

Н. И. КОНСТАНТИНОВА, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, ВНИИПО МЧС России (Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, 12; e-mail: firelab_vniipo@mail.ru)

Н. В. СМЕРНОВ, д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, ВНИИПО МЧС России (Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, 12; e-mail: firelab_vniipo@mail.ru)

А. Ю. ШЕБЕКО, канд. техн. наук, начальник отдела пожарной безопасности строительных материалов, ВНИИПО МЧС России (Россия, 143903, Московская обл., г. Балашиха, мкр. ВНИИПО, 12)

УДК 614.841

К ВОПРОСУ ОБ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Представлены основные требования, регламентирующие пожаробезопасное использование пластмасс в строительстве, промышленности и на транспорте. Рассмотрены вопросы методологии оценки эффективности огнезащиты полимерных материалов (ПМ) согласно существующей нормативно-технической базе. Показано, что в зависимости от области применения и функционального назначения к ПМ предъявляются разные требования по эффективности огнезащиты. Установлено, что, используя сравнительную информацию о процессах деструкции и терморазложении ПМ в присутствии различных замедлителей горения и об их устойчивости к огневому воздействию, на этапе лабораторных исследований можно с достаточно большой вероятностью прогнозировать поведение полимерной композиции в условиях проведения стандартных испытаний. Представлены результаты экспериментальных исследований по разработке полимеров пониженной горючести. Выявлено, что весьма актуально проведение исследования возможности корреляции параметров горючести с использованием маломасштабных и крупномасштабных методов испытаний при разработке композиций пониженной пожарной опасности. Сформулированы выводы о целесообразности разработки комплексного подхода к оценке свойств пожарной опасности огнезащищенных полимеров на лабораторном этапе их создания.

Ключевые слова: нормативная база; пожаробезопасное применение пластмасс; полимерные материалы; методы оценки пожарной опасности; эффективность огнезащиты.

DOI: 10.18322/PVB.2018.27.07-08.32-42

Введение

Развитие производства полимерных материалов (ПМ) и их достаточно широкое применение в различных отраслях строительства, промышленного производства, на транспорте выдвигают задачи разработки и создания материалов пониженной пожарной опасности и материалов с заранее заданными пожароопасными свойствами в ряд приоритетных.

Существующая нормативная база пожаробезопасного применения ПМ в России и за рубежом основывается на области их использования и функциональном назначении. Выбор методов оценки и параметры пожарной опасности ПМ зависят от требований нормативных документов, регламентирующих их применение [1].

Следует отметить, что различные условия проведения испытаний и классификационные критерии в действующих стандартных методах оценки пожарной опасности ПМ в зависимости от области их

использования устанавливают возможность обеспечения различной степени их эффективной огнезащиты [2].

В настоящей статье предложен оптимальный с точки зрения выбора методов и определяемых показателей подход к оценке пожарной опасности ПМ пониженной горючести за счет введения в их рецептуры замедлителей горения (ЗГ). Для обоснования постановки задач была учтена номенклатура действующих методов испытаний, характерные эксплуатационные особенности отдельных видов ПМ. К основным решаемым задачам в работе следует отнести анализ пригодности экспериментальных методик, оценку пожарной опасности полимерных композиций, изучение механизма действия инертных наполнителей (на примере алюминиевых композитных панелей фасадных систем) и замедлителей горения (на примере материалов на основе ПВХ).

Методологическая база оценки пожарной опасности ПМ

Классификация строительных, текстильных, кожаных материалов, а также строительных конструкций по пожарной опасности установлена Федеральным законом № 123-ФЗ “Технический регламент о требованиях пожарной безопасности” (далее — ФЗ № 123). Основными свойствами пожарной опасности, например, для строительных материалов являются группы воспламеняемости, горючести, распространения пламени по поверхности, дымообразующая способность и токсичность продуктов горения, определяемые по ГОСТ 30402–95, ГОСТ 30244–94, ГОСТ Р 51032–95, ГОСТ 12.1.044–89.

