

**В. А. УШКОВ**, канд. техн. наук, заведующий лабораторией “Современные композиционные строительные материалы”, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: va.uschkov@yandex.ru)

**А. В. КОПЫТИН**, аспирант кафедры “Технология вяжущих веществ и бетонов”, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: a.kopytin@ktbbeton.com)

**В. А. СЕЛЕЗНЕВ**, аспирант кафедры “Технология вяжущих веществ и бетонов”, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: va.uschkov@yandex.ru)

**В. А. СМИРНОВ**, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник научно-образовательного центра “Наноматериалы и нанотехнологии”, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26; e-mail: smirnov@nocnt.ru)

УДК 699.812;678.06

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ БРОМОРГАНИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ В ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Рассмотрено влияние содержания и химической природы промышленных и аддитивных ароматических броморганических антипиренов и реакционноспособных бромсодержащих соединений на термостойкость, воспламеняемость и дымообразующую способность материалов на основе эпоксидных олигомеров. Выявлена корреляция между кислородным индексом и показателем горючести  $K_{cp}$  при испытании методом керамической трубы по ГОСТ 12.1.044–89. Показано, что для получения слабогорючих материалов кислородный индекс должен превышать 31 %. Установлено, что химическое строение ароматических бромсодержащих антипиренов аддитивного типа практически не влияет на горючесть эпоксидных ПКМ. Показано, что оптимальной концентрацией промышленных бромсодержащих антипиренов является 8–10 % масс. Выявлена линейная зависимость кислородного индекса от концентрации брома в исследованных бромсодержащих эпоксидных соединениях.

**Ключевые слова:** бромсодержащий антипирен; горючесть; кислородный индекс; коэффициент дымообразования; термостойкость.

**DOI:** 10.18322/PVB.2017.26.07.5-15

### Состояние проблемы

В строительной индустрии широкое применение получили полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных олигомеров [1–5]. В то же время повышенная горючесть таких материалов сдерживает их использование в строительстве. Одним из наиболее распространенных и эффективных методов снижения горючести эпоксидных ПКМ является применение аддитивных бромсодержащих антипиренов. Это обусловлено прежде всего широким ассортиментом и относительно невысокой стоимостью промышленных марок бромсодержащих антипиренов. К настоящему времени опубликовано большое число работ, в которых изучено влияние различных галогенсодержащих антипиренов на горючесть, технологические и физико-механические свойства полимерных материалов [6–9].

Ряд работ посвящен изучению механизма действия таких антипиренов [10–12]. В то же время в них отмечается, что галогенсодержащие антипирены существенно повышают дымообразующую способность и токсичность продуктов пиролиза и горения ПКМ. Однако работ, направленных на выявление влияния химической природы броморганических антипиренов на воспламеняемость и дымообразующую способность эпоксидных ПКМ, опубликовано крайне мало. В связи с этим целью настоящей работы является выявление влияния содержания и химической природы аддитивных и реакционноспособных броморганических антипиренов на воспламеняемость и дымообразующую способность эпоксидных полимеров. Для этого решались следующие задачи: выявление влияния химической природы броморганических соединений на воспламеняемость, горючесть

и дымообразующую способность эпоксидных композитов; установление зависимости между концентрацией брома и показателями пожарной опасности; выявление корреляции между маломасштабными методами оценки горючести полимерных материалов.

### Материалы и методы

Объектом исследования в работе являлись материалы на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10587–84). В качестве антипиренов применяли промышленные марки аддитивных ароматических броморганических соединений, физико-химические свойства которых приведены в табл. 1 (термостойкость соответствует температуре 5 %-ной потери массы при нагревании антипиренов на воздухе со скоростью 5 °С/мин). Для сравнения использовали микрокапсулированные хладон 114В2,  $\text{CCl}_4$ , полифосфат аммония и декабромдифенилоксид (ДБДФО), реакционноспособные галогенсодержащие эпоксидные олигомеры марок Оксиллин-6 (ТУ 6-02-1376–87) и УП-631 (ТУ 2225-020-00203306–96), а также продукты бромирования эпоксидного олигомера ЭД-22, содержащие атомы брома в ароматическом (серия 1) или алифатическом и ароматическом (серия 2) фрагментах молекулы антипирена, и модифицированный анилином диглицидиловый эфир тетрабромдиана. При этом установлено, что концентрация эпоксидных групп и брома в модифицированном анилином диглицидиловом эфире тетрабромдиана линейно снижается с увеличением мольного соотношения УП-631 и анилина (табл. 2).

Кислородный индекс (КИ), температуры воспламенения  $T_v$  и самовоспламенения  $T_{cv}$ , коэффициент дымообразования  $D_m$  в режимах пиролиза и горения эпоксидных ПКМ определяли по ГОСТ 12.1.044–89.

Предельную концентрацию кислорода  $c_{пр}$  и скорость распространения пламени по горизонтальной поверхности  $V_{рп}$  ПКМ при различной концентрации кислорода  $[\text{O}_2]$  в потоке окислителя изучали по методике, описанной в работе [13]. КИ бромсодержащих антипиренов получали экстраполяцией зависимости величины  $1/\text{КИ}$  от степени пропитки прокаленного асбокартона на нулевое содержание наполнителя по методике, приведенной в работе [14]. Термический анализ бромсодержащих антипиренов и ПКМ исследовали с помощью термоаналитического комплекса “DuPont-9900” при нагреве на воздухе со скоростью 20 °С/мин.

