

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 проникновению 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, антипирены 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 является 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,

1,5 2,7 4,9 5,5 5,1 6,0 5,6 6,5
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 огнетеплозащите материала. 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 трудногорающие (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	0,02
2,5	-0,05	7
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 перхлорвинилового 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 – терморазрушающегося 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. Расширенный графит. 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".