

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 678.5/8:614.841

АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Подобед Д.Л., Бобрышева С.Н., Потапенко С.В. (ГУО «Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь, г. Гомель), Тимошенко В.В., Мельников С.Ф., Шаповалов В.М. (ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель, Беларусь)

В работе приводится обзор информации, направленный на анализ состояния строительных полимерных материалов в области снижения их пожароопасности при эксплуатации в жилых и промышленных сооружениях. Дана информация об ассортименте современных антипиренов. Представлены результаты исследований по разработке экологически чистых антипиренов с использованием минеральных ископаемых и отходов предприятий Республики Беларусь.

Введение

Развитие производства полимеров и полимерных композиционных материалов предопределяет постоянный рост их применения (до 70 % конструкционных и отделочных материалов) в промышленном и гражданском строительстве, что оправдано целым рядом их преимуществ перед традиционными материалами [1]. В то же время статистика пожаров, происшедших в нашей стране и за рубежом, свидетельствует, что полимерные материалы из-за своей способности к воспламенению, распространению пламени по поверхности и образованию большого количества высокотоксичного дыма нередко становятся причиной большого материального ущерба и гибели людей, что указывает на необходимость снижения общей пожароопасности возводимых строительных объектов. Поэтому проблема снижения пожарной опасности полимерных и композиционных материалов нашла отражение не только в ужесточении требований к их горючести в процессе производства, эксплуатации и переработки, но и в разработке новых и усовершенствованных материалов [2]. Большое практическое значение ее решения обуславливает актуальность поставленных задач.

Основная часть

Информация о наиболее распространенных в строительстве полимерных материалах, их области использования и показателях пожарной опасности приведена в таблице 1 [3].

Анализ таблицы 1 показывает, что наиболее часто используемыми полимерами в строительстве являются полипропилен и полиэтилен низкого давления, которые и были выбраны для дальнейших исследований [4].

Существует три основных направления снижения пожарной опасности полимеров: синтез малогорючих базовых полимеров, химическая и физическая модификация полимеров, применение замедлителей горения (антипиренов).

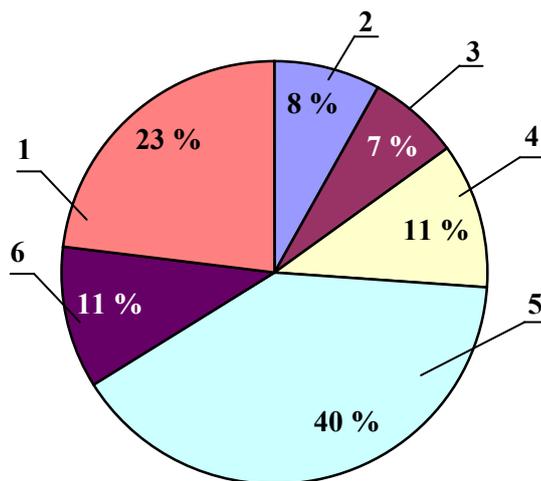
Таблица 1. – Информация о наиболее распространенных в строительстве полимерных материалах, их области использования и показателях пожарной опасности

