
**ПОЖАРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
(ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ)
FIRE SAFETY (TECHNICAL)**

УДК 614.841.41

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
НА ИЗМЕНЕНИЕ ИХ ПОЖАРООПАСНЫХ СВОЙСТВ**

И. А. БОГДАНОВ, С. Н. УЛЬЕВА, А. Л. НИКИФОРОВ, А. А. КРАСНОВ

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

E-mail: i.a.bogdanov@bk.ru, jivotjagina@mail.ru, anikiforoff@list.ru; krasnow.a.a@mail.ru

В статье проведен литературный обзор зарубежных исследований, посвященных влиянию старения полимеров в условиях длительной эксплуатации на их пожарную опасность. Рассмотрены работы, посвященные старению под воздействием: повышенной температуры, влаги, ультрафиолетового излучения, радиации. Проанализировано влияние процессов старения огнезащитных полимеров как на сам полимерный материал, так и на антипирены различного принципа действия.

Ключевые слова: полимеры, старение полимера, деструкция молекулы полимера, пожарная опасность

**ASSESSMENT OF THE EFFECT OF POLYMER AGING ON CHANGES
IN THEIR FIRE-HAZARDOUS PROPERTIES**

I. A. BOGDANOV, S. N. ULIEVA, A. L. NIKIFOROV, A. A. KRASNOV

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education

«Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation
for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

E-mail: i.a.bogdanov@bk.ru, jivotjagina@mail.ru, anikiforoff@list.ru; krasnow.a.a@mail.ru

The article provides a literary review of foreign studies on the effect of polymer aging in long-term operation on their fire hazard. The works devoted to aging under the influence of: elevated temperature, moisture, ultraviolet radiation, radiation is considered. The influence of the aging processes of fire-protected polymers on both the polymer material itself and flame retardants of various principles of action is analyzed.

Key words: polymers, polymer aging, polymer molecule destruction, fire hazard.

Полимеры представляют собой неотъемлемую часть многих отраслей промышленности и сфер применения благодаря своим уникальным свойствам. Серьезным недостатком этих материалов является их пожарная опасность. Применение антипиренов позволяет значительно повысить огнестойкость полимеров. За последние три десятилетия мировой спрос на антипирены значительно увеличился. Этот рост обусловлен расширением использования материалов на полимерной основе, а также ужесточением требований пожарной безопасности [1, 2].

Целью настоящего исследования является оценка влияния эксплуатационного старения строительных полимерных материалов на свойства, определяющие их пожарную опасность. Оценка проводилась на основании экспериментальных данных, приведенных в иностранных научных публикациях. Для достижения поставленной цели необходимо оценить воздействие негативных факторов, сопряженных с эксплуатацией.

Следует особо обратить внимание на тот факт, что в разных странах применяются разные подходы к методам оценки и выбору показателей пожарной опасности полимерных материалов. Это не позволяет провести корректное сравнение оценок показателей пожар-

ной опасности полимеров. Для достижения поставленной цели нами было проанализировано влияние эксплуатационных факторов на изменение физико-химических свойств полимера, определяющих его пожарную опасность. Под пожарной опасностью в рамках настоящей статьи следует понимать не определение и показатели, представленные в отечественных нормативных правовых актах, а совокупность физико-химических свойств, так или иначе влияющих, на: способность к воспламенению, общую горючесть, распространение пламени и токсичность продуктов горения и т.д.

Как уже было отмечено ранее – проблема пожарной опасности полимеров решается за счет использования антипиренов, повышающих их огнестойкость. Для применения антипиренов были предложены различные методы, такие как добавление антипиренов в полимеры посредством смешивания расплавов (физические методы), внедрение антипиренов в химическую структуру полимеров (сополимеризация или прививка) и нанесение слоя антипирена на поверхность материала. В полимерах используются разнообразные виды антипиренов, включая минеральные наполнители и антипирены на основе бора, фосфора, галогенов и азота. Антипирен может действовать как в газовой, так и в жидкой фазе, снижая общую горючесть изделия [3].

