

ИНТУМЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИЙ, ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ*

Т.С. Истомина, *Институт технической химии УрО РАН*

Т.Г. Тиунова, *Институт технической химии УрО РАН*

Т.Е. Ощепкова, *Институт технической химии УрО РАН*

С.А. Астафьева, *Институт технической химии УрО РАН*

Получены новые интумесцентные материалы, определены их свойства. Обоснована целесообразность использования углеродного сырья (каменноугольных пеков, нефтяной коксующей добавки) в качестве коксо- и порообразующего компонента. Испытания в изотермическом и динамическом режимах, а также исследование свойств полученных материалов позволяют предположить, что данные материалы могут быть эффективны в качестве тепловой защиты в экстремальных условиях.

Ключевые слова: *интумесцентные материалы, теплозащита, полимерные композиционные материалы, пенококс.*

Главным направлением в современном материаловедении является создание композиционных материалов с заданными свойствами, среди которых полимерным принадлежит ведущая роль. Их развитие связано с разработкой новых связующих, которые, кроме высоких механических показателей, должны обладать тепло- и термостойкостью, химической стойкостью и, безусловно, технологичностью, поскольку существует связь между свойствами связующего и композиционного материала. Среди связующих преобладают реакционноспособные олигомеры, и каучуки – один из наиболее известных и широко используемых классов реакционноспособных олигомеров. Материалы на основе каучуков обладают уникальным комплексом эксплуатационных свойств, что обеспечивает их успешное

использование в электротехнической, радиоэлектронной промышленности, авиа-, судостроении и машиностроении, в строительстве в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков. Однако при эксплуатации таких объектов для сохранения их работоспособности или их сохранности в случае аварийных ситуаций (например, в случае пожара) они должны быть надежно защищены от воздействия высоких температур. Этого можно достичь, применяя интумесцентные (вспучивающиеся) материалы, которые характеризуются тем, что вспучивающийся при аварийном нагревании слой увеличивается в объеме и обеспечивает удаление на некоторое расстояние от защищаемого объекта. Дру-

* Работа выполнена при финансовой поддержке программы «УМНИК», ПФО, Пермский край.

гими словами, образуется, так называемая «коксовая шапка», которая является физическим барьером между защищаемым материалом и пламенем (рис. 1).

Известным способом понижения горючести и повышения термоустойчивости полимерных материалов является ввод наполнителей, способствующих коксообразованию [1]. В качестве таких наполнителей могут быть использованы каменноугольные и нефтяные пеки, коксующие добавки. Пек – остаток, получаемый в результате перегонки каменноугольной смолы или нефтяной смолы после пиролиза, представляющий собой твердое или пластическое тело, переходящее в жидкое состояние при нагреве. Нефтяная коксующая добавка – нефтяной полукокс или искусственный «коксующийся уголь». Данные наполнители обладают высоким содержанием углерода (90÷98%) и низким выходом летучих веществ (15÷17%), что способствует образованию большего количества прочного пенококса, образующего физический барьер между защищаемой поверхностью и высокотемпературным потоком или

пламенем [4].

В данной работе исследован материал на основе карбоксилфункционального олигодиена, отвержденного эпоксидной смолой, в присутствии катализатора 2,4,6,трис-(диметиламинометил)фенола. В качестве коксо- и порообразующей добавки использовались каменноугольные пеки (высокотемпературный каменноугольный пек – ВТП (ТУ 1104-245352-395-164-98) и термоокисленный пек (ГОСТ 1038-75, термоокисление в течение 6 часов при 300°C) и нефтяная коксующая добавка (нефтяная ДК). Наполнители вводились в количестве ~ 20 мас.% свыше 100 мас.% полимерной матрицы. С целью упрочнения как исходного материала, так и пенококса, а также увеличения коксового остатка к имеющимся наполнителям была введена сажа (технический углерод). Смешение указанных компонентов проводилось в вакуумном смесителе при комнатной температуре. Отверждение проводили при 100°C в течение 12 часов.