| Наименование полимера | Область использования | <i>KI</i> , % | <i>T_{всп}</i> , °C |
|---|--|---------------|-----------------------------|
| Полиэтилен, полиэтилен высокого давления, полиэтилен низкого давления и сополимеры | листовой или рулонный гидроизоляционный материал; емкости (ванны, бадьи для раствора, канистры); трубы для водопроводов, сточных вод, газопроводов; фитинги, переходники для них; пленки; трубопроводы для горячих и химических агрессивных сред; покрытия на другие строительные материалы, ливне-спуски; неткановолокнистый материал для пола, в составе клея-расплава КРУС для зданий всех типов функционального назначения | 17,4 | 296,85-346,85 |
| Полипропилен | пленки, листы, трубы, нити и волокна, тара, изоляционные материалы, трубопроводная арматура и сантехнические изделия | 17,5 | 455 |
| Полистирол. Торговая марка: SOLARENE G-116, G-126, G-144, G-153, G-181 | декоративные плиты, облицовочные плитки для подсобных помещений жилых и общественных зданий, в качестве основы для получения пенополистиролов | 17,4 | 345-360 |
| Полиметилметакрилат. Торговые марки: плексиглас, дакрил, люсайт, диакон, ведрил, делпет, парапет, орглас | панели, в том числе цветные, пропускающие свет; блоки; стержни; трубы; профильные и фасонные детали и панели; световые купола; бытовые ванны; умывальники; различные корпуса; осветительные приборы; покрытия; модели и шаблоны | 17,3 | 260 |
| Поликарбонаты. Поликарбонат сотовый с двойной УФ защитой | световые купола; жалюзи; остекления спортивных сооружений; стены душевых кабин; защитные каски и другие изделия | 27,0 | 530-580 |
| Полиуретаны (ПУ). Торговые названия полиуретана – лайкра, спандекс, эластан, дорластан | в составе лаков, клеев, мастик, шпатлевок; для покрытия монолитных полов, облицовки бетонных емкостей при хранении мазута, для герметизации различных швов, в производстве жестких и мягких пенопластов | 15,0 | 325-345 |
| Поливинилхлорид: линолеум, сайдинг, натяжной потолок | в основном используют при производстве различных материалов для полов, гидроизоляционных и декоративных пленок, труб, изделий конструкционного назначения | 42-49 | 482 |
| <i>KI</i> – кислородный индекс <i>T_{всп}</i> – температура воспламенения | | | |

Первое направление реализуется в полимерах двух типов. К первому относятся полимеры, при термодеструкции которых образуются негорючие газы (фтор-, хлор-, азот-, кремнийсодержащие полимеры). Ко второму типу относятся высокотермостойкие гетероциклические полимеры (полисульфоны, полифениленсульфоксиды, полиимиды и т.п.). Второе направление в разработке негорючих полимеров основано на химической и физической модификации карбоцепных полимеров путем, например, проведения реакций хлорирования (бромирования) или обработкой поверхности полимера каким-либо энергетическим источником. Однако высокая стоимость затрат на организацию производства новых негорючих полимеров или разработку технологий модифи-

цирования ограничивает области практического использования этих двух направлений. Кроме того, поскольку полиолефины не содержат функциональных групп, возможности их химической модификации существенно ограничены. В связи с этим наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести полимерных материалов остается третье направление – применение специальных добавок замедлителей горения (антипиренов), которые вводятся в расплав полимера на стадии изготовления компаунда в концентрации до 60 % (мас.) и выше. Действие антипиренов основано на изоляции одного из источников пламени – тепла, горючего или кислорода.

Структура рынка антипиренов представлена на рисунке 1.



1 – бромсодержащие антипирены; 2 – оксид сурьмы; 3 – хлорсодержащие антипирены;
4 – фосфорорганические соединения; 5 – гидроксид алюминия; 6 – другие антипирены

Рисунок 1. – Структура рынка антипиренов

Мировой спрос на антипирены, согласно прогнозам компании Freedonia, будет расти более чем на 6 % в год. По последним данным в 2014 году объем рынка антипиренов достиг 2,2 млн т.

Современный ассортимент антипиренов составляет тысячи коммерческих продуктов, содержащих сотни различных химических веществ, которые принято делить на основные классы. Эта классификация делит антипирены на группы продуктов со сходным химическим составом и механизмом действия, приведенные в таблице 2.

Большинство производителей специализируется на производстве отдельных групп антипиренов. Так бромированные углеводороды отличает высокая эффективность. Бромид аммония при температурах выше 250 °С разлагается на аммиак и бромоводород. Газообразный бромоводород подавляет горение. Кроме этого, уменьшается процентное содержание кислорода в газовой фазе, что также замедляет горение. В то же время их применение сдерживается высокой токсичностью вследствие содержания соединений брома в продуктах горения и термического разложения.

Фосфорсодержащие соединения как органические, так и неорганические относятся к наиболее эффективным замедлителям горения полимерных материалов. Введение фосфорсодержащих соединений в состав полимерных материалов приводит к увеличению выхода карбонизированного остатка и уменьшению количества выделяющихся горючих газообразных продуктов. В отличие от галогенсодержащих антипиренов соединения фосфора оказывают огнезащитное действие в основном в жидкой и твердой фазах горения.