### Результаты и их обсуждение

Кислородный индекс промышленных марок аддитивных броморганических антипиренов, как правило, превышает 90 % (для N(2,4,6-трибромфенил)малеинимида КИ = 65 %), а теплота их сгорания со-

ставляет 9,4–10,8 кДж/кг. При этом температуры начала и 10 %-ной потери массы N(2,4,6-трибромфенил)малеинимида равны соответственно 200 и 228 °С, хлоргидринового эфира пентабромфенола — 220 и 300 °С и декабромдифенилоксида — 330 и 398 °С.

Влияние химической природы промышленных марок броморганических антипиренов (5,7 % масс.) на воспламеняемость, горючесть и дымообразующую способность эпоксидных композитов, модифицированных синтетическим каучуком СКН-26-1А и наполненных кварцевой мукой (41 % масс.), показано в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что ароматические бромсодержащие антипирены снижают горючесть и воспламеняемость эпоксидных ПКМ. Так, КИ композитов возрастает с 21,6 до 27,2–28,8 %, а величина  $c_{пр}$  — с 34 до 36,1–39,6 %. Скорость  $V_{рп}$  при концентрации кислорода в потоке окислителя, равной 45 %, уменьшается с 0,41 до 0,23–0,31 мм/с. Температура  $T_v$ , как правило, снижается на 20 °С, а  $T_{cv}$  составляет 460–480 °С. Коэффициент дымообразования  $D_m$  эпоксидных композитов в режиме пиролиза возрастает незначительно — с 410 до 440–490 м<sup>2</sup>/кг, а в режиме пламенного горения — более чем в 1,4 раза, с 570 до 890–990 м<sup>2</sup>/кг. При этом  $D_m$  в режиме пламенного горения превышает коэффициент дымообразования в режиме пиролиза более чем в 1,3 раза (см. табл. 3). Анализ полученных данных показывает, что химическое строение промышленных марок ароматических бромсодержащих антипиренов аддитивного типа незначительно влияет на горючесть эпоксидных композитов. Так, например, КИ композитов, содержащих 2,4,6-триброманилин, 2,4,6-трибромфенол и глицидный эфир пентабромфенола, равен соответственно 28,0; 28,7 и 28,8 %. С учетом тонкости метода КИ (1 %) эти значения близки.

Кислородный индекс эпоксидных композитов, содержащих промышленный гексахлорбензол, равен 27,1 %. Следует отметить, что очищенный гексахлорбензол, уступая по эффективности пламегасящего действия гексабромбензолу, практически не повышает дымообразующей способности эпоксидных композитов.

Степень очистки и условия производства тетрабромдиана практически не влияют на горючесть эпоксидных материалов (табл. 4).

По нашему мнению, основным фактором, определяющим эффективность бромсодержащих антипиренов, является близость температур начала интенсивного разложения эпоксидного полимера и бромсодержащего соединения. Учитывая, что исследованные антипирены оказывают существенное влияние на термоокислительную стабильность и мало

Таблица 1. Свойства ароматических бромсодержащих антипиренов

Table 1. Properties of aromatic bromine-containing flame retardants

Вид антипирена Type of flame retardant	Структурная формула Structural formula	Молекулярная масса Molecular mass	Содержание брома, % Bromine, %	Температура плавления, °С Melting point, °C	Термостойкость, °С Thermal stability, °C
Гексабромбензол (ТУ 6-22-46–80) Hexabromobenzene (TU 6-22-46–80)		551,52	85,5	325–326	265
Декабромдифенилоксид (ТУ 6-47-49–95) Decabromo-diphenyloxide (TU 6-47-49–95)		959,22	82,5	300–304	392
2,4,6-Триброманилин (ТУ 6-09-07-629–76) 2,4,6-Tribromanyline (TU 6-09-07-629–76)		329,83	72,0	119–120	200 субл.
Тетрабромдиаминодифенилсульфон Tetrabromo-diamino-diphenylsulfone		563,90	56,2	318–320	350 субл.
N(2,4,6-трибромфенил)-маленимид N(2,4,6-tribromophenyl)-maleimide		409,87	58,0	138–139	225
2,4,6-Трибромфенол 2,4,6-Tribromophenol		330,82	72,0	92–94	170 субл.
Тетрабромдифенилолпропан (ТУ 6-18-47–85) Tetrabromo-diphenylolpropane (TU 6-18-47–85)		543,88	58,5	178–180	187
Пентабромфенол Pentabromophenol		488,62	80,9	225–229	230
Глицидный эфир пентабромфенола (ТУ 6-18-22-105–87) Pentabromophenol glycidyl ether (TU 6-18-22-105–87)		544,68	72,0	161–163	285
Тетрабромфталевый ангидрид (ТУ 6-22-24–77) Tetrabromo-phthalic anhydride (TU 6-22-24–77)		463,72	67,5	269–280	270 субл.
Хлоргидриновый эфир пентабромфенола Chlorohydrin pentabromophenol ether		581,14	68,0	118–120	285

вливают на КИ, можно предположить, что они являются антипиренами газофазного действия. Механизм их действия обусловлен как ингибированием радикальных цепей процессов в пламени, так и флегма-

тизацией пламени продуктами разложения бромсодержащих антипиренов.

