

УДК 691.17

*А.М. Орлова, М.Н. Попова***ПРИМЕНЕНИЕ
ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПОКРОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Приведено описание разработанных авторами составов и технологий получения защитно-покровных материалов на основе модифицированных фенолформальдегидными олигомерами стеклотканей и бумаги, обладающих высокими физико-химическими свойствами, долговечностью и химической стойкостью.

Ключевые слова: защитно-покровные материалы, фенолформальдегид, олигомеры, долговечность, химическая стойкость.

При строительстве и ремонте трубопроводов и технологического оборудования требуется большое количество защитно-покровных материалов (ЗПМ) для защиты изоляции от атмосферных и механических воздействий. Кроме того, на предприятиях с повышенным выделением агрессивных веществ (например, H_2S , паров кислот и др.) эти материалы быстро корродируют и выходят из строя. Поэтому нами была поставлена задача — разработать составы и технологии получения ЗПМ на основе стеклотканей и бумаги, модифицированные фенолформальдегидными олигомерами, которые обладают высокими физико-механическими свойствами, долговечностью и химической стойкостью. Кроме того, к ЗПМ предъявляются требования пониженной пожарной опасности [1] с целью исключения возможности возникновения пожара от маломощных источников пламени (от которых происходит до 80 % пожаров) и быстрого его распространения по трубопроводу. В промышленности допускается применение только трудногорючих и трудновоспламеняемых материалов (показатель возгораемости $K = 0,5 \dots 1,0$) [2] или группы Г-1, Г-2 [3]. В ряде случаев к материалам предъявляются также требования повышенной теплостойкости (>120 °С), стойкости к воспламенению [4], распространению пламени [3].

При разработке данных материалов в качестве связующих были использованы:

бакелитовый лак БЛ (ГОСТ 901—71) марки ЛБС-1 (сухой остаток 52...53 %; свободный фенол 8,6...8,9 %; время желатинизации 90...100 с);

опытная партия винифосфенолформальдегидного олигомера — фенофоса (ФС) (сухой остаток 90 %; свободный фенол 2,2 %; свободный формальдегид 1,0 %; хлор 7 %; фосфор 3,5 %; степень отверждения 94,7 %; время желатинизации при 160 °С 100 с);

опытные партии ацетилен-фенолформальдегидных олигомеров (АФФС), модифицированных ихлорэтиловым эфироксиметилфосфиновой кислоты (марка А) (хлор 7,0 %, фосфор 3,5 %); оксиметилом 1,1,2,2 тетраэтило-ксиметилфосфином (марка В) (хлора 9,2 %, фосфор 3,2 %); полифинил-п-оксифинил фосфатом (марка С) (хлор 9,2 %).

UDK 691.17

*A.M. Orlova, M.N. Popova***PHENOL-FORMALDEHYDE
OLIGOMERS
APPLICATION
FOR COATINGS
PRODUCTION**

The description developed by the authors of structures and technologies production safety coatings based on glass fiber and paper, modified phenol-formaldehyde oligomers, which are possessed high physico-chemical properties, durability and chemical durability, is presented.

Key words: safety coatings, phenol-formaldehyde, oligomers, durability, chemical durability.

В качестве антипирена был использован фосфоакрилат (ФА) (ТУ-6-02-840—74), представляющий смесь сложных эфиров пентаэритрита с алкилфосфоновой и метакриловой кислотами с основными показателями: фосфор 10,5...6,9 %; вязкость по Тепплеру при 75 °С 765...795 с; количество нелетучего остатка 94,6...96,0 %; хлор 2,7...3,85 %; бромное число 72,0...85,6 г/100 г.

Наполнителями служили: стеклоткань марки Т (ГОСТ 8481—61) (СТ); кремнеземистая ткань (КТ) и асбестовая ткань (АТ); бумага-крафт марки В (СТУЗО-6052—68) — целлюлоза сульфатная небеленая с массой 1 м² — 0,15 кг.

