

М. А. Чижова, Р. З. Хайруллин

ТОКСИЧНОСТЬ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ В ИХ СОСТАВ АНТИПИРЕНОВ

Ключевые слова: токсичность, антипирены, полимерные материалы.

Рассмотрены вопросы применения антипиренов для снижения горючести полимерных материалов. Значительное внимание уделено оценке токсичности антипиренов.

Keywords: toxicity, fire-retarding agents, polymeric materials.

Questions of use of fire-retarding agents for decrease in combustibility of polymeric materials are considered. The considerable attention is paid to an assessment of toxicity of fire-retarding agents.

Присущая многим полимерам воспламеняемость, особенно характерная для материалов с высоким содержанием углерода, обуславливает необходимость принятия мер для обеспечения безопасного использования этих веществ в тех случаях, когда существует потенциальная опасность возгорания. Для многих полимеров самым эффективным по затратам способом увеличения пожаробезопасности является введение в материал при его переработке добавки, замедляющей горение антипирена [1].

Основные системы, замедляющие горение, которые используются в настоящее время для полимеров, состоят из галогенсодержащих соединений, соединений фосфора, азота, а также из целого ряда неорганических соединений.

Можно условно разделить существующие антипирены на следующие группы:

-неорганические антипирены: гидроокись алюминия, гидроокись магния, полифосфат аммония, красный фосфор и др.;

-галогенсодержащие (хлор и бром) антипирены;

-фосфорорганические антипирены;

-азотсодержащие антипирены [2].

Для каждого полимера подобраны антипирены, которые позволяют получить при введении их в состав полимера максимальный эффект по снижению горючести. Все эти системы антипиренов в основном предотвращают или подавляют процессы горения путем химического или физического воздействия в газовой либо конденсированной фазе. В табл. 1 приведены широко распространенные антипирены для ряда крупнотоннажных полимеров (в скобках указана рекомендуемая концентрация, масс. %).

Таблица 1 - Обычно используемые антипирены [1]

Полимер	Название антипирена
Полиэтилен	Декабромдифенилоксид (21)
Полипропилен	Тетрабромбисфенол-А (6-15)
Поливинилхлорид	Тригидрат оксида алюминия (60)
Полиамид	Полифосфат аммония (13)
Эпоксидные смолы	Тетрабромбисфенол-А (18)

По объему рынок антипиренов составляет около 30 % всех производимых добавок к полимерам, уступая лишь пигментам и красителям. Ежегодный рост производства гидроксидов алюминия оценивается в 3%, фосфорсодержащих антипиренов – в 7%, а бромсодержащих антипиренов – в 8% [3].

На рис. 1 представлены данные по доле различных типов антипиренов в общем объеме их производства [4].



Рис. 1 - Соотношение основных антипиренов, предлагаемых на мировом рынке, %

Можно видеть, что основную долю составляют антипирены на основе гидроксида алюминия и галогенсодержащие соединения.

Наибольшее распространение получили галогенсодержащие антипирены, так как практически все галогенсодержащие соединения являются ингибиторами горения. Эффективность галогенсодержащих антипиренов возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$. Чаще всего в качестве антипиренов используют хлор- и бромсодержащие соединения, так как они обеспечивают наилучшее соотношение цена / качество.

Необходимо отметить, что хлорсодержащие антипирены выделяют хлор в широком интервале температур, поэтому содержание его в газовой фазе низкое, а бромсодержащие антипирены разлагаются в более узком интервале температур. Соединения фтора и йода не применяются в качестве антипиренов, так как соединения фтора малоэффективны, а

соединения йода обладают низкой термостабильностью при переработке.

Имеются сведения о том, что полибромированные дифенилэфиры, которые получили широкое применения в качестве антипиренов, являются довольно опасными загрязнителями окружающей среды [5, 6]. Кроме того есть данные о том, что эти соединения способны накапливаться в организме человека в опасных концентрациях, проявляя гепато-, нефро-, гонадо-токсичные свойства. Необходимо отметить, что тетра- и гексаполибромированные дифенилэфиры являются доминирующими формами, которые поступают в организм человека с загрязненной пищей [3].

