

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДВУХСЛОЙНЫХ ОГНЕ- И
ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИПОЛИМЕРАХ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ ОГНЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ**

С. Г. Шуклин, В. И. Кодолов, К. И. Ларионов, С. А. Тюрин

*Ижевский государственный технический университет,
426069 Ижевск*

С помощью тепловых ударов создавался карбонизованный слой на поверхности изделий из стекло- и органопластиков на основе эпоксидного связующего, предварительно модифицированного фосфорсодержащими огнезамедлительными системами. Для устойчивости образовавшегося карбонизованного слоя к внешним воздействиям применены и исследованы заполняющие трещины и поры активные покрытия вспучивающегося типа. Результаты исследования огнестойкости конструкций подтверждено преимущество двухслойной огне- и теплозащиты перед традиционными огнезащитными покрытиями.

В работе [1] рассмотрены возможности создания на поверхности изделий из стекло- и органопластика на основе эпоксидного связующего, предварительно модифицированного фосфорванадийсодержащими огнезамедлительными системами (ОГЗС), карбонизованного слоя путем последовательных тепловых ударов. Однако любая подготовка полимерного материала или изделия с образованием на его поверхности карбонизованного слоя приводит к появлению поверхностных микротрещин и пор. Поэтому для повышения устойчивости дефектного слоя к внешним воздействиям целесообразно исследовать активные покрытия, заполняющие трещины и поры дефектного слоя и вспучивающиеся при воздействии пламенных источников. При этом образуется двухслойный материал.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовались наполненные тканью эпоксиполимеры, модифицированные ОГЗС, содержащие красный фосфор и координационно ненасыщенный ванадий (Р-V ОГЗС), а также эпоксиполимеры, совмещенные с коксующимися полимерами, содержащими газообразователь с характерным размером частиц 50–100 мкм (например, полифосфат аммония). Двухслойный огне- и теплозащитный материал получали предварительной подготовкой поверхности стеклопластика с помощью тепловых потоков мощностью 46–50 Вт/кВ·см² в течение 30 с кратностью воздействия 6 раз (теплоэкралирующий слой) с последующим нанесением на подготовленный слой защитного вспучивающегося покрытия (теплоизолирующий слой).

Исследованы три органопластика и четыре стеклопластика со вспучивающимися покрытиями.

1. Органопластик, представляющий собой наполненный на 30 % по массе лентой ЛТТ (ТУ 17 РСФСР 838686) — эпоксиполимер, содержащий эпоксидную смолу ЭД-20 и полиэтиленполиамин, взятые в соотношении 10:1, и Р-V ОГЗС (до 4 % от массы связующего) при соотношении фосфора к метаванадату бария 4:1. Отвержденный материал обрабатывался тепловыми потоками мощностью 46–48 Вт/кВ·см², после чего на поверхность подготовленного материала наносили композицию, содержащую 30 % полифосфата аммония (ПФА), 10 % фенолокаучуковой смеси ЗЖП, 30 % ме-

ламиноформальдегидной смолы в растворе смеси бензина и этилацетата, взятых в соотношении 1:1 (30%). После высушивания на поверхности органопластика получали вспучивающееся покрытие.

2. Органопластик, отличающийся от предыдущего составом композиции вспучивающегося покрытия, представляющего собой клей БФ-88СА (80%) и ПФА (20%).

3. Органопластик, отличающийся от первого тем, что содержит до 50% тканого наполнителя — ткани ВПТ-4 (ГОСТ 18654-80).

4. Стеклопластик, представляющий собой наполненный на 70% стеклотканью Т15П76 (ОСТ 6487-14-82) эпоксиполимер, который содержит эпоксидную смолу ЭД-20 и полиэтиленполиамин, взятые в соотношении 10:1, и Р-V ОГЗС (до 4% от массы связующего) при соотношении фосфора к метаванадату бария 4:1. Отвержденный материал обрабатывали тепловыми потоками мощностью 48–50 Вт/см², после чего на его поверхность наносили композицию, содержащую 78% реакционной массы из смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамин в соотношении 10:1,5, 13% ПФА, 1,4% карбамидоформальдегидной смолы КФ-Ж и растворителя ССl₄ (7,6%). После высушивания на поверхности стеклопластика получали вспучивающееся покрытие.

