

В различных областях применения все более востребованными становятся полимерные материалы, отвечающие определенным требованиям в отношении их противопожарной безопасности. Важной задачей при этом является использование надежных методов испытаний, достоверно и воспроизводимо обеспечивающих поведение этих материалов при горении.

Сравнительная характеристика методов испытания на горючесть полимерных материалов

фото: Kunststoffe

Б. Сараби, д-р, Д. Друммер, д-р

Многие полимеры в своем изначальном виде не отвечают нормативным требованиям с точки зрения огнестойкости. По этой причине приходится заниматься разработкой специальных огнестойких полимерных материалов, прежде всего для таких областей применения, как производство электротоваров и электроники, строительство, промышленность потребительских товаров, весь транспортный сектор, включая автомобилестроение, рельсовое транспортостроение и самолетостроение. Для испытаний полимеров наиболее широко применяются следующие методы:

- испытание открытым пламенем в соответствии со стандартом UL 94 V (определение времени самозатухания на вертикально установленном образце) [1];
- испытания на коническом калориметре (Cone Calorimetry) [2];
- микромасштабная калориметрия сгорания (Microscale Combustion Calorimetry, MCC) [3];
- термогравиметрия и термогравиметрический анализ [4].

В данной статье сравниваются перечисленные выше методы, используемые при разработке огнестойких полимерных материалов. В качестве объекта сравнения была выбрана смесь поликарбоната и АБС-пластика (PC+ABS), содержащая и не содержащая огнезащитную добавку (антипирен).

Испытание открытым пламенем в соответствии со стандартом UL 94 V

При разработке огнестойких полимерных материалов в химической промышленности, а также производителями компаундов в качестве отправной точки, как правило, применяются рекомендации стандарта UL 94 американской компании по стандартизации и сертификации в области техники безопасности (Underwriters Laboratories, UL) или же разработка выполняется с учетом предусмотренных этим стандартом методов. Первоначально испытания на горючесть в соответствии с UL 94 V проводились индивидуально в UL для американского рынка с целью допуска полимерных материалов к применению в производстве электротоваров и электроники.

В связи с глобализацией рынка эти испытания стали применяться в мировом масштабе для классификации горючести и сертификации полимеров во всех областях применения.

Для проведения испытаний необходим образец с размерами $125 \times 12,5 \times d$ мм и метановая газовая горелка мощностью 50 Вт (рис. 1). В случае использования вертикально установленного образца (V-испытание) он дважды, длительностью по 10 с, подвергается воздействию пламени высотой 10 мм. По-

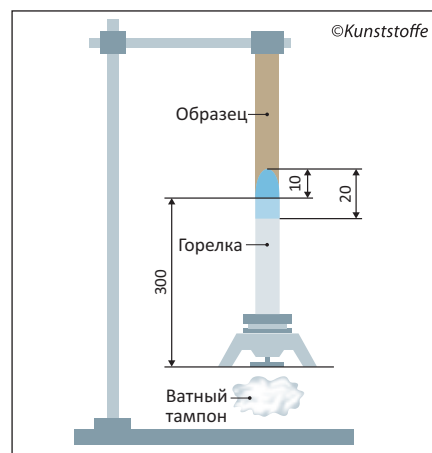


Рис. 1. Схема проведения испытаний на определение класса горючести по стандарту UL 94 V-0, V-1, V-2 (все иллюстрации: LKT)



сле каждой такой обработки определяется время до прекращения горения после удаления источника пламени и оценивается с помощью ватного тампона капание горящего материала.

Классификация материалов осуществляется в зависимости от толщины образцов по трем классам горючести V-0, V-1 и V-2:

- UL 94 V-0: самозатухание в течение 10 с; образование капель не допускается; время до прекращения горения после удаления источника пламени – не более 30 с;

- UL 94 V-1: самозатухание в течение 30 с; образование капель не допускается; время до прекращения горения после удаления источника пламени – не более 60 с;

- UL 94 V-2: самозатухание в течение 30 с; допускается образование капель.

