

АНТИПИРЕНЬ: РОССИЙСКИЙ ПЕРИОД

В системе РАН ведется интенсивная работа над получением замедлителей горения нового поколения

Сергей Варфоломеев, директор, Институт биохимической физики РАН

Сергей Ломакин, к. х. н., Институт биохимической физики РАН

Павел Сахаров, научный сотрудник, Институт биохимической физики РАН

Год от года растет число пожаров не только в России, но и в мире. Многочисленные человеческие жертвы и значительные материальные потери лишним раз подчеркивают значимость антипиренов — специальных добавок к различным материалам, снижающих горючесть.

Состав антипиренов

Основные системы, замедляющие горение, состоят из галогенсодержащих соединений, соединений фосфора, азота, ряда неорганических соединений.

- Неорганические антипирены: гидроксид алюминия, гидроксид магния, полифосфат аммония, красный фосфор и другие — примерно 50 % от всего мирового производства замедлителей горения.
- Галогенсодержащие (хлор и бромсодержащие) антипирены — около 25 % мирового производства антипиренов.
- Фосфорорганические антипирены, в основном производные эфиров, — примерно 20 % мирового производства, фосфорорганические антипирены могут включать также атомы брома или хлора.
- Азотсодержащие антипирены применяются для ограниченного числа полимеров.

Антипирены предотвращают или подавляют процессы горения путем химического или физического воздействия в газовой либо конденсированной фазе.

Традиционные антипирены, такие как галоген-, фосфорорганические или добавки, содержащие тяжелые металлы, обладают рядом негативных свойств. Проблемы окружающей среды и здоровья человека, возникающие при их использовании, ведут к поиску новых экологически безопасных антипиренов для полимеров.

Среди новых направлений в замедлении горения можно отметить следующие: интумесцентные (вспучивающиеся) системы, полимерные наноконструкты, предкерамические добавки, легкоплавкие стекла, различные типы коксообразователей, а также новые типы эко-антипиренов на основе возобновляемого природного сырья: лигнина, крахмала и т. д.

Механизмы действия

В зависимости от химического состава, антипирены могут подавлять процессы, сопутствующие горению в твердой, жидкой или газообразной фазе. Они могут влиять на отдельные стадии высокотемпературного пиролиза, воспламенения и распространения пламени.

Галогенсодержащие антипирены действуют главным образом благодаря химическому вмешательству в процессы, протекающие по радикально-цепному механизму в газовой фазе во время горения. Активные радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$, образующиеся при горении, ингибируются радикалами брома или хлора, образуясь при термолитическом антипирене, и выводятся из зоны горения.

Механизм огнезамедления **гидроксидами алюминия и магния** заключается в сочетании разнообразных физико-химических процессов. Так, при нагревании гидроксиды выделяют пары воды, которые охлаждают полимерную матрицу до температуры ниже, чем требуется для поддержания процессов горения. Оксиды способны также катализировать процессы коксообразования и формировать защитный слой на поверхности горящего полимера.

Соединения **фосфора** влияют, главным образом, на реакции, протекающие в твердой фазе. При термической деградации фосфорсодержащие антипирены превращаются в полифосфорную кислоту, которая в конденсированной фазе катализирует процессы дегидратации пиролизующегося полимерного субстрата и приводит к его карбонизации. Однако некоторые соединения фосфора могут, подобно галогенам,

действовать в газовой фазе по механизму радикального захвата.

Опасные и потенциально опасные

В 1985–1986 годах немецкие исследователи обнаружили бромсодержащие диоксины и фураны в продуктах пиролиза бромированного дифенилоксида в лабораторных испытаниях при 510–630°C. Важность этих исследований трудно переоценить, поскольку дальнейшее применение целого класса галогеносодержащих антипиренов стало проблематичным вследствие выделения экстремально опасных продуктов загрязнения окружающей среды. В результате данных исследований в Германии и Голландии были приняты меры по запрету применения и резкому сокращению производства бромированного дифенилоксида из-за высокой вероятности образования в процессе горения и переработки высокотоксичных и канцерогенных бромированных диоксинов и фуранов.

В дальнейшем аналогичные меры были приняты и в других странах Евросоюза, о чем свидетельствует ряд нормативных документов, запрещающих использование подобных соединений.

Именно поэтому производители полимерных изделий интенсивно разрабатывают новые экологически безопасные системы снижения горючести полимеров. Так, основной акцент сегодня делается на фосфорсодержащие антипирены. Они широко используются в различных классах полимеров. Трифенилфосфат, его производные, фосфонаты и другие эфиры фосфорных кислот нашли применение в качестве антипиренов для поликарбоната, полистирола, полифени-

леноксида, полиолефинов и т. д. Однако фосфорсодержащие антипирены также можно отнести к потенциально опасным для окружающей среды и жизнедеятельности человека соединениям.