5. Стеклопластик, содержащий 70% стеклоткани ТСЖ-07 (ОСТ 5104-12-80) и 30% связующего с ОГЗС, аналогичного по составу предыдущему материалу. Мощность тепловых потоков 46–48 Вт/см². Вспучивающееся покрытие готовили из композиции, содержащей 30% ПФА, 10% фенолокаучуковой смеси ЗЖП, 30% меламиноформальдегидной смолы 30% растворителя (бензин и этилацетат в соотношении 1:1).

6. Стеклопластик на основе 70% стеклоткани Т15П76 и эпоксиполимера указанного выше состава. Этот материал обрабатывали тепловыми ударами мощностью 46–48 Вт/см² и покрывали полученную поверхность композицией в виде раствора фенольной и меламиноформальдегидной смол, каучуков, ПФА в бензине и этилацетате в соотношениях, описанных выше.

7. Стеклопластик, отличающийся от предыдущего тем, что тепловую обработку перед нанесением вспучивающегося покрытия проводили тепловыми ударами с плотностью мощности 48–50 Вт/см².

Исследования образованных описанными способами двухслойных огне- и теплозащитных материалов, а также теплоизолирующего и теплопроводящего слоев по отдельности, проводили с использованием комплекса методов, включающих определение толщины прогретого слоя, предела огнестойкости, теплофизических характеристик, изменений в химическом строении поверхностных и межфазных слоев при пиролизе и горении испытуемых материалов.

Толщиной прогретого слоя δ , определяемого из распределения температур по толщине образцов, считали расстояние от поверхности горения (или от поверхности, через которую в образец поступал тепловой импульс) до слоя, в котором текущая температура имела величину $T = T_s/e$, где T_s — температура поверхности.

Распределение температур по толщине образца регистрировали термомпарами, заделанными в образец. Термо-ЭДС регистрировали светолучевым осциллографом. На образец воздействовали нагретым эквивирадиатором [1] в течение 30 с при одновременной регистрации распределения температур. По окончании теплового воздействия эквивирадиатор отводили от поверхности образца, а после его остывания воздействие повторяли.

Исследования предела огнестойкости проводили следующим образом. Испытуемый образец закрепляли на держателе с подогревающим устройством. Держатель с образцом помещали в испытательную камеру, после

чего образец подвергали воздействию теплового излучения. Источником излучения служила муфельная печь, нагретая до 1173 К. Испытательная камера могла перемещаться относительно муфельной печи, чем достигалась регулировка степени воздействия излучения на образец. Подогрев необогреваемой стороны образца исключал теплопотери, что позволяло приблизить условия прогрева образца к стационарным. Температуру прогрева образца определяли с помощью термопары на его тыльной стороне в течение 1 ч.

Исследования теплофизических свойств материалов проводили с помощью стандартных калориметров ИТ-с-400 и ИТ-λ-400. Образцы для испытаний вырезались из листов материалов, полученных послойной выклейкой. Свойства материалов, подверженных различной степени термодеструкции, исследовали с применением ступенчатого пиролиза образцов. Пиролиз проводили в молибденовой кювете, которую вместе с образцом вводили в трубчатую кварцевую печь. Температура пиролиза задавалась и поддерживалась электронным блоком управления с обратной связью. Для пиролиза были выбраны следующие температуры: первая ступень — до начала процессов деструкции ($T = 643$ К), вторая — до завершения процессов коксообразования ($T = 823$ К).