Некоторые требования пожарной безопасности, предъявляемые к полимерным материалам для отделки, в том числе текстильным, не вошедшие в ФЗ № 123, отражены в нормативных документах по пожарной безопасности. В частности, в СП 4.13130 изложены требования по горючести и токсичности продуктов горения к материалам для сидений на трибунах спортивных сооружений и в зальных помещениях культурно-зрелищных объектов.

Основные требования пожарной безопасности, предъявляемые к ПМ для вагонов железной дороги и метрополитена, сформулированы в Техническом регламенте Таможенного союза (ТР ТС) “О безопасности железнодорожного подвижного состава” (ТР ТС-001–2011), ГОСТ Р 54893–2012, ГОСТ Р 55183–2012, НПБ 109 и основываются на результатах комплексной оценки материалов по группе горючести, коэффициенту дымообразования, индексу распространения пламени и токсичности продуктов горения. Следует отметить, что метод испытаний по определению горючести материалов и их классификация устанавливаются согласно ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.3) и в значительной степени отличаются от определения параметров горючести строительных материалов по ГОСТ 30244–94 (метод 2), поэтому на объектах строительства и в вагоностроении могут применяться полимерные материалы, различающиеся по степени огнестойкости.

Материалы, применяемые на морских судах, должны соответствовать требованиям, изложенным в Международном кодексе по применению процедур испытания на огнестойкость 2010 г. (Кодекс ПИО 2010, резолюция MSC.307(88) ИМО)¹, и быть устойчивыми к воспламенению и распространению пламени по поверхности.

Пожарная опасность материалов в зависимости от их функционального назначения (отделка и облицовка, напольные покрытия, шторы, обивка мяг-

кой мебели, постельные принадлежности) оценивается соответствующими международными методиками испытаний (части 1, 2, 5, 7–9 Кодекса ПИО 2010), испытательное оборудование и определяемые параметры которых существенно отличаются от действующих отечественных стандартных методов оценки пожарной опасности указанных материалов.

Пожарная опасность отделочных материалов и покрытий, применяемых на судах внутреннего плавания, регламентирована Правилами Российского речного регистра (т. 2, ч. X) по таким критериям, как распространение пламени по поверхности, дымообразующая способность и токсичность продуктов горения, которые определяются по методикам ГОСТ 12.1.044–89.

Нормативные требования к испытаниям, например, материалов отделки интерьера автотранспортных средств основаны на определении скорости горения и изложены в ГОСТ 25076–81.

Материалы для специальной рабочей одежды, подверженной термическим рискам, проходят испытания в соответствии с требованиями ТР ТС 019/2011 “О безопасности средств защитной одежды”.

Таким образом, существующая методологическая база оценки пожарной опасности ПМ существенно зависит от области их использования и функционального назначения. Это обуславливает различные подходы к оценке их пожарной опасности и, следовательно, требует при разработке огнестойких композиций ПМ это обстоятельство учитывать.

Материалы и методы

Актуальной задачей при создании материалов пониженной горючести является обоснованный выбор прогнозных маломасштабных методов исследования свойств пожарной опасности ПМ и критериев, которые будут коррелировать или соответствовать стандартным критериям и требованиям, обеспечивающим безопасное применение ПМ в той или иной сфере.

При исследованиях по выбору замедлителей горения для ПМ можно получать информацию об их эффективности при изучении термического разложения, например при проведении термического анализа по ГОСТ Р 53293, с помощью качественных и значимых идентификационных характеристик [3].

Получая данные по параметрам, характеризующим процессы термодеструкции и термоокисления ПМ в присутствии ЗГ (в частности, по интервалам температур, в которых протекают указанные процессы, по тепловым эффектам, которыми они сопровождаются), можно оценить степень влияния ЗГ на данные процессы в газовой и конденсированной фазах [4].

