофазному горению, когда между реагентами отсутствует поверхность раздела.

При высокотемпературном пиролизе материалов пониженной горючести, как правило, наблюдается образование новой фазы — коксового остатка (или карбонизованного слоя), который выгорает при взаимодействии с газообразным окислителем, причем скорость такого гетерогенного процесса лимитируется диффузией кислорода из газовой фазы к выгорающей поверхности.

Процесс горения развивается во времени. Поэтому обычно выделяют четыре временных стадии [3]:

- I — стадия нагрева полимера;
- II — стадия деструкции;
- III — стадия воспламенения;
- IV — стадия собственно горения.

На каждой стадии протекают специфические физико-химические процессы, которые определяют состояние системы. Этим стадиям соответствуют [1, с. 46; 3] следующие области или зоны волны горения (рис. 1):

I — зона прогрева полимерного материала, где он нагревается до температуры начала физико-химических превращений и где происходит термическая деструкция и в небольшой степени возможно окисление;

II — поверхностная зона, в которой протекают основные реакции разложения конденсированной фазы (К-фазы);

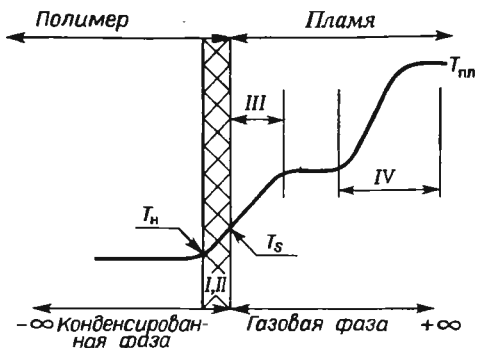


Рис. 1. Схема структуры волны горения полимера:

I — зона прогрева; II — поверхностная зона; III — зона „шипящей“ реакции; IV — зона пламени; T_n , T_s , $T_{пл}$ — температура начальная, поверхности при пиролизе, пламени соответственно

III — предпламенная зона, или зона „шипящей” реакции, где низкомолекулярные вещества, выделившиеся при газификации К-фазы, смешиваются с нагретым воздухом, разлагаются и окисляются под действием кислорода и свободнорадикальных частиц; визуально наблюдается в виде темной области в пламени;

IV — зона пламени, которая начинается в области достаточной концентрации продуктов разложения; здесь выделяется основная часть тепловой энергии, наблюдаются максимальная температура и световая эмиссия;

V — зона продуктов сгорания (догорания), где завершается большинство реакций окисления, а продукты реакции смешиваются с холодным воздухом.

Недостатком изображенной на рис. 1 схемы является то, что она выделяет лишь общие особенности процесса горения, не выявляя специфических явлений, характерных для горения полимеров. Гораздо более полной представляется схема, предложенная в работе [4] (рис. 2). Принципиальным ее достоинством является детализация процесса, позволяющая предварительно наметить пути снижения горючести: увеличение теплоты газификации, уменьшение теплового потока на полимер за счет повышения теплопотерь, уменьшения теплоты горения, понижения температуры пламени вследствие разбавления его негорючими продуктами.

Процесс горения полимеров возникает чаще всего в результате воспламенения летучих соединений в газовой фазе, хотя, как это следует из вышесказанного, он может начаться также и вследствие гетерогенной реакции на поверхности раздела фаз. При этом возможны два основных режима зарождения горения: 1) самовоспламенение за счет протекания реакции во всем объеме полимера и 2) вынужденное воспламенение (зажигание) за счет протекания реакции в небольшом объеме полимера под действием внешнего источника с дальнейшим воспламенением всей системы [1, с. 16]. Для полимеров наиболее характерен режим зажигания. Поэтому критические условия воспламенения в значительной степени определяются источником зажигания и условиями окружающей газовой среды. Вопросы, связанные с зажиганием, подробно освещены в обзоре [4], здесь мы остановимся кратко лишь на основных моделях зажигания в К- и газовой фазах.

Все эти модели основаны на том, что из полимера при действии на него теплового потока выделяются летучие соединения со скоростью, пропорциональной мощности теплового потока [5]; температура поверхности полимера определяется условиями пиролиза. При этом продукты пиролиза смешиваются с окислителем, и образуется предварительно перемешанная газовая смесь, которая по достижении критических условий воспламеняется. Время релаксации процессов в газовой фазе намного (почти на четыре порядка) меньше времени распределения

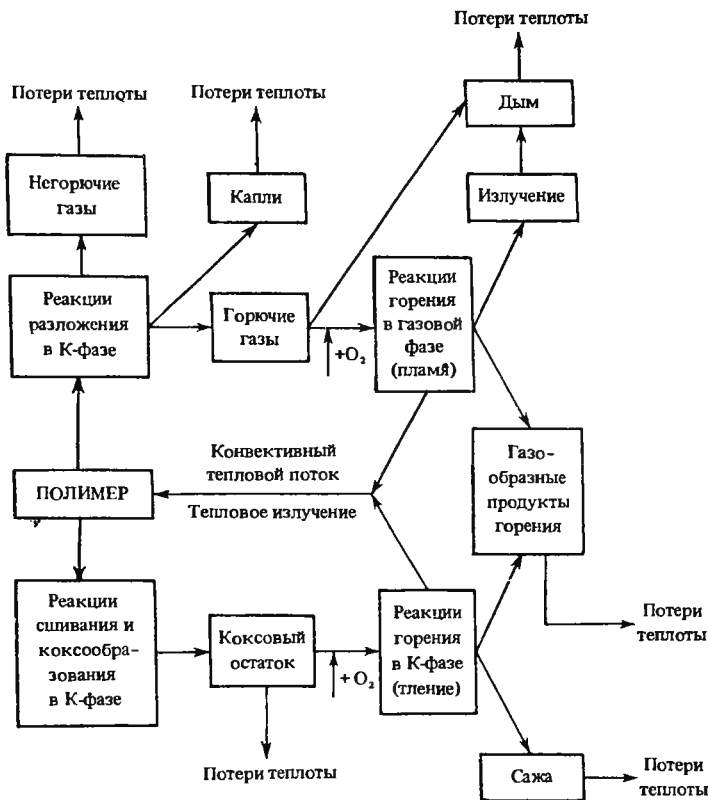


Рис. 2. Схема горения полимеров [4]

теплоты в К-фазе, а время задержки зажигания (от момента подвода внешнего источника до момента воспламенения в отсутствие последнего) определяется временем создания прогретого слоя в К-фазе. Основываясь на этих положениях, а также на некоторых допущениях (массовая скорость деструкции и концентрация окислителя в газовой фазе постоянны, теплоподвод от источника зажигания к полимеру кондуктивный, тепловыделение в газовой фазе осуществляется за счет реакций второго кинетического порядка и некоторых др.), Зельдович с сотрудниками пришли к выводу [6, с. 158], что воспламенение полимера при действии внешнего источника зажигания (накаленное тело) происходит при условии, когда критический теплоотвод от накаленного тела q_3 достигает следующего значения:

$$q_3 = \left[2\lambda_r \frac{RT_T^2}{E} Q_r K \exp\left(-\frac{E}{RT_T}\right) \right]^{0.5}, \quad (1.1)$$

где λ_r — теплопроводность газовой фазы; T_T — температура источника зажигания, К; Q_r — тепловой эффект реакций в газовой фазе, Дж; K — предэкспоненциальный множитель; E — эффективная энергия активации реакций пиролиза, Дж/моль; R — газовая постоянная.

Второй важный параметр зажигания — время задержки зажигания τ_3 оценен авторами обзора [4]. Ими показано, что τ_3 пропорционально температуропроводности полимера и, кроме того, зависит от концентрации окислителя в окружающей среде согласно соотношению

$$\ln \tau_3 \approx -2 \ln [O_2] + \text{const}, \quad (1.2)$$

которое нашло экспериментальное подтверждение.

Температура зажигания T_3 , т. е. та минимальная температура накаливаемого тела, при которой полимер воспламеняется, может достигать высоких значений. Она почти всегда выше 1000°C , а для поликарбоната и поливинилхлорида (ПВХ) составляет 1176°C и 1260°C соответственно [4]. По нашим данным, для синтезированного нами нового пленкообразователя полидиметил-3, 4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфоната (ПМБФ)



T_3 равняется даже 1310°C [7].

Несмотря на многочисленные исследования, химический механизм зажигания окончательно неясен, так как процесс осложняется плохим перемешиванием летучих соединений и окислителя, к тому же негорючие продукты деструкции разбавляют газовую фазу. Однако, очевидно, что момент и место зажигания смеси продуктов деструкции и окислителя определяются всеми химическими, физическими, геометрическими и гидродинамическими особенностями системы [6, с. 154].

Как уже подчеркивалось, процесс горения полимеров протекает в диффузионном режиме, поэтому движущей его силой являются процессы тепло- и массопереноса. Перенос теплоты осуществляется от пламени к еще неповрежденным участкам полимера по различным элементарным механизмам: конвекции и теплопроводности (теплоотдачи), излучения, механического движения расплава полимера в виде слоев, капель, брызг. При теплоотдаче тепловая энергия переносится за счет движения частиц вещества и разности плотностей слоев среды при различных температурах. Часто заметную роль играет теплопередача излучением. При превышении определенных размеров очага горения конвективная передача теплоты от пламени к полимеру может заменяться теплопередачей излучением [8, с. 45]. Что касается „механического” переноса теплоты за счет движения горячего расплава полимера, то теоретически этот процесс недостаточно проанализирован, хотя такие попытки и предпринимались [9].

Интенсивность переноса массы характеризует введенный Сполдингом безразмерный параметр B . Число Сполдинга вводится для процесса горения, протекающего в условиях неподвижной (относительно поверхности) кромки диффузионного пламени (например, при создании так называемого плоского пламени, возникающего при горении в противотоке окислителя), определяет движущую силу массопереноса из К-фазы и является мерой интенсивности горения [1, с. 50]. Число Сполдинга можно рассчитать из материального баланса на границе раздела фаз. Но поскольку при горении наблюдается теплоперенос, то чаще находят число Сполдинга (которое в этом случае характеризует интенсивность и массо-, и теплопереноса) из уравнения энергетического баланса:

$$B = [(Y_{\text{ок}}/r) \Delta H_{\text{сг}} - c_p(T_S - T_0)]/L, \quad (1.3)$$

где $Y_{\text{ок}}$ – массовая доля окислителя (чаще всего кислорода) в окружающей среде; r – стехиометрическое соотношение кислорода и топлива; $\Delta H_{\text{сг}}$ – теплота сгорания полимера; c_p – теплоемкость полимера; T_S – температура поверхности полимера; T_0 – температура окружающей среды; L – теплота газификации полимера.

В работе [1, с. 51] уравнение (1.3) представлено в виде (1.4):

$$B = (Y_{\text{ок}}/r)B_c - b, \quad (1.4)$$

$$B_c = \Delta H_{\text{сг}}/L; \quad b = c_p(T_S - T_0)/L. \quad (1.5)$$

Определяющим фактором при горении является отношение теплот сгорания и газификации [1, с. 52]. Кэнари [10, с. 193] предложил уточненное уравнение с учетом излучения от пламени.

Поскольку B является мерой интенсивности горения, можно выразить массовую скорость горения \dot{m} через B [4]:

$$\dot{m} \approx \ln(1 + B), \quad (1.6)$$

Важно отметить, что число Сполдинга нельзя прямо коррелировать со степенью горючести и со строением полимера, поскольку оно зависит как от характеристик полимера и от концентрации окислителя, так и от температуры газификации. В то же время, как правило, менее горючие полимеры имеют более низкие значения B , что особенно характерно для карбонизирующихся материалов.

1.1.1. Критические условия (пределы) горения

Принципиально важным является вопрос о пределах существования диффузионных пламен полимеров и соответственно критических явлениях при их горении. В настоящее время установлены критические условия (пределы) горения полимеров по многим параметрам системы: концентрации окислителя в окружающей среде, скорости его потока, давлению и температуре среды, толщине слоя горючего материала, уровню

перегрузок и т. д. [1, с. 13]. Наличие таких пределов пламенного горения полимеров является следствием понижения температуры пламени и, следовательно, скорости химических реакций из-за тепловых потерь и неблагоприятных условий подвода реагентов в зону пламени. Зельдович [11], анализируя задачу о горении неперемешанных смесей, предположил одностадийность химической реакции и конечность ее скорости и показал, что при увеличении количества топлива, поступающего в зону реакции, до критического значения оно не успевает „переработаться“, а температура пламени понижается до минимального значения:

$$T_{\text{пл}}^{\text{мин}} = T_{\text{пл}} - 3RT_{\text{пл}}^2/E_{\text{гор}}, \quad (1.7)$$

где $T_{\text{пл}}$ — адиабатическая температура пламени; $E_{\text{гор}}$ — энергия активации реакции горения.

Избыток топлива и окислителя охлаждает пламя до температуры ниже $T_{\text{пл}}^{\text{мин}}$, что приводит к погасанию. Максимальное значение $T_{\text{пл}}$ соответствует температуре стехиометрической реакции горючего с окислителем, отражая, таким образом, химическую природу реагентов. При прочих равных условиях влияние строения полимера должно особенно сильно проявиться вблизи пределов диффузионного горения, когда в соотношении скоростей тепловыделения и теплопотерь важную роль играют кинетические факторы.

При анализе пределов существования диффузионных пламен Халтуринский с соавторами [4] предлагают использовать число Дамкелера [6, с. 82]:

$$\text{Dam} = \tau_{\text{д}}/\tau_{\text{х}},$$

где $\tau_{\text{д}}$, $\tau_{\text{х}}$ — характерные времена соответственно диффузии и химической реакции.

Погасание наступает при $\text{Dam} = \text{Dam}_{\text{кр}}$, где $\text{Dam}_{\text{кр}}$ — число Дамкелера на пределе горения. Значение Dam можно вычислить согласно работе [12], автор которой показал, что все способы огневой защиты направлены на снижение Dam . Эти способы, о которых упоминается и в обзоре [4], направлены на изоляцию топлива, уменьшение концентрации окислителя, охлаждение топлива и окислителя, ингибирование гомогенных и гетерогенных реакций, увеличение скорости обдува.

Можно выделить три следующих типа пределов горения [13, с. 467].

1. *Предел по теплопотерям в окружающую среду.* К этому типу, в частности, относится такой широко известный и очень часто применяемый предел, как предел по концентрации кислорода в окружающей среде. Его впервые открыли Фенимор и Мартин, показавшие, что для устойчивого горения необходимо наличие минимальной концентрации кислорода (кислородный индекс, КИ). КИ — минимальная концентрация кислорода в ламинарной азот-кислородной смеси, когда еще

наблюдается устойчивое пламенное горение образца, — вычисляется по формуле:

$$KI = [O_2] / ([O_2] + [N_2]), \quad (1.8)$$

где $[O_2]$ и $[N_2]$ — объемная доля кислорода и азота в предельной смеси, %.

Предельная концентрация кислорода зависит от индивидуальных свойств полимера (температуры пламени, числа Сполдинга) и внешних условий (температуры окружающей среды, теплоемкости инертного компонента в окислительной среде, тепловых потерь) [14]. С ростом температуры окружающей среды КИ снижается. Отсюда можно найти ту температуру, при которой полимер будет гореть на воздухе. Эта предельная температура (ниже которой наблюдается срыв пламени на воздухе) называется температурным индексом.

Модификацией метода КИ является определение предельной концентрации кислорода (ПКК) при поджигании образца снизу. При этом пламя распространяется снизу вверх, охватывая значительную часть поверхности. Теплотери из кромки пламени в этом случае минимальны, поэтому ПКК всегда ниже, чем КИ.

2. *Предел по скорости конвекции в окислительной среде* (срыв пламени по Зельдовичу).

Скорость натекающего потока окислителя сложным образом влияет на процесс горения. С одной стороны, увеличение скорости потока интенсифицирует горение (за счет возрастания тепловыделения). С другой стороны, при этом уменьшается время пребывания реагентов в зоне реакции, что может привести к снижению полноты сгорания и увеличению конвективных теплотерь. Эти два процесса конкурируют, и каждый из них может сыграть главную роль в предельных явлениях. Повышение или снижение параметров горючести зависит от конкретной ситуации при горении. Например, с увеличением скорости потока КИ полиметилметакрилата (ПММА) возрастает, что Кришнамурти объясняет понижением температуры пламени за счет конвективного уноса теплоты потоком холодного окислителя [15].

3. *Предел по минимальному количеству топлива*, поступающего в пламя, способному снабдить последнее достаточным количеством горючего. Сюда относятся пределы по размерам образцов. Здесь можно исследовать самые разнообразные ситуации: влияние подложек с высокой (теплопроводящие) и низкой (теплоизолирующие) теплопроводностью, горение в зазоре между полимером и массивной стенкой, горение многослойных („сэндвичевых“) систем, горение на цилиндрических подложках (нити, проволоки). Поэтому полезно ввести понятие предельного размера горения — наименьшего характерного размера образца, ниже которого самостоятельное горение в данных условиях невозможно. Теория предельных размеров будет детально проанализирована в разделе 1.2.2.

Обобщая сказанное, можно отметить, что область устойчивости горения полимеров можно выразить формулой [1, с. 81]:

$$f(Y_{OK}, p, g, T, a_i, H) = \text{const}, \quad (1.9)$$

где p — давление; g — ускорение свободного падения; a_i — параметры индивидуальных свойств полимера; H — характерный размер образца.

Изменение любого из параметров изменяет тепловой баланс, приводит к срыву диффузионного горения.

1.1.2. Термическая и термоокислительная деструкция полимеров при горении

Как уже отмечалось выше, разложение К-фазы оказывает большое влияние на закономерности горения полимеров. Поэтому при изучении процесса горения полимеров и его ингибирования исследование закономерностей термодеструкции играет первостепенную роль.

Вопросы термической и термоокислительной деструкции детально изучались многими исследователями как сами по себе (труды С. Мадорского, Н. Грасси, В. В. Коршака и др.), так и в приложении к решению специальных проблем горения полимеров [1, 4 и др.]. Здесь мы остановимся лишь на принципиально важных моментах.

Кинетика и механизм деструкции полимеров в условиях высокоэнергетических воздействий практически не исследованы, что связано со сложностью изучения быстропротекающих процессов при высоких температурах. Естественен поэтому вопрос: насколько данные, полученные при использовании умеренных режимов деструкции, пригодны для изучения разложения полимеров в жестких условиях горения? Сама постановка такого вопроса приводит к заключению, что процессы термодеструкции полимеров можно разделить на две группы. К первой относится объемная изотермическая деструкция, а ко второй — поверхностная деструкция полимера, получившая название линейного пиролиза (ЛП), который характеризует одномерное распространение фронта волны термического разложения под действием внешнего источника энергии [16]. Скорость линейного пиролиза $v_{ЛП}$ (с учетом теплопотерь через боковую поверхность полимерного образца) предложено рассчитывать по уравнению [17]:

$$v_{ЛП} = \frac{IRT_s^2 K \exp(-E/RT_s)}{E(T_s - T_0)} \sqrt{\frac{\lambda_n}{kl}}, \quad (1.10)$$

где l — размер образца; λ_n — теплопроводность полимера; k — коэффициент теплоотдачи.

Из уравнения (1.10), зная определяемые экспериментально $v_{ЛП}$, T_s , теплофизические и геометрические характеристики, легко найти

К и *Е*. Для решения вопроса о возможности применения данных изотермической деструкции к условиям высокотемпературного нагрева следует сравнить кинетические параметры процессов в условиях умеренного нагревания и ЛП. Анализируя такие данные для ПММА и сополимеров метилметакрилата с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля, Асеева и Заиков [1, с. 86] пришли к выводу, что кинетические параметры в обоих режимах превосходно коррелируют. То же можно сказать о полиэтилене, полиэтиленоксиде. Из этого следует, что механизм разложения полимеров в обеих температурных областях практически одинаков.

Привычная для низкотемпературной деструкции логарифмическая анаморфоза константа скорости — обратная температура с ростом T_S отклоняется от линейности [18]. Однако такое изменение не следует приписывать изменению механизма разложения при переходе в высокотемпературную область. Ошибочность этого убедительно показана в работе [19], в которой установлена и причина такой ошибки. Дело в том, что за температуру деструкции принимали значения T_0 . Это правомерно лишь в области низких температур (до 300°C). При таких температурах полимер как бы „следит“ за температурой окружающей среды и принимает ее значения. Значения скоростей деструкции здесь относительно невелики. При увеличении T_0 температура полимера T_S отстает от T_0 , т. е. здесь увеличение теплового потока на полимер приводит к значительному росту скоростей разложения; соответственно и затраты теплоты идут в основном на деструкцию, а не на рост T_S . Корректный учет всех факторов (точное измерение T_S , детальное рассмотрение особенностей макрокинетики) привел авторов работы [19] к выводу о возможности перенесения данных деструкции ПММА, полиэтилена, полистирола, полученных в низкотемпературной (до 300°C) области, на высокотемпературную ($400\text{--}1200^\circ\text{C}$).

Из этого следует, что важным фактором, во многом определяющим верное определение закономерностей пиролиза, является точное измерение T_S . Такие данные для ряда полимеров приведены в работе [19]. Из сопоставления этих значений с температурами поверхности горящих полимеров (416°C у полиметилметакрилата, 500°C у полиэтилена, 528°C у полипропилена, 490°C у полистирола) можно заключить, что эти температуры близки к T_S при линейном пиролизе, когда $T_0 = 500 \div 600^\circ\text{C}$. Таким образом, линейный пиролиз хорошо моделирует более сложные процессы разложения К-фазы при горении. Этот вывод хорошо согласуется и с данными, полученными при исследовании линейного пиролиза и горения полистирола [20]. Скорость линейного пиролиза ПММА и отвержденного эпоксиолигомера ЭД-20 в потоке неона, разогретого до $500\text{--}1000^\circ\text{C}$, с увеличением температуры потока заметно растет (в 3–6 раз при увеличении T_0 от 500 до 1000°C) [21]. При этом T_S и температурные профили в К-фазе идентичны в потоках неона независимо от условий эксперимента. Основной фактор, объясняющий увеличение скорости

ЛП с ростом T_0 , — это процессы, протекающие в поверхностном слое полимера (ускорение испарения продуктов деструкции с поверхности). По мнению авторов работы [21], исходя из данных по температурным профилям и пренебрегая увеличением коэффициента теплопередачи в газовой фазе, скорость ЛП не должна сильно зависеть от T_0 , а должна в основном определяться мощностью теплового потока, которая при постоянном температурном поле растет с ростом площади поверхности полимера. Хотя такая гипотеза и подтверждается для ПММА, она не подходит для эпоксиолигомера ЭД-20.

Нами измерены T_S и константы скорости разложения k_p при высокотемпературном пиролизе полидиалкилбутадиенфосфонатов. В частности, для уже упоминавшегося ПМБФ получены следующие данные (пиролиз в токе азота):

$T_0, ^\circ\text{C}$	360	400	500	550	600	700	830	950
$T_S, ^\circ\text{C}$	280	294	340	360	370	390	398	399
k_p, c^{-1}	0,095	0,286	0,275	0,344	0,480	0,544	0,628	0,962

Таким образом, здесь T_S также (по указанным выше причинам) отстает от T_0 . Вычисляя из этих данных энергию активации пиролиза в температурном интервале 360–950 $^\circ\text{C}$ (56 кДж/моль) и сопоставляя ее со значением E , вычисленным для низкотемпературной изотермической термодеструкции того же полимера в интервале 150–200 $^\circ\text{C}$ [22] (62 кДж/моль), мы приходим к выводу о возможности перенесения механизма разложения в последнем случае на интервал высоких температур, поскольку расхождение значений E невелико (не превышает 10%), То же можно сказать и о других представителях этого ряда.

Хорошо известно, что кислород активно взаимодействует со многими полимерами, причем термоокислительная деструкция начинается при более низких температурах, чем чисто термическая. Однако при горении имеют место гораздо большие тепловые потоки на полимер, поэтому здесь роль кислорода в процессах деструкции неоднозначна. Ряд авторов полагают, что кислород взаимодействует с полимером при таком „предпламенном” разложении. Так, при масс-спектрометрическом исследовании пламени полиэпоксидов Ефремов и Колесников [23, с. 46] обнаружили у поверхности материала некоторое количество кислорода, из чего сделали вывод о его участии в пиролизе. Такой же точки зрения придерживаются Кини [24], а также Бакош и Рыхлы [25], считающие, что разложение полимера в предпламенной зоне эквивалентно его термоокислительной деструкции. Возможность поверхностного окисления при горении полиэтилена не исключается и в работе [26] (хотя кислород прямо и не найден, но с ростом его концентрации растет T_S полиэтилена и содержание оксида и диоксида углерода вблизи его поверхности). Еще большую склонность к окислению имеет полипропилен. Так, время 50%-ной потери массы при 430 $^\circ\text{C}$ при введении в окислительную среду 20% кислорода уменьшается (по сравнению с разложением в среде азота)

почти в 400 раз (для полиэтилена в таких же условиях — только в 40 раз) [27]. Майо наблюдал значительное увеличение константы скорости пиролиза полиэтилена и полипропилена при концентрациях кислорода в окружающей среде от 5 до 15 %, что увязал с переходом от преимущественно цепного пиролиза к в основном окислению [28]. После 15%-ной концентрации кислорода этот переход полностью завершается, о чем говорит и стабилизация значений энергии активации.

Джейкс и Дрюс [29] исследовали распространение пламени по поверхности полипропилена и нашли, что T_S растет от 350 до 500 °С при увеличении концентрации кислорода в потоке от 21 до 28 %. Температура пламени при этом не меняется (составляет около 1300 °С). Эти данные, а также тот факт, что содержания пероксидов (в зависимости от концентрации кислорода) в пламени и вне его практически одинаковы, привели к выводу об участии кислорода в разложении К-фазы при горении. Отметим известную непоследовательность этих исследований, ибо, несмотря на то, что для ПММА получены аналогичные зависимости, утверждается, что в случае ПММА поверхностного окисления не наблюдается.

Таким образом, если основываться на этих работах, то может сложиться такая точка зрения, что термоокислительная деструкция играет главенствующую роль при газификации полимеров в условиях их диффузионного горения. Тем не менее, многие авторы считают, что кислород не влияет или, по крайней мере, почти не влияет на „предпламенную“ деструкцию полимеров.

Действительно, при исследовании скорости пиролиза ПММА и полистирола в окислительной среде (молярная доля кислорода от 12 до 83 %) показано [30], что эти полимеры нечувствительны к кислороду. Такой же результат получен [21] при изучении ЛП полистирола, ПММА и эпоксиолигомера ЭД-20: увеличение скорости пиролиза ПММА пренебрежимо мало, а для полистирола вообще отсутствует; при этом температурные профили адекватны для различных концентраций кислорода. К выводу о неподверженности полимера действию кислорода при деструкции в условиях горения пришли также авторы работ [14, 31] на основании измерения профилей температур по контуру пламени и профилей концентрации кислорода внутри него. С этим согласен и Майстерс [32], полагающий, что образование горючих газов при горении полимера можно рассматривать как результат чисто термической деструкции. К выводу о несущественности поверхностного окисления приходит также Брауман [33], изучавшая ЛП полистирола и сополимера пропиленгликоля, о-фталевой и малеиновой кислот, сшитого стиролом, под влиянием лучистого потока в инертной и кислородсодержащей средах. Проведенные Уилки с соавторами [34] исследования спектров ЯМР¹³С расплавов ПММА, образующихся при горении этого полимера, показали, что они совпадают со спектрами исходного образца. Это (хотя и косвенно)

подтверждает неучастие кислорода в реакциях в К-фазе. Очень важной представляется также работа Сешадри и Вильямса [35], изучавших горение ПММА и получивших профили температуры и продуктов пиролиза. Из анализа этих данных сделан вывод о том, что высказанное в работах [25, 29] предположение о поверхностном окислении в К-фазе ошибочно. Проскок кислорода через диффузионное пламя слишком мал (молярная доля 0,5 %), чтобы на поверхности могли пойти экзотермические реакции окисления. Кислород лишь катализирует термоокисление летучих продуктов пиролиза, но не влияет на пиролиз К-фазы. Очень убедительные, на наш взгляд, доказательства независимости разложения полимеров от концентрации кислорода в условиях воздействия высокотемпературных тепловых потоков получил Делбурго [27], на основании литературных и собственных данных показавший, что различные полимеры (полиолефины, полистирол, полиуретаны, ПММА) разлагаются с практически постоянными скоростями и энергиями активации при различных содержаниях кислорода в окислительной среде. Влияние кислорода невелико и проявляется лишь в небольшом увеличении потерь массы в низкотемпературной области. Продукты деструкции же одинаковы как при кислородном, так и при бескислородном пиролизе.

Нами также проведено исследование влияния кислорода на высокотемпературное разложение К-фазы на примере фосфорсодержащих полидиенов. Показано, что такие полимеры мало подвержены влиянию окислителя при разложении К-фазы, причем не только в условиях горения, но и в условиях низкотемпературного разложения.

Действительно, близки значения констант скоростей деструкции ПМБФ при 150–200 °С в инертной среде и на воздухе; энергии активации термодеструкции в этом температурном интервале (62 и 58 кДж/моль соответственно); температуры поверхности при пиролизе в присутствии 6 % O₂ отличаются от соответствующих T_S при пиролизе в инертной среде не более, чем на 1–2 °С, а энергии активации – на 9–10 %. Кроме того, измерение температурных профилей при горении позволило установить, что температура горячей поверхности (400 °С) практически адекватна T_S при $T_0 = 830 \div 950$ °С, а элементный состав зольного остатка горения и коксовых остатков высокотемпературного пиролиза мало различаются. Безусловно, все эти явления обусловлены спецификой развития деструкционного процесса для таких полимеров, о чем будет сказано ниже, и показывают малую подверженность К-фазы этих полимеров высокотемпературному окислению.

Рассмотрим основные механизмы реакций полимеров при термических воздействиях. Полимеры по типу термической деструкции можно разделить на две группы [36].

К *первой группе* относятся полимеры, которые деструктируют нацело или, по меньшей мере, образуют очень небольшое количество коксового остатка: полиолефины, полистирол, полиакрилаты, поли-

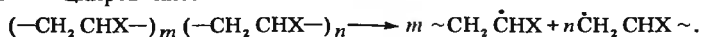
ТАБЛИЦА 1. Выход мономера при пиролизе полимеров в вакууме, % от общего количества летучих соединений [37]

Полимер	500 °С	800 °С	1200 °С
Полиэтилен	0,03	5,50	26,40
Полипропилен	0,40	17,90	15,80
Полистирол	51,00	10,50	0,60
Полиметилметакрилат	94, 20	91,80	12,90
Политетрафторэтилен	96,60	91,20	78,10
Поли- α -метилстирол	100,00	88,50	37,70

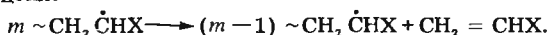
тетрафторэтилен, простые (полиметиленоксид) и сложные (полиэтилен-терефталат) полиэфиры и полиамиды. В табл. 1 приведены данные по выходу мономера при пиролизе таких полимеров.

Как видно из табл. 1, для полиолефинов характерно образование небольшого количества мономера, но оно заметно возрастает с температурой. Из этого следует, что термодеструкция не протекает по механизму деполимеризации. Это связано с наличием в макромолекулах полиолефинов подвижных атомов водорода, способных к участию в меж- или внутримолекулярной передаче цепи. Фристром, например, предлагает следующий радикальный механизм деструкции [37].

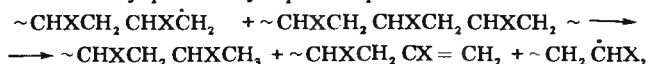
1. Иницирование:



2. Рост цепи:



3. Меж- или внутримолекулярная передача цепи:



где X — водород или алкил.

4. Обрыв цепи (рекомбинацией или диспропорционированием).

Роль передачи цепи очень велика, поэтому выход мономера мал. Неудивительно поэтому, что полиолефины образуют при деструкции широкий спектр продуктов. Так, при разложении полипропилена при 400 °С зарегистрировано 22 продукта разложения [1, с. 99], причем количество пропилена не было максимальным.

Иное дело — полимеры без α -атомов водорода. В них отсутствуют передатчики цепи, поэтому преобладающий механизм при деструкции — деполимеризация. Именно поэтому полиметакрилаты, политетрафторэтилен, поли- α -метилстирол характеризуются высоким (от 90 до 100 %) выходом мономера при деструкции. Причем показано [39], что существенно и пространственно-сетчатое строение полимера. Так, сшитые

олигоэфирметакрилаты деполимеризуются со 100%-ным выходом исходных олигомеров. С ростом температуры выход мономера, естественно, падает (см. табл. 1) в связи с возрастанием доли вторичных реакций. Полистирол занимает промежуточное положение между этими подгруппами полимеров, разлагающихся с высоким и низким выходом мономера. Он имеет α -водородный атом — передатчик цепи, но подвижность последнего в заметной степени уменьшена, по-видимому, вследствие стабилизирующего влияния бензольного ядра.

Ко второй группе относятся полимеры, у которых при пиролизе интенсивно протекают реакции отщепления, а также циклизация, конденсация и другие процессы без существенного разрыва основных цепей. При этом характерно образование участков полисопряженных связей и сшивок, а следовательно, пространственной сетки.

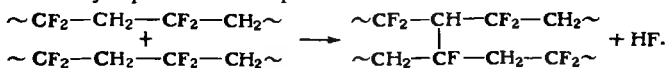
К полимерам второй группы относятся насыщенные полимеры типа $(-\text{CHY}-\text{CXZ}-)_n$, где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OCOCH}_3, \text{CN}$; $\text{Y}, \text{Z}=\text{H}$, галоген, т. е. поливиниловый спирт и его эфиры, поливинил- и поливинилиденгалогениды, полиакрилонитрил, а также галогенсодержащие полимеры диенового ряда, целлюлоза.

Некоторые типичные процессы, протекающие при пиролизе таких полимеров, описал Фристром [38].

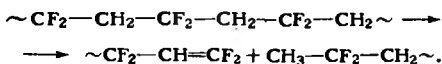
Внутримолекулярное элиминирование:



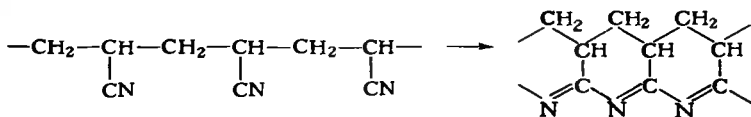
Межмолекулярное элиминирование:



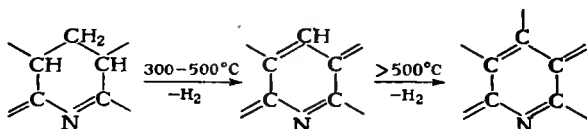
Разрыв основной цепи:



Циклизация:

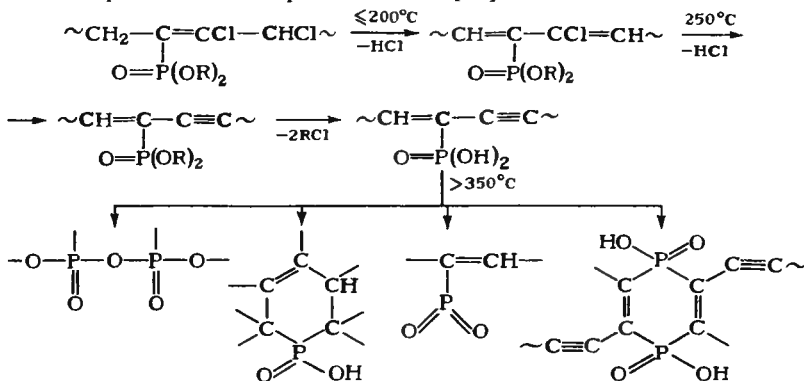


Дегидрирование:



Особенно детально изучался поливинилхлорид (ПВХ). Помимо широко известных работ Минскера [40], отметим также японскую работу [41], в которой подробно изучена термодеструкция ПВХ в инертной среде при температуре 150–160 °С и процесс деструкции разделен на 3 стадии: 1) первичная термическая деструкция, характеризующаяся в основном дегидрохлорированием в пределах 150–350 °С, а также выделением некоторого количества бензола; 2) промежуточная термодеструкция с небольшим уменьшением массы при 350–410 °С, протекающая с образованием смолы и других промежуточных растворимых продуктов; 3) вторичная деструкция при температуре выше 410 °С (разрыв цепей и карбонизация).

В результате исследования термо (окислительной) деструкции полидиалкилдихлорбутадиефосфонатов спектральными, химическими и термогравиметрическими методами установлено, что основные направления процесса можно представить так [42]:



В результате коксовый остаток при 500 °С достигает 35 %, а образовавшийся слой полифосфорной кислоты изолирует поверхность полимера от действия окислителя и служит тепловым барьером.

Коксообразование при пиролизе очень важно для снижения горючести полимера. Попытку установить связь горючести полимеров (выраженную через КИ) с их строением (выраженным в склонности к коксообразованию при 850 °С) сделал Ван Кревелен в работе [43]. Им получена формула для КИ (в %):

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4 \text{ КО}, \quad (1.11)$$

где КО — коксовый остаток при пиролизе.

Ван Кревелен разработал также метод инкрементов для расчета КО, исходя из строения полимера. При всей полезности формулы (1.11), она имеет принципиальный недостаток — неприменимость к полимерам,

в состав которых входят элементы – ингибиторы газофазных реакций (как правило, галогены, а иногда и фосфор). В самом деле, наименее горючий из известных гомополимеров – политетрафторэтилен – имеет $KI=95\%$, но газифицируется без остатка. Значительны расхождения также между найденными и вычисленными значениями KI для ПВХ и некоторых других полимеров. Из этого ясно, что значение газофазных реакций очень велико. Эти вопросы детально проанализированы в [1, с. 135–165].

1.2. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ

Поскольку пленки и покрытия с точки зрения их химической природы являются органическими полимерными веществами, их пиролиз и горение в целом подчиняются всем общим закономерностям, характерным для высокомолекулярных соединений и описанным выше. В то же время для пленочного состояния полимеров существенна и своя собственная специфика, которая проявляется в основном в распространении пламени (РП) и особенностях предельных явлений при горении пленочных материалов.

1.2.1. Распространение пламени

Распространение пламени по поверхности полимерного материала – наиболее частый вид горения, чрезвычайно важный с точки зрения развития пожара. Обычно распространение пламени по поверхности разделяют на два случая. Первый, когда толщина пленки значительно больше толщины прогретого слоя, относится к термически толстым топливам. Обычно при ламинарном горении полимерные материалы рассматривают как термически толстые топлива при толщинах более 3 мм [44, с. 16]. Если толщина прогретого слоя соизмерима с толщиной образца, полимерные материалы относят к термически тонким. Следовательно, один и тот же полимер может представлять собой и термически тонкое, и термически толстое топливо, в зависимости от толщины образца, а также от условий горения, поскольку толщина прогретого слоя зависит от кинетики химических процессов в кромке пламени и теплопереноса.

Распространение пламени – сложный физико-химический процесс, который можно разбить на ряд стадий: 1) прогрев полимера, 2) газификация полимера; 3) экзотермическая реакция окисления летучих продуктов разложения (с образованием видимого пламени), 4) передача теплоты от топлива к полимеру. Все известные модели РП включают различные ограничения с целью упростить уравнения и получить аналитические решения.

Рассмотрим некоторые наиболее распространенные теоретические модели РП. Одна из первых таких моделей была предложена де Рисом

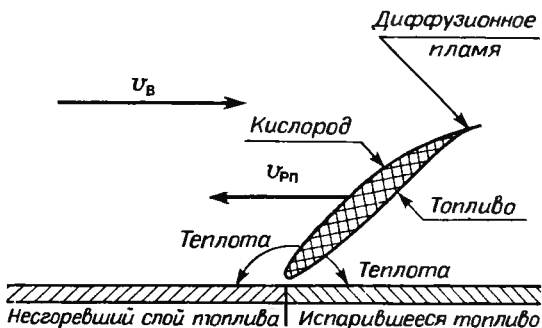


Рис. 3. Физическая модель распространения пламени [45]

из пламени поступает к свежему полимеру. Когда определенная часть последнего достаточно прогреется, происходит его газификация. Получившееся газообразное топливо вступает в реакцию с окислителем в зоне пламени. Часть теплоты, выделившейся при сгорании, поступает к новому участку полимера, поддерживая тем самым горение, и т. д. Основная посылка де Риса заключается в том, что горение идет исключительно в газовой фазе и связано с диффузионным пламенем, которое очень близко примыкает к поверхности топлива. В целом скорость горения контролируется только диффузией, а не скоростью химических реакций. Следовательно, лимитирующей стадией полагается тепло-массоперенос, время которого намного больше, чем время химической реакции, т. е. значения числа Дамкелера велики. При этом отсутствует конвективный теплоперенос, поскольку векторы скорости РП \vec{v}_{PH} и скорости потока окислителя (воздуха) \vec{v}_B противоположны.

Такое диффузионное пламя можно изучать, следуя теории горения неперемешанных газов Зельдовича, избегая таким образом влияния кинетики реакций.

Для линеаризации основных уравнений тепло- и массопередачи де Рис принял следующие допущения:

- 1) свойства газовой фазы постоянны;
- 2) до горения топливо находится только в конденсированном состоянии, т. е. исходное давление паров топлива нулевое; при воздействии пламени поверхность полимера очень быстро прогревается; поскольку равновесное давление паров сильно растет с температурой, следует ожидать очень быстрого роста давления паров под фронтом пламени;
- 3) теплоперенос к негорящему слою топлива осуществляется: а) для тонких топлив — теплопроводностью через газовую фазу; б) для толстых топлив — теплопроводностью через газовую и К-фазу и излучением;
- 4) для тонких топлив температура постоянна по всей толщине;

5) поверхность не нагревается выше температуры газификации, а топливо не испаряется при температурах, меньших последней; после ее достижения происходит газификация топлива с постоянной теплотой газификации; при этом термодинамическое равновесие пары топлива — конденсированное топливо устанавливается мгновенно;

6) массоперенос паров топлива, окислителя, продуктов горения может происходить по механизму конвекции или диффузии; вся перпендикулярная массопередача осуществляется только диффузией;

7) горение — диффузионное; пары топлива реагируют с окислителем мгновенно после вступления в контакт;

8) фронт пламени — граница раздела горючего и окислителя.

Для термически тонких топлив:

$$\bar{\delta}_n = \delta_n \left(\frac{\lambda_n \vartheta}{\rho_n c_n \nu_{\text{РП}}} \right)^{1/2} < 1.$$

Для термически толстых топлив:

$$\bar{\delta}_n > 1,$$

где δ_n — толщина полимера; λ_n, ρ_n, c_n — теплопроводность, плотность, и удельная теплоемкость полимера соответственно; $\nu_{\text{РП}}$ — скорость распространения пламени; $\vartheta = 2\lambda_{\text{Г}}/\rho_{\text{Г}}c_{\text{Г}}\nu_{\text{В}}$ ($\lambda_{\text{Г}}, c_{\text{Г}}, \rho_{\text{Г}}$ — теплопроводность, теплоемкость и плотность газовой фазы; $\nu_{\text{В}}$ — скорость потока окислителя) — характеристическая газовая длина.

С учетом этих многочисленных допущений и последующего использования Фурье-преобразования методом подстановки получено следующее приближенное решение для $\nu_{\text{РП}}$:

$$\nu_{\text{РП}} \approx \frac{\sqrt{2}\lambda_{\text{Г}}(T_{\text{пл}}^{\text{ас}} - T_{\text{С}})}{\rho_{\text{п}}c_{\text{п}}\delta_{\text{п}}(T_{\text{С}} - T_{\text{о}})}, \quad (1.12)$$

где $T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ — асимптотическая температура пламени.

$$T_{\text{пл}}^{\text{ас}} = T_{\text{о}} + BL/c_{\text{Г}}(1 - K^{-1}), \quad (1.13)$$

где B — движущая сила массопереноса (число Сполдинга); $K = [B/\ln(B+1)]^{-1}Q/(M_{\text{Г}}\nu_{\text{Г}}L)$; Q — тепловой эффект сгорания; $M_{\text{Г}}$ — молекулярная масса топлива; $\nu_{\text{Г}}$ — стехиометрический коэффициент.

Итоговое уравнение (1.12) относится к термически тонкому топливу и, по мнению его автора, имеет следующую физическую интерпретацию. Левая часть уравнения — это скорость теплопередачи, необходимая, чтобы поднять температуру слоя топлива до температуры испарения. Правая часть — скорость газофазной кондуктивной теплопередачи от пламени к неповрежденному полимеру.

$T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ является адиабатической стехиометрической температурой пламени, вычисленной для пламени с линеаризованной массопередачей.

Можно вычислить истинную асимптотическую температуру пламени $T'_{\text{пл}}$:

$$T'_{\text{пл}} = T_0 + \frac{Q/(M_{\text{T}}\nu_{\text{T}}L) + (T_{\text{S}} - T_0) - L/c_{\text{T}}}{1 + M_{\text{ок}}\nu_{\text{ок}}/(M_{\text{T}}\nu_{\text{T}}L)}, \quad (1.14)$$

где $M_{\text{ок}}$ и $\nu_{\text{ок}}$ — молекулярная масса и стехиометрический коэффициент для окислителя.

Поскольку $T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ и $T'_{\text{пл}}$ численно очень близки, можно в уравнении (1.12) трактовать $T_{\text{пл}}^{\text{ас}}$ как $T'_{\text{пл}}$, что устраняет из решения лианеризующий фактор K .

Для термически толстых топлив учитывается и поток излучения. Решение здесь получается не приближенным, а точным; при этом сложность математических преобразований значительно возрастает. С использованием граничных условий Фурье-преобразования по методу Винера—Хопфа получено чрезвычайно громоздкое решение, но если пренебречь влиянием излучения, уравнение несколько упрощается:

$$\nu_{\text{РП}} \approx \frac{\nu_{\text{в}}\rho_{\text{T}}c_{\text{T}}\lambda_{\text{T}}}{\rho_{\text{п}}c_{\text{п}}\lambda_{\text{п}}} \left(\frac{T_{\text{пл}}^{\text{ас}} - T_{\text{S}}}{T_{\text{S}} - T_0} \right)^2. \quad (1.15)$$

Уравнение (1.15) не включает теплопроводности параллельно слою топлива, следовательно, теплота, которая подается к газифицирующему топливу, остается внутри энергетического цикла РП.

Проанализируем уравнения (1.12) и (1.15). Из них следует, что для тонких топлив $\nu_{\text{РП}} \sim 1/\delta$, что подчеркивает важность теплопередачи к несгоревшему слою топлива. В самом деле, с ростом δ увеличиваются теплотери, закономерно поэтому снижение $\nu_{\text{РП}}$. В случае толстого топлива $\nu_{\text{РП}}$ уже не зависит от толщины, зато падает с ростом теплопроводности полимера, а значит, и с увеличением теплоотвода через внешнюю поверхность слоя топлива. Для обоих видов топлива $\nu_{\text{РП}}$ не зависит от давления, а для толстых топлив $\nu_{\text{РП}}$ пропорциональна скорости обдува $\nu_{\text{в}}$.

Теория де Риса имеет существенный недостаток — она игнорирует влияние кинетики химических реакций, которое может быть весьма существенно вблизи от ведущей кромки пламени. В этой области приближение горения к модели диффузионного пламени может быть не вполне верным. Ряд исследователей пытались обобщить модель де Риса с учетом газификации полимера в предпламенной зоне и его взаимодействия с окислителем. Примером такого исследования может служить работа Ластрина и др. [46, с. 935]. Авторы постулировали, что $\nu_{\text{РП}}$ определяется процессами, происходящими в зоне воспламенения, смежной с поверхностью. В этой области температура поверхности возрастает от T_0 до T_{S} за счет химической реакции в газовой фазе. Другие предположения: тепловой поток, параллельный поверхности топлива, ничтожен по сравнению с потоком, перпендикулярным поверхности; скорость химической реакции зависит от локальной концентрации реагентов и температуры,

и протекает она по второму кинетическому порядку. Исходя из этих посылок, путем сложных математических выкладок авторы получили значения $v_{РП}$.

Для термически тонких топлив:

$$v_{РП} \approx \frac{\lambda_{г} \Delta H_{ст} Y_{ок} F(p, Y_{ок})}{\rho_{п} c_{п} \delta_{п} (T_{S} - T_{o})}. \quad (1.16)$$

Для термически толстых топлив:

$$v_{РП} \approx \frac{[\lambda_{г} \Delta H_{ст} Y_{ок} F(p, Y_{ок})]^2}{\rho_{п} c_{п} c_{г}^2 \lambda_{п} (T_{S} - T_{o})^2}, \quad (1.17)$$

где $\Delta H_{ст}$ — теплота сгорания полимера; $F(p, Y_{ок})$ — неявная функция (двойной интеграл) зависимости концентрации паров топлива от давления p и концентрации окислителя $Y_{ок}$.

Достоинством этой модели является демонстрация в явном виде зависимости $v_{РП}$ от p и $Y_{ок}$:

$$v_{РП} \sim (p Y_{ок}^m)^n, \quad (1.18)$$

где m и n — константы, зависящие от типа полимера.

Эта зависимость экспериментально подтверждена как авторами модели [46, с. 215], так и другими исследователями. Так, в работе [47] показано, что для термически толстых топлив справедливо экспериментальное уравнение:

$$v_{РП} = (0,14 + 1,8 \cdot 10^{-8} \Delta H_{ст} / a_{п}) Y_{ок}^{1,35} + 0,88 \cdot 10^{-4} \Delta H_{ст} \quad (1.19)$$

где $a_{п}$ — температуропроводность полимера.

Уравнение (1.19) справедливо при $Y_{ок}$ выше КИ, т. е. вдали от пределов погасания, когда поддерживается устойчивый стационарный процесс диффузионного горения.

Серьезный недостаток модели [46, с. 935] заключается в том, что она игнорирует физический механизм РП по поверхности, поскольку не учитывается тип теплопереноса от пламени в направлении распространения. Кроме того, авторам не удалось получить уравнение для скорости РП в аналитическом виде, хотя они и пытались оценить зависимость интеграла $F(p, Y_{ок})$ от давления и концентрации окислителя на основе своих и литературных экспериментальных результатов.

Интересную модель РП разработали Фернандес-Пелло и Уильямс [10, с. 217]. Они рассмотрели следующую гипотезу о РП. Пламя, примыкающее к разлагающемуся полимеру, повышает температуру поверхности последнего. Повышение T_{S} определяется разностью теплоприхода от пламени и расхода теплоты на эндтермические реакции пиролиза. Вследствие повышения T_{S} происходит теплопередача через К-фазу к свежему полимеру перед кромкой пламени, где и устанавливается профиль

повышенной температуры. В этой области идет активная газификация топлива. Пограничный слой, смежный с поверхностью, приводит в движение окислитель, образуя второй пограничный слой. Здесь происходит смешение окислителя и паров топлива. Тепловой режим реакции воспламенения определяет точку отсчета диффузионного пламени и скорость РП.

Авторами работы [10, с. 217] определены профили температур, массовые скорости горения и скорости РП. Недостатком их уравнений, общим с недостатками моделей [45; 46, с. 935], является их сложность, наличие ряда неизвестных параметров, которые приходится определять эмпирически. Эти соотношения, однако, позволяют хорошо описать известные литературные данные. Так, скорость РП по поверхности слоев ПММА сверху вниз равна:

$$v_{\text{РП}} = k(1 + 0,2\delta_{\text{П}})^{0,75} g^{0,25} p^{0,80} Y_{\text{ОК}}^{2,5}, \quad (1.20)$$

где $k = \text{const}$.

Выражение (1.20) хорошо согласуется с данными работы [48].

Структура кромки ламинарного диффузионного пламени и скорость распространения пламени детально исследованы Рыбаниным в работе [49], где рассмотрены три основные области, примыкающие к фронту пламени: зона химических реакций, где происходит взаимодействие окислителя и продуктов газификации полимера; зона газа и зона горючего материала, нагретые теплотой, поступающей из зоны химической реакции.

Температура в зоне химических реакций T_* изменяется слабо и близка к адиабатической температуре горения, а сами реакции протекают в узком температурном интервале RT_*^2/E , равном:

$$RT_*^2/E \approx qv_*r_*^2/2\lambda_{\text{T}}, \quad (1.21)$$

где q — тепловой эффект; v_* — скорость химических реакций; r_* — полутолщина зоны химических реакций.

Из (1.21) находят значение толщины зоны химических реакций $2r_*$:

$$2r_* \approx \sqrt{8RT_*^2\lambda_{\text{T}}/Eqv_*}. \quad (1.22)$$

Приравняв тепловыделение в зоне химической реакции и поток теплоты из нее, определяя минимальную толщину теплового газового слоя в кромке пламени $\delta_{\text{T}}^{\text{мин}}$:

$$\delta_{\text{T}}^{\text{мин}} \approx \sqrt{2E(T_* - T_0)^2\lambda_{\text{T}}/(RT_*^2qv_*)}. \quad (1.23)$$

Вследствие теплопереноса δ_{T} растет с расстоянием от кромки пламени x по закону:

$$\delta_r \approx \delta_r^{\text{мин}} + A \sqrt{\alpha_r x / (u_r + \nu_{\text{РП}})}, \quad (1.24)$$

где u_r — скорость газа относительно полимера; α_r — температуропроводность газовой фазы; A — коэффициент.

Минимальная толщина теплового газового слоя $\delta_r^{\text{мин}}$, которая согласно (1.24) достигается в кромке пламени ($x=0$), отвечает максимальному значению $\nu_{*}^{\text{макс}}$, так как именно максимуму ν_{*} (в силу слабого изменения T_{*}) соответствует минимум правой части равенства (1.23). Это показывает, что вблизи кромки пламени δ_r зависит как от скорости химических реакций, так и от диффузии. Вдали же от кромки, где второй член правой части равенства (1.24) много больше первого, определяющим процессом РП является только теплоперенос.

На основании анализа структуры пламени Рыбанин показал [49], что прогрев негорящего материала осуществляется теплопроводностью через К-фазу. При этом теплоперенос излучением игнорировался.

На основе этих рассуждений получены уравнения для $\nu_{\text{РП}}$ и для $u_{\text{ПЛ}}$ (скорость движения пламени относительно газовой фазы). Эти уравнения детально учитывают все многообразные факторы, влияющие на РП, однако содержат ряд неизвестных и труднонаходимых экспериментально параметров. Поэтому их, по нашему мнению, вряд ли можно применить для количественных расчетов. Но они весьма полезны для качественных оценок. Так, можно показать, что к падению $\nu_{\text{РП}}$ приводит охлаждающее влияние полимера, что конвекция навстречу РП ($u_r' > 0$) уменьшает, а по направлению РП ($u_r' < 0$) увеличивает $\nu_{\text{РП}}$ и уменьшает $u_{\text{ПЛ}}$. Здесь u_r' — продольная составляющая вектора скорости газа u_r — характеризует конвекцию окислительной смеси.

Главным достоинством работы [49] является учет реакций, протекающих в К-фазе, что сделано впервые. По тому же пути пошли и авторы работы [50, с. 11], также использовавшие уравнение теплового баланса. Последнее с учетом распределения температур в К-фазе примет вид:

$$k(T_{\text{ПЛ}} - T_S) = \rho_{\text{П}} \nu_{\text{РП}} \left\{ L + c_{\text{П}}(T_S - T_0) [1 - \exp(-\nu_{\text{ЛП}} \delta_{\text{П}} / \alpha_{\text{П}})] \right\}, \quad (1.25)$$

где k — коэффициент теплоотдачи, $k = \text{Nu} \lambda_{\text{П}} / \delta_r$ (где Nu — критерий Нуссельта); $\nu_{\text{ЛП}}$ — скорость линейного пиролиза, прямо пропорциональная $\nu_{\text{РП}}$: $\nu_{\text{ЛП}} = \beta \nu_{\text{РП}}$.