Следует отметить, что КИ исследованных стеклонеполненных бромсодержащих эпоксидных ком-

**Таблица 2.** Термостойкость модифицированного диглицидилового эфира тетрабромдиана

**Table 2.** Thermal stability of the modified diglycidyl ether of tetrabromodiamine

Показатель Property	Мольное соотношение олигомера УП-631 и анилина Molar ratio of UP-631 oligomer and aniline				
	1:0,2	1:0,4	1:0,6	1:0,8	1:1
Концентрация, % масс.: Concentration, % by mass:					
эпоксидных групп / of epoxy groups	9,8	7,1	5,4	2,9	0,7
брома / of bromine	47,4	46,1	45,0	43,8	42,8
Температура начала интенсивного разложения, °С Temperature of start of intensive decomposition, °C	284	273	272	271	269
Температура максимальной скорости разложения, °С, на стадии: Temperature of maximal rate of decomposition, °C, at stage:					
первой / first	351	337	327	319	315
второй / second	488	513	520	525	526
Максимальная скорость разложения, %/мин, на стадии: Maximal rate of decomposition, %/min, at stage:					
первой / first	84,4	115,4	173,6	196,8	245,5
второй / second	7,85	5,43	5,04	5,2	5,52
Потеря массы при 600 °С, % Loss of mass at 600 °C, %	98,69	99,09	97,9	98,01	99,18

**Таблица 3.** Пожарная опасность эпоксидных ПКМ

**Table 3.** Fire safety properties of epoxy PMC

Марка антипирена Type of fire retardant	$T_{в}, ^\circ\text{C}$ $T_{с}, ^\circ\text{C}$	КИ, % LOI, %	$c_{пр}, \%$ $c_i, \%$	$V_{рп}$ при $[\text{O}_2] = 45 \%$ , мм/с $V_{г}$ for $[\text{O}_2] = 45 \%$ , mm/s	$D_m, \text{ м}^2/\text{кг}$ , в режиме $D_m, \text{ m}^2/\text{kg}$ , for	
					пиролиза pyrolysis	пламенного горения combustion
Без антипирена No fire retardant	300	21,6	34,0	0,41	410	570
Гексахлорбензол (очищенный) Pure hexachlorobenzene	290	27,2	37,4	0,35	470	580
Гексабромбензол Hexabromobenzene	280	28,8	36,1	0,31	440	1000
Декабромдифенилоксид Decabromodiphenyl oxide	270	28,2	36,8	0,25	460	900
Тетрабромпараксилол Tetrabrom P-xylene	270	27,9	37,9	0,33	490	890
2,4,6-Триброманилин 2,4,6-Tribromaniline	300	28,4	36,0	0,33	480	820
N(2,4,6-трибромфенил)малеинимид N(2,4,6-tribromophenyl)maleimide	290	28,5	36,1	0,48	430	830
Пентабромфенол Pentabromophenol	280	28,4	38,4	0,24	460	360
3,5,3',5'-тетрабром-4,4'-диамидифенилсульфон 3,5,3',5'-tetrabromo-4,4'-diamidiphenylsulfone	295	28,1	36,1	0,35	470	810
2,4,6-Трибромфенол 2,4,6-Tribromophenol	290	28,7	39,4	0,23	550	820
Тетрабромдифенилпропан Tetrabromodiphenylpropane	290	27,2	39,6	0,45	–	–
Тетрабромфталевый ангидрид Tetrabromphthalic anhydride	260	28,1	38,9	0,36	490	900

**Таблица 4.** Показатели горючести эпоксидных материалов  
**Table 4.** Flammability of epoxy-based materials

Показатель Property	Тетрабромдиан Tetrabromobisphenol A	
	Львовского завода	Небит-Дагского завода
	Lvov plant	Nebit-Dag plant
Температура плавления, °C Melting point, °C	180,05 181,54	178,14 180,95
Теплота плавления, кВт/кг Heat of fusion, kW/kg	51,12 54,48	43,13 54,97
Кислородный индекс, % LOI, %	27,2 27,4	27,1 27,3

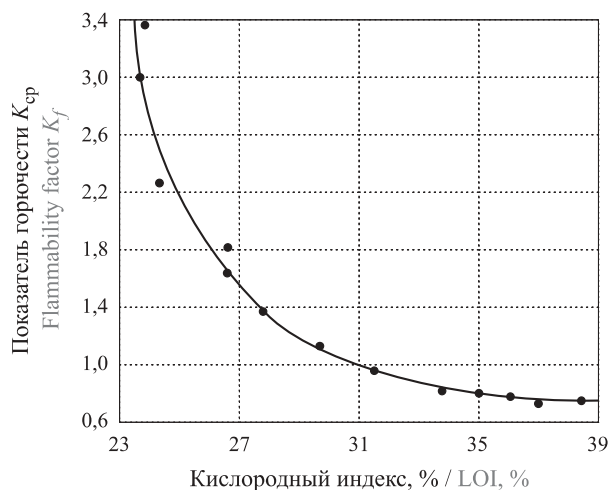
Примечание. Над чертой приведены данные для технического тетрабромдиана, под чертой — для очищенного.  
 Note. First numbers correspond to technical-grade tetrabromobisphenol A, second ones correspond to purified tetrabromobisphenol A.

позитов хорошо коррелирует с показателем горючести  $K_{cp}$  при испытании по методу керамической трубы (ГОСТ 12.1.044–89) (рис. 1). Из рис. 1 следует, что трудногорючие (слабогорючие) композиты могут быть получены при  $KI \geq 31\%$ , а трудновоспламеняющиеся (умеренногорючие) — при  $KI > 26\%$ .

С ростом содержания аддитивных броморганических антипиренов закономерно снижается воспламеняемость и горючесть эпоксидных композитов. Так, например, с повышением содержания тетрабромдиана до 9,8 % масс. температура воспламенения ПКМ уменьшается с 300 до 280 °C, а температура самовоспламенения, напротив, возрастает — с 460–470 до 480–490 °C;  $KI$  также увеличивается с 21,6 до 29,2 %. Величина  $D_m$  в режиме пиролиза практически не зависит от содержания антипиренов и составляет 420–440 м<sup>2</sup>/кг, а в режиме пламенного горения возрастает с 570 до 990 м<sup>2</sup>/кг. Зависимость горючести эпоксидных композитов, модифицированных броморганическими соединениями, представлена на рис. 2.