Образцы готовились по методике изготовления слоистых пластиков: пропитка связующими тканей, сушка до содержания летучих 2...4 %, прессование на горячих прессах при температуре 120...160 °С и удельном давлении 1,5...7,5 МПа. Время выдержки образцов в прессе принималось 8 мин на 1 мм толщины материала (величина, установленная во время предварительных исследований). Охлаждение образцов после завершения выдержки проводилось под давлением до 20...30 °С.

Физико-механические свойства определялись по стандартным методикам, горючесть предварительно оценивалась по методу «огневая труба» (A_m — потеря массы), окончательно — по методу калориметрии (R) [2]. Приняты следующие обозначения: предел прочности при изгибе — $\sigma_{изг}$, МПа; растяжение — σ_p , МПа; водопоглощение массовое за 24 ч — W_n , %; ударная вязкость — a , кДж/м²; плотность — ρ , кг/м³; удельное давление прессования — $P_{уд}$, МПа; теплостойкость — T_{tm} , °С.

Как показали исследования, стеклопластики на основе лака БЛ имеют хорошие физико-механические свойства, но относятся к группе горючих материалов ($\Delta_m = 35,2$ %, время самостоятельного горения 37 с). Стеклопластики на основе АФФС марок А и С также относятся к группе горючих ($\Delta_m = 17$ и 18...20 %, соответственно); марки В к группе трудновоспламеняемых ($\Delta_m = 10...12$ %), но имеют низкие физико-механические показатели, в 2-3 раза ниже, чем стеклопластики на основе БЛ. Поскольку БЛ наименее дефицитен и имеет сравнительно низкую стоимость, были предприняты попытки снизить горючесть материалов на его основе путем введения известных антипиренов орто- и нитрофосфорных кислот (10...20 %), фосфорнитрилхлорида и др., что позволило получить трудновоспламеняемые материалы ($\Delta_m = 6-7$ %), но при этом ухудшились физико-механические показатели: $\sigma_{изг}$ снижается в 3 раза, W_n возрастает в 2 раза.

Проведенные авторами предварительные исследования показали, что можно получить на основе фенофоса и БЛ, модифицированного ФА, труднгорючие тонколистовые стеклопластики. Были изготовлены образцы стеклопластика (2-3 слоя стеклоткани марки Т) на основе фенофоса по методике, описанной выше. Содержание связующего (по сухому остатку) в стеклопластике составляло 30...35 %. Прессование проводилось при $T = 160$ °С и $P_{уд}$ от 1,5 до 7,5 МПа. Степень отверждения связующего составляла 95,2...96,8 %. Как показали результаты исследований, с увеличением $P_{уд}$ прессования с 1,5 до 7,5 МПа $\sigma_{изг}$ повышается в 2 раза (с 132 до 269 МПа).

Изучение влияния температуры испытаний полученных стеклопластиков на изменение $\sigma_{изг}$ показало, что стеклопластик на основе ФС сохраняет удовлетворительные показатели $\sigma_{изг}$ до 300 °С (> 100 МПа), в то время как $\sigma_{изг}$ аналогичного стеклопластика на основе БЛ составляет около 35,0 МПа. Для выявления термостабильности стеклопластиков на основе ФС образцы,

полученные при $P_{уд} = 7,5$ МПа, выдерживались в термостате при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 сут. В процессе термостатирования происходит уменьшение $\sigma_{изг}$ с 260 до 52 МПа. Измерения показали, что образцы стеклопластика на основе ФС, выдержанные при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 120 ч и испытанных при различных температурах, имеют высокую теплостойкость.

Горючесть образцов стеклопластиков на основе ФС, полученных при $P_{уд} = 7,5$ МПа, оценивалась по методу ОТ ($\Delta_m = 10\%$) и калориметрии ($K = 0,42$), что позволило отнести разработанный материал к группе трудногорючих материалов. Основные показатели полученного стеклопластика на основе ФС и стеклоткани приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные показатели трудногорючих стеклопластиков

Номер рецептуры	Состав и количество связующего	Марка и количество слоев наполнителя	ρ , кг/м ³	$\sigma_{изг}$, МПа	σ_p , МПа	W_H , %	T_{TM} , $^{\circ}\text{C}$	Показатель возгораемости K
1	Фенофос — 30 %	СТ-3	1650	260	180	1,0	210	0,42
2	(БЛ -100 мас. ч. + ФА-10 мас. ч.), 35 %	СТ-3	1620	200	175	0,9	200	0,45
3	БЛ — 35 %	СТ-2 АТ-1	1570	180	120	0,8	185	0,47