При испытаниях по стандартам UL 5V, 5VA и 5VB условия ужесточаются; они проводятся с использованием метановой газовой горелки мощностью 500 Вт и высотой пламени 125 мм на вертикально установленных образцах с размерами $125 \times 12,5 \times d$ мм, а в случае стандартов 5VA и 5VB – дополнительно на горизонтально расположенных пластинах. Только полимерные материалы, удовлетворяющие по меньшей мере требованиям класса V-2, разрешается дополнительно подвергать испытаниям в соответствии с условиями класса UL 5V при увеличенной тол-

Классификация по горючести (по стандарту UL 94 V) смесей PC+ABS, содержащих антипирен и без него, в зависимости от толщины образца (источник: LKT)

Толщина, мм	С антипиреном	Без антипирена
1,2	V-1	Не выдерживает
1,5	V-0	То же
2,0	V-0, 5VB	То же
3,0	V-0, 5VA	То же

щине образцов. Критерии для классификации по горючести для отдельных классов выглядят следующим образом:

- класс 5V: пять обработок пламенем длительностью по 5 с с паузами продолжительностью по 5 с. После пятой обработки пламенем горение или свечение допускается не дольше, чем в течение 60 с. Образование капель и (или) воспламенение ватного тампона не допускаются;

- классы 5VA, 5VB: дополнительно к классу 5V проводится обработка горизонтально расположенной пластины пламенем с нижней стороны. При этом для класса 5VA не допускается образование отверстий в пластине; для класса 5VB допускается видимое наличие отверстий после затухания.

Безусловным преимуществом испытаний по стандарту UL 94 V – по сравнению со всеми другими испытаниями на горючесть – является однозначное определение критериев классификации полимерных материалов в зависимости от толщины образца. Результаты классификации по

горючести для исследованных смесей PC+ABS, содержащих антипирен и без него, приведены в таблице.

Планирование эксперимента, проведение и оценка результатов испытаний по стандарту UL 94 носят чисто эмпирический характер и не имеют под собой научного обоснования. Следует подчеркнуть, что стандарт UL в этом отношении обладает определенной условностью в отношении допуска и, как следствие, использования полимерных материалов в различных областях. Самая большая проблема классификации по горючести согласно предписаниям стандарта UL заключается в том, что испытаниям подвергается изделие (образец), а присваиваемый класс горючести распространяется на полимерный материал, т. е. на сырье. Таким образом, результаты испытаний в значительной степени – с возможным отклонением на два класса горючести – зависят от условий переработки полимерного материала, конструкции литевой формы (с возможным отклонением на один класс горючести), месторасположения литника в гнезде формы, субъективности оценки в пределах одной лаборатории или между лабораториями, находящимися в разных странах мира, анализа результатов экспериментов без применения статистических методов, когда при исключении результатов одного-единственного образца тест считается не выдержанным.

Из всего вышеизложенного следует, что перенос результатов данных испытаний на изделие едва ли можно считать возможным, так как далеко не при каждом изготовлении образца обеспечивается соблюдение идентичных условий переработки материала. Целесообразным выходом из сложившейся ситуации могла бы стать маркировка (присвоение класса горючести) с учетом условий переработки исходных материалов.

Испытание на коническом калориметре

Порядок проведения испытаний на коническом калориметре подробно описан в стандарте [2]. Конусообразная нагревательная спираль излучает тепло, равномерно нагревая поверхность испытуемого образца, имеющего размеры $100 \times 100 \times d$ мм (предпочтительная толщина $d = 3$ мм), что приводит к его выгоранию в направлении толщины (рис. 2). Мощность теплового излучения может варьироваться от 0 до 100 кВт/м². Количество высвобождающейся тепловой энергии определяется на основе потребления кислорода с учетом того, что на 1 кг расходуемого кислорода приходится 13,1 МДж образовавшегося тепла.