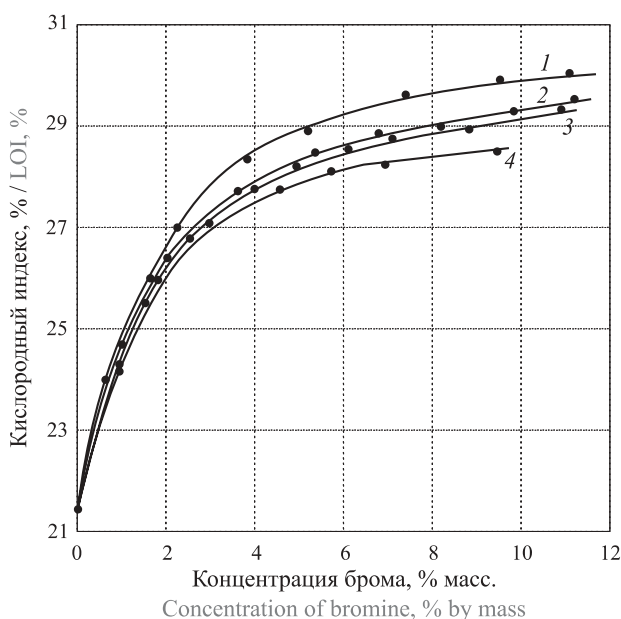
Перспективным направлением снижения горючести эпоксидных ПКМ является применение микрокапсулированных антипиренов. Микрокапсулы, содержащие антипирены, взрывоподобно разрушаются при воздействии повышенных температур или огня, выбрасывая газифицированный пламегасящий агент в зону пламени.

Микрокапсулированные антипирены могут применяться в качестве как порошкового огнегасителя, так и наполнителей ПКМ. Микрокапсулированные антипирены сочетают в себе, с одной стороны, автономную автоматическую безынерционную систему подавления возгорания, а с другой — свойства



**Рис. 1.** Зависимость горючести эпоксидных композитов, модифицированных броморганическими соединениями, при испытании методом керамической трубы от их кислородного индекса

**Fig. 1.** Dependence between LOI and flammability of epoxy composites modified by bromine-organic compounds (ceramic pipe test method)

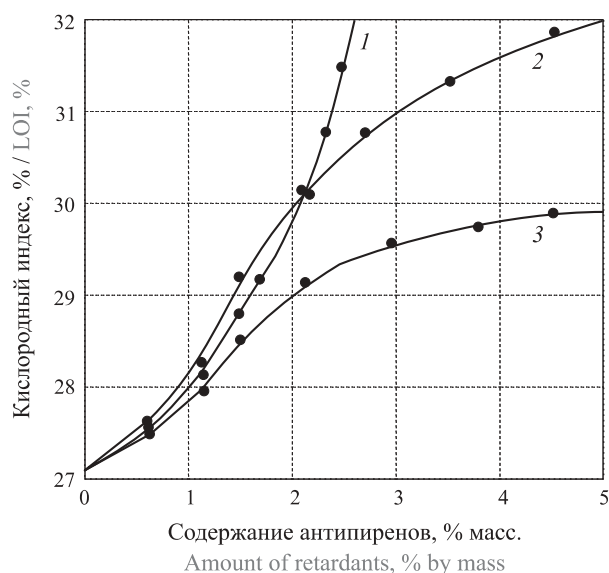


**Рис. 2.** Зависимость кислородного индекса эпоксидных композитов, содержащих аддитивные броморганические антипирены, от концентрации брома в материале: 1 — гексабромбензол; 2 — декабромдифенилоксид; 3 — 2,4,6-триброманилин; 4 — N(2,4,6-трибромфенил)малеинимид

**Fig. 2.** Dependence between concentration of bromine in the material and LOI for epoxy composites with additive bromine-organic fire retardants: 1 — hexabromobenzene; 2 — decabromodiphenyl oxide; 3 — 2,4,6-tribromaniline; 4 — N(2,4,6-tribromophenyl)maleimide

слабогорючего материала. Основное преимущество микрокапсулированных антипиренов — возможность активного подавления источника возгорания (как на поверхности, так и внутри объекта) и ликвидации пожара на начальной стадии развития.





**Рис. 3.** Зависимость кислородного индекса эпоксидных материалов от содержания микрокапсулированных антипиренов: 1 — полифосфат аммония; 2 — хладон 114В2; 3 — четыреххлористый углерод

Fig. 3. Dependence between content of microencapsulated fire retardants and LOI of epoxy materials: 1 — ammonium polyphosphate; 2 — Chladon 114V2; 3 — carbon tetrachloride

В качестве примера на рис. 3 показано влияние содержания микрокапсулированных антипиренов на горючесть эпоксидных материалов.

ДБДФО по эффективности пламегасящего действия превосходит микрокапсулированный ДБДФО. Эффективность микрокапсулированных антипиренов зависит в основном от диаметра микросфер и химической природы использованного антипирена и в меньшей степени — от химической природы оболочки микрокапсулы. Результаты исследования влияния микрокапсулированного ДБДФО (5,85 % масс.) на горючесть эпоксидных композиций, наполненных маршалитом (41,8 % масс.), приведены в табл. 5.

Применение промышленных марок аддитивных броморганических антипиренов позволяет получать эпоксидные композиты с КИ, равным 30–33 %, при концентрации брома 6–8 % масс. Оптимальным содержанием таких антипиренов является 8–10 % масс. При таком содержании броморганических соединений незначительно снижаются прочностные показатели эпоксидных композитов. При содержании 11,5 % масс. ДБДФО, хлоргидринового эфира пентабромфенола или тетрабромдифенилпропана в сочетании с  $Sb_2O_3$  при их соотношении, равном 3:1, получены эпоксидные стеклопластики с КИ = 33÷35 % и показателем горючести  $K_{cp} = 0,85 \div 0,9$  при испытании по методу керамической трубы.