Пожарная опасность полимеров обычно оценивается по ряду характеристик, которые описывают поведение материала при возгорании или воздействии пламени. Среди них: способность к воспламенению, скорость выделения тепла, общее количество выделяемого тепла, распространение огня, образование дыма и токсичность продуктов горения. Для оценки огнестойкости материала проводятся различные испытания [3-4].

На сегодняшний день во многих странах проводятся испытания на пожарную опасность материалов, произведенных на основе полимеров, которые не учитывают эксплуатационное старение. Условия эксплуатации могут негативно влиять на огнестойкость материала в течение всего срока его службы. Поэтому необходимо давать оценку влиянию различных видов старения на пожарную опасность полимеров пониженной горючести.

Причинами эксплуатационного старения полимеров являются различные факторы: повышенная и пониженная температура, а также ее перепады, влага, ультрафиолетовое или гамма-излучение, механическое воздействие и т. д. Часто негативные факторы воздействуют на изделие одновременно [5].

Старение приводит к изменениям в структуре полимеров в результате разрыва полимерных цепей, что приводит к снижению

молекулярной массы и, как следствие, к уменьшению вязкости материала. Так как в некоторых испытаниях на пожарную опасность оценивается способность к образованию горящих капель, вязкость является важным параметром, который влияет на их пожарную опасность. Но, есть и исключения. Так, например, в работе [7] установлено, что легковоспламеняющийся полиэтилен не горит при вертикальном испытании, если его молекулярная масса составляет 35 000 г/моль или ниже из-за сильного капания.

Вязкость также влияет и на другие процессы, связанные с пожарной опасностью, такие как накопление и миграция различных наполнителей (пластификаторов, антипиренов и пр.) [8], образование защитного слоя [9], вспучивание [10] и образование пузырьков [11].

Кроме того, низкомолекулярные соединения обладают сравнительно высокой летучестью, что снижает термическую стабильность и способствует снижению значений энергии активации, необходимой для воспламенения. Данный факт старения редко учитывается в исследованиях, посвященных влиянию старения на пожарную опасность.

Ускоренное состаривание полимеров в лабораторных условиях чаще всего проводится с использованием стандартных образцов, а не реальных изделий, обладающих структурой, формой и прочими характеристиками, влияющими на старение, что не дает достоверных знаний о процессах, происходящих при эксплуатационном старении. Например, в электрических кабелях медь может катализировать деградацию. Также установлено, что возможна миграция низкомолекулярных добавок из изоляции в оболочку кабельных изделий [12].

Степень миграции зависит от соотношения площади поверхности к объёму изделия. Диффузия воды или кислорода в материал, которая может вызывать различные реакции деградации, также сильно зависит от геометрии и других факторов. Геометрия стандартных образцов для проведения испытаний редко соответствует геометрии реальных изделий.

Испытания на ускоренное старение, проводимые в более жестких условиях, часто используются для имитации длительного естественного старения. Как уже было отмечено, интенсивность процессов старения напрямую зависит от условий, в которых оно происходит.

Например, при радиохимическом старении полиэтилена низкой плотности толщина окисленного слоя увеличивается с уменьшением мощности дозы. При термическом старении, наоборот, толщина окисленного слоя уменьшается в зависимости от температуры. Кроме того, ускоренное старение не может од-

новременно учитывать несколько независимых факторов. При этом одновременное воздействие различных деструктивных факторов в результате естественного старения может привести к более сложным изменениям [13].

Несмотря на значимость исследований стандартных образцов в условиях ускоренного старения для оценки процессов, протекающих при старении, необходимо также учитывать важность естественного старения готовых полимерных изделий.

В работе [14] было установлено, что термическое старение полипропилена с введенными в него антипиренами на основе галогенопроизводных углеводородов приводит к их миграции на поверхность материала с последующим улетучиванием. Вместе с тем, степень миграции зависит и от химического строения антипиренов. Несмотря на то, что ускоренное состаривание материала проводилось при температурах (110 °C, 130 °C и 145 °C), превышающих температуру эксплуатации, авторами были рассчитаны энергии активации для миграции антипиренов на поверхность при эксплуатационной температуре. Для некоторых антипиренов на основе брома период полувыведения при 30 °C составил 200 дней.

