

В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко,
М. С. Лобанова, А. Н. Гаращенко, Г. Е. Заиков

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕТЕПЛОЗАЩИТНОГО ВСПУЧИВАЮЩЕГОСЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА

Ключевые слова: огнезащитное покрытие, модификатор, наполнитель, огнезащита, адгезия, фосфорборазотсодержащий олигомер, стеклопластик.

Цель работы получение огнезащитных покрытий на основе перхлорвинилового смолы с улучшенными адгезионными свойствами для защиты стеклопластика. В статье представлены результаты исследований, посвященных изучению влияния модификатора на основе фосфорборазотсодержащего олигомера (ФЭДА) и наполнителя – вспучивающегося графита на физико-механические и огнезащитные свойства покрытия. Установлено, что продукт ФЭДА является эффективным ингибитором горения, введение которого в небольшом количестве в состав композиции обеспечивает хорошую огнезащиту и высокую адгезию покрытия. Выявлено влияние наполнителя на огнезащитные свойства покрытия, способность к коксообразованию и прочность кокса.

Keywords: flame retardant coating, modifier, filler, fire protection, adhesion, phosphorus-boron-nitrogen-containing oligomer, fiber-glass plastic.

The purpose of research was obtaining flame retardant coatings based on perchlorovinyl resin with improved adhesive properties to protect the fiber-glass plastic. The article presents the results of studies on the influence of a modifier based on the phosphorus-boron-nitrogen-containing oligomer (PEDA) and filler that is expandable graphite on physical, mechanical and flame retardant properties of the coatings. It was found that the product PEDA is an effective flame retardant, and its introduction into the composition provides flame resistance and high adhesion of the coatings. The dependence of the filler amount on flame retardant properties of the coatings, the ability to coking and coke strength was identified.

Введение

Полимерные конструкционные материалы во многих случаях являются удачной альтернативой металлам и железобетону. Однако, известно, что большая часть полимерных материалов относится к горючим. Поэтому внедрение данных материалов при строительстве сопряжено с решением ряда технических задач, одной из которых является обеспечение их соответствующей пожарной безопасности. Под пожарной опасностью полимерных и композиционных материалов понимают комплекс свойств, который наряду с горючестью включает в себя способность к воспламенению, зажиганию, распространению пламени, количественную оценку дымообразующей способности и токсичность продуктов сгорания.

Все более широкое применение в различных областях промышленности находят стеклопластики. Основным преимуществом стеклопластиков является повышенная прочность и низкая плотность по сравнению с металлом, они не подвержены воздействию коррозии.

Однако наряду с ценным комплексом свойств, которыми обладают стеклопластики, к их существенному недостатку следует отнести невысокую стойкость к воздействию открытого пламени.

Значительного повышения пожаробезопасности сооружений из стеклопластика можно добиться путем использования мер пассивной защиты – применением огнезащитных вспучивающихся покрытий.

Под воздействием высоких температур на поверхности объекта огнезащиты появляется вспучивающаяся поверхность, препятствующая проникнове-

нию тепла и распространению огня по поверхности материала.

Для эффективной огнезащиты необходимо использовать составы, компоненты которого комплексно препятствуют процессу горения: в твердой фазе – изменяя процесс деструкции материала, в газовой фазе – препятствуя окислению продуктов разложения [1,2].

В рецептуру огнезащитных покрытий обычно входят олигомерное связующее, антипиренирующие азот- и фосфорсодержащие и/или галогенсодержащие неорганические и органические соединения. Огнезащитный эффект увеличивается при сочетании в антипирене атомов различных гетероатомов [3,4].

Ранее было установлено, что фосфорборсодержащие соединения являются эффективными антипиренами в составе огнезащитного покрытия [5–7].

Нами синтезирован новый фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА). Олигомер имеет хорошую совместимость с полимерным связующим, практически не мигрирует из полимерного материала и при относительно низком содержании фосфора являются эффективным антипиреном [6,7].