Изменения в химическом строении поверхностных и межфазных слоев при пиролизе и горении исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЭС-2401 с K_{α} -излучением магниевого анода. Режим работы рентгеновской трубки: напряжение 10 кВ, ток анода 20 мА, давление в камере анализатора 10^{-7} Па.

Результаты и их обсуждение

Обработка тепловыми ударами наполненного стекло- и органотканью эпоксиполимера с последующим нанесением на карбонизованную поверхность активного покрытия на основе эпоксиполимера (рис. 1), содержащего раствор смеси эпоксидной и карбамидной смол в хлоруглеродном растворителе и мелкодисперсный ПФА, приводит к существенному изменению теплофизических характеристик и условий карбонизации при воздействии огневых источников.

Поскольку предварительная тепловая обработка поверхности увеличивает теплопроводность поверхностного слоя вдоль поверхности [1], образованный частично карбонизованный поверхностный защитный слой можно определить как теплоэкранирующий слой (из-за существенного уменьшения теплового потока в глубь материала за счет стока тепла по поверхности). В связи с этим следующий поверхностный слой, нанесенный на предыдущий и представляющий собой активное вспучивающееся при воздействии огневого источника покрытие, можно назвать теплоизолирующим. В связи с таким распределением функций между слоями, при воздействии огневых или высокотемпературных источников на поверхность стекло- или органопластиков образуется двухслойная огне- и теплозащита (см. рис. 1).

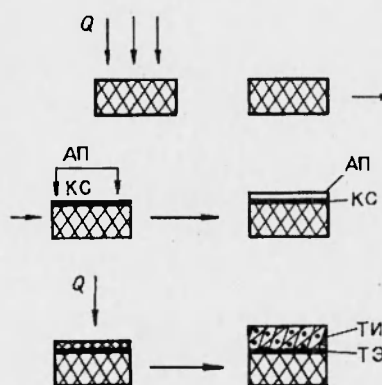


Рис. 1. Схема создания двухслойного огне- и теплозащитного материала:

Q — тепловой поток; АП — активное покрытие; КС — карбонизованный слой; ТИ — теплоизолирующий слой; ТЭ — теплоэкранирующий слой.

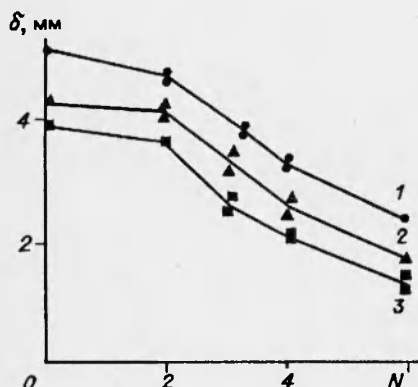


Рис. 2. Зависимость толщины прогретого слоя от количества тепловых воздействий:

δ — толщина прогретого слоя; N — количество тепловых воздействий; 1 — образцы с теплоэкранирующим слоем; 2 — активное покрытие вспучивающегося типа; 3 — двухслойный огне- и теплозащитный материал.

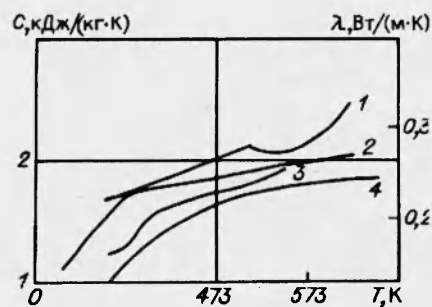


Рис. 3. Зависимость теплоемкости (1, 3) и теплопроводности (2, 4) двухслойного огне- и теплозащитного материала от температуры пиролиза:

T , К: 1, 2 — 823, 3, 4 — 543.