¹ International Code for Application of Fire Test Procedures, 2010 (2010 FTR Code, IMO resolution MSC.307(88)).

К значимым идентификационным термоаналитическим характеристикам относятся: температуры при фиксированных потерях массы, температуры при максимумах скорости потери массы; скорость потери массы; коксовый остаток, который определяется по окончании процесса пиролиза в инертной атмосфере или при фиксированной температуре; зольный остаток, который определяется по окончании процесса термоокисления при фиксированной температуре; температура плавления и соответствующие тепловые эффекты, которые могут использоваться для сравнения эффективности действия ЗГ, используемого в ПМ.

Результаты и их обсуждение

Интересны результаты исследований по разработке полимеров пониженной горючести, используемых в качестве внутреннего слоя алюмокомпозитных панелей (АКП), применяемых в строительстве, в частности в навесных фасадных системах с воздушным зазором. Для снижения горючести такого рода материалов проводят наполнение полимерной матрицы на основе смеси полиэтилена и сополимеров этилена компонентами, в состав которых входят замедлители горения различного типа, в том числе разработанные и апробированные в последние годы [5–10]. Разработка рецептур подобного рода материалов является достаточно сложной и многокомпонентной задачей, которая должна учитывать технологическую совместимость композита с конкретным производственным оборудованием, а также стоимость, качество и доступность входящих в его состав компонентов. Именно поэтому на стадии разработки оптимальной рецептуры полимерной композиции целесообразно провести обоснованный выбор маломасштабных методов исследования, результаты испытаний по которым позволят прогнозировать поведение материалов, например, при проведении среднемасштабных испытаний по ГОСТ 31251, регламентирующему классификацию фасадных систем зданий и сооружений по пожарной опасности [11].

В результате проведенных исследований [12] было установлено, что оценка таких свойств пожарной опасности композитов, как теплота сгорания по ГОСТ Р 56027–14 и значимые термоаналитические характеристики по ГОСТ Р 53293, с достаточно большой вероятностью позволяют прогнозировать их поведение при огневом воздействии в рамках стандартных методов проведения испытаний. В табл. 1 и 2 представлены результаты сравнительных комплексных экспериментальных исследований показателей пожарной опасности при разработке рецептур полимерного композита пониженной горючести для изготовления АКП.

Таблица 1. Теплота сгорания и термоаналитические характеристики материала внутреннего слоя АКП различной степени огнестойкости

Номер образца	Теплота сгорания, МДж/кг	Скорость потери массы, %/мин (при температуре, °С)	Максимумы экзо- и эндотермических эффектов, °С/мг (при температуре, °С)	Относительное тепловыделение, °С·мин/мг	Коксовый остаток, %
1	2,7	3,0 (441)	0,25 (450)	0,89	68,5
2	8,2	4,3 (498)	0,83 (545)	3,90	48,9
3	15,7	54,9 (439)	0,58 (526)	0,92	1,1

Анализ характеристик термодеструкции, полученных по кривым термического анализа образца внутреннего слоя АКП (см. табл. 1), позволяет выявить тот факт, что образец № 1 является наименее горючим композитным материалом, с малым значением теплоты сгорания (2,7 МДж/кг), с невысокими значениями скорости терморазложения (3,0 %/мин) и интенсивности тепловыделения (до 0,25 °С/мг), но с большим коксовым остатком (до 68 %). Соответственно, для материала, относящегося к классу сильногорючих (группы горючести Г4), характерны высокие значения тепловыделения и скорости терморазложения, а также незначительное количество (1,1 %) коксового остатка.

Несмотря на то что образцы № 1 и № 2 относятся к одной и той же группе горючести (Г1), по значениям теплоты сгорания можно выделить наименее пожароопасный материал.

В табл. 2 приведены результаты обобщения многочисленных экспериментальных и аналитических исследований по оценке величины теплоты сгорания в зависимости от процентного содержания различного типа ЗГ, входящих в состав композитов, и сопоставления их группы горючести с классами пожарной опасности строительных материалов, принятыми в европейском стандарте EN 13501 (часть 1).

