

УДК 678.686:66.046.516

*Р.А. Яковлева, д.т.н., проф., зав. кафедрой, ХГТУСА,
Е.Ю. Спирина-Смилка, аспирант ХГТУСА,
Н.В. Саенко, к.т.н., доцент, ХГТУСА,
Ю.В. Попов, к.т.н., доцент ХГТУСА,
С.В. Новак, к.т.н., с.н.с., зам. нач. УкрНИИПБ,
В.В. Коваленко, к.т.н., начальник НИЦ №3 УкрНИИПБ,
О.Д. Гудович, к.т.н., с.н.с., доцент ИГУГЗ НУГЗУ,
Л.М. Шафран, д.м.н., проф., первый зам. директора УкрНИИИМТ*

ВЛИЯНИЕ АНТИПИРЕНОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано влияние различных антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимеров. Показано, что использование моноаммонийфосфата совместно с ко-интеркалированными соединениями графита снижают в 4,5-5 раз индекс потенциальной опасности при тлении и горении эпоксиполимерных материалов.

Ключевые слова: антипирены, эпоксиполимеры, пожарная опасность, токсичность продуктов горения, коэффициент дымообразования, моноаммонийфосфат, ко-интеркалированные соединения графита.

Постановка проблемы. Эпоксиполимерные материалы благодаря технологичности, высоким механическим и адгезионно-прочностным свойствам широко применяются в строительстве, но вместе с тем имеют повышенную пожарную опасность [1]. Для снижения горючести этих материалов в их состав вводят различные антипирены. Однако пожарная опасность материалов, кроме горючести, в значительной степени определяется токсичностью продуктов горения и дымообразующей способностью. Поэтому одним из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований является комплексная оценка пожарной опасности эпоксидных материалов, модифицированных антипиренами.

Анализ последних исследований и публикаций. Для снижения горючести эпоксиполимеров применяют различные антипиреновые добавки: галоген-, бром-, фосфорсодержащие и т. д. [2]. Ранее проведенными исследованиями установлено, что одним из эффективных ингибиторов горения является фосфорсодержащий наполнитель моноаммонийфосфат (МАФ). В последнее время большое внимание уделяется получению и изучению свойств так называемых интеркалированных и ко-интеркалированных соединений графита (КСГ) в системе графит – H_2SO_4 – H_3PO_4 . Такие КСГ используются в качестве антипирирующих добавок для огнезащитных вспучивающих покрытий на основе эпок-

сидных и других полимеров [3,4]. Однако все еще остается невыясненным вклад подобных антипиренов в токсичность продуктов горения.

Постановка задачи и ее решение. Влияние различных антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимеров является важной научно-практической задачей. Поэтому нами проведены сравнительные испытания показателей пожарной опасности по ГОСТ 12.1.044-89 [5] ненаполненного эпоксиполимера и с добавками антипиренов.

В качестве антипиренов были использованы моноаммонийфосфат (МАФ) в виде аммофоса и образцы графита марки ГСМ-2, коинтеркалированные смесью серной и фосфорной кислот (SP), в присутствии окислителей бихромата калия (бхк) – SP-бхк, а также персульфата калия (пск) – SP-пск.

В качестве полимерной матрицы использовали эпоксидный олигомер марки ЭД-20, отвержденный бинарным отвердителем аминного типа, состоящим из моноцианэтилдиэтилентриамин марки УП-0633М, смеси 2-диметиламинометилфенола и 2,6-бис(диметламинометил)фенола переаминированной этилендиамином марки АФ-2, с применением в качестве модификатора реакционно-способного олигомера - триглицидилового эфира полиоксипропилен-триола марки Лапроксид 503.

Санитарно-химические исследования проводили согласно ГОСТ 12.1.044 – 89 п. 4.20. Санитарно-химические исследования проведены в режиме термоокислительной деструкции (450°C) и пламенного горения при температуре 750°C, результаты представлены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что при горении эпоксиполимера ЭП:МАФ+SP-пск в воздухе испытательной камеры были определены оксид углерода, цианистый водород, в концентрациях, которые могут вызвать острое отравление экспериментальных животных, а также оксиды азота, аммиак, бензол, оксид углерода (IV).

Фенол и формальдегид в токсикологически безопасных (с позиций острой токсикологии) концентрациях. Из определенных веществ, согласно ГОСТ 12.1.007-76, водород цианистый относится к первому классу, бензол, фенол и формальдегид ко второму классу, все остальные вещества – к третьему и четвертому классам опасности.