Во время проведения эксперимента определяется отношение количества высвобождаемой тепловой энергии к площади поверхности образца и строится графическая зависимость этого показателя от времени горения. Результаты испытаний на коническом калориметре оцениваются следующими параметрами:

- время воспламенения материалов (Temperature Ignition Time, TI);

- интенсивность тепловыделения или теплоотдача (Heat Release Rate, HRR);
- максимальное тепловыделение (Peak Heat Release, PHR);
- общее тепловыделение (Total Heat Release, THR);
- общее количество образовавшихся газов (CO и CO₂);
- плотность дымовых газов.

Результаты испытаний на коническом калориметре смесей PC+ABS, содержащих антипирен и без него, представлены на рис. 3. Из приведенных графических зависимостей легко можно понять, что при введении в смесь антипирена время воспламенения увеличивается примерно на 75 %, а максимальное тепловыделение снижается примерно на 50 %. К этому следует добавить, что в отличие от чистой смеси PC+ABS смесь с антипиреном может быть отнесена к классу горючести UL 94 V-0.

В сравнении с испытаниями по стандарту UL 94 V получение такой

основательной информации о горючести полимерного материала связано со значительным увеличением затрат времени и средств, в том числе на проведение испытаний. В связи с особенностями изготовления образцов возможности применения этого способа также весьма ограничены при испытаниях изделий с малой толщиной стенки (менее 1 мм).

Микромасштабная калориметрия сгорания

Преимуществом данного метода (МСС) является его независимость от факторов, влияющих на переработку материалов и, соответственно, изготовление образца. Исследованиям могут подвергаться как гранулы перед их переработкой, так и образцы изготовленных изделий, что позволяет исключить влияние факторов процесса переработки. Небольшое количество полимерного материала (2–3 мг) нагревается с помощью охватывающей испытательную камеру нагревательной спира-

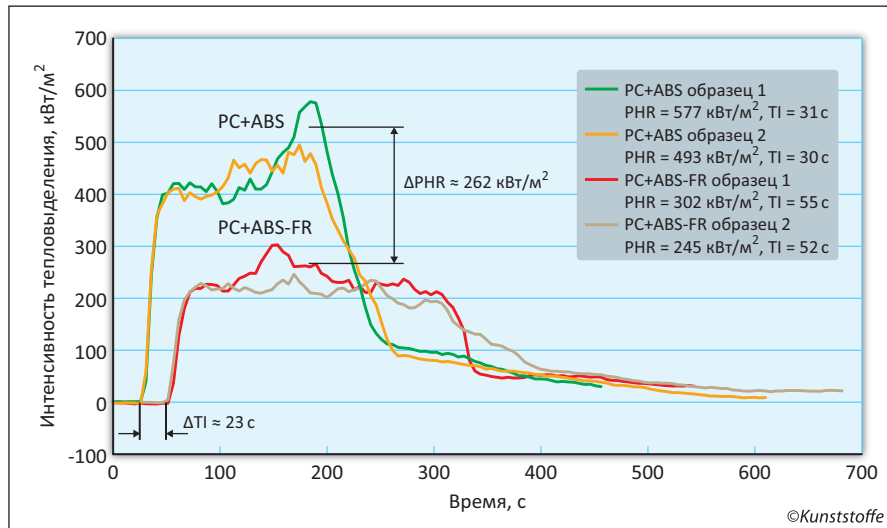


Рис. 3. Кривые испытаний образцов толщиной 3 мм, изготовленных из смесей PC+ABS с антипиреном (PC+ABS-FR) и без него (PC+ABS), полученные при испытаниях на коническом калориметре с использованием теплового потока мощностью 50 кВт/м²