Так, образцы типа № 1, имея наполненность композиционной системы полимерного слоя инертными компонентами и антипиренами не менее 80 %, по европейской классификации пожарной опасности строительных отделочных материалов (с тепло-

Таблица 2. Сравнительные данные по пожарной опасности АКП

Номер образца	Содержание инертных компонентов и антипиренов во внутреннем слое, %	Теплота сгорания внутреннего слоя, МДж/кг	Группа горючести по ГОСТ 30244–94 (метод 2)	Класс пожарной опасности по EN 13501
1	Более 85	Менее 3,0	Г1	A2
2	70–80	9,0–3,0	Г1	B
3	Менее 65	Более 15,0	Г4	C

той сгорания внутреннего слоя не более 4 МДж/кг) входят в группу пожаробезопасных материалов класса А2.

Разработчики ЗГ для ПМ для оценки эффекта огнезащиты чаще всего используют наиболее распространенный маломасштабный сравнительный метод оценки кислородного индекса (КИ) (ГОСТ 12.1.044, ISO 4589-2–1996, ASTM D 2863-13, ISO 4589-3–1996, [13–16]). Однако по полученному значению КИ для ПМ пониженной горючести нельзя сделать вывод о соответствии его свойств нормативным требованиям пожаробезопасного применения. Известны работы, где, наряду со стандартными параметрами, приводятся значения КИ, которые могут быть использованы для прогноза группы горючести ПМ, но касаются они весьма ограниченного перечня строительных материалов [17]. В связи с этим в настоящее время проведение работ по исследованию возможности корреляции параметров горючести, полученных маломасштабными и крупномасштабными методами испытаний, при разработке композиций пониженной пожарной опасности представляется весьма актуальным.

В частности, при разработке огнезащищенных полимерных материалов строительного назначения окончательную оценку следует проводить по группе горючести по ГОСТ 30244–94 (метод 2), предусматривающему испытания образцов достаточно больших размеров (1000×190 мм). Из многолетнего опыта экспериментальной работы ВНИИПО были получены данные по корреляции результатов испытаний по методам ГОСТ 12.1.044–89 и ГОСТ 30244–94 (метод 2), которые свидетельствуют о том, что, как правило, группы горючести строительных материалов Г1 и Г2 соответствуют группе трудногорючих по ГОСТ 12.1.044–89.

Таким образом, при проведении исследований по подбору оптимальной рецептуры композитов при оценке их горючести целесообразно использовать в совокупности два метода — метод КИ и метод экспериментального определения группы трудногорючих и горючих веществ и материалов по ГОСТ 12.1.044–89 (соответственно, пп. 4.14 и 4.3).

Были проведены также экспериментальные исследования по определению возможности снижения

горючести пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) за счет применения химически активных антипиренов и наполнителей [18]. При этом важным условием являлось влияние антипирена в процессе переработки полимера на его термостабильность, температуру плавления, качество формирования полимерной матрицы. Поэтому для получения ПВХ-композиции пониженной пожарной опасности с комплексом требуемых свойств потребовалось изготовление достаточно большого количества образцов экспериментальных партий ПВХ-пленки различных рецептур как в лабораторных условиях, так и на промышленном оборудовании.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по параметрам горючести ряда образцов композиций ПВХ, модифицированных в различном соотношении гидроксидом магния и фосфоразотсодержащим комплексным ЗГ.

Представленные в табл. 3 экспериментальные данные указывают на значительное изменение кислородного индекса и параметров горючести, что свидетельствует о снижении пожарной опасности ПВХ-композиции при введении ЗГ. Кроме того, исследования позволили провести сопоставление результатов лабораторных и среднемасштабных методов испытаний и установить ориентировочное значение КИ для прогноза группы горючести разрабатываемых образцов, в данном случае трудногорючей ПВХ-пленки.

