

УДК 699.81:667.621

Е.А. Серкова¹, О.Б. Застрогина¹, С.Л. Барботько¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
НОВЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ В СОСТАВЕ СВЯЗУЮЩИХ
ДЛЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИНТЕРЬЕРА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-24-34

В настоящее время доля полимерных композиционных материалов (ПКМ), применяемых в авиационной промышленности, составляет 15% от общего числа выпускаемых ПКМ. Приоритетными направлениями развития гражданской авиации являются, во-первых, снижение массы авиалайнера, что значительно снижает расход топлива и ведет к снижению стоимости перевозок, и, во вторых – повышение безопасности полетов. Безопасность связана с надежной работой в целом всех систем, узлов и элементов конструкции пассажирского самолета, и, в частности, с пожаробезопасностью и нетоксичностью материалов, используемых в интерьере. В статье описаны исследования влияния новых экологически безопасных фосфорорганических антипиренов на свойства полимерных материалов внутренней отделки (интерьера) лайнера.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, антипирены, фосфорорганические соединения, материалы интерьера, пожаробезопасность.

Е.А. Serkova¹, O.B. Zastrogina¹, S.L. Barbotko¹

**STUDY OF THE POSSIBILITY OF USE OF NEW
ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ORGANOPHOSPHORUS
FLAME RETARDANTS IN THE COMPOSITION OF BINDERS
FOR INTERIOR FIRE SAFETY MATERIALS**

At present, the share of polymer composite materials (PCM) used in the aviation industry is 15% of the total number of PCM produced. The priority directions for the development of civil aviation are, firstly, the reduction of the weight of an airliner, which significantly reduces fuel consumption and leads to a reduction in the cost of transportation, and secondly, increasing flight safety. Safety is associated with the reliable operation of all systems, components and structural elements of a passenger aircraft, and in particular, with fire safety and non-toxicity of materials used in the interior. The article describes the study of the impact of new environmentally safe organophosphorus flame retardants on the properties of polymeric materials of interior decoration (interior) liner.

Keywords: polymer composite materials, flame retardants, organophosphorus compounds, interior materials, fire safety.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие техники привело к увеличению использования новых материалов с улучшенными характеристиками [1]. В связи с этим широкое применение получили полимерные материалы. Но наряду с многочисленными достоинствами таких материалов и зачастую уникальными свойствами они имеют и недостатки [2, 3]. Наиболее значимым недостатком полимерных материалов является их пожарная опасность из-за

использования в своем составе органических соединений, которые подвержены горению, в некоторых случаях даже больше, чем дерево. Опасными факторами при горении являются как само распространение пламени, так и дымообразование и выделение токсичных газов при разложении материалов [4]. Таким образом, широкое распространение полимерных материалов привело к необходимости решения задач по снижению пожарной опасности данных материалов [5].

Основным условием горения материалов является наличие окислителя. Сам процесс горения может протекать на поверхности материала как в конденсированной фазе, в которой происходит разложение материала, так и в газовой фазе, где уже идет разложение и окисление низкомолекулярных продуктов деструкции [6]. Для предотвращения или снижения интенсивности процесса горения могут быть использованы следующие основные направления:

- 1 – применение огнезащитных покрытий;
- 2 – введение негорючих наполнителей;
- 3 – модификация полимерной матрицы;
- 4 – введение антипиренов – замедлителей горения [7].

К *первой* группе относятся огнезащитные лаки, краски, пленки и др. – по сути, данный способ подразумевает поверхностную пропитку (нанос) полимерных материалов огнезащитными составами. Основным недостатком данного способа является возможность отслоения поверхностного слоя от материала при повышенных температурах, что в свою очередь может приводить к возгоранию и интенсивному горению самого защищаемого материала.

Ко *второму* способу относится фактически создание полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые кроме полимерной матрицы имеют инертный наполнитель: дисперсный (рубленые стекловолокна, микросферы, термостойкие соли, гидроксиды металлов, перлит и т. п.) или непрерывный (стекло- или углеволокна, стекло- или углеткани и т. п.). К сожалению, для существенного улучшения характеристик пожаробезопасности необходимо значительное введение наполнителей (50–70% и более от общей массы ПКМ), что может привести к ухудшению физико-химических показателей ПКМ.

Третий способ подразумевает химическую модификацию полимерной матрицы с введением активных групп, препятствующих развитию горения конечных материалов. Наиболее распространено введение в смолу атомов галогена (брома и хлора), фосфора, бора и азота. Однако данная модификация приводит к изменению физико-химических свойств олигомеров, к тому же материалы на основе галогенированных смол являются сильнодымящими и продукты разложения таких материалов токсичны [8].