Видно также, что антипирен МАФ и коинтеркалированный графит - SP-пск оказывают влияние на количественные показатели выделяющихся продуктов при горении. При совместном использовании антипиренов МАФ+SP-пск наблюдается заметное снижение концентрации таких высокоопасных веществ, как цианистого водорода, бензола, фенола и формальдегида. Введение в состав композиции графита - SP-пск, как отдельно, так и совместно с МАФ, позволяет уменьшить потерю массы эпоксиполимера при термоокислительной деструкции и пламенном горении на

8,6% по сравнению с эпоксиполимером наполненным МАФ. Увеличение коксового остатка и уменьшение концентрации ароматических соединений, являющихся потенциальными зародышеобразователями сажевых частиц, должно способствовать снижению дымообразующей способности эпоксиполимеров с добавками антипиренов.

Таблица 1 – Миграция веществ при моделировании условий горения образцов эпоксиполимеров

Компонент	Определение количества продуктов горения, мг/г							
	При 450 °С				При 750 °С			
	ЭП	ЭП:МАФ	ЭП:SP-пск	ЭП:МАФ +SP-пск	ЭП	ЭП:МАФ	ЭП:SP-пск	ЭП:МАФ +SP-пск
Оксиды азота	15,1 ±1,4	9,0 ±0,9	15,1 ±1,6	9,6 ±0,9	18,4 ±1,7	11,2 ±1,1	17,9 ±1,8	12,1 ±1,2
Аммиак	9,2 ±0,9	4,5 ±0,5	8,7 ±0,9	4,2 ±0,4	4,3 ±0,3	2,3 ±0,2	4,1 ±0,4	1,9 ±0,2
Бензол	1,8 ±0,2	1,4 ±0,1	1,9 ±0,2	1,2 ±0,1	0,6 ±0,06	0,5 ±0,05	0,6 ±0,06	0,4 ±0,04
Водород хлористый	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о
Углерод четыреххлористый	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о
Водород цианистый	13,2 ±1,2	6,6 ±0,7	12,4 ±1,2	8,5 ±0,9	6,2 ±0,7	3,7 ±0,4	7,8 ±0,8	4,3 ±0,4
Оксид углерода (IV)	364 ±37	397 ±40	412 ±42	244 ±25	510 ±50	458 ±44	630 ±62	413 ±41
Оксид углерода (II)	116 ±12	92 ±8	150 ±15	72 ±7	88 ±8	70 ±7	98 ±9	60 ±6
Диоксид серы	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о
Стирол	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о
Фенол	8,9 ±0,9	1,6 ±0,2	7,3 ±0,7	1,7 ±0,2	2,4 ±0,2	0,5 ±0,05	2,1 ±0,2	0,6 ±0,06
Формальдегид	4,2 ±0,4	2,2 ±0,5	3,8 ±0,4	2,5 ±0,3	2,9 ±0,3	1,8 ±0,2	3,1 ±0,3	1,6 ±0,2
Хлорбензол	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о	н.о
Потеря массы, %	88	81	74	76	95	93	85	85

Целью токсикологических исследований является определение показателя токсичности H_{CL50} , который характеризуется как отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, продукты горения которого вызывают гибель 50% подопытных животных. В табл. 2 приведены результаты токсикологических исследований.

Таблица 2 - Показатели токсичности продуктов горения эпоксиполимеров

Эпоксиполимеры	Показатель токсичности продуктов горения			
	H_{CL50} , г/м ³ при 450°С	HbCO, % при 450°С	H_{CL50} , г/м ³ при 750°С	HbCO, % при 750°С
ЭП	65,5±6,3	58,4±2,6	86,1±9,9	61,6±3,1
ЭП:МАФ	82,5±8,4	65,6±3,2	108,6±10,9	66,8±3,4
ЭП:SP-пск	52,6±5,8	60,4±3,1	78,1±7,9	64,8±3,3
ЭП:МАФ+SP-пск	105,6±11,3	66,7±3,4	128,3±12,9	64,2±3,2

Наименьшее значение H_{CL50} для всех исследуемых образцов эпоксиполимеров оказалось при температурном режиме 450 °С, поэтому это значение использовано для установления величины показателя токсичности продуктов горения. Согласно с классификацией по п. 2.16.2 ГОСТ 12.1.044-89 все объекты исследований относятся к классу умеренно-опасных.