Стеклопластики на основе БЛ с содержанием связующего более 30 % относятся к группе трудновоспламеняемых и трудногорючих материалов ($K = 0,6 \dots 1,0$) [5—7]. Поскольку снижение количества связующего усложняет технологию изготовления, резко снижает прочностные показатели, повышает хрупкость и водопоглощение материала, то для получения трудногорючих стеклопластиков с сохранением необходимых физико-механических показателей, а также повышения теплостойкости проводились исследования по введению в БЛ 0,05 % алюминиевой пудры и 5...10 % ФА в виде водной эмульсии и применению различного вида тканей: стеклянной (СТ), асбестовой (АТ) и кремнеземистой (КТ). При этом технологические параметры получения стеклопластиков остались те же; практически не изменились и физико-механические показатели стеклопластика (см. табл. 1, 2), но показатель возгораемости K составил 0,45, т.е. полученный материал можно отнести к группе трудногорючих материалов.

Применение различных тканей в качестве наполнителей влияет на горючесть и теплостойкость полученных материалов на основе БЛ, а также на их физико-механические свойства. В табл. 2 приведены основные показатели материалов, полученных на основе БЛ (содержание связующего по сухому остатку 30 %) и различных тканей (СТ, АТ, КТ). Параметры прессования: $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{уд} = 7,5$ МПа, время выдержки 8 мин/мм.

Таблица 2

Основные показатели материалов на основе БЛ и различных тканей

Наполнитель	ρ , кг/м ³	$\sigma_{изг}$, МПа	σ_p , МПа	a , кДж/м ²	Δ_m по ОТ, %	Показатель возгораемости K
СТ	1620	200±6,8	172±6,5	45±10	10	0,54
АТ	1410	100±5,6	49±2,5	34±2,5	6	0,37
КТ	1750	192±6,5	174±6	30±15	10	0,52

Данные дериватографического анализа полученных материалов при скорости подъема температуры 10 град/мин показали, что материалы на ос-

нове кремнеземистых и стеклянных тканей при деструкции и горении имеют практически одинаковые физико-механические показатели. Поэтому в дальнейшем из-за дефицитности кремнеземистых тканей исследования с ними не проводились. Поскольку применение в качестве наполнителя асбестовой ткани обеспечивает получение трудногорючего материала без каких-либо добавок в бакелитовый лак, исследовалась возможность получения трудногорючих стеклопластиков путем введения в качестве наполнителя одного листа асботкани и двух листов стеклотканей. Содержание связующего составило 35 %. Полученный материал практически не изменил физико-механические показатели (см. табл. 1), а по показателю возгораемости K , равному 0,47, его можно отнести к группе трудногорючих материалов. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, наилучшее сочетание физико-механических свойств и показателя возгораемости имеет стеклопластик на основе фенофоса. Поэтому после организации промышленного выпуска фенофоса он может быть рекомендован для производства трудногорючих защитно-покровных материалов. Пока организован промышленный выпуск трудногорючих теплостойких покровных материалов на основе БЛ по рецептурам 2 и 3 (см. табл. 1).

Бумажно-слоистые пластики (БСП) относятся к группе сгораемых материалов [5, 6]. Горючесть ЗПМ на основе бумаги и БЛ можно снизить двумя путями: антипириванием бумаги или применением трудногорючего связующего. По данным работы [8], термическое разложение целлюлозы начинается при 250 °С. В пределах 270...365 °С происходит быстрая потеря массы, причем максимальная скорость выделения летучих продуктов соответствует $T = 320$ °С.

Пропитка БЛ и последующая сушка вносят изменения в характер термораспада: температура экзотермических процессов снижается с 400 до 360 °С с последующим изменением хода ДТА-кривой из-за развития эндотермических превращений. Однако начальная стадия пиролиза пропитанной бумаги обусловлена процессами, протекающими в бумаге.