Термические свойства полученных материалов были изучены методом синхрон-

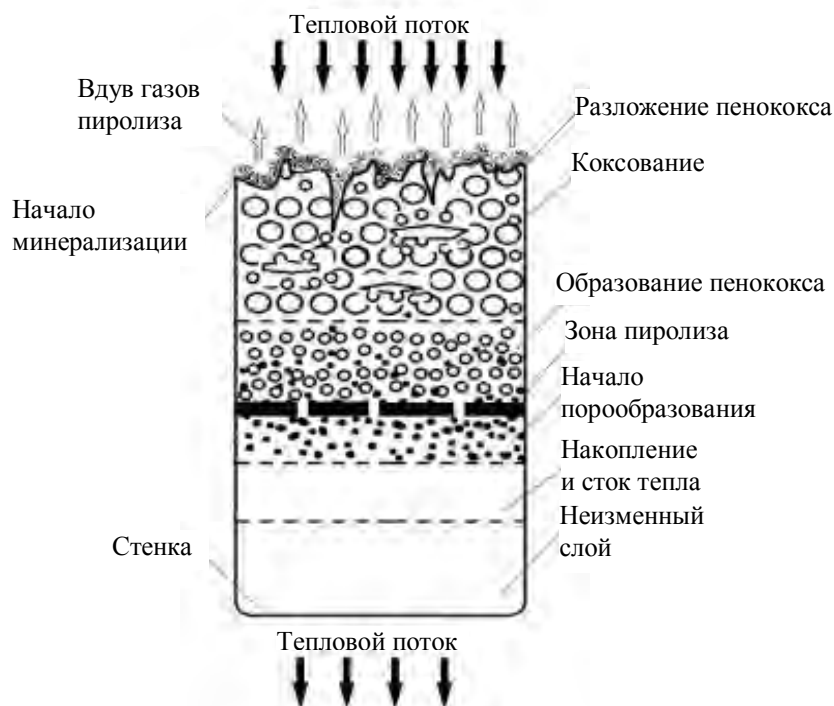


Рис. 1. Изменения, протекающие в интумесцентном материале под воздействием высокотемпературных потоков [3]

ного анализа на термоанализаторе TGA/DSC 1 фирмы METTLER TOLLEDO. Программированный нагрев осуществлялся со скоростью 20 градусов в минуту от комнатной температуры до 1000°C в атмосфере воздуха (держатель образца – тигли из оксида алюминия, 70 мкл).

Теплопроводность и теплоемкость материалов определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822^e фирмы METTLER TOLLEDO при скорости сканирования 5 градусов в минуту.

Механические испытания отвержденных материалов проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 3365 при скорости растяжения (500 мм/мин) и температуре (50±1)°C и (25±1)°C на образцах-лопатках.

Пенококк, полученный после сжигания образцов, исследовали на сканирующем электронном микроскопе Mini-SEM Evexium H 1000.

Также полученные материалы исследовались в изотермическом режиме. Образцы цилиндрической формы с диаметром 7 мм и высотой 3 мм были помещены в тигли из оксида алюминия объемом 150 мкл и выдержаны при температуре от 250 до 600°C с шагом в 50 градусов. Время испытания при каждой температуре составило 20 минут.

Исследование термических свойств вышеуказанных наполнителей показало, что наибольшей термоокислительной стабильностью, а также наибольшим коксовым остатком (КО) обладают нефтяная

ДК, ВТП и термоокисленный каменноугольный пек № 1 (табл. 1).