Четвертый способ снижения горючести наиболее распространен при изготовлении ПКМ. Разнообразие типов соединений, используемых в качестве антипиренов, позволяет их применять в различных полимерных композициях и тем самым варьировать методами снижения горючести [8]. Основными группами соединений, которые применяются в качестве антипиренов или замедлителей горения и имеют наименьшую токсичность продуктов горения, являются соединения, содержащие в своем составе фосфор, азот, серу, бор и кремний. Фосфорорганические соединения (фосполиолы, фосфонаты и др.) составляют ~20% от всего мирового производства антипиренов [9, 10]. Как правило, данные соединения проявляют свое действие в конденсированной фазе и катализируют процессы коксообразования и тем самым уменьшают количество летучих продуктов деструкции.

Начиная с 1970 года во ФГУП «ВИАМ» велась разработка пожаробезопасных полимерных материалов для интерьера летательных аппаратов: стеклотекстолитов, углепластиков, сотовых панелей для трехслойных сотовых панелей, декоративно-отделочных и теплозащитных материалов [11]. С начала 80-х годов, когда ужесточились требования по пожаробезопасности полетов и по нормам летной годности, прописанным

в Авиационных правилах АП-25 [12], стали требовать проверки материалов на дымообразование (D_{\max} – не более 200) и тепловыделение (не более 65 кВт/м²), наиболее широкое применение в ПКМ для снижения данных показателей нашли фосфорсодержащие антипирены – трифенилфосфат, полифосфат аммония, Фостетрол, Фосдиол А, Фосполиол II и др.

Разработанные во ФГУП «ВИАМ» трехслойные сотовые панели состоят из обшивок из стеклотекстолитов на основе связующих ФП-520, ФПР-520, ЭП-2МК и др. и сотового заполнителя полимерсотопласта ПСП-1 на основе арамидной бумаги Nomex или Фенилон, пропитанной связующим БФОС (табл. 1). Все перечисленные связующие содержат в своем составе фосфорорганические антипирены Фосдиол А или Фосполиол II.

Таблица 1

Разработанные во ФГУП «ВИАМ» пожаробезопасные материалы

Связующее	Применяемый антипирен	Материал	Пожаробезопасность
ФП-520 или ФПР-520	Фосдиол А	Стеклопластик СТ-520-15 или СТ-ФПР-520Г – для обшивок сотовых панелей интерьера самолетов	Трудногорящий, слабодымящий
БФОС	Фосполиол II	Полимерсотопласт ПСП-1 – для сотовых панелей интерьера самолетов	То же
ЭП-2МК	Фосдиол А	Стеклопластик ЭПС-2Т-15 – для обшивок сотовых панелей интерьера самолетов	Самозатухающий, среднедымящий
РС-Н*	–	Стеклопластик ВПС-39П – для обшивок сотовых панелей интерьера самолетов	Трудногорящий, практически не выделяющий дыма

* Разработка в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» [13].

В последние годы в связи с ограничением производства дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты, который входит в список №2 «Конвенции о запрещении разработки, накопления и применения химического оружия и его уничтожении» [14] и является сырьем для антипиренов Фосполиол II, Фосдиол А и Фостетрол, возникла проблема с их наработкой. Для решения данной проблемы появилась необходимость разработки методов синтеза и технологии получения экологически безопасных фосфорсодержащих антипиренов взамен используемых. Эта задача решалась во ФГУП «ГосНИИОХТ» [15] в рамках ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортозамещающих материалов и малотонажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009–2011 годы и на период до 2015 года».

В качестве критериев оценки экологической безопасности используются: токсичность исходного сырья и целевых продуктов, отходность производства (количество образующихся сточных вод на 1 т целевого продукта) и наличие опасных производственных факторов (рабочее давление в реакторе синтеза). Разработанные антипирены имеют III–IV класс опасности по исходным компонентам (умеренно опасные и малоопасные вещества), производятся при атмосферном давлении и классифицируются как малоопасные вещества (IV класс опасности).

Данная работа направлена на исследование эксплуатационных и технологических свойств существующих связующих и материалов, содержащих новые экологически безопасные антипирены, взамен Фосдиола А и Фосполиола II.

Материалы и методы

В ходе проводимой работы исследовали 15 экспериментальных образцов фосфорорганических антипиренов, предоставленных ФГУП «ГосНИИОХТ», на содержание фосфора, гидроксильных групп, кислотность и рН аналитическими методами (ТУ2226-115-00210045–2000, ГОСТ 9.902–81).