Уменьшение толщины прогретого слоя при двухслойной огне- и теплозащите больше, чем при прогреве модифицированных пластиков или активного теплоизолирующего покрытия после многократных тепловых воздействий (рис. 2). Из рис. 2 видно, что введение активного покрытия приводит к появлению синергизма в теплозащите при совместном использовании теплоэкранирующего и теплоизолирующего слоев. Представляет интерес тот факт, что между 4-м и 6-м тепловыми воздействиями значение δ для теплоэкранирующего слоя изменяется в меньшей степени, чем для теплоизолирующего слоя. Это, по-видимому, связано с тем, что процессы формирования карбонизованной поверхности перешли в завершающую стадию, а образование пенококса наиболее полно реализуется при указанных тепловых ударах.

Вместе с тем, при нанесении теплоизолирующих (вспучивающихся) покрытий на подготовленную с помощью тепловых ударов поверхность (теплоэкранирующий поверхностный слой) возрастает адгезионная прочность при расслаивании по сравнению с аналогичным параметром после

Таблица 1
Изменение адгезионной прочности при расслаивании покрытия от поверхности органо- и стеклопластиков

Образец	Адгезионная прочность, Н/м	
	Механическая обработка,	Термообработка,
Органопластик		
А	625	770
Б	650	800
В	620	775
Стеклопластик		
Г	410	690
Д	500	680
Е	540	650

механической обработки поверхности, которая как правило в настоящее время имеет место перед нанесением на изделие теплозащитных покрытий (табл. 1). Изменение состава теплоизолирующего покрытия в меньшей степени сказывается на адгезионных характеристиках по сравнению с обработкой поверхности. Обработка тепловыми ударами стеклопластиков по сравнению с органопластиковыми более эффективна.

Влияние теплоэкранирующей поверхности меняет характер температурной зависимости теплоемкости двойного огне- и теплозащитного слоя (рис. 3). При этом с ростом температуры пиролиза увеличивается начальная теплоемкость получаемого остатка пиролиза. Характер температурной зависимости теплоемкости двухслойного огне- и теплозащитного покрытия на стеклопластике практически не меняется (см. рис. 3).

Повышение теплоемкости пиролизованного остатка при более высокой температуре (823 К) свидетельствует об образовании карбонизирующихся твердых остатков с включениями фосфорсодержащих фрагментов, которые, возможно, находятся в хемосорбированном состоянии на внутренней поверхности замкнутых полостей (пузырьков) в пиролизованном материале. В этой связи с ростом температуры происходит десорбция газов аммиака и воды в эти полости до установления равновесия в области температур 473–573 К. Известно [2], что аммонийные соли фосфорных кислот распадаются именно в этой температурной области. При этом можно ожидать увеличения карбонизации стенок полостей и повышения их поверхностной теплопроводности.

Действительно, температурная зависимость теплопроводности поверхности пиролизованных остатков при 543 и 823 К меняется симбатно с аналогичной зависимостью теплоемкости тех же остатков (см. рис. 3). Подтверждением высказанных на основе теплофизических исследований предположений служит анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров поверхностей пиролизованных остатков и их сколов, полученных при 533 и 573 К (табл. 2). В поверхностных слоях образовавшихся остатков пиролиза, судя по энергиям связей C1s и N1s, нет ионизированных карбоксильных групп и ионов аммония, однако присутствуют фрагменты, содержащие аминные группировки, характерные для исходной композиции. С повышением температуры с 533 до 573 К соотношение фосфатных фрагментов в поверхностных и объемных (поверхность сколов) слоях пиролизованных остатков меняется от 3,68 до 0,62.

При 573 К на поверхности скола оказалось примерно в 1,6 раза больше полифосфатных и на 20 % больше азотсодержащих групп по сравнению с поверхностью пиролизованного остатка. При этом азотсодержащие группы можно приписать ионам аммония. Вместе с тем при этой температуре на поверхности скола обнаружено 7,2 % углеродных веществ, что свидетельствует о протекании карбонизации. Увеличение температуры должно привести к росту скорости этого процесса, что сопровождается повышением теплопроводности поверхности.