Безопасные антипирены

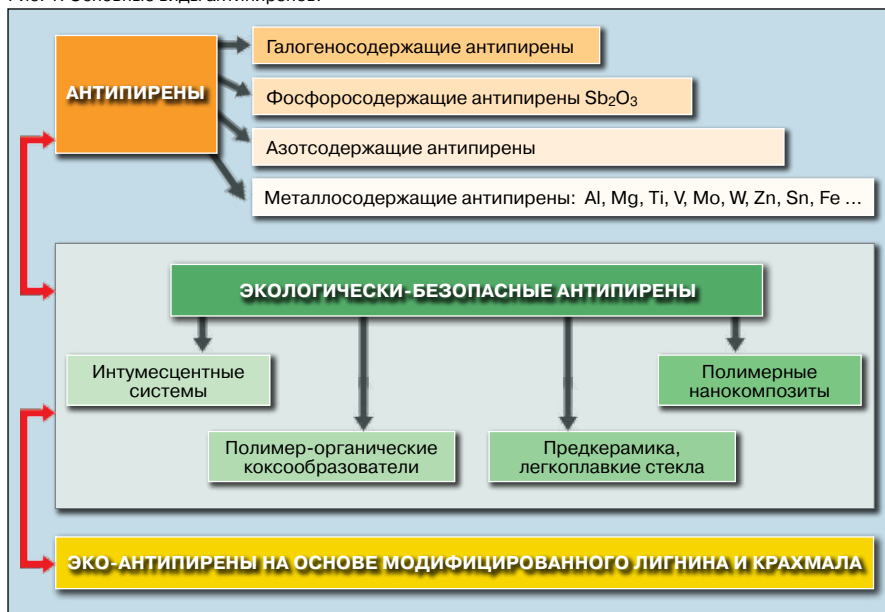
Абсолютно безопасными являются на сегодняшний день некоторые неорганические гидроксиды. Так, гидроксиды магния и алюминия повсеместно применяются в качестве антипиренов для полиолефинов. Но эти безгалогеновые добавки не лишены недостатков, таких как неудовлетворительные физико-механические характеристики, низкие температуры деформации при нагреве и технические проблемы, возникающие в процессе переработки в расплаве.

К экологически безопасным антипиреновым системам относятся: полимерные наноконкомпозиты на основе слоистых силикатов и углеродных нанотрубок, прекурсоры керамики, низкоплавкие стекла, интумесцентные (вспучивающиеся) системы, органические коксообразователи и эко-антипирены на основе возобновляемого природного сырья (лигнина) и природных полисахаров (крахмала) (см. рис. 1).

Интумесцентные добавки

Явление интумесценции, или вспучивания, на поверхности в процессе горения происходит под действием одновременного вспенивания и карбонизации горящего материала. Интумесцентные добавки принято считать экологически безопасными антипиренами из-за отсутствия в окружающей среде высокотоксичных продуктов сгорания.

Рис. 1. Основные виды антипиренов.



Начиная с 1938 года, когда интумесцентные покрытия (материалы) были впервые запатентованы, механизм огнезащиты посредством формирования коксообразной пены между пламенем и поверхностью полимерного материала объяснялся изолирующим барьерным действием пены. Хотя интумесцентные покрытия способны придать полимерным композициям хорошую огнестойкость, они имеют несколько недостатков, таких как растворимость в воде, проблемы нанесения покрытия стандартными методами и сравнительно высокая стоимость.

Фосфатные пентаэритритные композиции были исследованы и предложены в качестве интумесцентных огнезащитных систем. Детальное изучение композиции, состоящей из полифосфата аммония (ПФА) и пентаэритрита показало, что вспучивание достигалось в условиях горения. Ряд новых интумесцентных материалов с соответствующей термической устойчивостью на основе полифосфата аммония был разработан для придания повышенной огнестойкости различным полимерным материалам. В частности, полифосфат аммония использовался в составе интумесцентного огнезащитного покрытия для жестких вспененных полиуретанов. Наиболее распространенным органическим азотсодержащим продуктом, применяющимся в качестве антипирена, является меламин и его производные, которые добавляются в интумесцентные лаки и краски.

Эффективность добавки пентабората аммония (ПБА) в высокомолекулярный полиамид-6 примерно соответствует эффективности ПФА, что следует из данных по кислородному индексу. В противоположность ПАФ, ПБА образует черно-коричневый стеклоподобный слой на поверхности горящего полимера вместо интумесцентной пены. ПФА дестабилизирует полиамид-6, поскольку термическая деструкция наблюдается при температуре на 50°C ниже, чем для чистого полиамида-6. Очевидно, полиоксидные производные катализируют термолит полиамида.