Были предприняты попытки снизить горючесть ЗПМ на основе БЛ и бумаги путем введения тех же антипиренов, которые описаны выше, но результаты оказались неудовлетворительными. Поэтому для получения трудновоспламеняемых БСП исследовалась возможность применения модифицированного фосфоакрилатом БЛ, фенофоса и разработанного способа осаждения магнийаммонийфосфата (МАФ) на волокна бумаги. При изготовлении БСП на основе БЛ, модифицированного ФА, и фенофоса содержание связующего составляло 30...35 %, прессование проводилось при $T = 160$ °С и $P_{уд} = 5$ МПа. Результаты исследования БСП приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные показатели БСП на основе модифицированного БЛ и фенофоса

Показатели	Связующие			
	БЛ	БЛ+15 % ФА	БЛ+20 % ФА	Фенофос
ρ , кг/м ³	1300	1310	1320	1440
$\sigma_{изг}$, МПа	115	110	100	125
σ_p , МПа	75	74	74	85
a , кДж/м ²	—	—	—	9,3
H_v , МПа	320	300	300	330
$W_{из}$, %	3,0	3,4	3,6	2,8
T , °С	160	180	200	200
Δ_m по ОТ, %	45	19	16	14
K	2,1	1,46	1,00	0,96

Как видно из полученных данных, введение ФА практически не снижает физико-механические показатели получаемых материалов, но уменьшает горючесть и повышает теплостойкость. Материал становится трудно воспламеняемым. БСП на основе фенофоса обладает достаточно высокими физико-механическими свойствами и относится к группе трудно воспламеняемых материалов.

Хорошие результаты получены при антипирировании бумаги МАФ. Осаждение МАФ проводили при $T = 20...25$ °С путем обработки концентрированной NH_4OH листов крафт-бумаги, предварительно пропитанных водным раствором, содержащим 10 % MgCl_2 и 10 % $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$. При содержании 40 % МАФ бумага становится трудно воспламеняемой.

Прессование проводилось при $T = 150...160$ °С и $P_{\text{уд}} = 3,5...10,0$ МПа; время выдержки 6 мин/мм. Как показали исследования, $P_{\text{уд}}$ прессования, так же как и в случае получения стеклопластиков, влияет на физико-механические показатели. Поэтому при получении БСП на основе обработанной МАФ бумаги следует применять максимальные $P_{\text{уд}}$ (порядка 10,0 МПа).

Из полученных данных следует, что введение МАФ способствует повышению прочностных показателей и снижению $W_{\text{н}}$ БСП. Это обусловлено, по-видимому, как снижением пористости бумаги, так и увеличением жесткости волокон, что приводит к улучшению свойств бумаги и БСП в целом. С точки зрения горючести оптимальным содержанием МАФ в бумаге следует считать 20...25 %, так как дальнейшее его увеличение незначительно влияет на горючесть бумопласта.

Следует отметить, что применение МАФ позволяет получать БСП не только пониженной горючести с высокими прочностными показателями, но и снижает расход связующего на 10...15 %, так как в контрольном образце содержание связующего составляло по сухому остатку 40 %, а при пропитке бумаги, содержащей 20 % МАФ, 28 % от общей массы образцов. Введение МАФ также повышает теплостойкость получаемых материалов, это можно объяснить тем, что, как показали исследования термоокислительной деструкции БЛ в изотермических условиях, при введении до 20 % МАФ в бумагу относительная скорость разложения при 400 °С уменьшается, т.е. процесс разложения идет медленно.

Была выпущена также опытно-промышленная партия (1100 м^2) трудно воспламеняемого БСП на основе фенофоса. Количество связующего 30...32 %. Прессование проводилось при $T = 150$ °С и $P_{\text{уд}} = 1,5$ МПа. Основные показатели получаемых материалов толщиной 2 мм приведены в табл. 4.