Введение в состав эпоксиполимерной композиции наполнителя МАФ снижает токсичность материала с 65,5 до 82,5 г/м³ по сравнению с ненаполненным эпоксиполимером, а введение в состав полимерной композиции КСГ - SP-пск не влияет на показатель токсичности H_{CL50} . При введении одновременно двух антипиренов МАФ и SP-пск величина H_{CL50} эпоксиполимера снижается почти в 1,5 раза по сравнению с другими вариантами образцов материалов.

Так как эпоксиполимеры относятся к горючим материалам, то проведены испытания образцов по ГОСТ 12.1.044-89. п. 4.3 (метод экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов) и установлено, что все образцы материалов относятся к горючим материалам средней воспламеняемости. Следовательно, по этому показателю невозможно выявить эффективность используемых антипиренов.

В ряде работ [6, 7] авторы предлагают оценивать влияние антипиренов на пожароопасные свойства полимерных материалов на основании комплекса испытаний по так называемому индексу потенциальной опасности РНІ (Potential High Index), который рассчитывается по следующей формуле:

$$PHI = \frac{W_{max} \cdot D_m \cdot \Delta H_c}{H_{CL50} \cdot KI \cdot T_{max}}, \text{ где} \quad (1)$$

где W_{max} – максимальный процент потери массы на любом 100 – гра-

дусном участке кривой «температура – потеря массы»; D_m – удельная оптическая плотность дыма; ΔH_c – теплота сгорания; КИ – кислородный индекс; T_{max} – температура, соответствующая максимальной потере массы; H_{CL50} – показатель токсичности продуктов горения.

Исходные данные для расчета РНІ, полученные в результате экспериментальных исследований, другие показатели пожарной опасности испытуемых образцов и само значение искомого показателя РНІ представлены в табл. 3. Максимальный процент потери массы W_{max} и температура T_{max} , соответствующая этой потере, определялись по термогравиметрическим кривым, приведенных в работе [8].

Таблица 3 - Пожарная опасность и токсичность эпоксиполимеров

Показатель (ГОСТ, ДСТУ)	Эпоксиполимеры			
	ЭП	ЭП:МА Ф	ЭП:МА Ф+SP- пск	ЭП:МА Ф+SP- бхк
Кислородный индекс, КИ, % (ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.14)	19	28	31	30
Теплота сгорания, ΔH_c , кДж/кг (ДСТУ ISO 1928:2006):				
- высшая	32060	27910	27495	27880
- низшая	31590	26460	26595	26130
Температура				
- воспламенения, °С (ГОСТ 12.01.044–89, п. 4.7)	290	305	285	265
- самовоспламенения, °С (ГОСТ 12.01.044–89, п. 4.9)	465	545	515	535
Коэффициент дымообразова- ния, D_m , м ² /кг (ГОСТ 12.1.044- 89, п. 4.18):				
- при тлении	1307,5	965,0	1027,0	1174,0
- при горении	552,6	490,0	469,0	526,0
Максимальный процент поте- ри массы, W_{max} , % (по данным ТГ-анализа):				
- при тлении $T_{max} = 400$ °С	46,0	38,7	36,4	33,2
- при горении $T_{max} = 600$ °С	73,8	62,9	56,5	57,1
Показатель токсичности про- дуктов горения, H_{CL50} , г/м ³ (ГОСТ 12.1.044-89, п. 4.20)				
при 450 °С	65,5	82,5	105,6	–
при 750 °С	86,1	108,6	128,3	–
Индекс потенциальной опас- ности РНІ				
- при тлении	3817	1069	759	–
- при горении	1313	447	295	–

Из представленных данных видно, что, как и ожидалось, при введении в эпоксиполимер МАФ и SP-пск снижается коэффициент дымообразования при тлении почти на 280-340 м²/кг и на 83,6 м²/кг при горении для композиции ЭП:МАФ+SP-пск по сравнению с горючим аналогом ЭП.

Для всех наполненных антипиренами эпоксиполимеров снижается нижняя теплота сгорания приблизительно в 1,2 раза, уменьшается температура воспламенения на 50-80 °С по сравнению с ЭП, при этом величина кислородного индекса увеличивается до 28-31%.

Наблюдаемое снижение индекса потенциальной опасности для эпоксиполимера, наполненного одновременно МАФ и ко-интеркалированным графитом, в 5 раз при тлении и в 4,5 раза при горении по сравнению с ненаполненным эпоксиполимером, а также в 1,4 раза при тлении и в 1,5 раз при горении по сравнению с наполненным только МАФ эпоксиполимером, видимо, связано с совместным содержанием в его полимерной матрице КСГ, содержащего фосфор, и фосфорсодержащего антипирена - МАФ.