Изготовление связующего БФОС и пропитку сотоблоков проводили в соответствии с ТР7-1229–77. В спиртовой раствор резольной фенолформальдегидной смолы при перемешивании загружали антипирен, а затем реакционную массу перемешивали при температуре 50–60°C в течение нескольких часов. Сотоблок пропитывали связующим в специальных ваннах, заполненных связующим до метки, обеспечивающей полное погружение сотоблока. Для равномерной пропитки сотоблок выдерживали в ванне в течение 3–5 мин, после чего его оставляли в вертикальном положении при комнатной температуре при вентиляционном обдуве. Дальнейшую термообработку сотоблока производили по ступенчатому режиму нагрева – от 100 до 180°C.

Синтез связующего ФП-520 проводили по ТР25-276–95.

Физико-химические и технологические свойства модифицированных фенолформальдегидных связующих ФП-520 и БФОС исследовали по ГОСТ Р 52487–2005, ГОСТ 33–2000, ТУ1-595-25-276–95, ГОСТ 18329–73.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в режиме испытаний: динамический нагрев от 25 до 500°C со скоростью 10°C/мин; навески 5–15 мг – исследован температурный интервал отверждения экспериментальных образцов связующих ФП-520, БФОС и препрега на связующем ФП-520.

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) по ASTM E2550-07 исследован температурный интервал деструкции отвержденных экспериментальных образцов связующего ФП-520.

Определение физико-механических и пожаробезопасных свойств полученных материалов: стеклотекстолита СТ-520-15, полимерсотопласта ПСП-1, трехслойных сотовых панелей на основе модифицированных связующих ФП-520 и БФОС – проводилось в соответствии с ГОСТ 9550–81, ГОСТ 11262–80, ГОСТ 25.602–80, ГОСТ 4648–71 и АП-25 Приложение F.

Результаты

Все исследуемые антипирены являются вязкими прозрачными жидкостями от светло-желтого до желтого цвета. Содержание фосфора в них меняется от 6,83 до 20,45% (табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические свойства антипиренов

Антипирен	Содержание P, %	Содержание OH, %	Кислотность, %	pH
1	13,04	7,7 (расчет)	–	4,75
2	11,12	12,8 (расчет)	–	6,69
3	13,44	11,6 (расчет)	–	3,66
4	20,45	13,85	–	1,35
5	6,83	12,9	–	1,95
6	12,95	4,90	–	2,32
7	7,63	9,44	–	1,75
7.2	8,55	10,34	1,58	–
7.3	8,22	12,46	1,28	–
7.4	8,36	11,40	1,16	–
8	9,83	10,43	–	2,35
9	11,33	9,22	–	2,20
9.2	12,85	8,02	0,61	–
10	13,61	8,30	0,76	–
10.2	12,66	6,60	0,74	–
Фосдиол А	Не менее 13,5	8–10	–	3,75
Фосполиол II	Не менее 10	10–15	–	4,42

С целью получения наиболее близких аналогов Фосполиола II и Фосдиола А, являющихся производными пентаэритрита и диэтиленгликоля, во ФГУП «ГосНИИОХТ» синтезированы две серии фосфорорганических соединений: одна – на основе пентаэритрита (антипирены 3, 5, 7, 7.2, 8, 10.2), другая – на основе диэтиленгликоля (антипирены 1, 2, 4, 6, 9, 9.2, 10). Исходными фосфорорганическими соединениями также были: трихлорфосфин, диметилфосфит и ангидрид метоксиметилфосфоновой кислоты.

При определении содержания спиртовых гидроксильных групп в образцах антипиренов 1–3 оказалось, что образцы нерастворимы в пиридине, а также в ацетоне и толуоле, что затрудняло их использование в составе связующих для материалов интерьера.

Взаимодействие антипирена 4 с фенольными связующими привело к резкому нарастанию вязкости и снижению их жизнеспособности, возможно, данный эффект проявляется за счет высокой кислотности антипирена (рН=1,35).

Антипирены 3, 5, 7, 8 и 10.2 являются реакционноспособными фосфорсодержащими олигомерными полиолами – аналогами Фосполиола II. По данным ЯМР, P^{31} и H^1 , предоставленным ФГУП «ГосНИИОХТ», антипирены 7, 7.2, 7.3 и 7.4 схожи по своему строению (содержание фосфора в них находится в пределах 8%, спиртовых гидроксильных групп: 9–12%). С целью увеличения содержания фосфора и снижения кислотности данных антипиренов во ФГУП «ГосНИИОХТ» провели их модификацию, в результате которой получили антипирен 10.2 с содержанием фосфора уже 12,66%, а содержание спиртовых гидроксильных групп и кислотность снизились на 30–40%, что позволило увеличить жизнеспособность фенольных связующих ФП-520 и БФОС.