Из соотношения (1.25) можно вывести выражения для скорости РП. Для термически тонких топлив:

$$\nu_{\text{РП}} = \frac{1}{c_{\text{П}} \beta \rho_{\text{П}}} \left[\frac{k \lambda_{\text{П}}}{\delta_{\text{П}}} \left(\frac{T_{\text{ПЛ}} - T_S}{T_S - T_0} \right) \right]^{0.5}. \quad (1.26)$$

Для термически толстых топлив:

$$\nu_{\text{РП}} = \frac{k(T_{\text{ПЛ}} - T_S)}{\beta \rho_{\text{П}} [L + c_{\text{П}}(T_S - T_0)]}. \quad (1.27)$$

Эти уравнения дают зависимость $v_{РП}$ от характеристик среды в явном виде и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таковы основные теоретические модели РП. Все они включают различные ограничения, облегчающие анализ, поскольку физикохимия процесса горения полимеров очень сложна, а многие факторы, влияющие на закономерности процесса РП, с трудом поддаются учету. Отсюда вытекает важность проведения экспериментальных работ по РП, особенно для широко применяемых полимеров и наиболее типичных условий (горение листов, тонких адгезированных и неадгезированных пленок).

Остановимся на некоторых таких экспериментальных работах, обратив особое внимание на пределы РП и влияние различных факторов на РП.

1.2.2. Пределы горения полимерных пленок

Наличие пределов РП четко доказывается теоретическими исследованиями, проведенными в работе [49]. Автор выделяет три типа пределов.

1. *Предел по толщине слоя горючего.* Существует минимальная толщина слоя полимера, способная снабдить диффузионное пламя достаточным для его поддержания количеством горючего. Если толщина слоя полимера меньше этого предельного значения, происходит срыв пламени. Действительно, для вывода уравнений Рыбанина используется балансное соотношение

$$4\pi\lambda_{\Gamma}(T_* - T_0)r/\delta_{\Gamma}^{\text{Мин}} + 2Q_{\text{ВН}} = \rho_{\Gamma}u_{\text{Пл}}(c_{\Gamma}T_* - Q_0)\delta_{\Gamma}^{\text{Мин}} + \delta_{\text{П}}'\rho_{\text{П}}c_{\text{П}}v_{\text{РП}}(T_{\text{С}} - T_0), \quad (1.28)$$

которое справедливо лишь при соблюдении условия:

$$\delta_{\text{П}} > \delta_{\Gamma}^{\text{Мин}} \rho_{\Gamma}u_{\text{Пл}}Y_{\Gamma}/(\rho_{\text{П}}v_{\text{РП}}), \quad (1.29)$$

где $\delta_{\text{П}}'$ — толщина нагретого слоя полимера; r — радиус кривизны кромки зоны химических реакций; $Q_{\text{ВН}}$ — внешний поток теплоты; Q_0 — теплота, затрачиваемая на нагрев и пиролиз полимера; $\delta_{\Gamma}^{\text{Мин}}$ — толщина нагретого слоя полимера; Y_{Γ} — средняя концентрация топлива.

2. *Предел по теплотерям во внешнюю среду.* При отсутствии конвекции ($u'_{\Gamma}=0$) распространение пламени, т. е. выполнение условия $v_{\text{РП}} > 0$, возможно лишь при $Q_{\text{ВН}} > -1$.

3. *Предел по скорости конвекции в окислительной среде* („сдувание” пламени потоком, направленным против распространения пламени). В самом деле, при отсутствии внешнего потока теплоты ($Q_{\text{ВН}}=0$) РП возможно лишь при $v_{\text{РП}}^{\text{Макс}} \cos \gamma > u'_{\Gamma}$ (где γ — угол наклона зоны химических реакций к поверхности полимера). Так как $v_{\text{РП}}^{\text{Макс}}$ относительно невелика, то на РП и его пределы могут существенно повлиять даже слабые потоки, например, естественная конвекция.

Влияние концентрации окислителя и внешнего давления на РП наиболее полно изучено в работах [46, с. 935; 51]. Многочисленные экспериментальные данные подтвердили справедливость корреляции (1.18). Показано, что в интервале давлений 0,03–2,8 МПа и концентраций кислорода 21–100 %, значения m колеблются от 1,5 до 3,2, а значения n — от 0,6 до 1,1 [48]. По нашим данным [52], $v_{РП}$ полидиметилдихлорбутандиенфосфоната на пределе пламенного горения подчиняется аналогичной зависимости ($p=0,1$ МПа): $v_{РП} = KY_{ок}^m$. При этом $K=2,3$; $n=1,5$.

Влияние скорости натекающего потока изучено в работах Ластрина и др. [46, с. 935], исследовавших вынужденную конвекцию в различной окислительной среде, Хирано и Сато [53], рассмотревших воздействие внешнего теплового потока, и др. Опыты показали, что $v_{РП}$ возрастает одновременно с ростом скорости потока до критического значения, а затем падает. Ниже критических значений справедлива эмпирическая корреляция $v_{РП} \sim u_{г}^{0,34} Y_{ок}^m$. При этом $m = 1,5 \div 2,5$ и не зависит от того, вынужденная или естественная конвекция. РП изучено в широком интервале скоростей натекающего потока окислителя $u_{г}$: от 150 до -50 см/с (отрицательные значения относятся к РП снизу вверх). В области $u_{г} < 0$ $v_{РП}$ быстро растет с $u_{г}$, а при $u_{г} \approx 0$ практически не меняется. При высоких значениях $u_{г}$ (~ 100 см/с) пламя срывается и его распространение прекращается. Характер указанных зависимостей не меняется и в условиях воздействия внешнего теплового потока, который сказывается лишь в некотором увеличении $v_{РП}$ и предельных значений $u_{г}$.

Влияние начальной температуры и ориентации мало исследовано. В работе [54] показано, что распространение пламени подчиняется степенной зависимости $v_{РП} \sim (T_{г} - T_{о})^{-n}$, что соответствует известным моделям (в соответствии с теорией де Риса для термически тонких топлив $n = 1$, для термически толстых $n = 2$).

Ориентация образца показывает вклад естественной конвекции в $v_{РП}$. При РП сверху вниз по вертикальной поверхности и в горизонтальном направлении режим горения стабилен, а значения $v_{РП}$ близки [44, с. 18]. При РП снизу вверх, когда пламя охватывает значительную часть поверхности и прогревает образец более полно, теплопотери из кромки пламени минимальны и $v_{РП}$ существенно выше. РП снизу вверх, нестабильно, поскольку по мере продвижения пламя увеличивается в размере и сильно турбулизуется. Значительную роль начинает играть теплопередача излучением (на долю радиации может приходиться до 85 % общего теплоприхода). Тогда скорость РП можно выразить в виде [44, с. 19]:

$$v_{РП} = \left(\frac{\epsilon \sigma T_{пл}^4}{T_{пл} - T_{о}} \right)^2 \frac{h_{пл}}{\rho_{п} c_{п} \lambda_{п}}, \quad (1.30)$$

где ϵ — излучательная способность пламени; σ — константа излучения абсолютно черного тела; $h_{пл}$ — высота пламени, пропорциональная скорости газификации полимера.

Экспериментально показано, что $v_{\text{РП}} \sim k/\sin^n\theta$, где θ – угол между векторами $\vec{v}_{\text{РП}}$ и \vec{g} , $\theta=90^\circ$ ($\sin\theta=1$) соответствует вертикальному РП сверху вниз. Константа пропорциональности k увеличивается с уменьшением толщины образца, а n становится для тонких листов больше, что качественно согласуется с теорией.

1.2.3. Влияние размеров и природы полимерных пленок и подложек на процесс горения

Влияние размеров образцов на устойчивость диффузионного горения – одно из важных направлений развития теории предельных явлений при горении полимеров. Большой вклад в проведение таких исследований внесли советские авторы: А. Д. Марголин, В. Г. Крупкин, Н. Н. Бахман, Л. И. Алдабаев и др. При этом рассмотрены самые разнообразные варианты горения: горение на теплопроводящей и теплоизолирующей подложке, горение в зазоре между полимером и стенкой, слоеные системы типа „сэндвич”. Изучено горение полимерных покрытий на медных проволоках и стеклянных нитях, что имеет большой интерес для оценки горючести изоляционных покрытий.

Экспериментальные работы по влиянию размеров полимерных материалов на предельные характеристики горения показали, что в определенных условиях уменьшение толщины образца приводит к срыву устойчивого пламени. Таким образом, подтверждается существование выведенного теоретически первого предела по Рыбанину [49]. Введено понятие предельного (наименьшего характерного) размера образца при котором самопроизвольное горение в принятых условиях испытания невозможно. Несмотря на сильную зависимость такого предельного параметра от внешних условий и типа горения, он служит важной характеристикой пределов горения, и его предложено использовать как критерий горючести [55]. В этой работе рассмотрены следующие три типа горения.

1. *Полимер на теплопроводящей подложке.* При этом нижняя поверхность полимера поддерживается при постоянной температуре, поскольку подложка отводит теплоту. Определяется критическая толщина полимера $\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}$, т. е. та минимальная толщина, когда еще возможно самопроизвольное горение. После поджигания фронт пламени распространяется по поверхности, а когда толщина достигает критического значения, происходит погасание. Причиной срыва пламени являются теплопотери из К-фазы, горение прекращается в кромке пламени. Хотя основное выгорание происходит по диффузионному механизму, авторы [55] справедливо полагают, что в „носике” пламени существенно влияние скорости химических реакций и объясняют резкое падение $v_{\text{РП}}$ (вплоть до нуля) при достижении $\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}$ сильной зависимостью скоростей химических реакций, определяющих $v_{\text{РП}}$, от температуры.

Оценен гасящий поток теплоты в К-фазе q_1 (максимальное значение теплоты, когда еще может поддерживаться горение):

$$q_1 \approx \lambda_n \frac{dT}{dx} \approx \frac{\lambda_n}{\delta_{n1}^{кр}} (T_S - T_c), \quad (1.31)$$

где T_c — температура стенки (подложки).

Для ПММА q_1 составляет по меньшей мере 40 кДж/(м² · с). В любой точке горячей поверхности тепловые потоки в К-фазу не могут превосходить q_1 . В носике пламени максимальный тепловой поток составляет:

$$q_{\max} = K \lambda_n (T_S - T_0) l, \quad (1.32)$$

где K — константа; $l = \lambda_n / c_n \rho_n \nu_{ПП}$ — характерная зона ширины горения в носике пламени.

Поскольку срыв пламени происходит именно в носике пламени, можно приравнять выражение (1.31) и (1.32) и получить значение $\delta_{n1}^{кр}$:

$$\delta_{n1}^{кр} \approx \frac{K \lambda_n (T_S - T_c)}{c_n \rho_n \nu_{ПП} (T_S - T_0)}. \quad (1.33)$$

Полученная связь $\delta_{n1}^{кр}$ и $\nu_{ПП}$, по мнению авторов работы [55], аналогична зависимости критического (гасящего) диаметра горения перемешанной газовой смеси от нормальной скорости. Из (1.33) можно сделать вывод, что более горючие материалы, быстрее распространяющие пламя, имеют и меньшие значения $\delta_{n1}^{кр}$. Это в какой-то степени подтверждается и экспериментальными данными авторов [55] (хотя эти данные и весьма ограничены): для целлулоида $\delta_{n1}^{кр} = 0,03$, для ПММА $\delta_{n1}^{кр} = 0,15 \div 0,20$, для полистирола $\delta_{n1}^{кр} = 0,30 \div 0,35$ см.

2. *Распространение пламени в щели между полимером и стенкой.* В этом случае предельным размером горения является минимальная ширина щели $d_1^{кр}$, когда пламя еще может распространяться. При $d < d_1^{кр}$ происходит срыв пламени и резкое падение $\nu_{ПП}$ до нуля. Причина срыва пламени в этом случае — теплотери из газовой фазы в стенку. Можно показать, что выражение для $d_1^{кр}$, по аналогии с (1.33), имеет вид:

$$d_1^{кр} \approx \frac{K \lambda_r (T_{пл} - T_c)}{c_r \rho_r \nu_{ПП} (T_{пл} - T_0)}. \quad (1.34)$$

Для ПММА $d_1^{кр} = 0,20$ см.

3. *Система типа „сэндвич“.* Здесь полимер находится между двумя теплопроводящими подложками. Предельным размером в этом случае является толщина образца $\delta_{n2}^{кр}$. Срыв пламени при $\delta_n < \delta_{n2}^{кр}$ происходит из-за теплотери из носика пламени в обе стенки, причем теплотери происходят как из газовой, так и из К-фазы. Значение предельного раз-

мера определяется соотношением:

$$\delta_{п2}^{кр} \approx \frac{K\alpha_{п}}{\nu_{рп}} f(T),$$

где $f(T)$ — функция характерных температур.

Теоретический расчет $\delta_{п2}^{кр}$ вряд ли пока возможен, поскольку $f(T)$ неизвестна, так как неоднороден процесс, неизвестно соотношение теплопотерь из обеих фаз. Экспериментальное значение $\delta_{п2}^{кр}$ для ПММА составляет 1,70 см [55].

Авторы работы [56] изучили критические размеры горения тонких слоев полимеров в зависимости от толщины образца и концентрации кислорода. Образец зажимали между двумя V-образными рамками согласно методике, изложенной в а. с. 587378 СССР. Предельным размером $d_2^{кр}$ считали расстояние между стенками в момент погасания. При наблюдении за процессом РП было замечено, что граничащие с рамкой слои полимера остаются невредимыми, а граница пламени проходит на некотором расстоянии от рамки. Показано, что ширина пристенного несгоревшего слоя и расстояние между границей пламени и краем рамки пропорциональны и растут с понижением $Y_{ок}$. По мере продвижения фронта пламени уменьшается расстояние между стенками d , несгоревшие слои сближаются и пламя срывается.

Авторы работы [56] измерили $\nu_{рп}$ при горении сверху вниз в зависимости от ширины образца и показали, что при достаточно большой ширине образца $\nu_{рп}$ и d независимы. Начиная с некоторого значения d , $\nu_{рп}$ заметно падает, а после достижения критического значения $d_2^{кр}$ $\nu_{рп}$ падает до 0, т. е. устойчивое распространение пламени далее невозможно. Вблизи пределов по размеру значение $\nu_{рп}$ конечно.

Предельный размер горения резко возрастает при уменьшении давления p и менее резко — при уменьшении $Y_{ок}$. Эта зависимость хорошо аппроксимируется уравнением:

$$d_2^{кр} = A/p Y_{ок}^{0.75}, \quad (1.35)$$

где A — константа, зависящая от природы полимера; для политетрафторэтилена $A = 5,20$, для поливинилхлорида $A = 1,51$, для бумаги, $A = 1,30$, для полистилена $A = 1,02$, для целлюлозы $A = 0,53$ [23, с. 11].

При $p < p^*$ (p^* — критическое давление) предельный размер настолько возрастает, что устойчивое горение становится невозможным при любом размере образца. Так, для двухслойного образца бумаги (толщина одного слоя 65 мкм) $p^* = 16$ кПа (120 мм рт. ст.) [23, с. 11].

При увеличении толщины образца $\delta_{п}$ до некоторого значения $\delta_{п}'$ (зависит от концентрации окислителя) предельные размеры устойчивы, при дальнейшем росте толщины до $\delta_{п}''$ эти размеры возрастают, а при $\delta_{п} > \delta_{п}''$ вновь становятся постоянными и независимыми от $\delta_{п}$ [56].

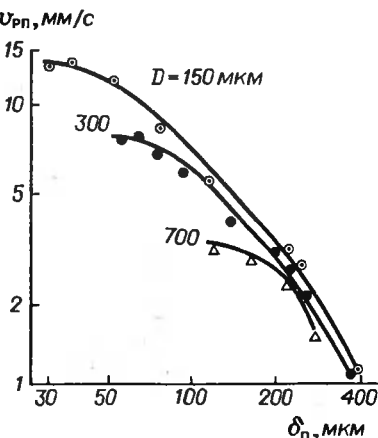
Рис. 4. Зависимость скорости распространения пламени от толщины пленки ПММА $\delta_{\text{П}}$ (горение сверху вниз) на медных проволоках различного диаметра D [57, с. 41]

Причиной существования такого предельного размера являются теплопотери в рамку. Причем, если учесть возрастание $d^{\text{КР}}$ в интервале толщин образца $\delta_{\text{П}}' \leq \delta_{\text{П}} \leq \delta_{\text{П}}''$ можно заключить, что существенный вклад в теплопотери вносит теплопередача через К-фазу.

При исследовании горения на воздухе пленок ПММА на медных проволоках и стеклянных нитях, реальных проводов в полиэтиленовой и поливинилхлоридной изоляции, а также пленок коллоксилина на медной проволоке показано [57, с. 41], что скорость РП зависит от природы полимера, толщины пленки $\delta_{\text{П}}$, температуры образца и окружающего воздуха $T_{\text{О}}$, диаметра D подложки (проволоки или нити), ее свойств и от направления процесса горения.

Рост $T_{\text{О}}$ всегда приводит к увеличению $v_{\text{РП}}$. Так, при увеличении $T_{\text{О}}$ с 20 до 100 °С $v_{\text{РП}}$ возрастает на 0,7–1,3 мм/с.

Из рис. 4 следует, что чем тоньше пленка, тем быстрее она горит. Лишь при небольших толщинах, приближающихся к критической $\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}$, наблюдается некоторое уменьшение $v_{\text{РП}}$. При фиксированной толщине пленки скорость горения уменьшается с ростом диаметра подложки D . Авторы работы [57, с. 41] объясняют это двумя причинами. Во-первых, увеличение D при постоянном значении $\delta_{\text{П}}$ приводит и к увеличению наружного диаметра образца, который составляет $D + 2\delta_{\text{П}}$. И по аналогии со стержнями ПММА, для которых выявлено снижение $v_{\text{РП}}$ с увеличением их диаметра [58], $v_{\text{РП}}$ для полимера на проволоке снижается. Во-вторых, диаметр подложки D существенно влияет на условия теплообмена между подложкой и полимерной пленкой. При горении сверху вниз пламя воздействует на оголяющуюся проволоку (нить). Естественно, что теплота от факела пламени быстрее передается пленке по более теплопроводящей подложке. Теплопроводность меди более чем в 100 раз выше теплопроводности стекла, поэтому и $v_{\text{РП}}$ на медной проволоке выше, чем на стеклянных нитях. Ниже приведены значения $v_{\text{РП}}$ при горении пленок ПММА на медной проволоке и стеклянных нитях ($D=300$ мкм) при 20 °С направлении горения сверху вниз [57 с. 41]:



Толщина пленки	110	150	200	250
$\delta_{\text{п}}$, мкм				
$v_{\text{РП}}$, мм/с на меди	4,50	3,55	2,70	2,00
на стекле	3,10	2,15	1,55	1,30

Поскольку количество теплоты, подводимой к пленке от проволоки за счет теплопроводности пропорционально D , а теплота, расходуемая на нагрев проволоки от пламени, пропорциональна D^2 , то $v_{\text{РП}}$ падает с ростом D .

Зависимость $v_{\text{РП}}$ от направления процесса горения подчиняется обычным закономерностям, т. е. медленнее всего горят образцы сверху вниз, быстрее всего — снизу вверх. Плавление полимера также оказывает большое влияние на горение покрытий. Так, при горении сверху вниз легко образующий капли полиэтилен стекает вниз и усиливает теплопередачу, а потому горит в 2—4 раза быстрее, чем ПММА. Напротив, при горении снизу вверх, полиэтилен горит вдвое медленнее. Авторы работы [57, с. 41] объясняют это растяжением зоны горения, но, по нашему мнению, немаловажную роль играют потери теплоты, уносимой каплями расплава.

Существенное влияние на горение изоляционных покрытий из поливинилхлоридного пластика на монтажных проводах оказывает сила тока, пропускаемого по проводу, и ориентация провода. Например, для провода с $D=500$ мкм и $\delta_{\text{п}}=400$ мкм при $T_0=20^\circ\text{C}$ устойчивое горение снизу вверх наблюдается лишь при пропускании по проводу тока силой не менее 11 А. Горизонтально и сверху вниз провод не горел даже при такой большой силе тока, пропускаемого по нему. Однако с ростом T_0 $v_{\text{РП}}$ быстро растет.

Особый случай представляет горение коллоксилина на медных проволоках, который, в отличие от вышерассмотренных полимеров, горящих в диффузионном режиме за счет кислорода воздуха, и скорость РП для которых падает с ростом $\delta_{\text{п}}$, горит за счет собственного окислителя. Здесь $v_{\text{РП}}$ сначала мало меняется с толщиной пленки ($v_{\text{РП}}=26 \pm 1$ мм/с в интервале $\delta_{\text{п}}$ от 75 до 45 мкм), а при дальнейшем уменьшении $\delta_{\text{п}}$ быстро падает вплоть до срыва пламени при $\delta_{\text{п}}=25$ мкм. Для пластифицированного дибутилфталатом коллоксилина вид зависимости $v_{\text{РП}}=f(\delta_{\text{п}})$ такой же, как и для чистого полимера, но абсолютные значения $v_{\text{РП}}$ монотонно снижаются с ростом содержания пластификатора.

Если в работе [57, с. 41] в основном рассматриваются вопросы распространения пламени, а предельные размеры упоминаются лишь вскользь, то в работе [57, с. 45] подробно анализируются именно критические размеры горения тонких пленок и покрытий на медных проволоках и, для сравнения, на стеклянных нитях. В этих работах впервые рассмотрены данные по критической толщине покрытий, определены значения $\delta_{\text{п}}^{\text{кр}}$ и $v_{\text{РП}}^{\text{кр}}$ для ПММА.

Рис. 5. Зависимость критической толщины пленок ПММА $\delta_n^{кр}$ от диаметра D подложки [57, с. 45]:

1,3,4 — горение на медной проволоке;
2 — горение на стеклянной нити (стрелка указывает направление горения)

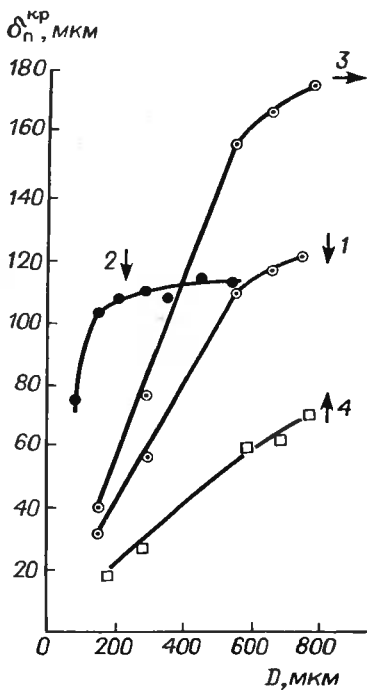
На рис. 5 представлена зависимость $\delta_n^{кр}$ от диаметра медной проволоки или стеклянной нити D . Как видно, с увеличением D $\delta_n^{кр}$ сначала пропорционально возрастает, а затем (при $D > 500$ мкм) зависимость эта ослабляется. Для стеклянных нитей (кривая 2) возрастание $\delta_n^{кр}$ наблюдается при малых значениях D (до 200 мкм), а при больших значениях D на кривых $\delta_n^{кр} = f(D)$ наблюдается плато.

Априорно можно предположить, что на стеклянных нитях могут гореть более тонкие пленки. Это, однако, как видно из рис. 5, справедливо лишь при достаточно больших D . Напротив, для малых D $\delta_n^{кр}$ для стеклянных нитей значительно выше [57, с. 45].

Это, вероятно, объясняется тем, что $\delta_n^{кр}$ для меди, в силу ее теплофизических свойств, возрастает с D гораздо быстрее, чем для стекла — на нагревание более толстых медных проволок расходуется больше теплоты, чем на нагревание стеклянных. Следовательно, для последних большая часть теплоты остается для подогрева покрытия.

Важным вопросом является влияние ориентации образца на $\delta_n^{кр}$. Для медных проволок, при горении сверху вниз теплота от пламени, омывающего обнаженную подложку по всей высоте факела, передается вниз и подогревает пленку. Следовательно, $\delta_n^{кр}$ в этом случае меньше, чем при горизонтальном РП, когда лишь нижняя часть факела воздействует на проволоку. Напротив, для стеклянных нитей, у которых теплопроводность на два порядка меньше, чем у медных проволок, тепловой поток вниз пренебрежимо мал и не компенсирует невыгодного расположения факела. Поэтому $\delta_n^{кр}$ при горении сверху вниз больше, чем при горизонтальном горении [57, с. 41].

Характеристикой устойчивости горения полимерных пленок может служить произведение $\dot{m}_{кр} \delta_n^{кр}$, где $\dot{m}_{кр}$ — массовая критическая скорость горения, связанная с $\nu_{рп}$ [57, с. 41]. Эта величина меняется



незначительно при существенном различии в условиях и параметрах ($\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}, v_{\text{РП}}^{\text{КР}}, l$ — длина зоны пиролиза) горения (табл. 2).

Определение критических размеров горения плоских слоев ПММА на различных подложках представляет большой интерес для оценки горючести лакокрасочных покрытий [59]. Ниже представлены некоторые параметры горения пленок ПММА на дюралевой пластине толщиной 15 мм:

$\rho_{\text{П}}, \text{г/см}^3$	0,70	0,45	0,30
$\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}, \text{мм}$	2,70	2,30	2,00
$v_{\text{РП}}^{\text{КР}} \cdot 10^2, \text{см/с}$	1,45	1,60	2,30
$u_{\text{РП}}^{\text{КР}} \cdot 10^3, \text{см/с}$	0,80	1,40	2,20
$v_{\text{РП}}^{\text{КР}} \delta_{\text{П}}^{\text{КР}} \cdot 10^3, \text{см}^2/\text{с}$	3,90	3,60	4,50
$u_{\text{РП}}^{\text{КР}} \delta_{\text{П}}^{\text{КР}} \cdot 10^4, \text{см}^2/\text{с}$	2,30	3,10	4,40
$\rho_{\text{П}} u_{\text{РП}}^{\text{КР}} \delta_{\text{П}}^{\text{КР}} \cdot 10^4, \text{г}/(\text{см} \cdot \text{с})$	1,60	1,40	1,30

Для пленок на дюралевой пластине $\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}$ составляет 2,0–2,7 мм, что значительно больше, чем $\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}$ для пленок на проволоке [57, с. 41]. При уменьшении плотности полимера $\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}$ снижается, поскольку с уменьшением $\rho_{\text{П}}$ падает теплопроводность слоя ПММА, а следовательно, тепловые потери в подложку.

$v_{\text{РП}}^{\text{КР}}$ вдоль слоя составляет 0,15–0,25 мм/с, а критическая нормальная скорость РП $u_{\text{РП}}^{\text{КР}} = v_{\text{РП}}^{\text{КР}} \sin \gamma$ (где γ — угол выгорания слоя ПММА)

ТАБЛИЦА 2

Параметры горения пленок ПММА на цилиндрических подложках [57, с. 41]

Материал подложки	Направление горения	$D, \text{мкм}$	$\delta_{\text{П}}^{\text{КР}}, \text{мкм}$	$v_{\text{РП}}^{\text{КР}}, \text{см/с}$	$l, \text{см}$	$\dot{m}_{\text{КР}} \delta_{\text{П}}^{\text{КР}} \cdot 10^6, \text{г}/(\text{см} \cdot \text{с})$
Медь	Сверху вниз	150	30	1,29	0,19	7,2
		300	55	0,70	0,30	8,3
		700	115	0,35	0,64	8,6
	Горизонталь- но	150	40	1,31	0,29	8,6
		300	80	0,70	0,53	10,0
		700	165	0,36	1,23	9,4
Стекло	Сверху вниз	250	110	0,30	0,37	11,4
		350	110	0,21	0,29	10,5
		500	110	0,16	0,23	9,9
	Горизонталь- но	250	65	0,64	0,34	9,2
		350	65	0,64	0,32	7,2

на порядок ниже, причем обе скорости возрастают с уменьшением плотности слоя.

Если при горении на проволоках остаются лишь отдельные островки сажи, то при горении на дюралевой пластине остается расплав полимера, островки продуктов пиролиза и несгоревший ПММА. При этом остаток сгорания достигает 20 % [59].

δ_{Π}^{KP} уменьшается с уменьшением не только плотности, но и теплопроводности подложки. Как видно из данных табл. 3, δ_{Π}^{KP} при введении прокладок уменьшается, а ν_{RP}^{KP} возрастает. При введении антипирена — тетрабром-*n*-ксилола δ_{Π}^{KP} возрастает. Таким образом, δ_{Π}^{KP} может служить одной из характеристик горючести материалов [59].

Параметр $\rho_{\Pi} \mu_{RP}^{KP} \delta_{\Pi}^{KP}$ может выступать в качестве критерия устойчивости горения. Этот параметр при горении ПММА на пластине из дюрала составляет $(1,3 \div 1,6) \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с})$, а на проволоках и нитях $(0,7 \div 1,0) \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{см} \cdot \text{с})$ [57, с. 41], т. е. значения этой величины при горении на плоской подложке в 1,5–2.0 раза выше, чем на цилиндрической, тогда как δ_{Π}^{KP} на плоской подложке в десятки раз больше. С учетом разницы в условиях теплоотвода различие значений $\rho_{\Pi} \mu_{RP}^{KP} \delta_{\Pi}^{KP}$ можно считать небольшим и использовать этот параметр для характеристики устойчивости горения пленок как на цилиндрической, так и на плоской подложке.

Зависимость ν_{RP} от толщины пленки одинакова как для чистого полимера, так и для его композиций с антипиреном: вначале ν_{RP} возрастает с увеличением толщины пленки, а затем, при достижении δ_{Π} некоторого значения δ'_{Π} , наблюдается стабилизация ν_{RP} . Чем меньше тепловые потери, тем меньше δ'_{Π} и, следовательно, тем быстрее ν_{RP} становится постоянной. Понятно поэтому уменьшение δ'_{Π} с 6 до 1 мм при введении прокладки слюды при горении ПММА на дюралевой пластине.

Отмеченный выше вид зависимости $\nu_{RP} = f(\delta_{\Pi})$ необычен для горения полимерных пленок, поскольку в большинстве случаев ν_{RP} обратно пропорциональна толщине пленки [10, с. 217]. Так, при горении пленки ПММА, приклеенной к асбестовой подложке, наблюдается следующая зависимость:

δ_{Π} , мм	20	10	7	5	2	1
$\nu_{RP} \cdot 10^2$, см/с	6,5	6,6	6,7	6,8	7,7	8,5

Это различие в данных разных авторов, вероятно, объясняется тем, что из-за низкой теплопроводности асбеста ν_{RP} растет с утоньшением пленки в связи с падением тепловых потерь на ее прогрев. На теплопроводящей же дюралевой подложке при снижении δ_{Π} ν_{RP} падает из-за роста теплоотвода через подложку [59].

Значительное влияние теплопроводности подложки на РП показано также в работе [60, с. 103]. Если пленка находится на изоляционной подложке, то пламя распространяется много быстрее чем на теплопро-

ТАБЛИЦА 3

Влияние прокладки на горючесть пленок ПММА
на дюралевой пластине ($\rho_{\text{п}} = 0,7 \text{ г/см}^3$) [59]

Материал прокладки	$\delta_{\text{п}}^{\text{кр}}$, мм	$\nu_{\text{РП}}^{\text{кр}} \cdot 10^2$, см/с	$\nu_{\text{РП}}^{\text{кр}} \delta_{\text{п}}^{\text{кр}} \cdot 10^3$ см ² /с	$\rho \nu_{\text{РП}}^{\text{кр}} \delta_{\text{п}}^{\text{кр}} \cdot 10^3$, г/(см ² ·с)
Без прокладки	2,70	1,40	3,90	2,70
1 лист бумаги толщи- ной 70 мкм	1,90	2,00	3,90	2,70
5 листов бумаги об- щей толщиной 630 мкм	1,40	1,90	2,70	1,90
1 лист слюды толщи- ной 250 мкм	< 0,70	2,00	—	—

водящей вследствие аккумуляции ею теплоты. Так, пентафталевые эмали ПФ-167, ПФ-218 (толщина слоя 85 мкм), нанесенные на стальные пластины толщиной 3–6 мм, не распространяют пламя из-за большого теплоотвода через подложку. На алюминиевой фольге такие покрытия быстро сгорают.

Горение термопластичных полимерных пленочных материалов — полиэтилена, полиамида П-12, полисульфона, поликарбоната — отличается затрудненностью воспламенения из-за недостатка топлива и потерь теплоты при стекании расплава, а также влиянием реологии расплава на $\nu_{\text{РП}}$ [61]. При воспламенении наблюдается оплавление полимера, и расплав либо стекает, либо удерживается пленкой в виде „цилиндра”. В последнем случае увеличивается деструктурирующая поверхность расплава, где происходит диффузия паров топлива и кислорода. При этом $\nu_{\text{РП}}$ пропорциональна \dot{m} и S (где S — площадь поверхности расплава) и обратно пропорциональна толщине пленки $\delta_{\text{п}}$.

Для термопластов, не коксующихся при пиролизе (полиэтилен, полиамид П-12), КИ падает с увеличением $\delta_{\text{п}}$, а предельная концентрация кислорода при горении снизу вверх (ПКК) не меняется (табл. 4). В наибольшей степени изменение толщины пленки влияет на КИ полиамида. Для этого полимера наиболее существенно и направление горения: разница КИ и ПКК при $\delta_{\text{п}} = 60$ мкм достигает 10. При горении сверху вниз КИ падает с толщиной, в то время как параметр $\nu_{\text{РП}}^{\text{кр}} \delta_{\text{п}}$, несмотря на возрастание $\delta_{\text{п}}$ почти на порядок, остается практически постоянным. Следовательно, это произведение можно рассматривать как критерий горючести пленок в предельных по концентрации кислорода условиях. В то же время для полиэтилена при увеличении $\delta_{\text{п}}$ от 60 до 120 мкм $\nu_{\text{РП}}^{\text{кр}} \delta_{\text{п}}$ (горение сверху вниз) значительно уменьшается. Это связано со стеканием расплава, образующегося при горении полиэтиленовой пленки толщиной 120 мкм. Поскольку поверхностное натяжение расплава полиэтилена больше, чем расплава полиамида, эффект стекания полиэти-

ТАБЛИЦА 4. Предельные параметры горения полимерных пленок [61]

Полимер	$\delta_{п}$, мкм	горение снизу вверх			горение сверху вниз		
		ПКК, %	$\nu_{РП}$, мм/с	$\nu_{РП} \delta_{п}$, мм ² /с	КИ, %	$\nu_{РП}$, мм/с	$\nu_{РП} \delta_{п}$, мм ² /с
Полиэтилен ($\rho_{п} = 0,922$ г/см ³)	60	18	21,0	1,3	20	7,0	0,42
	120	18	9,6	1,2	18	1,9	0,23
Полиамид	60	18	28,0	1,7	28	9,0	0,54
	200	18	9,0	1,8	25	2,8	0,56
П-12 ($\rho_{п} = 1,020$ г/см ³)	500	18	3,5	1,8	23	1,2	0,60
	30	16	20,0	0,60	21	4,7	0,14
Полисульфон ($\rho_{п} = 1,250$ г/см ³)	60	18	9,4	0,56	19	2,5	0,15
	140	28	—	—	24	—	—
Поликарбонат Днфлон	500	29	1,6	0,80	26	0,5	0,25
	25	15	30,0	0,75	16	9,0	0,22
($\rho_{п} = 1,200$ г/см ³)	60	16	14,0	0,84	16	3,6	0,22
	500	20	2,0	1,00	12	0,6	0,30

лена проявляется при меньшей толщине. Это приводит к незначительному расширению зоны реакции по сравнению с ростом наплыва, поэтому падение $v_{РП}$ не пропорционально росту толщины пленки.

При горении снизу вверх направления выхода горючих продуктов и РП совпадают. Следовательно, быстро растут температура и поверхность расплава, расширяется зона химической реакции в К-фазе. В результате $v_{РП}$ сверху вниз в 3–5 раз ниже, чем $v_{РП}$ снизу вверх. Реология здесь не существенна и $v_{РП}^{KR} \delta_n$ практически постоянен как для полиэтилена, так и для полиамида.

Иначе обстоит дело у карбонизирующихся полимеров — поликарбоната и полисульфона. Температуры начала интенсивного разложения составляют соответственно 450 и 460 °С. При переходе в область коксования скорость разложения резко снижается. Температуры начала коксования поликарбоната (530 °С при потере массы 63 %) и полисульфона (500 °С при потере массы 44 %) и температуры начала второй области разложения (560 и 580 °С соответственно) определяют температурный интервал коксования. Последний равен 80 °С для полисульфона и 30 °С для поликарбоната.

При $\delta_n < 60$ мкм нет большой разницы в параметре $v_{РП}^{KR} \delta_n$ и в концентрационных пределах горения. С ростом δ_n возрастает коксовый остаток, причем эффект коксования выше у полисульфона и проявляется при меньших толщинах пленки. Из табл. 4 следует, что эффект коксования проявляется у полисульфона при $\delta_n = 140$ мкм, а у поликарбоната при $\delta_n = 500$ мкм. У коксующихся полимеров $v_{РП}$ в 2–3 раза ниже, чем у термопластов. Это обусловлено коксованием. Обычно ПКК при горении снизу вверх меньше, чем КИ при горении сверху вниз. Это известно из многих работ. Для полисульфона же при $\delta_n = 140 \div 500$ мкм наблюдается аномальное явление: КИ < ПКК. Это объясняется коксообразованием: при горении снизу вверх коксовый остаток больше, чем при горении сверху вниз. Поэтому, с учетом широкого (80 °С) температурного интервала карбонизации полисульфона и высокой теплопроводности коксового остатка, возможен большой отвод теплоты через последний. Значит, и ПКК в этом случае выше, чем КИ.

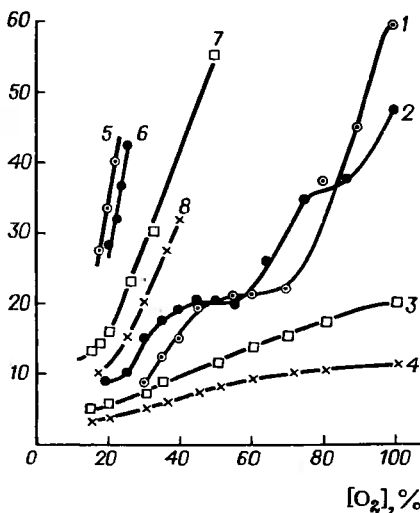
На рис. 6 приведены зависимости $v_{РП}$ от концентрации кислорода. Как видно, $v_{РП}$ растет с $[O_2]$. Наибольшее влияние оказывает на $v_{РП}$ увеличение $[O_2]$ для некоксующихся полиэтилена и полиамида, горящих снизу вверх (кривые 5 и 6), что связано с ростом поверхности расплава S .

При горении сверху вниз уже существенен вклад реологических свойств. Обнаруживаются области концентраций кислорода (45–55 % для полиэтилена и 45–70 % для полиамида), где повышение $[O_2]$ не влияет на $v_{РП}$, что обусловлено стеканием расплава. В этих условиях растет толщина пленки δ_n , что нивелирует рост $v_{РП}$ за счет увеличения $[O_2]$. В результате $v_{РП}$ остается постоянной. При дальнейшем повышении

Рис. 6. Зависимость $v_{рп}$ при горении пленок толщиной 60 мкм от концентрации кислорода [61]:

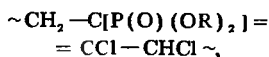
1, 5 — полиамид; 2, 6 — полиэтилен; 3, 7 — поликарбонат; 4, 8 — полисульфон; 1-4 — горение сверху вниз; 5-8 — горение снизу вверх

$v_{рп}, \text{мм/с}$



концентрации окислителя фактор, способствующий снижению $v_{рп}$, — увеличение толщины пленки за счет плавления — не может компенсировать рост $v_{рп}$ за счет расширения реакционной зоны, когда пламя охватывает весь образец. В итоге $v_{рп}$ резко возрастает.

Все эти рассуждения справедливы и для полидиенфосфонатов



для которых при $R = \text{CH}_3$ КИ несколько возрастает с толщиной пленки [52]:

$\delta_{п}, \text{мкм}$	25	50	90	150	200	250	450
КИ, %	38	39,5	40	41	41,5	41	42

Хотя рост КИ незначителен, следует ожидать такой толщины пленки $\delta_{пкP}$, при которой КИ будет резко возрастать вследствие больших теплопотерь и недостатка топлива. Для $R = \text{C}_2\text{H}_5$ характер зависимости аналогичен. Оба эти полимера являются сильнококсоующимися (выход коксового остатка при пиролизе в инертной среде при 850°C составляет за 5 мин 30–35 %).

Для некоксоующихся полимеров ($R = \text{CH}_2\text{CF}_3, \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$) коксовые остатки в указанных условиях определения равны 5–6 %. Для пленок таких полимеров с увеличением толщины пленки КИ падает (данные для $R = \text{CH}_2\text{CF}_3$):

$\delta_{п}, \text{мкм}$	15	90	100
КИ, %	60	50	45

Для полимера с $R = \text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$ наблюдается аналогичная зависимость: КИ уменьшается от 46 до 43 % при увеличении толщины пленки от 90 до 100 мкм.

Как видно из рис. 7 $v_{рп}$ на концентрационном пределе затухания для этих полимеров обратно пропорциональна толщине пленок, что

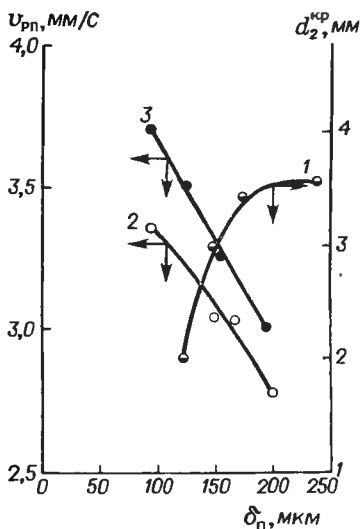


Рис. 7. Зависимость критического размера (1) и скорости распространения пламени (2, 3) при горении сверху вниз полимеров $\sim\text{CH}_2-\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]=\text{CCl}-\text{CHCl}\sim$ от толщины пленки:

1 - $\text{R}=\text{CH}_3$, $[\text{O}_2]=100\%$; 2 - $\text{R}=\text{CH}_3$, $[\text{O}_2]=42\%$; 3 - $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $[\text{O}_2]=27\%$

соответствует теории горения для термически тонких материалов [45]. Критическая ширина $d_2^{кр}$ при горении пленок в чистом кислороде, напротив, возрастает с $\delta_{п}$ (см. рис. 7, кривая 1). Это свидетельствует о том, что значительную часть тепловых потерь из зоны реакции горения в таких условиях составляют потери за счет теплопередачи через конденсированную фазу.

Таким образом, при РП по тонкой пленке, расположенной на под-

ложке, могут реализоваться следующие три случая.

1. Теплофизические свойства полимерной пленки и подложки одинаковы. Тогда РП аналогично распространению по толстому слою полимера. При этом слой полимера должен быть достаточно толстым (не меньшей толщины, чем толщина слоя, в котором идет активная газификация).

2. Теплоемкость и температуропроводность пленки меньше, чем у термостатируемой подложки. $v_{рп}$ меньше, чем в первом случае, так как на создание прогретого слоя расходуется большее количество теплоты и тепловой баланс на горячей поверхности нарушается. Сток теплоты внутрь полимера и далее через подложку увеличивается. В предельном случае пламя вообще не сможет распространяться.

3. Теплофизические параметры пленки выше, чем у подложки. Сток теплоты внутрь К-фазы меньше, чем в первом случае. Температура пленки повышается и $v_{рп}$ возрастает. Однако для тонкой пленки срыв пламени наступает раньше, чем для толстой, но не из-за теплопотерь, а из-за нехватки топлива в газовой фазе. Иными словами, существует $\delta_{п}^{кр}$, ниже которой горение в данных условиях невозможно.

В заключение остановимся на работе [62], в которой с единой точки зрения обобщены данные по пределам диффузионного горения. Авторы рассмотрели влияние разнообразных факторов: $Y_{ок}$, размеров образца, перегрузок, скоростей обдува, температуры, давления, и получили интерполяционное уравнение, учитывающее совместное влияние всех вышеуказанных факторов на предельные параметры горения.

Рассмотренные закономерности горения полимерных пленок и покрытий необходимо учитывать при моделировании процессов горения.

1.3. ГОРЮЧЕСТЬ ОСНОВНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Горючесть пленкообразователя — основы любой лакокрасочной композиции — оказывает решающее влияние на пожароопасность органического покрытия в целом. В самом деле, если рассмотреть систему любого сформированного покрытия, то легко увидеть, что именно пленкообразующее вещество является в такой системе источником пожарной опасности. Это связано с тем, что подавляющее большинство пленкообразователей — органические поли- и олигомеры, т. е. на них полностью распространяются все закономерности, характерные для высокомолекулярных соединений, подвергающихся воздействию пламени.

К сожалению, горючесть большинства пленкообразователей изучена явно недостаточно, особенно это касается количественных характеристик. Это обусловлено многими причинами: относительно недавним началом интенсивных работ по изучению горючести полимеров вообще и пленкообразователей в частности, весьма сложным составом большинства пленкообразующих систем, особенно промышленных, недостаточной надежностью многих методик испытаний на горючесть, их условностью и т. д.

1.3.1. Качественные и количественные характеристики горючести

Гораздо больше данных накоплено по качественной характеристике горючести основных пленкообразователей. Такое качественное описание поведения важнейших пленкообразователей при воздействии на них открытого пламени представлено в табл. 5. При всей условности, относительности этих данных они оказываются весьма полезными для того, чтобы сделать предварительные выводы о горючести основных пленкообразователей. Большинство из них, как следует из табл. 5, достаточно легко сгорают на воздухе.

Количественно горючесть пленкообразователей можно охарактеризовать кислородным индексом (табл. 6). КИ — одна из важнейших характеристик, получаемых при оценке горючести полимерных материалов маломасштабными методами, тесно связанная с параметрами, определяемыми при пиролизе.

Данные, приведенные в табл. 6, подтверждают вывод о высокой горючести большинства типичных пленкообразователей. Действительно, из наиболее распространенных пленкообразователей лишь фенолоформальдегиды и поливинилхлорид, а также отчасти полиэпоксиды имеют $КИ \geq 27$ и их согласно классификации, приведенной в работе [44, с. 29], можно отнести к трудногорючим материалам. Притом такое

46 ТАБЛИЦА 5. Поведение основных пленкообразователей в пламени и характеристика продуктов пиролиза [63, с. 18]

Пленкообразователь	Вид пламени	Запах продуктов горения	Горючесть	Реакция продуктов пиролиза	Примечание
Фенолоформаль-дегиды	—	Фенола и формальдегида	Загорается с трудом	—	—
Фенолофурфурольный олигомер	Светящееся желтое	Древесного угля	Горит и после удаления из пламени	Кислая	—
Мочевиноформаль-дегиды	Белое	Аммиака и формальдегида	Обугливается	Щелочная	—
Меламиноформаль-дегиды	"	Рыбы	Загорается с трудом	"	Разлагается
Полиамиды	Синевагое с желтыми краями	Жженого рога	Горит хорошо	"	Плавится
Полиуретаны	То же	Острый	То же	"	—
Эпоксидолигомеры	Светящееся	Фенола	Горит, после удаления пламени гаснет	—	—
Полиэфир	"	Сладковатый	Горит хорошо	Кислая	—
Поливинилхлорид, поливинилиденхлорид	Ярко-зеленое	Хлора	Горит, после удаления пламени гаснет	"	—

Поливинилацетат	Светящаяся	Уксусной кислоты	Горит хорошо и после удаления из пламени	Кислая	Плавится
Поливинилбутираль	Синевагое с желтыми краями	Масляной кислоты	То же	"	"
Поливинилловый спирт	Синевагое светящаяся	—	То же	—	—
Полиакрилаты	То же	Фруктовый	То же	Кислая	Плавится с выделением мономера
Полиэтилен	Светящаяся, внутри синее	Горящего парафина	То же	—	Плавится, может разбрызгиваться в виде горячих капель
Политетрафторэтилен	—	—	Почти не горит	—	Плавится при 320 °С
Нитрат целлюлозы	Интенсивно светящаяся	Оксидов азота	Мгновенно воспламеняется	Кислая	Выделение белых паров
Ацетат целлюлозы	Желтое с зелеными краями	Уксусной кислоты и жженой бумаги	Горит плохо, образует искры	"	Плавится и разлагается
Ацетобутират целлюлозы	Светящаяся желтое	Масляной кислоты и жженой бумаги	Горит и после удаления из пламени	"	Обугливается
Этилцеллюлоза	Желто-зеленое	Жженой бумаги	То же	—	Плавится
Бензилцеллюлоза	Светящаяся коптящее	Горького миндаля	То же	—	Обугливается

ТАБЛИЦА 6. Экспериментальные значения КИ полимеров по Фенимору—Мартину [1; 8, с. 9; 64; 65]

Полимер	Мономерное звено	КИ, %
Поливинилацетали	$\sim \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \text{CHR} \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} \sim$	14,9
Полиэтиленоксид	$\sim \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \sim$	15,0
Полиметиленоксид	$\sim \text{CH}_2 \text{O} \sim$	15,3—16,9
Ненасыщенные полиэфир	—	16,0—18,0
Полиуретаны	$\sim \text{OCO-NH-R-NHCOO-R}' \sim$	16,5—18,0
Ацетат целлюлозы	$\sim \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 (\text{OCOCH}_3) \sim$	16,8—19,0
Полиакрилонитрил	$\sim \text{CH}_2 \text{CH}(\text{CN}) \sim$	17,0—19,6
Полиэтилен	$\sim \text{CH}_2 \text{CH}_2 \sim$	17,4
Полипропилен	$\sim \text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_3) \sim$	17,4—17,8
Сополимер бутадиена со стиролом	—	18,0—20,0
Бутират целлюлозы	$\sim \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 (\text{OCOC}_3\text{H}_7) \sim$	18,8—19,9
Алкидные олигомеры, отвержденные	—	16,0—18,0
Полибутадиен	$\sim \text{CH}_2 \text{CH}=\text{CHCH}_2 \sim$	18,3
Полиэпоксиды	—	18,3—27,1
Полиэтилентерефталат	$\sim (\text{CH}_2)_2 - \text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} \sim$	20,0—20,6
Поливиниловый спирт	$\sim \text{CH}_2 \text{CH}(\text{OH}) \sim$	22,5
Поливинилфторид	$\sim \text{CH}_2 \text{CHF} \sim$	22,6
Пентапласт	$\sim \text{CH}_2 \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2 \text{CH}_2 \text{O} \sim$	23,2
Мочевиноформальдегиды	—	23,8
Полиамиды	—	25,0—29,0
Полихлоропрен	$\sim \text{CH}_2 \text{CCl}=\text{CHCH}_2 \sim$	—
невулканизированный	—	31,0
вулканизированный	—	40,0
Фенолоформальдегид (резол)	—	35,0
Полиимид	$\sim \text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 \sim$	40,0
Поливинилхлорид	$\sim \text{CH}_2 \text{CHCl} \sim$	—
жесткий	—	40,0—49,0
пластифицированный	—	23,0—31,0
хлорированный	—	45,0—60,0
Поливинилиденфторид	$\sim \text{CH}_2 \text{CF}_2 \sim$	43,7—44,0
Поливинилиденхлорид	$\sim \text{CH}_2 \text{CCl}_2 \sim$	60,0
Политетрафторэтилен	$\sim \text{CF}_2 \text{CF}_2 \sim$	95,0
Сополимер гексафторпропилена и тетрафторэтилена, вулканизонанный PbO	—	100,0

отнесение поливинилхлорида также не безоговорочно, ибо в лакокрасочной технологии он применяется практически исключительно в пластифицированном виде, т. е. когда его КИ много ниже.

Высокие кислородные индексы имеют полимеры, хотя и обладающие пленкообразующими свойствами, но пока применяемые главным образом в промышленности пластических масс, волокон, синтетического каучука (фторопласты, поливинилиденгалогениды, полиимиды, полихлоропрен). Большинство же основных пленкообразователей имеют $KI = 17 \div 23$ и ниже и относятся к горючим, в лучшем случае — к трудно воспламеняемым материалам.

Горючесть полиолефинов весьма высока. Они относятся к легко воспламеняемым полимерам. Лишь для сополимера этилена с пропиленом КИ достигается 22 % [65]. Причина этого заключается, вероятно, в том, что полиолефины практически полностью газифицируются при 410—450 °С. В результате деструкции выделяется большое количество летучих продуктов: алкановых и алкеновых углеводородов от C_1 до C_8 [8, с. 132], спиртов, альдегидов и т. п. Все эти продукты очень горючи, обладают высокой теплотой сгорания, что и обуславливают большую горючесть этих полимеров.

Причина высокой горючести ненасыщенных полиэфиров практически та же, что и полиолефинов — химическое строение макромолекул и интенсивная термоокислительная деструкция при температуре уже порядка 200 °С. Продукты деструкции весьма горючи. Кроме того, присутствие в составе ненасыщенных полиэфиров некоторых количеств горючих мономеров еще более усугубляет ситуацию.

Несколько иная специфика горения ароматических сложных полиэфиров, в частности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), используемого в основном для получения волокон. Он достаточно термостабилен до 300 °С, но при более высоких температурах быстро разлагается за счет распада сложноэфирных связей с выделением значительных количеств летучих соединений: ацетальдегида, алифатических и ароматических углеводородов, оксидов углерода и т. д. [66]. Благодаря присутствию в макромолекулах бензольных ядер наблюдается образование остатка пиролиза, содержащего ароматические фрагменты. При дальнейшем нагревании этот остаток претерпевает разложение. В силу указанных особенностей горючесть ПЭТФ хотя и остается высокой, все же несколько ниже, чем у рассмотренных выше пленкообразователей (КИ достигает 22 %). При этом важно отметить, что ПЭТФ относится к легко плавящимся полимерам, и при горении образует капли. Это увеличивает его пожароопасность. С другой стороны, при каплепадении могут происходить значительные теплопотери, полимер „уходит” от пламени и может погасать.

Особый интерес представляет горение полиэпоксидов. При термической деструкции отвержденных эпоксидных олигомеров выделяются

заметные количества горючих летучих продуктов: алкановых и алкеновых углеводородов C_1-C_3 , низших альдегидов, ацетона, акролеина, бензола, оксида углерода. Большинство эпоксидных олигомеров относится к коксующимся пленкообразователям. В этом случае и горючесть их ниже: КИ достигает 27 %. Если кокса образуется мало, то горючесть достаточно высока и КИ находится в пределах 18–20 %.

Большую роль играет природа полимера. Полиэпоксиды на основе циклоалифатического эфира более горючи, чем на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана: КИ возрастает соответственно от 18,3 до 21,7 %, причем отвердитель в обоих случаях одинаков — метилэндиковый ангидрид. Важна и природа отвердителя. Действительно, при отверждении ангидридами — гексагидрофталевым и метилэндиковым — олигомеры на основе дифенилолпропана имеют КИ соответственно 19,8 и 21,7 %, тогда как аналогичные смолы, отвержденные аминами, — триэтилентетрамином и этиламином уже имеют КИ 23,2 и 23,8 %. Еще более эффективны в качестве отвердителей ароматические амины: применение метилендианилина позволяет довести КИ полимера до 27,1 %, т. е. эпоксидный пленкообразователь уже переходит в категорию трудногорючих.

К числу весьма горючих пленкообразователей относятся полиуретаны. Их термодеструкция начинается при температурах до 200 °С или при более высоких (для полиуретанов на основе ароматических диизоцианатов и гликолей) и приводит к образованию весьма разнообразных летучих соединений, в числе которых такие горючие продукты, как изоцианаты, гликоли, эфиры и т. д. Неудивительно, что КИ полиуретанов находится в пределах 16,0–18,0.