По данным термогравиметрического анализа наполненных материалов (рис. 2) видно, что начало деструкции как полимерной матрицы, так и наполненных материалов находится в области высоких температур (315÷360°C). Интенсивное разложение наблюдается при температурах 400÷475°C и сопровождается быстрым процессом потери массы материалов, то есть интенсивной деструкцией и разложением, что обеспечивает поступление низкомолекулярных веществ в зону диффузионного пламени горящего материала, что способствует разбавлению газообразных продуктов пиролиза и препятствует их воспламенению. Резкое изменение угла наклона кривых потери массы образцов в области температур 390÷490°C свидетельствует о протекании процессов интенсивного коксообразования. Интенсификация процессов коксообразования в конденсированной фазе полимерной матрицы приводит к образованию на поверхности горящего полимера вспененного кокса – своеобразной «шапки», прикрывающей поверхность деструктирующего полимера от мощного теплового потока с высокими температурными градиентами, исходящего от диффузионного пламени. Такие «шапки» хорошо видны на фотографиях (рис. 3, 4).

Образовавшийся пенококк служит защитным барьером для поверхности полимера, резко уменьшает подвод тепла к зоне деструкции и, соответственно, снижает раз-

Таблица 1

Термические свойства наполнителей

| Наполнитель | Потеря массы при температуре (°C) | | | Величина коксового остатка (%) по ТГ-кривой | |
|---|-----------------------------------|-----|-----|---|---------|
| | 5% | 10% | 50% | T=500°C | T=600°C |
| Нефтяная ДК | 451 | 474 | 581 | 82 | 43 |
| ВТП | 300 | 377 | 686 | 79 | 67 |
| Термоокисленный каменноугольный пек № 1 | 346 | 390 | 672 | 81 | 67 |
| Термоокисленный каменноугольный пек № 2 | 265 | 309 | 619 | 65 | 55 |
| Термоокисленный каменноугольный пек № 3 | 226 | 251 | 476 | 49 | 39 |
| Термопрепарированный пек | 341 | 402 | 677 | 81 | 69 |

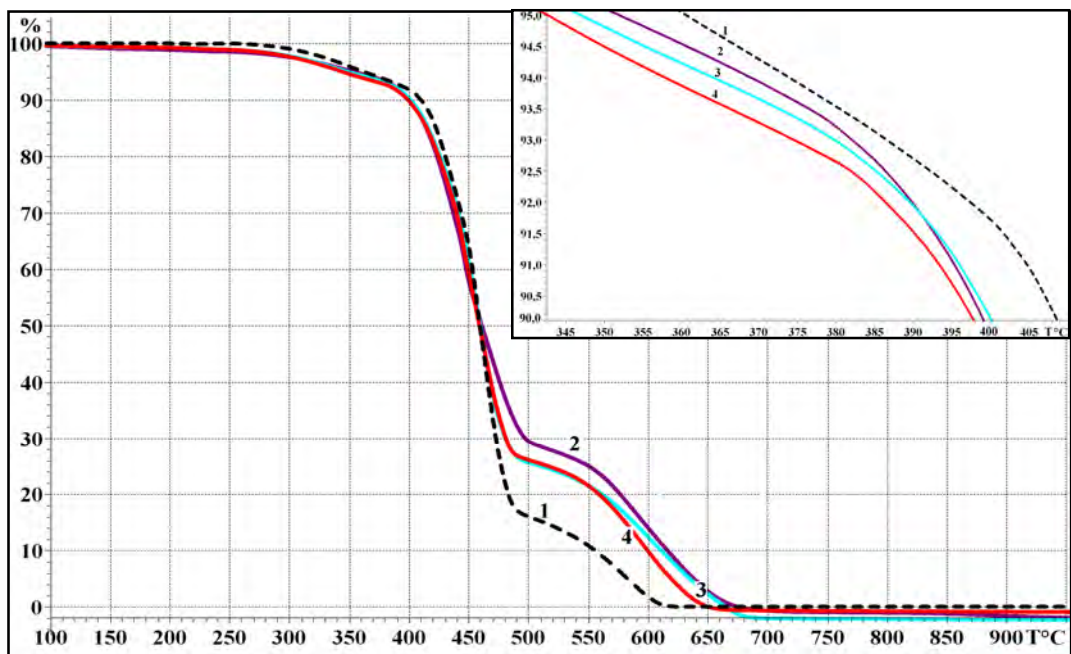


Рис. 2. Термогравиметрический анализ материалов. Кривые: 1 – каучук-эпоксидная матрица; 2 – каучук-эпоксидная матрица, наполненная нефтяной ДК; 3 – каучук-эпоксидная матрица, наполненная высокотемпературным каменноугольным пеком; 4 – каучук-эпоксидная матрица, наполненная термоокисленным пеком