Антипирены 6, 9 и 9.2 представляют собой продукты взаимодействия трихлорфосфина, метилаля и диэтиленгликоля. Содержание фосфора в них находится в пределах 11–13%, при этом содержание спиртовых гидроксильных групп сильно различается: для антипирена 6 составляет 4,9%, а для антипиренов 9 и 9.2 увеличено до 8–9%.

Антипирен 10 получен реакцией замещения гидроксильных и метилальных групп бис-фосфоната оксидом этилена и ангидридом метоксиметилфосфоновой кислоты, с содержанием фосфора 13,61% и спиртовых гидроксильных групп 8,3%. Поскольку данные образцы антипиренов получены на основе диэтиленгликоля и содержат ~13% фосфора, их можно считать аналогами Фосдиола А, исходным продуктом для которого также является диэтиленгликоль, и содержание фосфора в котором – не менее 13%.

Изготовление и исследование свойств модифицированного новыми антипиренами связующего БФОС

Для оценки возможности замены Фосполиола II в связующем БФОС на экологически безопасный антипирен изготовлены экспериментальные образцы связующего, содержащие антипирены 3, 7.4, 10 и 10.2.

Установлено, что замена Фосполиола II на антипирен 3 не влияет на скорость желатинизации связующего, однако существенно повышает его плотность и вязкость.

При замене Фосполиола II на антипирены 7.4, 10 и 10.2 все показатели экспериментальных партий находятся на уровне показателей стандартного связующего БФОС (табл. 3).

Таблица 3

Физико-химические и технологические свойства связующего БФОС

Свойства	Значения свойств для связующего с антипиреном				
	3	10	10.2	7.4	Фосполиол II
Внешний вид	Вязкая однородная жидкость светло-коричневого цвета, не содержащая взвешенных частиц				
Массовая доля нелетучих веществ, %	59,7	55,2–55,3	55,6	54,8–57,0	55–65
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-1 при 20°C, с	222	26–69	58	35–55	15–170
Время желатинизации при температуре 165±1°C, с	91,5	66–78	74	63,5–69	50–180
Плотность при температуре 20°C, г/см ³	1,137	1,063	1,057	1,045–1,058	0,850–0,955

На кривых ДСК экспериментальных образцов связующего БФОС (рис. 1) видно, что температура начала активной реакции структурирования полимерной матрицы находится в пределах от 150 до 170°C и достигает своего максимума при температуре 190–200°C, что согласуется с режимом отверждения связующего БФОС на основе Фосполиола II.

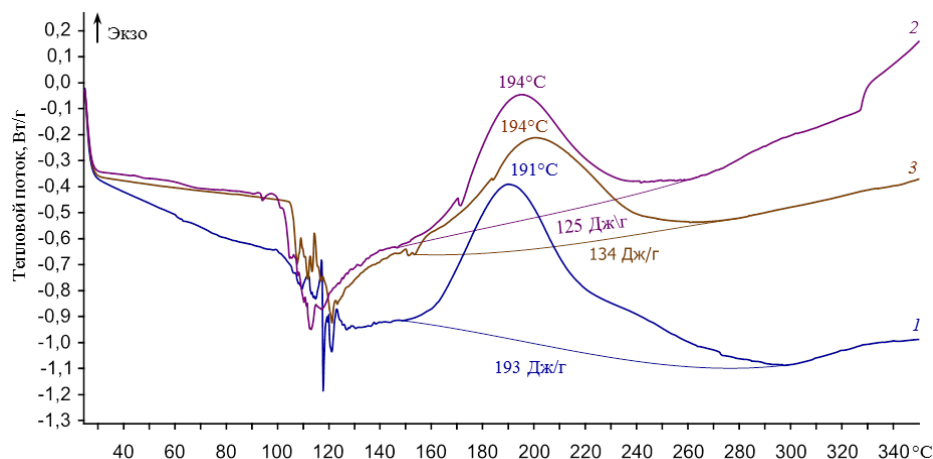


Рис. 1. ДСК-кривые процесса отверждения связующего БФОС с антипиренами 10 (1), 7.4 (2) и Фосполиол II (3)

На полученных экспериментальных партиях связующего БФОС, содержащего новые экологически безопасные антипирены, изготовлены образцы полимерсотопласта ПСП-1.