Несколько менее горючи полиамиды. В качестве пленкообразователей применяют алифатические полиамиды. Их КИ составляют 20–26 %. По сравнению с полиуретанами полиамиды отличаются большей термостойкостью — интенсивная деструкция начинается выше 300 °С. В результате реакций ацидолиза, аминоллиза выделяется циклический мономер, вода и другие продукты [8, с. 180], а при 600–700 °С возрастает содержание углеводородов, появляется ацетонитрил и др.

Особенность горения поливинилхлорида заключается в том, что несмотря на высокий КИ (40–49 %), ПВХ в пламени устойчиво горит на воздухе, причем до 350 °С основным и практически единственным продуктом термической деструкции ПВХ является негорючий хлороводород [40, с. 50]. Небольшую часть летучих составляет также водород и бензол. Хотя при более высоких температурах (выше 400 °С) деструктивные процессы интенсифицируются, происходят разрывы основных цепей и, следовательно, возрастает выход горючих продуктов (алкановых, алкеновых и ароматических углеводородов), хлороводород все равно остается основным летучим продуктом пиролиза. Это, а также высокая коксообразующая способность ПВХ (коксовое число при 850 °С достигает 16 %) и обуславливают пониженную горючесть ПВХ.

Следует учитывать, что ПВХ является жесткоцепным полимером и в непластифицированном виде в лакокрасочной технологии не применяется. Введение пластификаторов резко повышает горючесть ПВХ. Об этом подробнее сказано в гл. 2. Еще менее горюч хлорированный ПВХ, что естественно, если учесть, что содержание хлора возрастает от 57 % в ПВХ до 65 % в хлорированном ПВХ.

Особый случай представляет политетрафторэтилен (фторопласт-4), который используется в органо- и аэродисперсионных композициях. Этот пленкообразователь практически совершенно негорюч. Это объясняется его высокой термостойкостью и тем, что он разрушается с выделением только негорючих продуктов, воспламенение которых возможно лишь в особых случаях, при очень высокой концентрации окислителя.

1.3.2. Связь КИ со строением полимеров

Предпринимались попытки предсказать КИ, характеризующий горючесть пленкообразователя, на основании его строения. Эмпирическое уравнение (1.11) связывает КИ со склонностью полимеров к коксообразованию. Но оно, к сожалению, неприменимо к полимерам, содержащим элементы-ингибиторы газофазных реакций. Это естественно, так как линейная зависимость $КИ=f(КО)$ учитывает лишь влияние коксования, т. е. реакций в К-фазе, на горючесть. Коксовые остатки можно рассчитать по методу инкрементов [43], но для многих полимеров, склонных к коксообразованию (например, полиакрилонитрил), а также карбонизирующихся за счет отщепления боковых групп с возникновением ненасыщенных фрагментов с дальнейшим сшиванием (ПВХ, поливинилиденхлорид, полихлоропрен, поливиниловый спирт и др.) инкременты неизвестны.

Можно оценивать КИ по значению так называемого композиционного параметра КП [44, с. 31; 67], определяемого составом полимера, а именно атомными соотношениями водорода и галогенов к углероду:

$$КП = Н/С - 0,65 (F/C)^{1/3} - 1,1 (Cl/C)^{1/3} - 1,6 (Br/C)^{1/3} \quad (1.36)$$

Чем меньше отношение Н/С, тем более ароматический характер имеет полимер и тем выше его КИ. При $КП \geq 1$, т. е. когда отношение Н/С достаточно велико, а содержание галогенов мало, $КИ \approx 17,5\%$; при $КП \leq 1$ -КИ (в %) можно вычислить по формуле:

$$КИ = 60 - 42,5 КП. \quad (1.37)$$

Одиako полученные таким расчетом значения КИ для ряда полимеров (ПВХ, полиамиды и др.), а также для композиционных материалов существенно отличаются от экспериментально найденных [68, с. 20].

В ряде работ [69–72] КИ связывают с таким объективно отражающим горючесть полимера параметром, как теплота его сгорания. Для полимеров с атомными отношениями $H/C > 0,8$ и $O/C < 0,16$ получена формула Джонсона [69]:

$$КИ = 800/\Delta H_{ст}, \quad (1.38)$$

где $\Delta H_{ст}$ — теплота сгорания полимера, кДж/г.

Это уравнение более универсально, чем соотношение (1.11) и (1.37), однако оно неприменимо к галогенсодержащим полимерам, полиакрилонитрилу, сложным полиэфирам [8, с. 20]. Ограниченная применимость уравнения (1.38) отмечается также в работе [70], авторы которой предлагают в случаях, когда массоперенос определяет интенсивность горения, учитывать стехиометрию. Тогда:

$$КИ = nQ/\Delta H_{ст}, \quad (1.39)$$

где n — количество кислорода, необходимое для полного сгорания 1 г полимера (стехиометрический коэффициент), г; Q — теплота, затрачиваемая на выделение 1 г горючих веществ из полимера; Q — аддитивная величина, представляющая собой суммарную теплоту, расходуемую на нагревание полимера, фазовые переходы, пиролиз и испарение продуктов пиролиза; отношение $КИ/n$ эквивалентно количеству горючего, выделяемого в зону пламени и необходимого для поддержания стационарного процесса горения.

Особенно интересной представляется работа японских исследователей [72], в которой КИ был поставлен в зависимость от тепловой энергии предельного потока теплоты $Q_{пр}$ — величины, производной от $\Delta H_{ст}$:

$$Q_{пр} = \Delta H_{ст}M/(m_{г} + m_{N_2}), \quad (1.40)$$

где M — молекулярная масса мономерного звена; $m_{г}$ — число молей газообразных продуктов в атмосфере пламени; m_{N_2} — число молей азота в предельной азот-кислородной смеси, приходящееся на 1 моль полимера.

Рассчитанные по этой методике значения КИ для ряда полимеров (полиолефинов, полистирола, полиамидов, поливинилового спирта, ПВХ, сополимера этилена с винилацетатом) дают хорошую сходимость с экспериментальными результатами.

Таким образом, универсального метода, позволяющего точно рассчитать горючесть пленкообразователя на основании его строения в настоящее время не существует. Для каждого конкретного пленкообразователя необходим и конкретный подход.

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Для предотвращения или хотя бы замедления горения полимерного материала можно применять как физические, так и химические способы воздействия на процессы в конденсированной и газовой фазах, а также на тепломассообмен между ними: а) замедление теплоподвода, ухудшение условий подвода окислителя и отвода продуктов пиролиза (физический барьерный механизм); б) увеличение стока теплоты из зон горения (например, через теплопроводящую подложку); в) изменение структуры полимера с целью замедления его разложения и ингибирования пламенных реакций.

Таким образом, в механизмах снижения горючести покрытий можно выделить следующие основные направления:

1) обогащение газовой фазы негорючими веществами (вода, диоксид углерода, хлороводород и др.);

2) обрыв радикально-цепных реакций горения с участием антипиренов и продуктов их деструкции;

3) образование на поверхности покрытия негорючей стеклообразной пленки под действием высокой температуры на некоторые замедлители горения (борная кислота, бура, соединения фосфора и др.);

4) изменение механизма реакций деструкции покрытий прежде всего в результате действия минеральных кислот или продуктов, выделяющих их при термическом разложении (фосфаты, бораты, хлориды), а также веществ, проявляющих при нагревании сильнощелочные свойства (бура, гидрокарбонат калия, силикаты натрия и калия).

Для органических покрытий могут быть реализованы традиционные направления снижения горючести полимерных материалов: 1) введение антипиренов-добавок; 2) введение антипиренов-реагентов; 3) введение наполнителей; 4) использование в качестве пленкообразователей высокомолекулярных соединений с низким содержанием горючей органической части. Выбор конкретного метода снижения горючести зависит от многих факторов: природы пленкообразователя, технологии получения покрытия, области применения покрытия и условий его эксплуатации, требуемого уровня снижения горючести, экологических и экономических соображений.

Среди перечисленных направлений снижения горючести покрытий широкое практическое применение нашли первые три способа. Из полимеров с низким содержанием горючей части как пленкообразователи могут использоваться фторопласты. Другие известные полимеры этого типа либо гидролитически неустойчивы (полифосфазены, полисилазаны и др.), либо не обладают в достаточной мере пленкообразующими свойствами (полиперфторалкилентриазины, нитрозофторуглеродные полимеры).

В покрытиях специального назначения используются некоторые термостойкие полимеры (полиимиды, полибензимидазолы и др.).

2.1. ВВЕДЕНИЕ АНТИПИРЕНОВ-ДОБАВОК

Самым распространенным и во многих случаях достаточно эффективным способом снижения горючести лакокрасочного покрытия является введение антипиренов аддитивного типа (добавок). Их выбор осложняется прежде всего существенными различиями в температурах и скоростях горения защищаемых полимеров, зависящими от структуры и состава последних. Для достижения необходимого эффекта снижения горючести при минимальном воздействии на другие свойства покрытий приходится вводить различные антипирены или разные количества одного из них.

С наилучшей стороны в качестве антипиренов зарекомендовали себя соединения, содержащие элементы V и VII групп таблицы Менделеева, а также некоторые элементы других групп; наиболее эффективны соединения фосфора, хлора, брома, сурьмы. Во многих случаях для проявления синергического эффекта эти элементы применяют в сочетании. Это позволяет снизить стоимость добавок, а также их отрицательное воздействие на физико-механические свойства покрытий по сравнению с введением индивидуальных антипиренов. Наиболее широко используется сочетание сурьма-галоген; применяются также следующие двух- и трехкомпонентные системы: фосфор-галоген, бор-галоген, азот-фосфор, сурьма-фосфор-галоген, азот-фосфор-галоген и др.

Антипирены-добавки, к которым относятся как органические (фосфаты, хлорированные алкановые углеводороды — хлорпарафины и др.), так и неорганические (оксид сурьмы(III), борат цинка, тригидрат оксида алюминия, соединения бора, бария, фосфора, олова и др.) вещества, относительно дешевы, легко вводятся в лакокрасочные композиции наряду с другими компонентами. При высоких температурах эти вещества могут выделять негорючие газы, разбавляющие пламя, или образовывать на горящей поверхности защитную стеклоподобную пленку. К их общим недостаткам относятся возможность потери вследствие миграции, испарения или экстракции растворителями, а также существенное отрицательное воздействие на физико-механические свойства покрытия. Последнее зависит от размера и формы частиц антипирена, его температуры плавления, совместимости с полимером, пластифицирующей способности и концентрации. К заметному снижению прочностных и эластических свойств покрытия приводят непластифицирующие добавки [оксид сурьмы(III), борат цинка, метаборат бария, гексабромбензол]. Пластифицирующие замедлители горения — жидкие хлорпарафины, фосфаты, галогенированные фосфаты, — растворяясь в полимере, напротив, могут увеличивать удлинение при разрыве и ударную прочность, но снижают прочность при разрыве.

Порошкообразные неорганические вещества могут сильно влиять на цвет покрытий. При этом большое значение имеют форма частиц и показатель преломления антипирена. Так, определенные марки оксида сурьмы (III) придают покрытиям белую окраску или пастельные оттенки. Способность некоторых органических антипиренов темнеть при нагревании, особенно при использовании с неорганическими синергистами, может заметно ухудшать декоративные свойства покрытия.

Доля антипиренов-добавок снижается, хотя и составляет в настоящее время, например, в США приблизительно 80 % общего потребления антипиренов.

2.1.1. Тригидрат оксида алюминия, соединения кадмия, бора, висмута, кремния

Первое место по объему потребления среди всех типов антипиренов в ведущих промышленно развитых странах занимает тригидрат оксида алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Этот замедлитель горения выполняет тройную функцию – наполнителя, собственно антипирена и дымоподавляющей добавки. Тригидрат оксида алюминия содержит 34,6 % воды. Эта вода при пленкообразовании еще прочно связана, но выделяется при высоких температурах, развивающихся в процессе горения. При этом поглощается значительное количество теплоты. В результате К-фаза и пламя охлаждаются, а пары воды разбавляют пламя [73]. Кроме того, тригидрат оксида алюминия способен к образованию при высоких температурах теплоизолирующего слоя на поверхности покрытия [74]. Достоинством этого антипирена является то, что он не выделяет токсичных и коррозионно-активных газов при воздействии высоких температур. При использовании тригидрата оксида алюминия следует учитывать, что на его эффективность влияют многие факторы, в частности степень дисперсности. Наибольшей эффективностью отличается тонкодисперсный антипирен с диаметром частиц 4 мкм [75].

Безводный оксид алюминия слабо влияет на горючесть эпоксидной композиции – КИ не превышает 20 % вплоть до 60%-ного наполнения. Однако при введении тригидрата оксида алюминия происходит резкое снижение горючести пленкообразователя и КИ возрастает до 40 % при 60%-ном наполнении [38].

Тригидрат оксида алюминия – эффективный и достаточно экономичный замедлитель горения, его можно использовать как с термопластами, так и с реактопластами, в частности, с полиэфирными, полиуретановыми, поливинилхлоридными, эпоксидными олигомерами. Однако применение тригидрата оксида алюминия сдерживается его серьезным недостатком – эффективностью этого антипирена проявляется лишь при использовании его в больших количествах – до 100 % от массы композиции [73], а это вызывает существенное ухудшение физико-механических свойств покрытия.

Исследовано [73] влияние $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ на горючесть полиэтилена, пластифицированного ПВХ и полиэпоксида. Добавка 60 % $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (от массы полиэпоксида) привела к увеличению КИ покрытия с 19 до 48 %. При той же концентрации инертного наполнителя Al_2O_3 КИ покрытия составляет 26 %. Эффективность $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ для ПВХ в 4, а для полиэтилена в 10 раз ниже.

Причина этого заключается в том, что разложение с сильным экзотермическим эффектом начинается с 250 °С. Введение же 60 % $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ уже при 210 °С вызывает сильный эндотермический эффект (за счет отщепления воды), который перекрывает тепловыделение.

В случае ПВХ – иная ситуация. Сам по себе полимер разлагается с резким теплопоглощением при 250–300 °С (дегидрохлорирование) и экзотермичностью при температуре выше 500 °С. Таким образом, эндотермический эффект дегидратации гидрата оксида алюминия лишь несколько усиливает теплопоглощение за счет разложения самого ПВХ при 250–300 °С, но не оказывает влияния на экзотермичность при более высоких температурах.

У полиэтилена процесс разложения интенсивно протекает выше 300 °С. Вода отщепляется из тригидрата оксида алюминия намного раньше. Таким образом, эндотермический эффект дегидратации не оказывает влияния на распад полиэтилена, а освободившиеся пары воды удаляются до образования горючих продуктов деструкции и поэтому не разбавляют их. В результате $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ практически не снижает горючести полиэтилена. Введение даже 80 % антипирена не увеличивает КИ выше 20 % [73].

Таким образом, тригидрат оксида алюминия снижает горючесть лишь тех полимеров, температура разложения которых совпадает или близка с температурой дегидратации антипирена.

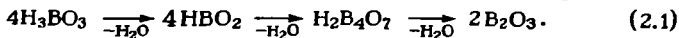
Тригидрат оксида алюминия с добавками свинца, кремния, карбонатов натрия и магния рекомендуют как замедлитель горения сополимеров этилена и винилхлорида (заявка 2289563 Франция), этилена и винилацетата (КИ достигает 51 %) (пат. 3922442 США), ПВХ (КИ достигает 63 %) (пат. 52–39622 Япония), а также полиолефинов (заявки 52–78947, 52–121058 Япония; пат. 47–29774 Япония).

Отметим также, что $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ способен защищать от огневого воздействия и подложку. Так, известны покрытия на основе поливинилацетата, полиакрилата, сополимера бутадиена со стиролом с добавкой 26–30 % тригидрата оксида алюминия и 2–10 % стекловолкна. Покрытие толщиной 0,5–2,5 мм наносят на древесину и сушат при 135 °С, т. е. при температуре, обеспечивающей полное удаление воды без дегидратации антипирена. После удаления пламени древесина не горит, а покрытие вспенивается и образуется твердый кокс (пат. 4443520 США).

По механизму действия подобны тригидрату оксида алюминия карбонат кадмия, выделяющий при разложении углекислый газ, а также

бораты, образующие негорючую пленку из оксида бора или разлагающиеся с выделением негорючих газов.

Борная кислота, как и тригидрат оксида алюминия, при нагревании разрушается с выделением воды в несколько стадий по схеме [68, с. 144]:



Ортоборат цинка особенно эффективен в присутствии галогенсодержащих соединений. Он разлагается, выделяя воду и борную кислоту, и образует стекловидную пленку B_2O_3 [76].

В качестве примеров применения соединений бора как замедлителей горения можно привести использование гидратированного бората цинка (совместно с Sb_2O_3 и галогенами) для полиамидов (заявка 2322137 Франция) или его же (совместно с диоксидом олова и галогенсодержащими веществами) для полиолефинов, полиуретанов, ненасыщенных полиэфиров (пат. 4044072 США). Для галогенсодержащих полимеров предложено использовать метаборат цинка или ортоборат кальция с добавками кремниевой кислоты (пат. 221184 ГДР). Ортоборат цинка применяется также для жесткого ПВХ, ненасыщенных полиэфиров, полиэпоксидов. Введение в ПВХ всего 5 % ортобората цинка повышает КИ до 58 % [77].

Сходным механизмом действия обладает оксид висмута. Известны висмутсодержащие антипирены, наносимые в количестве 10–30 % на поверхность неорганического носителя: оксида или фосфата алюминия, каолина, талька, слюды, кремниевой кислоты. Его рекомендуется применять для снижения горючести полиолефинов, полиуретанов, полиамидов (заявка 3409436 Франция). То же можно сказать и о диоксиде олова (заявка 3409437 Франция).

Все большее значение в технологии лакокрасочных покрытий пониженной горючести приобретает введение силикатных добавок. Среди них могут быть как разнообразные наполнители, прежде всего синтетические и природные цеолиты (заявки 54–138030, 54–139640 Япония), так и пленкообразующие системы, например, водные растворы силикатов щелочных металлов с различным кремнеземистым модулем (жидкие стекла), силикатов четвертичных аммониевых оснований (пат. 54–25533, заявка 57–133169 Япония), а также кремнезолей (заявки 55–118980, 57–25372 Япония). Использование силикатных полимерных связующих – удобный путь модификации воднодисперсионных лакокрасочных материалов, полиакрилатных, поливинилацетатных, поливинилхлоридных.

2.1.2 Галогенсодержащие антипирены

Широко применяются в полимерных покрытиях галогенсодержащие замедлители горения. Действие галогенсодержащих антипиренов

проявляется в основном в предпламенной зоне и, в меньшей степени, в К-фазе. При этом они играют существенную роль в химических процессах, протекающих как в газовой (ингибирование горения), так и в твердой (способствуют процессам коксования) фазе [68, с. 95].

Особенно характерны процессы карбонизации для хлорсодержащих полимеров, в частности для ПВХ. Хорошо известно, что ПВХ легко разрушает уже при 160–170 °С, причем основным продуктом разложения является HCl. Большинство авторов считают, что дегидрохлорирование ПВХ протекает по молекулярному механизму [40, с. 55], хотя есть точка зрения о превалировании радикально-цепных реакций [68, с. 93]. Инициирование разрушения происходит по слабым связям. Если ранее считалось, что таковыми являются связи C–Cl в алильном положении к двойным связям [78], то в последнее время доказано, что разрушения ПВХ при нагревании начинается вероятнее всего в карбонилаллильных группировках $-C-\overset{\text{O}}{\parallel}CH=CH-CHCl-CH_2-$, легко образую-

щихся при окислении метиленовых групп [79]. Каков бы ни был истинный механизм разложения ПВХ, результирующим продуктом является полимер, содержащий систему полиеновых связей, легко структурирующийся и карбонизирующийся, а при высокотемпературной обработке — графитирующийся [1, с. 105].

Подобно поливинилхлориду ведут себя поливинилиденхлорид и другие хлорсодержащие пленкообразователи.

Хлорсодержащие антипирены могут катализировать процессы дегидратации и конденсации, полимеризации и поликонденсации, а также другие процессы структурирования полимерных пленкообразователей.

Однако образование достаточно плотного коксового слоя у галогенсодержащих полимерных материалов сильно затруднено из-за большого газовыделения, поэтому галогенсодержащие антипирены наиболее эффективны в газовой фазе [80]. Существует два подхода, объясняющих действие галогенсодержащих добавок в пламенах — химический и физический.

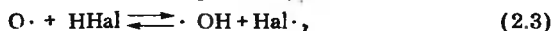
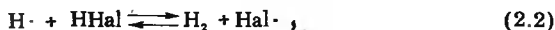
Сущность химического механизма, длительное время считавшегося основным, заключается в замедлении или подавлении радикально-цепных реакций в пламени. Вначале при пиролизе образуются соединения типа $RHAl_n$, $HNAl$ или NAI_2 , которые затем переходят в газовую фазу и участвуют в пламенных реакциях горючих газов. Возможен целый ряд таких реакций, протекающих, например, по механизму ингибирования „ловушка для радикалов”, с участием кислорода, иона $HA1^+$ [1, с. 168].

Эффективность ингибирования пламенных реакций галогенсодержащими добавками одинакового строения зависит от природы галогена и растет в ряду $F < Cl < Br < I$. Это подтверждают, в частности, значения минимальных содержаний галогена (в %), необходимых для придания свойства самозатухания некоторым пленкообразователям [80]:

	Br	Cl
Полиолефины	20	40
Полиакрилаты	16	20
Полиэпоксиды	13—15	26—30
Полиэфирсы	12—15	25
Полиуретаны	12—14	18—20

Как видно, во всех случаях бром значительно эффективнее хлора.

В такой же ряд по эффективности ингибирования горения располагаются и галогеноводороды: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Эту зависимость легко понять, если рассмотреть реакции обрыва цепей в горячих пламенах с помощью HX :



В богатых пламенах превалирует реакция (2.2) [1, с. 170]. Константы равновесия, характеризующие вероятность протекания прямой реакции, для HBr равны: 75 при 1310°C , 1605 при 730°C , 419 000 при 330°C , тогда как для HCl при тех же температурах соответственно 2,5, 2,9 и 3,7 [81]. Отсюда ясна причина большей эффективности HBr по сравнению с HCl .

Сущность физического механизма ингибирования горения полимерных материалов галогенсодержащими антипиренами заключается в простом инертном разбавлении ингибитором горящей системы и понижении температуры пламени [82]. Так, минимальное количество ингибитора в предварительно перемешанной смеси, необходимое для предотвращения распространения пламени, составляет 70 % независимо от типа ингибитора и топлива; при этом фтор-, хлор-, бром- и иодсодержащие соединения — равноэффективны. Аналогично проявляется влияние количества ингибиторов на КИ в применении к диффузионным пламенам [83]: независимо от типа ингибитора (фтор-, хлор- или бромсодержащего) и топлива для срыва пламени необходимо одно и то же количество антипирена ($77 \pm 2\%$). Отсюда следует, что галогены практически не различаются по эффективности, а механизм ингибирования одинаков как в предварительно перемешанных, так и в диффузионных пламенах.

На примере горения смесей полиэтилена установлено, что эффективность ингибирования не зависит от типа окислительной атмосферы ($\text{O}_2\text{—N}_2$; $\text{N}_2\text{O—N}_2$) [31]. Это также свидетельствует в пользу физического механизма ингибирования.

Важное значение имеют структура и свойства антипирена и полимера. Например, хлорированный полиэтилен и хлорированный полиэфир, имеющие одинаковое соотношение $\text{Cl/C}=0,1$, обладают КИ соответственно 39 и 23 % [31]. Это объясняется тем, что в первом случае в газовую фазу выделяется HCl , а во втором вследствие разрыва основной цепи —

горючие продукты. В работе [84] изучено влияние галогенсодержащих соединений (CCl_4 , HCl , C_2F_4 , Br_2) на горючесть топлив и полимеров в условиях набегающего потока окислителя. Показано, что главный вклад в ингибирование горения вносит инертное разбавление зоны реакции. Лучшее ингибирующее действие HBr обусловлено в этом случае тем, что HCl более летуч, легче удаляется из зоны пламени и, следовательно, разбавляет его в меньшей степени.

По мнению некоторых исследователей в богатых топливом системах ингибирование в основном химическое, а в бедных — имеют место оба вида ингибирования [85, с. 97].

Галогенсодержащие антипирены применяются очень часто, их доля в общем выпуске антипиренов-добавок составляет почти 25%. В качестве добавок к полиолефинам применяют хлорпарафины, которые хорошо совмещаются с полимером, достаточно эффективны, однако могут выпотевать; гексахлорциклопентадиен, его димеры и аддукты с бутадиеном, циклооктадиеном, дивинилбензолом или малеиновым ангидридом; броморганические циклоалифатические соединения — гексабромциклододекан, тетрабромциклооктан и др. В полиакрилаты вводят хлорпарафины, хлор- и бромсодержащие алициклические соединения; в эфиры целлюлозы — галогенсодержащие алифатические углеводороды; в эпоксидные олигомеры — хлор-, бромалканы, гексабромбензол, окта- и декабромдифенилоксид, аддукты гексахлорциклопентадиена (дехлораны) и др.

Эффективность галогенсодержащих антипиренов при их индивидуальном применении очень часто недостаточна. Для получения самозатухающих покрытий приходится вводить до 15–20% брома или 20–40% хлора [80], что ухудшает физико-механические свойства покрытия. Поэтому в смеси с галогенсодержащими соединениями часто используют соединения сурьмы, как правило, Sb_2O_3 [86, с. 24]. Добавка оксида сурьмы(III) позволяет существенно снизить общее содержание замедлителей горения, а также уменьшить скорость улетучивания галогена. При взаимодействии Sb_2O_3 с галогенсодержащим антипиреном выделяются пары галогенида сурьмы(III), который ингибирует горение в газовой фазе.

Если сравнивать эффективность различных галогенов в их смесях с Sb_2O_3 , то бром оказывается наиболее эффективным. Так, при одновременном присутствии в системе Cl и Br преимущественно образуются бромиды сурьмы, а хлор выделяется в основном в виде хлороводорода [87].

Несмотря на то, что механизм синергического действия Hal-Sb до конца неясен [86], его проявление налицо; при введении в систему 2–5% Sb_2O_3 количество галогена, необходимое для придания материалу самозатухающей способности, снижается более, чем вдвое и составляет для разных полимеров 4–18% Cl или 3–9% Br [81] при оптимальном соотношении $\text{Sb} : \text{Hal} \approx 1 : 3$.

Оксид сурьмы(III) как синергическая добавка к галогенсодержащим антипиренам рекомендуется практически для любых полимеров: так, для снижения горючести полиолефинов, полиэфиров, ПВХ Sb_2O_3 применяется с дибромстиролом, хлорпарафинами, тетрафтор(бром)фтальевым ангидридом; для полиакрилатов, полиэпоксидов — с галогенированным дифенилом [88]. В работе [89] исследовано влияние количества и природы галогенсодержащих антипиренов тетрабромхлорфенола, пентабромхлорбензола, тетрабромксилола и др. на горючесть и механические свойства ненасыщенных полиэфиров. Наилучший результат получен при использовании смеси Sb_2O_3 с пентабромхлорбензолом. Высокая эффективность смесей Sb_2O_3 с броморганическими соединениями для полиолефинов и ненасыщенных полиэфиров отмечается также в работе [90].

Прекрасной синергической добавкой к галогенсодержащим антипиренам, превосходящей Sb_2O_3 , является Sb_2O_5 , но оксид сурьмы(V) втрое дороже, что и сдерживает его применение [91].

2.1.3. Фосфорсодержащие антипирены

Широко применяются неорганические и органические соединения фосфора. В настоящее время только эфиры фосфорных кислот составляют более 15 % всех антипиренов-добавок. Существенно также значение реакционноспособных фосфорсодержащих антипиренов, например фосфорсодержащих полиолов. Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы покрытий не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Фосфорсодержащие добавки, кроме того, являются практически единственными, предотвращающими тление [1, с. 189].

Несмотря на большую важность этого класса антипиренов, механизм их действия окончательно не установлен, их участие в различных стадиях процесса малоизучено, а имеющиеся данные не систематизированы и нередко противоречивы.

При рассмотрении механизма действия фосфорсодержащих антипиренов центральным является вопрос о месте их действия — в газовой фазе или в К-фазе. Анализ литературных данных показывает, что для большинства фосфорсодержащих полимерных материалов характерно твердофазное ингибирование горения. Так, по мнению Хоука [3], фосфорсодержащие антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев, вызывая дегидратацию полимера и ускоряя его коксование, и поэтому наиболее эффективны в зоне пиролиза.

Исследование содержащего фосфорную кислоту карбонизованного пористого материала, полученного при пиролизе новолачной фенолформальдегидной смолы (отвержденной гексаметилентетрамином) или

полифенилендимальмида показало, что фосфор ингибирует горение в поверхностной зоне вследствие того, что препятствует выходу продуктов деструкции на поверхность, уменьшая капиллярные силы [92].

При изучении пиролиза и горения композиций полиэтилентерефталата с красным фосфором [93], хотя и наблюдалась некоторая активность фосфора в газовой фазе, основное его действие проявлялось в К-фазе. Это связано с сильной зависимостью ингибирующего действия красного фосфора от природы полимера и малым изменением его эффективности при замене кислорода в окислительной среде на N_2O . Добавка красного фосфора увеличивает остаток пиролиза полиэтилентерефталата в инертной среде на 5–6 % в зависимости от количества введенного фосфора. При этом энергия активации термодеструкции также растет, а КИ увеличивается на 5 % при введении 2 % антипирена и на 12 % при введении 12 % антипирена. Все это свидетельствует о том, что роль фосфора сводится к уменьшению скорости разложения полимера в К-фазе. К такому же результату приходят также авторы работы [94], изучавшие пиролиз полиэфиров с добавками различных фосфорорганических соединений: фосфорзамещенных производных янтарной кислоты и ее диметилового эфира, алканфосфоновых кислот и их гликолевых эфиров и др. Так, в газовой фазе пиролиза таких композиций фосфорсодержащих соединений или осколков масс-спектрометрическим анализом не обнаружено.

Мартин и Прайс исследовали горючесть различных эпоксиолигомеров и влияние на нее трифенилфосфита [95], который оказался эффективной добавкой как в окислительной среде O_2-N_2 , так и в среде N_2O-N_2 . Вероятно, ингибирующее действие фосфора в этом пленкообразователе проявляется главным образом в замедлении реакций пиролиза в К-фазе, что приводит к уменьшению количества горючих газов. Это подтверждают и данные по сжиганию в среде N_2O эпоксидных композиций, содержащих типичный газофазный ингибитор — Sb_2O_3 . Действительно, разница индексов по N_2O и кислородного была велика, в то время как для фосфорсодержащих композиций она весьма незначительна.

При изучении влияния фосфорсодержащих соединений на горючесть полиуретанов, было показано [96], что в отсутствие фосфорных добавок коксовый остаток пленкообразователя при 500 °С равен нулю, тогда как наличие уже 0,3 % трис (дибромпропиленгликоль) фосфата или 0,4 % N, N-бис (2-гидроксиэтиламино)метил) фосфоната приводит к образованию 10–40 % кокса, который содержит значительное количество фосфора. Это свидетельствует о действии фосфора в К-фазе.

При горении целлюлозных материалов, защищенных фосфорсодержащими добавками, наблюдается снижение количества горючих газов и заметный рост коксового остатка, который может увеличиться втрое [80]. Это также свидетельствует о твердофазном механизме действия

фосфорсодержащих антипиренов — фосфорной кислоты, диаммоний-фосфата, тетракис (гидроксиметилфосфоний) гидроксида [97].

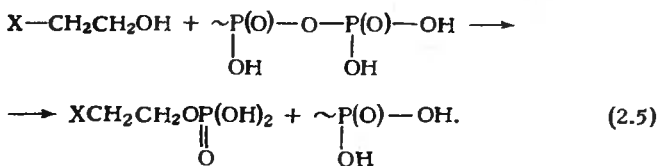
Эффективность фосфорсодержащих соединений как антипиренов связывают со следующими факторами [98]:

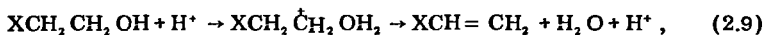
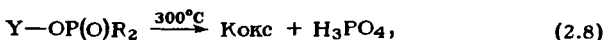
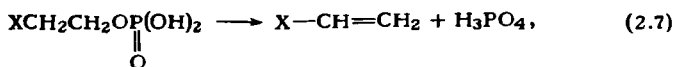
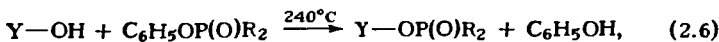
- 1) специфическое влияние фосфорсодержащих соединений на процессы в К-фазе, протекающие при горении;
- 2) образование поверхностного стеклообразного расплавленного слоя полиметафосфорной кислоты, являющегося барьером для теплопереноса от пламени к полимеру и для диффузии кислорода к поверхности топлива, а продуктов пиролиза — в пламя;
- 3) влияние на гетерогенное окисление карбонизованного остатка пиролиза.

Фосфорсодержащие соединения облегчают пиролитические реакции элиминирования водорода, воды, галогенводородов, являясь своего рода катализаторами этих реакций, а также процессов циклизации, что способствует образованию углеродного каркаса [3]. Например, трирезилфосфат весьма эффективно ингибирует горение полиэтиленоксида, однако в случае полиэтилена, ПММА, полиметилениоксида его ингибирующее действие гораздо слабее. Вероятно, фосфор может облегчать реакции дегидратации в гетероцепных кислородсодержащих полимерах. В полиэтиленоксиде это сочетается с реакциями пиролиза, дающими горючие газы. Низкая же эффективность фосфора в гетероцепном полиметилениоксиде объясняется различием в скоростях реакций дегидратации и деполимеризации (последние протекают значительно быстрее).

Фосфорные добавки при термическом воздействии легко превращаются в фосфорную кислоту, которая образует сплошную стеклообразную пленку полифосфорной кислоты на поверхности горящего полимера, которая действует как барьер, препятствующий передаче теплоты, кислорода и топлива [99, 100].

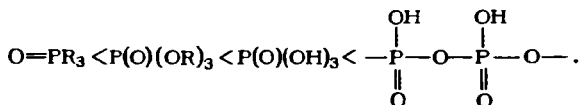
Наиболее подробно изучено действие фосфорсодержащих замедлителей горения на целлюлозу и материалы на ее основе. Оно сводится либо к этерификации гидроксильных групп целлюлозы при высоких температурах, характерных для пиролиза, с последующими процессами элиминирования и коксообразования [реакции (2.5)–(2.8)], что препятствует выделению очень горючего левоглюкозана, либо к дегидратации, протекающей по электрофильному механизму (2.9) и катализируемой фосфорсодержащими соединениями кислого характера [1, с. 181; 80]:





где X — углеводородный радикал; Y — остаток целлюлозы, R = OC₆H₅, NH₂.

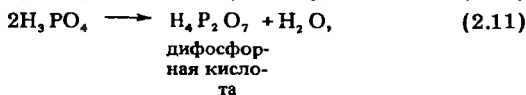
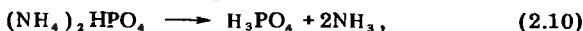
В этих превращениях эффективность антипиренов растет с увеличением их кислотности в ряду:

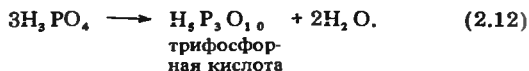


Исследовано [68, с. 128] влияние фосфорсодержащих фрагментов на образование карбонизованных слоев при горении ненасыщенных полиэфирных смол. Методами рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии установлено, что фосфорсодержащий фрагмент или добавка приводит при пиролизе и горении к образованию высокоупорядоченного остатка, состоящего из угольного слоя и полифосфорной кислоты, причем метилфосфоновая кислота для этих целей намного эффективнее, чем трифенилфосфат, т. е. имеет место кислотный катализ коксования.

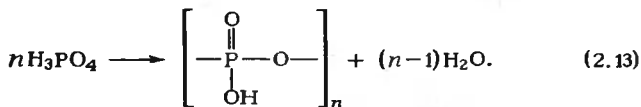
Фосфорсодержащие соединения катализируют коксование. Так, полифосфорная кислота способствует дегидроконденсации ароматических кетонов и аминов, а метилфосфоновая кислота вызывает карбонизацию ароматических углеводородов, причем эти процессы идут с хорошими выходами уже при 170–200 °С [68, с. 127]. Кроме того, фосфорсодержащие кислоты катализируют различные процессы термических превращений — полимеризацию, циклизацию и др. Следовательно, образование кислот фосфора при пиролизе фосфорсодержащих композиций является важным условием карбонизации. Ниже приведены некоторые типичные схемы образования таких кислот при термических воздействиях на фосфорсодержащие антипирены [1, с. 183].

Неорганические соединения фосфора:



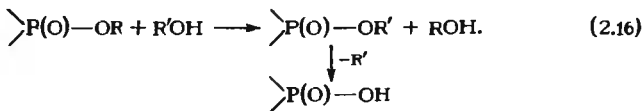
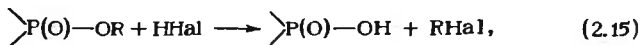
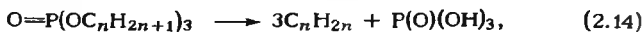


Ряд реакций типа (2.10)–(2.12) можно продлить. Видно, что каждая последующая фосфорная кислота отличается от предыдущей на звено метафосфорной кислоты HPO_3 . В предельном случае получается полиметафосфорная кислота:



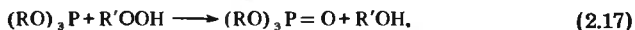
Все эти фосфорные кислоты в жестких условиях пиролиза могут дальше терять воду до полного превращения в оксид фосфора (V).

Фосфорорганические соединения:



Если в системе присутствуют производные трехвалентного фосфора, они легко превращаются в фосфонаты или фосфаты путем окисления или реакций Арбузова и Михаэлиса–Беккера. Получившиеся таким образом соединения пятивалентного фосфора вступают в приведенные выше превращения. Фосфорные кислоты, образовавшиеся по реакциям элиминирования (2.14), ацидолиза (2.15) или алкоголиза (2.16), могут в дальнейшем конденсироваться в полифосфорные кислоты. Особенно интересной представляется реакция (2.15), способствующая не только коксованию, но и выделению в газовую фазу малогорючих галогеносодержащих веществ.

Следует отметить, что фосфорсодержащие антипирены способны также ингибировать процессы термоокислительной деструкции. Так, соединения трехвалентного фосфора способны дезактивировать гидропероксиды путем восстановления [68, с. 114]:



Они также могут связывать в комплекс радикалы $\text{RO}_2\cdot$. Соединения пятивалентного фосфора способны ингибировать реакции термоокислительной деструкции, взаимодействуя с радикалами, содержащими группы $\text{P}\rightarrow\text{O}\cdot$, которые способствуют передаче радикальных цепей; это же характерно и для элементарного фосфора. Соединениям пятивалентного

фосфора присуща и уникальная способность подавлять процессы тления за счет реакций окисления углерода в присутствии фосфорной кислоты [1, с. 189]:



Фосфорсодержащие антипирены – практически единственные соединения, предотвращающие тление и уменьшающие возможность вторичного загорания полимера, благодаря тому, что карбонизованный фосфорсодержащий слой очень устойчив к длительному нагреванию. При этом происходит дезактивация активных центров окисления углерода. Предложены следующие два механизма, объясняющие это явление:

- 1) физическое экранирование поверхности;
- 2) хемосорбция соединений фосфора, например фосфорной кислоты; при этом очень важно расположение активных центров и прочность образуемых сорбционных связей.

Поскольку подавление тления другими соединениями, способными к образованию защитных пленок, например, силикатами, не наблюдается, то более предпочтительным считается второй механизм.

Хотя по эффективности действия в газовой фазе фосфорсодержащие антипирены значительно уступают галогенсодержащим, для ряда полимеров газофазный механизм имеет важное значение (схема [68, с. 137]). Фосфорсодержащие антипирены в зависимости от их строения, а также от природы полимера кроме действия в К-фазе могут переходить в газовую фазу и участвовать в реакциях с активными центрами горения, замедляя его [98].

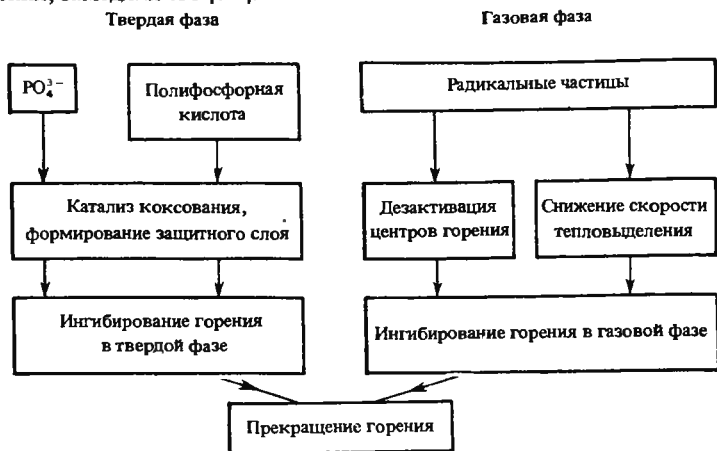
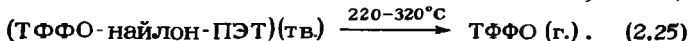
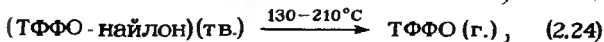
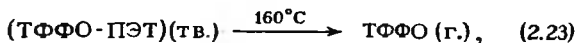


Схема ингибирования горения полимеров фосфорсодержащими антипиренами

Особенно детально исследовано поведение в пламенных реакциях трифенилфосфиноксида (ТФФО). В работе Хасти [101] методом масс-спектрометрии установлено, что это соединение в пламени распадается, давая радикалы $PO \cdot$. Концентрация атомов водорода при этом сильно уменьшается, что объясняется их взаимодействием с радикалами $PO \cdot$. При исследовании перемешанных метан- и водород-воздушных пламен установлено, что главными продуктами разложения ТФФО являются P_2 , $PO \cdot$ и $PO_2 \cdot$, в меньшей степени образуются $HPO \cdot$, P и $PH \cdot$; однако механизм этого распада не выяснен [102]. Образование элементарного фосфора указывает на диссоциацию фосфорорганического соединения и возможность протекания реакций:

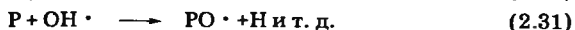
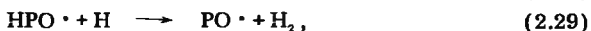
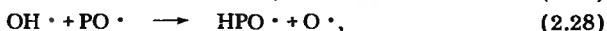
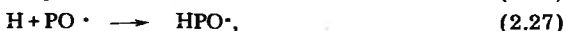
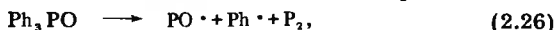


При ингибировании горения полиэтилентерефталата (ПЭТ) и найлона-6 трифенилфосфиноксидом вначале образуются комплексы полимер-антипирен, а при повышении температуры часть антипирена переходит в газовую фазу [102]:



Далее антипирен проявляет свое действие в газовой фазе.

Возможность подобного действия фосфора отмечалось и ранее Фенимором и Джонсом [103], изучавшими богатые водородные пламена и обнаружившими частицы $HPO \cdot$ по характерным полосам 510, 525 и 560 нм в спектрах излучения, а также по характерной зеленой люминисценции. Ингибирование пламени согласно [102] происходит по схеме, ведущей к гибели активных центров — атомов водорода:



Эффективность ингибирования пламенных реакций зависит в первую очередь от строения используемого фосфорсодержащего антипирена [104]. Так, трифенилфосфин Ph_3P менее эффективен, чем соединения мышьяка, но более эффективен, чем соединения сурьмы [1, с. 188]. Летучие алифатические фосфиты, фосфонаты и фосфаты вообще малоэффективны в газовой фазе [98]; они в 1,5–2 раза уступают тригалоген-

ТАБЛИЦА 7. Содержание фосфора и галогенов, необходимое для придания

Полимер	Фосфор	Галоген	
		Cl	Br
Полиолефины	5	40	
Полиакрилаты	5	20	16
Полиуретаны	1,5	18—20	12—14
Полиэфиры	5	25	12—15
Полиэпоксиды	5	26—30	13—15
	6	26—30	13—15

нидам фосфора или POCl_3 [1, с. 188], которые в 1,5–3 раза превосходят по эффективности такие типичные газофазные замедлители горения, как хлор и бром [102].

Остановимся на ингибировании горения некоторых конкретных полимеров фосфорсодержащими антипиренами.

Горение полистилена и ПММА фосфор в основном ингибирует в газовой фазе [31]. С увеличением количества красного фосфора в ПММА уменьшаются максимальная температура пламени и температура поверхности полимера, а КИ растет, что объясняется выделением оксида фосфора (V) и гибелью в связи с этим активных центров в газовой фазе, приводящей к уменьшению тепловыделения [105]. При горении ПММА с фосфорсодержащими антипиренами происходит полная газификация полимера, т. е. весь фосфор переходит в газовую фазу, а горючесть при этом снижается. Присутствие фосфорсодержащих добавок, особенно нелетучих, увеличивает выход кокса при пиролизе ПММА [106]. Вероятно, в этом случае имеет место и твердофазное ингибирование. Об этом же свидетельствует и тот факт, что летучий ингибитор триметилфосфин-оксид $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ в гораздо меньшей степени ингибирует горение ПММА, чем фосфорная кислота – типичный катализатор коксования и карбонизации в К-фазе.

При ингибировании горения полидиенов фосфорсодержащими антипиренами также имеет место твердофазный механизм: наблюдается высокий выход коксового остатка и образование слоев полифосфорных кислот. Фосфорсодержащие вещества или их фрагменты в газовой фазе пиролиза полидиеновых пленкообразователей практически не обнаружены [52].

Из фосфорсодержащих антипиренов-добавок очень широкое применение для огневой защиты различных полимерных материалов получили триалкил (трикрезил-, трибутил-, трибутоксизтил- и т. п.) фосфаты, алкилдифенилфосфаты, триалкилфенилфосфаты и другие эфиры фосфорной кислоты. Особенно хорошо зарекомендовали себя антипирены, одновременно содержащие атомы фосфора и галогенов: трис(2,3-дибромпропил)фосфат, трис(хлорэтил)фосфат – для полиолефинов,

Аддитивный эффект		Реальный эффект	
Cl	Br	Cl	Br
2,5P + 20Cl		2,5P + 9Cl	
2P + 12,8Cl	1P + 12,8Br	2P + 4Cl	1P + 3Br
1P + 6 ÷ 7Cl	0,5P + 8 ÷ 9Br	1P + 10 ÷ 15Cl	0,5P + 4 ÷ 7Br
1P + 20Cl	2P + 7 ÷ 9Br	1P + 15 ÷ 20Cl	2P + 6Br
2P + 16 ÷ 18Cl	2P + 8 ÷ 9Br	2P + 6Cl	2P + 5Br
2P + 13 ÷ 15Cl	2P + 7 ÷ 8Br	2P + 6Cl	2P + 5Br

полиэпоксидов, полиуретанов, эфиров целлюлозы, ненасыщенных полиэфиров, ПВХ, акриловых сополимеров; бис(хлорэтил)винилфосфонат — для полиэфиров и др. Высокая эффективность систем фосфор—галоген как и систем сурьма—галоген, объясняется явлением синергизма. Это относится как к смесям фосфорсодержащих и галогенсодержащих антипиренов, так и к антипиренам, в молекулах которых присутствует фосфор и галоген. Рассмотрим явление синергизма в системе фосфор—галоген несколько подробнее.

Для придания полимерным материалам свойства самозатухания фосфор- и галогенсодержащие антипирены необходимо вводить в определенных концентрациях, характерных для каждого полимера (табл.7) [89]. Как видно из данных табл. 7, для полиолефинов, полиакрилатов, полиэпоксидов наблюдается заметный синергический эффект. Для полиэфиров обнаружен аддитивный эффект при использовании системы P + Cl и весьма незначительный синергический эффект для системы P + Br. Для полиуретанов при использовании хлора отмечен даже антагонизм, т. е. синергический эффект ниже, чем предсказываемый на основании аддитивных данных, а при использовании брома реальный синергический эффект лишь немного выше аддитивного.

Механизм синергического действия P—Hal малоизучен, и механистический подход для объяснения явления явно недостаточен. Возможно, что причиной синергизма является усиление карбонизации в К-фазе, а также меньшая летучесть получающихся галогенидов и оксигалогенидов фосфора по сравнению с галогеноводородами [107]. Кодолов [68, с. 169] на основании результатов изучения газовой выделения из фосфоргалогенсодержащих* сшитых полиэфиров объясняет синергизм P—Hal взаимодействием фосфор- и галогенсодержащих частиц в зоне пиролиза по приводимой ниже схеме.

1) Выделение галогеноводорода и образование непредельных фрагментов:

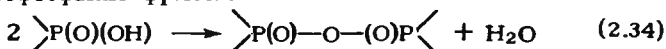


Далее возможна циклизация $CH_2 = CHR' \sim$.

2. Галогеноводород взаимодействует с фосфорсодержащими группами с ацидолизом связей P—O—C:

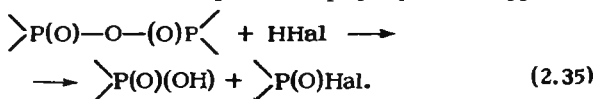


3. Образовавшиеся фосфорнокислые структуры конденсируются, образуя пирофосфатные фрагменты



с дальнейшим выделением полифосфорной кислоты.

4. Взаимодействие галогеноводорода с пирофосфатными фрагментами:



Таким образом, при высоких температурах возможны разнообразные взаимодействия, приводящие как к усилению коксообразования (и снижению горючести за счет процессов в К-фазе), так и к выделению малогорючих летучих продуктов (и снижению горючести за счет газофазного ингибирования). Показано, что оптимальное соотношение NaI/P составляет от 2,5 до 10 [68, с. 173].

Причиной синергического действия фосфоргалогенсодержащих антипиренов при горении полиэфиров является специфическое термохимическое поведение ингибиторов горения, приводящее к пониженному тепловыделению [2].

Синергический эффект галогенсодержащих фосфатов при снижении горючести полиэфиров связывают и с тем, что введение галогенов в фосфаты снижает склонность последних к испарению и они действуют как катализаторы карбонизации [108].

Синергизм P—Br проявляется и при снижении горючести полиуретанов, полученных из фосфорбромсодержащих полиолов. Совместное присутствие фосфора и брома сказывается и на значении коксового остатка, и на КИ [96]. Согласно данным элементного анализа, большая часть фосфора остается в коксе, здесь же неожиданно обнаружено и значительное количество брома, т. е. бром, как и фосфор, способствует коксообразованию. Кокс, полученный при 300 °С, содержит бром и фосфор в соотношении 1 : 1, тогда как при 500 °С — в соотношении 1 : 2,5 ÷ ÷ 3. Интересно, что в коксе, полученном при сжигании полиуретанов, содержащих бром в ароматическом ядре, брома обнаружено очень мало, а в ряде случаев бром полностью отсутствует. Это доказывает, что на проявление синергизма влияют структура и концентрация антипирена.

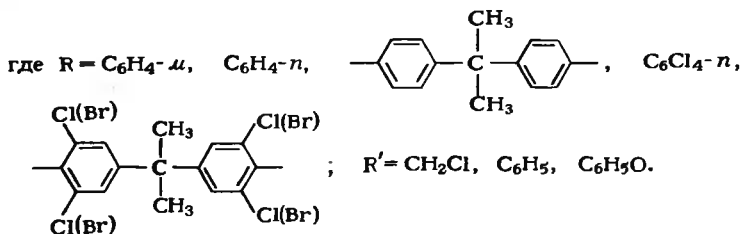
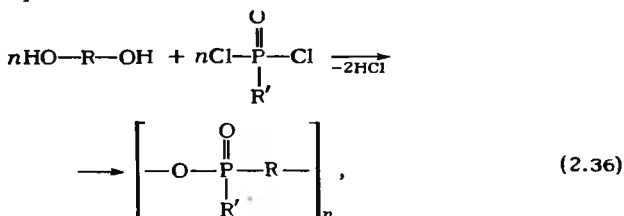
Таким образом, единого мнения о причинах синергизма фосфор—галоген в настоящее время нет, имеющиеся данные противоречивы, и необходимы дальнейшие исследования для выявления истинной природы этого важного явления.

2.1.4. Полимерные и микрокапсулированные антипирены

В последнее время все более широкое применение находят высокомолекулярные антипирены, имеющие ряд преимуществ перед низкомолекулярными добавками. Так, высокомолекулярные замедлители горения не склонны к миграции и выпотеванию — нежелательным явлениям, снижающим срок эффективной огневой защиты. Кроме того, токсичность полимерных антипиренов существенно ниже, поскольку мало давление их паров. Высокомолекулярные антипирены часто позволяют повысить стойкость покрытий к внешним воздействиям, могут стабилизировать или даже улучшать их эксплуатационные характеристики.

Механизм действия полимерных антипиренов практически не изучен, хотя, очевидно, не следует ожидать существенного отличия этого механизма от известных уже закономерностей замедления горения низкомолекулярными добавками.

В качестве антипиренов из промышленно выпускаемых полимеров применяются, например, поливинилхлорид и хлорированный полиэтилен. Перспективны фосфорсодержащие высокомолекулярные антипирены, которые могут быть более эффективными ингибиторами горения, чем низкомолекулярные фосфорные добавки [109]. Примером полимерных антипиренов могут служить фосфорсодержащие полиэфиры, синтезируемые по схеме [110]:



Перспективным является использование микрокапсулированных антипиренов, которые имеют ряд преимуществ перед обычными замедлителями горения и расширяют область их применения. Микрокапсу-

лирование существенно снижает летучесть заключенного в оболочку антипирена, исключая испарение его в процессе отверждения покрытия и выпотевание в процессе эксплуатации покрытия. Это позволяет создавать полимерные композиции с длительной огневой защитой. В результате правильного подбора материала оболочки микрокапсулированного замедлителя горения удается стабилизировать и даже улучшать физико-механические свойства покрытия. Появляется возможность использовать в качестве антипиренов вещества, которые в обычном виде для этих целей непригодны, — воду, высокотоксичные соединения, жидкости с низкой температурой кипения (хладоны, тетрахлорметан). В микрокапсулированном виде можно применять и высокоэффективные жидкие замедлители горения, не находившие ранее применения из-за их термодинамической несовместимости с полимерами. Микрокапсулирование традиционных антипиренов позволяет снизить вызываемые ими нежелательные побочные действия — коррозионное, каталитическое или ингибирующее — на процессы отверждения, старение и деструкцию пленкообразователей.

2. 2. ПРИМЕНЕНИЕ АНТИПИРЕНОВ-РЕАГЕНТОВ

Реакционноспособные антипирены содержат в молекуле функциональные группы, которые могут взаимодействовать с пленкообразователем, и элементы—ингибиторы горения.

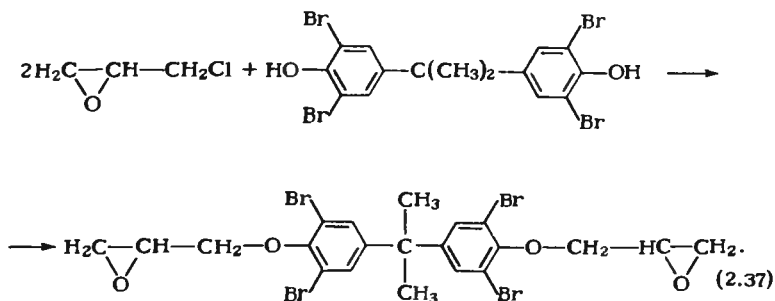
Для получения полимеризационных огнезащищенных полимеров (полиолефины, полиакрилаты и т. п.) применяют антипирены, способные к сополимеризации с пленкообразователем, или циклические соединения, склонные к раскрытию цикла. Выбор антипиренов-реагентов для поликонденсационных полимеров значительно шире: здесь используются соединения с карбоксильными, изоцианатными, гидроксильными и другими группами. Как и в случае антипиренов-добавок наиболее часто применяют галоген- и фосфорсодержащие соединения. По-видимому, нет принципиального качественного различия в механизмах действия фосфора и галогенов в зависимости от того, входят они в антипирен-добавку или в реакционноспособный антипирен, хотя количественные эффекты могут существенно различаться.