Миграции при термическом старении подвержены не только антипирены, но и другие добавки, влияющие на общую горючесть и воспламеняемость полимеров. Особенно это актуально для органических соединений, обладающих низкой термической стабильностью. В зависимости от природы пластификаторов потеря массы пластикатов на основе поливинилхлорида из-за миграции добавок может достигать более 1 % при умеренной температуре (50 °C) всего через 420 мин. пребывания на воздухе [15]. Снижение количества горючих пластификаторов (за счет их миграции и улетучивания) в составе поливинилхлоридного пластика приводит к снижению его пожарной опасности.

Следует отметить, что при условиях эксплуатации, сопряженных со сниженной возможностью улетучивания пластификатора с поверхности материала, например, при скрытой прокладке электропроводок, способность к его воспламенению наоборот повышается (рисунок). Также на повышение пожарной опасности поливинилхлоридного пластика влияет снижение количества хлоридных групп в его составе [11]. В работе [15] доказано повышение пожарной опасности настенного покрытия из пенополистирола в результате дегидрохлорирования при термическом старении.

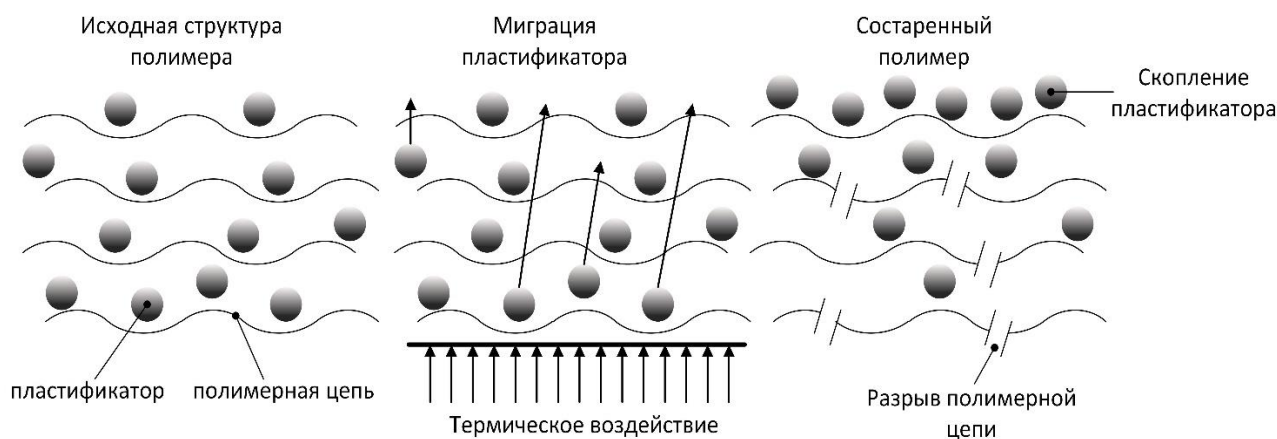


Рисунок. Схема влияния миграции пластификатора на структуру полимера

Отмечено, что для некоторых полимерных материалов с введенными в них антипиренами возможно снижение пожарной опасности в результате термического старения за счет частичной миграции антипиренов на поверхность материала. В работе [16] авторы показали, что термическое старение хлорсульфированного полиэтилена приводит к повышению концентрации антипиренов на поверхностном слое полиэтилена, что снижает воспламеняемость материала. Также стоит отметить, что некоторые полимерные матери-

алы обладают высокой стойкостью к термическому старению. В работе [17] показано, что ударопрочный полистирол сохранил свои огнезащитные свойства после выдержки 1200 ч. при 80 °C (условия соответствуют 8 годам эксплуатации при комнатной температуре).