Фосфорборазотсодержащие олигомерные и полимерные продукты, включающие —P=O , —P—O—B— , —B—O—C— и —C—N—H— связи, сравнительно мало исследованы. Методом ИК-спектроскопии показано, что данные группы входят в состав макромолекулы ФЭДА.

С целью улучшения физико-механических свойств покрытия и показателей эффективности огнезащиты было получено огнетеплозащитное покрытие на основе перхлорвинилового смолы (ПХВС) для стеклопластика, содержащее в качестве модификатора фосфорборазотсодержащий олигомер.

Экспериментальная часть

С целью определения эффективности разработанных огнезащитных покрытий для стеклопластика проведен ряд испытаний.

Испытания покрытий на огнетеплозащитные свойства проводились по разработанной методике путем воздействия на обработанный образец стеклопластика источника открытого огня. С помощью пирометра регистрировалось изменение температуры на необогреваемой поверхности опытного образца стеклопластика с течением времени до момента достижения образцом предельного состояния – температуры начала деструкции стеклопластика (280–300 °С).

Рассчитывался также коэффициент вспучивания покрытия. Коэффициент вспучивания определяется как относительное увеличение высоты пористого коксового слоя по сравнению с первоначальной высотой покрытия.

Коксовый остаток определяли по относительному уменьшению массы образцов покрытия после выдерживания их в течение 10, 20, 30 минут в муфельной печи при температуре 600 °С.

Для возможности применения огнезащитных покрытий необходимо решение задачи по обеспечению требуемой адгезии между покрытием и защищаемым материалом. Адгезионная прочность покрытия к стеклопластику определялась как разрушающее напряжение соединения при сдвиге.

В процессе работы проводились исследования покрытия на горючесть и водопоглощение.

Горючесть оценивалась путем воздействия пламени горелки (максимальная температура 840 °С) на образец и установлении продолжительности (времени) горения и тления образца после удаления источника зажигания.

Испытания на водопоглощение проводились в дистиллированной воде при 23 ± 2 °С в течение 24 ч. Водопоглощение оценивалось по изменению массы образца до и после воздействия воды.

Изучена микроструктура кокса, образовавшегося после сжигания покрытия.

Обсуждение результатов

В рамках работы были проведены исследования покрытий на основе перхлорвинилового смолы, содержащих разработанную вспучивающуюся добавку ФЭДА, на огнетеплозащитные свойства. Результаты представлены в таблице 1.

При использовании покрытия толщиной 1 мм, содержащего 7,5 % ФЭДА от массы исходной композиции, установлено максимальное время достижения предельного состояния образца, коэффициент вспучивания при этом достигает значения 6,47.

Зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия при различном содержании ФЭДА представлены на рис. 1. По графику видно, что изучаемые покрытия позволяют довольно долго удерживать температуру на необогреваемой поверхности образца в пределах 80–100 °С; время достижения предельного состояния опытных образцов увеличилось в 2–2,5 раза.

Таблица 1 – Влияние содержания ФЭДА на огнестойкость покрытия на основе ПХВС

Наименование показателя	Содержание ФЭДА, %								
	Без покрытия	0		2,5		5,0		7,5	
Толщина покрытия, мм	0,7	1,0	0,7	1,0	0,7	1,0	0,7	1,0	
Коэффициент вспучивания	–	1,5	2,7	4,9	5,5	5,1	6,0	5,6	6,5
Время достижения предельного состояния, с	18	29	32	44	52	48	57	55	63
Температура необогреваемой стороны подложки через 25 с, °С	–	247	223	131	115	116	108	109	102

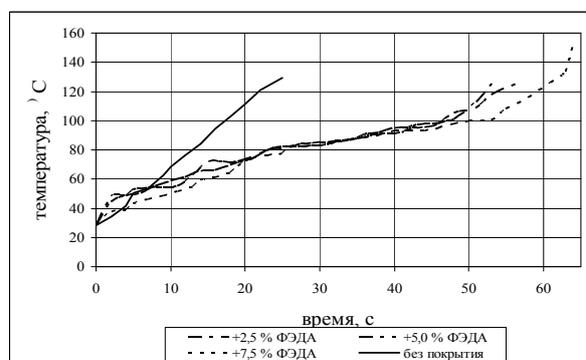


Рис. 1 – Зависимость температуры на необогреваемой стороне образца от времени воздействия пламени

Коксообразование является важным процессом в огнетеплозащитном материале. Достижение высокой кратности вспучивания карбонизированной массы, низкий коэффициент теплопроводности кокса, достаточная его прочность – необходимые условия эффективной огнезащиты.