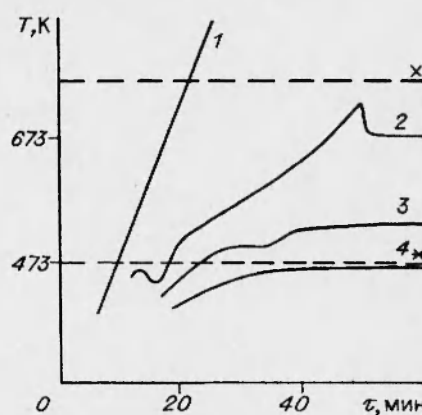


Рис. 4. Определение предела огнестойкости:

1 — не модифицированный стеклопластик; 2 — металлическая пластина (1 мм), защищенная модифицированным стеклопластиком с ТЭП- и ТИ-покрытием; 3 — ТИП (теплоизолирующее покрытие); 4 — двухслойный огне- и теплозащитный материал.

Таблица 2

Изменение энергий связи C1s, N1s и P2p в образцах теплоизолирующего вспучивающегося покрытия

T _{пир} , К	Образец	C1s			N1s			P2p		
		E _{св} , эВ	Атомы и атомные группы	ат. %	E _{св} , эВ	Атомы и атомные группы	ат. %	E _{св} , эВ	Атомы и атомные группы	ат. %
533	Поверхность	285,0	—CH—	30,9	400,7	—NH ₂ —	3,2	134,6	(PO ₄ —) _n —	9,2
		286,5	—C(O)— (CNC)	15,1	402,1	—N ⁺ H—	5,1			
		288,8	—C(O)O—	10,1						
	Поверхность скола	285,0	—CH—	38,1	401,3	—NH—	2,2	134,7	(PO ₄ —) _n —	2,5
		286,5	—C(O)— (CNC)	24,6	402,1	—N ⁺ H—	2,6			
		288,0	—C(O)O—	11,7						
290,0		—C(O)O—	3,9							
573	Поверхность	285,0	—CH—	47,1	400,5	—NH ₂ —	3,1	134,4	(PO ₄ —) _n —	5,0
		286,5	—C(O)— (CNC)	22,1	402,4	—N ⁺ H—	2,6			
		288,0	—C(O)O—	4,3						
	Поверхность скола	283,7	=CH=	7,2	401,7	—NH—	4,0	134,5	(PO ₄ —) _n —	8,1
		285,0	—CH—	24,1	403,4	—N ⁺ — 	3,2			
		286,5	—C(O)— (CNC)	18,7						
		288,0	—C(O)O—	7,8						
		289,2	—C(O)O—	2,4						

Сочетание увеличения теплоемкости и теплопроводности поверхности за счет процессов, протекающих в теплоизолирующем покрытии, и стока тепла по теплоэкранирующей поверхности повышает надежность покрытия и устойчивость полученного огне- и теплозащитного материала к воздействию высоких температур и огневых источников. Подтверждают это данные по определению огнестойкости (по методике ВНИИПО огнестойкость определяется как время, в течение которого температура тыльной стороны образца, нагреваемая тепловым источником с температурой 1223 К, достигает некоторого предела; для полимеров он равен 473 К) стеклопластиков с двухслойным огне- и теплозащитным покрытием в сравнении с незащищенным материалом и различной степенью защиты (однослойное покрытие) (рис. 4).

Таким образом, подготовка поверхности материалов путем обработки ее тепловыми ударами малой мощности с последующим нанесением на теплоэкранирующую поверхность теплоизолирующего вспучивающегося покрытия приводит к удовлетворительной огнезащите материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ларионов К. И., Кодолов В. И., Бахман Н. Н., Лобанов И. Н. Исследование влияния карбонизованного слоя на поверхности наполненных полимеров на их воспламенение и горение // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 20-22.
2. Баранова В. А. и др. Фосфорсодержащие антипирены. М.: НИИТЭХИМ, 1978.

Поступила в редакцию 27/XI 1992 г.