а



б

Рис. 3. Образец эластомера, наполненного термоокисленным каменноугольным пеком № 1 до (а) и после (б) испытания в изотермическом режиме при 600°C



а

б

в

Рис. 4. Образцы эластомеров ненаполненной полимерной матрицы (а), эластомера, наполненного термоокисленным каменноугольным пеком № 1 (б) и нефтяной ДК(в) после испытаний в изотермическом режиме при 600°C

ложение материала и поступление горючих продуктов в зону пламени. Процессы тепло-массопереноса сдвигаются в сторону затухания пламени, что и приводит к уменьшению горючести полимеров (табл. 2).

Следует отметить, что структура образующегося пенококса у изученных материалов различна (рис. 5, 6).

Так, после испытаний в изотермическом режиме материала, наполненного нефтяной ДК, образуется твердый, жесткий и трудноразрушаемый коксовый остаток черного цвета. Такой коксовый остаток хорошо защищает полимерный материал от воздействия тепла и пламени, что приводит к высоким значениям кислородного индекса (КИ) и, соответственно, затрудняет горение материала. Коксовый остаток, образующийся после испытания эластомеров, наполненных термоокисленным пеком № 1 также черного цвета, однако, покрыт копотью в результате сажеобразования, рыхлый по структуре и легко разрушается.

Исследование термических, физико-механических и теплофизических свойств полученных интумесцентных материалов (см. табл. 2) позволяет сделать вывод о том, что ввод углеродного сырья увеличивает кислородный индекс материалов в 1,5 раза и повышает выход коксового остатка более чем в два раза, что говорит о снижении горючести материалов.

Немаловажными характеристиками интумесцентного материала являются изменение массы образца в процессе функционирования, кратность вспучивания, пористость и плотность образовавшегося пенококса. В табл. 3 приведены экспериментальные данные для указанных характеристик материала, наполненного термоокисленным пеком № 1, и образующегося пенококса в зависимости от температуры термостатирования.

Приведенные данные демонстрируют, что максимальная кратность вспенивания достигается при 500°C и составляет 5,9 единиц. Видно, что к 500°C кокс дос-

Таблица 2

Физические, теплофизические, термические и физико-механические свойства каучук-эпоксидных эластомеров

| Показатель | Материал | | | |
|--|------------------------|----------------------------------|----------------|--------------------|
| | Материал с нефтяной ДК | Материал с термоокисленным пеком | Материал с ВТП | Полимерная матрица |
| Плотность, г/см ³ | 1,10 | 1,10 | 1,09 | 1,02 |
| Условная прочность при растяжении (23°C), МПа, не менее | 5,15 | 4,80 | 4,70 | 6,52 |
| Относительное удлинение при разрыве (23°C), %, не менее | 95 | 90 | 95 | 199 |
| Относительное остаточное удлинение (°C), %, не более 20 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| Температуропроводность, $\alpha \cdot 10^{-7}$ м ² /с | 2,04 | 2,06 | 2,80 | 1,26 |
| Теплопроводность, Вт/(м·К) | 0,25 | 0,28 | 0,35 | 0,17 |
| Потеря массы при температуре (°C): 5% | 320 | 309 | 335 | 360 |
| 10% | 385 | 373 | 385 | 410 |
| 50% | 461 | 458 | 460 | 459 |
| Величина коксового остатка (КО), % по ТГ-кривой: T=500°C | 35 | 33 | 35 | 16 |
| T=600°C | 24 | 24 | 25 | 2 |
| Кислородный индекс* | 28 | 27 | 27 | 18 |