Таблица 2. – Классификация антипиренов по химическому составу и механизмам действия

| Класс антипиренов | Представители | Примечание |
|--|--|---|
| Бромированные углеводороды: реактивные и аддитивные | тетрабромбисфенол А (ТВА), бромированные полиолы, тетрабромфталевый ангидрид, декабромдифенилоксид (DBDPO), гексабромциклодекан, бромированный полистирол, производные ТВА | применяют совместно с оксидами сурьмы, токсичны |
| Соединения фосфора: эфиры фосфорной кислоты; неорганические соединения фосфора | трис(хлорпропил)фосфат; три-, дихлоризопропилфосфат, триарилфосфат, красный фосфор и полифосфаты аммония, фосфинаты Al (Zn) | механизм интумесценции |
| Гидроксиды металлов | гидроксиды алюминия и магния | гидроксид магния более перспективен из-за лучшего дымоподавления и низкой стоимости |
| Хлорированные углеводороды | олигомерные хлорпарафины | применяют совместно с оксидами сурьмы |
| Производные меламина | цианураты и фосфаты меламина | механизм интумесценции |
| Другие | борат цинка, соединения молибдена | дымоподавления |

Эффективность действия фосфорсодержащих антипиренов можно существенно повысить, используя их совместно с галоген- или азотсодержащими соединениями.

Таким образом, наблюдаемое значительное усиление огнезащитного действия фосфорсодержащих антипиренов, используемых совместно с галогенсодержащими соединениями, обусловлено тем, что соединения фосфора способствуют дегидратации и повышению степени карбонизации вещества, а галогениды фосфора замедляют процесс горения в газовой фазе.

Но ни одна группа и ни один индивидуальный антипирен не лишены недостатков применения. Чаще всего обратной стороной высокой эффективности антипиренов являются высокая токсичность их продуктов при горении, плохая совместимость с полимером или необходимость введения в них больших концентраций таких добавок. Поэтому применение того или иного антипирена зависит от его различных дополнительных характеристик [5]. Обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. Но в итоге проблема выбора антипирена для производства полимеров и их композитов сводится к решению задачи оптимального сочетания параметров «безопасность – эффективность – цена – совместимость».

В настоящее время в области снижения горючести полимеров активно развивается направление, связанное с разработкой нанокompозитов. Структура полимера, модифицированного добавками наноразмерной органики, приведена на рисунке 2.

Полимерные нанокompозиты как новейший тип функциональных материалов особенно востребованы в последнее время в самых разнообразных отраслях применения пластмасс, что является следствием проявления неординарных свойств, обусловленных наноразмерностью их компонентов [6]. Так посредством получения нанокompозитов с использованием слоистых силикатов удастся улучшить термическую ста-

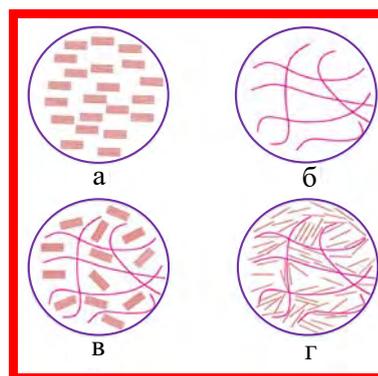
бильность полимеров и придать им относительную стойкость к горению. Это является радикальным путем решения проблемы снижения горючести полимеров при использовании антипиренов, который не приводит к существенному загрязнению окружающей среды.

Наноккомпозиты с использованием органоглин лишены недостатков, отмеченных выше и присущих полимерам с традиционными антипиренами. Термин «наноккомпозит» описывает двухфазный материал, где подходящий наполнитель наноразмеров диспергирован в полимерной матрице. В сравнении с ненаполненными полимерами, соответствующие наноккомпозиты дают существенное улучшение свойств, в то время как содержание наполнителя составляет от 2 до 10 % по весу. Главное условие для создания полимерного наноккомпозита с необходимыми свойствами заключается в полной совместимости основного материала и вводимых в его состав наночастиц, а также равномерное распределение наночастиц в полимере. Для глин существует проблема совместимости и распределения в полимере, обусловленная их гидрофильной природой и высокой агрегацией. Решается проблема путем органической модификации глины. Но при этом органический остаток начинает влиять на термическую стабильность глины и, как следствие, на термическую стабильность полимера с использованием добавок органоглины. В работах обоснованы и описаны механизмы снижения пожароопасности таких наноккомпозитов, заключающиеся в барьерных свойствах глины как термостойкого минерала и образовании кокса при пиролизе органического модификатора [7].