Таким образом, при наборе соответствующих статистических данных по различным полимерным материалам и определив индекс потенциальной опасности можно производить оценку влияния антипиренов на пожароопасность материала.

Выводы. 1. Показано, что антипирены моноаммонийфосфат и ко-интеркалированный графит в отдельности практически не влияют на показатель токсичности продуктов горения эпоксиполимеров.

2. Установлено, что при совместном использовании моноаммонийфосфата и ко-интеркалированного графита индекс потенциальной опасности исходного эпоксиполимерного материала снижается в 4,5-5 раз и этот эффект достигается за счет снижения показателя токсичности продуктов горения (в 1,5 раза), коэффициента дымообразования при горении (с 552 м²/кг до 469 м²/кг), теплоты сгорания (в 1,2 раза) и повышения величины кислородного индекса (с 19% до 31%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлева Р.А. Изучение пожарной опасности эпоксиполимерных материалов пониженной горючести для защиты строительных конструкций и электротехнических изделий / Р.А. Яковлева, И.А. Харченко, А.В. Довбыш // Вісник КНУТД. – Київ: 2003 – № 1. – С. 127-130.

2. Яковлева Р.А. Влияние ингибиторов горения на пожарную опасность эпоксиполимеров / Р.А. Яковлева, О.М. Семкив, О.Д. Гудович // Вісник КНУТД. – Київ: 2002 – № 2. – С. 180-182.

3. Яковлева Р.А. Влияние коинтеркалированных соединений графита на показатели огнезащитных свойств вспучивающихся огне-

защитных композицій / Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина, Ю.В. Попов, Н.В. Саенко, Р.А. Быков. // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, – 2010. – Вип. 59. – С. 259-263.

4. ТУ У 13481691.01-97. Огнезащитное покрытие «Эндотерм ХТ 150».

5. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введ. 01.01.1991. – М.: Изд-во стандартов. – 1990. – 146с.

6. Яковлева Р.А. Оценка пожарной опасности и токсичности эпоксиполимеров пониженной горючести / Р.А. Яковлева, В.В. Нехаев, Н.А. Харченко, Ю.В. Попов, Н.В. Дмитриева // Тезисы докладов V Междунар. конф. «Полимерные материалы пониженной горючести». – Волгоград. – 1-2 октября 2003 г. – С. 77 – 78.

7. Шафран Л.М. Аналітичні дослідження методів визначення токсичності продуктів горіння речовин та матеріалів. / Л.М. Шафран, О.Д. Гудович, І.О. Харченко, В.П. Бут // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2004, №1 (9). – С. 38 – 54.

8. Яковлева Р.А. Влияние интеркалированных и коинтеркалированных соединений графита на стойкость к термоокислительной деструкции эпоксиполимерных композиционных материалов / Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина, Ю.В. Попов, А.В. Кондратенко, В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко // Вісник КНУТД. Зб. наук. Праць. – 2010. - №5 – Т. 3. – С. 253-263.

Яковлева Р.А., Спирина-Смілка О.Ю., Саенко Н.В., Попов Ю.В., Новак С.В., Коваленко В.В., Гудович О.Д., Шафран Л.М.

Вплив антипіренів на показники пожежної небезпеки епоксиполімерних матеріалів

Досліджено вплив різних антипіренів на показники пожежної небезпеки епоксиполімерів. Показано, що використання моноамонійфосфату разом із коінтеркальованими сполуками графіту знижує в 4-4,5 рази індекс потенційної небезпеки при тлінні та горінні епоксиполімерних матеріалів.

Ключові слова: антипірени, епоксиполімери, пожежна небезпека, токсичність продуктів горіння, коефіцієнт димоутворення, моноамонійфосфат, коінтеркальовані сполуки графіту.

Jakovleva R., Spirina-Smilka E., Sajenko N., Popov Yu., Novak S., Kovalenko V., Gudovich O., Shafran L.

Influence of fire-retardants on fire danger indicators of epoxy polymer materials.

Influence of various fire-retardants on fire danger indicators of epoxy polymers is investigated. It is shown, that use of ammophos together with co-intercalation graphite compounds reduce in 4,5-5 times Potential High Index at smoldering and burning of epoxy polymer materials.

Keywords: fire-retardants, epoxy polymers, fire danger, toxicity of combustion products, factor of smoke formation, ammophos, co-intercalation graphite compounds.