

М.Н. АБДИКАРИМОВ

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ВСПЕНИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Изучены процессы вспенивания эпоксидных вспенивающихся покрытий. Установлено, что горение протекает с поверхности полимерной композиции. Снижение горючести может быть обеспечено получением мелкодисперсного вспененного кокса в верхнем слое полимерной композиции, который понижает теплоприход в нижние слои.

Большинство применяемых в различных областях строительной индустрии синтетических полимерных материалов горючие, поэтому создание огнезащитных эпоксидных вспенивающихся составов для металлических и деревянных покрытий является актуальной проблемой [1–7].

Огнезащитные вспенивающиеся покрытия содержат связующее, вспенивающийся агент, газообразователь, вспенивающий агент, добавки, наполнители, красители, ингибиторы горения [5–7].

Механизм горения огнезащитных вспенивающихся покрытий и их ингибирование недостаточно изучены. В [8,9] при горении эпоксидной смолы более детально исследованы структуры пламен, поля температур, концентраций, вблизи горящей поверхности полимера обнаружено до 10–12 % кислорода. Его наличие возле хорошо нагретой поверхности полимера способствует протеканию процессов термоокисления, причем данная скорость превышает скорость термического разложения, особенно при низких температурах поверхности.

В [10] показано, что процессы газификации эпоксидной смолы в предпламенной зоне связаны не только с пиролизом (эндотермические процессы), но и с его термоокислением. Найдено, что CO_2 практически на 80% образуется в результате реакции термоокисления, а CO , наоборот, на 80–90% за счет пиролиза; почти вся вода выделяется в результате пиролиза.

Карбонизующее влияние кислорода при горении эпоксидной смолы было также показано в [11, 12] при исследовании температуры поверхности.

Особую актуальность представляют вопросы изучения высокотемпературных реакций горения в конденсированной фазе для моделирования реальных условий пожара и детального изучения механизма и кинетики пиролиза, оценки их вклада на условия теплопередачи эпоксидных смол ЭД-20 с различными добавками в целях создания огнезащитных вспенивающихся покрытий (ОВП) [11–13]. По данным Департамента пожарной безопасности Республики Казахстан в 1998 г. ущерб от пожаров составил 32 751 772 тыс. тенге. Погибло 758 человек. Пожар 1999 г. полностью уничтожил алматинский аэропорт из-за горения полистирола.

Соответствующие добавки в порошкообразном виде просеивали через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, тщательно перемешивали с эпоксидной смолой марки ЭД-20 (ГОСТ 138-35-68), отверждали полиэтиленполиамином (ПЭПА) (СТУ 49-2529-62) 24 ч и наносили на металлические подложки размером 140x80 мм слоем 5 мм. Образцы выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60 °C 4 ч. Определяли потерю массы образцов до и после испытаний в условиях теплового удара. Температуру подложки измеряли хромель-алюмелевыми термопарами с диаметром проволоки 200 мкм.

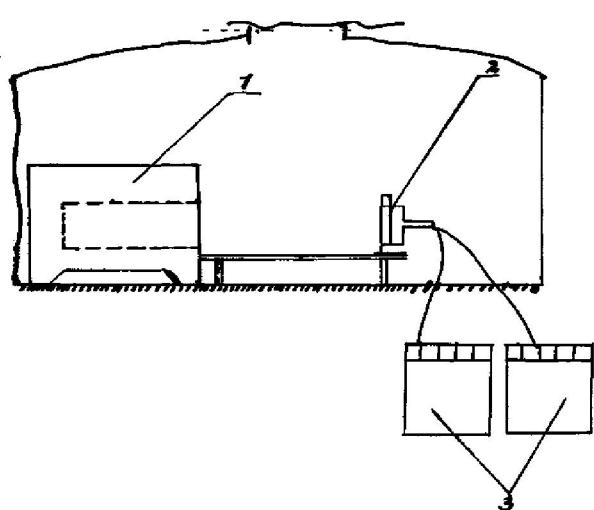


Рис. 1. Установка для испытаний огнезащитных покрытий: 1 – автоматизированная силитовая печь; 2 – испытательная камера; 3 – потенциометры КСПУ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для исследования огнезащитных покрытий при конвективно-радиационной теплопередаче приведена на рис. 1.

При прямом тепловом ударе были выявлены некоторые закономерности процесса вспенивания ОВП-1 – АМХ-1. Изучена зависимость температуры подложки от мощности теплового удара. При температуре 710 °С образец воспламенялся через 5 с и горел в течение 40 мин; также было обнаружено, что при этой температуре вспененный кокс покрытия растрескивался и начинал

разрушаться. При температуре 610 °С покрытие через 1 мин воспламенялось и горело в течение 7 мин. Найдено, что увеличение толщины покрытия при 510 °С понижает температуру подложки.

Показано, что наибольшая степень вспенивания ОВП на основе ЭД-20 достигается при 380 и 510 °С, дальнейшее увеличение температуры снижает степень вспенивания.