Механизм огнезащитного действия ПБА заключается в том, что легкоплавкий стеклообразный слой полимерного оксидбората (борного ангидрида) аккумулируется на поверхности горящего полимера. Этот слой, армированный углеродным коксом, создает защитный диффузионный барьер, который снижает проницаемость газообразных продуктов пиролиза в зону горения и, таким образом, его замедляет.

Явление интумесценции основано на комбинации коксообразования и вспенивания на поверхности горящего полимера. Однако эффективность огнезащитных интумесцентных композиций ▶

сложно предсказать из-за того, что пока не ясна взаимосвязь между возникновением процесса вспенивания и огнезащитными свойствами формирующихся пенококсов.

Полимерные нанокompозиты

Полимерные композиты — это материалы, состоящие из полимерной матрицы с заданным распределением в ней усиливающих элементов: волокнистых, дисперсно-уплотненных или слоистых. Традиционные полимерные композиционные материалы состоят из двух или большего числа фаз с четкой межфазной границей, при этом фазы, как правило, имеют микронные и субмикронные размеры. Физико-механические свойства композитов зависят от структуры и характеристик межфазной границы. В основном физические свойства традиционных композитов не превосходят свойства составляющих их компонентов. По-другому ведут себя полимерные нанокompозиты — материалы с нанометровым размером одной из фаз.

Полимерные нанокompозиты на основе силикатов слоистого типа содержат молекулы полимера, внедренные в межслоевое пространство. Внедрение полимерных молекул, приводящее к «гибридам включения», может проходить в ходе замены гидратированных молекул, находящихся в межслоевом пространстве, молекулами полимеров, содержащих функциональные группы. Нанодисперсное распределение в этом случае достигается путем предварительной модификации поверхности неорганического материала — слоистого силиката.

Наиболее широко используемым вариантом интеркалирования органических молекул (обычно алкиламмониевых солей) является замещение катионов, находящихся в межслоевом пространстве, с образованием органически-модифицированного слоистого силиката (**ОМСС**). Алифатическая цепь ОМСС позволяет проводить интеркаляцию любых типов полимеров. В качестве основных методов создания нанокompозитных полимер-слоистых силикатов (**ПСС**) используют полимеризацию *in situ*, реакцию в растворе полимера или его расплаве.

Несмотря на обширность проведенных исследований, первая производственная программа была реализована только в 1988 году в Японии в центральной научно-исследовательской лаборатории промышленного концерна Toyota.

Тогда методом предварительного внедрения ϵ -капролактама в межслоевое пространство с последующей его полимеризацией *in situ*, был синтезирован и изучен полимерный нанокompозит на основе полиамида-6 — нейлон. Этот материал в настоящее время применяется концерном Toyota для изготовления деталей автомобильных двигателей, а также в производстве упаковочной пленки.

Основным недостатком этих двух методов является проблема подбора подходящих растворителей. Было показано, что интеркаляция происходит только для некоторых пар полимер — растворитель или мономер — растворитель. Эти методы не находят применения при производстве интеркалированных полимеров в связи с высокой стоимостью растворителей, необходимостью их регенерации и проблемами экологического характера.

Прямая интеркаляция полимеров из расплава — новый метод, не требующий растворителей. Смесь полимера и слоистого силиката нагревают выше температуры стеклования в стационарных или в динамических условиях (при смешении). Модифицированные слоистые силикаты ускоряют процесс интеркаляции. Полимер из расплава проникает в галереи силиката, формируя интеркалированный или деляминированный гибрид в зависимости от степени проникновения.

Имеются данные, описывающие процесс горения ряда полимерных нанокompозитов на основе слоистых силикатов. Среди них в первую очередь можно отметить классические результаты, полученные на нейлоне-6,6, полиэтилене и полипропилене. Испытания полиэтилена и его нанокompозита, приготовленного в расплаве с 10 масс. % Cloisite 15A — монтмориллонита, органически-модифицированного диметилдиалкиламмонием, показали, что скорость тепловыделения в случае с нанокompозитом практически в два раза ниже, чем для исходного полиэтилена, в то время как выделяемое количество теплоты одинаково для обоих материалов. В сравнении с чистым полиэтиленом нанокompозит полиэтилена обладает медленным тепловыделением, которое лимитируется скоростью термической деструкции полимера.

Характерной особенностью является снижение периода индукции воспламенения для нанокompозита по сравнению с исходным полимером. Этот факт может быть напрямую связан либо с на-



Основная причина гибели людей при пожарах - выброс токсичных веществ

чальным уменьшением термостабильности системы за счет термодеструкции небольшого количества остаточных алкиламмониевых производных (250°C), либо с каталитическим ускорением процесса терморазложения.