Известны работы Ван Кревелина, в которых даны рекомендации для расчета аддитивного коксового числа различных органических соединений, что позволяет целенаправленно осуществлять выбор органического модификатора. Известно использование в качестве органических модификаторов четвертичных аммониевых соединений [8]. Однако не существует промышленных технологий получения слоистосиликатных полимерных наноккомпозитов, что сдерживается высокой стоимостью и дефицитностью органоглины, которая производится только зарубежными компаниями.

Результаты исследований

В государственном учреждении образования «Гомельский инженерный институт» МЧС Республики Беларусь в рамках выполнения диссертационных работ проводятся исследования по получению таких органоглин и использованию их в качестве антипиренов для различных полимерных материалов. В качестве основы антипирена применяется бентонитовая глина отечественного происхождения (Острожанского месторождения, расположенного юго-западнее одноименной деревни в Лельчицком районе Гомельской области), состав которой приведен в таблице 3.



**а – слоистая структура бентонита;
б – структура макромолекул
полимера; в – структура композита
с неинтеркалированным
бентонитом; г – структура
композита с интеркалированным
бентонитом**

**Рисунок 2. – Структура полимера,
модифицированного добавками
органоглины**

Таблица 3. – Химический состав бентонитовой глины

| Состав | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Др. |
|--------------------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|
| Содержание, мас. % | 58 | 30,68 | 6,63 | 3,12 | 1,14 | 0,43 |

В качестве основы модификатора применяются мыла жирных кислот, являющиеся промежуточным продуктом жировых производств Республики Беларусь (ТУ 10-04-02-80-91). Данные о составе и свойствах мыла приведены в таблице 4.

Таблица 4. – Данные о составе и свойствах мыла

| Показатель | Значение |
|--|----------|
| Плотность при 50 °С, кг/м ³ | 0,9-0,95 |
| Температура вспышки, °С | 250-285 |
| Содержание жирных и оксигирных кислот, в том числе, %: | 41-44 |
| - миристиновая; | 2-3 |
| - пальмитиновая; | 15-20 |
| - стеариновая; | 10-15 |
| - олеиновая; | 2-2,5 |
| - линоленовая; | 2-3 |
| - содержание воды; | до 5 |
| - продукты полимеризации и конденсации, в том числе: | до 100 |
| - холестерин и его эфиры | 7-20 |

Основной процесс технологии получения органоглин заключается в диспергировании глины в планетарной мельнице в присутствии добавок мыла и расसेва материала. Планетарная мельница приведена на рисунке 3.



Рисунок 3. – Планетарная мельница

Для получения материала определенной дисперсности использовался классификатор фирмы Fritsch, приведенный на рисунке 4.

Полученный антипирен дисперсностью 40-100 мкм вводился в состав полимерного композита в процессе экструзионной переработки. Образцы полимерных лент толщиной 1-3 мм с добавками полученного антипирена получали на технологическом экструзионном оборудовании фирмы «НААКЕ», приведенном на рисунке 5.



Рисунок 4. – Классификатор фирмы Fritsch



Рисунок 5. – Компьютеризированный экструзиограф «Rheocord 90» фирмы «НААКЕ»

Полученные композиции в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.044 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» подвергли оценке горючести ме-

тодом экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов на приборе ОТМ.

Результаты испытаний полимерных материалов с добавками (1-5 мас. %) полученного антипирена представлены в таблице 5.

