

УДК 614.841.34, 667.6, 620.197.6

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

**ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ВСПУЧИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
ПЕРХЛОРВИНИЛОВОЙ СМОЛЫ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА***

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.

Огнезащитное покрытие; модификатор; наполнитель; огнезащита; адгезия; фосфорборазотсодержащий олигомер; стеклопластик.

M.S. Lobanova, V.F. Kablov, N.A. Keibal, S.N. Bondarenko, A.N. Garastchenko

**FLAME RETARDANT INTUMESCENT COATINGS BASED
ON PERCHLOROVINYL RESIN FOR FIBER-GLASS PLASTIC**

The purpose of research is obtaining of 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 modifier on the basis phosphorusbornitrogencontaining oligomer (PEDA) and of filler is expandable graphite on the physical, mechanical and flame retardant properties of the coating. Found that the product PEDA is effective flame retardant; whose introduction into the composition has flame resistance and high adhesion of the coating. Identified dependence of amount of the filler on flame retardant properties of the coating, on the ability to coking and on coke strength.

Flame retardant coating, modifier; filler; fire protection; adhesion; phosphorusbornitrogencontaining oligomer; fiber-glass plastic.

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.

В работе [1] отмечено, что значительного повышения огнестойкости конструкций из стеклопластика можно добиться путем использования мер пассивной защиты, иначе говоря – огнезащитных вспучивающихся составов.

Перспективными являются соединения, одновременно содержащие атомы фосфора, бора и азота. Возможность применения фосфорборсодержащих олигомеров в качестве антипирена в составе огнезащитного покрытия для полимерных материалов рассмотрена в работах [2, 3].

* Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг: соглашение на предоставление гранта №14.B37.21.0837.

Механизм действия такого покрытия заключается, во-первых, в том, что при воздействии открытого пламени на полимерный материал, а также во время его деструкции и окисления, входящие в состав рецептуры фосфорборсодержащие соединения образуют полифосфорные и борсодержащие кислоты, которые в виде тонкой пленки распределяются по поверхности материала и препятствуют поступлению кислорода, в отсутствие которого процесс горения прекращается. В соответствии со вторым направлением действия, фосфорборсодержащие соединения в процессе горения способствуют протеканию реакций циклизации, конденсации и карбонизации продуктов деструкции и образованию в результате этих процессов так называемой «коксовой шапки».

На основании обработки ранее полученных результатов с целью улучшения физико-механических свойств покрытия и показателей эффективности огнезащиты было получено покрытие для стеклопластика на основе перхлорвиниловой смолы, содержащее в качестве модификатора фосфорборазотсодержащий олигомер (ФЭДА).

С целью определения эффективности разработанных огнезащитных составов проведен ряд испытаний покрытий, содержащих добавку ФЭДА.

Испытания покрытий на огнезащитные свойства проводились по разработанной методике путем воздействия на обработанный образец стеклопластика источника открытого огня. С помощью пирометра С-300.3 (ГОСТ 28243-96 «Пирометры. Общие технические требования») регистрировалось изменение температуры на необогреваемой поверхности опытного образца с течением времени до момента достижения предельного состояния опытного образца стеклопластика. За предельное состояние материала было принято появление черного пятна на необогреваемой стороне опытного образца – потеря целостности материала.

В работе изучено влияние содержания модификатора ФЭДА на адгезионные свойства состава. Метод испытания – определение адгезионной прочности при сдвиге. Результаты испытаний представлены на рис. 1.

Отмечено, что в большинстве случаев отсутствует прямо пропорциональная зависимость между величиной адгезионной прочности и количеством модификатора, а, следовательно, и содержанием в нем функциональных групп [4]. Для подтверждения такого характера зависимости экспериментально полученной адгезионной прочности от содержания модификатора была рассчитана работа адгезии по уравнению Дюпре-Юнга.

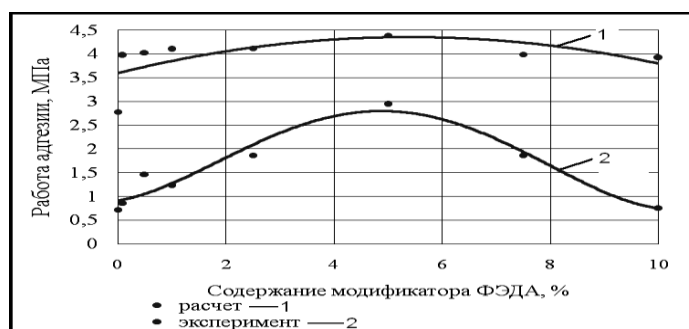


Рис. 1. Влияние содержания модификатора ФЭДА на адгезионные свойства покрытия

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

При испытании на огнезащитные свойства было установлено, что изучаемые покрытия позволяют в 2 раза дольше удерживать температуру образца в пределах 80–100 °С (рис. 2), за счет чего время достижения предельного состояния опытных образцов увеличилось в 2–2,5 раза при толщине покрытия 0,9–1 мм [5].

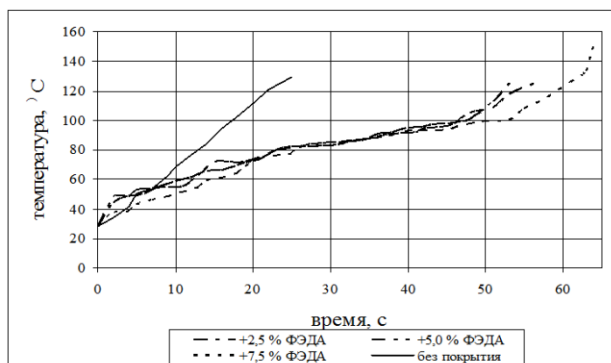


Рис. 2. Зависимость температуры необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени при различном содержании модификатора ФЭДА

Под воздействием пламени вспучивающиеся покрытия резко увеличиваются в объеме – в несколько раз – с образованием слоя кокса, представляющего собой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток). При этом кратность вспучивания составляет порядка – 5,5–6,5. Структура и наличие атомов фосфора, бора и азота способствует усилению процесса карбонизации полимера, что дополнительно препятствует проникновению кислорода к внутренним слоям материала и приводит к затуханию.