При разбавлении этиловым спиртом образцов связующего БФОС, содержащих антипирены 3 и 10.2, для достижения необходимой плотности раствора с целью улучшения технологического процесса ручной пропитки сотовых блоков, наблюдалось выпадение нерастворимого осадка, вследствие чего сделан вывод о невозможности замены Фосполиола II на антипирены 3 и 10.2 в связующем БФОС.

Введение в состав связующего БФОС антипиренов 7.4 и 10 приводит к незначительному снижению прочности при сжатии образцов ПСП-1 до 2,35–2,79 МПа, по сравнению с паспортными данными (табл. 4). Исследование пожаробезопасных свойств [16] показало, что образцы ПСП-1 по горючести и дымообразованию с новыми антипиренами относятся к самозатухающим и среднедымящим.

Таблица 4

Физико-механические и пожаробезопасные свойства полимерсотопласта ПСП-1

Свойства	Значения свойств для ПСП-1		
	БФОС+антипирен 7.4	БФОС+антипирен 10	по данным паспорта
Плотность, кг/м ³	72,4	91,6	80–105
Прочность при сжатии, МПа	2,35	2,79	3,1–4,3
Горючесть – группа	Самозатухающий		Трудногорящий или самозатухающий
Дымообразование – группа	Среднедымящий		Существеннодымящий

Изготовление и исследование свойств модифицированного новыми антипиренами связующего ФП-520

Связующее ФП-520 является полимерной основой стеклотекстолита СТ-520-15 и микросферостеклотекстолита МСТ-520, которые применяются при изготовлении пожаробезопасных трехслойных сотовых панелей для интерьера пассажирских самолетов Ту-204, Ил-96-300, а также Бе-200 и др.

Синтезированы опытные образцы фенолформальдегидного связующего ФП-520 без антипирена, с Фосдиолом А (стандартный образец) и экологически безопасными антипиренами 6, 9, 9.2, 10 и 10.2. В технологическом процессе производства связующего ФП-520 введение антипирена происходит на стадии синтеза фенолформальдегидного олигомера при температуре 60°C. Перемешивание реакционной массы ведется до полной ее гомогенизации. Отбор проб готовых связующих ФП-520 показал, что новые антипирены хорошо совмещаются с основным составом связующего (не наблюдалось расслоения системы).

Исследованы физико-химические и технологические свойства полученных экспериментальных образцов связующего ФП-520 (табл. 5).

Таблица 5

Физико-химические и технологические свойства связующего ФП-520

Свойства	Значения свойств для связующего с антипиреном						
	без антипирена	Фосдиол А	6	9	9.2	10	10.2
Внешний вид	Прозрачный раствор красно-коричневого цвета без механических включений						
Плотность при температуре 20°C, г/см ³	1,123	1,125	1,129	1,123	1,128	1,126	1,132
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с	73,9	80,8	95,2	76,4	184	86,5	167
Массовая доля нелетучих веществ, %	67,4	69,5	68,2	67,2	69,9	68,4	68,8
Время желатинизации при температуре 90±2°C, мин	129	137	117	159	140	152	140
Время желатинизации при температуре 130±2°C, с	376	234	266	242	316	237	202

Все экспериментальные образцы связующего ФП-520 представляют собой стабильные при хранении прозрачные растворы красно-коричневого цвета без механических включений с плотностью – от 1,123 до 1,132 г/см³, кинематической вязкостью – от 73,9 до 184 мм²/с, время гелеобразования при температуре 90°C составляет 117–159 мин, при температуре 130°C: 202–376 с, содержание нелетучих продуктов 67,2–69,9%.

На кривых ДСК (рис. 2) [17] образцов связующих ФП-520 видно, что в интервале температур от 100 до 160°C происходит выделение летучих продуктов и дальнейшая конденсация низкомолекулярных олигомеров и фенолоспиртов, входящих в состав связующего, протекающая также с выделением воды. При дальнейшем повышении температуры от 160°C начинается процесс отверждения связующего за счет реакции дегидроконденсации, протекающей с образованием метиленовых мостиков, а затем в области температур 190–200°C – процесс уплотнения образовавшейся трехмерной сетчатой структуры за счет удаления метиленовых групп между бензольными кольцами. Максимальный тепловой эффект наблюдается при температуре 200–240°C.

Методом ТГА исследован температурный интервал деструкции отвержденных экспериментальных образцов связующего ФП-520. При температуре 350°C потеря массы всех образцов составляет не более 6%.