С помощью существующих стандартных методов оценки устойчивости к воспламенению от малокалорийных источников зажигания нередко определяют степень огнезащиты полимерных материалов и изделий. Например, для пластмасс используют методы определения стойкости к горению по ГОСТ 28157–89 или UL 94, для тканей — воспламеняемости по ГОСТ Р 53294–09 или ГОСТ Р 50810–96.

Методика ГОСТ Р 56027–14 позволяет установить группу горючих легковозгораемых строительных материалов, в частности выделить группу наиболее пожароопасных СМ, в том числе обладающих способностью к образованию расплава и падению горящих капель. Поэтому при проведении исследований по огнезащите термопластичных полимеров с помощью данного метода можно оценить эффект

Таблица 3. Экспериментальные данные по параметрам горючести огнезащищенных композиций ПВХ

Образец ПВХ-пленки	КИ по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.14)	Группа горючести по ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.3)			Группа горючести по ГОСТ 30244–94 (метод 2)
		Максимальная температура $T_{\max}$, °C	Потеря массы Δm , %	Время самостоятельного горения τ , с	
Исходный	21,4	465	67	120	Г4
№ 1	28,7	390	54	30	Г4
№ 2	36,2	270	45	–	Г3
№ 3	42,1	240	30	–	Г2

карбонизации материала, исключая процесс падения горящих капель, как было показано, например, в работе [19].

Выводы

При проведении работ по выбору и оптимизации рецептур ПМ в целях достижения их эффективной огнезащиты целесообразно производить выбор лабораторных (маломасштабных) методов исследований и испытаний, результаты которых позволят прогнозировать поведение ПМ при проведении средне- и крупномасштабных испытаний, а также в условиях реального пожара.

При обосновании выбора методики испытаний по оценке горючести (воспламеняемости) модифицированных полимерных систем необходимо учи-

тывать область применения и функциональное назначение материала в комплексе с нормируемыми показателями.

Используя сравнительную информацию о процессах деструкции и термоо разложении ПМ в присутствии различных ЗГ и их устойчивости к огневому воздействию, на этапе лабораторных исследований можно с достаточно большой вероятностью прогнозировать поведение полимерной композиции в условиях проведения стандартных испытаний.