Влияние содержания модифицирующей добавки ФЭДА на способность к образованию коксового остатка представлено на рисунке 2.

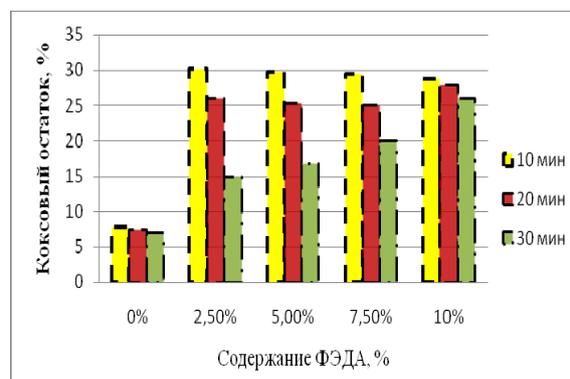


Рис. 2 – Влияние содержания модифицирующей добавки ФЭДА на величину коксового остатка при 600 °С

Из диаграммы видно, что с ростом содержания ФЭДА происходит увеличение коксового остатка. Это можно объяснить тем, что фосфорборсодержащие соединения катализируют процесс коксообразования [8].

В ходе проведенных исследований на горючесть, установлено, что покрытия, содержащие ФЭДА, обладают стойкостью к горению и могут быть отнесены к группе огнестойкости 1, как трудногорюющие (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние содержания ФЭДА на горючесть покрытия на основе ПХВС

Содержание ФЭДА, %	Стойкость к горению
0	Горит
2,5	Самозатухает через 2 с
5,0	Самозатухает через 1 с
7,5	Не горит

Исследование стойкости к воздействию огня показывает, что введение в композицию на основе ПХВС модифицирующей добавки ФЭДА способствует образованию значительного слоя кокса, пленка покрытия не горит, наличие в модификаторе азота позволяет усилить огнетеплозащитный эффект.

Результаты испытаний модифицированных образцов покрытия на водопоглощение показали, что происходит незначительное вымывание ФЭДА из образцов вследствие небольшой диффузии модифицирующей добавки на поверхность пленки, что подтверждается изменением pH среды через 1 сутки. Однако, это не влияет на стойкость покрытия к горению.

Таблица 3 – Влияние содержания модифицирующей добавки ФЭДА на водопоглощение покрытия на основе ПХВС

Содержание модифицирующей добавки ФЭДА, %	Степень изменения массы образца	pH
0	0,02	7
2,5	-0,05	5
5,0	-0,06	5
7,5	-0,05	5
10,0	-0,07	4

Как отмечено ранее, вспучивающиеся покрытия должны иметь высокую адгезию к защищаемому материалу, поэтому в ходе работы были проведены исследования влияния содержания ФЭДА на адгезионную прочность покрытия на основе перхлорвиниловой смолы к стеклопластику. Результаты испытаний представлены на рис. 3.

Таким образом, установлено, что при введении в состав покрытия добавки ФЭДА в количестве 2,5 – 7,5 % адгезионная прочность увеличивается в 1,5 – 4 раза.

Для подтверждения экспериментальных данных была рассчитана работа адгезии по уравнению Дюпре–Юнга. Поверхностное натяжение определялось экспериментально на тензиометре типа дю Нуи. Краевой угол смачивания определялся методом растекающейся капли.