Изготовление препрега на основе исследуемых партий связующего ФП-520 проводили вручную, методом пропитки раствором связующего слоев стеклоткани с последующей сушкой в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение 2 сут.

Установлено, что процесс образования полимерной матрицы из связующего ФП-520 с антипиренами 6 и 9 в препреге (рис. 3) происходит в интервале температур 140–160°C.

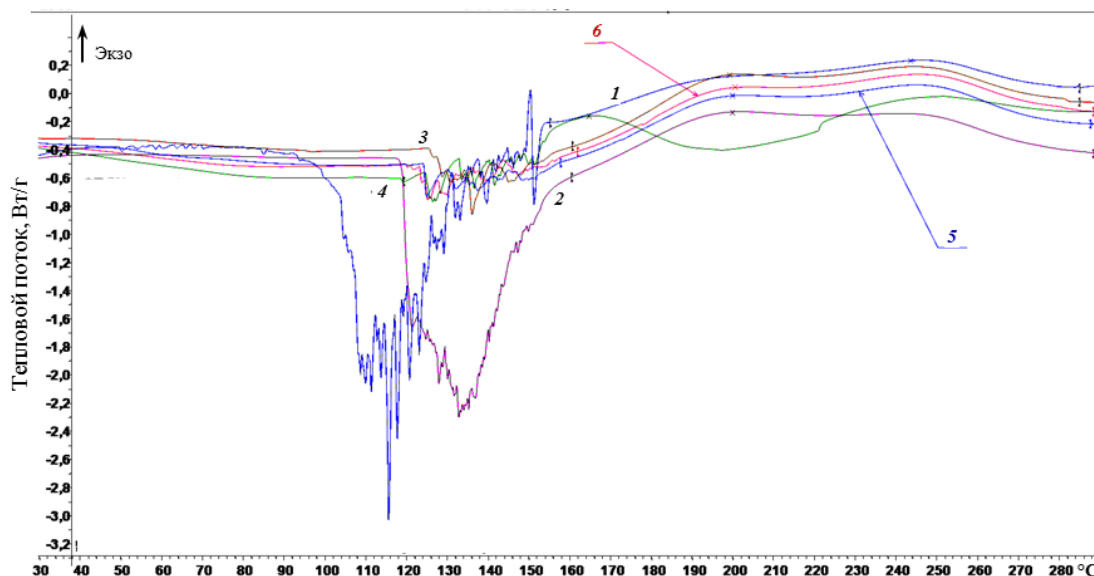


Рис. 2. ДСК-кривые отверждения связующего ФП-520 с антипиренами 6 (1), 9 (2), 10 (5), 9.2 (6) и Фосдиол А (3), 4 – без антипирена

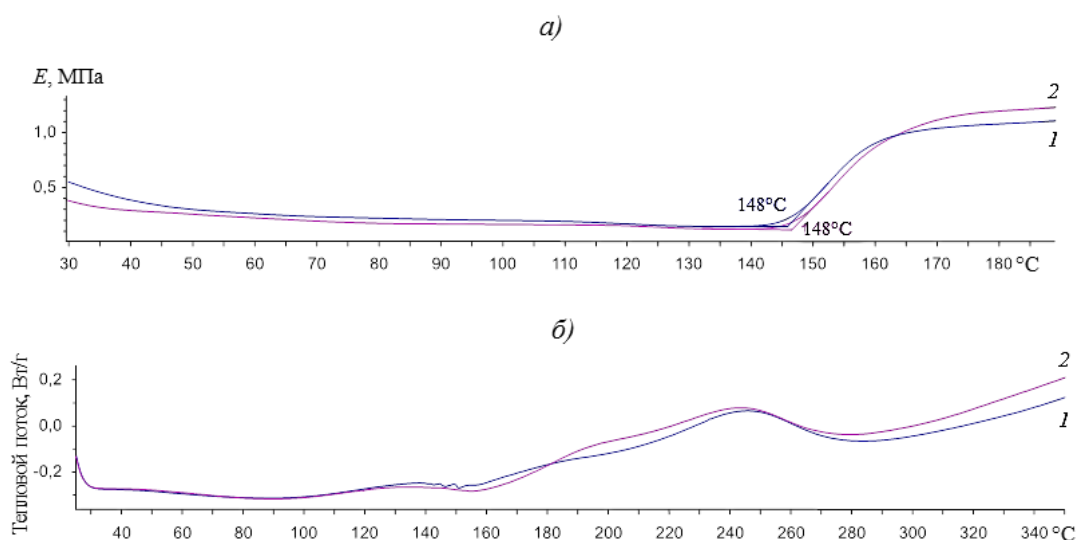


Рис. 3. ДМА- и ДСК-кривые препрега на основе экспериментальных партий связующего ФП-520 с антипиренами 6 (1) и 9 (2)

На основании полученных результатов изготовлены экспериментальные образцы стеклопластика СТ-520-15 на основе связующего ФП-520 без антипирена и с антипиренами 6, 9 и стеклоткани Т-15(П)-76. Формование стеклопластика проводили пресовым методом по ступенчатому режиму.