В США основными источниками поступления полибромированных дифенилэфиров в организм человека является домашняя пыль. В организм взрослых американцев полибромированные дифенилэфиры поступают в дозах 7,7 нг/кг массы тела в день, а детей в возрасте до 5 лет - 49,3 нг/кг/день. Было также изучено поступление полибромированных дифенилэфиров в организм жителей Китая, употреблявших в пищу загрязненную рыбу. Дети в возрасте до одного года с молоком матери получали в среднем 48,2 нг/день. Для других возрастных групп этот показатель составил 1,7-12,9 нг/день. Ингаляционным путем поступало 2,7-9,2 нг/день.

Необходимо отметить, что токсикологические исследования бромсодержащих антипиренов в последние годы проводятся весьма интенсивно во многих странах мира, что позволило открыть новые детали их токсического воздействия на организм человека, а также установить закономерности экотоксичности таких глобальных стойких органических загрязнителей окружающей среды, как диоксины, которые близки к рассматриваемой группе антипиренов по своим биологическим свойствам, токсикокинетике и патогенезу отравлений [3].

Хлорсодержащие антипирены содержат большое количество хлора и действуют преимущественно в газовой фазе. Кроме того данный тип антипиренов обладает высокой светостабильностью при невысокой стоимости, однако требует при введении в полимерные материалы больших концентраций для достижения желаемого класса пожаробезопасности.

Применяются в основном 3 типа хлорсодержащих антипиренов: хлорированные парафины, хлорированные алкилфосфаты, хлорированные циклоалифатические углеводороды. В обычных условиях антипирены данного типа

обладают сравнительно невысокой токсичностью и слабовыраженным местно-раздражающим действием. Однако необходимо провести ряд дополнительных испытаний токсичности данных химических соединений для выяснения характера воздействия на организм человека.

На сегодняшний день не достаточно большое внимание уделяется проблеме токсичности широко применяемых в полимерной промышленности антипиренов. Также до сих пор отсутствует общепринятая классификация замедлителей горения по их токсическим свойствам, а также отсутствуют систематические исследования по изучению влияния добавления (или обработки) материалов этой группы соединений на токсические свойства продуктов горения антипирированных композиций по сравнению с необработанными образцами.

Таким образом, несмотря на видимые преимущества использования замедлителей горения для изготовления полимерных композиционных материалов стойких к воздействию огня, не следует забывать и о потенциальной токсической опасности продуктов термического разложения самих антипиренов.

Литература

1. Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер. Добавки к полимерам. Справочник / Пер. англ. 6-го изд. Под ред. В. Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010.-1144 с., ил., табл.
2. Ломакин, С.М. Замедлители горения для полимеров/ С.М. Ломакин, Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев, А.М. Кочнев, О.В. Стоянов, В.Ф. Шкодиц, С.В. Наумов// Вестн. Казан. технол. ун-та. -2012. -Т.15. -№7. -С.71-86.
3. Леонова, Д.И. Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов / Д.И. Леонова // Актуальные проблемы транспортной медицины. -№3. -2008. -С.117-128.
4. Ma, H. A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer/ H. Ma, L. Tong, Z. Xu et al. // Polymer Degradation and Stability.-2007. -Vol. 92. -№4. -P.720-726.
5. Фомин, Д.Л. Пожаробезопасные свойства ПВХ-композиций при использовании некоторых бромсодержащих антипиренов/Д.Л. Фомин, Л.А. Мазина, Т.Р. Дебердеев, Э.С. Ахметчин, Н.В. Улитин // Вестн. Казан. технол. ун-та. -2012. -Т.15. -№ 18. -С.104-106.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие. пер. с англ./ под ред. П.Г. Бабаевского. -М., Химия. 1981. -736с.