Изучено влияние количества добавки B_2O_3 на оптимальный состав ОВП-2 при тепловом ударе. При содержании оксида бора 15 вес. ч. достигается наименьшая степень вспенивания – 3, а при увеличении до 75 вес. ч. она возрастает до 11,5 при достижении оптимума. Дальнейшее увеличение содержания B_2O_3 приводит к разрушению покрытия (рис. 2).

Исследованы процессы пиролиза ОВП в условиях, приближенных к горению при пожарах, поэтому подъем температуры опытов осуществляли по «пожарной кривой», т.е. по заданному температурному режиму при скорости потока воздуха (1–3 м/с) (рис. 3). Изучено также влияние добавок карбо- и стеклоткани, которые могут придавать прочность и увеличивать выход карбонизированного остатка. Установлено, что если температура 500 °С на подложке покрытия с оксидом бора – ОВП-2 (кривая 3) достигается за 41 мин, то при введении 15 вес. ч. гидразинди-гидрохлорида (ГДХ) (кривая 5) – за 55 мин, т.е. температура на подложке растет медленно и ГДХ влияет положительно.

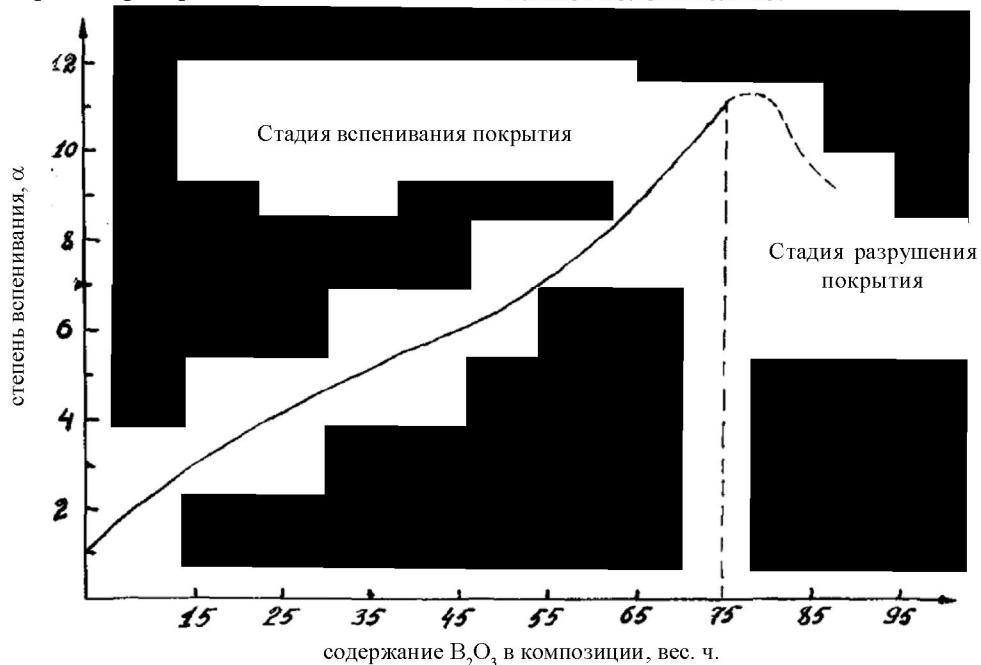


Рис. 2. Степень вспенивания эпоксидной композиции в зависимости от содержания оксида бора

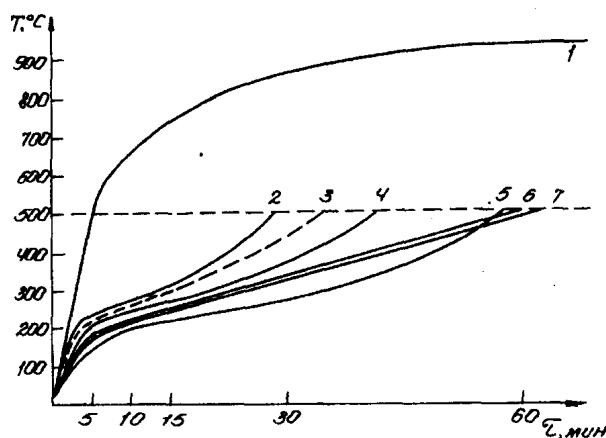


Рис. 3. Подъем температуры на подложке огнезащитных вспенивающихся покрытий по заданному температурному режиму (кривая 1) при скорости потока воздуха 1–3 м/с.

- 1 – температурный режим на поверхности покрытия;
- 2 – покрытие ОВП-1; 3 – покрытие ОВП-2;
- 4 – ОВП-2+10 вес. ч. ГДХ; 5 – ОВП-2 + 15 вес. ч. ГДХ;
- 6 – ОВП-2 + 15 вес. ч. карбонатки; 7 – ОВП-2 + 9 вес. ч. стекловолокна + 10 вес. ч. ГДХ

При введении 15 вес. ч. карбонатки покрытие ОВП-2 выдерживает 60 мин, т.е. огнезащитные свойства повышаются. Добавка 9 вес. ч. кварцевого стекловолокна и 10 вес. ч. ГДХ (гидразиндигидрохлорид) способствует снижению температуры подложки покрытия с B_2O_3 в течение 63 мин. Применение ГДХ обеспечивает образование хлорсодержащих продуктов при действии пламени, которые являются ингибиторами горения, благодаря чему покрытие не горит при выносе из пламени. Гидразиндигидрохлорид сдвигает температуру воспламенения композиции от 650 до 860 °С и снижает температуру вспенивания [11].