Широкое применение многих антипиренов-реагентов сдерживается их высокой стоимостью, сложностью их введения в композиции, часто ухудшением физико-механических и эксплуатационных свойств покрытий. Например, покрытия на основе полиэфиров, модифицированных хлорсодержащими антипиренами-реагентами, обычно хрупки и желтеют на открытом воздухе, что делает необходимым введение в них светостабилизаторов. Использование наиболее доступных реакционноспособных галогенсодержащих антипиренов, как правило, требует дополнительного введения синергистов, что позволяет при меньшем содержании замедлителя горения достичь необходимого снижения горючести покрытий.

2. 2. 1. Галогенсодержащие антипирены

К галогенсодержащим антипиренам-реагентам относятся хлорэндиковая кислота и ее ангидрид, которые применяют при синтезе эпоксидных, алкидных и полиэфирных олигомеров и полиуретанов пониженной горючести. Обычно в процессе синтеза огнезащитных пленкообразователей двухосновную кислоту (или ангидрид) частично или полностью заменяют хлорэндиковой кислотой (или ангидридом). Вместо хлорэндикового ангидрида для этих целей можно применять ангидриды других галогенсодержащих кислот, например тетрахлор- или тетрабромфталевой. Можно использовать также бромированные алифатические эфиры, содержащие 15–30 % брома: дибромнеопентилгликоль, тетрабромдифенилолпропан и др. Бромсодержащие антипирены-реагенты весьма эффективны для придания негорючести ненасыщенным полиэфиром. Их введение позволяет довести кислородный индекс полиэфира до 40 % [8, с. 161].

При синтезе огнезащитных эпоксидных смол хорошо зарекомендовал себя тетрабромдифенилолпропан. Замена им обычного компонента бисфенола А — позволяет получить бромсодержащую эпоксидную смолу:



Для снижения горючести полиуретанов используют галогенированные изоцианаты или полиолы. Здесь выбор достаточно велик: бромированные полиолы, галогенированные диизоцианаты, дибромпропиленовые эфиры полиолов и другие соединения.

Для снижения горючести полиэфиров, полиуретанов, эпоксидных смол также используют бромбутендиол, акриловых и полиэфирных олигомеров — дибромпропилметакрилат, эпоксидных смол — три- и пентабромфенол и другие галогенсодержащие антипирены-реагенты.

Антипирены-реагенты можно вводить и на стадии отверждения пленкообразователя. В частности, для отверждения полиэфиров приме-

няют дихлорстирол, заменяя им 30 % стирола, 2,5-дибромстирол, 6-этинил-1,2,3,4,7,7-гексахлорнонборнен, трихлорэтилен [111].

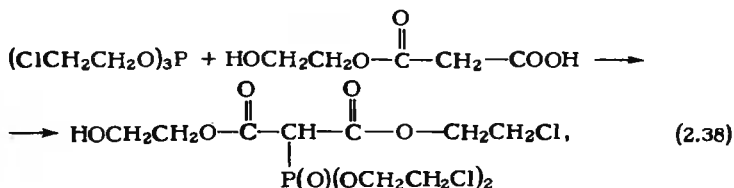
Для полиолефинов эффективны хлор- и бромстирол, винил- и винилиденхлорид. Эти соединения вводят при синтезе полимера как сомономеры.

2.2.2. Фосфорсодержащие антипирены

Большой интерес представляет модификация пленкообразователей фосфорсодержащими антипиренами-реагентами, в качестве которых часто используют ненасыщенные фосфорсодержащие соединения. Например, покрытия пониженной горючести получают на основе сополимеров N-метакриламидометиленфосфонатов и дибромпропилакрилатов, винилхлорида и винилфосфонатов [68, с. 206]. Могут применяться для этой цели диаллиловые мономеры фосфорсодержащих кислот. Полиуретаны пониженной горючести можно получать на основе фосфорсодержащих полиолов.

В алифатические полиэфиры фосфор можно вводить при взаимодействии эфиров или ангидридов (галогенангидридов) кислот с фосфорсодержащими ди(поли)олами. Этот способ очень удобен, но осложняется конкурирующими процессами алкилирования, циклизации, перегруппировок [112]. Чтобы снизить протекание побочных реакций процесс предлагают проводить в две стадии: сначала вводить трехвалентный фосфор, а затем переводить его в устойчивое пятивалентное состояние.

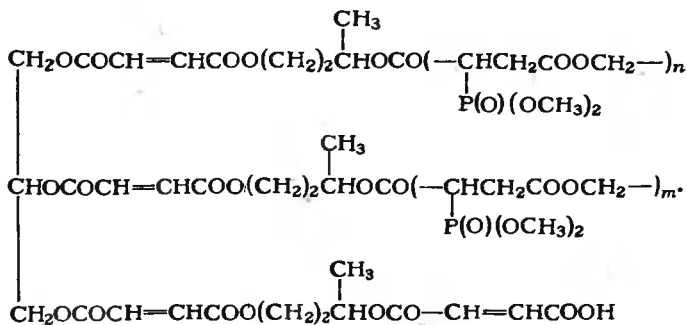
В работе [111] приводятся различные способы получения фосфорсодержащих полиэфиров. Можно получать их взаимодействием алкилфосфатов с обычными компонентами полиэфиров. При реакции триалкил-, галогеналкил- или алкиларилфосфата со спиртом получается фосфорсодержащий продукт



который в дальнейшем легко отщепляет этиленхлоргидрин и превращается в ненасыщенный полиэфир.

Оптимальное количество фосфора и хлора, необходимое для снижения горючести полиэфиров, составляет соответственно 1–2 и 15–20 %.

По другому способу одна молекула глицерина реагирует с тремя молекулами малеинового ангидрида, а их аддукт – с 1,3-бутиленгликолем и триметилфосфитом. Полученный продукт формулы



обладает пониженной горючестью, причем скорость горения зависит от содержания фосфора и минимальна (0,1 мм/с) при содержании фосфора 5,3 %.

Галогены, естественно, придают дополнительную способность к снижению горючести. Так, полиэфир, полученный конденсацией дихлорангидрида бромэтилфосфористой кислоты с диолом и далее с фталевым ангидридом, мгновенно самозатухает при вынесении из пламени, причем оптимальное количество фосфора 1–2 %, брома 5–8 % [111].

Сополимеры полиэтиленгликольфумаратфенилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом, испытанные методом „огневой трубы”, самозатухают на воздухе за 5–6 с, причем сополимеры с большим содержанием фосфора отличаются большей термостойкостью и меньшей горючестью [113].

Фосфорсодержащие антипирены-реагенты применяются также для модификации феноло-, мочевино- и меламиноформальдегидных, эпоксидных олигомеров. Например, при синтезе мочевиноформальдегидных смол часть (или весь) формальдегида заменяют на тетракис(гидроксиметил)фосфонийхлорид. При синтезе огнезащищенных фенолоформальдегидных олигомеров используют фосфорилированные фенолы, амидофосфаты и др. [68, с. 209]. Для снижения горючести полиуретанов используют О,О-диэтил-1-Н, N-бис(2-гидроксиметил)аминометилфосфонат и ди(полиоксизетилен)гидроксиметилфосфонат.

2.2.3. Горючесть фосфорсодержащих полимеров

При изучении горючести (со) полимеров метакриловых эфиров диалкилгидроксизтилфосфоновой кислоты авторы работы [114] сделали вывод о независимости горючести полимера от его химического строения, а зависимости ее лишь от содержания фосфора в макромолекуле. Этой же, по нашему мнению, не всегда справедливой точки зрения придерживаются авторы работы [115], изучавшие горючесть пространственно-сшитых

полимеров на основе фосфорсодержащих ненасыщенных полиэфиров (полиэтиленфумаратмалеинатметилфосфоната, полиэтиленфумаратмалеинаталлилфосфоната), которые считают, что для полимеров с близким химическим строением природа и полярность заместителя мало влияет на горючесть, а существенно лишь содержание фосфора.

Мы полагаем, что значительное влияние на горючесть фосфорсодержащего полимера оказывает его химическая структура. Так, в работе [116] показано, что даже значительные количества фосфора в макромолекуле полимеров аллиловых эфиров фосфоновых кислот еще не могут служить гарантией негорючести или пониженной горючести (табл. 8). Как видно из табл. 8, в рассматриваемом ряду полимеров нет прямой корреляции между горючестью и содержанием фосфора. Более того, полидиаллилфосфонат, содержащий свыше 19 % фосфора, легко сгорает на воздухе без остатка. При этом наименее горючим и наиболее термостабильным является полидиаллилфенилфосфонат, содержащий наименьшее количество фосфора. Горючесть фосфорсодержащих полиэфиров даже возрастает с увеличением доли фосфорсодержащего компонента выше определенного уровня, что связано с разрушением трехмерной сетки полимера громоздкими фосфорными группировками.

Авторы работы [117] при сравнении горючести хлорированного полипропилена и фосфорилированного хлорированного полипропилена установили, что введение 1–5 % фосфора снижает КИ с 78 до 69–62 %. Как антипирен для полиэтилена фосфорилированный хлорированный полипропилен более эффективен, чем нефосфорелированный: введение 50 % фосфорилированного хлорированного полипропилена дает КИ 25,5 %, тогда как введение 50 % нефосфорелированного — только 22,5 %.

Интересные результаты получены при изучении горючести полимеров диаллиловых эфиров фосфорной и фосфоновой кислот [118]. Несмотря на близкое содержание фосфора в макромолекуле, последние значительно менее горючи, что авторы работы [118] объясняют различиями в энергиях связи P—O—C и P—C. Аналогичные данные получены Андриановым и др. [119], показавшими, что при замене связей P—O—R на P—R и алкильного радикала у фосфора на арильный горючесть полимера снижается.

ТАБЛИЦА 8. Горючесть некоторых фосфорорганических полимеров [116]

Исходный мономер	Огнестойкость полимера	Содержание фосфора, %
$C_6H_5P(O)(OC_2CH=CH_2)_2$	Хорошая	13,0
$CH_3P(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$	"	17,6
<i>изо</i> - $C_3H_7P(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$	Удовлетворительная	14,4
$P(O)(OCH_2CH=CH_2)_3$	Плохая	14,2
$HP(O)(OCH_2CH=CH_2)_2$	Очень плохая	19,2
	(сгорает без остатка)	

Кроме очень важного критерия для всех фосфорсодержащих полимеров — количества фосфора, горючесть этих полимеров также зависит от того, в основной или боковой цепи находится фосфор, является полимер линейным или сшитым, т. е. горючесть определяется не только содержанием фосфора, но и особенностями химического строения полимера. Такой точки зрения придерживаются авторы работы [120].

Горючесть полимеров повышается с ростом содержания кислорода в макромолекуле и длины боковых алифатических цепей [111], горючесть повышается также при наличии простых эфирных связей и, напротив, понижается при наличии в цепях циклов, галогенов, сложноэфирных связей, замене связей $P-O-C$ на $P-S$.

Введение ароматических заместителей обеспечивает существенное снижение горючести. Это, возможно, связано с тем, что температура вспышки формальдегида, образующегося при окислении метильных групп у фосфора, ниже, чем температура вспышки бензальдегида, образующегося при аналогичном окислении арильных групп у атома фосфора. Исключение составляют фосфорорганические эфиры целлюлозы [121], присутствие в которых 2 % фосфора в виде метилфосфоната обеспечивает мгновенное самозатухание, но даже 7 % фосфора в виде арилфосфоната не приводят к такому эффекту.

Горючесть фосфорсодержащих полимеров в общем случае понижается у полимеров с более прочными связями. Исключение составляют галогенсодержащие полимеры, среди которых бромсодержащие полимеры менее горючи, чем хлорсодержащие, хотя связь $C-Cl$ прочнее, чем $C-Br$. Это связано с высоким огнезамедляющим действием брома в газовой фазе [120].

С уменьшением гибкости цепей горючесть фосфорсодержащих полимеров также снижается. К уменьшению гибкости макромолекул приводит повышение компактности упаковки макромолекул, увеличение числа водородных связей и степени сшивания. Все это снижает вероятность разрыва химических связей в макромолекуле и диффузии кислорода во внутренние слои материала [115].

2.3. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Одним из распространенных методов снижения горючести является химическая модификация уже готового пленкообразователя различными химическими агентами. В принципе, использование реакционноспособных антипиренов (см. раздел 2.2) также приводит к химической модификации полимера. Но поскольку это направление имеет особое, самостоятельное значение, его обычно рассматривают отдельно. Мы остановимся в этом разделе на реакциях полимераналогичных превращений (хлорирование, сульфохлорирование, фосфорилирование) и некоторых других.

Особенность реакций полимераналогичных превращений заключается в том, что протекают они неполностью, возможны побочные процессы, на которые влияют физические и химические факторы, строение и структура макроцепей и др. При этом образуются смеси различных макромолекул, однородность полимера-пленкообразователя нарушается, что может отрицательно сказаться на физико-механических и защитных свойствах покрытия. Следует также учитывать, что часто полимераналогичные превращения протекают в жестких условиях, в которых возможна деструкция макроцепей.

2.3.1. Хлорирование

Хлорирование полиэтилена проводят газообразным хлором при температурах 45–55 °С или 50–75 °С в присутствии радикального инициатора – азобисизобутиронитрила:

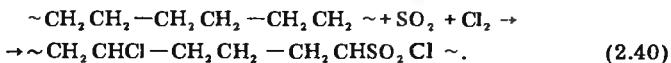


Процесс можно осуществлять в растворе хлорированных углеводов или в суспензии, причем первое предпочтительнее, поскольку хлорирование в растворе протекает полнее, меньше доля реакций деструкции. Хлорирование полиэтилена – двухстадийный процесс. Сначала легко получаются только звенья $\sim\text{CH}_2\text{CHCl}\sim$ (56,8 % Cl). Далее скорость процесса снижается, а после получения звеньев $\sim\text{CHCl}-\text{CHCl}\sim$ (73 % Cl) хлорирование прекращается и теоретически возможное содержание хлора (85,5 %) не достигается. Последнее обусловлено влиянием атомов хлора по цепи. Эффект самозатухания достигается при содержании хлора 25–40 %.

Широко применяемый для производства лаков и эмалей хлорированный поливинилхлорид (перхлорвинил) получают хлорированием ПВХ в хлорбензоле в течение 10–12 ч при 60–70 °С в присутствии радикального инициатора. При этом из трех мономерных звеньев ПВХ хлорируется одно звено. Содержание хлора в конечном продукте составляет 63–67 %. Его кислородный индекс может достигать до 60 %.

2.3.2. Сульфохлорирование

Широко используется сульфохлорированный полиэтилен. Сульфохлорирование протекает по реакции Риды–Хомпфа в тех же условиях, что и хлорирование:



Продукт содержит 29 % хлора и около 2 % серы. Его кислородный индекс достигает 27 % [8, с. 134].

компоненты не оказывают большого влияния на горючесть покрытия, однако в некоторых случаях их влияние может быть довольно существенным.

Инертные наполнители мало влияют на горючесть покрытий. Об этом можно судить, рассмотрев изменения кислородного индекса в зависимости от наполнения пленкообразователя. Введение до 40 % каолина, мела, талька повышает КИ полиолефинов, полиакрилатов, полиацеталей не более чем на 1 % [123]. Авторы работы [124] также пришли к выводу, что введение инертных наполнителей не может привести к значительному снижению горючести полимерных материалов. Так, введение в эпоксигомер кварцевого песка в количестве до 95 % от массы композиции повышает КИ немногим больше, чем на $\frac{1}{3}$.

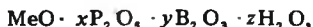
Следует помнить, что к наполнителям относятся не только инертные (тальк, мел, каолин и т. п.), но и активные в смысле влияния на процесс горения, т. е. проявляющиеся свойства антипиренов, например, разлагающиеся с выделением воды, диоксида углерода и других разбавителей газовой фазы горящего покрытия. К последним относятся гидроксид алюминия, карбонаты кадмия и цинка, соли борной кислоты. Разумеется, применение антипиренов-наполнителей гораздо более эффективно для целей огнезащиты, поскольку они не только снижают горючую органическую составляющую лакокрасочного покрытия, к чему сводится влияние инертных наполнителей, но и существенно воздействует на течение физико-химических процессов при пиролизе и горении. Различие в действии наполнителей активных и инертных можно проиллюстрировать на примере оксида сурьмы(III). Применяемый индивидуально Sb_2O_3 является инертным наполнителем и его огнезащитное действие невелико. Иное дело, если Sb_2O_3 вводится совместно с галогенсодержащими веществами. В этом случае оксид сурьмы(III) из инертного наполнителя превращается в наполнитель-антипирен, который существенно замедляет горение покрытий, благодаря образованию летучих галогенидов сурьмы. Так же проявляется действие оксида алюминия (инертный наполнитель) и тригидрата оксида алюминия (наполнитель-антипирен, выделяющий при нагревании воду).

Эффективность действия любых наполнителей повышается с ростом дисперсности, т. е. при увеличении площади поверхности контакта наполнителя с пленкообразователем. Поэтому отмечается тенденция к использованию высокодисперсных наполнителей. Все сказанное в полной мере относится и к пигментам.

Исследовано [125] влияние пигментов на горючесть полиэтиленовых композиций, содержащих хлорпарафины или декабромдифенилоксид с оксидом сурьмы(III). При введении диоксида титана горючесть композиций практически не меняется, а введение оксида цинка даже повышает горючесть.

Понизить горючесть галогенсодержащих полимеров можно введением в них сульфида цинка или литопона — пигмента, содержащего ZnS (заявка 1591692 Великобритания).

Разрабатываются новые пигменты, пригодные в качестве антипиренов. Примером может служить пигмент, получаемый взаимодействием тринатрийфосфата с бурой и с соединениями некоторых металлов (заявка 58-198911 Япония) формулы



где $Me = Ca, Sr, Ba, Zn, Al$; $x = y = 0,1 \div 0,9$; $z = 0 \div 2$.

В качестве огнезамедляющей добавки водоразбавляемой поливинилацетатной краски рекомендуется применять фталоцианиновый синий пигмент и хлорпарафины, а также мел (заявка 59-38265 Япония).

Влиянию пластификаторов на горючесть покрытий посвящено значительно большее число работ. Наиболее подробно исследованы материалы на основе поливинилхлорида. Как уже указывалось, ПВХ в лакокрасочной технологии используется в большинстве случаев в пластифицированном виде, а пластификация резко повышает его горючесть. Так, при введении 60–90 ч. диоктилфталата на 100 ч. ПВХ его КИ снижается с 49 до 19–22 %. Применение фосфорсодержащих пластификаторов (триоктил-, триизодецил-, трикрезилфосфатов) также повышает горючесть ПВХ, хотя и не столь резко: при введении 80 ч. названных пластификаторов на 100 ч. ПВХ его КИ составляет соответственно 24,6; 25,1 и 29,8 %. Наименьшее снижение горючести ПВХ достигается при использовании ароматических фосфатов, у которых, правда, и пластифицирующая способность самая низкая. Все это следует учитывать при составлении рецептур огнезащитных лакокрасочных материалов на основе ПВХ и подбирать компоненты и их соотношение таким образом, чтобы достичь оптимальных свойств покрытия по всем требуемым параметрам.

Поскольку повышение горючести ПВХ при его пластификации, по видимому, связано с увеличением количества горючих продуктов пиролиза вследствие разложения пластификатора, предпринята попытка выявить зависимость кислородного индекса ПВХ от концентрации пластификатора. В работе [126] показано, что существует такая зависимость между КИ и объемной долей пластификатора (использовались фталаты, фосфаты, себацинаты, адипинаты). Она может быть представлена в виде простого уравнения линейной регрессии.

Пластификаторы могут не только повышать горючесть материала, но и выступать иногда в качестве антипирена. Например, антипирен-пластификатор получен взаимодействием эпоксицированного растительного масла с галогенированными фенолами и новолачными фенолформальдегидными олигомерами в присутствии катионного поверх-

ностно-активного вещества — N-октил-N, N, N-триметиламмонийхлорида или N, N-дистеарил-N, N-диметиламмонийхлорида (заявка 57–142825 Япония).

Глава 3

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРУДНОВОСПЛАМЕНЯЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Практически для всех олигомерных и высокомолекулярных пленкообразователей, применяемых в лакокрасочных покрытиях, могут быть реализованы традиционные направления снижения горючести полимерных материалов: введение антипиренов-добавок, антипиренов-реагентов, а также агентов полимераналогичных превращений, несколько реже, — выбор в качестве пленкообразователей специально синтезированных высокомолекулярных соединений с низким содержанием горючей органической части и введение наполнителей. Однако эффективность указанных компонентов покрытий (за исключением случая, когда связующим являются трудногорючие элементарноорганические полимеры или высокомолекулярные соединения с ароматической и гетероциклической структурами) существенно зависит от химической структуры пленкообразователей, определяющей различное протекание процессов их термического разложения. Выбор того или иного способа снижения горючести зависит также от технологии изготовления и нанесения лакокрасочного материала, области применения и конкретных условий эксплуатации покрытия, требуемого уровня снижения горючести. Важным фактором являются экономические показатели. В ряде случаев решающим аргументом становится специфика пленочного состояния покрытий.

Учитывая изложенное, а также ассортимент пленкообразующих веществ, в первую очередь определяющих свойства органических покрытий, дальнейшее рассмотрение лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести продолжим, исходя из строения основного пленкообразователя.

3.1. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Все более важное место в лакокрасочной технологии занимают полимеризационные пленкообразующие вещества, многие из которых, обладая хорошей водостойкостью, твердостью и другими ценными свойствами, пригодны для получения защитных пленок и покрытий без перевода в пространственно-сшитое состояние. Для создания рецептур для покрытий пониженной горючести наибольшее применение находят поливинилацетат и другие производные поливинилового спирта, различные со-

полимеры винилацетата, (со)полимеры винилхлорида, хлорированные полиолефины, каучук и поливинилхлорид, а также полиакрилаты.

3.1.1. Материалы на основе (со) полимеров винилацетата и поливинилового спирта

На основе поливинилацетата, благодаря его хорошей растворимости в спиртах, эфирах и кетонах и совместимости с нитратом целлюлозы, выпускаются грунтовки, лаки и краски по дереву, формирующие покрытия с хорошей светостойкостью и удовлетворительной адгезионной прочностью. Самое широкое распространение получили водные поливинилацетатные дисперсии (ПВАД) с концентрацией 50–55 % и размером частиц 0,1–3 мкм — пленкообразующие системы строительных красок для внутренних работ. Освоен выпуск фасадных красок на базе дисперсий сополимеров винилацетата. Высокими эксплуатационными свойствами, в том числе адгезией, эластичностью, химической стойкостью, отличаются латексные покрытия на основе сополимеров винилацетата с этиленом.

Вместе с тем покрытия на основе дисперсий (со) полимеров винилацетата — наиболее распространенных в настоящее время пленкообразователей воднодисперсионных красок — имеют невысокую температуру размягчения, заметную гидрофильность и слабую стойкость к щелочам. К их недостаткам следует отнести и довольно высокую горючесть, заставляющую в определенных случаях прибегать к необходимой модификации замедлителями горения.

Эффективными огнезамедляющими добавками лакокрасочных композиций на основе поливинилацетата могут быть эфиры фосфорных кислот, в особенности галогенароматические и ароматические фосфаты, а также фосфаты пиперазина [127]. Фирмой Monsanto разработаны антипирены Santicizer-154 и Santicizer-148, представляющие собой соответственно *n*-трет-бутилфенилдифенилфосфат и алкилдиарилфосфат с изодецильным и двумя фенильными радикалами [24]. Первый в основном ингибирует горение в газовой фазе, второй способствует интенсивному коксообразованию, снижая горючесть материала и количество выделяющегося при горении дыма.

Действие фосфатов может усиливаться при дополнительном введении в композиции неорганических наполнителей различной природы. В отсутствие галогенированных компонентов получаемые покрытия обладают хорошей атмосферостойкостью, достаточно надежно предохраняют металлические поверхности от коррозии и не выделяют при воздействии пламени токсичных газов.

Наполнители (цеолиты, асбест, перлит, порландцемент и др.) применяют также как целевые добавки (заявка 54—139640 Япония; а. с. 27294, 32933 НРБ), получая покрытия, не загорающие при темпера-

туре выше 300 °С и не теряющие адгезионной и механической прочности при длительном воздействии пламени. Композиции на основе ПВАД, в том числе совмещенной с бутадиенстирольным латексом, и неорганических наполнителей могут быть рекомендованы для защиты металлических, деревянных и железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в условиях повышенной влажности, а также неблагоприятных атмосферных и механических воздействий. Нанесенные слоем общей толщиной до 10 мм покрытия не менее 1 ч способны защищать деревянные подложки от огня.

Известны композиции, в которых содержатся неорганические наполнители наряду с галогенсодержащими замедлителями горения, преимущественно хлорпарафинами, одновременно выполняющими функции пластификаторов (заявка 59—38265 Япония). Это позволяет исключить из рецептур по меньшей мере часть горючего пластификатора — дибутилфталата, обычно добавляемого в ПВАД при их использовании в качестве пленкообразующих систем воднодисперсионных красок. Такие композиции применяют для защиты от возгорания строительных материалов, изделий из пластмасс и особенно кабелей в горючей оболочке из полиэтилена или поливинилхлорида. Компонентами таких композиций могут быть традиционные гидроксид алюминия, борат цинка, оксид сурьмы(III) (табл. 9), а также порошковый суспендированный ПВХ и борная кислота.

Среди новых покрывных материалов пониженной горючести на основе ПВАД выделим композиции, получаемые взаимодействием в присутствии воды предварительно желатинированного модифицированного крахмала с сульфатом аммония, щелочного или щелочноземельного металла и последующим введением в продукт реакции винилацетата, который полимеризуется в водной коллоидальной дисперсии (пат. 4522918 США).

Возможность дополнительного снижения горючести покрытий на основе эмульсий сополимеров этилена с винилацетатом многие авторы связывают с использованием тригидрата оксида алюминия в комбинации с другими известными добавками: хлорпарафинами [и оксидом сурьмы(III)], соединениями бора, огнестойкими волокнами, фосфатными пластификаторами; некоторыми кремнийорганическими соединениями (например, алкоксисиланами). Так, композиция, полученная смешением 100 ч. эмульсии сополимера этилена и винилацетата с сухим остатком 50 %, 50 ч. тригидрата оксида алюминия, 5 ч. пустотелого глинозема, 2 ч. волокна Купаг 5 ч. трикрезилфосфата, после нанесения на поверхность кабеля образует толстослойное покрытие, характеризующееся кислородным индексом 38 % и высоким теплоизоляционным эффектом (заявка 55—16067 Япония).

К существенному снижению горючести покрытий на основе сополимеров этилена и винилацетата приводит использование латексных

ТАБЛИЦА 9. Состав воднодисперсионных красок для покрытий пониженной горючести, содержащих оксид сурьмы(III) [128]

Компонент	Массовая доля, %		
Поливинилацетат	21,2	—	—
Полиакрилат	—	8,0	—
Сополимер винилиденхлорида	—	—	30,5
Хлорпарафин (жидкий)	4,3	2,1	—
Оксид сурьмы(III)	10,9	8,9	23,4
Диоксид титана	21,8	5,5	11,5
Карбонат кальция	—	30,2	—
Слюда	9,4	11,1	7,8
Загустители и другие добавки	3,0	3,0	5,8
Вода	29,4	31,2	21,0

материалов, содержащих наряду с водорастворимым боратом натрия или борной кислотой дисперсию гидрата оксида магния (пат. 3945962 США). В качестве замедлителей горения композиций (как в случае ПВАД) рекомендуют также ароматические бромсодержащие соединения типа дека(гекса)бромдифенилового эфира, трибромфенола, гексабромбензола (заявка 56—70060 Япония); возможны комбинации неорганических наполнителей и иных огнезамедляющих добавок (заявка 55—69680 Япония).

Предложены покрытия пониженной горючести на основе водных дисперсий других сополимеров винилацетата, в том числе с бутилакрилатом и этоксиалкилмалеинатами. Интересное исследование влияния природы антипирена на сополимеризацию винилацетата и диэтоксинилмалеината при получении латексов и свойства формируемых покрытий проведено в работе [129]. Установлено, что, если галогенсодержащие замедлители горения нельзя применять при модификации поливинилацетат-малеинатного латекса на стадии эмульсионной сополимеризации, то эфиры фосфорной кислоты в этом случае дают хорошие результаты. Синтезированные в присутствии 2—6 % ди-2-этилгексилфенил-, трифенил- или трикрезилфосфата и стабилизированные поливиниловым спиртом латексы устойчивы и не расслаиваются при хранении. Некоторые осложнения связаны с увеличением продолжительности синтеза при введении фосфатов, поскольку не исключено, что при взаимодействии активных радикалов и молекул антипирена образуется малоактивный радикал и происходит передача цепи на антипирен. С другой стороны, присутствие указанных добавок, особенно трифенил- и трикрезилфосфата, приводит наряду со снижением горючести латексных пленок к увеличению их прочности, эластичности, адгезии, хотя при этом несколько повышается и водопоглощение пленок. По мнению авторов работы [129], улучшение эластичности объясняется изменением фракционного состава пленкообразователя, так как рассмотренные фосфаты могут выступать в

качестве регуляторов молекулярной массы. Усиление же взаимодействия пленки с подложкой обусловлено тем, что фосфорсодержащие группировки, очевидно, располагаются в поверхностном слое латексных частиц. Проведено сравнение свойств пигментированных покрытий на основе модифицированного поливинилацетат-малеинатного латекса и аналогичных покрытий промышленной краской Э-ВА-27А ПГ. Первые из них обладают меньшей горючестью (длина затухания пламени 9,7–12,5 мм) и лучшими эксплуатационными характеристиками (в том числе продолжительность высыхания 15–25 мин, смываемость 1,6–2,5 г/м²).

Рекомендованы малогорючие композиции, содержащие в качестве основного связующего водорастворимый поливиниловый спирт. Необходимое снижение горючести достигается введением галогенсодержащих полимеров с добавкой сурьмяной кислоты (заявка 55–30545 Япония), фосфорсодержащих и других антипиренов. В свою очередь, модифицированные композиции пригодны для снижения горючести материалов на основе целлюлозы. В частности, краску, содержащую 10–40 % тригидрата оксида алюминия, 60–90 % каолина, 0,2–2 % замедлителя горения, 0,1–1,5 % молекулярных коллоидов и 5–15 % поливинилового спирта со степенью гидролиза ацетатных групп до 100 %, предлагают использовать для огнезащиты бумажных оберточных материалов (а. с. 23173 ЧССР).

3.1.2. Акриловые лакокрасочные материалы

Вполне конкурентноспособными на современном рынке лакокрасочной продукции следует считать акриловые материалы, пленкообразователи с широким комплексом свойств для которых можно получить путем простого варьирования состава исходной мономерной смеси, вследствие чего появляется возможность их применения не только в растворах растворного типа, но и в водных композициях, порошковых красках, материалах с высоким сухим остатком и радиационного отверждения [130]. Благодаря хорошим эксплуатационным характеристикам — атмосферно- и светостойкости, долговечности, стойкости к действию воды и щелочей — акриловые лакокрасочные материалы используются для окраски автомобилей, подвижного рельсового состава, электрооборудования, строительных конструкций и в других отраслях промышленности.

Как и в производстве огнезащитенных органических стекол, при получении акриловых пленкообразователей пониженной горючести часто прибегают к модификации полимеров реакционноспособными фосфорсодержащими соединениями. Огнезамедляющими добавками латексных композиций могут быть фосфаты и фосфонаты, а также некоторые фосфорорганические полимеры. В последнем случае особый интерес представляют продукты, сочетающие способность растворяться

в воде и не изменять своих свойств при длительном хранении в водных растворах с возможностью превращения на подложке в нерастворимое состояние. Примером может служить воднодисперсионная акриловая краска Э-АК-111ПГ на основе известной рецептуры Э-АК-111, часть пленкообразователя в которой заменена водорастворимым поли-2-метил-1, 3-бутадиен-1-фосфонатом.

Ниже приведены сравнительные характеристики красок Э-АК-111 и Э-АК-111ПГ и покрытий на их основе:

	Э-АК-111	Э-АК-111ПГ
Укрывистость, г/м ²	70—80	70—80
Смываемость, г/м ²	0,54	0,22
Стойкость к мокрому истиранию, циклы	5000	20 000
Прочность пленки при ударе, см	50	50
Эластичность пленки при изгибе, мм	1	1
Твердость пленки, усл. ед.	0,15—0,20	0,20—0,30
Потеря массы при горении, %	64	6

Согласно приведенным данным, в результате модификации наряду с существенным снижением горючести улучшаются также такие характеристики покрытия, как адгезия, твердость, стойкость к мокрому истиранию, снижается смываемость. Тетраметилдиамид 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты может быть использован при получении безэмульгаторных латексов поли(мет)акрилатов (а. с. 1171469 СССР).

Рекомендуют разнообразные варианты введения галогенсодержащих добавок: использование ароматических бромсодержащих соединений (декабромдифенилового эфира, гексабромбензола, декабромдифенила, тетрабромксилола) (заявка 56—70059 Япония), их смесей с бром- или хлорпроизводными алифатических углеводородов (пат. 4343854 США), бромазотсодержащих продуктов типа 3-бром-2,2-бис(бромметил)пропионамида [130], водных дисперсий (со)полимеров винил- или винилиденхлорида (заявка 3117370 ФРГ). Известны водоземulsionные композиции пониженной горючести для перегородок из пенополистирола и пенополиуретана, в которых основной пленкообразователь совмещен примерно с равным количеством перхлорвинила (заявка 2430966 Франция).

Для получения покрытий пониженной горючести на основе акриловых композиций горячего отверждения могут быть использованы азотсодержащие соединения, например, водорастворимые амины и меламиноформальдегидные олигомеры (пат. 53—33973 Япония). Стабильные при хранении водоземulsionные композиции полиакрилатов или сополимеров винилацетата с алкилакрилатами или алкилметакрилатами, образующие водостойкие трудногорючие покрытия с высокими физико-механическими свойствами и хорошей адгезией к различным подлож-

кам, предлагают получать введением меламинацианурата (заявка 59—102966 Япония).

Достаточно эффективными огнезамедляющими добавками акриловых материалов является целый ряд неорганических соединений, в том числе оксид сурьмы(III); (см. табл. 9), тригидрат оксида или полифосфат алюминия, слюда, цеолиты, аморфный кремнезем. Существенного снижения горючести наряду с атмосферостойкостью и химической стойкостью получаемых покрытий достигают совмещением водных дисперсий акриловых сополимеров и полидиаллилфталата с раствором силиката щелочного металла и небольшими количествами MgO, ZnO или Ca(OH)₂ в качестве отвердителя жидкого стекла (пат. 54—13261 Япония). Рекомендуют композиции с более сложными системами замедлителей горения, сочетающими фосфор- и галогенсодержащие соединения с неорганическими волокнами и наполнителями, например, следующий состав для покрытий пониженной горючести оболочек кабеля из полиэтилена (заявка 57—162765 Япония):

	Массовая доля, %		Массовая доля, %
Полиакрилат (49 %-ная водная эмульсия)	30	Глина	5
Хлорпарафин	5	Диоксид титана	2
Оксид сурьмы (III)	5	Трис (2-хлорэтил)— фосфат	2
Фосфатная фритта (т. пл. 390 °С)	10	Неорганическое волокно	1,5
Карбонат кальция	10	Смачиватель	0,2
Тригидрат оксида алюминия	15	Фунгицид	0,2
		Гидроксизтилцел- люлоза	0,1
		Вода	14

3.1.3. Материалы на основе полиолефинов, (со)полимеров винилгалогенидов и пентапласта

Безусловный интерес представляет широкое вовлечение в сферу лакокрасочной технологии полиолефинов. В чистом виде или в составе порошковых красок они могут наноситься в псевдооживленном слое, в электростатическом поле высокого напряжения, а также газопламенным и струйным напылением на предварительно нагретые изделия и образовывать водо- и химически стойкие покрытия с хорошими диэлектрическими свойствами. Эти покрытия, однако, имеют все еще ограниченное применение, в связи с чем работ по снижению их горючести мало, хотя над проблемой создания огнезащищенных материалов из полиолефинов интенсивно работают во многих странах, в том числе и в СССР.

Как и в случае композиций, используемых для получения электроизоляционных оболочек проводов и кабелей, огнезащиту полиолефино-

вых покрытий можно осуществлять путем введения замедлителей горения аддитивного типа, прежде всего галогенсодержащих добавок и традиционных неорганических наполнителей. В качестве примера приведем бромированные ди-2-этилгексилфталаты, рекомендуемые для снижения горючести и повышения прочностных свойств покрытий на основе полиэтилена высокого давления [131].

К существенному изменению физико-химических свойств и улучшению технологичности полимеров приводит химическая модификация полиолефинов. Важное практическое значение приобрели продукты хлорирования полиэтилена, которое проводится в присутствии радикальных инициаторов в растворе или водной суспензии. При 25–40%-ном содержании хлора полимер становится каучукоподобным, допускает совмещение с другими пленкообразователями и характеризуется повышенной адгезией к пластмассам (заявка 57–102937 Япония). Кроме того, он становится самозатухающим на воздухе при удалении пламени. Композиции на основе хлорированного полиэтилена могут дополнительно содержать в качестве антипиренов фосфор- или галогенорганические соединения, а также неорганические вещества (заявка 56–53142 Япония). Увеличение содержания химически связанного хлора в макромолекулах пленкообразователя до 60 % (заявка 54–6027 Япония) способствует повышению механической прочности пленок, хотя и снижает их эластичность. Такой продукт приобретает значение высокомолекулярного антипирена.

Органические покрытия, в которых пленкообразователем является хлорсульфированный полиэтилен, отличаются высокой атмосферо- и износостойкостью. Такие покрытия рекомендуют, в частности, для получения трудновоспламеняемой древесины. Известно применение в лакокрасочных композициях хлорированных или хлорсульфированных сополимеров этилена с винилацетатом (Евр. заявка 163970), других полимеризационных высокомолекулярных соединений.

Вероятно, далеко не исчерпаны возможности фосфорилирования полимеров ненасыщенных углеводородов. Примером подобной модификации могут служить некоторые продукты окислительного хлорфосфорилирования полиолефинов [132], а также используемые в красочных составах привитые сополимеры, полученные сополимеризацией сополимеров олефинов и норборненовых соединений с ненасыщенными галогенсодержащими фосфатами или фосфонатами и другими виниловыми мономерами (заявка 52–130888 Япония). В то же время круг пленкообразователей из числа сополимеров олефинов с галоген- или фосфорсодержащими сомономерами весьма ограничен.

Обширная литература посвящена вопросу создания покрытий пониженной горючести на основе (со)полимеров винилгалогенидов, в том числе на основе ПВХ. Последний доступен, водостоек, обладает стойкостью к минеральным маслам, кислотам, щелочам, характеризуется

ТАБЛИЦА 10. Состав композиций на основе ПВХ-пластизолой для покрытий пониженной горючести [50, с. 145; 127]

Компонент	Массовая доля компонента, %							
	Обычная композиция	Композиции пониженной горючести						
Поливинилхлорид	100	100	100	100	100	100	100	100
Диоктилфталат	45	45	30	41	45	45	45	45
Эпоксидированное соевое масло	5	5	5	—	—	—	—	—
Барий-кадмиевый стабилизатор	2,5	2,5	2,5	1,5	1,5	—	—	—
Стеариновая кислота	—	3	—	0,5	0,5	—	—	—
Трикрезилфосфат	—	—	15	—	—	—	—	—
Крезилдифенилфосфат	—	—	—	9	—	—	—	—
<i>n</i> -трет-Бутилфенилдифенилфосфат	—	—	—	—	—	15	15	15
Трис (2-хлорэтил) фосфат	—	—	—	—	5	—	—	—
Оксид сурьмы (III)	—	3	—	—	—	5	—	5
Тригидрат оксида алюминия	—	—	—	—	—	—	60	60
Карбонат кальция	—	—	—	—	—	60	—	—

повышенной прочностью и не только сам по себе довольно устойчив к воздействию пламени, но и применяется как полимерный замедлитель горения [133]. Однако необходимое введение в ПВХ традиционных пластификаторов, прежде всего диоктилфталата, приводит к существенному повышению горючести ПВХ [126].

Для придания материалам на основе пластифицированного ПВХ пониженной горючести может быть рекомендована полная или частичная замена (до 30–35 %) первичного пластификатора огнестойкими, в первую очередь фосфатами (табл. 10). К достоинствам фосфатов относится также их способность придавать покрытиям эластичность при низких температурах и не влиять на их прозрачность. До 80–90 % всех фосфорсодержащих пластификаторов, применяемых в огнезащищенных поливинилхлоридных материалах, составляют триарилфосфаты [134], характеризующиеся нетоксичностью и стабильностью к действию света, хотя и имеющие ограниченную совместимость с ПВХ. Кислородный индекс наполненных пленок при этом увеличивается на 6–10 %, а в случае рецептур с *n*-трет-бутилфенилдифенилфосфатом (см. табл. 10) достигает 26,5–30,5 %. Из арилалкилфосфатов наиболее эффективен октил (изодецил)дифенилфосфат. Негалогенированные триалкилфосфаты, напротив, вызывают недостаточное снижение горючести, однако они обладают наибольшим пластифицирующим действием.

Эффективность фосфатных антипиренов-пластификаторов может повышаться введением неорганических добавок, например, оксида сурьмы (III) или карбоната магния, который влияет на дегидрохлорирование ПВХ-адгезивов [24] и, вероятно, в итоге способствует упрочнению коксовых остатков.

Отдельно отметим рекомендации по разработке лакокрасочных материалов на основе водных ПВХ-дисперсий, совмещенных с жидким стеклом (а. с. 1180379 СССР) или кремнезолом (заявка 57-25372 Япония). Такие составы могут формировать покрытия деревянных конструкций, отличающиеся хорошими огнезащитными свойствами, а также стойкостью к действию горячей воды и ее паров.

Во многих работах большое внимание уделяется снижению дымообразования при горении поливинилхлоридных материалов и покрытий. Наиболее приемлемой добавкой в этом отношении можно считать тригидрат оксида алюминия (см. табл. 10). Среди других дымоподавляющих компонентов выделяют [127] неорганический биметаллический комплекс, выпускаемый за рубежом под торговой маркой Ongard 1, добавление которого в количестве 3,5 % (совместно с 3 % Sb_2O_3) к ПВХ, пластифицированному диоктилфталатом, снижает дымообразование на 30 %. Как замедлитель горения и дымоподавляющая добавка в ПВХ-композициях действует галогенсодержащий продукт DRF-121, одновременно позволяющий заменять до 30 % первичного пластификатора.

Давно известна модификация ПВХ путем его хлорирования, приводящая к увеличению содержания хлора в нем до 65-68 % и заметному улучшению растворимости пленкообразователя. Кислородный индекс перхлорвинила составляет примерно 60 %, причем одновременно снижается интенсивность дымообразования [133].

В настоящее время перхлорвинил является одним из наиболее распространенных полимеризационных пленкообразующих веществ и широко используется в лакокрасочных материалах для защиты металлов и пористых строительных подложек. Покрытия на его основе характеризуются прочностью, эластичностью, высокой стойкостью к воздействию атмосферной коррозии и агрессивных сред. Они хорошо зарекомендовали себя при эксплуатации в условиях высокой влажности, повышенной температуры воздуха и интенсивной солнечной реакции. Перхлорвинил — отличный пленкообразователь лакокрасочных материалов для повторной окраски металлических изделий после ремонта. Кроме того, он может успешно применяться и в качестве высокомолекулярного антипирена.

Комплексом ценных свойств, обуславливающим их широкое использование, характеризуются различные сополимеры винилхлорида: с винилацетатом (например, А-15 и производный от него А-15-О), винилиденхлоридом, этиленом и другими сомономерами. Они обладают

определенной эластичностью, достаточной химической стойкостью и удовлетворительными адгезионными свойствами. Вододисперсионные композиции на их основе, в том числе содержащие антипирены и латексные модификаторы, очевидно, наиболее перспективны для огнезащиты горючих полимерных материалов: оболочек электрических кабелей, линолеума, древесины.

К дополнительному повышению огнезащитных характеристик покрытий может привести использование латексных и растворимых композиций, полученных путем радикально инициированной сополимеризации сополимеров винилхлорида с фосфорсодержащими мономерами, в частности с бис(2-хлорэтил)этиленфосфонатом и другими производными этиленфосфоновой кислоты [1, с. 260]. Это позволяет получать пленки, не загорающиеся при контакте с открытым пламенем.

В последние годы отмечено возрождение интереса к сополимерам винилиденхлорида (ВДХ) в качестве пленкообразующих для лакокрасочных материалов [135—137]. Использование ВДХ обуславливает низкую водо- и паропроницаемость пленок, их эластичность, стойкость к гидролизу и существенное снижение горючести получаемых покрытий.

Сополимеризацией ВДХ с другими ненасыщенными соединениями синтезируют сополимеры, цепи которых содержат подряд не более 2—3 звеньев $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$, чередующихся со звеньями сомономеров. Нарушение регулярности строения макроцепи полимера приводит не только к уменьшению его склонности к дегидрохлорированию, но и к улучшению растворимости. Вследствие этого на основе сополимеров ВДХ получают лаки с сухим остатком более 50 %. Среди данных пленкообразователей традиционно выделяют сополимеры с винилхлоридом. Так, в нашей стране достаточно широкое применение получил сополимер ВХВД-40, изготавливаемый на основе продуктов эмульсионной сополимеризации винилхлорида и ВДХ (60:40) в водной среде. Покрытия на его основе отличаются морозо- и химической стойкостью, а также более высокой эластичностью и лучшей адгезией по сравнению с аналогичными перхлорвиниловыми покрытиями, вследствие чего сополимер ВХВД-40 можно применять без пластификаторов. Известен вододисперсионный окрасочный состав ЛСП-98 [138, с. 54], полимерная часть которого включает сополимер винил- и винилиденхлорида СВХ-1 и полихлоропрен. При его нанесении на деревянные конструкции формируется защитная пленка, содержащая более 40 % хлора, которая сама по себе относится к трудногорючим материалам и препятствует распространению огня по поверхности древесины.

Несомненный практический интерес вызывают также огнезащитные латексные композиции на основе сополимеров ВДХ с бутадиеном, акрилатами, фосфорорганическими мономерами, рекомендуемые для получения покрытий, эксплуатирующихся как внутри помещений, так и в атмосферных условиях. Выделим, в частности, водоземлемую краску

на базе латекса сополимера ВДХ с бутадиеном, которая дополнительно содержит смесь $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Sb_2O_3 , $NH_4H_2PO_4$, а также хлорпарафин и различные присадки (пат. 1116797 Канада). Покрытие, получаемое после ее нанесения на поливинилхлоридную оболочку кабеля, в условиях высокотемпературного воздействия обнаруживает высокую склонность к коксообразованию без выделения дыма и токсичных газов. Близкими свойствами обладает и покрытие, формируемое на основе композиции, рецептура которой представлена в табл. 9.

ВДХ способен сополимеризоваться в любых соотношениях с акрилатными мономерами [135], что дает возможность получать сополимеры, обладающие помимо хорошо известных свойств полиакрилатов пониженной воспламеняемостью. Горючесть сополимеров ВДХ с этилакрилатом различного состава слабо связана с соотношением мономеров при содержании ВДХ 60 % и более. Для сополимеров, содержащих 40–60 % ВДХ, очень эффективно введение оксида сурьмы (III).

Серию сополимеров ВДХ с акрилатами Polydene, предназначенных для изготовления водоземлюсионных красок с сухим остатком до 70 %, разработала американская фирма Scotte Barder [139]. В зависимости от эксплуатационных требований к формируемым покрытиям композиции на основе сополимеров Polydene, содержащие пигменты, наполнители, акриловый загуститель и другие добавки, могут быть высоко- и низконаполненными. В первом случае композиции применяются для получения толстослойных (2–3 мм) покрытий крыш и стен, а также наружных защитных покрытий труб, цистерн, панелей. Низконаполненные эмульсионные композиции на основе сополимеров Polydene характеризуются хорошей растекаемостью, дают прочные пленки, устойчивые к мытью и также применяются для получения огне- и водостойких наружных покрытий.

В работе [140] подробно исследованы сополимеры ВДХ с некоторыми фосфорорганическими мономерами, различающимися строением ненасыщенного реакционного центра (винильными, метакрильными, диеновыми). Введение в состав макромолекул ВДХ фосфорсодержащих звеньев сопровождается небольшим уменьшением термостабильности в начальный период и резким замедлением деструкции в конце процесса, обуславливающим образование значительного карбонизованного остатка (до 60 %). Указанные сополимеры являются эффективными высокомолекулярными пластификаторами ПВХ (температура стеклования последнего понижается на $70^\circ C$) и могут использоваться для получения огнезащитных латексных композиций, из которых формируются покрытия с повышенной адгезионной прочностью.

Отличными огнезащитными свойствами, а также высокой термо-, атмосферо- и химической стойкостью обладают многие фторсодержащие (со)полимеры с минимальным содержанием атомов водорода. Благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных характеристик лакокрас-

сочные покрытия на основе фторполимеров с успехом применяются для противокоррозионной защиты металлов, для термо- и огнезащиты пластмасс, резины, кабелей. Фторполимерные материалы находят применение при окраске химического оборудования, нефтеочистных сооружений, трубопроводов, строительных конструкций.

Ассортимент фторсодержащих пленкообразователей, используемых в настоящее время для производства лакокрасочных материалов, достаточно широк. Наряду с традиционными политетрафторэтиленом и политрифторхлорэтиленом получили распространение разнообразные сополимеры тетрафторэтилена и трифторхлорэтилена с другими фторолефинами, поливинилфторид и сополимеры винилфторида, поливинилиденфторид и сополимеры винилиденфторида, на основе которых получают водные дисперсии, органодисперсии, лаки и порошковые лакокрасочные материалы. Предлагается использовать композиции на смесевых фторсодержащих и неорганических связующих. Так, покрытия с улучшенной адгезией дают водные дисперсии политетрафторэтилена, модифицированного системой, состоящей из силиката натрия, силикагеля, Al_2O_3 , $Al(H_2PO_4)_3$ и ZnO (заявка 57—209962 Япония). После 10-минутного отверждения при $400^\circ C$ такие покрытия в течение 50 ч способны выдерживать нагревание до $300^\circ C$.

Ширится практика использования (со)полимеров винилиден- и винилфторида. В частности, поливинилиденфторид, выпускаемый американской фирмой Pennwalt под торговой маркой Купар, в зависимости от молекулярной массы, степени кристалличности и других свойств применяется для получения как пластмасс, так и покрытий для стальных и алюминиевых конструкций [141]. В качестве огнезамедляющих добавок композиции могут дополнительно содержать соединения олова, например SnO_2 .

Для лакокрасочной технологии интерес представляют такие пленкообразователи, как сополимеры винилфторида с трифторхлорэтиленом, а также винилиденфторида с трифторбромэтиленом [139] и особенно с гексафторпропиленом [142, 143]. Последние практически негорючи, и если пламя паяльной горелки прожигает сквозную дыру в алюминиевой пластинке толщиной около 1 мм за 45 с, то при наличии поверхностной тонкой пленки сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена — не раньше чем через 10–15 мин. Однако следует помнить, что при горении таких сополимеров, как и в случае других фторированных (со)полимеров, выделяются удушливые и ядовитые газы.

В чистом виде сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом нетоксичны, а покрытия на их основе наряду с негорючестью обладают высокими физико-механическими показателями, отличной химической стойкостью и стойкостью к воздействию ультрафиолетового излучения. Это — незаменимые ответственные покрытия, применяемые в самолето- и кораблестроении, радиоэлектронике и других областях.

Многими ценными свойствами — исключительной химической стойкостью, хорошими механическими и диэлектрическими показателями, водо- и теплостойкостью, пониженной горючестью ($KI=23,2\%$) — отличается пентапласт — полимер 3,3-бис(хлорметил)оксациклубутана. Эти свойства пентапласта обусловлены большим содержанием связанного хлора (46%), высокой молекулярной массой и плотностью упаковки макромолекул, кристалличностью (до 30%), малой подвижностью функциональных групп [144, с 88]. При получении защитных покрытий полимер наносится из дисперсий или, преимущественно, в виде порошков методами газопламенного, вибро-вихревого и плазменного напыления, а также в электрическом поле высокого напряжения.

Для придания цвета и непрозрачности покрытиям, а также с целью улучшения их механических показателей, адгезии и уменьшения коэффициента термического расширения в состав композиций вводят пигменты и наполнители: диоксид титана, оксид хрома, тальк, технический углерод и др. Покрытия обладают способностью к самозатуханию, имеют низкий коэффициент трения и могут быть использованы как огнезащитные, антифрикционные и электроизоляционные.

3.1.4. Материалы на основе полидиенов и их производных

Среди других полимеризационных пленкообразователей для покрытий пониженной горючести отметим полидиены и их производные. Так, снижение горючести шпатлевочных или покрывных композиций на основе жидкого низкомолекулярного полибутадиена может быть достигнуто введением тригидрата оксида алюминия и стекловолокна (заявка 58—84881 Япония) или неорганических наполнителей и обработанных штапельных волокон (заявка 54—156041, 55—69680 Япония), в том числе в сочетании с традиционными добавками, снижающими горючесть: декабромдифенилосидом, оксидом сурьмы(III), фосфатными пластификаторами. Полибутадиен также рекомендуют модифицировать обработкой реакционноспособными растворителями (стиролом, метилметакрилатом), после чего смешивать с гексабромбензолом и Sb_2O_3 (пат. 57—27127 Япония) или совмещать с бромированным фенол(мет)акрилатом и проводить радиационное отверждение композиции. В результате получают самозатухающие покрытия (заявка 59—36163 Япония).

Предложены рецептуры покрытий пониженной горючести на основе латексов синтетических каучуков, прежде всего бутадиенстирольных, бутадиенакрилонитрильных, бутадиенметилметакрилатных (заявки 58—41972, 58—152037 Япония). Последние предварительно совмещают с эмульсиями других пленкообразователей и после введения замедлителей горения (огнестойкие волокна, хлорпарафины, фосфаты, тригидрат оксида алюминия) получают эластичные покрытия пониженной горючести

для оболочек электрических кабелей, подкладок линолеума, полимерных волокнистых материалов.

Как термореактивные пленкообразователи пониженной горючести могут быть использованы сополимеры изопрена с ненасыщенными фосфорорганическими соединениями, в частности с бис(2,4-дихлорфенил)-2-метил-1,3-бутадиен-1-фосфонатом [145]. Высокая степень отверждения их в виде тонких адгезионных пленок достигается при 150 °С на воздухе и в инертной атмосфере, а также при облучении ускоренными электронами. При этом оптимальный комплекс физико-механических и других эксплуатационных свойств наблюдается при молярной доле фосфорсодержащего компонента 10–30 %. Ниже приведены свойства пленок и покрытий на основе сополимеров изопрена с бис(2,4-дихлорфенил)-2-метил-1,3-бутадиен-1-фосфонатом, отвержденных при 150 °С на воздухе [145]:

Молярная доля фосфорорганического компонента, %	0	14,4	25,9	39,1	51,1	70,7	86,1
Прочность при растяжении, МПа	17,0	21,7	18,2	11,6	5,7	—	—
Относительное удлинение при разрыве, %	73,5	48,2	19,8	4,4	2,6	—	—
Прочность пленки при ударе, см	50	50	50	50	50	20	10
Эластичность пленки при изгибе, мм	1	1	1	3	3	5	10
Твердость по ПМТ-3, МПа	108	134	151	157	170	187	196
Водопоглощение за 100 ч, %	0,31	0,34	0,26	0,22	0,30	0,46	1,12

Лаковые покрытия характеризуются способностью к самозатуханию, а максимальный эффект снижения горючести (по методу огневой трубы) достигается при содержании 2,1 % фосфора и 9,4 % хлора (рис. 8).