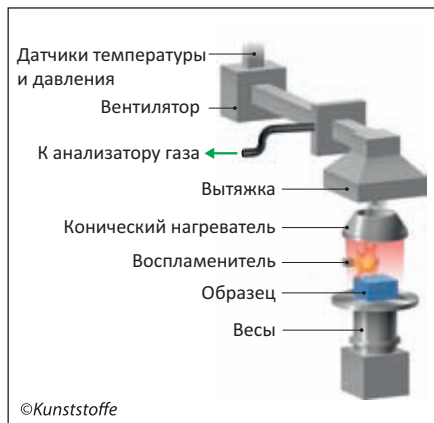


Рис. 2. Схема проведения испытаний на горючесть на коническом калориметре

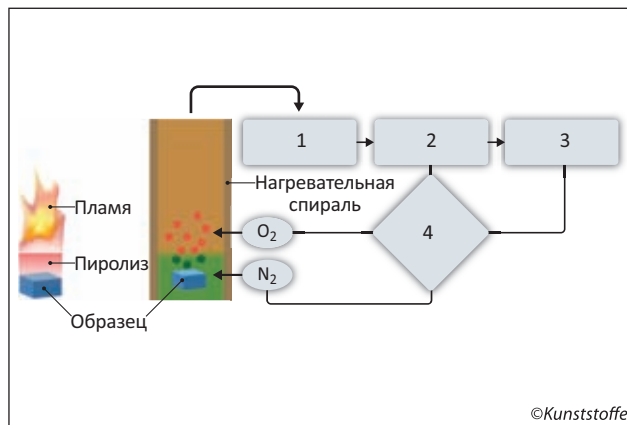


Рис. 4. Схема проведения испытаний на горючесть с применением микромасштабной калориметрии сгорания (МСС): 1 – абсорбционная очистка газов; 2 – измеритель расхода кислорода; 3 – расходомер газа; 4 – система регистрации и обработки данных

ли в присутствии инертного газа, например азота (рис. 4). После нагрева и прекращения подачи азота воспламенитель принудительно поджигает высвобождающиеся горючие газы при одновременной подаче кислорода [3]. Количество высвобождающейся тепловой энергии определяется

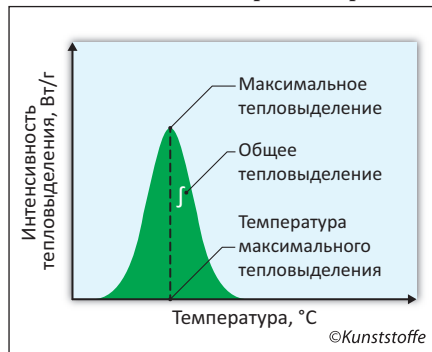


Рис. 5. Графическое представление характеристических параметров, получаемых в результате испытаний с использованием метода МСС

ется, как и при испытании на коническом калориметре, на основе данных о потреблении кислорода.

Во время проведения эксперимента определяется отношение количества высвобождаемой тепловой энергии к количеству расходуемого кислорода и строится графическая зависимость этого показателя от температуры образца (рис. 5).

Результаты испытаний с применением метода МСС смесей PC+ABS, содержащих антипирен и без него, представлены на рис. 6, из которого отчетливо видно, что при введении в смесь антипирена температура максимального изменения массы повышается примерно на 95 °С (с 445 до 540 °С). Максимальное тепловыделение при использовании антипирена снижается в среднем примерно на 130 Вт/г. Разброс значений тепловыделения (peak-difference) для

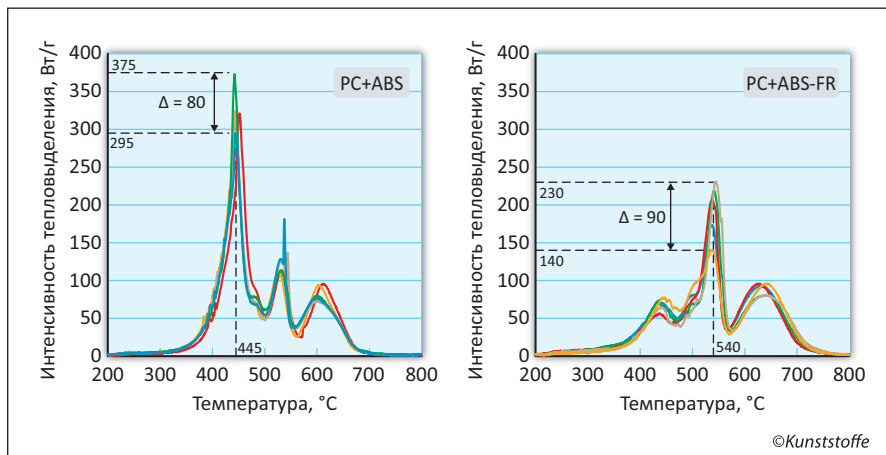


Рис. 6. Результаты испытаний с применением метода МСС образцов, изготовленных из смесей PC+ABS с антипиреном (PC+ABS-FR) и без него (PC+ABS)