Таблица 5. – Результаты оценки горючести методом экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов

| Состав | Темп. реакционной камеры до введения образца, °С | Макс. темп. газообразных продуктов горения, °С | Время достижения максимальной темп., с | Масса образца, г | | Потеря массы образца, % | Макс. приращение темп., °С |
|---|--|--|--|------------------|-----------------|-------------------------|----------------------------|
| | | | | до испытаний | после испытаний | | |
| ПП + 5 % бент. чист. | 200 | 307 | 247 | 62,1 | 45,6 | 26,575 | 107 |
| ПП + 2 % бент. чист. | 197 | 402 | 278 | 73,2 | 50,6 | 30,874 | 205 |
| ПП + 1 % бент. чист. | 201 | 642 | 261 | 53,5 | 42,7 | 20,187 | 441 |
| ПП + 5 % бент. + отб. глина | 199 | 587 | 265 | 59,1 | 47,2 | 20,135 | 388 |
| ПП + 2 % бент. + отб. глина | 197 | 543 | 229 | 55,4 | 47,5 | 14,26 | 346 |
| ПП + 1 % бент. + отб. глина | 200 | 484 | 198 | 54,1 | 47,5 | 12,2 | 284 |
| ПП + 5 % Sb ₂ O ₃ | 203 | 562 | 178 | 44,1 | 39,7 | 9,977 | 359 |
| ПП + 2 % Sb ₂ O ₃ | 201 | 482 | 225 | 61,8 | 48,2 | 22,006 | 281 |
| ПП + 5 % каолин | 204 | 471 | 216 | 51,4 | 46,3 | 9,922 | 267 |
| ПП + 5 % мел | 198 | 707 | 208 | 50,8 | 40,4 | 20,472 | 509 |
| ПП чист. | 200 | 446 | 296 | 67,2 | 51,9 | 22,767 | 246 |
| ПЭНД + 5 % Sb ₂ O ₃ | 201 | 507 | 286 | 50,8 | 48,7 | 4,134 | 306 |
| ПЭНД + 5 % бент. + отб. глина | 200 | 590 | 292 | 41,6 | 30,4 | 26,923 | 390 |
| ПЭНД + 2 % бент. + отб. глина | 197 | 430 | 298 | 46,8 | 39,2 | 16,239 | 233 |
| ПЭНД + 1 % бент. + отб. глина | 198 | 453 | 298 | 54,1 | 44,5 | 17,745 | 255 |
| ПЭНД + 5 % мел | 204 | 465 | 298 | 50,8 | 42,7 | 15,945 | 261 |
| ПЭНД + 5 % тальк | 201 | 670 | 253 | 48,1 | 40 | 16,84 | 469 |
| Чист. ПЭНД | 197 | 606 | 276 | 50,3 | 40,5 | 19,483 | 409 |
| ПЭНД + 5 % чист. бент. | 201 | 344 | 297 | 41,5 | 33,7 | 18,795 | 143 |
| ПЭНД + 2 % чист. бент. | 200 | 315 | 297 | 44 | 40,7 | 7,5 | 115 |
| ПЭНД + 1 % чист. бент. | 203 | 429 | 297 | 47,3 | 40,4 | 14,588 | 226 |
| ПЭНД + 1 % каолин | 198 | 724 | 286 | 43,5 | 23,9 | 45,057 | 526 |
| Примечание: ПП – полипропилен; чист. бент. – чистый бентонит; отб. глина – отбельная глина; бент. – бентонит; ПЭНД – полиэтилен низкого давления | | | | | | | |

Анализ полученных данных показал, что наилучший результат по максимальному приращению температуры показали композиции ПП с содержанием в нем разработанного антипирена в пределах 5 мас. % и ПЭНД с содержанием чистой бентонитовой глины – 2 мас. %. Улучшения по этому показателю достигали порядка 56,5 % и 28,1 % соответ-

венно. В то же время введение в композит оксида сурьмы Sb_2O_3 не дало улучшения показателя максимального приращения температуры в сравнении с другими материалами.

Установлено, что исследуемые полимерные материалы снизили не только свою горючесть, но и воспламеняемость, что позволило перевести их из группы горючих средневоспламеняемых в группу горючих трудновоспламеняемых материалов. При этом были улучшены и их механические свойства [9]. Механизм улучшения свойств обусловлен улучшением распределения частиц бентонита в полимерном расплаве, что позволило получить композитные материалы с повышенной однородностью с устранением агломерации частиц.

Разработанная технология получила развитие при использовании в качестве основы антипирена крупнотоннажных отходов жировых производств – отработанных отбеленных глин. Состав отбеленной глины с содержанием основных ее компонентов приведен в таблице 6.