Лакокрасочные покрытия с высокими огнезащитными характеристиками удается получать на основе полихлоропрена, обычно используемого в виде латекса, с антипиренами и наполнителями неорганической природы: тригидратом оксида алюминия, боратами, асбестом и др. (заявки 53–105535, 54–114539, 56–104983, 59–89371 Япония). По-прежнему широкий интерес как пленкообразующее вещество для противокоррозионных трудновоспламеняемых покрытий вызывает хлоркаучук — продукт, получаемый при хлорировании растворов натурального полиизопрена. В течение многих лет хлоркаучуковые композиции продолжают занимать ведущее место среди материалов, предназначенных для защиты морских судов, доков, кранов и других сооружений, эксплуатирующихся в условиях морской атмосферы или контактирующих с морской водой. Кроме того, лакокрасочные материалы на основе хлоркаучука используются для окраски строительных конструкций, водоочистных сооружений из стали и пластмасс, подземных трубопроводов и других объектов. Для этих целей обычно применяют хлоркаучук с молекулярной массой 5000–15000 и содержанием хлора около 65 %. Такой полимер достаточно хорошо растворяется в ароматических

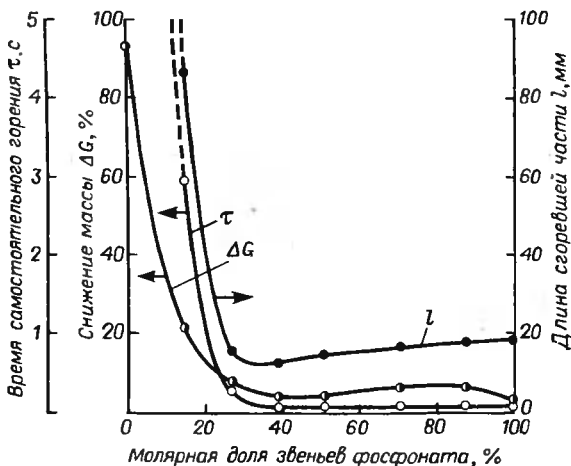


Рис. 8. Горючесть покрытий на основе сополимеров изопрена и бис (2,4-дихлорфенил) -2-метил-1,3-бутадиен-1-фосфоната, нанесенных на алюминиевую фольгу. Время зажигания 10 с

углеводородах и некоторых кетонах и позволяет получать на его основе композиции с сухим остатком около 50 %. Хлоркаучуковые эмали, особенно при наличии в их рецептуре оксида сурьмы (III) и хлорпарафинов, образуют трудновоспламеняемые покрытия с отличным огнезащитным эффектом. Ниже приведен массовый состав композиции для хлоркаучуковых покрытий пониженной горючести, % [146]:

Хлоркаучук (Allorgen R-20)	7,5
Хлорпарафин жидкий (Cereclor 48)	5,0
Хлорпарафин твердый (Cereclor 70)	7,5
Оксид сурьмы (III)	5,0
Борат цинка	2,0
Диоксид титана	15,0
Карбонат кальция	15,0
Смесевый растворитель	43,0

В качестве пленкообразователей рекомендуют [146] также использование продуктов хлорирования смесей полиизопрена и синтетических каучуков.

3.2. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Важнейшими связующими современных лакокрасочных материалов остаются пленкообразователи поликонденсационного типа: ненасыщенные олигоэфир и, прежде всего, алкиды с непредельными боковыми

цепями, представляющими собой ацильные радикалы жирных кислот растительных масел, эпоксидные олигомеры и полимеры, amino- и фенолоформальдегиды, полиуретаны, т. е. гетероцепные олигомерные продукты, в большинстве своем претерпевающие на подложке необратимые изменения вследствие образования нерастворимых пространственно-сшитых структур.

3.2.1. Материалы на основе ненасыщенных олигоэфиров

Давно и хорошо зарекомендовавшие себя лакокрасочные материалы на основе ненасыщенных поли- и олигоэфиров, основную массу из которых составляют алкидные композиции, позволяют получать покрытия, характеризующиеся высокой адгезионной прочностью, эластичностью, атмосферостойкостью, значительно повышающейся наряду со стойкостью к воздействию агрессивных сред при пленкообразовании в условиях горячей сушки. Большое разнообразие свойств покрытий на основе ненасыщенных олигоэфиров может быть достигнуто путем изменения качественного состава реакционной смеси, используемой при их синтезе, а также варьирования исходных соотношений компонентов и условий реакции. Таким образом удается получать необходимые характеристики по эластичности покрытий, их твердости, водо- и щелочестойкости, газопроницаемости и другим свойствам.

Как правило, оправдана и практика создания на основе алкидных (и некоторых других полиэфирных) лакокрасочных материалов покрытий пониженной горючести. Действительно, многие трудногорючие высокомолекулярные соединения, содержащие галогены или такие гетероатомы, как фосфор, кремний, азот, доргоги и дефицитны, либо не позволяют получать покрытия со всем комплексом необходимых функциональных свойств. Доступные же олигоэфирные связующие при использовании определенных замедлителей горения, в целом сохраняя свои основные характеристики, также дают покрытия с практически необходимой огнезащищенностью, хотя из-за сравнительно высокой горючести исходных пленкообразователей такая огнезащищенность достигается при увеличении КИ композиций не менее чем на 8–9 % (с 16–18 до примерно 26 % [147]).

Достаточно эффективным для снижения горючести покрытий на основе ненасыщенных олигоэфиров является введение в олигомерную цепь пленкообразователя галогенов путем полной или частичной замены двухосновной кислоты или ее ангидрида при синтезе на галогенсодержащие аналоги: тетрачлор- или тетрабромфталевоый ангидрид, гексахлорэндометилентетрагидрофталевоую (хлорэндиковую) кислоту с содержанием галогенов 49,5–68,9 % [127, 147, 148]. Применение указанных антипириенов-реагентов позволяет получать связующие традиционным методом, например, в случае алкидов, модифицированных маслами,

алкоголизом с этерификацией неполных эфиров галогенсодержащей двухосновной кислотой при температуре до 195 °С. Введение хлорэндикового ангидрида в реакционную смесь при синтезе алкидов сопровождается, кроме того, увеличением скорости реакции и уменьшением опасности желатинизации.

Алкиды, получаемые на основе хлорэндиковой кислоты или ее ангидрида, отличаются хорошей растворимостью (в том числе в уайт-спирите уже при 30 %-й жирности), низкими кислотными числами, совместимостью с высыхающими маслами, а их пленки — пластичностью и хорошей водо- и щелочестойкостью. Данные пленкообразователи при наличии в их составе 25–38 % связанного галогена и жирности 50–25 % соответственно обладают очень хорошим эффектом самозатухания, который проявляется, начиная с 20–25%-го содержания хлора [80, 147]. Так, например, в условиях лабораторных испытаний (пат. 680857 Канада) 15-сантиметровая полоска асбестовой бумаги, пропитанной 75%-м лаком на основе продукта взаимодействия хлорэндиковой кислоты, глицерина и соевого масла, содержащего 32 % хлора, после поджигания в течение 10 с и удаления горелки прогорает до затухания 7 с на расстояние примерно 1,25 см. Образец сравнения, приготовленный пропиткой асбестовой бумаги традиционным алкидным лаком, в тех же условиях прогорает в течение 42 с по всей длине.

Весьма перспективно использование хлорэндиковой кислоты и в рецептурах самозатухающих лаковых полиэфиров с реакционноспособными непредельными связями в главной цепи. Примером может служить продукт, получаемый сополиконденсацией хлорэндиковой кислоты с эпихлоргидрином и пропиленгликолем в присутствии малеинового ангидрида [149], рекомендуемый для применения в виде 30–50%-го раствора в стироле.

С целью расширения ассортимента хлорсодержащих антипиренов-реагентов для олигоэфиров в качестве полиосновного диенофила при взаимодействии с гексахлорциклопентадиеном могут быть использованы такие ангидриды, как хлормалеиновый, цитраконовый, итаконовый. Кроме того, синтез Дильса–Альдера осуществляют с привлечением различных гексагалогенциклопентадиенов, содержащих наряду с атомами хлора атомы брома или фтора. Последние более удобны для проведения диенового синтеза, чем перхлорсодержащий аналог, а полученные на их основе полиэфирные композиции характеризуются наименьшей горючестью.

Кроме названных добавок, замедляющих горение отвержденных олигоэфиров, следует отметить хлормалеиновую кислоту, эпихлоргидрин, оксид трихлорпропилена (пат. 106163 ПНР; а. с. 226266 ЧССР), а также более эффективные бромсодержащие соединения: дибромнеопентилгликоль, 2,2-бис(бромэтил)-1,3-пропандиол, тетрабромдифенилолпропан, бромированную салициловую кислоту [133, 147, 148],

введение которых в олигомерную цепь, как правило, приводит к самозатуханию материала уже при 12–14%-м содержании брома [80, 147].

Рекомендуют (пат. 112212, 113894 ПНР), в частности, лаки, являющиеся растворами в стироле, других мономерях или органических растворителях продуктов взаимодействия бромированного „эпидиана” с акриловыми кислотами. При необходимости их модифицируют обычными полиэфирными или изоцианатами, после чего получают самозатухающие покрытия с хорошими физико-механическими свойствами и стойкостью к воздействию агрессивных сред.

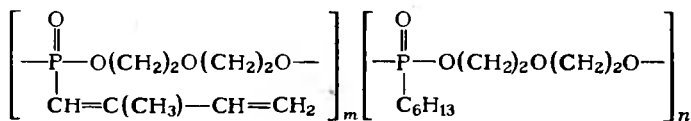
В качестве кислотных компонентов реакции поликонденсации при получении алкидных пленкообразователей предлагается (пат. 208368 ГДР) использовать 30–60 % бромированных олигомеров с концевыми ОН- или СООН-группами, например карбоксилсодержащий α -метилстирольный олигомер с молекулярной массой 970 и содержанием брома 34%.

Успешно применяются композиции, полученные совмещением бромсодержащего полиэфира с полиэфиром общего назначения НПС-609-21М, а также компонентами синергической системы Br–Cl–Sb и некоторыми неорганическими наполнителями, что позволяет перевести сильногорючее полимерное покрытие в разряд трудногорючих [150].

Из перспективных хлорсодержащих антипиренов-реагентов отметим дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена [151], взаимодействием которого с такими бисфенолами, как диан, тетра-хлордиан, дигидроксидифенилсульфон, тетрабромфенолфталеин, получают ароматические ненасыщенные полиэфирные, формирующие прозрачные, прочные, водостойкие пленки и покрытия пониженной горючести с рабочей температурой выше 200 °С. Пленочные образцы характеризуются при этом КИ ≥ 36 %.

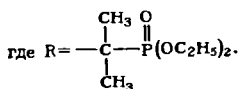
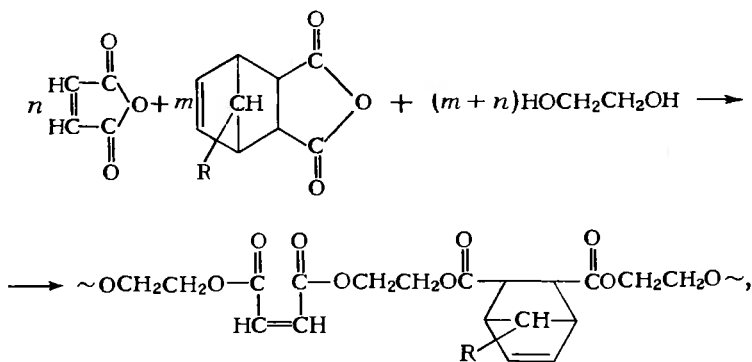
Синтез огнезащищенных ненасыщенных олигоэфиров может быть проведен с использованием фосфорсодержащих соединений, например, диолов и полиолов. Компонентами реакционной смеси могут быть также триалкил-, галогеналкил- и алкиларилфосфиты [111], дихлорангидриды и эфирохлорангидриды различных фосфорсодержащих кислот. В последнем случае для получения огнезащищенных полимерных материалов с высокой когезионной прочностью и удовлетворительной пленкообразующей способностью можно рекомендовать производные 1,3-алкадиен-1-(тион)фосфоновых кислот, которые после взаимодействия с гликолями образуют реакционноспособные фосфорсодержащие олигоэфирные с двумя и более сопряженными диеновыми группировками [152]. Эти соединения быстро полимеризуются в чистом виде или из растворов и позволяют целенаправленно изменять свойства пленок и покрытий варьированием их исходной структуры. Повышению физико-механических характеристик получаемых таким образом жестких огнезащищенных материалов способствует также нарушение регуляр-

ности в строении промежуточных олигоэфиров, например, за счет введения гексилных радикалов [153], вызывающих „разрыхление” структуры трехмерной сетки, формирующейся при отверждении олигомеров типа:



Рассмотренные фосфорсодержащие олигоэфиры можно использовать как самостоятельные пленкообразователи и как высокомолекулярные модификаторы. Они хорошо сополимеризуются в тонком слое с ненасыщенными алкидами и придают им пониженную горючесть. Прозрачные твердые огнезащитные покрытия с высоким содержанием пространственно-сшитого полимера и удовлетворительным комплексом эксплуатационных характеристик голучены, в частности, при сополимеризации в тонком слое промышленного алкида 135 с диэтиленгликолевый олигоэфиром 2-метил-1,3-бутадиен-1-фосфоновой кислоты.

Интересный способ синтеза самозатухающих ненасыщенных олигоэфиров предложен в работе [154]. В качестве фосфорорганического антипирена-реагента авторы рекомендуют использовать аддукт малеинового ангидрида и фосфоната, содержащего циклопентадиенильный радикал. Заменяя им часть малеинового ангидрида при реакции с этиленгликолем, получают связующие, содержание фосфора в которых достигает 5 % и выше:



Как перспективный способ синтеза трудновоспламеняемых ненасыщенных полиэфиров следует выделить совместное использование фосфор- и галогенсодержащих мономеров. Для примера приведем продукты, полученные взаимодействием тетрабромфталевого ангидрида и бис(метакрилгидроксиэтил)метилфосфоната [133], а также алкидные олигомеры, содержащие соответственно 1,5 и 20 % химически связанных фосфора и хлора [155]. Последние пленкообразователи обладают чрезвычайно высокой способностью к самозатуханию, причем присутствие в составе макромолекул указанных гетероатомов одновременно улучшает некоторые физические свойства формирующихся покрытий.

Очевидно, далеко не исчерпаны возможности создания композиций на основе ненасыщенных олигоэфиров, содержащих кремний. В этом направлении отметим лакокрасочные материалы на смесевых пленкообразователях с кремнийорганической полиэфирной составляющей (заявка 2845540 ФРГ).

Появляются сообщения об огнезащитных покрытиях древесины, получаемых обработкой полиэфирными лаками с циклоцепными пленкообразователями [143]. Подобный лак может хорошо защищать полированную поверхность мебели не только от упавшей горячей сигареты или спички, но даже и от пролитого горящего спирта. Этот же материал может быть применен при изготовлении противопожарных огнестойких перегородок.

В качестве реакционноспособных модифицирующих добавок, замедляющих горение олигоэфирных композиций, могут выступать сшивающие агенты (например, 2,4- или 2,5-дибромстирол) [127, 133]. По механизму действия к ним близки хорошо совмещающиеся с ненасыщенными алкидами и образующие с ними сополимеры в тонком слое неопределенные соединения типа выше упомянутых производных 1,3-алкадиен-1-фосфоновых кислот (а. с. 526626, 834053 СССР). Исследование процесса сополимеризации (галоген)ароматических эфиров 2-метил-1,3-бутадиен-1-фосфоновой кислоты с алкидом ПФ-069 при разном соотношении компонентов в исходной смеси, варьировании природы иницирующей системы, температуры и продолжительности отверждения показало [145], что введение небольших количеств модификатора увеличивает скорость отверждения и выход пространственно-сшитого полимера. При этом фосфорорганическое соединение более чем на 80 % входит в трехмерную сетку за счет сополимеризации и реакции Дильса-Альдера. Полученные таким образом прозрачные пленки и покрытия самозатухают по вынесению из пламени уже при массовой доле фосфорсодержащего компонента 5–15 %, что соответствует в зависимости от исходного (галоген)ароматического эфира 2-метил-1,3-бутадиен-1-фосфоновой кислоты содержанию в пленке 1,6 % P, 0,7 % P + 3,3 % Cl или 0,2 % P + 3,1 % Br. Аналогичные результаты получены при исследовании

покрытий на основе отвержденного алкида ПФ-053, модифицированного бромфениловыми эфирами 1,3-бутадиен-1-фосфоновой кислоты.

Зависимость термостабильности пленок сетчатых сополимеров алкидов с фосфорорганическими мономерами от содержания антипирена носит экстремальный характер. При этом повышение содержания галогена и фосфора в алкидах сопровождается увеличением выхода карбонизованного остатка при 500 °С и уменьшением суммарного теплового эффекта термоокислительной деструкции. Все это, наряду с процессами в газовой фазе, несомненно способствует ингибированию горения алкидных пленок.

Как видно из вышеизложенного, замедлители горения, встраивающиеся в полимерную цепь в процессе синтеза или отверждения олигоэфиров, существенно снижают горючесть покрытий на их основе. Однако практическое использование подобных реагентов, и в первую очередь наиболее доступных галогенсодержащих, обычно требует дополнительного введения в композицию в качестве синергистов фосфорных антипиренов, тригидрата оксида алюминия, оксидов и солей сурьмы, железа, меди, молибдена и других металлов [127, 133, 150]. Две типовые рецептуры таких композиций, содержащих оксид сурьмы(III), приведены в табл. 11.

Названные и другие низко- и высокомолекулярные антипирены аддитивного типа могут весьма существенно снижать горючесть и полиэфирных связующих общего назначения. Среди галогенсодержащих добавок рекомендуют бромированные дифенилоксиды, пентабромэтил- и гексабромбензол, гексахлорбутадиен, гексахлорциклогексан, хлорпарафины и хлорполиэтилен, поливинилхлорид, аддукты гексахлорциклопентадиена и др. Эти антипирены, и прежде всего хлорпарафины, обычно используют в комбинации с оксидом сурьмы(III) (см. табл.11),

ТАБЛИЦА 11. Состав алкидных лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести, содержащих оксид сурьмы(III) [128]

Компонент	Массовая доля, %				
Алкид соевого масла	22,2	—	45,0	32,0	25,2
Хлорированный алкид*	—	31,7	—	21,7	—
Хлорпарафин твердый	5,3	—	7,7	—	7,3
Хлорпарафин жидкий	1,7	—	—	—	2,3
Оксид сурьмы(III)	6,1	6,1	7,7	7,9	6,2
Диоксид титана	28,6	25,6	25,4	26,1	28,4
Карбонат кальция	11,5	10,3	—	—	5,6
Микротальк	6,7	11,1	—	—	—
Слюда	—	—	—	—	6,3
Уайт-спирит, сиккатив и другие добавки	17,9	15,2	14,2	11,7	18,7

* Алкид на основе хлорэндикового ангидрида с содержанием хлора 13 %.

причем для улучшения атмосферостойкости дополнительно вводят светостабилизаторы (бензотриазолы) или часть оксида сурьмы(III) заменяют диоксидом титана. Замедлителями горения полиэфирных лакокрасочных покрытий могут быть органические производные фосфора, главным образом негалогенированные и галогенированные фосфаты [148].

Достаточно надежный способ огнезащиты полиэфирных композиций связан с введением в них неорганических антипиренов и наполнителей. При этом чаще всего прибегают к различным модификациям тригидрата оксида алюминия [148], среди которых отмечают продукт, прошедший поверхностную обработку силанами. По-прежнему одной из основных огнезамедляющих добавок для покрытий на основе ненасыщенных олигоэфиров является оксид сурьмы(III), хотя доля потребления этой добавки постепенно снижается (в том числе за счет частичной замены на диоксид кремния, оксид олова и другие соединения) [156]. Рекомендуют борсодержащие добавки: борную кислоту, бораты цинка, бария и натрия, буру. В этой связи упомянем комплексные био- и огнезащитные препараты для деревянных конструкций ПББ-255 и ХМББ-1128, введение 5—20 % которых в эмаль ПФ-115 на 15—40 % снижает возгораемость защищенной данным лакокрасочным составом древесины и переводит ее в категорию трудновоспламеняемых материалов [157].

Определенный интерес представляют комбинированные цинксодержащие антипирены: $ZnCO_3$, $Zn(OH)Cl$, $ZnOCl$. Введение их в алкидные композиции приводит к получению покрытий с достаточно надежной огневой защитой (длина затухания пламени 40—45 мм) и высокой прочностью. Ниже приведен массовый состав алкидных лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести с цинксодержащими замедлителями горения, % (а. с. 132/42 СССР):

Лак ПФ-069	34,5	35,1
Хлорпарафин	3,4	3,5
Гидроксихлорид цинка	8,6	—
Хлороксид цинка	—	14,0
Карбонат цинка	25,9	—
Борат цинка	—	17,6
Диоксид титана	20,7	22,8
Тальк	6,9	7,0

В качестве замедлителей горения покрытий на основе ненасыщенных олигоэфиров также находят применение синтетические и природные цеолиты, бромид аммония, маршалит, другие неорганические добавки.

В настоящее время активизируются работы по снижению горючести полиэфирных композиций наряду с уменьшением их общей токсичности. Так, для лакокрасочных материалов, пленкообразователями которых являются олигомеры с неопределенными связями в главной цепи, желательно отказаться от использования стирола. Возможно применение

малеинатакрилатных связующих, модифицированных реакционноспособными соединениями фосфора, и замена стирола на диметакрилат триэтиленгликоля в качестве растворителя для добавок, иницирующих и ускоряющих процесс отверждения [133]. Водоразбавляемые составы, не выделяющие в атмосферу вредных веществ и образующие покрытия пониженной горючести в условиях естественной сушки, предлагаются на основе хлорированных алкидов (пат. 4405761 США).

3.2.2. Эпоксидные лакокрасочные материалы

В качестве пленкообразователей лакокрасочных композиций широко используются эпоксидные олигомеры, покрытия на основе которых отличаются высокими прочностными показателями, хорошей водо- и атмосферостойкостью, адгезией ко многим поверхностям; они обеспечивают противокоррозионную защиту металлических конструкций, а также защиту от атмосферных воздействий бетона, пластмасс, деревянных изделий. Потребление эпоксидных смол для этих целей составляет примерно 50 % их общего производства.

К недостаткам эпоксидных композиций следует отнести сравнительно низкую термо- и светостойкость. Кроме того, при использовании покрытий в ряде отраслей с жесткими эксплуатационными условиями приходится решать вопрос о снижении их горючести. И хотя последняя характеристика в значительной степени зависит от химической структуры исходных олигомеров, КИ полиэпоксидов, не содержащих галогенов или фосфора, в среднем не превышает 23 %.

Существенно снизить горючесть эпоксидных покрытий при незначительном ухудшении их физико-механических свойств удается введением в структуру пленкообразователей химически связанных галогенов. Наибольшее распространение среди таких связующих получили продукты взаимодействия эпихлоргидрина и тетрабромдифенилолпропана, отверждаемые обычными отвердителями эпоксидных смол. При наличии уже 35 атомов брома на 1000 атомов углерода макромолекулярной цепи КИ полимеров возрастает на 20 % [158]. Для улучшения физико-механических и технологических свойств композиций бромсодержащие эпоксиолигомеры рекомендуют использовать в смеси с обычными диановыми, эпоксифенольными и другими пленкообразователями (заявки 56—59881, 57—44619, 59—155424 Япония).

Разработано множество способов получения галогенсодержащих эпоксиолигомеров других типов. Например, сообщается [158] об огнезащитенных эпоксиброманилиновых олигомерах, синтез которых осуществляют конденсацией анилина с эпихлоргидрином с последующим бромированием полученного хлоргидрина в метиловом спирте, а затем дегидрохлорированием. Трудногорючие пленкообразователи для электроизоляционных покрытий предлагается получать реакцией жидких эпокси-

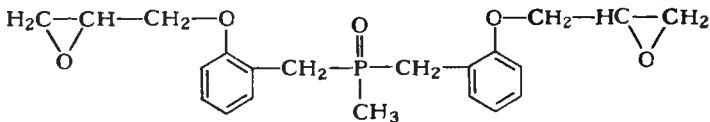
соединений, в частности диглицидиловых эфиров бисфенола А, с галогенсодержащими поли- и монофенолами, в том числе бромированными или хлорированными фенолом, крезолом, нафтолом (заявка 57—92017) Япония). Компонентами эпоксидных смол с пониженной воспламеняемостью могут быть продукты бромирования диглицидиловых эфиров циклогексендикарбоновых кислот (заявка 2163555 Франция).

Ниже приведен один из составов (в %) композиций на основе диглицидиловых эфиров с атомами хлора в боковых алифатических цепях, которые после отверждения полиаминоамидами образуют самозатухающие покрытия, не выделяющие при нагревании вредных веществ (пат. 92858 ЦНР):

Хлорсодержащий эпоксидный олигомер на основе дифенилолпропана и 1,1,1-трихлорэтана с содержанием эпоксигрупп 18 %	22
Оксид сурьмы (III)	8
Диоксид титана	23
Карбонат кальция	20
Силиконовое масло (раствор)	2
Смесевый растворитель	25

Полиэпоксиды, отличающиеся двухстадийным эффектом самозатухания, получают при отверждении продуктов взаимодействия эпихлоргидрина со смесью хлорированных и бромированных бисфенолов. Этот эффект обусловлен присутствием атомов хлора, действие которых проявляется при низкой температуре, и атомов брома, действующих в условиях более высоких температур [158].

Важный класс эпоксидных олигомеров, используемых в рецептурах лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести, составляют соединения, содержащие фосфор. Их синтез проводят конденсацией эпихлоргидрина с фосфорорганическими производными, имеющими не менее двух гидроксильных групп, или эпоксицированием двойных связей ненасыщенных фосфорсодержащих соединений. Выделяют триглицидилфосфат [133], олигомеры на основе триметилфосфонилхлорида [127], диглицидиловые эфиры, получаемые взаимодействием с глицидолом фенол- и метилфосфоновых кислот [158]. В качестве связующего для трудногорючих покрытий с высокой механической прочностью рекомендуют продукт, синтезируемый на основе метилтри (гидроксиметил) фосфонийиодида [138, с. 50]:



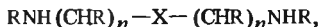
Материалы с хорошими эксплуатационными характеристиками получены его совмещением с эпоксидиановыми, эпоксифталатными и эпоксирезорциновыми смолами, а использование при отверждении композиций хлорированных ароматических аминов, благодаря синергизму замедлителей горения, дает возможность достигать отличного огнезащитного эффекта (КИ=36,6 %, моментальное затухание при удалении источника воспламенения) при минимальном содержании фосфора (~ 1,0 %) и хлора (~ 3,5 %).

К повышению термостойкости и снижению горючести эпоксидных пленкообразователей может привести их модификация другими реакционноспособными добавками, например 4,4'-дигидроксидифенилсульфонем, в результате чего в структуру олигомеров вводятся сульфогруппы [159]. Сплавлением низкомолекулярного дианового олигомера Э-40 с указанным серусодержащим бисфенолом в соотношении 10:3 синтезирован продукт ЭПС-1, который рассмотрен в качестве связующего для электроизоляционного материала, приготовленного по рецептуре серийно выпускаемой эмали для покрытий пониженной горючести ЭП-2114. Сравнительные испытания огнезащитных свойств покрытий на основе олигомера ЭПС-1 и эмали ЭП-2114 проведены на резисторах МЛТ мощностью 1 Вт при толщине покрывного слоя 35 мкм. Установлено, что время до воспламенения при помещении резистора с покрытием в пламя спиртовой горелки увеличивается с 24 до 45 с, а продолжительность самостоятельного горения после вынесения резистора из пламени уменьшается с 12 до 4 с.

Практически важный способ придания эпоксидным композициям пониженной горючести связан с использованием отвердителей, содержащих элементы-ингибиторы горения. И здесь, как и в случае галогенированных эпоксиолигомеров, наилучшие результаты достигаются при использовании хлор- и бромсодержащих соединений, в первую очередь таких ангидридов, как моно-, ди- или тетрабромфталевый, тетрахлорфталевый, хлорэндиковый [158, 160]. При этом возможны нетрадиционные варианты их использования. Отметим, например, применение в качестве связующего термореактивных композиций для огнезащитных порошковых покрытий с улучшенными теплостойкостью и диэлектрическими характеристиками аддуктов тетрабромфталевого ангидрида и воды с эпоксисоединениями, содержащими не менее двух циклогексаноксидных групп в молекуле (заявка 58-162627 Япония). Взаимодействие исходных компонентов происходит при 90-120 °С в процессе формирования порошкового покрытия.

Большое число работ посвящено изысканию новых эффективных отвердителей эпоксидных олигомеров типа галогенированных ароматических и алифатических аминов. Например, предложены композиции для огнезащитных покрытий с высокими физико-механическими показателями, содержащие 48-78 % эпоксиолигомера и 22-52 % отвердителя —

эквимолекулярной смеси 3,3'-дихлор-4,4'-диамино-4-бромтрифенилметана и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана (а. с. 523914 СССР). Температура отверждения таких композиций 60–90 °С. В качестве отвердителя эпоксиолигомера ЭД-20 рекомендуют (а. с. 577216 СССР) использование трибром-*m*-фенилендиамин в смеси с триэтилентетрамином. Покрытия с повышенной термостойкостью и высокой скоростью отверждения дают композиции диглицидилового эфира бисфенола А и амина общей формулы



где R — водород или алкил C₁–C₄; n = 1 ÷ 2; X — галогенсодержащий ароматический радикал, например 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бис(аминометил)бензол [160].

Ароматические хлорсодержащие эфироамины хорошо совмещаются с эпоксидными смолами и придают им стойкость в условиях высокотемпературного воздействия [158]. Их синтезируют реакцией натриевой соли *n*-аминофенола с пента- и гексахлорбензолом, нона- и декахлордифенилом или другими хлорпроизводными в среде органического растворителя.

Повышение эластичности, а также прочностных, адгезионных показателей и снижение горючести без заметного ухудшения термостойкости эпоксидных композиций достигается применением некоторых фосфорсодержащих отвердителей: триамидофосфата, фосфоланов, аддуктов органических соединений фосфора с BF₃ [158]. Удобными отвердителями-модификаторами могут быть фосфорсодержащие фенолы: дигидроксифениловый эфир метилфосфоновой кислоты и тригидроксифениловый эфир фосфорной кислоты [161, с. 32]. Их применение позволяет получать трудногорючие материалы на основе как галогенированных, так и негалогенированных эпоксиолигомеров, причем в последнем случае надежную огневую защиту композициям обеспечивает присутствие уже 3,5 % фосфора, что значительно снижает их токсичность и увеличивает прочность.

Определенного внимания заслуживают такие специфические отвердители, как циклофосфазены [158]. Они отличаются малой реакционной способностью по отношению к эпоксидным олигомерам, но, при 160–180 °С обеспечивают их достаточно быстрое отверждение. В результате этого появляется возможность создания одноупаковочных эпоксидных композиций, формирующих при повышенных температурах покрытия пониженной горючести, которые отличаются высокими прочностными и диэлектрическими показателями, теплостойкостью и химической стойкостью.

Большим разнообразием характеризуется ассортимент антипиренов-добавок, предлагаемых для эпоксидных полимерных материалов и покрытий. Важное место среди них занимают галогенсодержащие соеди-

нения: гексабромбензол, декабромдифенил, пентабромтолуол, гексабромбутадиев, бромированные алканы и алкены, декабромдифенилоксид, хлорпарафины, различные дехлораны, пентахлордифенил и др. [133, 158, 160]. В большинстве случаев эти замедлители горения вводят в эпоксидные композиции в сочетании с оксидом сурьмы (III).

В качестве антипирена индивидуально или в смеси с другими огнезамедляющими добавками, например с хлорсодержащим аналогом, можно применять реакционноспособный тетрабромдифенилолпропан [160]. Эффективным компонентом, снижающим горючесть эпоксидных композиций, может быть смесь изомеров дибромкрезилглицидиловых эфиров (пат. 51-30057 Япония). Эту функцию может выполнять также бромированная фенольная смола (заявка 55-12125 Япония), ряд фосфор- и фосфоргалогенсодержащих соединений.

К существенному снижению горючести эпоксидных материалов приводит введение смесей антипиренов-добавок. Например, бромсодержащие соединения сочетают с красным фосфором и тригидратом оксида алюминия [133].

Тригидрат оксида алюминия вызывает интерес и как индивидуальный замедлитель горения, который может быть использован в эпоксидных композициях для самозатухающих порошковых покрытий, отличающихся малой токсичностью при воздействии открытого огня (пат. 4427806 США).

Существенно снижает горючесть покрытий на основе эпоксидных олигомеров сочетание таких наполнителей, как стекловолокно, слюда, алюминиевый порошок [162], использование различных цеолитов и других неорганических добавок.

Кроме вышеназванных ингибиторов горения в эпоксидных композициях применяют специфически действующие соли, оксиды и комплексные соединения некоторых металлов. Эффективны оксиды и галогениды ванадия, ванадиевая бронза, фосфорномолибденванадиевые кислоты, катализирующие процессы дегидрирования и дегидратации при пиролизе диеновых эпоксидных полимеров и интенсифицирующие коксообразование [133]. Предполагают, что снижение горючести при этом может быть обусловлено как теплоизолирующим действием кокса, так и уменьшением количества газообразных горючих продуктов пиролиза полиэпоксидов. Видимо, катализом процессов дегидрирования и дегидратации полимерных цепей обусловлено и ингибирующее действие в эпоксидных композициях некоторых соединений других металлов переменной валентности, например ацетата хрома, 1 % которого достаточно, чтобы увеличить КИ отвержденной диановой эпоксидной смолы до 33 %. Очевидно, что применение соединений, катализирующих пиролитические процессы, которые вызывают повышенное коксообразование в процессе горения, более целесообразно по сравнению с использованием традиционных замедлителей горения.

3.2.3. Материалы на основе amino- и фенолоальдегидов

Амино- и фенолоальдегиды представляют собой смесь олигомерных и низкомолекулярных продуктов конденсации аминов (мочевины, меламин) или фенолов (фенола, *n*-крезола, бутилфенола) с альдегидами, основное практическое значение из которых имеет формальдегид. Их состав и свойства определяются природой и соотношением реагирующих компонентов, pH и температурой реакционной смеси.

Среди фенолоформальдегидов различают новолаки и резолы, синтезированные с избытком фенола или формальдегида соответственно. Первые — термопластичные олигомеры, вторые — термореактивные продукты, способные образовывать пространственно-сшитые полимерные структуры под действием катализаторов или при нагревании. Резолы находят применение в качестве пленкообразователей для противокоррозионных и электроизоляционных покрытий, придавая покрытым слоям высокую твердость и термостойкость, в результате чего они длительно устойчивы при нагревании до 150–170 °C, а начинают разлагаться лишь около 300 °C. Однако рассматриваемые покрытия отличаются хрупкостью, невысокой адгезией к металлическим подложкам и низкой щелочестойкостью. Вследствие этого основная часть фенолоформальдегидных пленкообразователей применяется в модифицированном виде, что обеспечивает им способность совмещаться с неполярными связующими, а также снижает хрупкость и повышает адгезию покрытий.

Мочевинно- и меламиноформальдегидные олигомеры чаще всего используются в комбинации с алкидами и позволяют получать светостойкие и атмосферостойкие покрытия с хорошими прочностными характеристиками и адгезией к металлам.

Полимеры amino- и фенолоальдегидов имеют высокие температуры воспламенения и самовоспламенения и относятся к трудновоспламеняемым или трудногорючим материалам. В этой связи исходные олигомеры часто используют для повышения стойкости к действию пламени других, более горючих высокомолекулярных соединений, например полиэпоксидов. На их основе готовят пропиточные составы, предохраняющие от загорания древесину, бумагу, картон (пат. 52–22870 Япония).

Некоторые зависимости, связывающие горючесть и структурные особенности полимеров фенолоформальдегидов, рассмотрены в работе [163]. Важное место в ней уделено выявлению связи между КИ и коксовым остатком (КО) отвержденных формальдегидом или хлорангидридом терефталевой кислоты олигомеров новолачного и резольного типов на основе фенола, *m*-крезола, *m*-хлор- и *m*-бромфенола. В том числе установлено, что значения КИ галогенсодержащих полимеров выше, а КО ниже, чем для аналогов, не содержащих галогенов. В свою очередь, полимеры с метиленовыми мостиками имеют более высокие КИ, чем продукты со сложнэфирными мостиками, образованными в результате

отверждения хлорангидридом терефталевой кислоты. Для ряда отвержденных сополимеров резольного типа отмечено увеличение КИ с ростом содержания галогензамещенного фенола. Напротив, для аналогичного ряда сополимеров новолаков эта зависимость имеет место только при большом (>80 %) содержании галогенсодержащего компонента, а при меньших его содержаниях КИ не изменяется. В итоге, на основании установленных закономерностей, авторы приходят к заключению: в композициях для получения материалов пониженной горючести следует ориентироваться на резольные фенолоформальдегидные олигомеры.

Использование реакционноспособных антипиренов, содержащих фосфор, галогены, азот, бор, кремний и другие элементы, позволяет дополнительно снизить горючесть материалов на основе amino- и фенолоформальдегидных олигомеров; соединения фосфора и бора, кроме того, подавляют их способность к тлению после удаления пламени. К увеличению стойкости к огневому воздействию приводит также химическая модификация amino- и фенолоформальдегидов, направленная на повышение термостойкости полимеров.

В процессе сополиконденсации при синтезе фенольных смол предложено использовать дибромбутендиол (а. с. 1113386 СССР), триметиллофосфиноксид, продукт конденсации фенола с винифосом, 4,4'-дигидроксибензилсульфон и 4,4'-дифенилфенилфосфиноксид, галогенароматические полигидроксильные или аминные производные [1, с. 273]. Дополнительные компонентами реакционной смеси могут быть также такие соединения азота, как мочевины, меламин, дициандиамины. В качестве огнезамедляющей добавки, совмещающейся с растворами фенолоформальдегидных олигомеров, рекомендуют (пат. 4219456 США) раствор фосфорной кислоты, содержащий продукт конденсации формальдегида с гуанидином. Для этих же целей пригодны полифункциональные малеинимиды, получаемые из анилина, формальдегида и малеинового ангидрида через стадию аминокислот с последующей их дегидратацией и имидизацией (заявка 56-8433 Япония). Возможно совмещение с некоторыми пленкообразующими веществами природного происхождения (пат. 4501836 США).

Осуществляют непосредственное хлорирование или бромирование фенолоформальдегидов в спирто-водной среде, фосфорилирование и сульфирование олигомеров, их обработку хлорфосфазиклопентеном [1, с. 274]. При работе с новолаками для снижения горючести получаемых полимерных материалов отверждение связующих проводят с помощью хлорэндикового ангидрида, а также хлорида и гидроксида тетра(гидроксиметил)фосфония.

Повышение огнезащитности покрытий на основе фенолоформальдегидов может быть достигнуто за счет введения аддитивных замедлителей горения. Выделяют галогенсодержащие ароматические соединения — прежде всего гексабромбензол, тетрабромдифенил, тетрахлордифенил

(заявка 55—137149 Япония), гексабромбутадиеи (пат. 3963671 США), хлорпарафины, волокна на основе ПВХ (заявка 58—65780 Япония). Как правило, их используют в комбинации с неорганическими добавками: оксидом сурьмы(III), карбонатом кальция, слюдой, наполнителями, содержащими кристаллогидратную воду. Возможны эффективные сочетания соединений только неорганической природы, например, диоксида кремния, графита, боксита и оксида фосфора(V) (пат. 173455 ВНР). Перечень огнезамедляющих добавок аддитивного типа могут продолжить продукты конденсации хлороксида фосфора и аммиака, мета- и ортобораты металлов, вторичный фосфат натрия [1, с. 274; 127]. По-прежнему сохраняют свое значение некоторые органофосфаты и фосфонаты, применяемые в качестве пластификаторов или реакционных добавок [164]. При модификации фенолоформальдегидных композиций обычно достаточно введения небольших количеств добавок замедлителей горения. Однако в случае их использования в качестве покрывных материалов для легковоспламеняющихся подложек содержание антипиренов должно быть увеличено.

Благодаря большому содержанию в структуре полимеров аминоксидов связанного азота они характеризуются пониженной горючестью. Для увеличения их огнезащитности при необходимости в композиции могут быть введены фосфаты, цеолиты и многие другие из перечисленных выше добавок. Интерес представляет также модификация олигомеров в процессе их синтеза. В качестве примера отметим водные композиции для огнезащитных эластичных покрытий, в которых пленкообразователь представляет собой продукт сополиконденсации формальдегида, мочевины, меламина и фосфорной кислоты (пат. 4370442 США).

3.2.4. Материалы на основе полиуретанов

Все более широкое применение в промышленности находят полиуретановые материалы, в том числе полиуретановые лакокрасочные покрытия. Последние обладают высокой адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкостью к истиранию, твердостью, эластичностью. Они отличаются также атмосферо- и водостойкостью, стойкостью к маслам и растворителям, газонепроницаемостью и высокими диэлектрическими свойствами. В ряде случаев указанные покрытия должны также обладать достаточно низкой горючестью. В настоящее время огнезащитные уретановые эластомеры получают все большее распространение в качестве основы покрытий для палуб судов и спортивных сооружений, а также герметиков, применяемых в радиотехнике, радиоэлектронике и кабельной промышленности [165].

Как один из возможных способов снижения горючести полиуретанов следует рассматривать химическую модификацию структуры полимеров в результате изменения технологии синтеза или состава исходных веществ.

Поскольку горючесть полиуретанов обусловлена образованием на ранних стадиях разложения горючих летучих продуктов, модификация эта имеет целью получение полимеров с повышенной термостойкостью или измененным направлением термодеструкции в сторону образования при высокотемпературном воздействии преимущественно нелетучих и негорючих продуктов разложения. Подобные полиуретаны синтезируют главным образом из циклоалифатических и ароматических полиизоцианатов и полиолов, а также amino- и фенолоальдегидных олигомеров [1, с. 275; 165]. Полиуретаны на основе полиметилениполифенилизоцианата с большей степенью ароматически имеют максимальную температуру начала разложения, минимальное снижение массы и низкую скорость распространения пламени.

Аналогичный эффект наблюдается при использовании удлинителей цепи, обеспечивающих повышенную ароматичность и образование пространственно-сшитой структуры. Так, покрытие, полученное отверждением уретанового форполимера СКУ-ПФЛ-100 *m*-фенилендиамином, допускает возможность кратковременной эксплуатации при температурах, близких к температуре деструкции (250–275 °С). В то же время при отверждении данного форполимера диаметром X, содержащим кроме ароматических колец метиленовый мостик, разрушение пленок наблюдается уже при температуре около 185 °С.

К материалам, обладающим повышенной термостойкостью и пониженной горючестью, приводит также направленный синтез полиуретанов с карбодимидными, изоциануратными, уретанимидными структурными элементами. Наконец, уменьшению воспламеняемости и горючести полимеров при одновременном увеличении выхода карбонизованного остатка в процессе горения способствует повышение жесткости структуры за счет роста числа сшивок. Продукты с повышенным числом сшивающих мостиков рекомендуют получать с применением многоатомных спиртов [1, с. 275].

Указанные способы повышения термостойкости полиуретанов, однако, далеко не всегда позволяют добиться и желаемого уровня их огнезащитности. В любом случае целесообразно введение химически активных или инертных антипиренов, хотя, конечно, для полиуретанов с большей термостойкостью требуемое количество огнегасящих добавок значительно меньше. Так, предложен способ получения полиуретанов с изоциануратными кольцами на основе фосфорсодержащих полиолов и на основе полиолов, модифицированных хлоралем [165].

Самым распространенным способом снижения горючести полиуретанов остается применение антипиренов. При этом антипирены-реагенты более предпочтительны, так как в меньшей степени изменяют физико-механические свойства материалов. Чаще всего обращаются к фосфор- или галогенсодержащим полиолам или полиэфирполиолам. В меньшей степени используют реакционные галоген-, фосфор- и азотсодержащие

производные изоцианатов и соединений с подвижными атомами водорода. В алифатических и циклоалифатических радикалах или ароматических ядрах диизоцианатов эти водородные атомы могут быть замещены атомами хлора, брома и фтора (пат. 3704256 США).

Среди галогенсодержащих модификаторов выделяют тетрабромгександиол, дибром- и трибромнеопентилгликоль, полиэфирполиолы на основе тетрабромфталевой кислоты [1, с. 275]. Кроме того, предлагают использование полиола с 19,8 % хлора, получаемого поликонденсацией тетрагидроксипропилированного толуиленамина, хлорэндикового ангидрида и оксида пропилена (пат. 3823176 США), гидроксилсодержащих высокохлорированных полимеров [166], галогенсодержащих оксидных соединений (пат. 3778408 США). Некоторые галогенсодержащие ненасыщенные соединения, в том числе винилхлорид, бромстирол, 2,3-дибромпропилакрилат, могут быть введены в структуру полиуретанов путем привитой сополимеризации (заявка 52-140541 Японии). При этом полиуретаны с бромсодержащими фрагментами характеризуются более низкой горючестью по сравнению с полимерами, в структуру которых входят атомы хлора.

Значительное число работ посвящено применению в полиуретановых композициях более эффективных реакционноспособных фосфорсодержащих замедлителей горения, в первую очередь полиолов и полиэфирполиолов, которые подразделяют на фосфаты, фосфонаты и фосфиты. В качестве модификаторов для полиуретановых покрытий предложены 2-диэтаноламино-4,6-бис(диэтоксифосфоно)-5-триазин, алкилдигидроксисилалкилфосфины, оксипропилированные и оксипропилированные фосфорсодержащие полиолы [165]. Реакцией между олигогидрокситетраметилгликолем и диизоцианатом с последующим введением фосфорсодержащего удлинителя цепи типа дигидразида 2-(диэтилфосфонил)бутандикарбоновой кислоты синтезированы полиуретансемикарбазиды (а. с. 31415 НРБ), которые характеризуются 3%-м снижением массы при горении в течение 30 с и могут быть применены для морозостойких эластичных покрытий пониженной горючести.

Большое число полиуретановых композиций одновременно включает фосфор- и галогенсодержащие антипирены-реагенты. Так, одна из них, формирующая огнезащитное покрытие на искусственной коже, текстильных, строительных и конструкционных материалах, состоит из полифункционального полиэфира (аддукт дибромнеопентилгликоля с оксидом этилена, пропилена или бутадиена), аддукта диметокси-N,N-диэтаноламинметилфосфата с оксидами алкиленов, а также фосфор- и галогенсодержащих многоатомных спиртов (заявка 52-144034 Японии). Другой состав, который после нанесения на подложку образует трудновоспламеняемое прозрачное упругое покрытие, представляет собой раствор полиуретана, получаемого взаимодействием галогенсодержащего полиола, фосфорсодержащего антипирена-реагента и полиизо-

цианата (пат. 3764577 США). Снижение горючести полиуретановых покрытий может быть достигнуто за счет введения галогенированных фосфонатов, содержащих амидные группы (пат. 1279205 Великобритания).

Эффективность действия галогенов или фосфора, химически связанных в цепи полимера, усиливается в присутствии инертных замедлителей горения, например тригидрата оксида алюминия (заявка 58—225116 Япония). Антипирены-добавки вследствие их большего разнообразия, чем антипирены-реагенты, и возможности введения в композиции гораздо более значительных количеств элементов-ингибиторов горения широко применяются для огневой защиты полиуретановых материалов в смесях и в индивидуальном виде. Из антипиренов минерального происхождения рекомендуют бромид, силикаты, фосфаты и полифосфаты аммония, оксид алюминия и его гидраты, соединения бора (оксид бора, борная кислота, бура, бораты и фторбораты металлов), гексафтортитанаты [133]. В некоторых случаях применяют такие наполнители, как гипс, асбест, цемент, тальк [165], кремнезем (пат. 100816 ПНР). Однако самостоятельного значения этот способ снижения горючести полиуретанов не имеет, и наполнители, как правило, применяются в сочетании с антипиренами.

По объему использования в полиуретановых композициях антипиренов-добавок первое место занимают галоген- и фосфорсодержащие органические соединения. К ним прежде всего относятся галогенсодержащие фосфаты и фосфонаты, в первую очередь трис(2-хлорэтил)- и трис(2,3-дибромпропил)фосфаты. Рекомендуют использовать также различные аминокалкилфосфонаты и фосфиты [133]. В качестве добавок, снижающих горючесть полиуретанов, предлагают применять полибромароматические соединения (гексабромбензол и гексабромдифенил, пентабромэтилбензол, тетрабромксилол, окта- и декабромдифенилоксид), различные аддукты гексахлорциклопентадиена, хлорпарафины, хлорированный полиэтилен, полимеры и сополимеры винил- и винилденхлорида, полихлоропрен, хлоркаучуки. Весьма эффективными огнегасящими добавками могут быть смеси антипиренов органической и неорганической природы (пат. 4246146 США).

3.3. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Элементсодержащие полимеры, и главным образом высокомолекулярные соединения с химически связанными атомами фосфора, уже неоднократно упоминались нами при рассмотрении огнезащищенных полиэфиров, полиэпоксидов, полиуретанов. Введение в их макромолекулярные цепи фосфора явилось итогом целенаправленной модификации полимеров путем замены обычных органических (в первую очередь гидроксилсодержащих) реагентов при синтезе на их фосфорсодержащие аналоги. Мы также отмечали возможности сополимеризации ненасыщен-

ных фосфорорганических мономеров и фосфорилирования готовых высокомолекулярных соединений.

Здесь, на наш взгляд, стоит остановиться на перспективах использования в рецептурах лакокрасочных покрытий пониженной горючести элементосодержащих связующих, полученных по нетрадиционным для технологии пленкообразующих веществ схемам. Впрочем, некоторые из них, а именно кремнийорганические полимеры и олигомеры, уже давно имеют и большое практическое значение. В частности, лакокрасочные материалы на их основе достаточно широко применяются для получения защитных термо- и влагостойких покрытий. Так, например, покрытия и пленки на базе модифицированных полиорганосилоксанов обладают длительной термостойкостью при температурах 200–250 °С. Термостойкость покрытий, полученных из композиций, содержащих алюминиевую пудру, повышается еще на 50–100 °С, а кратковременная защита обеспечивается и при 600 °С. Возможно, что при воздействии высоких температур, вызывающих частичную деструкцию пленкообразователя и частичное „выгорание” углеводородной части макромолекул, образуются соединения, по составу подобные каолину. Ряд органосиликатных покрытий выдерживают длительную эксплуатацию при температурах до 1000 °С и кратковременную — до 3000 °С [167]. В результате они могут быть рекомендованы и для огнезащиты изделий из дерева, древесно-стружечных плит и родственных материалов.

Основными связующими органосиликатных покрытий выступают полиорганосилоксаны с весьма прочной цепью —Si—O—Si—, получаемые реакцией гидролитической конденсации ди- и трихлорсиланов. Другими полимерными компонентами могут быть полиэфиры, фторорганические полимеры, эпоксидные соединения, пеки и битумы, полиорганосилазаны, а также иные кремнийорганические продукты [168]. В свою очередь, такие полимеры, как полифенилэтоксисилоксаны, используются для модификации алкидных, акриловых и других пленкообразователей.

Полимеры органосилоксанов невысокой молекулярной массы (силиконовые масла) в композициях с неорганическими наполнителями и некоторыми эффективными антипиренами позволяют получать отличные огнезащищенные шпатлевочные составы. При воздействии высоких температур силиконовые масла деструктируют до диоксида кремния, который связывает частицы наполнителя и не только приостанавливает горение, но и улучшает герметизирующие свойства. Так, шпатлевочная композиция, получаемая смешением 40 ч. силиконового масла марки KF96H, 150 ч. оксида алюминия, 30 ч. трис(2,3-дибромпропил)фосфата и 20 ч. оксида сурьмы(III), имеет КИ > 90 % (заявка 54-37160 Япония).

Большое значение для составления кремнийорганических полимерных композиций приобрели также эфиры ортокремниевой кислоты, синтезируемые реакцией тетрахлорсилана со спиртами, например, тетраэтокси-, тетрабутокси- и фенилтрибутоксисиланы. Они представляют

несомненный интерес с точки зрения доступности и возможности проведения модификации полимеров при обычной температуре. Алкоксисиланы хорошо совмещаются со многими высокомолекулярными соединениями, придавая им термо-, свето- и атмосферостойкость, гидрофобность, стабильность физических, механических и электрических свойств.

С понижением скорости газификации, уменьшением выделения горючих газов и образованием карбонизованного продукта при высокотемпературном пиролизе и огнем воздействием тесно связано и снижение горючести модифицированных алкоксисиланами полимеров. Характерно, что последними могут быть те же кремнийсодержащие высокомолекулярные соединения. Так, трудногорючие термо- и химически стойкие электроизоляционные покрытия формируют композиции на основе смеси спиртовых растворов гидролизата татраэтокси- или тетраметоксисилана и полиметилсилоксана (с небольшой добавкой этилцеллюлозы) (заявка 60-99165 Япония).

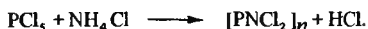
На практике, однако, следует учитывать, что в случае подобной модификации органорастворимых пленкообразователей сформированные покрытия, как правило, характеризуются повышенной токсичностью, так как при совмещении полимеров с кремнийорганическими соединениями в систему обычно вводятся органические, часто ароматические, растворители. А это резко ухудшает санитарно-токсикологические свойства покрытий при их эксплуатации. Поэтому для модификации полимеров предпочтительнее использовать наиболее легко гидролизующийся тетраэтоксисилан. В отличие от самого тетраэтоксисилана, вызывающего в больших дозах поражение центральной нервной системы и раздражающе действующего на глаза и органы дыхания, продукты его гидролитической поликонденсации — кремнезем, полисилоксаны, этанол — являются малотоксичными соединениями. Кроме того, в процессе гидролиза тетраэтоксисилана образуются соединения, содержащие реакционноспособные силанольные группы, которые легко подвергаются реакциям конденсации. Таким образом, появляется возможность использования водных составов гидролизатов тетраэтоксисилана для химической модификации реакционноспособных воднодисперсионных пленкообразователей с целью повышения их термостойкости и снижения горючести. Попутно отметим, что гидролизаты тетраэтоксисилана могут быть хорошими модификаторами других водных пленкообразующих систем, например кремнезелей. Такие системы после введения в них неорганических наполнителей рекомендуют (заявка 59-155468 Япония) для получения негорючих нетоксичных покрытий, отверждающихся в течение нескольких минут при 160 °С.

Толстослойные водостойкие трудногорючие покрытия для строительных материалов предложено (заявка 53-12997 Япония) формировать на основе композиции, состоящей из водного раствора гуанидин-

силиката, крупно- и мелкозернистого песка, а также выступающего в качестве отвердителя оксида цинка.

Пленкообразователями могут служить силаны с разветвленными функциональными, в том числе ненасыщенными, органическими заместителями. Для получения невоспламеняющихся, стойких к действию растворителей термоотверждаемых покрытий для электротехнических деталей в композиции на основе таких силанов можно дополнительно вводить теплостойкие полимеры типа кремнийорганических полиэфиров, полифениленсульфида, полиамида или сополиконденсата кремнийорганических и эпокси соединений, добавки, улучшающие розлив, кремнийсодержащие наполнители (фарфоровая крошка, слюдяная мука) и оксидные пигменты (заявка 2845540 ФРГ).