В настоящее время для объяснения влияния слоистых силикатов на процесс горения полимеров предлагаются два механизма понижения горючести:

- формирование карбонизованного слоя, затрудняющего массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом;
- снижение теплового эффекта и максимальной скорости тепловыделения в результате каталитической активности алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера.

Эко-антипирены

Не так давно было показано, что окисленные крахмальные реагенты (ОКР), а также окисленный лигнин (ОЛ) могут найти применение в качестве эффективных огнезащитных пропиток, антипиреновых присадок при изготовлении различных полимерных материалов на базе водорастворимых полимеров и латексов, а также при тушении пожаров. Полученные результаты оказались совершенно неожиданными, поскольку ранее никто не предполагал, что данные природные соединения могут обладать высокими огнезащитными свойствами.

Определение кислородного индекса (КИ, минимальное содержание кислорода в воздухе, при котором начинается горение образцов) для различных типов бумаги, опилок и синтетических материалов показало, что КИ во всех случаях превышает 25 %, а в некоторых случаях выше 40 %. Таким образом, ОКР может быть рекомендован в качестве компонента пропиточных огнезащитных составов. Использование продуктов переработки лигнина в качестве антипиренов также является чрезвычайно важным техническим решением проблемы утилизации гигантских запасов отходов целлюлозно-бумажной промышленности.

Водные растворы ОКР и ОЛ обладают значительно более высокой огнетушащей способностью по сравнению с чистой водой. Влияние добавок ОКР (окисленный картофельный крахмал) на огнетушащую эффективность мелкодисперсной воды оценивали по сокращению среднего времени тушения процесса горения хлопчатобумажной ткани, смоченной моторным маслом АС-8. При прочих равных условиях, введение в воду ОКР в количестве 50–150 г/л позволяет сократить время тушения с 15–16 до 6–10 с.

ОКР и ОЛ, как показали исследования, могут найти применение в качестве



Антипирены для снижения горючести добавляют в различные полимерные стойматериалы

огнезащитных покрытий для древесины. На сегодняшний день древесина остается одним из наиболее широко применяемых строительных материалов вследствие ее относительно высокой прочности, малой теплопроводности и плотности, а также легкости механической обработки и т. д. Среди множества разработанных средств огнезащиты наиболее эффективными являются покрытия и составы интумесцентного (вспенивающегося) типа.

Именно такими являются составы на основе ОКР. Механизм огнезащитного действия таких покрытий связан с образованием на обработанной поверхности при высокотемпературном нагреве или при прямом действии пламени вспененного коксового слоя. Слой пенококса проявляет теплозащитный и барьерный эффект при массопереносе как горючих материалов в зону пламени, так и кислорода воздуха к поверхности материала.

Важным показателем пожарной опасности является токсичность и дымообразующая способность материалов. По статистике, в 70 % случаев гибель людей при пожарах происходит вследствие отравления токсичными продуктами горения, в частности оксидом углерода. Сильная задымленность при пожаре играет решающую роль в возникающих сложностях при эвакуации людей из зданий и при локализации и ликвидации пожара.

Показатель токсичности необработанной сосны (HCL_{50}) в режиме тления (450°C) равен $31,4 \text{ г/м}^2$ (высокая токсичность). При той же температуре образцы, обработанные ОКР, имеют среднюю токсичность ($\text{HCL}_{50} = 46 \pm 50 \text{ г/м}^3$).

В режиме пламенного горения древесины (750°C) продукты горения необработанной древесины образуются в количестве, представляющем высокую опасность ($\text{HCL}_{50} = 33,2 \text{ г/м}^3$). Обработка поверхности сосны составами ОКР и в этом случае позволяет в несколько раз уменьшить опасность отравления.

Результаты исследования характеристик тепловыделения при горении древесины с покрытиями на основе ОКР также подтверждают высокую эффективность их огнезащитного действия. Механизм огнезащиты, наряду со вспениванием и карбонизацией покрытия (ОКР) с образованием на поверхности древесины коксового слоя с высокой теплоизолирующей способностью, связан, по-видимому, и с изменением термических свойств материала.

Водные растворы окисленного лигнина также проявляют себя в качестве эффективных антипиренов для древесины и целлюлозно-бумажных изделий. В противоположность ОКР, механизм действия ОЛ основан не на интумесцентном характере действия, а, по всей вероятности, на поверхностном коксообразовании за счет реакций твердофазного ингибирования процессов высокотемпературной деструкции целлюлозы затрудненными полифенолами, входящими в структуру лигнина.

В Институте биохимической физики РАН разработана высокоэффективная безотходная технология получения антипиренов на основе конверсии лигнина. Такие антипирены являются экологически безопасными, не образуют токсичных продуктов, получают из возобновляемого сырья и представляют собой новый класс экоматериалов. ■