Испытания ОВП в пропан-воздушном пламени с температурой 1100 °С показали, что гидразиндигидрохлорид обуславливает появление мелкопористого прочного пенококса, ингибируя горение в газовой фазе. Таким образом, установлена возможность получения огнезащитных вспенивающихся покрытий на основе эпоксидных смол для металлических конструкций.

Ранее [4] автором при исследовании разреза вспененного карбонизованного слоя после горения было показано, что при совместном присутствии гидразина сернокислого и кобальта борнокислого уменьшается диаметр пор в средней части карбонизованного слоя и исчезает сплошной кратер в нижней части. Элементным анализом установлено, что содержание азота в поли-

мерной композиции, содержащей дополнительно гидразин сернокислый, понижается в верхней части пенококса в 13–14 раз, в средней и нижней частях – в 4–5 раз. Горение протекает с поверхности полимерной композиции. Снижение горючести может быть обеспечено получением мелкопористого вспененного кокса в верхнем слое полимерной композиции, который понижает теплоприход в нижние слои.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Исследованы физико-химические параметры вспенивающихся огнезащитных покрытий: АМХ-1 и с оксидом бора – при конвективно-радиационной теплопередаче при различных режимах подачи тепла на поверхность покрытия.

2. Показано, что степень вспенивания огнезащитного покрытия зависит от оптимального содержания оксида бора, эффективность действия ОВП возрастает в присутствии вспенивающих и ингибирующих добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б.Д., Абдикаримов М.Н., Молдахметов М. Исследование огнезащитных вспенивающихся покрытий на основе эпоксидной смолы // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тезисы докл. XII симпозиума по горению и взрыву, Черноголовка, 2000. Ч. III. С. 67-69
2. Abdkarimov M.N., Zhubanov B.A., Abenov Z. A. The Influence of Phosphorus Containing Combinations on the Combustion and Decomposition of Epoxy Resin ED-20 International symposium «Chemistry of Flame Front». Almaty, Kazakhstan, October 6-9, 1997. P. 39-42.
3. Жубанов Б.А., Гибов К.М., Абдикаримов М.Н. Процессы пиролиза полимеров в условиях горения // Nehr'l'avost polymernych materialov. Bratislava, 1976. С. 30-32.
4. Абдикаримов М.Н. Исследование процессов горения вспенивающихся огнезащитных покрытий в поверхностном слое // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. 1998. № 3(11). С. 138-139.
5. Довличин Т.Х., Жубанов Б.А., Гибов К.М. Огнезащитные полимерные покрытия // Труды ИХН АН КазССР. 1979. Т.40. С. 43-56.
6. Гибов К.М., Абдикаримов М.Н. Пиролиз полимеров при горении // Синтез и исследование мономеров и полимеров. Алма-Ата: Наука, 1983. С. 151-167.
7. Гибов К.М., Капырина В.Я., Довличин Т.Х. Огнезащитные композиции на основе эпоксидной смолы // Пласт. массы. 1977. № 12. С.46-47
8. Колесников Б.Я. Особенности горения и замедления горения эпоксидного полимера как типичного карбонизующегося: Автореф. дис. ...докт. хим. наук. М., 1988. 42 с.
9. Kolesnikov A.B., Kolesnikov B.Ya. Epoxy Polymer Gasification under Combustion // Eurasian ChemTech. Journal. 2000. V. 2, N 2. P. 191-200.

10. Колесников Б.Я. Перспективы совершенствования и применения физической модели горения и замедления горения карбонизирующих полимеров // IV международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / Наукоинженерия». 22-24 июня. Алматы, 2006. С. 242-244.

11. Гибов К.М., Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А. О роли конвективной тепловой энергии и кислорода в пламени при горении полимеров // Высокомолек. соед. 1978. №12. 20А. С. 2688-2693.

12. Абдикаримов М.Н. Влияние фосфазеновых соединений на горючность эпоксидной смолы // Труды научной конференции молодых ученых АН КазССР, посвященных

XIX съезду ВЛКСМ. Алма-Ата, 1982. С. 232-241. Деп. КазНИИНТИ

13. А.с. 892940 СССР. Госреестр изобретений от 21 августа 1981г.

Резюме

Эпоксид көбікtenetін жабулардың көбікtenу процестері зерттелді. Жану полимер композициялардың бетінен басталатыны байқалды. Жануды азайту үшін жабудың жогарғы бетінде қатты ұсақ кокстың пайда болуы қажет, сонда төменгі қабатқа жылу келу азайды.