Все популярнее как перспективные связующие становятся фосфорсодержащие высокомолекулярные соединения, многие из которых получены методами, специфическими для химии фосфорорганических соединений или неорганических полимеров. За последние годы, в частности, значительно возрос интерес к таким полимерам, как полиорганодифосфазены, основным исходным продуктом для синтеза которых является тример фосфонитрилхлорида (гексахлорциклотрифосфазотриен), получаемый аммонолизом пентахлорида фосфора хлоридом аммония в органических растворителях в присутствии хинолина:



При этом образуется смесь линейных и циклических фосфазенов, основным продуктом среди которых является кристаллический тример с примесью тетрамера. После их соответствующего разделения получают гексахлорциклотрифосфазотриен и смесь его высших олигомер-гомологов. В свою очередь, этерификацией тримера и олигомеров фосфонитрилхлорида спиртами, фенолами и нафтолами получают различные алкокси-, арилокси- и нафтилоксипроизводные, а при взаимодействии с аминами — различные фосфонитриламины. При замещении галогена химическая стойкость полиорганодифосфазенов значительно возрастает, причем их пленку наряду с сохранением низкой горючести характеризуют хорошей адгезионной прочностью.

Реакцией хлорфосфазенов, преимущественно тримера и тетрамера фосфонитрилхлорида, с резорцином, гидрохиноном, дифенилолпропаном и другими ароматическими полигидроксисоединениями синтезируют полимеры, способные отверждаться при нагревании формальдегидом или гексаметилентетрамином. Продукты поликонденсации по свойствам близки к полифенолоальдегидам, но превосходят последние по термической стабильности и степени огнезащитности. Свойства покрытий на основе растворимых в органических растворителях полиарилоксифосфазенов, в том числе механическая прочность, проницаемость, термостойкость, горючесть, подробно рассмотрены в работе

[169]. Показано влияние на эти свойства пигментов и приведены оптимальные рецептуры пигментированных составов. Установлено, что сложные наполненные композиции отверждаемых полиарилкоксифосфазенов пригодны для получения огнезащищенных полимерных материалов с низким дымовыделением (пат. 4535095 США).

Несомненный прогресс наметился на пути синтеза полимеризационных фосфорорганических пленкообразователей, характеризующихся большим многообразием свойств. Давно известны возможности сополимеризации различных производных этиленфосфоновой кислоты, из которых наибольшее применение находит бис(2-хлорэтил)этиленфосфонат. Эти соединения можно рассматривать как отличные реакционно-способные антипирены-модификаторы поливинилхлорида, полиэфиров и других полимеров. С другой стороны, из указанных фосфорорганических мономеров путем определенным образом проводимой сополимеризации можно получать сополимеры, обогащенные фосфорсодержащими звеньями. Так, в качестве огнезащитных пленкообразующих веществ для покрытий пониженной горючести рекомендовано (пат. 4035571 США) использование сополимеров этиленфосфонатов с ненасыщенными мономерами типа винилгалогенидов, олефинов, стирола и его производных, а также акриловой или метакриловой кислотой с наиболее благоприятным соотношением компонентов $35 \div 50 : 35 \div 50 : 5 \div 20$ соответственно. При содержании в конечном продукте 15–40 % (мет) акриловой кислоты сополимеры после нейтрализации карбоксильных групп приобретают водорастворимость, что дает возможность солюбилизации и применения данных сополимеров в водных лакокрасочных системах.

Весьма перспективными мономерами для получения полимеризационных фосфорорганических пленкообразователей, по нашему мнению, являются фосфор(галоген)содержащие 1,3-алкадиены, неоднократно упоминавшиеся ранее как модификаторы технически важных высокомолекулярных соединений. Они доступны, их синтез осуществляется по сравнительно простым технологическим схемам, основывается на выпускаемых отечественной промышленностью диеновых углеводородах, хлоридах фосфора, 2-бутин-1,4-диоле и может быть реализован в промышленных масштабах.

Остановимся на 1,3-алкадиенах с фосфонатной группой в положении 2 диеновой системы, для обозначения которых воспользуемся термином „фосфонопрены”. Среди них выделим эфиры 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфоновой кислоты, получаемые реакцией окислительного хлорфосфорилирования 1,4-дихлор-2-бутина с последующим дегидрохлорированием промежуточного дихлорангидрида 1,3,4-трихлор-2-бутен-2-фосфоновой кислоты и этерификацией 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-дихлорфосфоната спиртами или фенолом в присутствии органического осно-

ТАБЛИЦА 12. Свойства гомополимеров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов [7; а. с. 1188181 СССР] $\sim \text{CH}_2 - \text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2] = \text{CCl} - \text{CHCl} \sim$

R	Плотность, кг/м ³	Температура стеклования, °С	Температура текучести, °С	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Водопоглощение, %
CH ₃	1500	106	208	51	125	3,5
C ₂ H ₅	1390	69	164	30	215	2,9
C ₃ H ₇	1320	40	124	25	320	2,6
изо-C ₃ H ₇	1310	78	159	36	55	2,0
C ₄ H ₉	1260	14	103	4	660	1,5
C ₆ H ₅	1470	103	152	49	30	0,6
CH ₂ CF ₃	1620	92	162	35	13	0
CH ₂ (CF ₂) ₂ H	1620	92	166	20	130	0
CH ₂ (CF ₂) ₃ H	1730	26	100	6,5	465	0
CH ₂ (CF ₂) ₄ H	1800	-15	30	0,8	600	0

6400–8500 при внесении в пламя газовой горелки с трудом воспламеняются через 18–22 с и моментально самозатухают при удалении из зоны горения. Растворы сополимеров способны к необратимому отверждению и хорошо совмещаются с алкидными композициями.

3.4. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И ОГНЕЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ТРУДНОВОСПЛАМЕНЯЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Трудновоспламеняемые покрытия, получаемые на основе рассмотренных в настоящей главе лакокрасочных материалов, наиболее эффективны для снижения горючести пластмасс, эластомеров, полимерных волокнистых, пленочных и ячеистых материалов, т. е. объектов, по отношению к которым сами являются менее горючими. В то же время применение таких покрытий для защитно-декоративной отделки трудногорючих или негорючих подложек снижает общую пожароопасность конструкций, что особенно важно при их эксплуатации в условиях замкнутых пространств, а также вблизи потенциальных источников воспламенения.

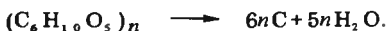
В результате нанесения трудновоспламеняемых покрытий на поверхность защищаемых объектов предотвращение или замедление возгорания и торможение скорости горения последних, равно как и самих органических покрытий, может быть обусловлено следующими факторами: разбавлением горючих летучих соединений, образующихся при высокотемпературном пиролизе полимерного материала, негорючими газами, выделяющимися при термодеструкции огнезамедляющих компонентов пленок; обрывом цепных радикальных реакций процесса горения ингибиторами, возникающими при термическом разложении специальных добавок и некоторых полимерных фрагментов; появлением

дополнительной защитной стеклообразной пленки в результате высокотемпературных превращений ряда неорганических составляющих; наконец, изменением характера деструкции горючего полимера под действием определенных ингредиентов покрытий.

Проиллюстрируем сказанное. Очевидно, что разбавление газовой фазы негорючими летучими продуктами термодеструкции огнезащитенного полимерного материала приводит к увеличению предельной концентрации кислорода, необходимой для устойчивого горения этого материала (по сравнению с аналогичным материалом, не прошедшим соответствующей модификации), т. е. к снижению горючести. Такими негорючими газами могут быть пары воды, диоксид углерода, аммиак, хлорводород и т. д.

Некоторые неорганические вещества, используемые в качестве огнезамедляющих добавок в рецептурах лакокрасочных материалов, при воздействии высоких температур сначала плавятся, создавая стеклообразную защитную пленку, которая препятствует выделению горючих газов. Среди подобных продуктов следует отметить буру и борную кислоту. Бура, например, при температуре 350–400 °С теряет воду, а при 878 °С \rightarrow покрывает защищаемую поверхность пленкой расплава.

Ряд веществ — неорганические кислоты или продукты, выделяющие кислоты при нагревании, а также соединения, проявляющие при повышенных температурах сильные щелочные свойства, — в результате реакций на поверхности защищаемого материала способны изменять направление его деструкции. Так, в случае целлюлозы может протекать дегидратационная карбонизация полимера, не сопровождающаяся выделением горючих газов. В идеальном варианте рассматриваемый процесс осуществляется в соответствии с реакцией:



К катализаторам дегидратационной карбонизации целлюлозы можно отнести такие щелочные соединения, как буру, гидрокарбонаты и силикаты щелочных металлов; кислые соединения типа солей сульфаминовой кислоты, фосфатов, хлоридов кальция и магния; окисляющие агенты: оксиды, легко восстанавливающиеся при нагревании, гидроксиды или нитраты железа, титана, сурьмы и других металлов.

При составлении рецептур лакокрасочных материалов исследователи должны целенаправленно подбирать те или иные огнезамедляющие компоненты, определяющие основной механизм ингибирования горения органического покрытия и защищаемого горючего материала. Оптимальный выбор позволяет достигать отличных самозатухающих свойств материалов при небольших концентрациях, специальных замедлителей горения. Подобные материалы характеризуются значительным индукционным периодом до воспламенения при огневом воздействии и минимальным

временем, необходимым для прекращения горения после удаления источника пламени.

Подробнее остановимся на возможностях использования современных трудновоспламеняемых органических покрытий для огневой защиты горючих полимерных материалов.

Выше мы неоднократно затрагивали проблему снижения горючести изделий из материалов на основе природных высокомолекулярных соединений и отмечали, как изменились подходы к ее решению со времени первых попыток огнезащиты данных объектов. Надо сказать, что и в наши дни не потерял значения самый старый способ огневой защиты — пропитка, хотя сами пропиточные составы стали, конечно, иными. Отметим, например, способ защиты древесины от гниения и возгорания, заключающийся в обработке ее составом, содержащим трис(2-хлорэтил)фосфат и тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) в соотношении $10 \div 50 : 90 \div 50$ (а. с. 674903 СССР).

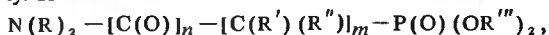
Вместе с тем существенно возросла роль органических покрытий. При отделочных работах наметился переход от крайне пожароопасных нитратцеллюлозных материалов к более совершенным лакам, эмалям и краскам. В частности, все большей популярностью пользуются алкидно-карбамидные покрытия, стойкие к действию повышенной температуры (до 100°C) и резкому ее изменению. Рекомендуются [171, с. 12] ацетобутиратцеллюлозные материалы, образующие светопрочные покрытия с пониженной, в сравнении с нитратцеллюлозными аналогами, горючестью. Практикуется применение перхлорвиниловых эмалей, наносимых методом пневматического распыления в несколько слоев на предварительно загрунтованную поверхность дерева. Получаемые таким образом полуглянцевые или полуматовые покрытия обладают высокой атмосферостойкостью, стойкостью к различным агрессивным средам и огневому воздействию. Особый интерес представляют водоземulsionные композиции, например, краска Э-ВА-27А ПГ, формирующие быстро высыхающие водостойкие покрывные слои пониженной горючести.

Пленкообразующими веществами в огнезащитных покрытиях для изделий из дерева могут служить также алкиды, кремнийорганические полимеры, хлорсульфированный полиэтилен и многие другие полимеры.

Композиции, подобные лакокрасочным, часто применяют для снижения горючести полимерных волокнистых материалов. Так, американской фирмой Stauffer Chemical Co. разработана пожаробезопасная ткань из смеси хлопка и синтетических волокон для обивки мебели [172]. Такая ткань после обработки бутадиенстирольным или акриловым латексом, содержащим огнезамедляющую добавку Fyrol-6, отличается хорошими эстетическими свойствами и отличной огнестойкостью.

Недавно предложен интересный способ придания огнестойкости тканым материалам, в том числе предотвращающий их тление (пат. 4444831 США). Он заключается в нанесении и отверждении покрывного

слоя, содержащего эффективное количество аминфосфонатного эфира общей формулы



где R — алкил, гидроксиалкил или галогеналкил C₁—C₃; R' и R'' — водород или алкил C₁—C₆; R''' — алкил, гидроксиалкил, галогеналкил, алкоксиалкил, гидроксиалкоксиалкил C₁—C₆, концевой алкилен в виде 6-членного кольца, его галогенированные аналоги и некоторые другие заместители; n = 0 или 1; m = 1 или 2,

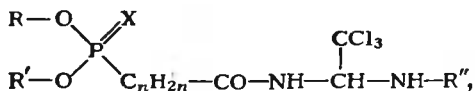
в сочетании с термореактивным азотсодержащим олигомером и реакционноспособным латексным сополимером.

Многослойный материал с пониженной горючестью предлагают (а. с. 963886 СССР) изготавливать путем нанесения на тканевую подложку, например вискозную штапельную ткань, двух слоев композиции, состоящей из пластифицированного ПВХ и смеси оксида сурьмы (III) и галогенсодержащего антипирена типа гексабромбензола. При этом внутренний (I) и наружный (II) слои покрытия имеют разный состав, ч. (масс.):

	I	II
ПВХ	100	100
Sb ₂ O ₃	1—20	19—29
Антипирен	19—80	1—10

КИ такого комбинированного материала составляет 32—35,5 %.

Для получения огнезащитного покрытия хлопкового волокна может быть использована композиция (заявка 1329036 Великобритания) на основе термопластичного полиэфира и полиуретана с добавкой азотсодержащего соединения фосфонатной структуры:



где R и R' — алкил, галогеналкил или алкенил C₁—C₄; R'' — арил или алкил; X — кислород или сера; n = 1, 2 или 3.

Для снижения горючести тканых и нетканых материалов, а также натуральных и синтетических волокон может быть использован состав, содержащий термопластичный полиуретан, антипирен типа 2,2-бис-4-метокси-3,5-дибромфенилсульфона и соответствующий растворитель. При нанесении на ткань этот состав дает быстросохнущие при комнатной температуре покрытия с хорошими огнезащитными свойствами (пат. 57—23035 Япония).

В последнее время все большее значение приобретают композиции, предназначенные для снижения горючести полимерных пленочных материалов. Ведущая роль в разработке таких композиций принадлежит

японским ученым. Как типичный способ получения малогорючей полимерной пленки отметим формирование на ее поверхности слоя огнезащитного покрытия на основе композиции растворимого типа, для приготовления которой смешивают 100 ч. используемой в качестве связующего смеси галогенированного ненасыщенного и насыщенного полиэфиров, 20–200 ч. галогенированного ароматического соединения с $T_{пл} \geq 120^\circ \text{C}$, 1–40 ч. жидкого галогенированного эфира фосфорной кислоты или галогенированного алифатического углеводорода и 0,5–30 ч. неорганического наполнителя (заявка 58–6735 Япония). Другим вариантом может быть композиция, состоящая из смеси линейного насыщенного полиэфира с модифицированным меламинавым форконденсатом, галогенсодержащего антипирена с $T_{пл} \geq 60^\circ \text{C}$ и фосфорорганического соединения. После нанесения ее на поверхность двухосноориентированной полиэфирной пленки и горячего отверждения получают покрытие толщиной 20 мкм с КИ 25 % (заявка 60–158273 Япония). Оригинальный способ изготовления труднгорючих полидиеновых пленочных материалов (заявка 55–66931 Япония) заключается в нанесении на полидиеновые пленки слоя композиции, содержащей такие ненасыщенные мономеры, как, например, бромированный стирол или бромфенил (мет)акрилат, и фотосенсибилизатор. После УФ-отверждения подобной композиции комбинированный материал характеризуется не только пониженной горючестью, но и лучшими физико-механическими свойствами, так как фотополимеризуемый мономер одновременно является сшивающим агентом для полимерной подложки с остаточной ненасыщенностью.

Важной областью применения огнезащищенных трудновоспламеняемых покрытий может стать технология пеноматериалов, в первую очередь пенополиуретанов, для которых использование только антипиренов признано малоэффективным [1, с. 245]. Так, при пожаре в помещении, где перегородки покрыты самозатухающим пенополиуретаном, наблюдается более или менее значительное горение верхнего слоя поверхности материала [165]. Критическим моментом при этом является связанное с воспламенением верхнего слоя поверхности уменьшение концентрации кислорода, что может вызвать удушье, причем тем большее, чем меньше помещение и чем меньше выделяющийся оксид углерода разбавлен окружающим воздухом. Роль покрывного огнезащитного покрытия в этом случае сводится к тому, чтобы препятствовать воспламенению пенополиуретанового подслоя по крайней мере в течение 20 мин, т. е. времени, необходимого для эвакуации людей и организации необходимой помощи.

Для создания трудновоспламеняемой поверхности пенополиуретанов часто прибегают к нанесению огнезащитных водоразбавляемых красок. Для этой цели рекомендуется, например, композиция на основе 50–60%-й водной эмульсии сополимера этилена с винилацетатом, вклю-

чающей асбестовое волокно, неорганические пигменты и такие наполнители, как слюда, каолин, кремнезем. Композиция позволяет получать огнезащитные покрытия с улучшенными эластичностью и адгезией, а также высокой термо- и атмосферостойкостью. Краску наносят распылением на пенополиуретановое покрытие толщиной 2,5 мм из расчета формирования покрывного защитного слоя толщиной 0,8–1 мм. Плиту с покрытием нагревают пламенем до 1000 °С в течение 3 ч. За это время покрытие не загорается, не дымит и не трескается. Кроме того, оно в течение 1000 ч выдерживает ускоренные испытания в везерометре, а при испытании на отслаивание разрушение происходит по основному материалу. Разработано также трудносгораемое покрытие, стойкое при температурах до 600 °С. Такое покрытие в виде корки из твердой смолы толщиной 1,5–2 мм надежно защищает пенополиуретановый подслон в случае пожара и позволяет использовать пенополиуретаны для наружных работ, так как имеет высокую атмосферостойкость и стойкость к действию солнечных лучей.

Особый интерес для снижения горючести многих полимерных материалов представляют огнезащитные покрытия на основе фторсодержащих пленкообразователей, допускающие эксплуатацию защищаемых изделий и конструкций в наиболее жестких условиях, в том числе при повышенных температурах и в атмосфере, обогащенной кислородом. Фторкаучуковые покрытия, в частности, наносят на полиамидные ткани. Ими успешно защищают пеноматериалы, например, увеличивая КИ пенополиуретана до 30 % при умеренном повышении его плотности [1, с. 245]. Эпоксидные стеклопластики, покрытия пленкой на основе сополимеров гексафторпропилена и винилиденфторида, в течение 15 мин выдерживают огневые испытания при температуре 1093 °С [160].

Трудновоспламеняемые огнезащитные покрытия находят применение и для предохранения от огневого воздействия строительных конструкций из бетона, асбоцемента и других аналогичных материалов. В этом случае вполне пригодны щелочестойкие покрывные композиции на основе хлорированных полимеризационных пленкообразователей или хлоркаучуков.

Глава 4

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

При решении вопроса снижения горючести и пожароопасности материалов и конструкций независимо от вида защищаемой поверхности желательно уменьшение скорости и глубины ее прогрева при воздействии пламени. Если же использовать для этих целей только тонкослойные

трудновоспламеняемые покрытия, даже при выборе компонентов, отличающихся низким коэффициентом теплопередачи, трудно ожидать хорошего теплозащитного эффекта в условиях протекания высокотемпературных превращений. Как вариант создания теплоизолирующих лакокрасочных покрытий широко известна практика применения материалов на основе неорганических связующих с минеральными наполнителями и добавками: асбестом, вермикулитом, перлитом, солями борной кислоты и другими. Получаемые таким образом покрытия, лишенные горючих органических составляющих, характеризуются высокой отражающей способностью и низкой температуропроводностью. При огневом воздействии они претерпевают эндотермические процессы разложения с выделением негорючих газов, прежде всего воды. Основу такого рода теплоизолирующих покрытий обычно составляют жидкие стекла и минеральные вяжущие вещества. Так, для огневой защиты древесины могут быть использованы композиции, включающие калиевое жидкое стекло, молотую слюду, каолин, аэросил и феррохромовый шлак. В них также вводят хлорид магния и фенолоформальдегидный олигомер — добавки, одновременно увеличивающие прочность покрытий. Эти покрытия атмосферостойки, обладают высоким огнезащитным эффектом и хорошей адгезией к древесине. Их рекомендуют при отделке интерьеров зданий, элементов сцены и декораций. Для окраски деревянных изделий и конструкций внутри сухих помещений рекомендуют также краску СК-Л, имеющую следующий массовый состав, %:

Жидкое стекло с кремнеземистым модулем 3 и плотностью 1,2 г/см ³	54
Литопон	39
Вермикулит	7

Отметим огнезащитные покрытия, формируемые на базе фосфатных цементов, жидкостью затворения для которых служат цинкфосфатные связки. Они допускают применение для повышения огнестойкости металлических строительных конструкций, обеспечивая перепад температур 700 °С (1200–500 °С) для защиты стали и 850 °С (1200–350 °С) для защиты алюминия. В качестве антипиренов фосфатные покрытия могут дополнительно содержать нефелин или вспученный фосфат карбамида.

Хорошими огнезащитными и теплофизическими свойствами характеризуется покрытие составом ОФП-ММ, которое в зависимости от толщины защитного слоя (10–50 мм) повышает предел огнестойкости стальных строительных конструкций от 0,5 до 3 ч.

В последние годы создан ряд огнезащитных фосфатных покрытий по древесине, содержащих комплексный антипирен на фосфатной основе, который, разлагаясь и вспучиваясь при нагревании, создает пористую нагревостойкую структуру и затрудняет доступ кислорода к защищаемой поверхности.

Теплоизолирующая способность неорганических покрытий невспучивающегося типа увеличивается с их толщиной. Однако, принимая во внимание, что для надежной огневой защиты толщина эта часто должна достигать нескольких сантиметров, эффективность подобных покрытий следует признать недостаточной. Более того, пленки на основе неорганических связующих при воздействии огня могут накаливаться и отслаиваться [128]. Наконец, большинство из них в той или иной степени водорастворимы, т. е. имеют ограниченную стабильность во времени. В этой связи, несомненно, заслуживают внимания работы по модификации покрывных огнезащитных неорганических композиций добавками органических пленкообразующих, применяемых в виде водных растворов или латексов. Выделим, например, композиции, предназначенные для огнезащиты изделий из древесины и представляющие собой раствор силиката натрия и камеди, к которому добавлена водная дисперсия полимера—эпоксидных смол, натурального или синтетического каучука (пат. 4212920 США). Растворные компоненты в них вводят в количествах, достаточных для придания композиции пониженной горючести, органические полимеры — в количествах, обеспечивающих необходимую водостойкость отвержденного покрытия. Полимерными модификаторами аналогичных композиций могут быть также акриловые сополимеры, фенолоформальдегиды, ПВХ и некоторые другие высокомолекулярные соединения.

С другой стороны, отличного огнезащитного эффекта, связанного с изоляцией подложки, позволяют добиться и органические покрытия вспучивающегося типа. Они наиболее перспективны среди группы теплоизолирующих покрытий.

4.1. МЕХАНИЗМ ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

В обычных условиях эксплуатации вспучивающиеся, или пеногенные, органические покрытия мало отличаются по внешнему виду от традиционных лакокрасочных систем. Однако при контакте с пламенем их красочная пленка плавится и вспучивается, образуя пенный слой с плотностью продукта вспенивания $3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ и коэффициентом теплопередачи, приближающимся к коэффициенту теплопередачи воздуха. При этом покрытия увеличиваются по толщине до 200 раз, достигая нескольких сантиметров.

Если обозначить через S площадь поверхности теплопередачи, через k — коэффициент теплопередачи среды (пленка покрытия), а через ΔT — разницу температур верхней и нижней поверхности среды, т. е. слоя, контактирующего с пламенем, и границы раздела пленка—подложка, то количество передаваемой теплоты Q можно рассчитать из следующего соотношения:

$$Q = Sk \Delta T / h. \quad (4.1)$$

Обычно для красочных пленок k имеет значение в пределах 0,1–0,8 Вт/(м² · °С) [173], их средняя толщина h (учитывая специфику вспучивающихся покрытий) — около 1 мм, а разница между начальной температурой защищаемого объекта и температурой его горения или разрушения составляет 700–1000 °С. Теперь, если учесть, что толщина формирующегося пенистого слоя достигает 50 мм, причем образуется бесчисленное множество мелких воздушных пузырьков и коэффициент теплопередачи пены становится соизмеримым с коэффициентом теплопередачи воздуха [0,0233 Вт/(м² · °С)] [173], нетрудно подсчитать, что в этом случае теплопередача в сторону подложки уменьшается примерно в 100 раз. А это, в свою очередь, создает условия, препятствующие проникновению теплоты к защищаемому объекту и распространению пламени по его поверхности.

Процессы пенообразования вспучивающихся покрытий и других аналогичных систем специально рассмотрены в ряде работ последних лет. В частности, в исследовании [174] образование пенококса и эффективность огнезащиты покрытиями на основе мочевиноформальдегида, эпоксидного олигомера и кремнийорганического каучука связываются с их толщиной и температурой потока нагретого воздуха при одностороннем нагреве. Найдено, что с увеличением температуры внешней среды высота вспененного материала при постоянной исходной толщине покрытий возрастает, обеспечивая практически одинаковый подъем температуры на защищаемой поверхности. При этом только верхняя часть покрытия участвует в пенообразовании, поскольку формирующийся пенококск экранирует нижележащие слои от интенсивного нагрева. Максимальная же высота пены и скорость ее образования зависят от природы покрытия и температур вспенивания.

На основании исследования карбонизации пентаэритрита в присутствии полифосфата аммония и полифосфорной кислоты, а также других наиболее распространенных компонентов пеногенных систем авторами работ [175, 176] делается вывод о том, что на этот процесс влияют скорость нагрева, природа и соотношение основных составляющих, их эффективная теплоемкость, наличие дополнительных компонентов. С увеличением содержания фосфорного соединения в смеси выход коксового остатка растет, причем взаимодействие компонентов и образование кокса, как следует из данных термогравиметрии и дифференциально-термического анализа (ДТА), происходит при температурах выше температуры разложения фосфорных солей. Вполне допустимо, что в процессе их термического разложения образуются фосфорные кислоты, которые реагируют с гидроксилсодержащим соединением с эндотермическим эффектом в области 200–300 °С (ДТА проводили в воздушной среде при скорости нагрева 3 °С/мин). Концентрационная зависимость выхода кокса от содержания фосфатов в смеси позволила авторам предположить химические взаимодействия полиола с фосфорными кислотами.

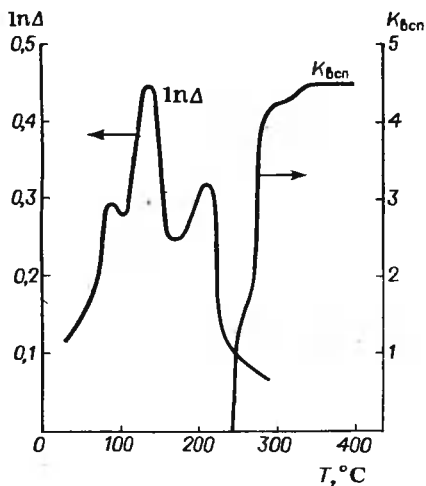


Рис. 9. Зависимость логарифмического декремента затухания $\ln \Delta$ и степени вспенивания $K_{всп}$ композиции полиола и моноаммонийфосфата от температуры

Особенностью термического поведения рассматриваемых композиций является монотонность снижения массы при всех температурах (термогравиметрический анализ в токе аргона при скорости нагрева $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$). Нестабильность коксового остатка в высокотемпературной области, очевидно, определяется большим содержанием фосфора в продуктах карбонизации. Най-

дено, что присутствие оксида магния в композициях препятствует разрушению карбонизованных остатков при температурах выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и увеличивает их количество на 10 % за счет взаимодействия с фосфорсодержащими фрагментами пиролизатов.

Исходя из данных термогравиметрического анализа, наиболее интенсивное снижение массы систем наблюдается в области $200\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследование изменения высоты образцов с помощью катетометра при их линейном нагреве показывает (рис. 9), что в этом температурном интервале происходит вспенивание. Информация об изменении вязкоупругих (механических) свойств композиций, необходимая для понимания этого процесса, получена на установке, в которой использован принцип торсионного крутильного маятника. Образцы в виде полосок стеклоткани размером $50 \times 4 \times 0,1$ мм пропитывали исследуемым раствором и высушивали.

Представленная на рис. 9 кривая температурной зависимости логарифмического декремента затухания колебаний отражает изменения в процессе размягчения и отверждения композиции, состоящей из полиола и моноаммонийфосфата. Пики при 80 и $130 \text{ }^\circ\text{C}$ связаны с термическими превращениями фосфата: удалением адсорбционной воды и аммиака. Третий пик при $210 \text{ }^\circ\text{C}$ обусловлен плавлением органического компонента. С увеличением температуры вязкость нарастает и при $250\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ становится достаточной для удержания пузырьков газа и образования пены.

На установке линейного пиролиза исследованы огнезащитные свойства покрытий, содержащих замедлители горения с разной эффективной теплоемкостью $q (q_1 < q_2 < q_3)$. Для этого композиции наносили на

калориметр, представляющий собой медный цилиндр диаметром 15 мм и высотой 6 мм, и действовали на образцы струей нагретого до 900 °С воздуха со скоростью 18 л/мин. На основании определения скорости нагрева изолированного элемента по формуле (4.2) рассчитывали количество теплоты, получаемое калориметром от нагретой струи газа в единицу времени q_0 :

$$q_0 = m_{\text{к}} c_{\text{к}} \left(\frac{dT}{d\tau} \right), \quad (4.2)$$

где $m_{\text{к}}$ — масса калориметра (около 15 г); $c_{\text{к}}$ — удельная теплоемкость меди при данной температуре; $\frac{dT}{d\tau}$ — скорость нагрева калориметра (°С/мин), определяемая на линейном участке изменения температуры.

Усредненные значения q_0 для неизолированного калориметра и защищенного различными покрытиями толщиной 2,5 мм на различных участках прогрева (во время вспенивания — первые 3 мин, вспенившиеся покрытия — последующие 10 мин) приведены в табл. 13. Как видно, эффективность действия вспучивающихся систем увеличивается при добавлении замедлителей горения симбатно росту их эффективной теплоемкости.

Обращается внимание на капиллярные явления при горении карбонизирующихся систем [92]. В частности, на примере коксовых остатков, полученных в результате нагревания при 500 °С полиэпоксида, полифенолоформальдегида и некоторых других высокомолекулярных соединений, рассмотрены особенности прохождения жидких продуктов пиролиза полимеров через карбонизованный слой, образующийся под действием высокотемпературных потоков, а также влияние указанного процесса на горение.

Экспериментально проницаемость формирующихся слоев пенококса определена по зависимости скорости проходящего через них водного

ТАБЛИЦА 13. Количество теплоты, получаемой калориметром с различными вспучивающимися покрытиями (ВП) от нагретой струи воздуха [176]

Вид покрытия	Участок нагрева	q_0 , кВт/м ²
Калориметр без покрытия	Первые 3 мин	69,1
	Вспенивание	17,4
ВП	После вспенивания	2,2
ВП + замедлитель горения (q_1)	Вспенивание	12,6
	После вспенивания	1,5
ВП + замедлитель горения (q_2)	Вспенивание	10,8
	После вспенивания	1,5
ВП + замедлитель горения (q_3)	Вспенивание	10,0
	После вспенивания	1,4

раствора глицерина с известной вязкостью от давления. Таким образом установлено, что вследствие пористости структуры образующихся остатков жидкие продукты пиролиза и расплавы полимеров могут подниматься по карбонизованному слою и поддерживать горение. Скорость их прохождения к поверхности обуславливается пористостью и высотой кокса, вязкостью и поверхностным натяжением жидкостей. Ингибирование горения полимеров фосфорсодержащими соединениями может быть также связано с их способностью препятствовать движению продуктов деструкции сквозь карбонизованный слой в результате снижения поверхностного натяжения.

В работах [177, 178] подробно рассмотрены пиролиз и горение вспучивающихся покрытий для древесины, получаемых на основе композиций, содержащих полиуретан, ацетобутират целлюлозы, хлорпарафин и другие добавки. В том числе изучены отдельные стадии превращений, определены температурные профили и константы скорости суммарной реакции пиролиза. Показано влияние покрытий на защиту древесины разного типа, выявлены зависимости огнезащитных свойств от содержания хлорпарафина и толщины слоя. Установлено, что снижение относительной скорости распространения пламени для рассматриваемых систем пропорционально толщине покрытия при оптимальном значении примерно 150 мкм.

4.2. ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ РЕЦЕПТУР ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

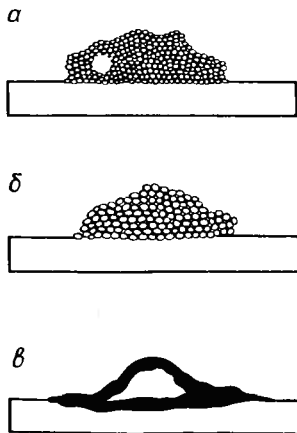
Различают два типа вспучивающихся покрытий: системы, содержащие связующие, вспенивающиеся при высоких температурах (например, полиуретановые и др.), и системы, в которых эту функцию выполняют специальные добавки. К недостаткам первых относится потеря стабильного пенообразования со временем, когда красочная пленка стареет и становится хрупкой. По этой причине более перспективными являются покрытия второго типа, хотя они требуют тщательного подбора компонентов, так как даже незначительное изменение рецептуры или метода приготовления композиции может привести к образованию крупнопористой или пузырчатой пены, характеризующейся худшими теплоизоляционными свойствами (рис. 10).

Традиционно [179] специальные компоненты, чаще всего используемые во вспучивающихся покрытиях, разделяют на четыре группы: а) полиолы — органические гидроксилсодержащие соединения с большим содержанием углерода; б) неорганические кислоты или вещества, выделяющие кислоту при 100–250 °С; в) органические амины или амиды; г) галогенсодержащие соединения.

Среди полиолов наибольшее распространение в пеногенных системах получили крахмал, декстрин, полифункциональные спирты, в

Рис. 10. Образование теплоизолирующих слоев при вспучивании покрытий:

а — мелкопористая пена (хорошее изолирующее действие); *б* — крупнопористая пена (умеренное изолирующее действие); *в* — образование пузыря вместо слоя пены (недостаточное изолирующее действие)



частности, моно-, ди- и трипентаэритрит, а также сорбит, резорцин, триметиллол-ламин, триэтиленгликоль, фенолоформальдегиды. Другими гидроксилсодержащими компонентами могут быть некоторые масла, целлюлоза, протеины, маннит, жидкие полиолы с линейной цепью C_2-C_5 (а. с. 191141 ЧССР), соединения более сложной структуры.

К типичным кислотным ингредиентам следует отнести фосфорную кислоту, ее эфиры и соли, например, соли аммония, аминов и амидов, прежде всего меламинафосфат и полифосфат аммония. Распространенными кислотными составляющими являются также соли серной и борной кислот, в том числе дисульфат *n*-нитроанилина, сульфат аммония, бораты щелочных металлов.

В композициях для вспучивающихся покрытий используются такие органические амины и амиды, как мочевины, бутилмочевина, дициандиа-мид, меламин и его производные, казеин, уротропин, гуанидин, сульфамиды, полиамидные и аминокформальдегидные олигомеры и т. д.

К наиболее распространенным галогенсодержащим компонентам пеногенных систем относится ряд связующих, например, хлоркаучуки, хлорированный полиэтилен, полихлоропрен, поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида, алкидные олигомеры на основе хлорэндикового и тетрахлорфталевого ангидридов, а также хлорпарафины, галогензаме-ценные ароматические соединения, галоген- и фосфорсодержащие со-единения.

Рассмотрим, каковы функции основных составляющих вспучиваю-щихся покрытий, каким образом осуществляется их взаимодействие при высокотемпературном пиролизе и как образуется вспененный слой, необходимый для надежной теплоизоляции защищаемой поверхности.

Первое условие формирования карбонизованной вспененной массы при контакте покрытия с источником воспламенения — наличие компо-нента, обуславливающего образование углеродного каркаса. Эту важную функцию (помимо полимерных пленкообразователей) выполняют полиолы, эффективность действия которых связывают [179] с соотноше-нием между числом гидроксильных групп в их молекулах и содержанием

в них углерода. Последнее определяет массу образующегося карбонизованного остатка, содержание же гидроксильных групп — скорость дегидратации и, следовательно, скорость коксообразования. Впрочем, отметим, что основными катализаторами процесса карбонизации выступают кислотные компоненты покрытий, являющиеся дегидратирующими агентами.

Подробнее остановимся на термических превращениях полиолов на примере целлюлозы, изучению термодеструкции которой уделено особое внимание. Этот продукт начинает разлагаться при температурах около 140 °С, что выражается в протекании серии окислительных процессов в глюкозных кольцах и расщеплении цепей. Воспламенения целлюлозы не происходит, пока ее температура не достигает 270 °С. Однако, в результате высокотемпературного воздействия возникают твердые, жидкие и газообразные сопутствующие продукты, определяющие высокую горючесть материала. Относительные количества получаемых продуктов разложения зависят от условий термодеструкции и обычно составляют 5–15 % для твердых веществ, 40–70 % для смол и 20–40 % для газов. При этом твердый остаток представляет собой нелетучие формы углерода, жидкая фракция состоит в основном из горючих веществ с большим содержанием левоглюкозана, а газовая составляющая первоначально обогащена парами воды с примесью углеродных оксидов и низкомолекулярных органических компонентов.

В то же время, если целлюлоза взаимодействует с некоторыми неорганическими кислотами, в частности с фосфорной, направление ее термических превращений значительно меняется. Прежде всего фосфаты препятствуют образованию левоглюкозана — основного горючего продукта термодеструкции, содержание же кокса может увеличиваться до 50–60 %. Ниже показано влияние неорганических кислотных компонентов на массовый состав продуктов термодеструкции целлюлозы, % [179]:

	Кокс	Смолы	Газы
Необработанный хлопок (НХ)	7–9	53–63	30–40
НХ + 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	35	9	56
НХ + 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	45	5	50
НХ + 20 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	60	4	36

Таким образом, реализуется возможность формирования в процессе термических превращений целлюлозы большого количества негорючего карбонизованного остатка. Аналогичное влияние неорганических кислотных компонентов на термодеструкцию углеводов прослеживается и для других соединений.

С помощью экспериментальной техники термического анализа исследованы [179] процессы температурного разложения смесей дипентаэритрита и полифосфата аммония — компонентов, наиболее популярных

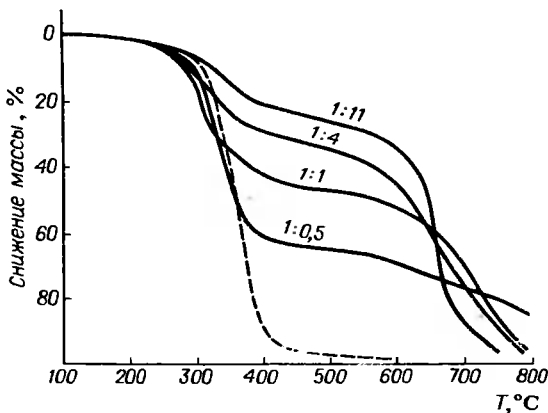


Рис. 11. Термодеструкция композиций дипентаэритрита и полифосфата аммония с различным молярным соотношением компонентов:

----- дипентаэритрит

в современных рецептурах вспучивающихся покрытий. На рис. 11 представлены кривые снижения массы композиций с молярным соотношением полиол: фосфат от 1 : 0,5 до 1 : 11, полученные при нагревании образцов со скоростью 30 °C/мин. Видно, что дипентаэритрит начинает деструктурировать при температуре около 270 °C и полностью разлагается при 400 °C. В свою очередь, полифосфат аммония (NH_4PO_3)_n, где $n = 1000 \div 3000$, начинает выделять аммиак при температурах немного выше 200 °C, в результате чего образуется высококонденсированная полифосфорная кислота. Этот продукт не претерпевает дополнительного снижения массы до 600 °C. Выше этой температуры кипит азеотропная смесь $\text{P}_4\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ и наблюдается уменьшение содержания фосфора.

Температура, при которой имеет место первоначальная перестройка в системе полиол — фосфат, уменьшается. Однако в интервале 400–600 °C ощутимого снижения массы не происходит. (Только выше 600 °C остаток уменьшается в результате заметного испарения фосфора в виде P_4O_{10} .) Характерно при этом, что согласно данным анализа остатка, полученного при 500 °C, углерод наиболее полно удерживается в смеси с соотношением полиол : фосфат, близким к 1 : 1 (табл. 14).

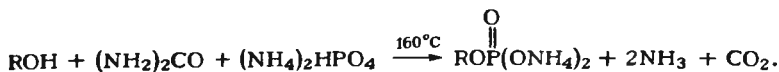
На основании изучения влияния температуры на физические характеристики указанных композиций автор работы [179] приходит к заключению, что процессы их карбонизации начинаются с перестройки фосфата при температуре 215 °C, сопровождаются этерификацией полиола и приводят к образованию твердого углеродно-фосфорного геля при температуре примерно 360 °C.

ТАБЛИЦА 14. Результаты элементного анализа системы дипентаэритрит—полифосфат аммония [179]

Исходное соотношение дипентаэритрит:полифосфат аммония	Исходная массовая доля элементов, %		Массовая доля элементов при 500 °С, %	
	С	Р	С	Р
Дипентаэритрит	47,3	0	1,6	0
1 : 0,5	40,9	5,1	12,8	—
1 : 1	35,9	8,8	36,6	16,1
1 : 6	16,4	22,1	14,3	25,0
1 : 11	10,6	25,6	7,7	30,7

Очевидно, что для формирования вспененного карбонизованного слоя при отклике вспучивающихся покрытий на высокотемпературное воздействие их пленки должны содержать пенообразователь. Эту роль обычно играют упомянутые ранее органические амины и амиды, в условиях высоких температур выделяющие негорючие газы (CO_2 , N_2 , NH_3 и др.) и вспенивающие систему. Кроме того, они часто выступают как дегидратирующие агенты, уменьшая температуру реакции, когда в качестве неорганических добавок в композициях используются фосфаты или сульфаты. Действительно, экспериментально установлено, что чем раньше в процессе термических превращений происходит „фосфорилирование” полиола, тем больше вероятность полного превращения его углерода в кокс.

Поясним это на примере. Хорошо известна этерификация спиртов фосфорной кислотой, однако ее реализация требует высоких температур и разрежения. В присутствии же аминов этот процесс может быть осуществлен в относительно низкотемпературной области ($< 200^\circ\text{C}$) [80]:



С другой стороны, этерификация спиртов может проходить и в очень мягких условиях ($80\text{--}100^\circ\text{C}$), когда фосфорилирующим агентом выступает полифосфорная кислота, например, при использовании во вспучивающейся композиции полифосфата аммония. В этом случае амины или амиды выполняют только функцию пенообразователя.

Вспенивающими агентами пеногенных покрытий могут быть азобис-изобутиронитрил (заявка 57—190027 Япония), неорганические и органические соли, разлагающиеся при температурах выше 150°C с выделением газообразных продуктов, в том числе дикарбонаты щелочных металлов, карбонаты кальция и аммония, карбонат и силикат гуанидина. В роли порообразователя может выступать вода, прежде всего высвобо-

ждающаяся в виде пара при терморазложении кристаллогидратов некоторых минеральных солей.

Целесообразность включения в рецептуры вспучивающихся покрытий галогеносодержащих соединений обусловлена выделением при их разложении негорючих газов, обычно галогеноводородов, вспенивающих красочную пленку и дополнительно снижающих ее горючесть. Вероятно, самыми распространенными подобными соединениями являются хлорпарафины, содержащие около 70 % хлора, которые плавятся при температуре порядка 100 °С и выделяют хлороводород в интервале 160–350 °С.

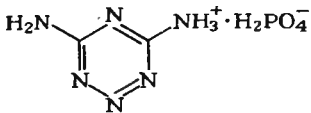
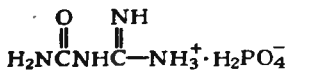
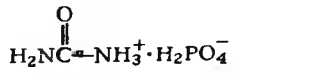
Завершая рассмотрение отдельных компонентов сложных вспучивающихся систем, еще раз подчеркнем, что им могут быть присущи несколько функций. Так, например, пентаэритрит не только служит для формирования карбонизованного остатка, но и является агентом пенообразования, выделяя воду. Аналогичным образом функции дегидратирующей и вспучивающей добавки совмещают такие соединения, как фосфат и борат меламина. Фосфорная кислота в композициях на основе аминоксодержащих олигомеров может одновременно улучшать совместимость со связующим полиолов и других компонентов и выступать в качестве его отвердителя (пат. 54–12494 Япония). Многофункциональным действием обладают и некоторые фосфорорганические кислоты.

Более детально остановимся на условиях, необходимых для прохождения процессов пенообразования, сопровождающих превращение вспучивающихся систем, и на критериях выбора их основных компонентов. Очевидно, что устойчивое вспенивание пеногенных покрытий предполагает выделение газов после расплавления массы пленки, но перед началом ее затвердевания, то есть до образования карбонизованного слоя. В связи с этим при составлении композиций компоненты подбираются с определенными температурами плавления и деструкции с таким расчетом, чтобы они реагировали в заданной последовательности, реализуя условия для целенаправленных превращений покрытий при воздействии пламени.

Итак, для стабильного вспучивания типичных пеногенных покрытий необходимо выполнение следующих основных условий:

- 1) выделение при 150–215 °С неорганической кислоты, способной к этерификации полиола;
- 2) собственно этерификация при несколько более высокой температуре;
- 3) плавление композиции во время этерификации или непосредственно перед ней;
- 4) перестройка образовавшегося продукта взаимодействия полиола и неорганической кислоты в результате дегидратации с формированием углеродно-неорганического (как правило, углеродно-фосфорного) остатка;

ТАБЛИЦА 15. Типичные катализаторы процесса карбонизации во вспучивающихся системах [179]

Соединение	Массовая доля активного элемента, %	Температура деструкции, °С
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	26,9 P	147
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	23,5 P	87; 147
$(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$	32,0 P	215
	14,2 P	~300
	15,5 P	191
	19,6 P	130
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	24,2 S	100

5) вспенивание карбонизирующейся массы выделившимися негорючими газами и водяными парами;

6) желатинизация и последующее отверждение вспененного слоя.

Понятно, что преждевременная дегидратация полиолов до воздействия пламени нежелательна. Это определяет преимущественное использование в рецептурах вспучивающихся покрытий солей (прежде всего фосфорной кислоты) с легколетучими основными компонентами, обуславливающими выделение кислоты при относительно низкой температуре, когда еще не началась перестройка карбогидрата (табл. 15).

Кроме того, исходными компонентами пеногенных покрытий вполне могут быть ортофосфаты, если их органическая часть в результате высокотемпературного пиролиза способствует дополнительному коксообразованию.

О связи склонности полиолов к карбонизации с соотношением количества гидроксильных групп и содержания углерода в них мы уже говорили выше. Здесь же подчеркнем, что эти соединения должны реагировать с катализаторами дегидратации при температурах более низких, чем те, при которых происходит их термическая перестройка или термopевращение защищаемого материала. В самом деле, такой карбогидрат, как целлюлоза, может быть использован в качестве источника углеродного каркаса вспучивающихся покрытий. Однако данный компонент неприемлем в композициях, наносимых на подложки, в основе которых

лежат целлюлозосодержащие материалы, поскольку в этом случае температуры термической перестройки карбогидрата и защищаемого объекта близки.

Плавление, происходящее во время дегидратации полиола, должно сопровождаться пенообразованием, к чему приводит выделение негорючих газов. В соответствии с этим подбирают порофоры (табл. 16), принимая во внимание, что различия в температурах деструкции дегидратирующего и вспенивающего агентов должны быть невелики. (Так, если в качестве кислотного компонента используется моноаммонийфосфат, пенообразователем следует выбрать мочевину, а не такой порофор, как меламина, температура разложения которого чересчур высока.) Вспучивание покрытий завершается формированием объемистой отвержденной пены — искусственного теплоизоляционного барьера, защищающего подложку от огневого воздействия.

Практика показывает, что если хотя бы один из перечисленных процессов вовремя не происходит, вспучивание отсутствует. Вследствие этого согласование компонентов относительно их температур разложения имеет решающее значение. В некоторой степени проблема упрощается, когда композиции изначально содержат составляющие, которые являются заготовками вспучивающихся систем: амидполифосфатные конденсаты (пат. 52—38062 Япония), гуанидинфосфатформальдегидные олигомеры (заявка 54—9212 Япония), продукты реакции меламина или глицерина с толуилен-2,4-диизоцианатом (заявка 2405284 Франция) и др.

Механизм процессов, протекающих при высокотемпературном воздействии на пеногенные композиции, детально исследуется. Так, на модельных системах выявлено синергическое действие гексабромциклододекана и полифосфата аммония, введенных в соотношении 1 : 1 к сополимеру акрилонитрила с метилакрилатом [180]. Аналогичные результаты получены при введении в состав композиций на основе полипропилена полифосфата аммония и N,N'-дизамещенного поликарбамида. При воздействии пламени полифосфат аммония, вероятно, инициирует в производном поликарбамида кислотно-гидролитические реакции, обуславливающие получение олигомеров с реакционноспособными изоцианатными или аминными группами [181]. Те же, в свою очередь,

ТАБЛИЦА 16. Основные вспенивающие агенты [179]

Соединение	Газообразные продукты разложения	Температура деструкции, °С
Меламина	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	300
Гуанидин	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	160
Глицин	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	~233
Мочевина	$\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	~130
Хлорпарафины	$\text{HCl}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$	160—350

в присутствии полифосфата аммония подвергаются гидролизу с образованием активных солей—фосфатов, взаимодействующих с продуктами деструкции полипропилена и приводящих к появлению кокса, а в конечном итоге, и пенококса.

При составлении рецептур пеногенных композиций необходимо тщательно подбирать и другие их ингредиенты, в том числе пигменты и наполнители [128, 182]. Установлено, например, что многие щелочные компоненты весьма существенно уменьшают высоту вспенивания и их следует избегать. Напротив, традиционный диоксид титана в большинстве вспучивающихся систем инертен и может быть рекомендован как базовый пигмент. В качестве других составляющих предлагаются барит и бланфикс, оксид цинка, гипс, аэросил, бентонит, вермикулит, перлит, кизельгур, графит и гидросульфат графита (а. с. 1130586 СССР), различные волокна, некоторые наполнители — отходы производства (а. с. 1126584, 1168577 СССР). Вспучивающиеся композиции могут дополнительно содержать различные аддитивные добавки — замедлители горения: оксид сурьмы (III) и его смеси с SiO_2 , соединения бора и цинка, оксихлорид магния и т. д..

Важным условием длительного сохранения кондиций пеногенных покрытий является термопластичность основного пленкообразователя в течение эксплуатации покрытия. Поэтому большинство (до 75 % [183]) вспучивающихся композиций основано на ПВАД, сополимерах винилацетата или других воднодисперсионных связующих. Ниже приведены типичные рецептуры воднодисперсионных красок для вспучивающихся покрытий, % [128]:

ПВАД	18	15,8
Монофосфат аммония	22	—
Полифосфат аммония	—	23,0
Дициандиамид	16	—
Пентаэритрит	12	—
Трипентаэритрит	—	3,8
Хлорпарафин	—	4,6
Крахмал	3	—
Триполифосфат калия	—	1,0
Диэтиленгликоль	—	2,0
Меламиноформальдегид	—	1,9
Диоксид титана	4	7,7
Антивспениватели	—	5,6
Загустители и другие добавки	—	14,0
Вода	25	20,6

Достаточное распространение получили и композиции растворного типа, которые наряду с хорошим огнезащитным эффектом характеризуются удовлетворительной адгезией и водостойкостью, хотя далеко не всегда технологичны при нанесении. Их пленкообразователи — сополимеры винилтолуола с бутадиеном или акрилатами, этилцеллюлоза, карбоцепные хлорсодержащие связующие, алкиды неокисляемых

масел — по меньшей мере частично непревращаемы. Ниже указаны типичные рецептуры композиций растворного типа для вспучивающихся покрытий, % [128, 179]:

Этилцеллюлоза	4,4	—
Сополимер винилтолуола с бутадиеном	—	7,1
Хлорпарафин	5,4	8,7
Полифосфат аммония	17,7	28,4
Дипентаэритрит	5,1	8,2
Меламин	5,4	8,8
Диоксид титана	4,0	6,4
Растворители	58,0	32,4

Что касается термореактивных пленкообразователей, то их следует использовать с большой осторожностью, так как они могут существенно уменьшать высоту вспененного слоя. Проследим сказанное на примере алкидов соевого масла, при синтезе которых использованы глицерин и хлорэндиковый ангидрид; высота вспененного слоя существенно зависит от степени окисления алкидных пленок [179]:

Время выдержки, сут	3	14	25	33	48
Степень окисления, %	0	33	66	90	> 90
Высота вспененного слоя, мм	28	25	15	7	6

Алкидные пленки до испытаний хранились при температуре около 22 °С и относительной влажности 50 %, в результате чего 90%-е завершение процессов окислительной полимеризации наблюдалось примерно за 33 сут. Как следует из представленных данных, достигаемая степень окисления алкидных пленок обратно пропорциональна высоте их вспучивания и, следовательно, ее увеличение влечет за собой снижение практического огнезащитного эффекта покрытий.

В то же время традиционными пленкообразующими пеногенными материалами остаются аминокформальдегиды, особенно мочевиноформальдегидные олигомеры, которые хотя и не образуют термопластичных пленок, но разрушаясь при нагревании, выполняют функцию вспенивающих агентов. Известны также композиции на основе других олигомеров, обеспечивающих малое число шивок: фенолоформальдегидов, водных эмульсий гидрофильных эпоксидов, отверждаемых аддуктами эпoxисоединений с полиаминоамидами (заявка 3009104 ФРГ), смесей диановых эпоксиолигомеров и аминокальдегидов (а. с. 709654 СССР), иных эпоксидных связующих. Упомянем, в частности, пеногенные системы, в состав которых входит смесь борной кислоты или боратов, стекла и мела [183]. При их горении в результате взаимодействия эпоксидной смолы со стеклом образуется стеклянная пена с высокой механической прочностью, а соединения бора препятствуют тлению.

Итак, лакокрасочные материалы, ориентированные на получение вспучивающихся покрытий, представляют собой достаточно сложные

многокомпонентные системы, оптимизация которых требует тщательной проработки. Вместе с тем рассматриваемые композиции должны быть стабильными при хранении, обеспечивать технологичность нанесения на окрашиваемые поверхности, иметь определенную цветовую гамму, а покрытия на их основе — обладать необходимыми эстетическими характеристиками, хотя бы минимальными противокоррозионными свойствами, быть стойкими к различным загрязнениям. То есть, вспучивающиеся покрытия призваны одновременно выполнять обычные защитно-декоративные функции и быть готовыми при воздействии огня изолировать подложку и в целом ингибировать процессы горения.

Естественно, что гарантировать высокие показатели всего требуемого комплекса свойств пеногенных покрытий весьма непросто. Поэтому неудивительно, что промышленные лакокрасочные материалы, как правило, отличаются „компромиссными” характеристиками в отношении их декоративного вида, общих защитных свойств и способности формирования вспененного слоя. Основные различия в рецептурах традиционных лакокрасочных и вспучивающихся покрытий заключаются в том, что во втором случае общее количество несмолоподобных компонентов пленок резко возрастает (в среднем до 81,3 % вместо обычных 66,3 % [179]). Это и понятно, связующие могут существенно уменьшать уровень вспучивания. Однако, с другой стороны, снижение доли пленкообразователя в композициях приводит к уменьшению адгезии пленок к подложке, водостойкости, сопротивления истиранию, увеличению склонности к выпотеванию.

Особенно острой в данной ситуации становится проблема водостойкости вспучивающихся покрытий, поскольку присутствие в композициях водорастворимых компонентов приводит к получению пленок, исключительно чувствительных к воде. Обратимся, например, к фосфатам, водорастворимость которых наиболее ощутима. Очевидно, что здесь целесообразен переход к менее гидрофильным аналогам, в том числе к таким соединениям, как полифосфат аммония, который мало растворим в воде при обычной температуре и обладает гидролитической устойчивостью в водных средах. Его с успехом применяют в композициях латексного и растворного типов. Кроме того, по сравнению с другими дегидратирующими агентами полифосфат аммония обладает еще и тем преимуществом, что в виде полифосфорной кислоты входит в состав карбонизованного остатка. Отметим также, что высокая гидрофильность солей фосфорной кислоты может быть устранена и путем их микрокапсулирования. Предлагают (пат. 1476238 Великобритания), в частности, заключать меламинафосфат в полимерную оболочку на основе эпоксидного связующего, которая противостоит действию воды, но не нарушает огнезащитных свойств покрытия.