Справка

Следует заметить, что имеется определенная условность в понятии «огнестойкость», которым, с одной стороны, объединяют горючесть, дымообразование и токсичность продуктов горения материалов, а с другой стороны, определяют как их свойство сохранять основные эксплуатационные характеристики при действии огня в течение периода времени, называемого пределом огнестойкости. Существует определенный разрыв между требованиями, проявляемыми к горючести материалов, и требованиями, предъявляемыми к огнестойкости конструкций (изделий), изготавливаемых из этих материалов. Поэтому бывает так, что материал может быть признан негорючим, а изделие из него – не огнестойким из-за резкого снижения эксплуатационных свойств. Таким образом, при оценке огнестойкости ПМ – в отличие от его горючести – необходимо знать об изменении при горении прочностных, теплофизических и других свойств материала, с тем чтобы иметь возможность оценить предел огнестойкости конструкции или изделия.

Редакция журнала

чистой смеси PC+ABS составляет 80 Вт/г, а при добавлении в нее антипирена увеличивается на 10 Вт/г. Такой большой разброс результатов испытаний можно объяснить неравномерным распределением антипирена в объеме гранул.



ООО «Ставропольский завод стабилизаторов полимеров»

szchr.ru

- Трехосновной сульфат свинца (ТОСС)
- Двухосновной стеарат свинца (ДОСС)
- Чистый стеарат свинца (НСС)
- Двухосновной фосфит свинца (ДФС)
- Оксид свинца
- Стеарат кальция С-17
- Стеарат цинка
- Стеарат барий кадмия (Ba/Cd)
- Стеарат кальций цинка (Ca/Zn)
- Медь (II) свинец (II) оксид-фталат «чистый»
- Комплексные свинцовые и кальций/цинковые стабилизаторы ПВХ

- Крупнейшее стабильно развивающееся предприятие России по выпуску стабилизаторов ПВХ, стеаратов металлов, глета свинцового
- Постоянные инвестиции в научно-исследовательские разработки
- Поставки по России и странам СНГ
- Потенциал производства - до 18 тысяч тонн в год

+7 (988) 111-67-75 Начальник производства комплексных стабилизаторов
 +7 (928) 317-07-89 Менеджер по продажам

Термогравиметрия и термогравиметрический анализ

Порядок планирования и проведения эксперимента с применением термогравиметрии и термогравиметрического анализа изложен в стандартах ISO 11385 и DIN 51006. В соответствии с этими документами измеряется изменение массы полимерного материала с первоначального значения (примерно 5–10 мг) в зависимости от температуры и (или) времени при скорости нагрева 0–50 °С/мин (как правило, 20 °С/мин) до достижения 1000 °С. Результаты испытаний смесей PC+ABS, содержащих антипирен, и без него с целью лучшего сравнения и понимания представлены в форме зависимости дифференциального сигнала dm/dt измерительного устройства от температуры на рис. 7. Показатель dm/dT , используемый в деривативной термогравиметрии, представляет собой, как известно, производную относительной массы m образца (массы, взятой по отношению к исходной) по температуре T .

Представленные зависимости позволяют констатировать, что смесь PC+ABS характеризуется двумя отдельными пиками – при температуре 458 °С (для ABS) и при температуре 538 °С (для PC). В результате введения в смесь антипирена происходит смещение максимальной температуры пика, соответствующей максимальному изменению массы или тепловыделению, с 458 до 547 °С. Это означает изменение температуры примерно на 90 °С, что очень близко к результатам, полученным с применением способа МСС.

