УДК 66.022.387

Обзор современных методов снижения горючести полимерных пен

Review of modern flammability reduction methods of constructional foams

А.Д. ЮРЧЕНКО, Д.А. ПАНФИЛОВ

A.D. IURCHENKO, D.A. PANFILOV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

lna@lti-gti.ru

Рассмотрены современные методы снижения горючести новолачных, эпоксидных и эпоксидно-новолачных олигомеров, используемых для производства конструкционных пеноматериалов. Приведены результаты исследований по применению в качестве трудногорючих матриц хлорированных смол, в качестве антипиренов полифосфатов, вспучивающегося графита и галлуазитных нанотрубок.

Ключевые слова: пенопласты ПЭН-И, эпоксидно-новолачные пенопласты, антипирены, полифосфат, хлорированные смолы, вспучивающийся графит, галлуазитные нанотрубки, свойства пеноматериалов, модификация олигомерных композиций.

Modern methods for reducing the combustibility of novolac, epoxy and epoxy novolac oligomers used for the production of structural foams are considered. The results of studies on the application of chlorinated resins as fire-resistant matrix, polyphosphates, intumescent carbon, and hallocyde nanotubes as fire retardants are presented.

Keywords: polyfoams PEN-I, epoxy-novolac polyfoams, fire retardants, polyphosphate, chlorinated resins, intumescent carbon, hallocyde nanotubes, properties of foam materials, modification of powder compositions.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-14-19

Учёные кафедры химической технологии пластмасс ЛТИ им. Ленсовета (ныне Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)) внесли в развитие отечественной полимерной науки вклад, который трудно переоценить. Одним из важных направлений работы кафедры явилось создание газонаполненных полимерных материалов (ГПМ) на олигомерной основе. ГПМ-пенопласты являются незаменимым продуктом в современной промышленности. Основной целью их применения служит снижение веса изделий и конструкций при сохранении высокой прочности. Современное машино- и авиастроение уже невозможно представить без ГПМ. Например, пенопласты используют для заполнения перегородок в летательных аппаратах, где каждый выигранный грамм веса приводит к снижению потребления дорогостоящего топлива или, соответственно, к увеличению дальности полета.

Огромный вклад в создание технологии одноупаковочных полуфабрикатов для получения термореактивных пенопластов внёс Анатолий Фёдорович Николаев, предложив в 1971 году способ и метод получения высокопрочных ГМП на основе эпоксидно-новолачного блоксополимера [1–4]. Большую роль в развитии направления сыграли работы сотрудников кафедры Тризно Маи Степановны [1–3], Барсовой Виты Вениаминовны [3, 4], аспирантки Анисимовой Татьяны Григорьевны [4], заложив прочную научную основу для создания одних из самых востребованных отечественных конструкционных пеноматериалов. В 1986 году в коллектив пришёл Дворко Игорь Михайлович, который не только стал преемником научной школы, явился автором множества статей и трудов, разработок, но и впоследствии возглавил направление, сохранив ценные материалы, технологии и специалистов в сложные перестроечные годы. Благодаря работе Дворко И.М. удалось не только продолжать производство востребованных и в настоящее время пенопластов марок Тилен, ПЭН, но и развивать материалы, создавая новые продукты, отвечающие высоким требованиям и запросам современной промышленности [5, 6].

Существующие ГПМ широко востребованы, используются на более чем 100 предприятиях отечественной промышленности. Однако для применения пеноматериалов в гражданских судо-, авиа- и машиностроении важнейшей задачей является безопасность их использования для человека: полимерные пены не только не должны выделять вредные вещества в процессе эксплуатации, но и быть стойкими к горению. Статья посвящена обзору современных методов снижения горючести полимерных пен на основе олигомерных композиций (ОК).

ОК – многокомпонентные системы-полуфабрикаты, основой которых являются эпоксидные, новолачные или эпоксидно-новолачные олигомеры, и пригодные для длительного хранения с последующим изготовлением высокопрочных и высококачественных газонаполненных материалов. Нашли применение в авиационной, машиностроительной, судостроительной, приборостроительной промышленности, в электротехнике и радиоэлектронике для герметизации и изоляции, а также в изготовлении топливной аппаратуры. Преимуществами этого класса материалов являются высокие физико-механические свойства, а также химическая стойкость [7].

У ОК имеется, однако, крупный недостаток: будучи органическими материалами, они в значительной степени подвержены горению [8], во многом из-за влияния содержащихся в них пластификаторов.

Хлорированные смолы

Одной из добавок для снижения горючести ОК являются хлорсодержащие пластификаторы.

Изучено действие пластификаторов-хлорпарафинов СР-470, Parachorine-380 и СР-1100, содержащих соответственно 47, 53 и 70–56% хлора. Особенно эффективным оказался хлорпарафин Parachorine-380, действие которого выражено в большей степени, чем у других хлорпарафинов и парафинов, содержащих хлор и бром. Parachorine-380 позволяет изготавливать материалы на основе эпоксидных смол с кислородным индексом (КИ) в 32–34% и температурой самоинициации 500–510°С. Кроме того, у таких материалов наблюдалась повышенная коррозионная устойчивость [9].

Хлорированные новолачные смолы [10] изготавливаются пропусканием газообразного хлора через раствор 1-нитропропана. Хлорированная новолачная смола может быть модифицирована эпихлоргидрином.

Хлорированные фенол-формальдегидные новолаки [11] также могут быть изготовлены обработкой новолаков сульфурилхлоридом в присутствии пероксида бензоила или азобис(изобутиронитрила) и сливом продукта в бензен, диоксан или хлороформ.

В обоих случаях алифатические группы и кольца хлорированы, соответственно, отсутствует деградация цепей. Поскольку хлорированные новолаки не отверждаются ГМТА, орто- и пара-положения в кольцах должны быть блокированы [12].

Модификация вспучивающимся графитом

Для снижения горючести эпоксидно-новолачных пеноматериалов активно используется вспучивающийся графит (ВГ), структура которого представлена на рисунке 1 [13]. Он обладает устойчивостью к повышенным температурам, способностью поглощать энергию и перераспределять тепло [14].

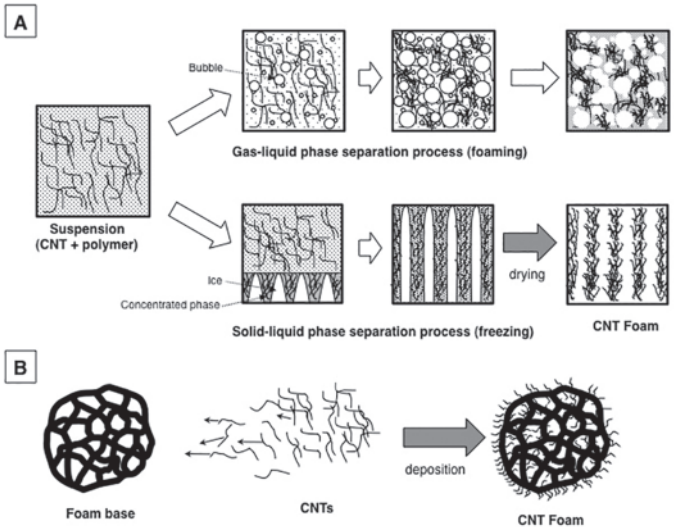

Рис. 1. Структура и действие вспучивающегося графита.

Для изучения влияния температуры и содержания ВГ на эпоксидные смолы был исследован композитный материал из эпоксидной смолы – диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА, рисунок 2), присадки дифенил диаминосульфона (ДДС) и неочищенного ВГ (истинная плотность 2,25 г/см^3, средний диаметр d50 = 5–7 μm, удельная площадь поверхности 23,1 м^2/г).

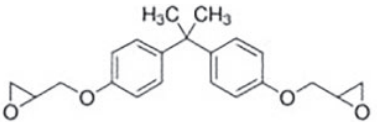

Рис. 2. Молекула диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА).

Результаты исследования показывают, что пик скорости выделения тепла (ПСВТ) увеличивается вплоть до добавления 25% масс. ВГ: вспучивание не происходило, а материалы отличались высокой пористостью.

Также рассматривался способ изготовления композитного материала из низкомолекулярной эпоксидной смолы ЭП (эпидиан 6, диглицидиновый эфир бисфенола А) с фенолформальдегидной смолой новолачного типа (Новолак Z молекулярной массы 570 г/моль), катализатор – 2-этил-4-метилимидазол, 3% масс. Стехиометрические количества эпоксидной и новолачной смол были нагреты до 80°С и смешаны до получения однородной структуры. После дегазации смеси был добавлен катализатор. Конечные продукты были получены в режиме нагревания до 150°С в течение 6 часов и до 180°С в течение 4 часов [15]. ВГ был изготовлен с использованием метода самовспучивания предварительно образовавшихся поперечных связей в полимере и последующей обработкой графитом при 900°С [16].

Свойства полученного пенопласта представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства эпоксидно-новолачного пенопласта, полученного при 900°С с ВГ.

Свойство	Значение
Кажущаяся плотность, г/см^3	0,2662
Плотность, г/см^3	1,8752
Порозность, %	85,8
Модуль Юнга, МПа	34
Прочность при сжатии, МПа	1,89
Электрическое сопротивление при комнатной температуре, Ω·см	1,53

Полученный материал является пенопластом с большим количеством пор разного размера и практически полным отсутствием микроскопических дефектов углеродного скелета. Это объясняется разрывом полимерных связей (в особенности эфирных связей С–О–С) при высокой температуре и выделением летучих веществ с низкой молекулярной массой.

Термогравиметрический анализ показал термическую устойчивость полученного материала при температурах до 900°С [13].

Созданию композитного материала из эпоксидной смолы и ВГ предшествовало исследование влияния макроскопических частиц ВГ, содержащих остаточные кислородные группы, на энтальпию и скорость реакций присоединения между ЭП и триэтилентетрамином (ТЭТА). Исследование подтвердило присоединение, особенно его ранние стадии. Было обнаружено повышение температуры стеклования на 18°С из-за содержания 10% масс. ВГ, а температура пика реакции присоединения уменьшилась с 101°С до 98°С. Это может объясняться теплопроводностью ВГ или пространственными эффектами.

Изучение содержания, геометрии и размера распределенных в композитном материале частиц ВГ на модуль упругости и коэффициент потерь позволяет выявить связь между структурой материала и его конечными огнезащитными свойствами [17].

Модуль упругости эпоксидного материала с добавлением раздробленного ВГ показал значительный рост как в стеклообразном, так и в эластичном состояниях пропорционально содержанию ВГ в эпоксидной матрице. Это объясняется эффектом сдерживания сегментарной подвижности полимерных молекул при температуре релаксации из-за добавления ВГ. Одновременно с этим возрастает и энергоемкость материалов. Добавление ВГ также повышает температуру стеклования (ТС) композита благодаря встраиванию ВГ в полимерную сетку и ограничению ее подвижности до пресыщения структуры композита графитом.

Для испытания композита на сопротивление горению был использован метод калориметрии с потерей массы тела. Он позволяет в условиях, приближенных к реальному случаю возгорания, оценить сопротивление горючести эпоксидных композитов с ВГ [18, 19]. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства образцов негорючего композита, содержащего частицы ВГ.

Состав образца	ВВ, с	Время горения, с	ВТ, МДж/м^2	ССВТ, кВт/м^2	ССПМ, г/м^2·с
ЭП/ТЭТА	33	247	48,5	739	35,4
+5 масс.% ВГ	37	246	44,1	579	34,1
+10 масс.% ВГ	40	507	43,8	576	15,3
+20 масс.% ВГ	45	467	37,1	434	17,7

(ВВ – время воспламенения, ВТ – выделение тепла, ССВТ – средняя скорость выделения тепла, ССПМ – средняя скорость потери массы)

Результаты калориметрии показали, что добавление дробленого ВГ увеличивает время горения и воспламенения для всех исследованных композитов. Сильнее всего свойства сопротивления горению выражены у материалов с 10 и 20% масс. ВГ. Отдельно отмечается, что при увеличении ВГ снизились потери массы и тепла композитных материалов.

Изучение твердости материалов показало возрастание данного показателя с добавлением любого количества ВГ. При начальном значении твердости в 50 МПа (для ЭП/ТЭТА) добавление 5% масс. ВГ увеличило ее до 130 МПа (в 2,6 раза). В дальнейшем наблюдается менее значительный рост твердости, не пропорциональный количеству ВГ.

Модификация галлуазитными нанотрубками

Галлуазитные ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$) нанотрубки (ГНТ) являются дешевой альтернативой ВГ [20, 21].

ГНТ обладают сходной с углеродными нанотрубками геометрией [22, 23], биологически инертны и доступны для добычи в естественной среде. Исследования подтвердили эффективность снижения горючести полипропилена, поливинилового спирта, полиамида 6, полиэтилена низкой плотности высокого давления

и эпоксидных смол [20, 23] с помощью ГНТ в количестве более 20% масс. и их действенность в смеси с другими добавками.

Во избежание ухудшения прочностных и антикоррозионных свойств эпоксидных нанокомпозитов было исследовано влияние 3–9% масс. ГНТ в сравнении со ВГ. В качестве исходного материала для испытаний была выбрана система (ЭП) из эпоксидной смолы EPON™ 1001-B-80 с отвердителем Cardolite NT-1541.

Изначально было изучено свойство термической стабильности материалов в атмосфере азота: температура при 10% потери массы ($T_{10\%}$) и температура максимальной скорости разложения при термогравиметрическом анализе (T_{max}). Также в каждом случае было выявлено, сколько материала обуглилось (остаток, % масс.), что позволило судить о целостности подверженного горению слоя. Были созданы условия, имитирующие развитый процесс горения. Результаты исследования приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа образцов со ВГ и ГНТ.

Состав образца	$T_{10\%}$, °C	T_{max}, °C	Остаток, % масс. при 600°C
ЭП	313	188–435	4
ЭП + 3 масс.% ВГ	317	194–439	6
ЭП + 6 масс.% ВГ	328	232–436	13
ЭП + 9 масс.% ВГ	330	302–439	15
ЭП + 3 масс.% ГНТ	327	235–436	8
ЭП + 6 масс.% ГНТ	319	199–438	8
ЭП + 9 масс.% ГНТ	315	186–440	13

Эксперимент показал, что разложение образцов происходило в два этапа в температурном диапазоне 110–440°C, причем первый этап – при 110–300°C. Авторы исследования объяснили такое поведение материалов высвобождением остатков воды. Пик разложения приходится на температуру 400°C, и его интенсивность увеличивалась в присутствии наполнителей. Поверхностный слой немодифицированного материала сохранял более высокую целостность.

Как ГНТ, так и ВГ продемонстрировали свойство увеличения термической стабильности материала. Наиболее действенным оказалось добавление 6–9% масс. ВГ. Благодаря своей способности расширяться при нагревании в несколько десятков раз, ВГ препятствует горению по принципу барьера. Однако в сравнении образцов с 3% масс. ВГ и ГНТ галлуазитные нанотрубки показали значительно лучший результат с точки зрения T_{max} и более высокое значение $T_{10\%}$. Действие ГНТ связывают со структурой нанотрубок: их внутренняя полость, занимая большую часть объема, позволяет захватывать разрушенные под действием температуры молекулы и, таким образом, препятствует дальнейшему разложению [24, 25].

Для сравнительного изучения снижения горючести посредством ВГ и ГНТ было проведено калориметрическое испытание с потерей массы тела. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Характеристика горючести материалов, модифицированных ВГ и ГНТ.

Состав образца	ВВ, с	ПСВТ, МДж/м^2	Остаток, масс.%
ЭП/ТЭТА	5	113	0
ЭП + 3 масс.% ВГ	5	136	0
ЭП + 6 масс.% ВГ	10	114	4,4
ЭП + 9 масс.% ВГ	10	110	9,6
ЭП + 3 масс.% ГНТ	10	136	0
ЭП + 6 масс.% ГНТ	5	111	3,6
ЭП + 9 масс.% ГНТ	5	110	4,3

Как показали результаты испытаний, добавление 3% масс. модификатора не произвело заметного эффекта на горючесть исходного материала, за исключением незначительного повышения ПСВТ. Следует, однако, отметить рост ВВ для данного образца с 5 до 10 секунд. Добавление 6 и 9% масс. ВГ, как и ГНТ, снизило ПСВТ благодаря образованию на поверхности барьера, препятствовавшего распространению газообразных продуктов горения [26]. Таким образом, ГНТ являются материалом, достаточно перспективным в целях снижения горючести эпоксидных конструкционных пеноматериалов.

Эпоксидные смолы с полифосфатами

Другим обширным направлением исследований в области снижения горючести эпоксидных смол являются полифосфаты. Они наносят меньший вред окружающей среде, чем высокоэффективные галогенсодержащие продукты [27, 28], и уже показали свою действенность в снижении горючести эпоксидных смол [29]. Принцип их действия основывается на замедлении горения (газовая фаза) и вспучивании, то есть образовании барьера из продуктов горения (твердая фаза), совместное действие которых приводит к эффекту, именуемому выдуванием.

Поскольку механизмы вспучивания и выдувания основываются на энергетическом взаимодействии между твердой и газообразной фазами [30, 31], уместно сравнить их свойства антипиренов. Для этого использовалось две добавки: нанокомпозит полифосфат аммония-монтмориллонит ПФА-ММТ и 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид (ДОПО) в сочетании с окисленным пористым кремнием (ОПК) (рисунок 3).

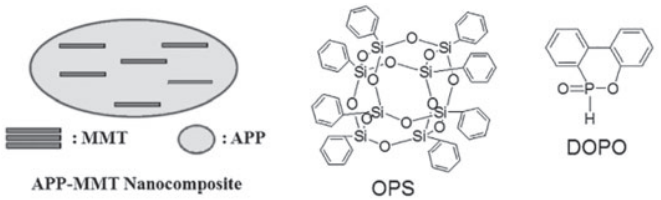

Рис. 3. Системы снижения горючести эпоксидных композитов: полифосфат аммония-монтмориллонит (ПФА-ММТ) и окисленный пористый кремний-9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид (ОПК/ДОПО).

Результаты испытаний образцов на горючесть представлены в таблице 5.

Таблица 5. Испытания на горючесть образцов с ПФА-ММТ и ДОПО/ОПК.

Состав образца	КИ	UL-94 (3,2 мм)				Механизм
		t_1, с	t_2, с	Капле-падение	Оценка	
ЭП	23	>120	/	Да	NR	Нет
ЭП+ПФА/ММТ	30	2	1	Нет	V-0	Вспучивание
ЭП+ОПК/ДОПО	31	4	2	Нет	V-0	Выдувание

Действенность обеих добавок подтверждена испытанием.

Обоим материалам по итогам проведенного опыта присуждена высшая оценка по шкале UL-94 – V-0.

В соответствии с ожиданиями исследователей, после горения образцы с ПФА-ММТ покрылись защитным барьером, образовавшимся в результате вспучивания и состоящим из сгоревшего остатка материала. В то же время модифицированные ОПК/ДОПО образцы после горения представляли собой жесткие потемневшие недеформированные бруски.

Также с образцами было произведено калориметрическое исследование с потерей массы тела. Результаты представлены в таблице 6.

Данное исследование подтверждает эффект изучаемых добавок, приводящий к замедлению ВВ и предельной скорости выделения тепла: на 50% для системы с ПФА-ММТ и на 37% – ОПК/ДОПО. Еще одним результатом действия добавок является снижение выделения тепла за счет добавления ПФА-ММТ, которое соответствует уменьшению горючести на 70% благодаря эффекту вспучивания. За счет ОПК/ДОПО выделение тепла уменьшилось на 26%. Тенденция более результативного действия ПФА-ММТ по сравнению с ОПК/ДОПО сохраняется и в отношении выделения дыма [32].

Галогенсодержащие антипирены высокоэффективны, но при горении обильно выделяют коррозийные и токсичные дымы [33]. Поиски более экологичной альтернативы привели к разработке органофосфорных компонентов. Принцип их действия основывается на вспучивании пограничных слоев материала с образованием обугленной конденсированной фазы. Таким образом замедляется дальнейшее горение и снижается выделение ядовитых дымов

Среди органофосфорных антипиренов особый интерес вызвали клетчатые бициклические фосфаты, так как исследования [34] подтвердили их эффективность для некоторых полимеров.

Таблица 6. Результаты калориметрического исследования с потерей массы тела.

Состав образца	ВВ, с	ПСВТ, кВт/м^2	Выделение дыма, м^2/м^2	Остаток, масс.%	СУТС, МДж/кг	ВТ, МДж/м^2
ЭП/ТЭТА	50	860	4182	7	31	112
ЭП+ПФА-ММТ	60	393	1522	39	18	33
ЭП+ ОПК/ДОПО	58	540	3786	12	23	82

(СУТС – средняя удельная теплота сгорания)

Одним из бициклических фосфатов, который снизил горючесть и увеличил термическую устойчивость эпоксидных смол, стал 1-оксо-4-гидроксиметил-2,6,7-триокса-1-фосфобициклооктан (ПЕПА) (рисунок 4).

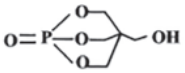

Рис. 4. Бициклический фосфат-антипирен ПЕПА.

Для исследования были взяты смолы из ДГЭБА: ЭП-44 и ЭП-51. ПЕПА был приготовлен из химически чистых пентаэритрита и оксихлорида фосфора. Также были добавлены отвердители этилендиамин (ЭДА) и фталандион (ФД) той же квалификации.

Состав изготовленных образцов представлен в таблице 7.

Таблица 7. Состав образцов, модифицированных ЭДА, ФД и ПЕПА.

Образец	ЭП-44, масс.ч.	ЭДА, масс.ч.	ФД, масс.ч.	ПЕПА, масс.ч.
ЭДА-А1	100		6,8	
ЭДА-А2	100		5,8	
ЭДА-А3	100		4,9	
ЭДА-А4	100		3,6	
ЭДА-В1		100	8,1	
ЭДА-В2		100	7,2	
ЭДА-В3		100	6,3	
ЭДА-В4		100	4,9	
ФД-А1	100			48,6
ФД-А2	100			41,9
ФД-А3	100			35,4
ФД-В1		100		58,1
ФД-В2		100		51,4
ФД-В3		100		44,9

Для серии образцов ЭДА эпоксидная смола, ЭДА и ПЕПА активно перемешивались, затем отверждались при комнатной температуре в течение 24 часов. Дальнейшее доотверждение происходило 2 часа при 80°С. В случае приготовления образцов с ФД и ПЕПА, эпоксидная смола сначала подверглась нагреванию до 120–140°С, затем перемешана с добавками механической мешалкой. Полученная субстанция отверждалась 4 часа при температуре 160°С. Из полученных материалов были выпилены образцы, которые подвергли испытаниям.

Результаты испытаний по методикам UL-94 и на КИ приведены в таблице 8.

Таблица 8. Результаты испытания образцов с ЭДА, ФД и ПЕПА на UL-94 и КИ.

Состав образцов	ПЕПА, масс. %	КИ, %	UL-94
ЭДА-А1	-	20,3	Горит
ЭДА-А2	8,6	24,5	V-2
ЭДА-А3	16,0	25,4	V-2
ЭДА-А4	22,5	26,6	V-1
ЭДА-В1	-	21,1	Горит
ЭДА-В2	8,5	25,5	V-2
ЭДА-В3	15,8	26,2	V-1
ЭДА-В4	22,4	27,8	V-1
ПА-А1	-	28,5	Горит
ПА-А2	6,6	34,0	V-0
ПА-А3	12,9	36,9	V-0
ПА-В1	-	27,4	Горит
ПА-В2	6,2	31,7	V-1
ПА-В3	12,1	34,3	V-0

По результатам испытаний видно, что добавление ПЕПА положительно влияет на устойчивость материала к горению. КИ заметно возрастает пропорционально содержанию бициклического фосфата. На основе показателей КИ и UL-94 устойчивость к горению убывает в ряду: ФД-А – ФД-В – ЭДА-В – ЭДА-А. Это может объясняться свойствами эпоксидной смолы (ароматичностью, прочностью цепи, кристалличностью и т.д.), свойствами антипирена или условиями обработки.

Для лучшего изучения горючести полученных материалов была использована коническая калориметрия. Результаты приведены в таблицах 9 и 10.

Данные таблицы 9 показывают, что скорость выделения тепла, как средняя, так и максимальная, значительно уменьшилась в присутствии ПЕПА. Для содержащих фосфор образцов достижение ПСВТ достигается медленнее, а СУТС и ПСПМ уменьшились. При наличии фосфора в образцах пропорционально снижались их показатели выделения дыма, CO и CO_2 (таблица 10).

Во всех случаях происходило вспучивание с обугливанием, которое было тем сильнее, чем выше содержание ПЕПА. В образцах с ФД обугленный слой был тоньше, однако его поверхность – плотнее, и отверстия в нем были меньшего размера и более гомогенные, чем в образцах с ЭДА.

Экспериментальная база предыдущих исследований [35] свидетельствует о том, что при уменьшении скорости выделения тепла во вспучивающихся системах сниженной горючести скорость потери массы последовательно убывает, но и ВВ становится более коротким. В случае образцов, модифицированных ПЕПА, ВВ увеличивается с ростом содержания добавки.

В некоторых случаях для того, чтобы узнать, в какой мере разовьется горение после воспламенения материала, применяется такой показатель, как индекс пожароустойчивости (ИПУ). Он вычисляется следующим образом:

$$ИПУ = ВВ/ПСВТ$$

Согласно экспериментальным данным, приведенным в таблице 10, серия образцов ФД-В обладает более высоким ИПУ 0,269, однако приращение данного показателя максимально для серии ФД-А.

Был также произведен термогравиметрический анализ в атмосфере азота в условиях, имитирующих развитый процесс горения. Изначально было исследовано свойство термической стабильности материалов в атмосфере азота: температура при 5 и 10% потери массы ($T_{5\%}$ и $T_{10\%}$), температура максимальной скорости разложения при термогравиметрическом анализе (T_{max}) и предельная скорость потери массы (R_{max}). Также в каждом случае было выявлено, сколько материала обуглилось (остаток, % масс.). Результаты исследования приведены в таблице 11.

При термогравиметрическом анализе образцы, кроме серии ФД-А, разлагаются при более низких температурах с одновременным снижением R_{max}. Данная тенденция, как и обугливание, выражена пропорционально содержанию ПЕПА в образцах.

Процесс пиролиза в образцах с ЭДА и ФД происходил по разным механизмам. В случае модифицированных ЭДА образцов термическое разложение происходило при температурах 280–430°С, а потеря массы была резкой и быстрой. Образцы с ФД разлагались в две выраженные стадии: первая – при 150–220°С, вторая – при 340–460°С. Обе стадии отражали максимальную скорость сшивки полимерных цепей. Наибольшая потеря массы наблюдалась на второй стадии.

В случае вспучивающихся материалов структура сгоревшего слоя имеет превалирующую важность для процессов горения и пиролиза. Исследования [34, 35] показывают, что сгоревший остаток, появляющийся в результате реакций сшивки, увеличивает термическую устойчивость. Одновременно с этим добавление фосфора в эпоксидную смолу может упростить реакции сшивки, вследствие чего образуется сгоревший слой с улучшенными свойствами. Все

Таблица 9. Результаты конической калориметрии образцов с ЭДА, ФД и ПЕПА.

Образец	ВВ, с	ПСВТ, кВт/м^2	ССВТ, кВт/м^2	ВТ, МДж/м^2	СУТС, МДж/кг	ПСПМ, г/с
ЭДА-А1	52	1309,2	308,4	63,8	97,0	0,64
ЭДА-А3	78	1197,7	279,8	58,1	32,5	0,59
ЭДА-В1	42	1519, 8	418,3	83,9	50,8	0,75
ЭДА-В2	47	1449,0	347,5	72,3	22,9	0,72
ЭДА-В3	53	897, 5	264,7	56,8	17,5	0,63
ЭДА-В4	64	591,7	227,0	39,5	16,7	0,41
ФД-А1	40	1165, 7	270,1	56,0	43,2	0,66
ФД-А3	102	442,1	187,0	37,6	9,4	0,40
ФД-В1	79	866,5	338,5	59,0	20,9	0,62
ФД-В3	119	441,6	129,5	33,7	9,0	0,36

(ПСПМ – пик скорости потери массы).

Таблица 10. Результаты конической калориметрии образцов с ЭДА, ФД и ПЕПА.

Образец	Общее выделение дыма, м^2·кг	Среднее выделение CO, кг/кг	Среднее выделение CO_2, кг/кг	Обугленный слой, %	ИПУ
ЭДА-А1	769,4	11,55	11,55	8,98	0,040
ЭДА-А3	718,4	9,83	9,83	22,31	0,065
ЭДА-В1	973,2	13,73	13,73	5,90	0,028
ЭДА-В2	871,2	8,48	8,48	11,62	0,032
ЭДА-В3	719,3	4,39	4,39	24,46	0,059
ЭДА-В4	541,7	1,06	1,06	35,05	0,108
ФД-А1	1237,5	2,41	2,41	1,47	0,034
ФД-А3	1056,9	0,67	0,67	17,80	0,231
ФД-В1	1394,7	1,71	1,71	1,08	0,091
ФД-В3	1095,2	0,32	0,32	12,14	0,269

Таблица 11. Результаты термогравиметрического анализа.

Образец	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	T_{max}, °C	R_{max}, % мин$^{-1}$	Остаток, % масс. при 600°C
ЭДА-А1	319,7	333,2	360,1	1,262	9,0
ЭДА-А3	235,6	277,6	350,0	1,160	16,0
ЭДА-В1	318,0	334,9	363,5	1,500	11,4
ЭДА-В2	289,4	304,6	350,0	1,133	19,4
ЭДА-В3	250,7	281,0	333,2	0,966	18,9
ЭДА-В4	242,3	274,3	331,5	0,949	21,9
ФД-А1	232,2	257,5	413,9	0,989	4,6
ФД-А2	192,3	307,9	398,0	1,000	8,6
ФД-А3	313,0	333,2	380,3	1,271	12,0
ФД-В1	168,3	210,3	419,0	1,200	3,4
ФД-В2	191,8	301,2	360,1	1,153	7,4

представленные результаты свидетельствуют о возможности применения полифосфатов для создания полимерных трудногорючих пен.

Заключение

В обзоре проведен сравнительный анализ антипиренов, применимых для олигомерных матриц, используемых в качестве основы конструкционных эпоксидных, новолачных и эпоксидно-новолачных пенопластов, главным ограничением использования которых является горючесть.

Было выявлено, что все исследованные добавки-антипирены: полифосфат, хлорированные смолы, вспучивающийся графит, галлуазитные нанотрубки – оказывают требуемый эффект снижения горючести, но не являются одинаково применимыми.

Хлорированные смолы, несмотря на свою высокую эффективность, выделяют при горении ядовитые газообразные продукты, что снижает безопасность пеноматериала, вызывая риск отравления. Их использование в последнее время стремительно сокращается.

Вспучивающийся графит является оптимальным решением для снижения воспламеняемости и горючести конструкционных пеноматериалов. Его действие основано на образовании непроницаемого слоя продуктов горения, препятствующего распространению тепла и газообразных продуктов.

Галлуазитные нанотрубки действуют по механизму захвата разрушенных под действием температуры молекул и замедления дальнейшего разложения. Их недостатком является риск коррозии материала, а преимуществом – более низкая стоимость по сравнению со вспучивающимся графитом.

Полифосфаты как антипирены были исследованы на системах полифосфат аммония-монтмориллонит (ПФА-ММТ) и окисленный пористый кремний-9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид (ОПК/ДОПО), а также на бициклическом фосфате ПЕПА. Действие полифосфатов – выдувание – имеет сходство с эффектом вспучивающегося графита: благодаря им, замедление горения и вспучивание происходят одновременно.

Перспективными и безопасными добавками для снижения горючести конструкционных пеноматериалов, таким образом, являются полифосфаты, вспучивающийся графит и галлуазитные нанотрубки, поскольку их действие не предполагает выделение ядовитых газов, но препятствует ему, а задача замедлить горение и выделение тепла выполняется.

Представленный обзор современных методов снижения горючести полимерных пен позволил ученым кафедры химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) определить возможные пути снижения горючести хорошо зарекомендовавших себя в отечественной промышленности эпоксидно-новолачных пенопластов марки ПЭН-И. Предварительные исследования показали перспективность использования некоторых видов рассмотренных антипиренов [36, 37].

Литература

1. А. с. 298620 СССР. Способ получения пенопластов / А.Ф. Николаев и др.// Б.И. – 1971.
2. А. с. 341821 СССР. Состав для получения пенопластов / А.Ф. Николаев и др .// Б.И. 1972. № 19.
3. Пенопласты на основе эпоксидно-новолачных блоксополимеров / А.Ф. Николаев, М.С. Тризно, В.В. Барсова и др. //Пластические массы. 1971. №10. С. 7–9.
4. Пенопласты на основе порошковых композиций / А.Ф. Николаев, В.В. Барсова, Т.К. Иванова, Т.Г. Анисимова // Пенопласты, их свойства и применение в промышленности: Мат-лы краткоср. семинара 18–19 нояб. 1980.– Л., ЛДНТП, 1980.– С. 23–26.

5. Дворко И.М. Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных композиций, модифицированных простыми олигоэфирами / И. М. Дворко, М. В. Мохов // Пластические массы. – 2011. – № 9. – С. 33–35.
6. Дворко И.М. Пеноматериалы конструкционного назначения на основе новолачных композиций, модифицированных олигоэфирами / Д. А. Панфилов, И. М. Дворко // Пластические массы. – 2014. – № 1–2. – С. 51–53.
7. Дворко И.М., Концелайнен И. Макроструктура и свойства эпоксидно-новолачных пенопластов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), – 2007. – № 2 (28). – С. 48–50.
8. Qiu S. и др. Flame-retardant-wrapped polyphosphazene nanotubes: A novel strategy for enhancing the flame retardancy and smoke toxicity suppression of epoxy resins // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2017. Т. 325. P. 327–339.
9. Ushkov V. и др. Plasticized Polymer Matrix Composites for Fire-safe Construction // Procedia Eng. The Author(s), 2016. Т. 165. С. 1823–1828.
10. G. GavIin and W.M. Boyer, US Patent No. 3038882 (1962); Chem. Abstv. 57 (1962) 8740. G.
11. T.I. Rabek and J. Komider, J. Polymer Science 54 (1961) 646. T.
12. Bhandari S., Chandra S. Chlorinated resins and polymers: a survey of the present state // Prog. Org. Coatings. 1993. Т. 23, № 2. P. 155–182.
13. Szeluga U. и др. Carbon foam based on epoxy/novolac precursor as porous micro-filler of epoxy composites // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. Elsevier Ltd, 2018. Т. 105. P. 28–39.
14. Chiang C.-L., Hsu S.-W. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy/expandable graphite composites // Polym. Int. 2010. Т. 59, № 1. С. 119–126.
15. Szeluga U., Kurzeja L., Galina H. Dynamic mechanical properties of epoxy/novolac system modified with reactive liquid rubber and carbon filler // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. Т. 92, № 3. С. 813–820.
16. Szeluga U. и др. Preparation and characterization of carbon foams derived from cyanate esters and cyanate/epoxy copolymers // J. Therm. Anal. Calorim. Springer Netherlands, 2015. Т. 122, № 1. С. 271–279.
17. Szeluga U. и др. Influence of unique structure of glassy carbon on morphology and properties of its epoxy-based binary composites and hybrid composites with carbon nanotubes // Compos. Sci. Technol. 2016. Т. 134. С. 72–80.
18. Liu Y.T. Cone Calorimeter Analysis on the Fire-Resistant Properties of FRW Fire-Retardant Particleboard // Adv. Mater. Res. 2011. Т. 311–313. С. 2142–2145.
19. Kim J., Lee J.H., Kim S. Estimating the fire behavior of wood flooring using a cone calorimeter // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. Т. 110, № 2. С. 677–683.
20. Pedrazzoli D. и др. Toughening linear low-density polyethylene with halloysite nanotubes // Polymer Composites. 2015. Т. 36, № 5. P. 869–883.
21. Berahman R. и др. Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Effect of matrix hardness and HNT content // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2016. Т. 104. P. 333–345.
22. Paran S.M.R., Naderi G., Ghoreishy M.H.R. XNBR-grafted halloysite nanotube core-shell as a potential compatibilizer for immiscible polymer systems // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2016. Т. 382. P. 63–72.
23. Liu M. и др. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite // Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd, 2014. Т. 39, № 8. P. 1498–1525.
24. Du M., Guo B., Jia D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene) // Eur. Polym. J. 2006. Т. 42, № 6. P. 1362–1369.
25. Gaaz T. и др. The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites // Molecules. 2017. Т. 22, № 6. P. 838.
26. Vahabi H. и др. Progress in Organic Coatings Flame retardant epoxy / halloysite nanotubes nanocomposite coatings : Exploring low-concentration threshold for fl ammability compared to expandable graphite as superior fi re retardant // Prog. Org. Coatings. Elsevier, 2018. Т. 119, № December 2017. P. 8–14.
27. Becker L. и др. Thermal degradation of halogen-free flame retardant epoxides and polycarbonate in air // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2001. Т. 60, № 1. P. 55–67.
28. Guo C., Zhou L., Lv J. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites // Polym. Polym. Compos. 2013. Т. 21, № 7. P. 449–456.
29. Camino G., Martinasso G., Costa L. Thermal degradation of pentaerythritol diphosphate, model compound for fire retardant intumescent systems: Part I-Overall thermal degradation // Polym. Degrad. Stab. 1990. Т. 27, № 3. P. 285–296.
30. Zhang W., Li X., Yang R. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2011. Т. 96, № 12. P. 2167–2173.
31. Zhang W. и др. Study of the synergistic effect of silicon and phosphorus on the blowing-out effect of epoxy resin composites // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2012. Т. 97, № 6. P. 1041–1048.
32. Zhang W. и др. Comparison of intumescence mechanism and blowing-out effect in flame-retarded epoxy resins // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2015. Т. 112. С. 43–51.
33. Green J. An overview of the fire retardant chemicals industry, past-present-future // Fire Mater. 1995. Т. 19, № 5. С. 197–204.
34. Primus F.J., Goldenberg M.D., Hills S. United States Patent (19). 1991. № 19.
35. Hao J. и др. XPS study of the radiation-induced effect on the thermal degradation and charring of butadiene and its copolymers // Polym. Degrad. Stab. 1999. Т. 66, № 1. P. 81–86.
36. Рудницкая Ю.Р. Снижение горючести эпоксидно-новолачных пенопластов / Ю. Р. Рудницкая, Д.А. Панфилов // Сб. тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международ. уч.) – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 87.
37. Панфилов Д.А. Исследование влияния добавок на свойства и горючесть эпоксидно-новолачных пенопластов / Д.А. Панфилов, Ю. Р. Рудницкая // Сб. тезисов по материалам научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 190-й годовщине Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб. : Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 123.