Создание оптимальных по характеристикам вспучивающихся покрытий требует решения и других проблем. Так, получаемый изначально

высокий огнезащитный эффект пеногенных материалов может значительно снижаться в процессе их эксплуатации из-за выпотевания компонентов (например, фосфата аммония) [128]. Вследствие ограниченного числа пигментов, которые могут быть использованы во вспучивающихся композициях, последние отличаются недостаточным диапазоном цветов и часто невысокой кроющей способностью, что заставляет увеличивать толщину красочных пленок.

Актуальным остается также вопрос получения прозрачных пеногенных покрытий, связанный с выбором пленкообразователей и вспенивающих агентов, мало подверженных действию влаги. Один из составов, который по меньшей мере частично удовлетворяет указанным требованиям, приведен ниже, % [128]:

Бутанолизированный мочевиноформальдегид (раствор в бутаноле-ксилоле)	75,0
Монобутилфосфат	7,3
Дибутылфосфат	3,1
Моноэтиламин	1,5
Этиловый спирт	5,6
β -Хлор- <i>m</i> -ксиленол	5,0
Толиловый эфир глицерина	2,5

Необходимо учитывать опасность выделения в атмосферу токсичных газов при формировании вспененных защитных слоев, в частности хлороводорода, образующего при контакте с атмосферной влагой соляную кислоту, а также возможность разрушения или корродирования поверхности подложки компонентами покрытий, обладающими кислотным действием.

Применение огнезащитных вспучивающихся покрытий требует ужесточения контроля при производстве соответствующих лакокрасочных материалов и обеспечения чистоты покрываемой поверхности, которая, как правило, должна быть лишена загрязнений и старых покрытий на основе масел, алкидов, полиэпоксидов, полиэфиров и некоторых других пленкообразователей.

Пеногенные покрытия обычно дороже аналогичных невспучивающихся лакокрасочных систем, содержащих замедлители горения, а их получение связано с большим расходом материала для формирования пленок толщиной до нескольких миллиметров, обеспечивающих требуемую степень огнезащиты. Вместе с тем их эффективность более высока. При этом существенным преимуществом вспучивающихся покрытий остается уникальная возможность повышения огнестойкости не только горючих, но и негорючих окрашенных изделий и конструкций, а кроме того, способность защиты подложек от воздействия кислорода и высоких температур.

Пеногенные покрытия, получившие в настоящее время большое распространение за рубежом и рекомендуемые в сочетании с грунтом и внешним защитным слоем, находят применение для огневой защиты

различных элементов и объектов из дерева, синтетических полимерных и других материалов, а самое главное для защиты от размягчения и деформации под действием высоких температур кирпичных и металлических поверхностей. Их используют для изоляции электрических проводов и кабелей, в производстве портативных электроприборов, наносят на строительные панели из усиленных пластмасс и кафельные покрытия. Большинство современных вспучивающихся покрытий вследствие чувствительности к гидролизу предполагает применение только внутри помещений, однако в перспективе не исключена возможность их эксплуатации и на открытых площадках.

Глава 5

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

В предыдущих главах мы постарались по возможности широко рассмотреть проблему создания органических покрытий пониженной горючести и раскрыть перспективы составления рецептур лакокрасочных материалов, требуемых для их формирования. Здесь мы считаем необходимым остановиться на более подробном анализе современного состояния разработок в области композиций для огнезащищенных органических покрытий, уже нашедших промышленное применение или внедряемых в настоящее время.

5.1. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ И ВЫПУСКАЕМЫЕ В СССР

Современный ассортимент лакокрасочных материалов для органических покрытий пониженной горючести, освоенных или осваиваемых отечественной промышленностью, включает несколько десятков наименований и постоянно продолжает расти. По сути дела он охватывает все виды основных пленкообразующих систем и все области, требующие применения огнезащищенных лакокрасочных покрытий.

Рассмотрим вначале материалы, основными связующими которых являются полимеризационные пленкообразователи.

Вновь обратимся к покрытиям, предназначенным для огневой защиты деревянных поверхностей, к которым, как правило, предъявляется требование противостоять загоранию древесины при 650–700 °С в течение 15 мин. Для этой цели могут быть применены эмали ХВ-5169 (бывшие ПХВО-4 и ПХВО-29). Данные материалы, выпускаемые в соответствии с ТУ 6-10-745–75 бежевого и шарового цветов, представляют собой суспензию пигментов в растворе перхлорвинила (средневязкого)

ТАБЛИЦА 17. Лакокрасочные материалы на основе полимеризационных пленкообразователей для покрытий пониженной горючести

Марка материала	Условная вязкость при 20 °С по вискозиметру ВЗ-4 (ВЗ-1), с	Массовая доля нелетучих веществ, %	Укрывистость, г/м ² , не более	Степень перетира по „Клину“, не более	Время высыхания до степени 3 при 20 ± 2 °С, ч, не более
ХВ-5169	(10—30)	35—41	90	50	3
ХС-578	50—70	40—45	120	30	2
ХС-1169	50—80	34—38	—	40	0,5
ХС-1168	50—70 (белой, светло-серой, палевой), 120—140 (красной), 80—100 (зеленой, черной)	(полуфабрикат)	(белой), 60 (черной) и т. д.	(полуфабрикат)	1
ХС-5247	50—70 (белой), 70—100 (синей), 80—100 (черной)	34—41	—	—	2
Э-ВА-27А ПГ	> 20 (25 °С)	52—57	140	70	2
ЗПС-1	> 150	55—60	—	70	2
Э-ВА-181ПГ	25—30 (основа)	46—48 (основа)	—	60 (основа)	1
Э-АК-0212ПГ	> 15 (основа)	55—57 (основа)	—	45 (основа)	1
Э-АК-2311ПГ	> 15 (основа)	53—56 (основа)	—	40 (основа)	1
КО-0217ПГ	16—25 (основа)	13—15 (основа)	—	50 (основа)	1
КО-2132ПГ	19—30 (основа)	17—19 (основа)	—	50 (основа)	1

с добавлением алкидного олигомера и пластификатора (табл. 17). Эмали наносят на подготовленную поверхность кистью или краскораспылителем, при необходимости разбавляя их растворителем Р-4. При этом толщина сухой пленки материала составляет 25—45 мкм.

Основное назначение эмалей ХВ-5169 — получение огнезащитных покрытий открытых деревянных сооружений, для чего их наносят в 4 слоя на предварительно загрунтованные и зашпатлеванные поверхности с промежуточной сушкой между слоями в течение 3 ч. (Грунтовку

ТАБЛИЦА 18. Защитно-декоративные свойства покрытий пониженной горючести на основе полимеризационных пленкообразователей

Марка материала	Цвет пленки	Прочность пленки при ударе, см, не менее	Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	Горючесть покрытия (длина затухания пламени, мм, не более)
ХВ-5169	Бежевый, шаровый	30	1	Снижение массы деревянных образцов после испытания по методу огневой трубы (при расходе не менее 600 г/м ²) не превышает 20 %
ХС-578	Шаровый	—	3	(120)
ХС-1169	Красно-коричневый	50	1	(80)
ХС-1168	Белый, пале-серый, красный, зеленый, черный	50	1	(80)
ХС-5247	Белый, светло-серый, синий, черный	50	1	(70)
Э-ВА-27АПГ	—	—	—	(60)
ЗПС-1	Оранжевый	40	—	(60)
Э-ВА-181ПГ	Белый	50	1	Снижение массы при горении по методу огневой трубы не более 18 %
Э-АК-0212ПГ	Коричневый	50	1	Снижение массы при горении по методу огневой трубы не более 20 %
Э-АК-231ПГ	—	50	1	То же
КО-0217ПГ	Лимонно-желтый	40	3	„
КО-2132ПГ	—	40	3	„

и шпатлевку под эмали подбирают таким образом, чтобы не повышать горючесть окрашенной древесины.) Защитно-декоративные свойства покрытий на основе эмалей ХВ-5169 представлены в табл. 18.

Для окраски надводной части корпусов судов неограниченного района плавания предназначена эмаль ХС-578 (ТУ 6-10-1286-79), представляющая собой суспензию пигментов в растворе сополимера винилхлорида с винилацетатом (А-15) и фенолоформальдегидного олигомера в смеси органических растворителей. Эмаль наносят кистью или краскораспылителями, используя при необходимом разбавлении

растворитель Р-4, ксилол или ацетон в количестве не более 20 % от массы эмали. При строгом соблюдении установленных требований по подготовке поверхности и технологии нанесения эмали ХС-578 защитные свойства покрытия пониженной горючести на ее основе сохраняются в течение 1 года.

Для аналогичных целей могут быть рекомендованы эмали ХС-1169 (ТУ 6-10-1453—79) и ХС-1168 (ТУ 6-10-1454—79) белого, светло-серого, палевого, красного, зеленого и черного цветов, обеспечивающие возможность их нанесения при температуре до -10°C и образующие атмосферостойкие огнезащитные лакокрасочные покрытия, которые удовлетворяют высоким эксплуатационным требованиям.

Эмаль ХС-1169 представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе частично омыленного сополимера винилхлорида с винилацетатом (А-15-О) и предполагает нанесение на открытом воздухе в интервале температур от -10 до $+35^{\circ}\text{C}$ на загрунтованные стальные поверхности кистью, валиком, краскораспылителем или установкой безвоздушного распыления. При положительных температурах эмаль допускает разбавление растворителем Р-4 в количестве до 10 % от ее массы, при отрицательных температурах — ацетоном в количестве до 12 %.

Рассмотренному лакокрасочному материалу близки эмали ХС-1168, однако с целью повышения стабильности покрытий к термическому воздействию и свету в их состав дополнительно вводят модифицирующий полиэфир с добавкой отвердителя. Эмали ХС-1168 поставляют комплектно в виде полуфабриката эмали и отвердителя — 70 %-го раствора биуретполиизоцианата в смеси ксилола и этиленгликоляцетата, взятых в соотношении 1 : 1. Компоненты смешивают за 30 мин до нанесения из расчета: на 100 ч. (масс.) полуфабриката эмали 12 ч. (масс.) отвердителя. Жизнеспособность эмалей после смешения в зависимости от температуры составляет 4—8 ч. Эмали ХС-1168 наносят по противокоррозионному покрытию эмалью ХС-1169 или по грунту ЭФ-094.

Система покрытия, состоящая из двух слоев эмали ХС-1169 (или одного слоя грунта ЭФ-094) и двух слоев эмали ХС-1168, характеризуется высокими противокоррозионными и прочностными свойствами, светостойкостью, пониженной горючестью и сохраняет защитную функцию при эксплуатации в условиях умеренно-холодного и тропического климата в течение не менее двух лет.

Для защиты от атмосферных воздействий надводных стальных поверхностей и поверхностей из алюминий-магниевого сплава корпусов судов может быть использована эмаль ХС-5247 (ТУ 6-10-1963—84), представляющая собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе сополимера А-15-О и полиэфира 10-67 и выпускаемая белого, светло-серого, синего и черного цветов. Данную эмаль наносят на металлические поверхности, предварительно загрунтованные одним слоем фосфати-

рующей грунтовки ВЛ-02 или ВЛ-023 и окрашенные двумя слоями противокоррозионной эмали ХС-1169 или загрунтованные тиксотропной эмалью ЭФ-1219, в два слоя кистью, валиком, установками безвоздушного и пневматического распыления при температуре от -10 до $+35$ °С. Перед применением при необходимости эмаль разбавляют растворителем Р-4. Ее расход на один слой в зависимости от метода нанесения составляет $120-140$ г/м². Рассмотренные системы покрытия общей толщиной $150-160$ мкм характеризуются пониженной горючестью и обеспечивают защиту от коррозии в течение двух лет.

Высокой химической стойкостью и пониженной горючестью отличаются покрытия эмалью ХС-791 (ТУ 6-10-13-342-74), связующее которой — сополимер А-15-О — отверждается толуилендиизоцианатом или продуктом его взаимодействия с диэтиленгликолем. Реакция гидроксильных групп сополимера А-15-О с изоцианатными группами отвердителя обуславливает сшивание полимерных цепей с образованием трехмерной структуры, вследствие чего получаемые покрытия обладают стойкостью в агрессивных средах. Срок годности эмали после введения отвердителя составляет 8 ч; ее нанесение осуществляют кистью или краскораспылителем в интервале температур от 5 до 30 °С.

Для окраски изделий, эксплуатируемых вблизи открытого огня, может быть использована основанная на ПВАД краска Э-ВА-27А ПГ, гарантирующая пожаробезопасные условия ее нанесения и формирующая быстро высыхающие водостойкие покрытия.

Защитный полимерный состав пониженной горючести ЗПС-1 (ТУ 6-10-1965-84), представляющий собой суспензию пигментов и наполнителей в ПВАД, в которую добавлены различные вспомогательные вещества, предлагается для временной защиты и очистки металлических поверхностей от загрязнений во внутренних помещениях. Срок службы двухслойного покрытия составом ЗПС-1 составляет не менее 4 мес.

Отметим еще один лакокрасочный материал, разработанный на основе ПВАД в ЛНПО „Пигмент” — краску Э-ВА-181ПГ (ТУ 6-10-1782-80). Она предназначена для использования в качестве связующего при изготовлении рулонных стеклотканевых межрамных ограждений горных выработок, а кроме того может применяться для наружной окраски зданий и сооружений по кирпичным, бетонным, оштукатуренным, загрунтованным металлическим поверхностям и по старым покрытиям эмальями, масляными и вододисперсионными красками. Краска является двухкомпонентной системой и поставляется комплектно из расчета 92,2 ч. (масс.) основы, представляющей собой суспензию пигментов и наполнителей в ПВАД, и 7,8 ч. (масс.) модификатора — тетраэтоксисилана. В случае необходимости основа краски разбавляется водой до условной вязкости 25–30 с по вискозиметру ВЗ-4.

Краска Э-ВА-181ПГ — пожаро-взрывобезопасна. Она наносится на окрашиваемую поверхность кистью, валиком, краскораспылителем

или в пропиточной машине. Расход материала для нанесения однослойного покрытия толщиной 60–70 мкм составляет 90–100 г/м². Жизнеспособность краски, готовой к употреблению, — не менее 24 ч.

Известен ряд воднодисперсионных акрилатных композиций, обеспечивающих получение трудновоспламеняемых покрытий, в том числе грунтовки Э-АК-0212ПГ, Э-АК-0159ПГ и краски Э-АК-231ПГ, Э-АК-229ПГ. Например, материалы Э-АК-0212ПГ и Э-АК-231ПГ (ТУ 6-10-1855–82), предназначенные для грунтования и окраски металлических поверхностей внутри помещений, прошли успешные испытания по схеме: один слой грунтовки и два слоя краски. Получаемые покрытия при этом характеризовались низкой смываемостью, высокой стойкостью к мокрому истиранию, повышенной твердостью и хорошими огнезащитными свойствами.

Подобно краске Э-ВА-181ПГ грунтовка Э-АК-0212ПГ и краска Э-АК-231ПГ представляют собой суспензии пигментов и наполнителей в водной дисперсии пленкообразователя с добавлением тетраэтоксисилана, но в качестве пленкообразователя используется акриловый сополимер. Перед употреблением основу рассматриваемых композиций смешивают с тетраэтоксисилоном в массовом соотношении 93,1 : 6,9 для грунтовки или 90,3 : 9,7 для краски. Готовые композиции наносят на поверхность кистью, валиком или краскораспылителем при температуре от 8 до 30 °С. Их расход для получения однослойной пленки толщиной 40–60 мкм составляет 150–180 г/м². Срок службы покрытия на основе грунтовки Э-АК-0212ПГ и краски Э-АК-231ПГ при соблюдении установленной технологии их нанесения — не менее 10 лет.

Краска Э-АК-231ПГ выпускается в широкой цветовой гамме, включающей 15 цветов.

Также для окраски металлических поверхностей, эксплуатируемых внутри помещений, предназначены грунтовка КО-0217ПГ и эмали КО-2132ПГ 15 цветов (ТУ 6-10-1854–82), представляющие собой суспензии пигментов в водно-спиртовом растворе поливинилбутирала с добавлением тетраэтоксисилана. Как и рассмотренные выше композиции, в состав которых входит тетраэтоксисилан, указанные лакокрасочные материалы поставляются потребителю комплектно в виде двух компонентов: основы и модификатора (тетраэтоксисилана), которые перед употреблением смешивают в массовом соотношении 88,2 : 11,8 для грунтовки и 88,5 : 11,5 для эмали. Композиции допускают нанесение кистью и пневмораспылителем при температуре от 5 до 30 °С. Расход материалов для получения однослойной пленки составляет 150–180 г/м². При соблюдении установленной технологии нанесения грунтовки КО-0217ПГ и эмалей КО-2132ПГ гарантируется срок службы покрытий на их основе не менее 10 лет.

Все более значительным становится ассортимент лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести, в основе которых

ТАБЛИЦА 19. Лакокрасочные материалы на основе поликонденсационных пленкообразователей для покрытий пониженной горючести

Марка материала	Условная вязкость при 20 °С по вискозиметру ВЗ-4, с	Массовая доля нелетучих веществ, %	Укрывистость, г/м ² , не более	Степень перетира по „Клину”, не более	Время высыхания до степени 3 при 20±2 °С, ч, не более
ПФ-218ХС	120—160	68—78	75 (белой) 70 (остальных цветов)	35	24
ПФ-218ГС	120—160	68—78	70	35	24; 4 (105 °С)
ГФ-53,	80—125	70—86	140	70	36
ПФ-53		(белой) 67—83 (шаровой)	(белой) 110 (шаровой)		
ЭП-0156	70—95 (полуфабрикат)	69—73 (полуфабрикат)	—	40 (полуфабрикат)	6 (60 °С); 1,5 (130 °С)
ЭП-2114	20—55 (полуфабрикат)	59—63 (полуфабрикат)	—	50 (полуфабрикат)	1,5 (130 °С)
ЭФ-094	—	61—70	—	60	2
УР-1176	30—50 (полуфабрикат)	65—71 (полуфабрикат)	—	25 (полуфабрикат)	8
КО-42	20—30	—	—	—	1

лежат поликонденсационные пленкообразователи (табл. 19, 20). Так, хорошо известны и широко применяются эмали ПФ-218 (ГОСТ 21227—75), представляющие собой суспензии пигментов, наполнителей и антипирена в пентафталеовом лаке, основным растворителем которого является уайт-спирит. Они предназначены для окраски судовых помещений, приборов, механизмов и оборудования, к которым предъявляются повышенные требования по пожарной безопасности. В зависимости от режима сушки и назначения эмали выпускаются двух марок: ПФ-218ХС (холодной сушки) — для окраски внутренних жилых, служебных и других помещений судов неограниченного района плавания и ПФ-218ГС (горячей сушки) — для окраски наружной поверхности приборов, механизмов и оборудования, нагреваемых в процессе эксплуатации до температуры не выше 100 °С и устанавливаемых в помещениях, указанных выше.

Перед применением в эмали вводят сиккатив (НФ-1) в количестве до 5 % от их массы и при необходимости разбавляют их уайт-спиритом.

Композиции наносят на поверхности, предварительно загрунтованные грунтовками АК-070, ВЛ-02, ФЛ-03К и другими, в три слоя кистью, валиком и установками пневматического распыления при температуре не ниже 5 °С. Сушку покрытий эмалями ПФ-218ГС осуществляют при 100–110 °С в течение 4 ч или при 20±2 °С за 24 ч. Для эмалей ПФ-218ХС используют только естественную сушку.

В условиях обычных температур внутренних помещений система покрытия общей толщиной 60–80 мкм, состоящая из трех слоев эмали ПФ-218ХС, нанесенной на загрунтованную поверхность, сохраняет защитные свойства и декоративный вид не менее 3 лет; система покрытия, состоящая из трех слоев эмали ПФ-218ГС, нанесенной на загрунтованную грунтовкой АК-070 поверхность приборов, сохраняет защитные характеристики, а при правильном уходе и декоративные свойства в течение не менее 5 лет. Показатель горючести покрытий эмалями ПФ-218, определенный по методике калориметрии, 0,358; индекс распространения пламени на стальной пластине толщиной 3 мм равен 0.

Эмали ПФ-218ХС выпускаются белого, светло-зеленовато-желтого, зеленовато-желтого, бледно-желтого, коричневатого-оранжевого, розового, салатного, светло-голубого цветов; ПФ-218ГС — зеленовато-желтого и светло-серого цветов.

Окрашку наружных и внутренних металлических поверхностей судовых конструкций можно проводить, применяя алкидные эмали ГФ-53 и ПФ-53 (бывшие С-3 и С-5). Данные лакокрасочные материалы,

ТАБЛИЦА 20. Защитно-декоративные свойства покрытий пониженной горючести на основе полнконденсационных пленкообразователей

Марка материала	Цвет пленки	Прочность пленки при ударе, см, не менее	Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	Длина затухания пламени, мм, не более
ПФ-218ХС	—	50	3	60
ПФ-218ГС	Зеленовато-желтый, светло-серый	50	3	70
ГФ-53, ПФ-53	Белый, шаровый	50	1	100
ЭП-0156	Светло-желтый	50	1	60
ЭП-2114	Светло-серый, слонобая кость	50	3	60
ЭФ-094	Красно-коричневый	50	1	80
УР-1176	Белый, серый	50	1	80
КО-42	Серый	40	1	Снижение массы при горении по методу огневой трубы не более 10 %

выпускаемые по ТУ 6-10-1225—75, представляют собой суспензии пигментов и антипиренов в глифталевом или пентафталевом лаке, в который добавлен растворитель. Перед употреблением эмалей в них вводят до 5 % сиккатива и разбавляют до рабочей вязкости уайт-спиритом или скипидаром, после чего наносят на тщательно очищенные поверхности кистью или валиком.

Для защиты наружных и внутренних поверхностей корпусов приборов, периодически нагреваемых до 80 °С и эксплуатирующихся внутри помещения, рекомендуют систему покрытий пониженной горючести, состоящую из одного слоя грунтовки ЭП-0156 и двух слоев эмали ЭП-2114 (ТУ 6-10-1784—80), при общей толщине пленки 70—85 мкм. Указанные материалы представляют собой суспензии пигментов и наполнителей в растворе эпоксидного олигомера Э-41 в смеси органических растворителей, к которым добавлен отвердитель № 1 (ТУ 6-10-1263—77).

Грунтовка ЭП-0156 обладает высокой адгезией к стали, медным, магниевым и алюминиевым сплавам и отличается повышенной водостойкостью и противокоррозионными свойствами. Она поставляется комплектно в виде трех компонентов: полуфабриката грунтовки, отвердителя № 1 и растворителя Р-2114. Материал готовится смешением компонентов непосредственно перед употреблением из расчета 2,8 ч. (масс.) отвердителя на 100 ч. (масс.) полуфабриката. После этого грунтовку разбавляют до рабочей вязкости (12—14 с по вискозиметру ВЗ-4) растворителем Р-2114, наносят на защищаемые поверхности методом пневматического распыления и проводят сушку при температуре 130 °С в течение 1,5 ч.

Эмаль ЭП-2114 готовят к применению так же, как и грунтовку ЭП-0156, исходя из массового соотношения отвердителя № 1 и полуфабриката 2,7:100. Затем разбавляют композицию растворителем Р-2114 до рабочей вязкости 12—14 с при нанесении краскораспылителем или ограничиваются вязкостью 20—50 с при нанесении кистью. Отверждение пленки достигается при температуре 130 °С в течение 1,5 ч.

Для защиты наружных надводных металлических поверхностей судов неограниченного района плавания, а также металлических конструкций, эксплуатирующихся в атмосферных условиях различных климатических зон, предназначена ранее упоминавшаяся грунтовка ЭФ-094 (ТУ 6-10-1523—77) — суспензия пигментов и наполнителей в растворе эпоксиэфира, в которую введена тексотропная добавка. Это — пастообразная масса, приобретающая текучесть при перемешивании и способная восстанавливать свое первоначальное состояние после прекращения механического воздействия. Грунтовку наносят методом безвоздушного распыления с достижением толщины нестекающего мокрого слоя не менее 0,5 мм и толщины однослойной пленки 90—120 мкм. При соблюдении установленной технологии окраски срок службы комбинированного покрытия, состоящего из одного слоя грунта ЭФ-094

и двух слоев покрывной эмали на основе алкидных, виниловых, эпоксиэфирных или полиуретановых связующих, составляет не менее двух лет.

Также для защиты надводной части судов может быть рекомендовано атмосферостойкое огнезащитное покрытие эмалью УР-1177 (ТУ 6-10-13-9—75). Данная эмаль содержит полиэфир 10—67 и сополимер А-15-О в соотношении 1 : 1 и отверждается эквивалентным количеством биуретполиизоцианата. Покрытия, получаемые на ее основе, характеризуются пониженной горючестью (длина затухания пламени 60 мм) и высокой светостойкостью. По данным лабораторных и стендовых испытаний покрытия имеют удовлетворительные физико-механические и высокие защитные свойства: остаются без изменений после испытаний в 30%-м растворе NaCl в течение 180 сут, в дистиллированной воде в течение 50 сут и после 60 сут испытаний по циклу „тропики 1”. Положительные результаты получены также после выдержки покрытия в течение 12 мес на стенде теплохода, курсирующего в тропических широтах.

Эмали УР-1176 (ТУ 6-10-1810—81) предназначены для окраски надстроек и надводного борта судов неограниченного района плавания с получением защитных покрытий пониженной горючести. Они представляют собой двухкомпонентные системы, состоящие из полуфабрикатов эмалей — суспензий пигментов в растворе полиэфира 10—67 — и отвердителя ПФТ марки Б или марки Д (ТУ 6-10-1803—81), смешиваемых перед применением в массовом соотношении полуфабрикат : отвердитель 100 : 70 (для ПФТ марки Б) или 100 : 65 (для ПФТ марки Д). Эмали разбавляют до рабочей вязкости 16—18 с по вискозиметру ВЗ-4 растворителем Р-1176 (ТУ 6-10-1811—81) в количестве не более 20 % от массы эмали и наносят пневматическим или безвоздушным распылением на металлические поверхности, загрунтованные грунтовкой ЭФ-094, при температуре от 0 до 30 °С. Расход эмалей при получении однослойного покрытия толщиной 25—30 мкм 120—150 г/м². Срок службы системы покрытия, состоящей из одного слоя грунта ЭФ-094 и двух слоев эмали УР-1176, — не менее 2 лет.

Отметим возможность создания покрытий пониженной горючести на основе ряда органосиликатных композиций. Так, например, в качестве атмосферостойких защитно-декоративных покрывных материалов для металлических и железобетонных строительных конструкций, штукатурки, кирпичных сооружений, а также для изделий из древесины может быть использована композиция ОС-12-03 белая (ТУ 84-725—78), в последнем случае одновременно повышающая водо- и биостойкость защищаемых объектов. Для придания огнестойких свойств древесине, материалам, изготовленным на основе древесины в сочетании с органическими связующими (древесно-волоконистые и древесно-стружечные плиты), другим горючим материалам предназначена органосиликатная композиция ОС-81-06 зеленая (ТУ 88-633-12205-16-01—78). Материал наносят на окрашиваемые изделия послойно с промежуточной воздушной

сушкой, после чего покрытия нагревают примерно до 200°C и выдерживают при этой температуре в течение 3 ч. Если термообработка объекта не может быть проведена, допускается естественная сушка покрытия при $15\text{--}35^{\circ}\text{C}$ в течение 72 ч. Рекомендуемая толщина защитной пленки — до 0,25 мм.

Получаемое покрытие выдерживает длительное воздействие температур до 500°C и кратковременное — до $2000\text{--}2500^{\circ}\text{C}$ [168]. Кроме того, оно устойчиво к резким перепадам температуры в интервале от -60 до $+500^{\circ}\text{C}$ и обеспечивает защиту конструкций и изделий при их эксплуатации в условиях запыления, 100%-й относительной влажности воздуха, действия дождя. Снижение массы деревянных образцов, окрашенных композицией ОС-81-06, при контакте с открытым пламенем газовой горелки не превышает 30 %, причем после прекращения огневого воздействия горение прекращается.

Получение покрытий пониженной горючести может обеспечивать краска КО-42 (ТУ 6-10-1468-79), представляющая собой двухкомпонентную композицию, состоящую из основы — раствора этилсиликатного связующего в этиловом спирте — и цинкового порошка, смешиваемых перед нанесением в массовом соотношении 1 : 2.

Для нанесения на стальные конструкции зданий и сооружений с целью повышения их предела огнестойкости взамен обетонирования и оштукатуривания по сетке Рабица предназначено огнезащитное вспучивающееся покрытие ВПМ-2. Состав ВПМ-2 (ГОСТ 25131-82) представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из водной пасты серовато-белого цвета и аммофоса.

Перед применением пасту смешивают с аммофосом в растворосмесителях, а затем дважды пропускают через краскотерочную машину, после чего состав наносят на защищаемую поверхность в 2–3 слоя пневмораспылением или в 2 слоя шпателем при общем расходе (с учетом производственных потерь) $6,0\text{ кг/м}^2$.

Продолжительность сушки каждого слоя при $18\text{--}20^{\circ}\text{C}$ — 24 ч, однако окончательное формование и высушивание покрытия наступает только через 5–6 сут.

Покрытие ВПМ-2 рекомендуется применять для конструкций, эксплуатируемых внутри помещений с относительной влажностью воздуха не более 80 %, при отсутствии выделений агрессивных паров и газов и температуре не выше 35°C , а также при условии последующего нанесения на поверхность огнезащитного покрытия гидроизоляционного лакокрасочного материала. В этом случае покрытие ВПМ-2 обладает хорошими физико-механическими и огнезащитными свойствами, характеризуется удовлетворительной адгезией к металлу, не имеет трещин и вздутий. При относительной влажности воздуха внутри помещений не более 60 % допускается применение покрытия ВПМ-2 без последующей гидроизоляции.

При толщине сухого слоя не более 4 мм покрытие ВПМ-2 обеспечивает предел огнестойкости стальных строительных конструкций до 0,75 ч. Вспучивающийся материал рекомендуют использовать в системах покрытий, состоящих из 1–2 слоев грунта ГФ-0163 или ФЛ-03К, 2–3 слоев собственно огнезащитной композиции и 2 слоев покрывных декоративных эмалей (пентафталевых, кремнийорганических, виниловых) или водоземлюльсионных красок.

Специально для огнезащиты деревянных конструкций разработан состав ВПД на основе меламинамочевиноформальдегидного олигомера, поставляемый в виде двух компонентов, которые смешивают перед использованием материала. После нанесения двух его слоев формируется вспенивающееся огнезащитное покрытие. Для аналогичной цели используется двухупаковочный состав „Экран”, иленкообразователем которого является карбамидная смола. Данный материал после смешивания компонентов наносят на защищаемые поверхности в три слоя с общим расходом 1000–1200 г/м².

Ниже представлены некоторые результаты испытаний на горючесть и адгезионную прочность свеженанесенных вспучивающихся покрытий для древесины составами „Экран”, ВПМ-2 и ВПД и тех же покрытий после их хранения в течение одного года (горючесть деревянных образцов оценивали методом керамической трубы по ГОСТ 16363–76; прочность адгезионного взаимодействия покрытий с подложкой определяли методом нормального отрыва стальных штампов, которые приклеивали к поверхности огнезащитного покрытия эпоксидным клеем) [184, с. 111]:

	„Экран”	ВПМ-2	ВПД
Снижение массы, %			
исходные образцы	6,1	2,7	1,8
образцы через 1 год хранения	6,9	2,1	1,9
Адгезионная прочность, МПа			
исходные образцы	0,13	0,15	0,07
образцы через 1 год хранения	0,12	0,08	0,05

Все рассмотренные композиции обеспечивают получение трудногорюемой древесины (снижение массы образцов менее 9 %). Вспучивание огнезащитных покрытий происходит при температурах ниже температуры возгорания защищаемого материала. При этом эффективность их действия во времени достаточно велика. Прочность сцепления покрытий с подложкой (за исключением композиции ВПМ-2) в течение их эксплуатации также уменьшается незначительно. Однако следует отметить, что после годового хранения контрольных образцов на поверхности покрытия составом ВПМ-2 появились отдельные сквозные трещины, а цвет покрытий составом „Экран” изменился с желтого на белый. Это препятствует использованию материалов ВПМ-2 и „Экран” при декоративной отделке деревянных изделий.

Для нанесения на строительные конструкции в закрытых помещениях зданий различного назначения разработан состав РАВ-1, % [184, с. 103]:

Меламиноформальдегидный олигомер МС-Р-100С	27
Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы	1
Оксид цинка	2
Каолиновое волокно	6
Специальная добавка из отходов	5
Дициандиамид	8
Диаммонийфосфат	26
Вода	25

Вспучивающиеся покрытия на основе этого состава обладают достаточно высокой теплозащитной способностью. Так, предел огнестойкости трехмиллиметровых стальных плит с покрытием РАВ-1 толщиной 5 мм (время нагревания защищаемой поверхности до 500 °С) составляет 1 ч, что на 53 мин выше предела огнестойкости плит без защиты.

5. 2. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ И ВЫПУСКАЕМЫЕ ЗА РУБЕЖОМ

Ассортимент лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести, выпускаемых в настоящее время многими зарубежными фирмами, настолько разнообразен, что, затрагивая этот вопрос, мы, конечно, не претендуем на полноту его изложения. Здесь мы постараемся только выделить основные тенденции, характерные для зарубежного рынка, отметить ведущие фирмы-изготовители и дать краткую оценку наиболее рекламируемым коммерческим материалам, дающим стабильные по качеству огнезадерживающие и вспучивающиеся покрытия. Далеко не всегда располагая данными о природе огнезадерживающих систем, применяемых в тех или иных материалах, количественными характеристиками горючести получаемых покрытий и многими другими необходимыми сведениями, остановимся на рассмотрении лакокрасочных материалов, выпускаемых в наиболее промышленно развитых странах*.

Так, обращает на себя внимание, насколько серьезно решаются вопросы создания лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести в Великобритании. Например, там в качестве огнезащитных судовых красок утверждены Decadex и Decadex-Firecheck на сополимерах Decadex фирмы Liquid Plastics Ltd., имеющие первый класс огнестойкости; освоен промышленный выпуск таких материалов, как белые и светлые краски Albi фирмы Rentokil Ltd., эмульсионные краски Taf фирмы Pearl Paints, вспучивающиеся мастики Citex 89 сбытовой

* Использованы сведения из сборников: Состояние исследований в области судовых покрытий: Обзорн. информ. Лакокрас. пром. М.: НИИТЭХИМ, 1975–1980, 1982, 1983, 1987.

фирмы Cementation Grand Eng., краски Timinox с галогенным соединением сурьмы фирмы Assoc. Lead Manufactures Ltd., краски фирмы Crown Paints с классом огнестойкости 0, в том числе гляцевая Crown Gloss, гляцевая, матовая эмульсионная, полуглянцевая и полуматовая эмульсионные Retaflam Gloss, эмульсионная Retaflam emulsion, огнезадерживающая краска Augon LS фирмы Augon Ltd. Сообщается также о производстве материалов аналогичного назначения фирмой Jotun Henry Clarc, в частности противокоррозионной толстослойной полиуретановой эмали Mammut, одновременно обеспечивающей покрытиям пониженную горючесть, огнезадерживающей декоративной краски Nameguard и дешевой толстослойной битумной краски Ballastic.

В качестве грунтовки или материала для получения белого декоративного покрытия фирмой Permoglaze Paints предлагается воднодисперсионная краска Futexo. Получаемое на ее основе покрытие характеризуется необходимыми защитными свойствами, может перекрываться другими красками и при воздействии пламени образует слой жесткой пены, надежно изолирующей подложку.

Еще один подобный материал — Aerotherm — разработан и поставляется фирмой Fireguard. Он предназначен для нанесения распылением на все марки стали, легкие сплавы, стеклопластики, древесину. Формируемое покрытие при средней толщине сухой пленки 1,75 мм отличается химической инертностью, стойкостью к действию брызг морской воды, высокой ударопрочностью. При температурах выше 200 °С оно образует пенистую структуру малой плотности, имеющую хорошие теплоизоляционные свойства и допускающую возможность работы в турбулентном газовом потоке.

Определенный интерес английских специалистов к эффективным вспучивающимся покрытиям вполне понятен, если учесть, что согласно существующим в стране строительным нормам несущие стальные конструкции должны обладать пределом огнестойкости от 0,5 до 4 ч. Попутно отметим, что по имеющимся оценкам стоимость огнезащиты стальных каркасов зданий современными вспучивающимися лакокрасочными материалами составляет до 15 % всей стоимости конструкции.

Выше мы не раз упоминали об огнезащищенных полимерных материалах, созданных химиками США. К сказанному добавим, что американские фирмы выпускают и практически все виды лакокрасочной продукции, ориентированной на получение покрытий пониженной горючести. Достаточно отметить, например, не содержащую растворителей двухупаковочную эпоксидную композицию Chartek 59 фирмы Avco Corp, обеспечивающую 1,5-часовую защиту несущих стальных и алюминиевых конструкций при температуре до 1000 °С, акриловую краску Vi-Cryl фирмы Childers Products Corp, наносимую в широком температурном интервале, водоразбавляемую эмульсионную краску 40-422 Synthemu! фирмы Reichhold Chemicals, предназначенную для окраски

различных подложек, краску Pyrocrete 104 фирмы Carboline Corp., содержащую оксихлорид магния. В последние годы на американском рынке появились такие материалы для покрытий пониженной горючести, как эпоксидная краска Stycast 2851 фирмы Emerson and Cuming Ltd., композиция на основе жидкого полисульфидного каучука Torex, вспучивающаяся эпоксидная композиция фирмы PPG Industries, обеспечивающая огневую защиту конструкционной стали до 3 ч.

Интересную разработку предлагают исследователи института Баттлея в г. Колумбусе [185]. Созданная ими водная краска предназначена для использования при окраске кораблей и подводных лодок. Она не имеет запаха и может наноситься на переборки как при нахождении судна в порту, так и во время плавания, причем ее применение возможно и в помещениях, не имеющих вентиляцию. Это существенно сокращает расходы на окраску. Краска может использоваться в широком интервале температур и наноситься ровным слоем с применением обычного оборудования. Получаемые же покрытия отличаются необходимыми огнезадерживающими свойствами, коррозионной стойкостью, допускают перекрывание и могут быть подвергнуты мытью.

Большой выбор лакокрасочных материалов для огнезащищенных покрытий предлагают фирмы ФРГ. Так, фирма Desowag-Bayer Holzschutz GmbH разработала систему Pyrotect S30, предназначенную для нанесения одним-двумя слоями на стальные конструкции и при небольшой толщине слоя обеспечивающую защиту от огня в течение 30 мин. Вспучивающаяся композиция Jaxagard фирмы Sonneborn und Rieck пригодна для различных подложек и при нормальной температуре высыхает за 1 ч. При толщине 150 мкм покрытие в течение 3 мин защищает лист полистирола от интенсивного пламени газовой горелки. Ряд огнезащитных материалов рекомендует фирма Impra, в том числе грунтовку Pyroplast-FS и вспучивающуюся композицию Pyroplast-HW.

Весьма интенсивно развиваются работы по созданию лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести в Японии. Здесь также можно указать самые разнообразие типы композиций, имеющих промышленное применение. Большое значение уделяется использованию в них перспективных огнезащитных компонентов как органической, так и неорганической природы. Такова, например, смола Bowfiner фирмы Sanyo Industries Ltd., выдерживающая температуру до 1300 °С и не выделяющая токсичных летучих продуктов, или также рекомендуемый в качестве пленкообразователя полимер фосфонитрилхлорида Phosnic 390 фирмы Nippon Fine Chemical. Один из путей создания огнезащитных покрытий, реализуемый в промышленных масштабах, связан с применением термостойких и сверхтермостойких связующих. Отметим, в частности, покрытия краской Neoguard на основе силиконовой смолы, выдерживающие температуру 700–1000 °С. Для примера ставших уже традиционными вспучивающихся покрытий приведем разработки

японской фирмы Daishi Paint, в основе которых – водоразбавляемые виниловые эмульсии.

Ряд лакокрасочных материалов для покрытий пониженной горючести выпускает датская фирма Hempels Marine Paints, в том числе тиксотропную эмульсионную краску для окраски деревянных подложек Contra-Flam 6707, водоосновную пастообразную композицию Contra-Flam 6709, формирующую огнезадерживающие покрытия, стойкие к удару и механическому износу, краску для стали и бетона Contra-Flam 6710, обеспечивающую огневую защиту конструкций в течение 4 ч. Указанные материалы рекомендуют наносить распылением по поверхностям, загрунтованным композициями Galvosil 1570 и Zinc 1353.

Несколько образцов, получивших широкую известность, предлагают фирмы Финляндии. Так, фирма Tikkurilan Värитеhtaat Oy разработала и выпускает краску Fireflex, предназначенную для окраски металлических подложек, и акрилатную краску растворного типа Non-fire 150/79 для нанесения на деревянные изделия. Для получения огнезащитных покрытий на различных подложках внутри помещений может быть использована водоэмульсионная краска Sadosan фирмы Sadolin. Она наносится в два слоя с общим расходом около 500 г/м² и образует покрытия вспучивающегося типа, формирующие при огневом воздействии вспененные слои с хорошими теплоизолирующими характеристиками. Покрытие допускает перекрывание алкидной эмалью Sadotex, что приводит к получению износостойкой и стойкой к моющим средствам системы.

Перечень современных зарубежных лакокрасочных материалов, ориентированных на получение эффективных пеногенных и непеногенных покрытий, безусловно можно было бы продолжить. Однако, на наш взгляд, здесь важнее отметить другое, а именно основные тенденции, характерные для зарубежного рынка органических покрытий пониженной горючести. Так, очевидно, что наибольшей популярностью пользуются водоразбавляемые лакокрасочные материалы. В Великобритании, например, на их долю приходится около 75 % продукции, идущей на получение огнезащитных покрытий. Все большее значение приобретают вспучивающиеся композиции, причем возрастает их потребление при защите изделий из древесины и других горючих материалов. Обращает на себя внимание и достаточно высокая стоимость покрытий, что, по всей видимости, можно отнести и к пеногенным, и к непеногенным их вариантам. Это в значительной степени обусловлено использованием в композициях эффективных огнезадерживающих компонентов, в том числе достаточно дорогих огнезащитных пленкообразователей, и трудоемкостью работ по подготовке поверхности к окраске. Подчеркнем также, что наблюдается определенная переориентация при отборе ранее широко применявшихся ингредиентов, несущих огнезащитную функцию. Например, существенно уменьшается роль оксида сурьмы (III) и асбеста.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ И ПОЖАРООПАСНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В исследовательской и производственной деятельности часто возникает необходимость сравнительной оценки пожарной опасности полимерных покрытий, а поэтому необходимы соответствующие критерии и классификационные тесты. Как уже подчеркивалось, горение полимерных композиционных материалов представляет собой сложный многостадийный процесс, закономерности протекания которого зависят не только от композиционного состава, молекулярной и надмолекулярной структур пленкообразователя, но и во многом определяется условиями возникновения и развития горения — источником зажигания, аэродинамикой потока окислителя, условиями тепло- и массообмена и т. д. Поэтому реальную оценку пожароопасности полимерных покрытий может дать только комплексное исследование, включающее определение параметров, характеризующих вероятность зажигания, предельные условия горения, скорость распространения пламени и последствия горения (дымообразование, токсичность продуктов пиролиза и горения).

Однако, даже оценка собственно горючести полимерных покрытий, т. е. их способности к возгоранию и самостоятельному горению, достаточно сложна из-за обилия методов испытаний. Стандартные методики, принятые в разных странах, различаются по типу источника зажигания, его максимальной температуре, времени воздействия на испытуемый образец, месту поджигания материала, размеру и форме образцов, направлению потока окислителя и распространения фронта пламени, свойствам окисляющей среды и прочим факторам. Например, в зависимости от размера образцов методы испытаний подразделяют на натурные и крупномасштабные (> 120 см), среднемасштабные (30–120 см) и маломасштабные (до 30 см) [44, с. 28]. Источником зажигания может быть пламя спиртовой или газовой горелки с фиксируемым составом газа, электрическая спираль (элемент Глобара), радиационная панель, дополнительно нагревающая образец, а также горящая таблетка уротропина или горящая спичка.

Испытания обычно сводятся к определению склонности полимерных материалов к воспламенению, предельных условий горения, а также дымообразования и токсичности продуктов пиролиза и горения.

Наиболее полное представление о пожароопасности материалов дают натурные и крупномасштабные испытания, имитирующие реальные условия пожара. Однако такие испытания дороги и их проводят, как правило, только на заключительном этапе программы исследований.

Рассмотрим подробно наиболее распространенные методики определения горючести и пожарной опасности органических покрытий.

Широко применяется на практике метод „огневой трубы” (ГОСТ 12.1.044—84). Прибор для испытаний состоит из камеры горения, представляющей собой стальную трубу внутренним диаметром 50 ± 3 мм, длиной 165 ± 5 мм и толщиной стенки $0,5 \pm 0,1$ мм, закрепленную на штативе, держателя образца, газовой горелки диаметром 7 мм, смотрового зеркала диаметром 50 мм, подвижно укрепленного на штативе.

Для испытаний изготавливают шесть образцов размерами $(150 \pm 3) \times (35 \pm 1)$ мм. Свободные пленки, склонные при нагревании к свертыванию, закрепляют в металлической рамке. Плавающие пленки помещают в полоски стеклоткани, свернутые петлей. В исследовательской практике часто также используют накраски испытуемого лакокрасочного материала на алюминиевой фольге. Образцы кондиционируют согласно ГОСТ 12423—66. Суть методики заключается в измерении времени самостоятельного горения и снижения массы пленки при горении. Для этого подготовленный и взвешенный образец подвешивают на крючок держателя образца в вертикальном положении по центру камеры горения, при этом расстояние между нижним срезом образца и низом камеры должно быть 5 ± 1 мм, а расстояние от нижнего конца образца до верхней кромки горелки — также 5 ± 1 мм. Горелка устанавливается по центру образца. Последний поджигается пламенем высотой 40 ± 5 мм в течение не более 2 мин. После возгорания образца горелку удаляют и фиксируют время самостоятельного горения (тления).

Остывший до комнатной температуры образец вынимают из прибора и взвешивают, определяя снижение массы образца.

Аналогичным образом испытывают остальные пять образцов. Материал относят к горючим, если:

1) самостоятельное горение и тление продолжалось более 60 с и снижение массы более чем у одного образца (из шести) превысило 20 %;

2) самостоятельное пламенное горение продолжалось менее 60 с, но пламя распространялось по всей поверхности образца при одновременном снижении массы более чем у одного образца свыше 90 %;

3) самостоятельное горение композиционного материала, состоящего из горючих и негорючих компонентов, продолжалось менее 60 с, но пламя распространилось по всей поверхности образца, и при этом выгорела вся органическая часть материала;

4) самостоятельное пламенное горение композиционного материала продолжалось более 60 с, а снижение массы составило менее 20 %; в таком случае снижение массы относят только к органической части материала.

Если вышеизложенные условия не выполняются, полимерный материал относится к трудногорючим и далее испытывается по методу КТ (ГОСТ 12.1.044—84).

Прибор для испытаний по методике КТ состоит из керамической огневой камеры прямоугольной или цилиндрической формы высотой 300 ± 10 мм, с толщиной стенок 16 ± 2 мм и с поперечным сечением $14400 \pm 0,01$ мм², газовой горелки внутренним диаметром 7 мм, асбестоцементной плиты размерами $(150 \pm 3) \times (60 \pm 1) \times (10 \pm 1)$ мм. Прибор снабжен системой измерения температуры в верхней части огневой камеры.

Для испытаний требуется четыре образца размерами $(150 \pm 3) \times (60 \pm 1)$ мм и массой не менее 6 г. Образцы готовят так же, как и при испытаниях по методу огневой трубы.

Исследуемый образец зажимают держателем, зажигают газовую горелку и включают потенциометр, на который выведена термопара, измеряющая температуру в верхней части камеры. После регулировки газовой горелки таким образом, чтобы температура газообразных продуктов горения составила 200 ± 5 °С, в камеру на 5 мин вводят образец и определяют время зажигания τ_3 . За τ_3 принимают время достижения максимальной температуры, записанной на диаграммной ленте потенциометра.

После определения τ_3 проводят три испытания с образцами исследуемого материала и одно тарировочное испытание с асбестоцементной плитой, воздействуя на каждый образец пламени горелки в течение найденного времени зажигания. По истечении этого времени горелку выключают и оставляют образец в огневой камере до остывания на время $20 \pm 0,1$ мин (τ_{20}), считая с момента ввода образца внутрь камеры.

В процессе испытания на диаграммной ленте потенциометра записывается температура газообразных продуктов горения.

По полученным кривым определяют площади под ними S_I^T (для тарировочного испытания) и S_I (для основного испытания). Начальным уровнем при определении S_I^T и S_I служит прямая, проведенная на диаграммной ленте через две точки, соответствующие температурам образца в начале испытания и в конечный период после истечения времени τ_{20} .

Показатель горючести K для каждого испытанного образца рассчитывают по формуле:

$$K = (S_I/S_I^T) - 1.$$

Среднее арифметическое результатов испытаний трех образцов $K_{ср}$ принимают за показатель горючести. Если $K_{ср} < 1$ или $K_{ср} > 1$, то для получения достоверных данных проводят три дополнительных испытания при времени зажигания $(\tau_3 + 10)$ с и три испытания при времени зажигания $(\tau_3 - 10)$ с. За окончательный результат принимают максимальное значение $K_{ср}$, полученное при времени зажигания $(\tau_3 - 10)$, τ_3 и $(\tau_3 + 10)$ с.

По значению $K_{ср}$ материалы классифицируют на: 1) трудногорючие ($K_{ср} \leq 1$); 2) горючие ($K_{ср} > 1$); 3) горючие трудновоспламеняющиеся ($1 < K_{ср} \leq 2,5$).

Среди маломасштабных методов определения предельных условий горения полимерных материалов, разграничивающих область их возможного горения и область, в которой этот процесс не происходит, наибольшее распространение получил метод кислородного индекса, отличающийся простым аппаратным оформлением и не имеющий равных по воспроизводимости (до 1 %) результатов испытаний. В то же время, следует отдавать себе отчет в том, что этот метод предназначен лишь для сравнительной оценки способности полимерных материалов гореть в условиях лабораторных исследований, и на основании исследований горючести того или иного конкретного материала методом КИ еще нельзя сделать окончательного вывода о степени пожарной опасности этого материала.

Метод КИ получил широкое распространение в целом ряде стран. Это привело к разработке соответствующих национальных стандартов: ГОСТ 12.1.044-84 (СССР), ASTM D2863-77 (США), BS2782 1982 (Великобритания), AFNOR NFT 51-071 (Франция), DIN 22117 (ФРГ) и др.

Как уже указывалось, КИ — минимальное содержание кислорода в кислородно-азотной смеси, при котором еще возможно свечеообразное горение материалов в условиях специальных испытаний. Значение КИ следует применять при разработке полимерных композиций пониженной горючести и контроля горючести.

Сущность метода заключается в зажигании вертикально закрепленного образца материала в кислородно-азотной среде и оценке результатов испытания. Изменяя концентрацию кислорода в смеси, определяют ее минимальное значение, при котором наблюдается самостоятельное горение образца.

Прибор для определения КИ состоит из следующих частей.

1. Кварцевая труба диаметром не менее 75 ± 1 мм и высотой 450 ± 5 мм, установленная вертикально на основании и снабженная в нижней части патрубком для ввода кислородно-азотной газовой смеси. Нижняя часть трубы на высоту 80–100 мм заполнена стеклянным бисером диаметром 3–5 мм для обеспечения равномерной скорости газового потока по сечению трубы. В верхней части труба открыта.

2. Держатель образца любой конструкции для удерживания образца за основание в вертикальном положении в центре камеры. Для фиксации пленочных образцов используется специальная металлическая рамка.

3. Система приготовления и подачи в трубу газовой смеси из двух ротаметров типа РМ первого класса точности с пределами измерения расхода газа до $2,5 \cdot 10^{-4}$ м³/с, запорных вентилей грубой и тонкой регулировки, баллонов с кислородом и азотом, снабженных редуктором, и трубопроводов для подачи газов.

4. Источник зажигания образца, представляющий собой газовую горелку с наконечником диаметром 2,5 мм, обеспечивающую высоту пламени от 12 до 20 мм при вертикальном разложении горелки.

Для испытаний подготавливают не менее 15 образцов пленочных материалов размерами 140×52 мм толщиной 130–140 мкм. Возможно испытывать пленки и других толщин. В этом случае сравнительные оценки допускаются только для пленок равной толщины. Перед испытаниями образцы кондиционируют при 23 ± 2 °С и относительной влажности 50 ± 5 % в течение 88–94 ч, если в нормативно-технической документации на материал нет других указаний.

Исходя из предварительных соображений (результатов предшествующих испытаний, расчетно-аналитических формул, литературных данных и т. п.), определяют концентрацию кислорода, с которой начинают исследование. Если таких соображений нет, то вначале поджигают образец на воздухе вне прибора. Если образец горит быстро, основной эксперимент начинают с 18 %-й концентрации кислорода, если горит медленно или неустойчиво — с 21%-й, если не горит — с 25%-й.

Испытания проводят при 23 ± 2 °С. Образец закрепляют за основание вертикально по центру трубы так, чтобы его верхний край находился на расстоянии не менее 100 мм от верхнего открытого края трубы. Для фиксации пленок используют рамку. Для самоподдерживающихся образцов использование рамки не обязательно. Регулировкой запорных вентилей устанавливают требуемую концентрацию кислорода в азотно-кислородной смеси. Предварительно градуируют ротаметры с тем, чтобы общий расход газов через колонку обеспечивал скорость потока 4 ± 1 см/с.

Систему продувают газовой смесью в течение 30 ± 2 с. Затем образец поджигают горелкой так, чтобы его верхний торец был полностью охвачен пламенем. ГОСТ 12.1.044–84 устанавливает два метода зажигания. По первому методу пламени горелки воздействуют непосредственно на верхний торец образца, не касаясь пламенем боковых поверхностей и стараясь охватить пламенем всю поверхность торца. По второму методу, применяемому только для пленок, пламенем горелки воздействуют на верхний торец и боковые поверхности образца на расстоянии до 6 мм от верхнего торца. В любом случае продолжительность зажигания составляет не более 30 с. При охвате пламенем всего торца зажигание считают законченным, горелку удаляют, включают секундомер и наблюдают за горением образца. Если он горит более 3 мин или если за меньшее время длина его сгоревшей части достигнет 50 мм (по второму методу зажигания 100 мм), опыт прекращают, образец гасят, заменяют его и повторяют испытание, но уже при меньшей концентрации кислорода в смеси, проходящей через трубу. Если образец горит менее 3 мин или за большее время прогорает менее чем на 50 мм (100 мм), то концентрацию кислорода увеличивают. В результате определяют такие два значения концен-

трации кислорода, различающиеся не более, чем на 1 %, при одном из которых образец горит (т. е. достигается один из критериев горения: продолжительность горения не менее 3 мин или длина распространения пламени 50 или 100 мм), а при другом не горит (т. е. ни один из критериев не выполняется).

Следовательно, методом устанавливается такая минимальная концентрация кислорода в смеси с азотом, при которой еще наблюдается устойчивое самостоятельное горение образца в течение 180 ± 3 с или за меньшее время он сгорает на 50–100 мм своей длины. За КИ материала принимают среднее арифметическое значение из результатов не менее трех определений минимальной концентрации кислорода, удовлетворяющих приведенным критериям.