Следует отметить, что аддитивные антипирены в процессе длительной эксплуатации изделий из ПКМ склонны к миграции и выпотеванию на поверхность материалов, что приводит к повышению

**Таблица 5.** Кислородный индекс эпоксидных композиций с ДБДФО

Table 5. LOI of epoxy compositions with decabromodiphenyl oxide

Вид ДБДФО Type of decabromodiphenyl oxide	КИ, % LOI, %
ДБДФО с диаметром частиц 240 мкм DBDPO with a particle diameter of 240 μm	36,9
ДБДФО с оболочкой из эпоксидной смолы с диаметром частиц 150–400 мкм DBDPO with a shell of epoxy resin with a particle diameter of 150–400 μm	32,1
ДБДФО с оболочкой из сополимера стирола и N(2,4,6-трибромфенил)малеинида с диаметром частиц: DBDPO with a shell of a copolymer of styrene and N(2,4,6-tribromophenyl)-maleimide with a particle diameter of:	
не менее 150 мкм / at least 150 μm	32,1
не более 150 мкм / not more than 150 μm	32,8
ДБДФО с оболочкой из ароматического полиамида с диаметром частиц 150–400 мкм DBDPO with a shell of an aromatic polyamide with a particle diameter of 150–400 μm	32,1
Хладон 114В2 с оболочкой из поливинилового спирта с диаметром частиц 125–250 мкм Chladon 114V2 with a shell of polyvinyl alcohol with a particle diameter of 125–250 μm	28,6

воспламеняемости и горючести композитов. В связи с этим в качестве антипиренов предпочтительнее применять реакционноспособные бромсодержащие эпоксидные соединения. В качестве таких соединений в работе использовали бромсодержащий эпоксидный олигомер марки УП-631, хлорсодержащий олигомер марки Оксиллин-6, модифицированный анилином олигомер УП-631 и бромированный эпоксидный олигомер ЭД-22.

Термостойкость модифицированного эпоксидного олигомера УП-631 снижается на 6–15 °С с ростом мольного соотношения диглицидилового эфира тетрабромдиана и анилина с 1:0,2 до 1:1 (см. табл. 2). С повышением степени бромирования эпоксидного олигомера ЭД-22 термостойкость исследованных продуктов также снижается (температура начала интенсивного разложения с ростом концентрации брома с 8,1 до 25 % линейно уменьшается с 296 до 249 °С), возрастает скорость и экзотермический эффект разложения олигомера (табл. 6).

Результаты экспериментальных исследований показали, что использованный в работе подход, основанный на тепловой модели пределов горения ПКМ, применим и для оценки эффективности бромсодержащих антипиренов. Для всех исследованных продуктов бромирования эпоксидного олигомера ЭД-22,

Таблица 6. Термостойкость бромированного эпоксидного олигомера ЭД-22

Table 6. Thermal stability of brominated ED-22 oligomer

Показатель Property	Содержание брома, % масс. Amount of bromine, % by mass				
	8,1	10	15	20	25
Концентрация эпоксидных групп, % масс. Concentration of epoxy groups, % by mass	19,6	16	14	12	9/13,2
Температура начала интенсивного разложения, °С Temperature of start of intensive decomposition, °C	296	288	275	263	249/264
Температура максимальной скорости разложения, °С, на стадии: Temperature of maximal rate of decomposition, °C, at stage:					
первой / first	360	345	335	346	319/340
второй / second	526	522	517	523	563/509
Максимальная скорость разложения, %/мин, на стадии: Maximal rate of decomposition, %/min, at stage:					
первой / first	25,5	67,7	21,7	63,22	66,6/96,8
второй / second	10,41	10,7	5,33	6,91	11,83/8,0
Экзотермический эффект разложения, кДж/кг Exothermic decomposition effect, kJ/kg	2791	–	3184	–	–/3896
Потеря массы при 650 °С, % Loss of mass at 600 °C, %	98,9	98,0	99,0	97,5	97,0/94,7
Кислородный индекс, % LOI, %	19,6	19,8	21,1	23,5	25/25,3

Примечание. Над чертой приведены данные для продуктов серии II, под чертой — серии I.  
Note. First numbers correspond to series II products, second ones correspond to series I.

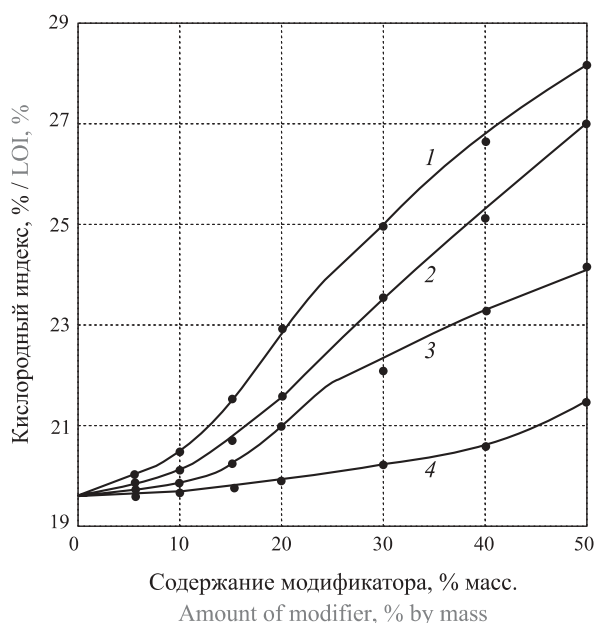
содержащих атомы брома в алифатическом или ароматическом фрагментах молекулы, и модифицированного анилином диглицидилового эфира тетрабромдиана наблюдается линейная зависимость величины  $1/KI$  от степени пропитки прокаленного асбокартона антипиреном  $K$ .  $KI$  продуктов бромирования эпоксидного олигомера ЭД-22 и модифицированного олигомера УП-631 получены экстраполяцией зависимости  $1/KI$  от величины  $K$  на нулевое содержание наполнителя по методике, приведенной в [14]. Минимальные значения  $KI$  модифицированного олигомера УП-631 реализуются при соотношении диглицидилового эфира тетрабромдиана и анилина, равном  $1:(0,4 \div 0,6)$ . При более высоком содержании анилина  $KI$  олигомера УП-631 возрастает и достигает максимальных значений при соотношении исходных компонентов, равном  $1:1$  ( $KI = 48,9 \%$ ).