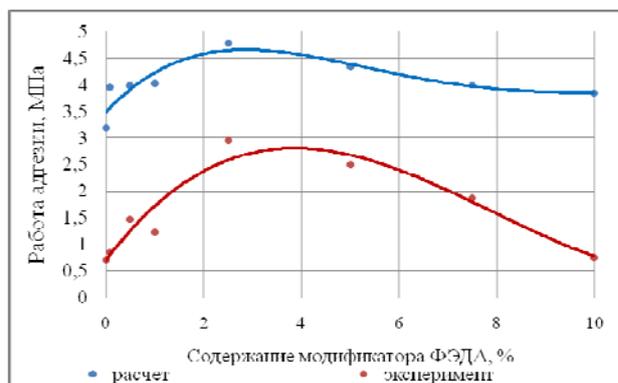


Рис. 3 – Зависимость адгезионной прочности покрытия от содержания модифицирующей добавки ФЭДА

Полученные расчетные величины работы адгезии хорошо коррелируются с экспериментальными данными.

С целью улучшения параметров вспучивания и огнезащиты было изучено влияние наполнителя – терморазжижающегося графита (ТРГ) на коксообразование и физико–механические свойства покрытия.

В ходе работы было подобрано оптимальное количество графита, которое бы не ухудшало адгезионных показателей покрытия и позволило получать достаточно прочный кокс.

Наилучший результат достигается при применении ФЭДА и наполнителя ТРГ. Кратность вспучивания в этом случае достигает значения 11,6 (рис. 4).

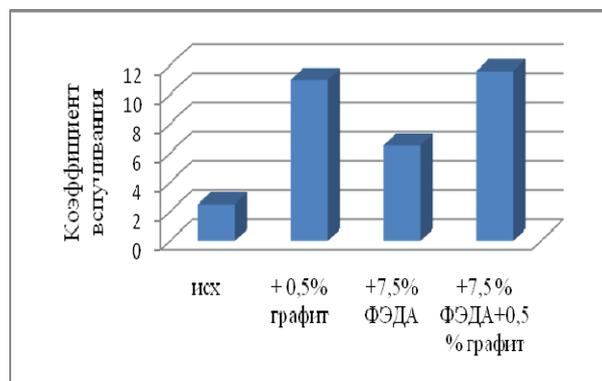


Рис. 4 – Влияние модифицирующей добавки ФЭДА и наполнителя ТРГ на коэффициент вспучивания покрытия

Результаты влияния модификации покрытия и наличие наполнителя на структуру кокса представлены на рисунках 5–7.

Вспененный кокс, образующийся при испытании композиции, не содержащей модифицирующих добавок и наполнителей, имеет крупнодисперсную неравномерную структуру (рис. 5), в объеме кокса имеются вспененные сферические образования диаметром 10–100 мкм, группирующиеся в ассоциаты.

В композициях, содержащих только ТРГ (рис. 6), строение кокса в основном определяет графит, который присутствует в виде протяженных образований длиной более 1000 мкм, превышающей в 50–100 раз размеры пор вспененной фазы. Наличие таких

структур приводит к повышенной рыхлости вспененной массы, кокс характеризуется низкой прочностью.

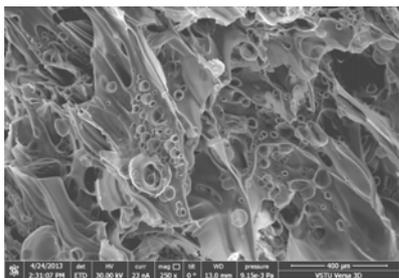


Рис. 5 – Микрофотография структуры кокса исходного покрытия при увеличении 250х

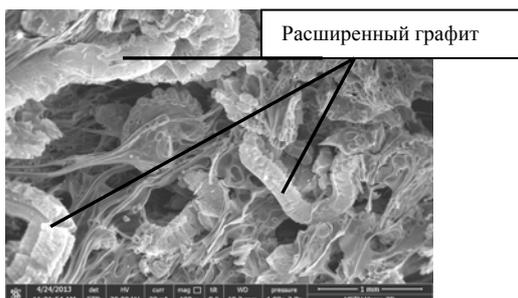


Рис. 6 – Микрофотография структуры кокса покрытия, содержащего ТРГ, при увеличении 100х