Воздействие влаги на подверженные гидролизу полимерные материалы приводит к изменению их молекулярной массы и вязкости, что оказывает влияние на показатели их пожарной опасности. В работе [18] исследовате-

ли доказали, что воздействие воды (в особенности соленой) негативно сказывается на огнезащитной эффективности вспучивающегося покрытия на эпоксидной основе. После выдержки в течение месяца в соленой воде покрытие под воздействием пламени не вспучилось вовсе. Интересный эффект описан в работах [19, 20]: при наличии небольшого количества воды в структуре полимера (менее 1 мас. %), воздействие пламени на поверхность материала вызывает ее испарение сразу после расплавления полимера, что приводит к появлению пузырьков на поверхности материала и изменению термооптических свойств. Данные процессы приводят к снижению времени, необходимого для воспламенения материала, причем вода, находящаяся в структуре полимерного композита, негативно влияет на сохранение механических свойств (несущая способность, сдерживание теплового потока) при пожаре [21].

В работах [22, 23] показано, что старение полимеров под воздействием ультрафиолетового излучения приводит к разложению и удалению из введенных в него антипиренов на основе брома, что приводит к снижению механических свойств материала и негативно сказывается на его пожарной опасности. Также в работах [24–29] доказано, что наличие антипиренов на основе галогенов интенсифицирует старение полимерных материалов под воздействием ультрафиолетового излучения.

Полимерные материалы активно используются на объектах атомной энергетики, что говорит об актуальности изучения процессов их старения под воздействием радиации. В работе [30], говорится об ухудшении механических свойств полимеров под воздействием радиации, что дает возможность предполагать снижение и пожароопасных свойств. Ряд работ указывает на модификацию антипиренов, введенных в состав полимерной изоляции ка-

бельных изделий, что приводит к снижению огнезащитных свойств [31–38].

Изучение литературных источников, опубликованных в открытой печати, показало, что существует множество публикаций, посвященных оценке влияния процессов старения на физико-химические свойства полимеров, которые определяют их пожарную опасность. В большинстве рассматриваемых статей учитывалось влияние одного из негативных факторов, что на наш взгляд не дает адекватных представлений о процессах старения в реальных условиях эксплуатации.

Проведенный анализ позволил дать комплексную оценку. В результате воздействия совокупности негативных факторов при эксплуатации изделий из полимерных материалов происходят следующие процессы, влияющие на пожарную опасность:

- перестройка и изменение в линейной структуре полимера, уменьшение длины полимерной цепи;

- миграция и испарение легколетучих функциональных добавок, определяющих свойства композита (вязкость, пластичность, прочность, стойкость к агрессивным воздействиям окружающей среды и пр.);

- миграция и испарение введенных огнезащитных компонентов, их разложение, которое может приводить к интенсификации деструктивных изменений основного полимера.

Таким образом, важно исследовать процессы, происходящие под воздействием эксплуатационного старения в полимерных материалах. Стоит учитывать влияние разных негативных факторов в совокупности, а также особенности изделия, в котором планируется применение полимера. При разработке антипиренов различного принципа действия следует уделять пристальное внимание их поведению в условиях длительной эксплуатации.

Список литературы

1. Laurent R. Review the Current Flame Retardant Systems for Polyamide 6, to Develop and Produce a Novel Masterbatch suitable for melt spinning filaments; by means of TGA analysis and vertical flame tests in association with Americhem Europe. MS thesis. The University of Manchester (United Kingdom), 2016.
2. Troitzsch J. New and potential flammability regulations, in *Advances in Fire Retardant Materials*, ed. by AR Horrocks and D Price. Woodhead Publishing, Cambridge, 2008, pp. 291–329.
3. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocom-

posites / F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre [et al.]. *Materials Science & Engineering R-reports*, no. 63, 2009, pp. 100–125.

4. Troitzsch J., Becker W. and Haim J. *International plastics flammability handbook: principles, regulations, testing, and approval*. 1990. 500 p.

5. Henri V., Sonnier R. and Ferry L. Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: a review. *Polymer international*, no. 64 (3), 2015, pp. 313–328.

6. Effect of molecular weight of polyethylene on its flammability / E. Nakashima, T. Ueno, M. Yukumoto [et al.]. *Journal of Applied Polymer Science*, no. 122 (1), 2011, pp. 436–443.

7. Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight / T. Kashiwagi, J. Shields, R. Harris [et al.]. *Journal of applied polymer science*, no. 87(9), 2003, pp. 1541–1553.
8. Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites / T. Kashiwagi, M. Mu, K. Winey [et al.]. *Polymer*, no. 49, 2008, pp. 4358–4368.
9. Rheological investigations in fire retardancy: application to ethylene–vinyl-acetate copolymer–magnesium hydroxide/zinc borate formulations / F. Carpentier, S. Bourbigot, M. Le Bras [et al.]. *Polymer international*, no. 49, 2000, pp. 1216–1221.
10. Fire retardancy of ethylene vinyl acetate/ultrafine kaolinite composites / M. Batistella, B. Otazaghine, R. Sonnier [et al.]. *Polymer degradation and stability*, no. 100, 2014, pp. 54–62.
11. Emanuelsson V., Simonson M. and Gevert T. The effect of accelerated ageing of building wires. *Fire and Materials: An International Journal*, no. 31(5), 2007, pp. 311–326.
12. Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects / L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu [et al.]. *Journal of Materials science*, no. 29, 1994, pp. 569–583.
13. Diffusion of additives and deterioration with passage of time in polypropylene / H. Inata, I. Maki, T. Ishikawa [et al.]. *Journal of applied polymer science*, no. 99, 2006, pp. 2152–2162.
14. Demir A. P. and Ulutan S. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air. *Journal of applied polymer science*, no. 128, 2013, pp. 1948–1961.
15. Dembsey N. and Williamson E. The effect of ignition source exposure and specimen configuration on the fire growth characteristics of a combustible interior finish material. *Fire safety journal*, no. 21(4), 1993, pp. 313–330.
16. Effects of thermal-oxidative aging on the flammability and thermal-oxidative degradation kinetics of tris (tribromophenyl) cyanurate flame retardant PA6/LGF composites / X. Zuo, H. Shao, D. Zhang [et al.]. *Polymer degradation and stability*, no. 98 (12), 2013, pp. 2774–2783.
17. Fire-LCA Model: TV Case Study / M Simonson, P. Blomqvist, A. Boldizar [et al.]. Swedish National Testing and Research Institute, Fire Technology, SP Report, 2000.
18. Comprehensive study of the influence of different aging scenarios on the fire protective behavior of an epoxy based intumescent coating / M. Jimenez, S. Bellayer, B. Revel [et al.]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, no. 52 (2), 2013, pp. 729–743.
19. Sources of variability in fire test data: a case study on poly (aryl ether ether ketone) (PEEK) / E. Oztekin, S. Crowley, R. Lyon [et al.]. *Combustion and flame*, no. 159(4), 2012, pp. 1720–1731.
20. Le Lay F. and Gutierrez J. Assessment of the mechanical performance of phenolic laminates after ageing in a marine environment. In *proceedings of the ACMC/sample conference on marine composites*, 2003.
21. Influence of water content on failure of phenolic composites in fire / S. Feih, Z. Mathys, G. Mathys [et al.]. *Polymer degradation and stability*, no. 93 (2), 2008, pp. 376–382.
22. Ghanem R. and Delmani F. A. Kinetics of thermal and photolytic degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in backcoated textile samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, no. 98, 2012, pp. 79–85.
23. Kajiwar N., Noma Y. and Takigami H. Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeB-Dethane) in plastics under natural sunlight. *Environmental Science & Technology*, no. 42 (12), 2008, pp. 4404–4409.
24. Photooxidation of fire retarded polypropylene. I. Photoageing in accelerated conditions / C. Sinturel, J.L. Philippart, J. Lemaire [et al.]. *European polymer journal*, no. 35 (10), 1999, pp. 1773–1781.
25. Sinturel C., Lemaire J. and Gardette J. L. Photooxidation of fire retarded polypropylene II. Photooxidation mechanism. *European polymer journal*, no. 35 (10), 1999, pp. 1783–1790.
26. Torikai A., Kobatake T. and Okisaki F. J. Photodegradation of polystyrene containing flame retardants: Effect of chemical structure of the additives on the efficiency of degradation. *Journal of applied polymer science*, no. 67 (7), 1998, pp. 1293–1300.
27. Photodegradation of polymer materials containing flame-cut agents / A. Torikai, H. Kato, K. Fueki [et al.]. *Journal of applied polymer science*, no. 50 (12), 1993, pp. 2185–2190.
28. Antoš K. and J. Sedlar. Influence of aromatic brominated flame retardants on alkane photo-oxidation: A model and polymer study. *Polymer degradation and stability*, no. 90 (1), 2005, pp. 180–187.
29. Sinturel C., Lemaire J. and Gardette J.L. Photooxidation of fire retarded polypropylene: III. Mechanism of HAS inactivation. *European polymer journal*, no. 36 (7), 2000, pp. 1431–1443.
30. Morita Y., Hagiwara M. and Kasai N. Protection effects of condensed bromoacenaphthylene on radiation deterioration of ethylene–propylene–diene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, no. 27 (9), 1982, pp. 3569–3576.
31. Fire retardance in polyamide-6. The effects of red phosphorus and radiation-induced cross-links / A. I. Balabanovich, S. V. Levchik, G. F. Levchik [et al.]. *Fire and materials*, no. 25 (5), 2001, pp. 179–184.