С учетом недостатка соответствующих работ целесообразно продолжить проведение комплексных исследований в целях внедрения новых подходов к оценке свойств пожарной опасности различных огнезащищенных полимеров на лабораторном этапе их создания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Troitzsch J.* Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval. — 3rd ed. — Munich : Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2004. — 774 p. DOI: 10.3139/9783446436695.
2. *Смирнов Н. В., Константинова Н. И.* Состояние и перспективы развития нормативной базы пожаробезопасного применения полимерных материалов // Известия ЮФУ. Технические науки. — 2014. — № 1(150). — С. 249–252.
3. *Нагановский Ю. К.* Совершенствование методов идентификации и контроля пожароопасных свойств строительных материалов и средств огнезащиты : дис. ... канд. техн. наук. — Балашиха, 2007. — 215 с.
4. *Beyler C. L., Hirschler M. M.* Thermal decomposition of polymers // SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. — 3th ed. — Quincy, Massachusetts : NFPA, 2002. — Ch. 7. — P. 1/110–1/131.
5. *Shibin Nie, Yuan Hu, Lei Song, Shuqing He, Dandan Yang.* Study on a novel and efficient flame retardant synergist-nanoporous nickel phosphates VSB-1 with intumescent flame retardants in polypropylene // Polymers for Advanced Technologies. — 2008. — Vol. 19, Issue 6. — P. 489–495. DOI: 10.1002/pat.1088.
6. *Гончикжапов М. Б., Палецкий А. А., Тереженко А. Г., Шундрин И. К., Куйбида Л. В., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П.* Структура пламени сверхвысокомолекулярного полиэтилена в противотоке воздуха // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 8–22. DOI: 10.15372/FGV20160302.
7. *Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Kuibida L. V., Gonchikzhapov M. B., Shundrina I. K.* Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives // Proceedings of the Combustion Institute. — 2013. — Vol. 34, Issue 2. — P. 2699–2706. DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.045.
8. *Палецкий А. А., Гончикжапов М. Б., Шундрин И. К., Коробейничев О. П.* Механизм снижения горючести полиэтилена различного молекулярного веса добавками фосфорсодержащих соединений // Известия ЮФУ. Технические науки. — 2013. — № 8(145). — С. 57–67.
9. *Shuyu Liang, Patrick Hemberger, N. Matthias Neisius, Andras Bodi, Hansjörg Grützmaier, Joelle Levalois-Grützmaier, Sabyasachi Gaan.* Elucidating the thermal decomposition of dimethyl methylphosphonate by vacuum ultraviolet (VUV) photoionization: pathways to the PO radical, a key species in flame-retardant mechanisms // Chemistry — A European Journal. — 2015. — Vol. 21, Issue 3. — P. 1073–1080. DOI: 10.1002/chem.201404271.
10. *Reilly T., Beard A.* Additives used in flame retardant polymer formulations: current practice & trends. Fire retardants and their potential impact on fire fighter health. — Gaithersburg, MD USA : Workshop at NIST, 30 September 2009. URL: <https://www.nist.gov/document-7987> (дата обращения: 20.06.2018).
11. *Хасанов И. Р., Косачев А. А., Гольцов К. Н.* Особенности пожарной опасности навесных фасадных систем с воздушным зазором // СтройПРОФИль. — 2010. — № 3(81). — С. 16–24.
12. *Константинова Н. И., Смирнов Н. В.* К вопросу о пожарной опасности алюмокомпозитных панелей в навесных фасадных системах // Промышленное и гражданское строительство. — 2014. — № 12. — С. 69–72.

13. Халтуринский Н. А., Рудакова Т. А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // Химическая физика. — 2008. — Т. 27, № 6. — С. 73–84.
14. Lewin M. Synergism and catalysis in flame retardancy of polymers // Polymers for Advanced Technologies. — 2001. — Vol. 12, No. 3–4. — P. 215–222. DOI: 10.1002/pat.132.
15. Чернова Н. С. Химические превращения и механизм огнезащитного действия вспучивающихся композиций : дис. ... канд. техн. наук. — СПб., 2010. — 139 с.
16. Егина Ю. С. Разработка составов и технологии синтеза модифицированных полимерных гелевых слоев для создания пожаробезопасных светопрозрачных многослойных конструкций : дис. ... канд. техн. наук. — Саратов, 2009. — 163 с.
17. Ушков В. А., Сокорева Е. В., Славин А. М., Орлова А. М. Термостойкость и пожарная опасность строительных пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров // Строительные материалы. — 2014. — № 11. — С. 28–32.
18. Smirnov N. V., Konstantinova N. I., Gordon E. P., Poedintsev E. A. Reduction of fire hazard in materials for irrigators and water collectors in cooling towers // Power Technology and Engineering. — 2016. — Vol. 50, No. 3. — P. 306–308. DOI: 10.1007/s10749-016-0701-z.
19. Konstantinova N. I., Weber C., Afanaseva G. V., Spitsyn A. B. Evaluation of fire retardant properties of polymeric membrane on the base of polyethylene // Book of Abstracts of the 9th International Seminar on Flame Structure (Novosibirsk, Russia, 10–14 July, 2017). — P. 106. URL: http://kinetics.nsc.ru/kcp/9ISFS/9ISFS_Book_of_abstracts.pdf (дата обращения: 20.06.2018).

Материал поступил в редакцию 2 июля 2018 г.

Для цитирования: Константинова Н. И., Смирнов Н. В., Шебеко А. Ю. К вопросу об оценке эффективности огнезащиты полимерных материалов // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. — 2018. — Т. 27, № 7–8. — С. 32–42. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.07-08.32-42.