Таблица 4

Основные показатели опытно-промышленных партий

Показатели	БСП на основе	
	бакелитового лака ЛБС-1 и антипирированной МАФ бумаги	фенофоса
$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	120...150	120...125
$\sigma_{\text{р}}$, МПа	—	75...80
$W_{\text{н}}$, %	1,9...1,8	0,5
$\Delta_{\text{л}}$ по ОТ, %	14...15	15
K		0,98

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. СНиП 2.04.14—88. Тепловая изоляция оборудования и трубопроводов.
2. ГОСТ 12.1.044—9 ССБТ. Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
3. ГОСТ Р.51032—97. Материалы строительные. Метод испытания на распространение пламени.
4. ГОСТ 30402—96. Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость.

5. *Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушаков В.А.* Горючесть полимерных строительных материалов. М. : Стройиздат, 1978.
6. *Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я.* Пожарная опасность строительных материалов. М. : Стройиздат, 1988.
7. *Шаринова С.А., Фахрисламов Р.З., Корольченко А.Я.* Пожарная опасность материалов тепловой изоляции трубопроводов // Пожарная опасность. 2002. № 6.
8. *Андрианов Р.А.* Разработка методов снижения горючести полимерных строительных материалов с сохранением основных эксплуатационных показателей : дисс. д-ра техн. наук. М. : МИСИ, 1979.

REFERENCES

1. SNiP 2.04.14—88. *Teplovaya izolyatsiya oborudovaniya i truboprovodov* [Heat insulation of equipment and pipelines].
2. GOST 12.1.044—9 OSSS. *Pozharoopasnost veshchestv i materialov. Nomenklatura pokazatelei i metody ikh opredeleniya* [Flammability of matters and materials. Nomenclature of indices and methods of their determination].
3. GOST P.51032—97. *Materialy stroitelnye. Metod ispytaniya na rasprostraneniye plameni* [Construction materials. Test method for spread of fire].
4. GOST 30402—96. *Materialy stroitelnye. Metod ispytaniya na vosplamenyayemost* [Construction materials. Test method for flammability].
5. Vorobev V.A., Andrianov R.A., Ushakov V.A. *Goryuchest polimernykh stroitelnykh materialov* [Flammability of polymer construction materials]. Moscow, 1978.
6. Baratov A.N., Andrianov R.A., Korolchenko A.Ya. *Pozharnaya opasnost stroitelnykh materialov* [Fire hazard of construction materials]. Moscow, 1988.
7. Sharinova S.A., Fakhrislamov R.Z., Korolchenko A.Ya. *Pozharnaya opasnost materialov teplovoi izolyatsii truboprovodov* [Fire hazard of materials lagging of pipes]. *Pozharnaya opasnost*. 2002, № 6.
8. Andrianov R.A. *Razrabotka metodov snizheniya goryuchesti polimernykh stroitelnykh materialov s sokhraneniem osnovnykh ekspluatatsionnykh pokazatelei* : diss. d-ra tekhn. nauk [Development of methods for flammability reducing of polymer construction materials with basic operational characteristics maintaining : abstract of Doctor of Engineering Science]. Moscow, 1979.

Поступила в редакцию в августе 2011 г.

Об авторах: **Орлова** Анжела Манвеловна, канд. техн. наук, проф., заместитель директора Института строительства и архитектуры, МГСУ, 129337, г. Москва, Ярославское ш., д. 26, к. 401, 8(495) 287-49-14 (31-43), ph@mgsu.ru;

Попова Марина Николаевна, канд. техн. наук, доц., заместитель директора Института строительства и архитектуры, МГСУ, 129337, г. Москва, Ярославское ш., д. 26, к. 401, 8(495) 287-49-14 (30-76), PopovaMN@mgsu.ru

About authors: **Orlova** Anzhela Manvelovna, Candidate of Engineering Science, Professor, Deputy Director of Institute of Construction and Architecture, Moscow State University of Civil Engineering, 129337, Moscow, Yaroslavskoye highway, 26, of. 401, 8(495)287-49-14 (31-43), ph@mgsu.ru;

Popova Marina Nikolayevna, Candidate of Engineering Science, Assistant Professor, Deputy Director of Institute of Construction and Architecture, Moscow State University of Civil Engineering, 129337, Moscow, Yaroslavskoye highway, 26, of. 401, 8(495)287-49-14 (30-76), PopovaMN@mgsu.ru