Примечание: * КИ=17,5+0,34 КО [2]

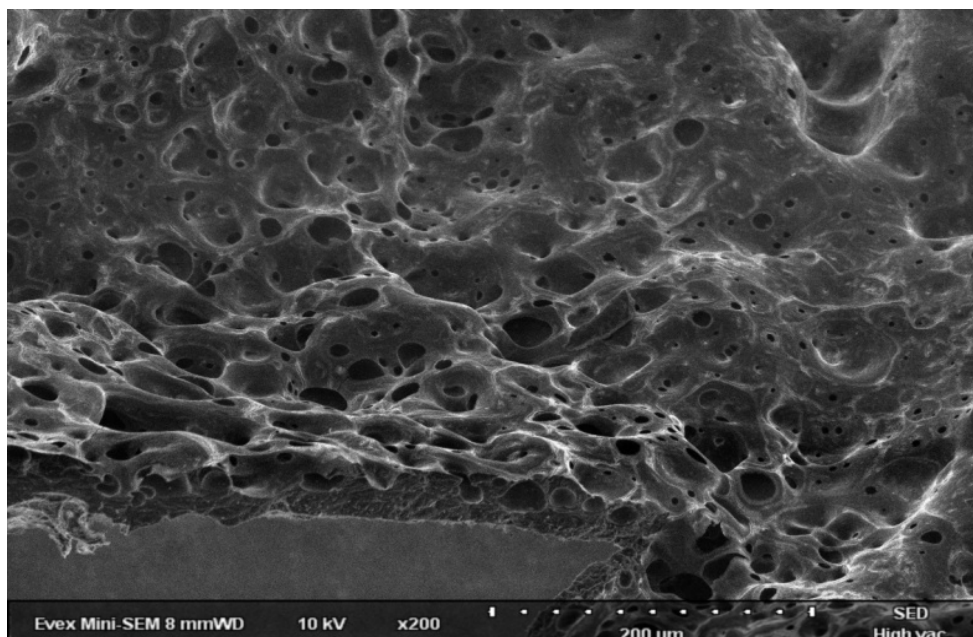


Рис. 5. Микроструктура коксового остатка после испытания образца с нефтяной ДК в изотермическом режиме при 600°C [1]

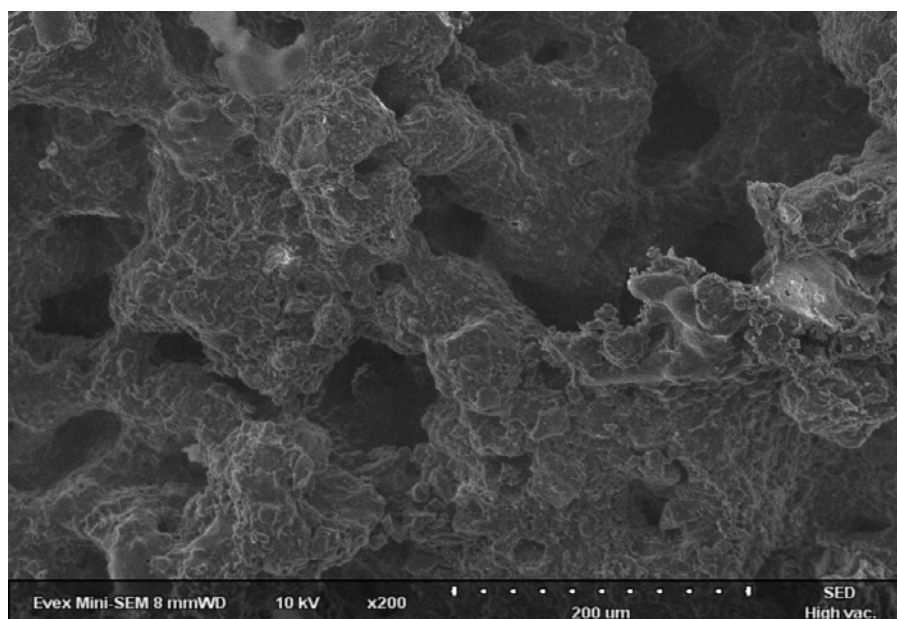


Рис. 6. Микроструктура коксового остатка после испытания образца с термоокисленным пеком № 1 в изотермическом режиме при 600°C [1]