Влияние содержания исследованных реакционноспособных бромсодержащих эпоксидных соединений на горючесть отвержденных связующих приведено на рис. 4. Как следует из рис. 4, хлорсодержащие эпоксидные соединения (Оксилин-6) значительно уступают по эффективности пламегасящего действия броморганическим эпоксидным соединениям. При этом бромсодержащий эпоксидный олигомер УП-631

эффективнее модифицированного анилином диглицидилового эфира тетрабромдиана при их соотношении  $1:1$  и бромированного эпоксидного олигомера ЭД-22 с концентрацией брома  $25 \%$ . Это обусловлено, по нашему мнению, различной концентрацией брома в использованных бромсодержащих эпоксидных соединениях. Этот вывод подтверждается экспериментальной зависимостью  $KI$  отвержденных эпоксидных связующих от концентрации брома (рис. 5).

Для исследованных модифицированных эпоксидных полимеров, отвержденных алифатическими аминами, наблюдается линейная зависимость величины  $KI$  от концентрации брома. Это указывает на то, что на пределе диффузионного горения химическая природа исследованных реакционноспособных антипиренов и, следовательно, расположение атомов брома в алифатическом или ароматическом фрагментах молекулы практически не влияют на горючесть эпоксидных полимеров. Эффективность определяется прежде всего концентрацией брома в антипирене.

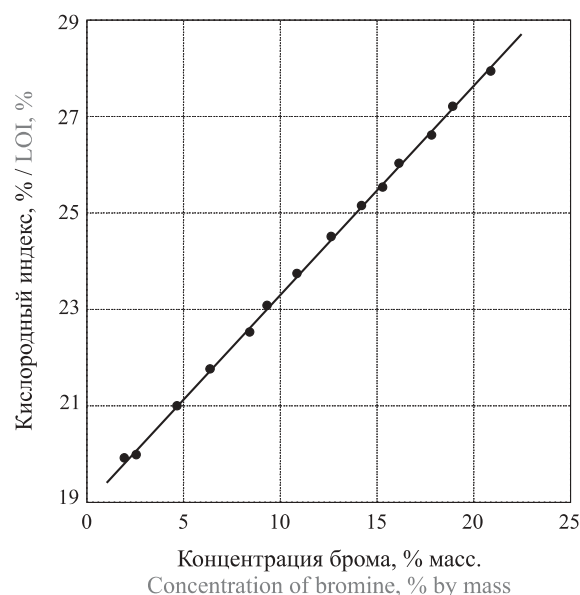
Для получения эпоксидных полимеров с  $KI$  более  $27 \%$  концентрация брома должна превышать  $18 \%$  масс. Следует отметить, что реакционноспособные бромсодержащие соединения значительно уступают по эффективности пламегасящего дейст-



**Рис. 4.** Зависимость горючести отвержденных эпоксидных связующих на основе ЭД-20 от концентрации галогенсодержащих модификаторов: 1 — бромсодержащий олигомер УП-631; 2 — модифицированный диглицидиловый эфир тетрабромдиана при мольном соотношении УП-631 и анилина, равном 1:1; 3 — бромированный олигомер ЭД-22 с концентрацией брома 25 % масс.; 4 — хлорсодержащий олигомер Оксилин-6

Fig. 4. Dependence between flammability of cured ED-20 epoxy resin and concentration of halogen-containing modifiers: 1 — bromine-containing UP-631 oligomer; 2 — modified diglycidyl ether of tetrabromodiana at 1:1 molar ratio between UP-631 and aniline; 3 — brominated ED-22 oligomer with a bromine concentration of 25 % by mass; 4 — chlorine-containing Oxylin-6 oligomer

вия аддитивным антипиренам. Так, например, для получения композитов с КИ = 27 % концентрация брома в композиции при использовании пентабромфенола составляет 8,3 %, а бромсодержащего олигомера марки УП-631 — 20 %. Это связано с более высокой концентрацией брома в аддитивных броморганических антипиренах (58,0–85,5 %) по сравнению с бромсодержащими эпоксидными соединениями (25,0–48,8 %).