Исследованы физико-механические и пожаробезопасные свойства полученных стеклопластиков (табл. 6 и 7). Установлено, что замена Фосдиола А на антипирены 6, 9 и 9.2 в связующем ФП-520 приводит к снижению прочности стеклотекстолита СТ-520-15.

Таблица 6

Физико-механические свойства стеклопластика СТ-520-15 на основе связующего ФП-520 с различными антипиренами

Свойства	Значения свойств стеклопластика на основе связующего СТ-520-15 с антипиреном					
	без антипирена	6	9	9.2	10	Фосдиол А
Содержание полимера, % (по массе)	35,87	32,6	32,75	36,1	35,65	33,63
Плотность, г/см ³	1,36	1,45	1,43	1,40	1,40	1,41
Модуль упругости при растяжении, ГПа	19,0	19,3	20,2	18,3	19,0	19,5
Прочность при растяжении*, МПа	<u>265–334</u> 296	<u>205–226</u> 215	<u>216–257</u> 239	<u>240–280</u> 260	<u>236–362</u> 320	<u>326–346</u> 339
Прочность при сжатии*, МПа	<u>358–444</u> 411	<u>392–424</u> 412	<u>366–442</u> 412	<u>345–420</u> 385	<u>416–502</u> 450	<u>406–450</u> 429
Прочность при изгибе*, МПа	<u>456–489</u> 469	<u>410–547</u> 445	<u>495–526</u> 509	<u>495–560</u> 530	<u>484–513</u> 500	<u>519–547</u> 537

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Введение антипирена 10 позволяет получить стеклотекстолит с прочностными характеристиками, сравнимыми с показателями стеклопластика СТ-520-15, изготовленного на стандартном связующем ФП-520.

Образцы двухслойных стеклотекстолитов СТ-520-15 на основе экспериментальных партий связующего ФП-520, содержащих экологически безопасные антипирены, по горючести и дымовыделению относятся к самозатухающим и слабодымящим, за исключением образца из стеклотекстолита СТ-520-15 на связующем, содержащем антипирен 9, по дымообразованию этот пластик относится к среднедымящим. Показатели по тепловыделению двухслойных стеклопластиков находятся на уровне стеклопластика СТ-520-15, изготовленного на связующем ФП-520 с антипиреном Фосдиол А.

Таблица 7

Пожаробезопасные свойства стеклопластика СТ-520-15

Свойства	Количество слоев ткани	Значения свойств стеклопластика с антипиреном					
		без антипирена	Фосдиол А	6	9	10	9.2
Горючесть – группа	2	Самозатухающий					
	11	То же					
Дымообразование – группа	2	Слабодымящий			Среднедымящий	Слабодымящий	
Тепловыделение: – максимальная интенсивность выделения тепла, кВт/м ²	2	68	56	64	64	61	62
	11	128	86	61	107	105	124
– общее количество выделившегося тепла за 2 мин, (кВт·мин)/м ²	2	26	23	27	33	27	26
	11	102	79	40	84	86	98

На основе экспериментальных партий модифицированного связующего ФП-520, содержащего новые экологически безопасные антипирены 9.2 и 10, изготовлены образцы трехслойных сотовых панелей. Исследованы их физико-механические и пожаробезопасные свойства (табл. 8 и 9).

Установлено, что прочность при отрыве обшивок от сот и при изгибе находится на уровне свойств трехслойных панелей на связующем ФП-520 с Фосдиолом А.