С целью улучшения параметров вспучивания, прочности кокса было изучено влияние наполнителя – терморасширяющегося (вспучивающегося) графита на коксообразование и эффективность огнезащиты.

Было подобрано оптимальное содержание графита, которое бы не ухудшало адгезионных показателей покрытия и позволило получать плотный и прочный кокс.

Влияние наполнителя – вспучивающегося графита – на огнезащитные свойства покрытия, содержащего ФЭДА, представлены на рис. 3.

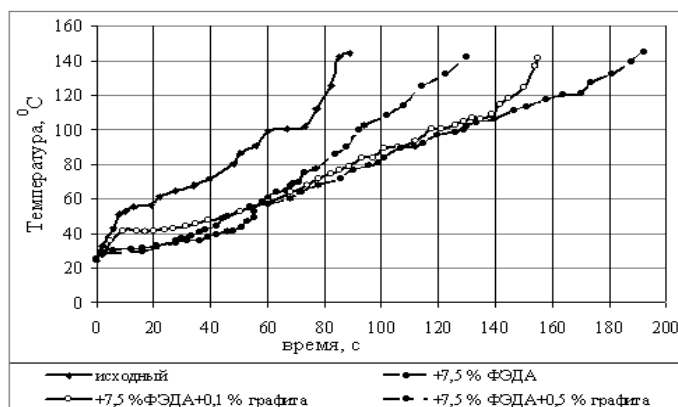


Рис. 3. Влияние содержания наполнителя – вспучивающегося графита на огнезащитные свойства покрытия

Установлено, что небольшое содержание графита порядка 0,1–0,5 % позволяет увеличить кратность вспучивания с 6,5 до 10,6 раз и получить прочный кокс, при этом сохранив оптимальные значения физико-механических свойств покрытия.

Несомненным преимуществом использования ФЭДА является и тот факт, что он не вымывается из покрытия под действием на него воды. Покрытие имеет высокую водостойкость, атмосферостойкость. Оно не горит, а увеличение коксового остатка при пиролизе модифицированных композиций по сравнению с исходной говорит о большой способности к коксообразованию.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Гаращенко А.Н., Суханов А.В., Гаращенко Н.А. и др.* Обеспечение пожаробезопасности конструкций из полимерных композитов с помощью огнезащиты // Пожаровзрывобезопасность. – 2009. – Т. 18, № 5. – С. 15-24.
2. *Лобанова М.С., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Жукова Г.А.* Разработка композиций на основе перхлорвиниловой смолы для огнетеплозащиты стеклопластиков // XVIII межвузовская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов г. Волжский 23–24 мая 2012 г.
3. Положительное решение на заявку №2012112293 Огнезащитная композиция. Кейбал Н.А., Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Жукова Г.А., 21.02.2013.
4. *Лобанова М.С., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н.* Клеевые составы на основе перхлорвиниловой смолы с повышенной адгезией к полимерным эластичным материалам // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – №8. – С. 17-19.
5. *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.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор И.Я. Шиповский.

Лобанова Марина Сергеевна – ВПИ (филиал) ВолгГТУ; e-mail: lobanova_marina_01@mail.ru; 404118, Волгоградская область, г. Волжский, ул. 87 Гвардейская, 91; тел.: 89610787357; кафедра ВТПЭ; аспирант.

Каблов Виктор Федорович – e-mail: kablov@volpi.ru; 404121, Волгоградская область, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а; тел.: 88443381049; директор; д.т.н.; профессор.

Кейбал Наталья Александровна – e-mail: keibal@mail.ru; тел.: 88443337458; кафедра ВТПЭ; д.т.н.; профессор.

Бондаренко Сергей Николаевич – e-mail: bond@volpi.ru; тел.: 88443337458; кафедра ВТПЭ; к.х.н.; доцент.

Гаращенко Анатолий Никитович – ОАО «ЦНИИСМ»; e-mail: a.n.gar@vfil.ru; 141371, Московская область, г. Хотьково, ул. Заводская; тел.: 89037230568; ведущий научный сотрудник; д.т.н.

Lobanova Marina Sergeevna – Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University; e-mail: lobanova_marina_01@mail.ru; 91,87 Guards street, Volzhsky, Volgograd Region, 404118, Russia; phone: +79610787357; the department of polymer technology and industrial ecology; postgraduate student.

Kablov Victor Fedorovich – e-mail: kablov@volpi.ru; 404121, Russia, Volgograd Region, Volzhsky, 42a, Engels street; phone: +78443381049; director; dr. of eng. sc.; professor.

Keybal Natalia Aleksandrovna – e-mail: keibal@mail.ru; phone: +78443337458; the department of polymer technology and industrial ecology; dr. of eng. sc.; professor.

Bondarenko Sergey Nikolaevich – e-mail: bond@volpi.ru; phone: +78443337458; the department of polymer technology and industrial ecology; cand. of chem. sc.; associate professor.

Garashchenko Anatoly Nikitovich – JSC "TSNIISM"; e-mail: a.n.gar@vfil.ru; Factory street; Hotkovo, Moscow Region, 141371, Russia; phone: +79037230568; leading researcher; dr. of eng. sc.