32. Fire retardance in polyamide-6. The effects of red phosphorus and radiation-induced cross-links / A. I. Balabanovich, S. V. Levchik, G. F. Levchik [et al.]. *Fire and materials*, no. 25 (5), 2001, pp. 179-184.

33. Balabanovich A. I. and Schnabel W. Fire Retardance in Polyamide-6, 6. The Effects of Red Phosphorus and Radiation-Induced Cross-Links. *Macromolecular Materials and Engineering*, no. 287 (3), 2002, pp. 187-194.

34. Balabanovich A. I., Zevaco T. A. and Schnabel W. Fire Retardance in Poly (butylene terephthalate). The Effects of Red Phosphorus and Radiation-Induced Cross-Links. *Macromolecular Materials and Engineering*, no. 289 (2), 2004, pp.181-190.

35. A study of γ -radiation-crosslinked HDPE/EPDM composites as flame retardants / S.

Jia, Z. Zhang, Z. Wang [et al.]. *Polymer international*, no. 54 (2), 2005, pp. 320-326.

36. The influence of irradiation on morphology evolution and flammability properties of maleated polyethylene/clay nanocomposite / H. Lu, Y. Hu, J. Xiao [et al.]. *Materials Letters*, no. 59 (6), 2005, pp.648-651.

37. The effects of irradiation cross-linking on the thermal degradation and flame-retardant properties of the HDPE/EVA/magnesium hydroxide composites / H. Liu, Z. Fang, M. Peng [et al.]. *Radiation Physics and Chemistry*, no. 78 (11), 2009, pp. 922–926.

38. Influence of radiation cross-linking and nano-filler on the flammability of ethylene vinyl acetate and low density polyethylene blends for wire and cable applications / A. Coudreuse, P. Noireaux, R. Noblat [et al.]. *Journal of fire sciences*, no. 28 (6), 2010, pp. 497–507.

Богданов Илья Андреевич

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Иваново
адъюнкт очной формы обучения
E-mail: i.a.bogdanov@bk.ru

Bogdanov Ilya Andreevich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,
Russian Federation, Ivanovo
postgraduate student
E-mail: i.a.bogdanov@bk.ru

Ульева Светлана Николаевна

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Иваново
кандидат химических наук, доцент
E-mail: jivotjagina@mail.ru

Ulieva Svetlana Nikolaevna

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,
Russian Federation, Ivanovo
candidate of chemical sciences, associate professor
E-mail: jivotjagina@mail.ru

Никифоров Александр Леонидович

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Иваново
доктор технических наук, старший научный сотрудник
E-mail: anikiforoff@list.ru

Nikiforov Alexander Leonidovich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,
Russian Federation, Ivanovo
Doctor of Technical Sciences, senior researcher
E-mail: anikiforoff@list.ru

Краснов Александр Алексеевич

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Иваново

доктор технических наук, доцент

E-mail: krasnow.a.a@mail.ru

Krasnov Alexander Alekseevich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy
of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies
and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

Doctor of Technical Sciences, associate professor

E-mail: krasnow.a.a@mail.ru