Для более точного определения КИ ГОСТ 12.1.044–84 устанавливает дальнейшие измерения с шагом 0,2 % с последующей статистической обработкой результатов испытаний с помощью метода Диксона.

Известны также модифицированные методики определения КИ, предусматривающие поджигание образца снизу и горизонтально [1, с. 217], испытания образцов, армированных стеклотканью, и образцов на подложке.

ГОСТ 12.1.044–84 предусматривает также метод установления индекса распространения пламени. Индекс распространения пламени — условный безразмерный показатель, характеризующий способность веществ распространять пламя по поверхности. Значения этого индекса применяются для классификации материалов.

Строительные материалы, полимерные пленки и покрытия подразделяются на следующие категории:

- 1) не распространяющие пламя, когда среднее арифметическое значение индекса распространения пламени равно 0;
- 2) медленно распространяющие пламя, когда среднее арифметическое значение индекса распространения пламени составляет от 0 до 20 включительно;
- 3) быстро распространяющие пламя, когда среднее арифметическое значение индекса распространения пламени свыше 20.

Сущность метода определения индекса распространения пламени заключается в оценке скорости перемещения фронта пламени по поверхности образца материала, помещенного в зону действия теплового излучателя.

Установка для экспериментального определения индекса распространения пламени состоит из радиационной панели размерами 250×470 мм, включающей три горелки ИК-излучения, держателя образца, системы измерения температуры.

Для испытания готовят пять образцов покрытий любой исследуемой толщины. Покрытия наносят на подложку размерами $(320 \pm 2) \times (140 \pm 2)$ мм. В качестве подложки применяют тот материал, который принят

в реальном изделии. Образцы перед испытаниями кондиционируют в течение 48 ч при температуре 20 ± 2 °С. На испытываемой поверхности наносят риски через каждые 30 мм. Участки между рисками нумеруют сверху вниз от 0 до 9. Перед испытаниями радиационную панель нагревают таким образом, чтобы обеспечить плотность теплового потока на нулевом участке образца 32 кВт/м^2 , на пятом участке 20 кВт/м^2 , на девятом участке 12 кВт/м^2 . Температура нагрева покрытия составит 850–900 °С.

Перед испытаниями проводят тарировку установки, которая заключается в определении теплового коэффициента β , характеризующего количество теплоты, подводимой в единицу времени к поверхности образца и необходимой для повышения температуры дымовых газов на 1 °С. Для этого в рамке держателя закрепляют асбоцементную негорючую плиту. Угол между плоскостью плиты и радиационной панелью 30°, расстояние от верхнего края плиты до пламени — не менее 70 мм. Начальную температуру дымовых газов t_0 определяют через 15 мин. Затем к асбоцементной плите на половине ее длины подносят зажженную газовую горелку (размер выходного отверстия горелки $40 \times 0,5$ мм, скорость тепловыделения $3,1 \text{ кДж/с}$, плоскость выходного отверстия горелки параллельна плите и находится к плите не ближе, чем на расстоянии 10 мм). Через 10 мин определяют установившуюся температуру дымовых газов t_1 . Коэффициент β [в $\text{кДж}/(\text{с} \cdot \text{°С})$] рассчитывают по формуле:

$$\beta = q_r G / (t_1 - t_0),$$

где q_r — удельная теплота сгорания газа, кДж/л ; G — расход газа в горелке, л.

В качестве β принимают среднее арифметическое значение из результатов пяти тарировочных испытаний.

Перед испытанием собственно образца материала t_0 определяют аналогично. Далее определяют следующие параметры:

а) время τ_0 от начала испытания до момента прохождения фронтом пламени нулевой отметки, с;

б) время τ_i , в течение которого фронт пламени проходит i -й участок поверхности образца ($i = 1, 2, 3, \dots, 9$), с;

в) расстояние l , на которое распространится пламя, мм;

г) максимальную температуру дымовых газов $t_{\text{макс}}$, °С, и время ее достижения $\tau_{\text{макс}}$ (от начала испытания), с.

Испытание длится либо 10 мин, либо до прекращения распространения пламени или до достижения $t_{\text{макс}}$.

Индекс распространения пламени I рассчитывается по формуле:

$$I = \left[0,0115 \beta \frac{(t_{\text{макс}} - t_0)(\tau_{\text{макс}} - \tau_0)}{\tau_0} \left(1 + 0,2l \sum_{i=1}^n \frac{l}{\tau_i} \right)^{0,5} \right],$$

где 0,0115 — размерный коэффициент, Вт^{-1} ; 0,2 — размерный коэффициент, с/мм.

Среднее из пяти значений I , полученных при параллельных испытаниях, принимают за индекс распространения пламени.

Широко распространенной методикой испытаний является методика определения длины затухания пламени. Этот показатель является арбитражным при определении горючести многих промышленных материалов. В частности, в технических условиях на алкидную эмаль ПФ-218 различных цветов пониженной горючести (ТУ 6-10-673—74) предусматривается, что длина затухания пламени не должна превышать 70 мм.

Методика измерения длины затухания пламени определена ГОСТ 618—73. На лист алюминиевой фольги размером 300×300 мм и толщиной 40—50 мкм наносят краскораспылителем один слой эмали толщиной 18—23 мкм и сушат в термостате в течение 4 ч при температуре 100—110 °С. После этого обрезают края фольги и из середины вырезают три полосы размерами 200×35 мм каждая. Окрашенную полосу фольги захватывают щипцами за один конец, а другой конец (серединой) вводят в пламя спиртовой горелки с высотой пламени 30 мм и держат 10 с. При этом наблюдают, как распространяется пламя на высоте образца и измеряют длину сгоревшей пленки (обуглившегося участка). Среднее значение из результатов трех определений, выраженное в мм, принимают за показатель длины затухания пламени.

Для оценки огнезащиты деревянных изделий лакокрасочными покрытиями применяются ряд методов. Так, метод фанерных образцов используется совместно с методом „огневой трубы”. Для испытаний берут 12 фанерных, окрашенных, подготовленных аналогично методике „огневой трубы”, образцов размером 70×140×4 мм и устанавливают наклонно под углом 35° к горизонтальной поверхности между двумя параллельными железными стенками. Под образец на расстоянии 20 мм от нижнего торца подводят пламя газовой или спиртовой горелки. Образец выдерживают в пламени газовой горелки 2 мин, в пламени спиртовой горелки — 2,5 мин. После удаления горелки фиксируют продолжительность самостоятельного горения (тления). Материал признается негорючим, если время самостоятельного горения менее 1 мин, а снижение массы — менее 20 %.

Для определения огнезащитных свойств покрытий по древесине широко применяется также метод керамической трубы по ГОСТ 16363—76. Сущность его заключается в определении снижения массы образцов древесины, обработанной испытываемыми покрытиями, при огневом испытании в условиях, благоприятствующих аккумуляции теплоты. Для испытаний используют прибор, основной частью которого является керамический короб размерами 300×120×120 мм и толщиной стенок 16 мм. Изнутри он выкладывается несколькими слоями алюминиевой фольги толщиной 14—50 мкм. Короб устанавливается на металлической подставке, снабженной створками для регулирования тяги. Огневая нагрузка создается газовой горелкой диаметром 9 мм.

Горелка обеспечивает расход газа ~ 1 л/мин. Образец подвешивают на высоте 60 ± 2 мм выше верхней кромки горелки. Испытывают сосновые образцы размерами $150 \times 60 \times 30$ мм, причем наибольший размер образца берется вдоль волокон. Число образцов не менее 15. Образцы окрашивают со всех сторон. Толщина покрытия не регламентируется. После нанесения покрытия образцы сушат на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности воздуха не более 70 % в течение 14 сут (состав не содержит органических растворителей) или не менее 21 сут (лакокрасочный материал содержит органические растворители). Образец считается достаточно высушенным, если его масса изменяется не более, чем на 0,5 % за 48 ч. Высота пламени горелки устанавливается 15–25 см. Время выдержки образца в пламени 2 мин. Сразу после прекращения пламенного горения образца закрывают створки подставки и оставляют образец в коробе до полного остывания. Затем образец извлекают из прибора и, после 12 ч выдержки в комнатных условиях, взвешивают. По результатам испытаний 10 образцов (не менее) определяют среднее арифметическое значение снижения массы. Если снижение массы не более 9 %, покрытие обеспечивает получение трудногораемой древесины; если снижение массы от 9 до 30 %, покрытие обеспечивает получение трудновоспламеняемой древесины; если снижение массы 30 % и более, покрытие не обеспечивает огнезащиты.

Поскольку в методе керамической трубы нет больших теплопотерь в окружающую среду, метод является достаточно точным и воспроизводимым.

Рассмотрим некоторые главнейшие методы испытания покрытий, принятые за рубежом. Следует заметить, что наряду с тестами, о которых будет сказано ниже, ранее рассмотренные методики (кислородного индекса, индекса распространения пламени), используемые в СССР, также широко применяются и в других промышленно развитых странах.

Например, в Великобритании принят тест, описанный в британском стандарте BS 476, р. 7. Образец размерами 300×100 мм и толщиной до 3 мм помещают под прямым углом к радиационной панели, которая обеспечивает определенный тепловой градиент вдоль образца. Поверхность образца приводят в соприкосновение с пропановым пламенем вблизи излучающего элемента. Время экспозиции в пламени 1 мин. Далее наблюдают за распространением пламени вдоль поверхности пленки. В соответствии с результатами испытаний — расстоянием, на которое образцы выгорают за 1 мин, лакокрасочные покрытия подразделяют на 4 группы:

I — менее 76 мм; II — менее 150 мм; III — менее 230 мм; IV — более 230 мм от точки поджигания.

Во Франции распространен тест по стандарту NF-P92-501. Образец покрытия подвергается воздействию излучения, и на его поверхность направляется пропановое пламя. В дополнение к измерению расстояния,

на которое распространяется пламя, измеряют время воспламенения и температуру выделяющихся газов. По результатам испытания определяется горючесть материала и проводится классификация.

В США принят ряд испытаний материалов, в том числе и полимерных покрытий, на горючесть. Например, для оценки горючести тонких пленочных материалов согласно методике ASTM D635 образец размерами 123X13 мм поджигают в противотоке газообразного окислителя воздуха бунзеновской горелкой. Образец располагается горизонтально; время поджигания не более 30 с; температура пламени около 960 °С. По результатам такого простого испытания проводится классификация материалов на негорючие (не воспламеняются в указанных условиях), самозатухающие (воспламеняются, но после удаления источника зажигания наблюдается срыв пламени) и горючие.

Более жесткие условия испытания предусмотрены методикой ASTM D568. Здесь образец размерами 457 X 25 мм поджигают снизу пламенем бунзеновской горелки. Время экспозиции 15 с. Если за это время не происходит воспламенения, материал считается негорючим. Если пламя после удаления горелки распространилось не более чем на 76 мм, считая от точки поджигания, материал считают самозатухающим, если более чем на 76 мм, — горючим.

Разработаны и другие методики испытаний тонких пленочных материалов: поджигание образца размерами 404 X 304 мм, расположенного под углом 45 °С к горизонтали, снизу пламенем, образующимся от сгорания 1 мл этанола, с последующей оценкой длины распространения пламени и характера горения (ASTM C209); поджигание образца размерами 457 X 157 мм, расположенного под углом 70° к горизонтали, сверху пламенем газовой горелки при одновременном воздействии теплового излучения от терморрадиационной панели, разогретой до 670 °С. Оценивается длина распространения пламени, тепловыделение, дымообразование (ASTM E162). По методике ASTM D1360 горючесть покрытий определяется в металлическом кабинете. Покрытие наносят на деревянную панель, которую помещают на металлическую раму под углом 45° к горизонтали. На панель действуют пламенем, полученным от сгорания 1–5 мл этанола. Наблюдают за распространением пламени вдоль поверхности панели во время горения.

Рассмотрим кратко распространенный в США туннельный метод (ASTM E84) — один из наиболее популярных крупномасштабных методов испытаний. Измеряется скорость распространения пламени, тепловыделения и дымообразование при горении. Метод признан приближенным к условиям реального пожара. Окрашенный образец размерами 7620X500 мм располагается горизонтально. Поджигание осуществляется двумя горелками, установленными на 190 мм ниже образца на расстоянии 300 мм от его конца, с высотой пламени 1350 мм. Горючесть оценивают по относительной шкале, согласно которой скорость распро-

странения пламени по поверхности асбоцементной плиты принимается за 0, а по поверхности дубовой панели — за 100. Материалы по скорости распространения пламени — подразделяют на :

а) невоспламеняющиеся — от 0 до 25; б) огнезадерживающие — от 25 до 50; в) медленносгораемые — 50—75; г) воспламеняющиеся — 75—100; д) легкосгораемые — свыше 100.

На основании испытаний по этому методу установлено, что наилучшую защиту деревянных внутренних конструкций пассажирских железнодорожных вагонов обеспечивает двухслойное покрытие из эпоксидной вспучивающейся двухупаковочной краски, с общей толщиной покрытия 300 мкм [186].

Что касается методов определения дымообразования, то специально для покрытий такие не разработаны, но можно воспользоваться методиками, применяемыми для пластмасс (ASTM E84, ASTM E162, ASTM D2843—70), по которым определяется оптическая плотность дыма и скорость дымообразования.

Специальные методики разработаны для определения огнезащитных свойств вспучивающихся красок (ASTM D1360, ASTM D1361, DIN 53-382), согласно которым наблюдают за изменением толщины слоя краски при действии пламени и измеряют зону обугливания деревянной подложки. Аппаратура для этих испытаний состоит из специальной горелки, дающей стабильное пламя постоянной длины. Образец устанавливается под горелкой под углом 45° на расстоянии от 30 до 160 мм. Размеры образца 200×300 мм, толщина покрытия может достигать 10 мм.

В заключение отметим, что иногда применяются весьма оригинальные, простые экспресс-методы определения горючести покрытий. Например, для лаков на основе ненасыщенных полиэфиров применяется такой способ, как тушение горячей сигареты непосредственно на покрытии. Если после этого на последнем нет видимых разрушений, оно считается выдержавшим испытание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложная и многообразная проблема создания современных органических покрытий пониженной горючести может быть решена только при всестороннем подходе. Лишь в этом случае можно ожидать ощутимого прогресса в данной области, когда покрытия при сохранении или даже улучшении комплекса их основных защитно-декоративных характеристик будут отличаться надежной огнезащищенностью и обеспечивать существенное снижение пожароопасности окрашенных объектов.

Прежде всего необходима активизация научно-исследовательских работ, направленных на глубокое изучение процессов горения полимерных пленок и покрытий, а также их ингибирования посредством приме-

нения различных антипиренов и других компонентов. В этой связи важное значение приобретает использование новейших инструментальных методов исследования, в том числе газохроматографического, масс-спектрометрического и спектрального анализов. Поскольку же условия эксперимента могут значительно влиять на количественный и даже качественный состав продуктов высокотемпературной деструкции композиций, по-прежнему актуальным остается вопрос стандартизации методик, определяющих горючесть, с тем, чтобы в каждом конкретном случае испытания наилучшим образом отвечали реальным условиям воспламенения и горения. То же можно отнести и к классификационным испытаниям материалов.

Очевидно, что следует ожидать все большего вовлечения в рецептуры лакокрасочных композиций новых перспективных пленкообразователей, характеризующихся минимальной горючестью, а также эффективных антипиренов, отличающихся низкой токсичностью продуктов их разложения и незначительным дымовыделением при горении. Важное значение при этом будут приобретать компоненты многофункционального действия, например, замедлители горения типа реагентов, одновременно играющих роль регуляторов полимеризации.

Несомненно должно увеличиться число работ, направленных на получение лакокрасочных материалов, позволяющих не только формировать покрытия пониженной горючести, но и обеспечивающих пожаробезопасность при их производстве и применении. Естественно, что основное решение этой задачи связано с разработкой водных и водоразбавляемых красок.

Можно ожидать повышения интереса к проблемам, связанным с поиском комплексных систем антипиренов, обеспечивающих максимальный эффект ингибирования горения при минимальном содержании, влиянием антипиренов на технологические и эксплуатационные свойства лакокрасочных материалов и покрытий, созданием композиций без галогенсодержащих антипиренов, оптимизацией состава многокомпонентных композиций с учетом сложного характера взаимодействий между антипиренами, пленкообразователями, пигментами, наполнителями и другими добавками.

Дальнейшее развитие, возможно, получат нетрадиционные подходы при создании покрытий пониженной горючести. Например, термообработка эпоксидных материалов в присутствии кислорода приводит в определенных условиях к значительному снижению горючести.

Хотя получение покрытий пониженной горючести требует определенных усилий и затрат, однако они, несомненно, оправдают себя, поскольку будут способствовать решению важнейших научно-технических проблем в электронной и радиопромышленности, автомобиле-, судо-, вагоно- и самолетостроении, ракетно-космической технике, повышению пожаробезопасности в различных отраслях промышленности, снижению ущерба от пожаров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Асеева Р. М., Заиков Г. Е.* Горение полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 280 с.
2. *Bostic I. E., Yen K.-N., Barner R. H.*//J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. № 2. P. 471–482.
3. *Hoke C. E.*//SPE Journal. 1973. V. 29. № 5. P. 36–40.
4. *Халтуринский Н. А., Попова Т. В., Берлин Ал. Ал.*//Усп. химии. 1984. Т. 53. №2, С. 326–346.
5. *Kachi H., Jellinek H. H. G., Hall M.*//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 1131–1140.
6. *Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И., Либрович В. Б. и др.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
7. *Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Репкин В. Ю. и др.*//Высокомолекулярное соединение. 1982. Т. А 24. № 6. С. 1252–1256.
8. *Копылов В. В., Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А. и др.* Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. 224 с.
9. *Гришин А. М., Якимов А. С.*//ФГВ. 1978. Т. 14. № 2. С. 39–48.
10. 15th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1974. 1795 p.
11. *Зельдович Я. Б.*//ЖТФ, 1949. Т. 19. № 10. С. 1199–1210.
12. *Williams F. A.*//Prog. Energy Comb. Sci. 1982. V. 8. № 2. P. 317–324.
13. Основы горения углеводородных топлив: Пер. с англ./Под ред. Л. Н. Хитрина. М.: Издательский центр «Химия», 1960. 663 с.
14. *Martin F. J.*//Comb. and Flame. 1968. V. 12. № 2. P. 125–135.
15. *Krishnamurthy L.*//Comb. Sci. and Technol. 1975. V. 10. № 1, P. 21–26.
16. *Shultz R. D., Dekker A. O.*//5th Symp. (Intern.) on Combustion. N.-Y., 1955. P. 261–271.
17. *Штейнберг А. С., Улыбин В. Б.*//ФГВ. 1969. Т. 5. № 1. С. 31–36.
18. *Хансел И. Г., Мак Алеви Р. Ф.*//Ракетн. техн. и космонавт. 1966. Т. 4. № 4. С. 94–100.
19. *Гальченко А. Г., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.*//Высокомолекулярное соединение. 1980. Т. А22. № 1. С. 16–21.
20. *Brauman S. K., Chen J. J., Matzinger D. P.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 6. P. 1831–1845.
21. *Гибов К. М., Абдикаримов М. Н., Жубанов Б. А.*//Высокомолекулярное соединение. 1978. Т. А20. № 12. С. 2688–2693.
22. *Репкин В. Ю., Лыков А. Д., Машляковский Л. Н.*//Высокомолекулярное соединение. 1985. Т. Б27. № 6. С. 452–456.
23. Горение гетерогенных и газовых систем. Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. 109 с.
24. *Keeney C. N.*//Adhesive Age. 1978. V. 21. № 3. P. 25–30.
25. *Vakoš D., Rychly J.*//Plasty a Kaučuk. 1981. V. 18. № 1. P. 43–47.
26. *Burge S. Y., Tipper C. F. H.*//Comb. and Flame. 1969. V. 13. № 10. P. 495–500.
27. *Delbourgo R.*//Oxid. Communicat. 1982. V. 2. № 3–4. P. 207–220.
28. *Mayo L.*//Polymer Letters. 1976. V. 14. № 7. P. 713–720.
29. *Jakes K. A., Drews M. J.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1921–1940.
30. *McAlevy R. F., Hansel J. G.*//AJAA Journal. 1965. V. 3. № 2. P. 244–255.
31. *Fenimore C. P., Johnes G. W.*//Comb. and Flame. 1966. V. 10. № 2. P. 295–305.
32. *Meisters M.*//Mod. Plast. 1975. V. 9. № 1. P. 76–82.
33. *Brauman S. K.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1977. V. 15. № 6. P. 1507–1510.
34. *Wilkie C. A., Tettegrew J. W., Brown C. E.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 409–417.

35. *Seshadri K., Williams F. A.*//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1755–1764.
36. *Wall L. A.*//Flammability of Solid Plastics. Westport, 1976. V. 7. P. 323–330.
37. *Straus S., Madorsky S.*//J. Res. of NBS: Phys. and Chem. 1962. V. 66. № 5. P. 121–134.
38. *Fristrom R. M.*//J. Fire and Flammab., 1974. V. 5. № 2. P. 289–294.
39. *Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г.*//Высокомогл. соед. 1972. Т. А14. № 9. С. 1573–1579.
40. *Минскер К. С., Федосеева Г. Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979. 272 с.
41. *Осава Д.*//Кобунси. 1976. Т. 26. № 5. С. 327–337.
42. *Репкин В. Ю., Тюрин С. А., Лыков А. Д. и др.*//Высокомогл. соед. 1987. Т. А27. №3. С. 532–536.
43. *Van Krevelen D. W.*//Polymer. 1975. V. 16. № 8. P. 615–620.
44. *Асеева Р. М., Заиков Г. Е.* Снижение горючести полимерных материалов. М.: Знание. 1981. 64 с.
45. *De Ris J. N.*//12th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1969. P. 241–252.
46. 13th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1971, 1039 p.
47. *Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.*//Высокомогл. соед. 1979. Т. А21. № 5. С. 1199–1207.
48. *Magee R. S., McAlevy R. F.*//J. Fire and Flammab. 1971. V. 2. № 2. P. 271–278.
49. *Рыбанин С. С.*//ДАН СССР. 1977. Т. 235. № 5. С. 1110–1113.
50. Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов. Волгоград, 1983. 214 с.
51. *McAlevy R. F., Magee R. S., Wrubel J. A. e. a.*//AJAA Journal. 1967. V. 5. № 2. P. 265–275.
52. *Репкин В. Ю., Асеева Р. М., Рубан Л. В. и др.*//Высокомогл. соед. 1987. Т. А29. № 6. С. 1293–1298.
53. *Hirano T., Sato K.*//Comb. and Flame. 1974. V. 23. № 1. P. 233–240.
54. *Perrins L. E., Pettet K. J.*//J. Fire and Flammab. 1974. V. 5. № 1. P. 85–90.
55. *Марголин А. Д., Крупкин В. Г.*//ДАН СССР. 1976. Т. 228. № 6. С. 1395–1398.
56. *Марголин А. Д., Крупкин В. Г.*//ФГВ. 1978. Т. 14. № 2. С. 56–63.
57. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. 120 с.
58. *Lee C. K.*//J. Fire and Flammab. 1976. V. 7. № 1. P. 104–110.
59. *Алдабаев Л. И., Бахман Б. Н. и др.*//ФГВ. 1981. Т. 17. № 2. С. 82–85.
60. *Кисилев В. Ф., Ткаченко В. З., Фукалов В. Г.* Современные методы испытания судостроительных материалов на горючесть. М.: Судостроение, 1973. 144 с.
61. *Воробьев В. Н., Бычихина Л. В., Базенкова Е. Н. и др.*//Высокомогл. соед. 1984. Т. А26. № 10. С. 2181–2185.
62. *Марголин А. Д., Крупкин В. Г.*//ДАН СССР. 1981. Т. 257. № 6. С. 1369–1373.
63. *Кастерина Т. Н., Калинина Л. С.* Химические методы исследования синтетических смол и пластмасс. М.: Госхимиздат, 1963. 284 с.
64. *Nelson G. L., Webb J. L.*//Advances in Fire Retardant Textiles. N. -Y., 1973. Part 3. V. 5. P. 271–370.
65. The Combustion of Organic Polymers/Ed. by C. F. Cullis, M. M. Hirschler. Oxford: Clarendon Press, 1980. 420 p.
66. *Vijayakumar C. T., Fink J. K.*//Thermochemica Acta. 1982. Bd. 59. № 1. S. 51–61.
67. *Van Krevelen D. W.*//Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers. Warszawa, 1977. P. 119–139.
68. *Кодолов В. И.* Замедлителя горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
69. *Johnson P. R.*//J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 2. P. 491–504.

70. *Асеева Р. М., Рубан Л. В., Серков Б. Б. и др.*//Пласт. массы. 1983. № 1. С. 34–37.
71. *Chatain M., Chesne L.*//Rev. gen. caoutch. plast. 1975. V. 50. № 6. P. 695–700.
72. *Ohe H., Matsuura K.*//Text. Res. J. 1975. V. 45. № 11. P. 778–784.
73. *Pal K.*//Müanyag és gumi. 1980. V. 17. № 7. P. 204–207.
74. *Кодома Т., Окуда И.*//Когё дзайрё: Eng. Mater. 1975. T. 23. № 9. С. 55–60.
75. *Шенкер М. А.*//Методы получения и изучения свойств галогенорганических соединений. М., 1985. С. 45–49.
76. *Nagai H.*//Plast. Mater. 1977. V. 18. № 8. P. 21–25.
77. *Plast. Comp.* 1985. V. 8. № 5. P. 66–80.
78. *Онозука М., Assashina M.*//J. Macromol. Sci. 1969. V. C3. № 2. P. 235–280.
79. *Минскер К. С., Луцицкий В. В., Заиков Г. Е.*//Высокомогл. соед. 1981. Т. А23. № 3. С. 483–497.
80. *Lyons J. W.* The Chemistry and Uses of Fire Retardants. N.Y.: J. Wiley Intersci., 1970. 462 p.
81. *Dixon-Lewis J., Simpson R.*//16th Symposium (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1976. P. 1111–1119.
82. *Larsen E. A., Lundwig R. B.*//J. Fire and Flammab. 1979. V. 10. № 1. P. 69–80.
83. *Petrella R. V., Sallers G. D.*//Fire Technol. 1970. № 5. P. 93–100.
84. *Акопян С. В., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А. и др.*//ДАН СССР. 1982. Т. 264. № 3. С. 623–625.
85. Ингибирование цепных газовых реакций/Под ред. Г. И. Ксандопуло. Алма-Ата, 1971. 244 с.
86. *Федеев С. С., Румянцев В. Д.* Ингибирование горения полиолефинов галогенсодержащими антипиренами. М.: НИИТЭхим, 1982. 38 с.
87. *Гаершлов Б. Г.*//ЖПХ. 1980. Т. 53. № 10. С. 2937–2939.
88. *Bowner I. G., Draganov S. M., Sparagve R. M.*//J. Fire and Flammab. 1972. V. 13. № 2. P. 226–237.
89. *Kandpal L. D.*//Indian J. Technol. 1985. V. 23. № 1. P. 35–38.
90. *Kunststoffe.* 1983. Bd. 17. № 1–2. S. 56–58.
91. *Tonval I.*//Plast. Compounds. 1985. V. 8. № 3. 106–117.
92. *Гибов К. М., Жубанов Б. А., Шановалова Л. Н.*//Высокомогл. соед. 1984. Т. Б26. № 2. С. 108–110.
93. *Granzow A., Cannelongo J. F.*//J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 3. P. 689–701.
94. *Freudenberger V., Jakob F.*//Angew. makromol. Chem. 1982. Bd. 105. № 1. S. 203–215.
95. *Martin F. J., Price K. R.*//J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. № 1. P. 143–168.
96. *Papa A. J., Proops W. R.*//J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 9. P. 2361–2373.
97. *Yeh K.-N., Barker R. H.*//Text. Res. Journal. 1971. V. 41. № 11. P. 932–938.
98. *Flame Retardants/Ed. C. Hilado.* N.Y.: Technomic Public Co., 1973. 252 p.
99. *Sherr A. E., Gillman H. G., Klein H. G.*//Adu. Chem. Sec. 1968. V. 85. P. 307–317.
100. *Heymer G.*//Act. Congr. Int. Compos. Phosphores. Rabat, 1977. P. 221.
101. *Hastie J. W., McLee C. L.* NBS Final Report NBSIR. 75–741. Washington, D. C., 1975. 95 p.
102. *Hastie J. W.*//J. Res. NBS. 1973. V. 77A. № 6. P. 733–754.
103. *Fenimore C. P., Gones J. W.*//Comb. and Flame. 1964. V. 8. № 2. P. 133–137.
104. *Weil E. D.*//Flame Retardant Polymeric Materials/Ed. by M. Lewin, S. Atlas, E. Pearce. V. 2. N.Y.: Plenum Press, 1978. P. 103–131.
105. *Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.*//Высокомогл. соед. 1978. Т. Б20. № 11. С. 873–875.
106. *Gruntfect I. J., Joung E. M.*//Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat.: Plast. Prepr. 1962. V. 22. № 1. P. 113–124.
107. *Ушков В. А., Асеева Р. М., Андрианов Р. А. и др.*//Пласт. массы. 1975. № 12. С. 36–40.

108. *Inagaki N., Onishi H., Kumisada H. e. a.*//J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 1. P. 217–224.
109. *Сакаи Y.*//Кагаку когё, 1976. Т. 27. № 9. С. 984–988.
110. *Stackman R. W.*//Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982. V. 21. P. 332–336.
111. *Nametz R. C.*//Ind. Eng. Chem. 1967. V. 59. № 5. P. 99–116.
112. *Кодолов В. И., Сапогова Л. А., Бунина И. В. и др.*//Высокомолекул. соед. 1968. Т. А10. № 11. С. 2541–2549.
113. *Спасский С. С., Кодолов В. И., Копылов А. И. и др.*//Пласт. массы. 1965. № 2. С. 13–15.
114. *Бобырев В. Г., Хардин А. П.*//Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград, 1973. С. 24–32.
115. *Кодолов В. И., Спасский С. С.*//Элементоорганические полифункциональные соединения: Тр. ин-та химии УФАИ СССР. Свердловск, 1971. Вып. 21. С. 19–22.
116. *Tou A. D., Cooper R. S.*//J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 2191–2195.
117. *Koutinas A. A., Kafloglou N. K.*//J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 28. № 1. P. 123–133.
118. *Судзинобу Х., Исао Ф.*//Sci. Eng. Rev. Doshiba Univ. 1961. V. 2. № 1. P. 67–69.
119. *Андреанов Р. А., Калинин В. И., Максудов Ю. И. и др.* Огнестойкость полимерных строительных материалов. М.: ВНИИЭСМ, 1973. 60 с.
120. *Кодолов В. И., Сапогова Л. А., Спасский С. С.*//Пласт. массы. 1969. № 10. С. 40–43.
121. *Роговин З. А., У. Мэй-Янь, Тюганова М. А.*//Высокомолекул. соед. 1963. Т. 5. № 3. С. 506–511.
122. *Борисенко З. В., Сорокин О. С., Роскин Е. С.*//Хим. волокна. 1973. № 5. С. 55–56.
123. *Мороş W., Pawlowski P.*//Aktüel. 1978. Bd. 32. № 1. S. 15.
124. *Жевлаков А. Ф., Болодьян И. А., Мелихов А. С. и др.*//Хим. волокна. 1976. № 5. С. 28–30.
125. *Ефимович Л. Е., Федеев С. С., Суртаев А. Ф. и др.*//Пласт. массы. 1985. № 5. С. 48–50.
126. *Dickens E. D.*//J. Fire Sci. 1984. V. 2. № 2. P. 123–141.
127. *Осипова Л. В., Барабанова А. В.*//Хим. пром. за рубежом. 1976. № 6. С. 3–39.
128. *Walker A. G.*//Progr. Org. Coat. 1979. V. 7. P. 279–287.
129. *Родионова Р. В., Ощуркова И. Г., Пишонина Т. И., Волков В. А.*//Лакокрасочн. м-лы и их применение. 1986. № 2. С. 54–56.
130. Лакокрасочные материалы на основе акриловых смол. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 56 с.
131. *Плотникова Р. Н.*//Материалы 2-й научн.-практ. конф. молодых ученых и специалистов Воронеж. технол. ин-та по актуальным вопр. Прод. прогр. Воронеж, 1986. С. 55–57. Деп. в ЦНИИТЭИпищепром 23.05.86, № 1334-гш.
132. *Weiss R. A., Lenz R. W.*//J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 8. P. 2443–2452.
133. *Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А., Нелюбин Б. В., Праведников А. Н.*//Пласт. массы. 1985. № 7. С. 25–30.
134. *Buszard D. L., Allodi G. P.*//Poliplasti. plast. rinforz. 1980. V. 28. № 268. P. 87–92, 99.
135. *Knightley J.*//Paint Manuf. 1980. V. 50. № 6. P. 19–20.
136. *Wessling R. A.*//Mod. Paint a. Coat. 1982. V. 72. № 10. P. 148–154.
137. *Eligood B.* J. Oil a. Col. Chem. Assoc. 1985. V. 68. № 7. P. 164–169.
138. Состояние и перспективы развития работ по антипиренам. Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1981. 86 с.

139. *Киреева В. Г.* Использование полимеризационных смол при получении лакокрасочных материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 49 с.
140. *Шулындин С. В., Борисова Н. Х., Губанов Э. Ф., Иванов Б. Е.*//Высокомогл. соед. 1975. Т. Б17. № 10. С. 752–756.
141. *Finishing.* 1985. V. 9. № 11. P. 27–28.
142. *Бугоркова Н. А., Пясецкая Л. В., Куцанская Т. Г. и др.*//Пласт. массы. 1983. № 5. С. 21–22.
143. *Копылов В. В.* Пугурм теплового барьера. М.: Наука, 1983. 168 с.
144. *Яковлев А. Д.* Порошковые краски. Л.: Химия, 1987. 216 с.
145. *Штенгель К. Х.* Исследованне в области синтеза и полимеризации бис(галоидарил)-2-метил-1,3-бутадиефосфонатов и их хим. превращений в тонком слое. Дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук: 05.17.09. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1975. 155 с.
146. *Парушева Л., Попова Хр.*//Научн. тр. Внсш. лесотехн. ин-та. Софня, 1980. Т. 26. С. 123–125.
147. *Ram A., Calahorra A.*//J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 797–814.
148. *Mieziva J.*//Farbe und Lack. 1980. Bd. 86. № 8. S. 689–696.
149. *Pielichowski J., Puszyński A.*//Preparatyka związków wielkocząsteczkowych. Kraków, 1978. S. 89–90.
150. *Макаренко С. И., Цупрук А. А.*//Вестн. Харьк. политехн. ин-та. Харьков, 1980. № 164. С. 46–49.
151. *Кехарсаева Э. Р., Микитаев А. К., Шустов Г. Б. и др.*//Пласт. массы. 1985. № 7. С. 22.
152. *Моисеенко А. С., Часнык О. Ф., Машляковский Л. Н., Охрименко И. С.*//Высокомогл. соед. 1976. Т. Б18. № 8. С. 612–615.
153. *Машляковский Л. Н., Кузина Н. Г., Моисеенко А. С., Охрименко И. С.*//Химия и технология реакционноспособных олигомеров. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1984. С. 103–113.
154. *Ригер Т. В., Колесников Г. И., Кононова А. С.*//Химия и хим. технология: Тр. Краснодарского политехн. ин-та. Краснодар, 1972. Вып. 40. С. 261–267.
155. *Klimke P.*//Kunststoffe. 1966. Bd. 56. № 8. S. 556–566.
156. *Smith C. A.*//Paint Manuf. 1980. V. 50. № 5. P. 24, 25, 27.
157. *Мышелова Г. Н., Мазур Ф. Ф., Сардонникова Т. Ф., Костина Г. И.*//Лакокрасочн. м-лы и их применение. 1981. № 6. С. 31–32.
158. *Белая Э. С., Степанищенко Ж. И.* Огнестойкие материалы на основе эпоксидных смол. М.: НИИТЭХИМ, 1979. 26 с.
159. *Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л., Волкова Л. И.*//Лакокрасочн. м-лы и их применение. 1984. № 5. С. 27–29.
160. *Микитаев А. К., Беев А. А.*//Лакокрасочн. м-лы и их применение. 1986. № 1. С. 42–46.
161. Огнезащитные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Таллинн, 1981. 126 с.
162. *Fachber. Metallbearb.* 1978. № 11–12. S. 398.
163. *Zaks Y., Lo J., Raucher D., Pearce E. M.*//Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 2. P. 132–133.
164. *Ямагути М.*//Когё дзайрё. 1973. Т. 21. № 4. С. 19–26.
165. *Шитов В. С., Викторов В. Н., Анпилова Р. А.*//Лакокрасочн. м-лы и их применение. 1980. № 5. С. 14–19.
166. *Bhatnagar V. M.*//Farbe und Lack. 1972. Bd. 78. № 11. S. 1075–1076.
167. *Завин Б. Г.* Органосилкатные материалы. М.: Знание, 1986. 32 с.
168. *Харитонов Н. П., Кротиков В. А., Островский В. В.* Органосиликатные композиции. Л.: Наука, 1980. 92 с.
169. *Chattopadhyay A. K., Hinrichs R. L., Rose S. H.*//J. Coat. Technol., 1979. V. 51. № 658. P. 87–98.

170. *Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Вафина Г. С., Юнин Б. И.*//ЖОХ. 1981. Т. 51. № 8. С. 1703–1710.
171. *Белыева К. П., Тодорова Т. В., Штанько Н. Г.* Лакокрасочные материалы для отделки изделий из дерева. М.: Химия, 1971. 160 с.
172. *Saxe V.*//J. Coat. Fabr. 1981. V. 11. № 2. P. 73–77.
173. *Тадасиге К., Хидзе И.*//Тосо то торё. 1971. Т. VII. № 201. С. 167–172.
174. *Гибов К. М., Кан А. А., Сарсембинова Б. Т.*//Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 80–84.
175. *Никитина И. И., Жубанов Б. А., Гибов К. М., Джабранова Ж. С.*//Химия и технология элементоорганических полупроводников и полимеров. Волгоград, 1981. С. 30–35.
176. *Никитина И. И., Кан А. А., Пальцева Н. Г., Жубанов Б. А.*//Термический анализ и фазовое равновесие. Пермь, 1983. С. 86–90.
177. *Bhatnagar V. M., Vergnaud J.M.*//Fire Safety J. 1981–1982. P.163–167.
178. *Bhatnagar V. M., David J. C., Vergnaud J. M. e. a.*//J. Therm. Anal. 1985. V. 30. № 2. P.467–478.
179. *Vandersall H. L.*//J. Firea. Flam. 1971. V. 2. April. P. 97–140.
180. *Ballistreri A., Montaudo G., Puglisi C. e. a.*//J. Appl. Polym. Sci. 1983. V.28. № 5. P. 1743–1750.
181. *Montaudo G., Scamporrino E., Vitalini D.*//J. Polym Sci.: Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 3361–3371.
182. *Smith T.*//Pigm. a. Resin Technol. 1982. V. 11. № 4. P. 15–18.
183. *Troitzsch J. H.*//Progr. Org. Coat. 1983. V. 11. № 1. P. 41–69.
184. Совершенствование технологии применения полимерных материалов в строительстве. М.: НИИМосстрой, 1984. 133 с.
185. *Paint a. Resin.* 1985. V. 55. № 1. P. 35.
186. *Bishop D. M., Bottomley D., Zobel F. G. R.*//J. Oil Colour. Chem. Ass. 1983. V. 66. № 12. P. 373–396.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алкидные олигомеры
горючесть 48, 103
действие антипиренов 73
- Антипирены
галогенсодержащие см. Галогенсодержащие антипирены
-добавки 54–72, 108, 109, 111, 115
микрокапсулированные см. Микрокапсулированные антипирены
-наполнители 80, 81, 83
-отвердители 108
-пигменты 81
-пластификаторы 81, 82, 91
полимерные см. Полимерные антипирены
-реагенты 72–77, 99, 100, 101, 111, 113, 114, 119
фосфорсодержащие см. Фосфорсодержащие антипирены
- Вододисперсионные краски
для вспучивающихся покрытий 140
для покрытий пониженной горючести 84–87, 92
- Водоразбавляемые лакокрасочные материалы 158, 159
- Воля горения 8, 9
- Время задержки зажигания 11
- Вспенивающие агенты 136, 137, 139
- Вспучивающиеся покрытия 5, 6, 126–144
механизм огнезащитного действия 128–132
по стали 154–159
рецептуры лакокрасочных материалов 132–144
свойства 142
типы 132
- Газификация 24, 25
- Газовые пламена 7
- Галогенсодержащие антипирены
-добавки 57–61, 103, 111, 112, 115
-реагенты 73, 74, 113, 114
- Горение полимеров 23–45
влияние направления горения 38–40, 42
влияние подложек 14, 32–45
гетерогенное 8
гомогенное 8
- Горение полимеров
диффузионное 7, 13, 27, 32, 44
основные закономерности 7–12
типы 32–34
- Горючесть
методы определения 160–170
пленкообразователей 45–52
покрытий 5, 80, 81
- Деструкция полимеров при горении 15–23
- Диффузионное горение см. Горение полимеров диффузионное
- Диффузионные пламена 7, 12, 13, 24
- Дымообразование, методы определения 170
- Дымоподавляющие добавки 91
- Зажигание 9–11
- Замедлители горения 4, 5, см. также Антипирены
- Зарождение горения 9
- Индекс распространения пламени 165, 166
- Карбонизация во вспучивающихся системах 133–138
- Карбонизованный слой см. Коксовый остаток
- Карбонизирующиеся полимеры 42
- Кислородный индекс (КИ)
метод определения 163–165
определение 13, 14, 163
полимеров 23, 43, 45, 48, 50, 51
расчет при пиролизе полимеров 22
- Коксовый остаток 8, 22, 23, 51
- Коксообразование 22, 42, 64, 70, 129, 133, 134
- Коксующиеся полимеры 43, 50, 51
- Коллоксилин 35, 36
- Композиционный параметр 51
- Критические размеры горения 32, 33, 36, 38
- Критические условия горения см. Пределы горения
- Лакокрасочные материалы для вспучивающихся покрытий 126–144
на основе
алкидных пленкообразователей 140, 141

Лакокрасочные материалы для вспучивающихся покрытий

на основе

- кремнийорганических полимеров 129
 - мочевиноформальдегидных олигомеров 129, 141, 143
 - нитратов целлюлозы 132
 - поливинилацетата 140
 - полиуретанов 132
 - сополимеров винилацетата 140
 - сополимеров винилтолуола 140, 141
 - целлюлозы и ее производных 134, 138, 139, 140, 141
 - эпоксидных олигомеров 129, 141
- рецептуры 132–144

Лакокрасочные материалы для покрытий пониженной горючести на основе акриловых полимеров 86–88, 123, 149

- алкидных пленкообразователей 98–105, 123, 125, 152, 153
- аминоальдегидов 110, 112
- кремнийорганических полимеров 116–118, 123
- нитратов целлюлозы 123
- органосиликатных композиций 153, 154
- пентапласта 95
- перхлорвинила 91, 123, 144, 145
- полибутадиена 95
- поливинилацетата 83, 148
- поливинилбутираля 149
- поливинилового спирта 86
- поливинилиденфторида 94
- поливинилхлорида 89–91, 124
- поликонденсационных пленкообразователей 97–115, 150–156
- полимеризационных пленкообразователей 82–97, 144–149
- полиолефинов 88, 89
- полиуретанов 112–115, 153
- полихлоропрена 96
- полиэтилена 89
- полиэфиров 153
- сополимеров
 - бутадиена 95
 - винилацетата 83–85, 125, 126, 146, 147

Лакокрасочные материалы для покрытий пониженной горючести на основе

сополимеров

- винилиденфторида 94
- винилиденхлорида 92, 93
- винилфторида 94
- винилхлорида 91, 92, 146
- изопрена 96, 97
- фенолоальдегидов 110–112, 146
- фосфорсодержащих полимеров 118–121
- фторкаучука 126
- фторполимеров 93, 94, 126
- хлорированного полиэтилена 89
- хлоркаучука 96, 97, 126
- хлорсульфированного полиэтилена 89, 123
- элементсодержащих пленкообразователей 115–121
- эпоксидных олигомеров 105–109, 152

Линейный пиролиз 15, 16, 17

Меламиноформальдегиды 46, 75

Методы определения горючести 160–170

Методы снижения горючести полимеров 53

Микрокапсулированные антипирены 71, 72

Модель (и)

- горения полимеров 7, 8
- зажигания 9–11
- распространения пламени 23–30

Мочевиноформальдегиды 46, 48, 75

Область устойчивого горения полимеров 15

Огневая защита

- алюминия 127, 147
- асбоцемента 126
- бетона 126, 148
- волоконистых материалов 4, 123
- древесины 123, 127, 128, 132, 144, 145, 153, 155, 159
- железобетонных конструкций 153
- кирпичных поверхностей 144, 148, 153
- металлических поверхностей 127, 144, 147, 148, 152, 153, 154, 157, 158, 159
- пенополиуретанов 125, 126

- Огневая защита полимерных материалов 4, 5, 125, 126, 144
стали 127, 147, 154, 157, 158
штукатурки 153
- Оксид сурьмы (III) 55, 60, 61, 80, 85, 103, 111, 140
- Пеногенные покрытия см. Вспучивающиеся покрытия
- Пенообразователи см. Вспенивающие агенты
- Пентапласт 48, 95
- Перхлорвинил 78
- Пиролиз полимеров
линейный см. Линейный пиролиз
механизмы реакций 19–22
основные закономерности 7–12
- Пожароопасность, методы определения 160–170
- Показатель горючести 162
- Покрытия по древесине 4, 123, 127, 128, 132, 144, 145, 153, 155, 159, 167
- Полиакрилаты
горючесть 47
действие антипиренов 56, 59, 60, 61, 68, 69, 72
- Полиакрилонитрил 48, 51
- Полиамиды
горючесть 40, 41, 46, 48, 50, 51, 52
действие антипиренов 57, 67
- Полибензимидазол 54
- Полибутадиен 48
- Поливинилацетали 48
- Поливинилацетат 47, 56
- Поливинилбутираль 47
- Поливинилиденфторид 48
- Поливинилиденхлорид 46, 48, 51, 58
- Поливиниловый спирт 47, 48, 52, 79
- Поливинилфторид 48
- Поливинилхлорид
горючесть 23, 36, 45, 46, 48, 50, 51, 52, 81
в качестве антипирена 71
действие антипиренов 55, 56, 57, 61
деструкция 58
коксовое число 50
пиролиз 22, 50
температура зажигания 11
хлорирование 78
- Полидиалкил-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонаты 121
- Полидиенфосфонаты 43, 44, 120, 121
- Полидиметил-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонат (ПМБФ) 11, 17, 19, 121
- Полиимиды 48, 54
- Поликарибонат 11, 40, 41, 42
- Полимерные антипирены 71, 72
- Полиметилоксид 48, 63
- Полиметилметакрилат
горючесть 14, 28, 35–39
действие антипиренов 39, 63, 68
деструкция 16, 17, 18
пиролиз 18, 19, 20
температура горячей поверхности 16, 68
теплопотери при горении 33
- Поли-*и*-метилстирол 20
- Полиолефины, см. также Полипропилен, Полиэтилен
горючесть 49, 52
действие антипиренов 56, 57, 59, 60, 61, 68, 69, 72, 74
пиролиз 19, 20
- Полиорганодифосфазены 118, 119
- Полипропилен
деструкция 17, 18
кислородный индекс 48
пиролиз 20
температура горячей поверхности 16
хлорфосфорилирование 79
- Полистирол
деструкция 16
кислородный индекс 52
пиролиз 18, 19, 20
температура горячей поверхности 16
- Полисульфон 40, 41, 42
- Политетрафторэтилен 20, 23, 47, 48, 51
- Полиуретаны
горючесть 46, 50, 62
действие антипиренов 55, 57, 59, 62, 68, 69, 70, 73, 74, 75, 114
пиролиз 19
- Полифосфонопрены 120
- Полифосфорная кислота 22
- Полихлоропрен 48, 51
- Полиэпоксиды
горючесть 45, 48, 49, 50
действие антипиренов 55, 56, 57, 59, 61, 68, 69
пиролиз 17

- Полиэтилен**
горючесть 36, 40, 47, 48
действие антипиренов 56, 59, 63, 68, 76
деструкция 16, 18
параметры горения 41, 42
пиролиз 20
сульфохлорирование 78
температура горячей поверхности 16
хлорирование 79
хлорфосфорилирование 79
- Полиэтиленоксид**
действие антипиренов 63
деструкция 16
кислородный индекс 48
- Полиэтилентерефталат**
горючесть 48, 49
действие антипиренов 67
пиролиз 62
- Полиэфир**
горючесть 46, 48, 49
действие антипиренов 55, 57, 59, 61, 68, 69, 73, 74, 75, 99
пиролиз 62
фосфорилирование 79
- Порофоры** см. Вспенивающие агенты
- Предварительно перемешанные пламена** см. Газовые пламена
- Предельная концентрация кислорода (ПКК)** 14
- Пределы горения** 12–15, 30–32, 40, 41, 44
- Предпламенное разложение полимеров** 17, 18
- Распространение пламени** 5, 23–32, 44
- Самовоспламенение** 9
- Самозатухание** 58, 69, 75, 77, 78
- Синергизм действия антипиренов** 60, 61, 69, 70
- Скорость горения** 12
- Скорость распространения пламени** 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 43
- Сополимер (ы)**
бутадиена со стиролом 48, 56
винилхлорида с винилацетатом 79
гексафторпропилена с тетрафторэтиленом 48
метилметакрилата с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля 16
этилена с винилацетатом 52, 56
этилена с винилхлоридом 56
- Сополимер (ы)**
этилена с пропиленом 49
- Строительные покрытия** 126, 144, 148, 153
- Судовые покрытия** 146, 147, 151, 152, 153, 158
- Сульфохлорирование** 78
- Температура зажигания** 11
- Температура пламени** 13, 14, 25, 26
- Температурный индекс** 14
- Теория де Рица** 23–26
- Теплоизолирующие покрытия на основе неорганических связующих** 127, 128
- Термически толстые топлива** 25, 26, 27, 29, 31
- Термически тонкие топлива** 25, 27, 29, 31, 44
- Термостойкие полимеры** 54
- Тригидрат оксида алюминия** 55, 56, 80, 103, 104, 109 115
- Фенолформальдегиды**
горючесть 45, 46, 48, 110
действие антипиренов 75
модификация 111
пиролиз 61
- Фенолфурфурольный олигомер** 46
- Фосфоногены** 119, 120
- Фосфорилирование** 78, 79
- Фосфорсодержащие антипирены**
-добавки 61–71, 83, 103, 112, 115
-реагенты 74, 75, 113, 114
- Фосфорсодержащие полимеры** 75–77
- Хлорирование** 78
- Хлорированный полиэтилен** 59, 71
- Целлюлоза**
действие антипиренов 62, 63, 64
деструкция 122, 134
эфиры см. Эфиры целлюлозы
- Число Дамкелера** 13, 24
- Число Сполдинга** 12, 14, 25
- Эпоксидолигомеры**
горючесть 46
действие антипиренов 60, 62, 73, 75
пиролиз 16, 17, 18
- Этилцеллюлоза** 47
- Эфиры целлюлозы** 47, 48, 69

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИРОЛИЗ И ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ	7
1.1. Основные закономерности процессов высокотемпературного пиролиза и горения полимерных материалов	7
1.1.1. Критические условия (пределы) горения	12
1.1.2. Термическая и термоокислительная деструкция полимеров при горении	15
1.2. Особенности горения полимерных пленок и покрытий	23
1.2.1. Распространение пламени	23
1.2.2. Пределы горения полимерных пленок	30
1.2.3. Влияние размеров и природы полимерных пленок и подложек на процесс горения	32
1.3. Горючесть основных пленкообразователей	45
1.3.1. Качественные и количественные характеристики горючести	45
1.3.2. Связь КИ со строением полимеров	51
Глава 2. СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	53
2.1. Введение антипиренов-добавок	54
2.1.1. Тригидрат оксида алюминия, соединения кадмия, бора, висмута, кремния	55
2.1.2. Галогенсодержащие антипирены	57
2.1.3. Фосфорсодержащие антипирены	61
2.1.4. Полимерные и микрокапсулированные антипирены	71
2.2. Применение антипиренов-реагентов	72
2.2.1. Галогенсодержащие антипирены	73
2.2.2. Фосфорсодержащие антипирены	74
2.2.3. Горючесть фосфорсодержащих полимеров	75
2.3. Химическая модификация пленкообразователей	77
2.3.1. Хлорирование	78
2.3.2. Сульфохлорирование	78
2.3.3. Фосфорилирование	79
2.4. Влияние пигментов, наполнителей и пластификаторов на горючесть покрытий	79
Глава 3. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРУДНОВОСПЛАМЕНЯЕМЫХ ПОКРЫТИЙ	82
3.1. Лакокрасочные материалы на основе полимеризационных пленкообразователей	82
3.1.1. Материалы на основе (co) полимеров винилацетата и поливиниллового спирта	83
3.1.2. Акриловые лакокрасочные материалы	86
3.1.3. Материалы на основе полиолефинов, (co) полимеров винилгалогенидов и пентагаста	88
3.1.4. Материалы на основе полидиенов и их производных	95

3.2.	Лакокрасочные материалы на основе поликонденсационных пленкообразователей	97
3.2.1.	Материалы на основе ненасыщенных олигоэфиров	98
3.2.2.	Эпоксидные лакокрасочные материалы	105
3.2.3.	Материалы на основе амино- и фенолоальдегидов	110
3.2.4.	Материалы на основе полиуретанов	112
3.3.	Лакокрасочные материалы на основе элементсодержащих пленкообразователей	115
3.4.	Области применения и огнезащитное действие трудновоспламеняемых покрытий	121
Глава 4.	ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ	126
4.1.	Механизм огнезащитного действия вспучивающихся покрытий	128
4.2.	Принципы составления рецептур лакокрасочных материалов для вспучивающихся покрытий	132
Глава 5.	ПРОМЫШЛЕННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Пониженной Горючести	144
5.1.	Лакокрасочные материалы, разработанные и выпускаемые в СССР	144
5.2.	Лакокрасочные материалы, разработанные и выпускаемые за рубежом	156
Глава 6.	МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ И ПОЖАРООПАСНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	160
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	170
	<i>Библиографический список</i>	172
	<i>Предметный указатель</i>	178

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Леонид Николевич МАШЛЯКОВСКИЙ
Андрей Данилович ЛЫКОВ
Виктор Юрьевич РЕПКИН

**ОРГАНИЧЕСКИЕ
ПОКРЫТИЯ
ПОНИЖЕННОЙ
ГОРЮЧЕСТИ**

Редактор А. Е. Пинчук
Технический редактор З. Е. Маркова
Корректор М. З. Басина
Оператор З. В. Васица

Издание подготовлено к печати с использованием наборно-печатающей техники в Ленинградском отделении ордена Почета издательстве „Химия”

ИБ № 2234

Подписано в печать 6.02.89. М-33539. Формат бумаги 60×88¹/₁₆.
Бумага офсетная № 2. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,27. Усл.кр.-отт.
11,52. Уч.-изд. л. 12,16. Тираж 5200 экз. Зак. 520 Цена 60 коп.

Ордена Почета издательство „Химия”, Ленинградское отделение.
191186, г. Ленинград, Д-186. Невский пр., 28.

Московская типография № 9 НПО „Всесоюзная книжная палата”
Госкомиздата СССР. Москва, Волочаевская улица, дом 40.

60 коп.

Л. Н. Машляковский
А. Д. Лыков
В. Ю. Репкин

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Развитие химических способов снижения горючести и пожароопасности органических покрытий связано с использованием новых эффективных замедлителей горения, хорошо совмещающихся с полимерами, вводимых в небольших количествах и мало влияющих на основные эксплуатационные свойства покрытий.