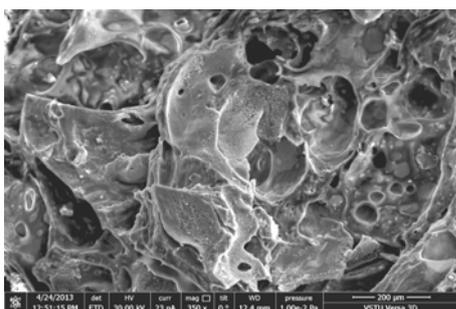


Рис. 7 – Микрофотография структуры кокса покрытия, содержащего ФЭДА и ТРГ, при увеличении 350х

В структуре кокса покрытия, содержащего ФЭДА и ТРГ (рисунок 7), протяженные формы, созданные расширенным графитом, исчезают, имеют место лишь короткие обломки данных образований. Наблюдается уплотнение углеродных слоев, видимо, за счет образования под влиянием высоких температур полифосфорных кислот на поверхности и между слоями участков расширенного графита, которые спаивают слои, тем самым препятствуют полному вспучиванию ТРГ, происходит небольшая усадка вспученного слоя. В результате коэффициент вспучивания данного состава практически не превышает коэффициент вспучивания состава, содержащего только наполнитель, но благодаря более упорядоченной структуре кокса и его достаточно высокой прочности и твердости огнестойкость данной композиции

повышается. Такой кокс может выдерживать более интенсивные газовые потоки при горении.

Заключение

Таким образом, огнезащитные покрытия на основе разработанного фосфорборазотсодержащего олигомера обладают высокими огнетеплозащитными и адгезионными свойствами. Структура и наличие атомов фосфора, бора и азота в олигомере способствует усилению процесса карбонизации пленкообразующего полимера и росту кратности вспучивания покрытия. Несомненным преимуществом использования ФЭДА является и тот факт, что он практически не вымывается из покрытия под действием на него воды.

Введение в состав покрытия модифицирующей добавки ФЭДА в комбинации с наполнителем – терморасширяющимся графитом – позволяет достичь 11 кратного вспучивания покрытия, в результате которого повышаются огнетеплозащитные свойства покрытия и снижается деструкция стеклопластика.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы: соглашение на предоставление гранта №14.В37.21.0837 "Разработка адгезионно-активных композиций на основе элементоорганических полимеров и виниловых мономеров".

Литература

1. Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. 1996.– № 9. – С. 57–63;
2. Шуклин С. Г., Кодолов В. И., Клименко Е. Н. Вспучивающиеся покрытия и процессы, протекающие в них // Химические волокна. 2004. – № 3. – С. 33–37;
3. Ненахов С.А., Пименова В.П. Физические превращения в огнезащитных вспенивающихся покрытиях на основе органических составов // Пожаровзрывобезопасность. 2011. – Т.20 – № 8– С. 17–24;
4. Балакин В.М., Полищук Е.Ю. Азот–фосфор содержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов // Пожаровзрывобезопасность. 2008.– Т.17 –№ 2 – С. 43–51;
5. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Огнезащитная модификация древесины. / Сб. матер. Международной научно–практической конференции – Днепрпетровск. 2005.– Т. 47 – С.20;
6. Гоношилов Д.Г., Кейбал Н.А. Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф. Фосфорборсодержащие огнезащитные составы для полиамидных нитей // Материалы 16 Международной научно–практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии, Москва, 2010 – С.160–162;
7. Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н. Разработка адгезионно–активных огнетеплозащитных покрытий для стеклопластика // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. – № 04 – С. 55–58;
8. Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Шварцберг В. М. Химия горения фосфорорганических соединений // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. - № 11. – С. 1094–1121.

© В. Ф. Каблов - д.т.н., проф., дир. Волжского политехнического института kablov@volpi.ru; Н. А. Кейбал - д.т.н., проф. того же вуза, keibal@mail.ru; С. Н. Бондаренко - к.х.н., доцент того же вуза, bond@volpi.ru; М.С. Лобанова – асп. того же вуза, lobanova_marina_01@mail.ru; А. Н. Гарашенко - д.т.н. сотрудник ОАО «ЦНИИСМ», Г. Е. Заиков – д.х.н., проф., проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ.