

Огнестойкие эпоксидно-новолачные пенопласты

Fire resistant epoxy-novolac foams

Ю.Р. РУДНИЦКАЯ, Д.А. ПАНФИЛОВ, Н.А. ЛАВРОВ

J.R. RUDNITSKAYA, D.A. PANFILOV, N.A. LAVROV

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия.

Saint-Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, Russia

panfilov-da@yandex.ru

На основе готовых порошковых композиций материалов ПЭН-И, модифицированных окисленным или терморасширяющимся графитом, получены огнестойкие эпоксидно-новолачные пенопласты. Варьируя содержание газообразователя, достигнута возможность регулирования кажущейся плотности пенопластов в пределах 100–300 кг/м³. Изучены физико-механические характеристики полученных пеноматериалов. Разработана математическая модель планирования эксперимента, позволяющая определить оптимальный состав композиции. Результаты испытаний по определению стойкости образцов пенопластов к горению показали, что полученные пены ведут себя как огнестойкие конструкционные материалы.

Ключевые слова: пенопласты эпоксидно-новолачные, вспучивающиеся антипирены, терморасширяющийся графит, огнестойкость, огнестойкие материалы, негорючие полимеры

Based on ready-made powder compositions of PEN-I materials modified with oxidized or thermally expanding graphite, fire-resistant epoxy-novolac foams were obtained. By varying the content of the blowing agent, it is possible to control the apparent density of the foams within 100–300 kg/m³. The physical and mechanical characteristics of the resulting foams were studied. A mathematical model for planning an experiment has been developed, which allows to determine the optimal composition. The results of tests to determine the resistance of foam samples to combustion showed that the resulting foams behave as fire-resistant structural materials.

Keywords: epoxy-novolac foams, intumescent flame retardants, heat-expanding graphite, fire resistance, fire-resistant materials, non-combustible polymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-41-44

Введение

Современная промышленность нацелена на внедрение в различные сферы народного хозяйства полимерных материалов, благодаря комплексу их ценных свойств – прочности, высокой тепло- и звукоизоляции. Традиционные композиционные материалы зачастую уступают по свойствам композитам, созданным на полимерной основе, поэтому наблюдается тенденция к росту производства полимерных материалов и расширению областей их применения [1].

Однако повышенные требования к пожарной безопасности в гражданском авиа-, судо- и машиностроении не допускают к использованию в данных сферах многие полимеры, так как органические материалы склонны к возгоранию, что делает конструкции из них пожароопасными. Модификация существующих и создание новых трудногорючих материалов является важной задачей.

Для снижения горючести и повышения огнестойкости полимерных материалов используются специальные добавки – антипирены. В настоящее время можно выделить несколько групп наиболее используемых антипиренов [2]:

- галогенсодержащие антипирены;
- фосфорсодержащие антипирены;
- антипирены, содержащие алюминий, бор, кремний, металлы и активные группировки;
- вспучивающиеся антипирены [3].

Наибольшее распространение на данный момент получили галогенсодержащие антипирены. Их эффективность увеличивается в ряду $F < Cl < Br < I$. Однако продукты термического разложения многих галогенсодержащих добавок обладают токсичностью, способны влиять на организм человека и состояние окружающей среды. Также для достижения нужных показателей огнестойкости необходимо введение больших количеств антипирена, что отрицательно влияет на физико-механические характеристики материала [4].

Помимо соединений галогенов, в целях ингибирования процессов горения часто используют фосфорсодержащие компоненты. Их действие направлено на увеличение негорючего остатка и затруднение доступа окислителя к материалу за счет образования слоя высококипящих фосфорных кислот [5].

Вместе с основными замедлителями горения для повышения огнестойкости полимерных материалов применяют: бор-, алюминий-, кремний-, металлсодержащие соединения; карбонаты; силикаты металлов и многое другое. Антипирены этой группы обычно используют в смеси с галоген- или фосфорсодержащими добавками, так как применение данного типа замедлителей горения в чистом виде зачастую не приводит к повышению огнестойкости в нужной степени. Многие из антипиренов этой группы представляют собой твердые вещества и обладают ограниченной совместимостью с полимерами.

В настоящее время большой интерес представляют вспучивающиеся антипирены. Не столь распространенные по сравнению с другими типами замедлителей горения, они являются эффективным средством придания огнестойкости полимерным материалам. Одним из представителей этого класса добавок является интеркалированный или терморасширяющийся графит (ТРГ).

Реакция интеркалирования характерна для многих слоистых соединений: графит, дихалькогениды переходных металлов, вермикулит, фосфаты металлов и др. При внедрении атомов или молекул интеркалатов в межплоскостное пространство расстояние между слоями увеличивается в несколько раз по сравнению с исходной неорганической матрицей и образуется новая структура.

При тепловом ударе частицы ТРГ увеличиваются в объеме, образуя собой слой пены, препятствующий дальнейшему распространению пламени и обеспечивающий защиту конструкции. Увеличение объема твердых частиц (значительное, до сотен раз)

индуцируется интеркалированным или окисленным графитом при нагреве в результате повышения давления газа внутри графитовой матрицы (до 1,5 МПа), происходящем вследствие испарения интеркалата либо выделения газообразных продуктов химической реакции с участием интеркалата и его производных. Увеличение объема происходит, в основном, путём изменения высоты графитовой частицы, то есть вдоль кристаллографической оси, при этом диаметр частицы практически не изменяется [3, 5, 6].

Терморасширяющийся графит является эффективным антипиреном. Каждая его частица при тепловом воздействии увеличивается в размере в несколько десятков раз, образуя защитный слой [7, 8]. По этой причине количество вводимого в полимерный материал ТРГ значительно уступает необходимому количеству классических антипиренов для достижения сопоставимых результатов [9].

Эпоксидно-новолачные пенопласты марки ПЭН-И, разработанные на кафедре химической технологии пластмасс Санкт-Петербургского государственного технологического института, являются уникальными конструкционными материалами, обладающими высокими физико-механическими показателями и эксплуатационными свойствами [10]. Совокупность характеристик данных пен обеспечивает их высокую востребованность на отечественном рынке.

Но, как и большинство полимерных материалов, ПЭН-И обладает существенным недостатком – горючестью. Повышение огнестойкости данного материала позволит расширить области его применения. Снижение горючести эпоксидно-новолачных пеноматериалов путем введения интеркалированных соединений графита является целью данной работы.

Экспериментальная часть

Пенопласты ПЭН-И представляют собой порошковые полуфабрикаты, основой которых является эпоксидно-новолачный блок-соолигомер [10]. Для приготовления модифицированных композиций в готовый полуфабрикат ПЭН-И-150 вводили от 0,5 до 50 мас.ч. ТРГ. Вспенивание проводили в закрытых металлических формах при температуре 110°C в течение 6 часов [11].

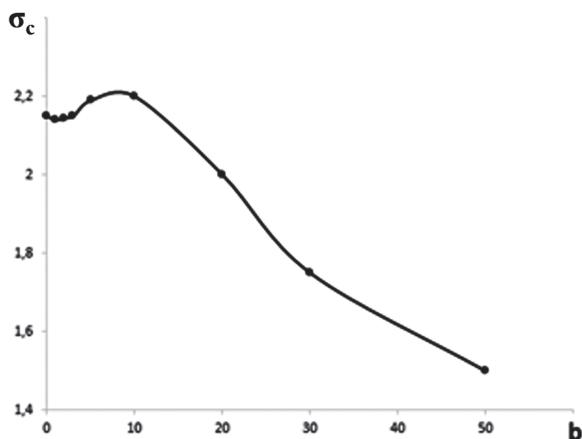


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения образцов пенопластов при сжатии (σ_c , МПа) от содержания ТРГ (b, мас.ч.).

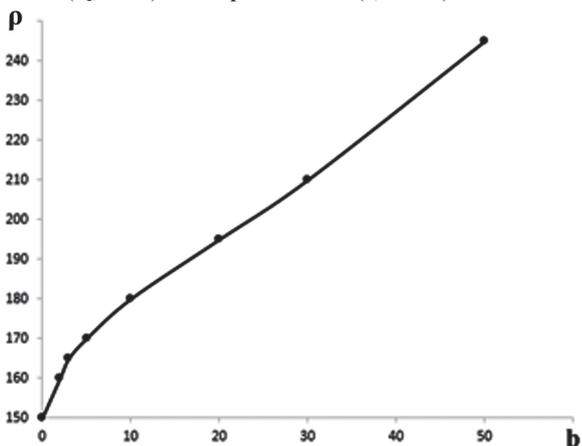


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности образцов пенопластов (ρ , кг/м³) от содержания ТРГ (b, мас.ч.).

Исследовали такие показатели как разрушающее напряжение при сжатии, кажущаяся плотность и кажущаяся стойкость к горению.

Зависимость разрушающего напряжения при сжатии (рис. 1) от содержания ТРГ носит экстремальный характер. Наибольшее значение разрушающего напряжения при сжатии наблюдается при содержании ТРГ 10 мас.ч.

Зависимость кажущейся плотности от содержания ТРГ (рис. 2) имеет линейный характер и возрастает с увеличением содержания антипирена.

Дальнейшие исследования проводили с использованием образцов с содержанием ТРГ соответственно 10, 25 и 50 мас.ч.

Значительное увеличение кажущейся плотности пенопластов компенсировали изменением содержания химического газообразователя. В ходе исследований установлена возможность регулирования кажущейся плотности в пределах 100–300 кг/м³.

При создании новых или модификации существующих композиционных материалов могут возникнуть затруднения в поиске оптимального состава. Математическое моделирование, призванное решить эту проблему, проводили на основе имеющихся данных при помощи программы РТС Mathcad Prime 4.0. Функции polyfit и polyfitstat позволили получить коэффициенты уравнения квадратичной регрессии для кажущейся плотности и разрушающего напряжения при сжатии и провести дисперсионный анализ для проверки качества аппроксимации.

При проверке качества аппроксимации было выяснено, что полученные математические модели квадратичной зависимости кажущейся плотности и разрушающего напряжения при сжатии от состава (мас.ч.) исходной смеси имеют довольно высокую сходимость – 98,1% и 96,4% соответственно.

В результате проделанной работы на основании данных по 9 экспериментальным точкам были составлены уравнения полиномиальной регрессии, позволяющие с большой точностью как подобрать необходимый состав для получения заданных свойств, так и спрогнозировать свойства, опираясь на состав исходной смеси (рис. 3, 4).

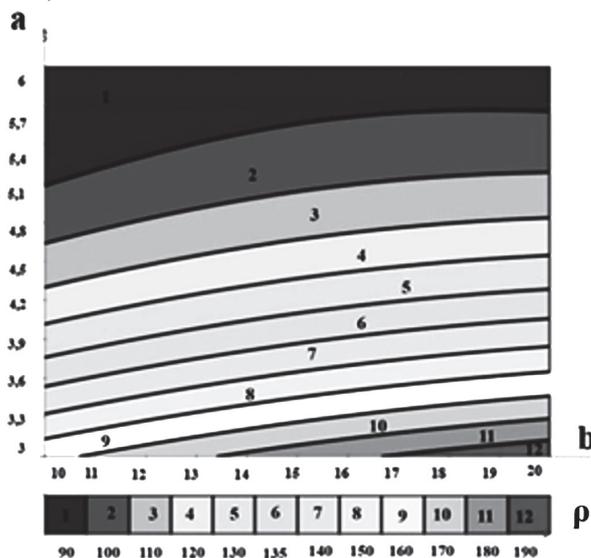


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности пенопластов (ρ , кг/м³) от содержания газообразователя (a, мас.ч) и содержания ТРГ (b, мас.ч.).

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к ПЭН-И-150, были выбраны следующие рецептуры модифицированных эпоксидно-новолачных пеноматериалов (таблица 1).

Таблица 1. Рецептуры модифицированных эпоксидно-новолачных пенопластов.

Образец	Содержание ТРГ, мас.ч.	Содержание газообразователя, мас.ч.
1	10	3,5
2	25	4,0
3	50	5,3

Исследованы такие показатели разработанных материалов, как разрушающее напряжение при изгибе, сжатии, водо-, бензопоглощение, содержание гель-фракции; проведен термомеханический анализ.

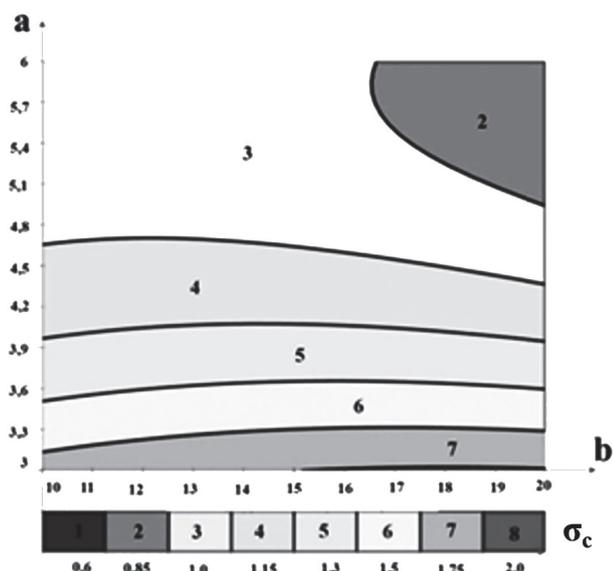


Рис. 4. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии пенопластов (σ_c , МПа) от содержания газообразователя (a , мас.ч.) и содержания ТРГ (b , мас.ч.)

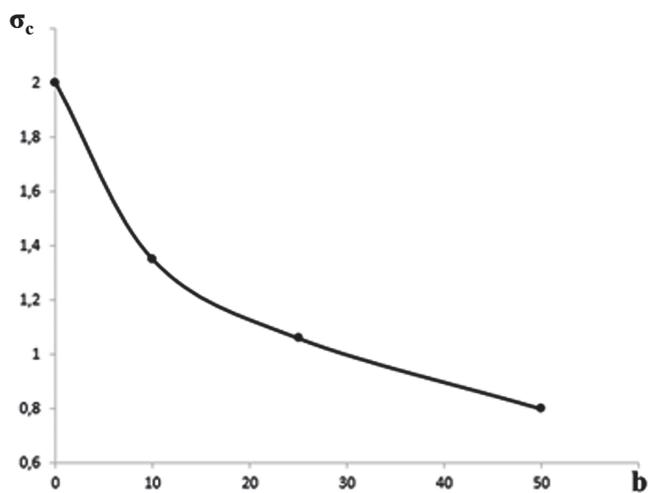


Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии образцов пенопластов (σ_c , МПа) от содержания ТРГ (b , мас.ч.).

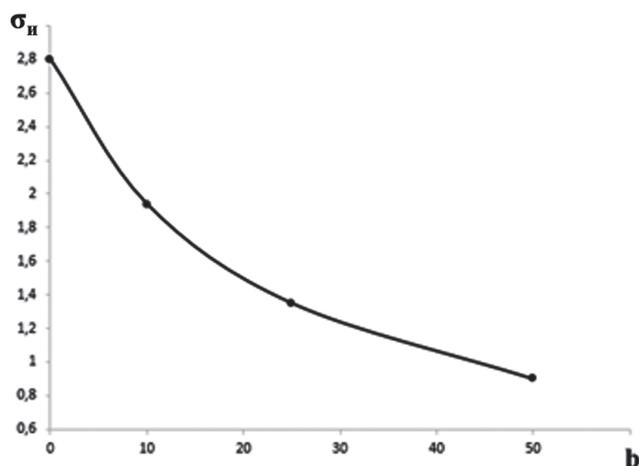


Рис. 6. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе образцов пенопластов (σ_n , МПа) от содержания ТРГ (b , мас.ч.).

Зависимости разрушающих напряжений при сжатии (рис. 5) и изгибе образцов пенопластов (рис. 6) от содержания модифицирующей добавки показали снижение прочностных характеристик при увеличении содержания ТРГ.

Для проведения термомеханического анализа использовали модифицированный консистометр Хепслера. Сущность метода заключается в непрерывном измерении нагружаемого образца в условиях изменяющейся температуры.

В качестве образцов использовали таблетки с высотой $h = 10$ мм и диаметром $d = 10$ мм. Для определения геометрической устойчи-

вости образцов пенопластов под действием температуры нагрузка на образец составляла 10 Н. По полученным значениям строили графики (рис. 7). Установлено, что с повышением содержания антипиреновой добавки снижается теплостойкость пеноматериалов.

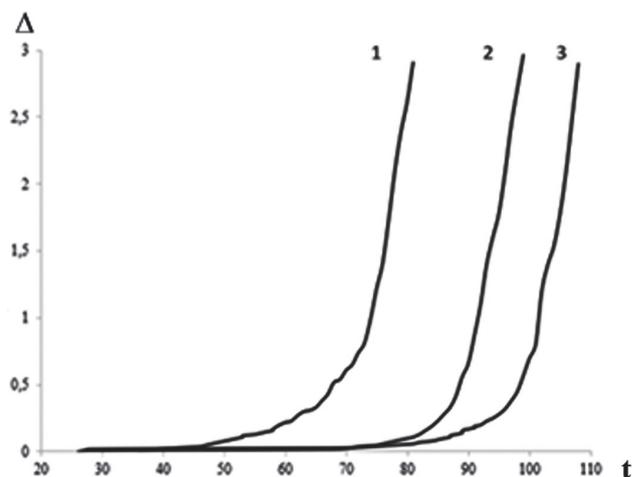


Рис. 7. Термомеханические кривые пеноматериалов – зависимость деформации (Δ , %) от температуры (t , °С). 1 – 50 мас.ч. ТРГ, 2 – 25 мас.ч. ТРГ, 3 – 10 мас.ч. ТРГ.

Испытания на водо- и бензопоглощение проводили по изменению массы образцов через час, сутки, 7 дней и 14 дней (рис. 8–9). Увеличение содержания модифицирующей добавки приводит к снижению водо- и бензопоглощения, что является положительным эффектом. Одним из объяснений такого явления может являться то, что вводимые в матрицу полимера частицы графита гидрофобны.

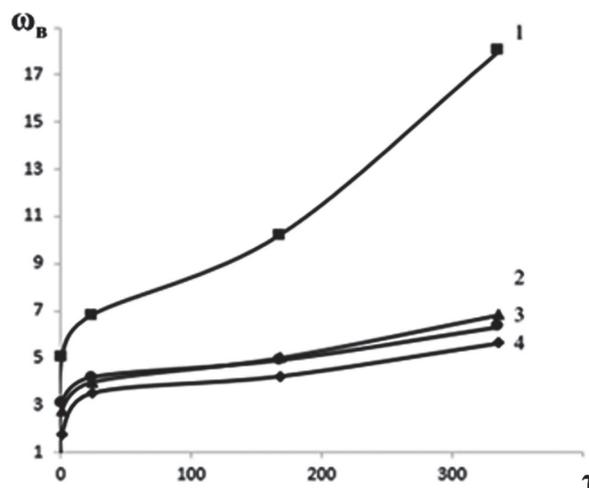


Рис. 8. Зависимость водопоглощения пеноматериалов (ω_b , %) от времени (τ , ч). 1 – 0 мас.ч. ТРГ (немодифицированный ПЭН-И-150), 2 – 10 мас.ч. ТРГ, 3 – 25 мас.ч. ТРГ, 4 – 50 мас.ч. ТРГ.

Определение содержания гель-фракции (таблица 2) проводили по методу экстракционного гравиметрического анализа. В качестве растворителя использовали ацетон. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета в течение 10 часов.

Таблица 2. Содержание гель-фракции исследуемых образцов.

Образец	Содержание ТРГ, мас.ч	Содержание гель-фракции, %
ПЭН-И-150	0	89–91
1	10	85–86
2	25	90–91
3	50	91–92

Определение содержания гель-фракции показывает, что пенопласты, модифицированные ТРГ, хорошо отверждаются, степень отверждения сопоставима с промышленно-выпускаемым пенопластом марки ПЭН-И.

Испытания на определение стойкости образцов пенопластов к горению (таблица 3) проводили по ГОСТ 28157-2018.

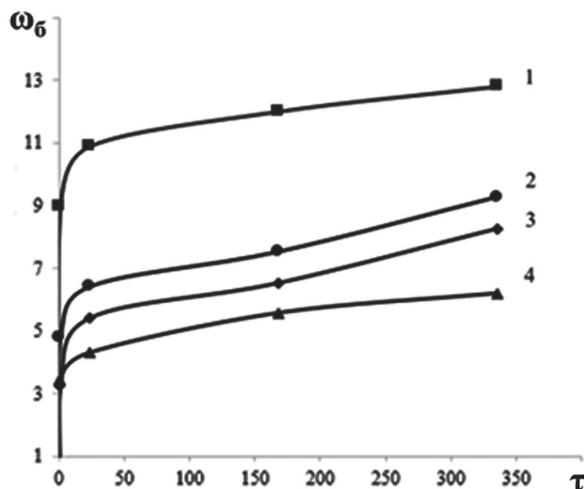
По методу определения скорости распространения пламени материал соответствует категории ПГ, если скорость его горения не превышает 40 мм/мин [13].

Таблица 3. Определение стойкости пеноматериалов к горению в соответствии с ГОСТ 28157-2018.

Материал	Скорость горения	Норма, предъявляемая к материалам для отнесения к категории ПГ	Категория материала
ПЭН-И-150	80,5 мм/мин	Не более 40 мм/мин	Материал нельзя отнести к категории ПГ
ПЭН-И + 10 мас.ч. ТРГ	Не удалось зафиксировать	Не более 40 мм/мин	Требуется определение высшей категории стойкости к горению
ПЭН-И + 25 мас.ч. ТРГ	Не удалось зафиксировать	Не более 40 мм/мин	Требуется определение высшей категории стойкости к горению
ПЭН-И + 50 мас.ч. ТРГ	Не удалось зафиксировать	Не более 40 мм/мин	Требуется определение высшей категории стойкости к горению

Литература

1. Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №9. – С. 57-63
2. Колодов В.И. Замедлители горения полимерных материалов // М.: Химия, 1980. – С. 274.
3. Szeluga U. 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. Р. 28–39.
4. Чижова М.А., Хайруллин Р.З. Токсичность продуктов горения полимерных материалов при введении в их состав антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №3. – С. 144–145.
5. Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // Успехи химии. – 1984. – Т. 53, Вып.2. – С. 326–334.
6. Кропачев Р.В., Новокшенов В.В. Терморасширяющиеся полимерные композиционные материалы // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №5. – С. 60–63.
7. Chiang C.-L., Hsu S.-W. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy/expandable graphite composites // Polym. Int. 2010. Т. 59, No 1. Р. 119–126.
8. Хейфец Л.И., Зеленко В.Л. Математическое моделирование процесса термического расширения интеркалированного графита. Методическое руководство // МГУ им. М.В. Ломоносова. 2008. С. 1–49.
9. Liu Y.T. Cone Calorimeter Analysis on the Fire-Resistant Properties of FRW Fire-Retardant Particleboard // Adv. Mater. Res. 2011. Т. 311–313. Р. 2142–2145.
10. Дворко И.М., Коцелайнен И.В. Пенопласты на основе порошковых эпоксидно-новолачных композиций // Пластические массы. – 1998, № 2, С. 40–42.
11. Рудницкая Ю.Р., Панфилов Д.А. Снижение горючести эпоксидно-новолачных пенопластов // Сб. тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международ. уч.) – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 121.
12. Рудницкая Ю.Р., Муравский А.А. Создание и анализ модели полиномиальной регрессии для модифицированного ПЭН-И-150 // Сб. тезисов VII Межвузовского конкурса-конференции научных работ студентов (с международ. уч.) – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2018. – С. 122.
13. ГОСТ 28157-2018. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению [Текст]. – Взамен ГОСТ 28157-89; Введ. с 01.02.2019 – М.: Изд-во стандартов, 2018. – 11 с.

Рис. 9. Зависимость бензопоглощения пеноматериалов (ω_b , %) от времени (τ , ч.). 1 – 0 мас.ч. ТРГ (немодифицированный ПЭН-И-150), 2 – 10 мас.ч. ТРГ, 3 – 25 мас.ч. ТРГ, 4 – 50 мас.ч. ТРГ.

По результатам испытаний образец ПЭН-И не может быть отнесен к категории ПГ. Скорости распространения пламени модифицированных образцов не удалось зафиксировать, так как пламя затухало после отвода источника горения. В соответствии с требованиями, такие материалы подлежат испытаниям на определение времени горения, чтобы определить высшую категорию огнестойкости (таблица 4).

Сущность метода заключалась в определении времени горения вертикально закрепленных образцов. По стойкости к горению вертикально закрепленные образцы относят к категориям ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2.

Согласно нормам, предъявляемым к времени горения материалов, все образцы соответствуют категории ПВ-0, являющейся высшей категорией огнестойкости.

Разработанные пены показали себя как огнестойкие конструкционные материалы. Полученные результаты свидетельствуют о широких возможностях применения полученных пенопластов в различных отраслях промышленности.

Таблица 4. Определение времени горения образцов в соответствии с ГОСТ 28157-89.

Материал	Время горения образца, сек	Суммарное время горения серии из пяти образцов, сек	Категория материала
ПЭН-И + 10 мас.ч. ТРГ	2	9	ПВ-0
ПЭН-И + 25 мас.ч. ТРГ	1	6	ПВ-0
ПЭН-И + 50 мас.ч. ТРГ	1	5	ПВ-0