Заключение

Описанные выше эксперименты не позволили получить удовлетворительную информацию о возмож-

ностях оценки поведения при горении выбранной в качестве примера смеси PC+ABS, содержащей антипирен, и без него. Однако это и не было целью данной работы. Полученные результаты в гораздо большей степени позволили определить границы возможностей используемых на практике способов. Было установлено, что проанализированные методы исследования материалов либо не обладают достаточной научной информативностью (как предписания стандарта UL 94), либо не содержат однозначных и согласованных критериев оценки и сравнения эффективности рассмотренных мер по обеспечению пожарной безопасности полимерных материалов, модифицированных с целью повышения их огнестойкости. Методы термогравиметрии и МСС при температурах деструкции дают сопоставимые результаты, хотя в случае термогравиметрии отсутствует информация о поведении полимеров в пламени. Метод МСС может быть полезен при разработке новых материалов, но не позволяет получить информацию о влиянии геометрических параметров изделия на его поведение при горении.

Таким образом, для получения зависимостей показателей поведения материалов при горении от их вида, геометрических характеристик изделия и параметров технологического процесса переработки необходимо ориентироваться на новые методы испытаний, которые позволяют получить научно обоснованные количественные характеристики процесса поведения материалов при горении и не потребуют значительных затрат времени на реализацию. При этом должны быть преду-

смотрены возможности варьирования геометрических характеристик и ориентации пламени относительно изделия, а также анализа дымовых газов. Оптимальным представляется изготовление литьем под давлением образцов для испытаний с различной толщиной стенки. Варьирование геометрических характеристик образцов и режима их изготовления позволило бы более достоверно прогнозировать поведение изделий при воздействии пламени. Реализацией этих задач интенсивно занимаются в настоящее время в Баварском институте пластмасс (Bayerisches Polymerinstitut, BPI) Университета имени Фридриха-Александра в г. Эрлангене и Нюрнберге (Friedrich-Alexander-Universitaet Erlangen-Nuernberg) с применением новых взаимосвязанных методов анализа гранулятов и плоских опытных образцов.

Литература

1. UL 94 V-Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances // Underwriters Laboratories Inc. – 2009.
2. ISO 5660-1: 2015-03: Pruefung zum Brandverhalten von Baustoffen-Waermefreisetzung-, Rauchentwicklungs- und Massenverlustrate. Teil 1: Waermefreisetzungsrate (Cone Calorimeter-Verfahren) und Rauchgas-Entwicklung.
3. ASTM 7309 Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry.
4. DIN EN ISO 11358 Thermogravimetrie (TG) von Polymeren/Kunststoffen.

Посвящается профессору, д-ру Г. В. Эренштайну в честь его 80-летия. Перевод А. П. Сергеевкова

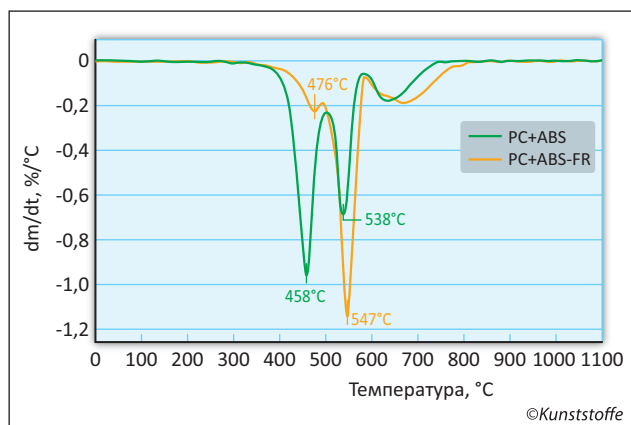


Рис. 7. Результаты деривативной термогравиметрии смесей PC+ABS с антипиреном (PC+ABS-FR) и без него (PC+ABS) (источник: LKT)

The Comparative Characteristic of Tests for Plastics Flame-Retardant

B. Sarabi, D. Drummer

More and more applications require the use of plastics that meet defined fire safety requirements. This presupposes that the reaction to fire can be determined by reliable and reproducible test methods.

Sarabi B., Drummer D. Flammenschutz-Einstellungen besser verstehen // Kunststoffe 107 (2017) 10. S. 204–207. © Carl Hanser Verlag, Muenchen.