Таблица 8

Физико-механические характеристики образцов трехслойной панели на основе связующего ФП-520 с антипиренами 9.2 и 10

Тип образца	Прочность при отдире обшивки от сот, (Н·м)/м	Прочность при четырехточечном изгибе, МПа
Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 10)+ССП-1-2,5	4,5	235
Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 9.2)+ССП-1-2,5	3,5	240
Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 10)+ПСП-1-2,5	9,0	225
Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 9.2)+ПСП-1-2,5	15,6	240

Таблица 9

Пожаробезопасные свойства образцов трехслойной панели на основе связующего ФП-520

Свойства	Значения свойств для типа образца (толщина сот 10 мм) и прессового метода формования			
	Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 10)+ +ССП-1-2,5	Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 9.2)+ +ССП-1-2,5	Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 10)+ +ПСП-1-2,5	Два слоя обшивки из препрега Т-15(П)-76+ +ФП-520 (антипирен 9.2)+ +ПСП-1-2,5
Горючесть	Самозатухающий			
Дымообразование	Слабодымящий	Среднедымящий	Слабодымящий	
Тепловыделение: – максимальная интенсивность выделения тепла, кВт/м ²	67	81	63	72
– общее количество выделившегося тепла за 2 мин, (кВт·мин)/м ²	61	89	53	82

По пожаробезопасности трехслойные панели на основе связующего ФП-520 с антипиренами 9.2 и 10 относятся к самозатухающим и слабодымящим, так же как панели на паспортизованном материале. Исключение составляет панель с наполнителем из стеклосотопласта (ССП) и на связующем ФП-520 с антипиреном 9.2. По дымообразованию этот образец относится к среднедымящим.

Наименьшими показателями по тепловыделению 53 (кВт·мин)/м² и 63 кВт/м², что соответствует нормам по АП-25, обладают образцы на связующем ФП-520 с антипиреном 10, при этом в качестве наполнителя используется полимерсотопласт (ПСП).

Обсуждение и заключения

Данная работа показала, что замена Фосполиола II на антипирены 7.4 и 10 позволяет сохранить технологию синтеза связующего БФОС и обеспечивает получение полимерсотопласта, относящегося по дымообразованию к III классу (среднедымящий) вместо IV (существенно дымящий) для паспортизованного ПСП-1.

Полученные положительные результаты свидетельствуют о целесообразности продолжения исследования возможности замены Фосполиола II в составе связующего БФОС и в направлении оптимизации состава связующего с новыми экологически безопасными антипиренами.

Анализ полученных результатов показал, что по совокупности технологических и физико-механических свойств и характеристик по пожаробезопасности связующее ФП-520 с антипиренами 9.2 и 10 обеспечивает получение стеклотекстолитов и трехслойных сотовых панелей с эксплуатационными свойствами, близкими к свойствам паспортизованного материала.

На основании исследования свойств модифицированного связующего ФП-520 можно сделать вывод о том, что антипирены 9.2 и 10 с содержанием фосфора 13% могут быть использованы как альтернатива замены антипирена Фосдиола А в составе фенолформальдегидных связующих типа ФП-520.

Исследование и разработка методов синтеза различных фосфорорганических соединений, изучение влияния их строения на свойства и закономерности превращений в полимерной матрице позволяют осуществлять обоснованный выбор антипиренов для различных ПКМ, выявлять тенденции развития в этой области и целенаправленно разрабатывать технологию получения наиболее перспективных замедлителей горения [16].

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ГосНИИОХТ» С.А. Жесткову, М.Е. Жидкову, Е.А. Фокину за разработку новых экологически безопасных фосфорорганических антипиренов, а также сотруднице ФГУП «ВИАМ» Н.И. Швецу за ведение данной НИР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2. С. 16–22.
3. Раскутин Е.А. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
4. Барботько С.Л., Кириллов В.Н., Шуркова Е.Н. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 56–63.
5. Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. и др. Полимерные материалы пониженной горючести. М.: Химия, 1986. 224 с.
6. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. М.: Знание, 1981. Сер.: Химия. №10. 63 с.
7. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
8. Чиждова М.А., Хайруллин Р.З. Токсичность продуктов горения полимерных материалов при введении в их состав антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №9. С. 144–145.
9. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. и др. Замедлители горения для полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. №7. С. 71–86.
10. Шаов А.Х., Аларханова З.З. Последние достижения в области создания огнестойких полимерных материалов // Пластические массы. 2005. №6. С. 7–20.
11. Застрогина О.Б., Швецу Н.И., Серкова Е.А., Вешкин Е.А. Пожаробезопасные материалы на основе фенолформальдегидных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №7. С. 22–28.
12. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат. 2009. 274 с.
13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Организация по запрещению химического оружия // Конвенция о химическом оружии. URL: <http://www.opcw.org/ru> (дата обращения: 26.11.2018).
15. Березкин М.Ю., Турыгин В.В., Худенко А.В. и др. Электрохимический синтез разноразмерных триалкилфосфатов // Электрохимия. 2011. Т. 47. №10. С. 1272–1275.
16. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
17. Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Столянков Ю.В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа // Авиационные материалы и технологии. 2015. №3 (36). С. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.