Таблица 6. – Состав отбеленной глины

| Состав отбеленной глины | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | K ₂ O |
|-------------------------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-------------------|------------------|
| Содержание, мас. % | 61 | 17 | 2,5 | 3 | 4 | 1,8 | 0,5 |

Содержание органических примесей природных масел, жиров и пигментов в отработанной отбеленной глине составляет от 5 до 20 мас. %, которые и обеспечивают необходимые гидрофобные свойства антипирена, интенсифицирующие его совместимость с полимером.

В настоящее время проводится отработка технологических основ получения антипирена с использованием оптимальных параметров размола и смешения компонентов основы антипирена.

Заключение

Показана перспективность использования органоглин (бентонитовая глина) в составе разработанного антипирена для получения полимерных композитов с повышенной огнестойкостью, что обусловлено следующими преимуществами:

- высокая природная дисперсность;
- способность к принудительному диспергированию;
- экологическая чистота;
- способность к модифицированию;
- совместимость с полимером;
- отсутствие необходимости переналадки технологического процесса;
- наличие в природе основы – ископаемых бентонитовых глин;
- широкое распространение и низкая стоимость.

Анализ результатов, полученных в ходе выполнения исследований, показал возможность снижения горючести полимерных материалов с использованием разработанных антипиренов. Это позволит заменить галогенпроизводные антипирены, являющиеся эффективными, но высокотоксичными веществами, и составит альтернативу наиболее масштабно используемым гидроксидам алюминия и магния, которые ухудшают механические свойства полимеров, а также – расширить области применения полимерных и композиционных материалов в строительной индустрии.

Список цитированных источников

1. **Щеглов, П.П.** Пожароопасность полимерных материалов / П.П. Щеглов, В.Л. Иванников. – М.: Стройиздат, 1992. – 110 с.
2. **Валетдинов, Р.И.** Перспективные антипирены на основе фосфористого водорода / Р.И. Валетдинов // Межвузовский сборник научных трудов: Горючесть полимерных материалов. – Волгоград, 1987. – С. 43-56.
3. Полимерные материалы в строительстве [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://perekos.net/sections/view/59>. – Дата доступа: 01.04.2016.
4. **Шаповалов, В.М.** Технология полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и изделий / В.М. Шаповалов. – Минск: «Беларуская навука», 2010. – 454 с.
5. **Карлик, В.М.** Состояние и перспективы развития работ по антипиренам / В.М. Карлик [и др.] // Тезисы докладов V Всесоюз. совещ., Саки, 1981 г. – Черкассы, 1981. – С. 42.
6. **Бобрышева, С.Н.** Дисперсные системы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций / С.Н. Бобрышева [и др.] // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2011. – № 1 (6). – С. 59-68.
7. **Бобрышева, С.Н.** Новое направление в области антипиренов для полимеров / С.Н. Бобрышева, В.В. Загор, Д.Л. Подобед // Пожарная безопасность – 2011: X Международный науч.-практ. конф. – Харьков, 2011. – С. 227-228.
8. **Бобрышева, С.Н.** Новые материалы в технологиях предупреждения и ликвидации чрезвычайных ситуаций / С.Н. Бобрышева, Л.О. Кашлач, Д.Л. Подобед // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: II Республиканская науч.-технич. конф. с междунар. участием. – Гродно, 2012. – С. 12-14.
9. **Бобрышева, С.Н.** Снижение горючести полимерных материалов / С.Н. Бобрышева, Д.Л. Подобед, Л.О. Кашлач // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2013. – № 2 (8). – С. 51-57.

Podobed D.L., Bobrysheva S.N., Potapenko S.V., Timoshenko V.V., Melnikov S.F., Shapovalov V.M.

Fire retardants for building polymeric materials

The information review which is aimed at the analysis of building polymeric materials condition regarding their fire risk reducing during operation in living quarters and plant facilities is given in the article. The information about the assortment of modern fire retardants is given. The results of researches on the development of environmentally friendly fire retardants using mineral resources and waste of enterprises of the Republic of Belarus are presented in the article.

Поступила в редакцию 13.09.2016 г.