**Рис. 5.** Зависимость кислородного индекса отвержденных эпоксидных связующих от концентрации брома в полимере  
Fig. 5. Dependence between concentration of bromine and LOI cured epoxy binders

### Заключение

В результате экспериментальных исследований установлены количественные закономерности влияния вида и содержания аддитивных и реакционноспособных бромсодержащих антипиренов на горючесть полимерных материалов на основе эпоксидных олигомеров. Выявлена корреляция между маломасштабными методами оценки горючести полимерных материалов. Показано, что при КИ > 31 % эпоксидные материалы относятся к слабогорючим материалам. Установлено, что эффективность бромсодержащих антипиренов зависит прежде всего от концентрации брома в молекуле антипирена. Наблюдается линейная зависимость КИ материалов на основе эпоксидных бромсодержащих соединений от концентрации брома. Оптимальным содержанием аддитивных бромсодержащих антипиренов в эпоксидных материалах является 8–10 % масс. (концентрация брома составляет 6–8 %).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. May C. A. (ed.). Epoxy resins. Chemistry and technology. — 2<sup>nd</sup> ed. — New York : Marcel Dekker, 1988. — 1247 p.
2. Hollaway L. (ed.). Handbook of polymer composites for engineers. — Cambridge : Woodhead Publishing Ltd., 1994. — 338 p. DOI: 10.1533/9781845698607.
3. Hollaway L. (ed.). Polymer composites for civil and structural engineering. — Dordrecht : Springer, 1993. — 268 p. DOI: 10.1007/978-94-011-2136-1.
4. Степанова В. Ф., Степанов А. Ю., Жирков Е. П. Арматура композитная полимерная. — М. : Бумажник, 2013. — 200 с.
5. Шилин А. А., Пищеничный В. А., Картузов Д. В. Внешнее армирование железобетонных конструкций композиционными материалами. — М. : Стройиздат, 2007. — 184 с.



6. Horrocks A. R., Price D. (eds.). *Advances in fire retardant materials*. — Cambridge : Woodhead Publishing Ltd., 2008. — 616 p. DOI: 10.1533/9781845694701.
7. Ratna D. *Epoxy composites: Impact resistance and flame retardancy*. — Shawbury : Smithers Rapra Technology, 2005. — 128 p.
8. Михайлин Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. — СПб. : Научные основы и технологии, 2011. — 416 с.
9. Ушков В. А., Абрамов В. В., Лалаян В. М., Кирьянова Л. М. Слабогорючие эпоксидные полимеррастворы, используемые для восстановления и ремонта строительных конструкций // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2012. — Т. 21, № 10. — С. 36–40.
10. Халтуринский Н. А. О механизме действия галогенсодержащих ингибиторов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. — 2009. — № 11. — С. 22–30.
11. Халтуринский Н. А. О механизме действия галогенсодержащих ингибиторов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. — 2009. — № 12. — С. 30–37.
12. Халтуринский Н. А., Рудакова Т. А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // *Химическая физика*. — 2008. — Т. 27, № 6. — С. 73–84.
13. Ушков В. А., Лалаян В. М., Ломакин С. М., Невзоров Д. И. О влиянии неразлагающихся наполнителей на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 6. — С. 32–39.
14. Ушков В. А., Лалаян В. М., Невзоров Д. И., Ломакин С. М. О влиянии фталатных и фосфатных пластификаторов на воспламеняемость и дымообразующую способность полимерных композиционных материалов // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2013. — Т. 22, № 10. — С. 25–33.

*Материал поступил в редакцию 16 июня 2017 г.*

**Для цитирования:** Ушков В. А., Копытин А. В., Селезнев В. А., Смирнов В. А. Эффективность броморганических антипиренов в эпоксидных композиционных материалах // *Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety*. — 2017. — Т. 26, № 7. — С. 5–15. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.07.5-15.

English

## EFFICIENCY OF BROMINATED FIRE RETARDANTS IN EPOXY COMPOSITES MATERIALS

**USHKOV V. A.**, Candidate of Technical Sciences, Head of Modern Composites for Construction Laboratory, National Research Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail: va.uskov@yandex.ru)

**КОПЫТИН А. В.**, Postgraduate Student of Technology of Binders and Concretes Department, National Research Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail: a.kopytin@ktbbeton.com)

**SELEZNEV V. A.**, Postgraduate Student of Technology of Binders and Concretes Department, National Research Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail: va.uskov@yandex.ru)

**SMIRNOV V. A.**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Lead Researcher of Nanomaterials and Nanotechnology Research and Educational Centre, National Research Moscow State University of Civil Engineering (Yaroslavskoye Shosse, 26, Moscow, 129337, Russian Federation; e-mail: smirnov@nocnt.ru)

### ABSTRACT

**Introduction.** Composites based on epoxy oligomers are characterized by complex of beneficial operational properties. However, wide use of such composites in modern construction industry is limited by their relatively low fire safety. It is known that properties related to fire safety can effectively be controlled by brominated fire retardants. At the same time, quantitative dependencies

between amount, chemical type of retardant and properties related to fire safety of epoxy polymers till now are not revealed in detail.

**Purpose of the work.** The purpose of this work is to study the dependencies between combustibility, fume evolution of epoxy-based polymers and amount and chemical type of industrial additive and reactive brominated fire retardants.

**Materials and methods.** Epoxy polymers were prepared on the base of ED-20 epoxy resin. Several additive and reactive flame retardants are used: hexabromobenzene, decabromo-diphenyloxide, 2,4,6-tribromanylne, 3,5,3',5'-tetrabromo-4,4'-diamino-diphenylsulfone, N(2,4,6-tribromophenyl)-maleimide, 2,4,6-tribromophenol, tetrabromo-diphenylolpropane, pentabromophenol, pentabromophenol glycidyl ether, tetrabromo-phthalic anhydride, chlorohydrin pentabromophenol ether, microencapsulated chladone 114B2, CCl<sub>4</sub>, ammonium polyphosphate, decabromodiphenyloxide, reactive halogen-containing epoxy oligomers OXYLIN-6 and UP-631 and brominated epoxy oligomer ED-22. DuPont-9900 device is used for thermal analysis. Properties related to fire safety are determined in accordance with RU GOST 12.1.044–89 and several methods that were previously developed by authors of this work.