Таблица 3

Изменение кратности вспучивания, плотности и пористости пенококса

| Температура испытаний, °С | Кратность вспучивания | Плотность пенококса, г/см ³ | Пористость пенококса | Коксовый остаток, % |
|---------------------------|-----------------------|--|----------------------|---------------------|
| 250 | 0,0000 | 1,1049 | 0,0027 | 99,7264 |
| 300 | 0,0000 | 1,0780 | 0,0270 | 97,2973 |
| 350 | 0,0213 | 0,9238 | 0,1661 | 85,1613 |
| 400 | 0,8457 | 0,4254 | 0,6393 | 65,7805 |
| 450 | 2,5053 | 0,0934 | 0,9280 | 29,5352 |
| 500 | 5,9453 | 0,0397 | 0,9666 | 22,9973 |
| 550 | 1,2576 | 0,0513 | 0,9608 | 10,4329 |
| 600 | 0,1833 | 0,0653 | 0,9439 | 6,6240 |

тигает своей максимальной пористости, а сам материал – минимальной плотности. То есть можно сказать, что весь материал к этой температуре полностью превратился во вспененный кокс.

При испытании в условиях «термоудара» в течение двух минут коксовый оста-

ток составляет 19%, а за 20 минут ~7%, то есть в условиях быстрого (экстремального) нагрева «коксовая шапка» сохраняется почти в 3 раза дольше, а значит, лучше выполняет свои защитные функции, следовательно, разработанные материалы эффективны.

Библиографический список

1. *Истомина Т.С., Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Москалев И.В.* Модификация каучук-эпоксидной матрицы углеродным сырьем для теплозащитных материалов // *Каучук и резина.* – 2016. – № 2. – С. 46–49.
2. *Кодолов В.И.* Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
3. *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms / ed. by T.R. Hull, B.K. Kandola // Royal Society of Chemistry: Thomas Graham House, Cambridge, 2009. – 454 p.*
4. *Van Krevelen D.W.* Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials // *Polymer.* – 1975. – Vol. 16. – № 8. – P. 615.

INTUMESCENT MATERIALS FOR HEAT-SHIELDING OF CONSTRUCTIONS OPERATING UNDER EXTREME CONDITIONS

T.S. Istomina, T.G. Tiunova, T.E. Oshchepkova, S.A. Astafyeva

Institute of Technical Chemistry UB RAS

Novel intumescent materials have been obtained and the properties of these materials have been thoroughly studied. The use of carbon raw materials (coal pitch, oil coking additive) as a coke- and pore-forming component was shown to be efficient. According to the results of the material testing in isothermal and dynamic modes, as well as the study of the properties of the obtained materials, one can suppose that these materials can be used for heat-shielding under extreme conditions.

Keywords: intumescent materials, heat-shielding, polymer composites, foam coke.

Сведения об авторах

Истомина Татьяна Станиславовна, младший научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полимеров, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: IstominaS@yandex.ru

Тиунова Татьяна Георгиевна, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полимеров, ИТХ УрО РАН; e-mail: Tiunova56@yandex.ru

Ощепкова Тамара Евгеньевна, инженер лаборатории структурно-химической модификации полимеров, ИТХ УрО РАН; e-mail: oshchepkova@yandex.ru

Астафьева Светлана Асылхановна, кандидат технических наук, заведующая лабораторией структурно-химической модификации полимеров, ИТХ УрО РАН; e-mail: svetlana-astafeva@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 26.10.2017 г.