**Results.** It is shown that there is only a weak dependence between chemical structure of the brominated fire retardants and combustibility of epoxy polymer. The primary factor that determines fire safety is the total amount of bromine. Another important factor that controls efficiency of brominated fire retardant is the proximity between temperatures of start of intensive decomposition for polymer and brominated compound. As gas phase fire retardants, brominated compounds inhibit the radical chains of flame processes and phlegmatize the flame by decomposition products. The flammability and combustibility of epoxy polymers decreases together with the increase in the content of additive brominated fire retardants: the oxygen index can be increased by about 50 %, the ignition temperature decreases by about 5 %. The effectiveness of microencapsulated fire retardants that allow to actively suppress the ignition source and to eliminate fire at the initial stage, significantly depends on the diameter of the microspheres and the chemical nature of the fire retardant used; in general, the effectiveness of microencapsulated fire retardants is slightly lower than the effectiveness of their active compound. The use of reactive compounds prevents the migration of the fire retardant; for such fire retardants, a linear dependence between oxygen index and bromine concentration was observed.

**Conclusion.** In the present work we have summarized results of several laboratory tests that allow to reveal the influence of content and chemical nature of brominated fire retardants to the fire hazard indicators of epoxy polymers. A correlation was found between the oxygen index and the combustibility index. It is shown that to obtain low-combustible materials the oxygen index should exceed 31 %. It has been established that the chemical structure of additive aromatic brominated fire retardants has practically no effect on flammability. It was found that the optimal concentration of industrial brominated fire retardants is 8–10 % by weight.

**Keywords:** brominated flame retardant; combustibility; limiting oxygen index; fume evolution index; thermal stability.

## REFERENCES

1. May C. A. (ed.). *Epoxy resins. Chemistry and technology*. 2<sup>nd</sup> ed. New York, Marcel Dekker, 1988. 1247 p.
2. Hollaway L. (ed.). *Handbook of polymer composites for engineers*. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 1994. 338 p. DOI: 10.1533/9781845698607.
3. Hollaway L. (ed.). *Polymer composites for civil and structural engineering*. Dordrecht, Springer, 1993. 268 p. DOI: 10.1007/978-94-011-2136-1.
4. Stepanova V. F., Stepanov A. Yu., Zhirkov E. P. *Armatura kompozitnaya polimernaya* [Polymer matrix composite reinforcement]. Moscow, Bumazhnik Publ., 2013. 200 p. (in Russian).
5. Shilin A. A., Pshenichnyy V. A., Kartuzov D. V. *Vneshneye armirovaniye zhelezobetonnykh konstruktsey kompozitsionnymi materialami* [External reinforcement of ferroconcrete by composite materials]. Moscow, Stroyizdat Publ., 2007. 184 p. (in Russian).
6. Horrocks A. R., Price D. (eds.). *Advances in fire retardant materials*. Cambridge, Woodhead Publishing Ltd., 2008. 616 p. DOI: 10.1533/9781845694701.
7. Ratna D. *Epoxy composites: Impact resistance and flame retardancy*. Shawbury, Smithers Rapra Technology, 2005. 118 p.

8. Mikhaylin Yu. A. *Teplo-, termo- i ognestoykost polimernykh materialov* [Thermal stability and fire resistance of polymers]. Saint Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ. [Scientific Foundations and Technologies], 2011. 416 p. (in Russian).
9. Ushkov V. A., Abramov V. V., Lalayan V. M., Kiryanova L. V. Hard combustible epoxy polymer solutions in restoration and repair of building constructions. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 10, pp. 36–40 (in Russian).
10. Khalturinskiy N. A. Processes that causes the destruction of halide retardants. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik / All Materials. Encyclopedic Reference Book*, 2009, no. 11, pp. 22–30 (in Russian).
11. Khalturinskiy N. A. Processes that causes the destruction of halide retardants. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik / All Materials. Encyclopedic Reference Book*, 2009, no. 12, pp. 30–37 (in Russian).
12. Khalturinskii N. A., Rudakova T. A. Physical aspects of polymer combustion and the inhibition mechanism. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2008, vol. 2, issue 3, pp. 480–490. DOI: 10.1134/s1990793108030238.
13. Ushkov V. A., Lalayan V. M., Lomakin S. M., Nevzorov D. I. About influence of non-degradable fillers for flammability and smoke-forming ability of polymer composite materials. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 6, pp. 32–39 (in Russian).
14. Ushkov V. A., Lalayan V. M., Nevzorov D. I., Lomakin S. M. The effect of phthalate and phosphorus plasticizer for flammability and smoke-forming ability of polymer composite materials. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2013, vol. 22, no. 10, pp. 25–33 (in Russian).

**For citation:** Ushkov V. A., Kopytin A. V., Seleznev V. A., Smirnov V. A. Efficiency of brominated fire retardants in epoxy composites materials. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 7, pp. 5–15 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.07.5-15.



## Издательство «ПОЖНАУКА»

Представляет книгу



### Д. Г. Пронин, Д. А. Корольченко ДЕЛЕНИЕ ЗДАНИЙ НА ПОЖАРНЫЕ ОТСЕКИ : учебное пособие.

— М. : Издательство "ПОЖНАУКА", 2014. — 40 с. : ил.

В учебном пособии изложены базовые основы, действующие требования и современные представления о целях, задачах и способах ограничения распространения пожара по зданиям и сооружениям путем их разделения на пожарные отсеки.

Пособие предназначено для студентов Московского государственного строительного университета. Оно может быть использовано также другими образовательными учреждениями и практическими работниками, занимающимися вопросами обеспечения пожарной безопасности.

121352, г. Москва, а/я 43; тел./факс: (495) 228-09-03; e-mail: info@fire-smi.ru