

ОГНЕСТОЙКАЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ

Наряду со всеми преимуществами пенополиуретана по сравнению с другими теплоизоляционными материалами, как то: низкая теплопроводность материала, хорошая адгезия к поверхностям нанесения, технологичность процесса изготовления изоляции и другие, — он имеет ряд существенных недостатков — дороговизна и дефицитность сырья и прежде всего его горючесть [1,2,3]. Горение ППУ является особенно опасным, так как при термическом разложении его выделяется большое количество высокотоксичных газов и паров [4,5]. Целью нашей работы было получение самозатухающей композиции на основе ППУ-309М. Одним из путей придания материалам огнестойкости является введение в состав огнезащитных добавок (антипиренов) [6]. Накопленный экспериментальный материал по снижению горючести полимеров свидетельствует о том, что наиболее эффективными и практически универсальными антипиренами являются фосфор- и галогенсодержащие соединения [7]. В качестве наполнителей, оказывающих положительное влияние на снижение горючести и одновременно удешевляющих полимерный материал, могут быть использованы такие порошкообразные вещества, как мел, перлит, суперфосфат, тальк и др. Введение этих наполнителей в рецептуру ППУ-304Н снижает время свободного горения до нуля, в то время как для других наполнителей оно отлично от нуля [8].

В своей работе мы попытались создать рецептуру огнестойкого пенополиуретана марки 309М с добавками антипиренов: фосполиол — $2P_3N_3(OC_2H_5)_4(OCH_2CH_2OH)_2$; соли фосфорной кислоты: $CoNH_4PO_4 \cdot xH_2O$; $CoHPO_4 \cdot 1,5H_2O$ и церехлор — 70, представляющий собой хлорпарафин. После ряда испытаний было признано целесообразным вводить мел в сочетании с фосполиолом. Фосполиол вводили в количестве 5%, 10, 15 и 20% от веса полиэфирной смеси. Соли фосфорной кислоты и церехлор-70 вводили в количествах 0,25%, 0,5, 1 и 1,5% в сочетании с 15% фосполиола, дополнительно, для выяснения влияния каждого из компонентов-добавок и их сочетаний на изменение свойств ППУ, вводили 2%, 4 и 10% солей фосфорной кислоты и церехлора в сочетании с 5%, 10 и 15% фосполиола от веса всей реакционной смеси.

Об эффективности введения огнестойких добавок судили по полученным в ходе исследования данным.

Полиуретановые композиции получали свободным вспениванием их в картонных коробках, за исключением получения образцов для определения коэффициента теплопроводности: в этом случае образцы получали вспениванием в форме, в закрытом объеме. Необходимое количество антипирена вво-

дили в смесь полиэфиров. В процессе вспенивания визуально определяем качество пены, время старта ($\tau_{ст}$) – время от начала смешивания до начала подъема пены; время подъема пены ($\tau_{под}$) – время от начала смешивания до окончания подъема пены, то есть когда процесс пенообразования уже прекратился, а реакция полимеризации прошла еще не полностью.

Исследования показали, что при получении ППУ с добавкой фосполиола его технологические характеристики, в частности время старта, изменяются в зависимости от количества вводимого в материал фосполиола (табл. 1). Это обусловлено тем, что вязкость смеси в случае введения фосполиола сильно возрастает, так как фосполиол представляет собой густую вязкую жидкость. Возрастание вязкости затрудняет реакцию взаимодействия изоцианатных групп – СО полиизоцианата и гидроксильных групп – ОН полиэфира. Этим же можно объяснить и увеличение времени подъема пены.

На увеличение кажущейся плотности оказывает влияние нарушение эквивалентности реакционной смеси. В смеси допускается наличие непрореагировавшего полиизоцианата. В результате объем вспенивания уменьшается, а

Табл. 1. Зависимость влияния антипиренов и наполнителя на технологические и физико-механические свойства ППУ композиции

Добавка	Содержание антипирена, мас. %	Время старта, t, с	Время подъема пены t, с	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %
Фосполиол	0	22	122	26,2	0,13	32
	5	22,5	121	27,5	0,118	41
	10	23,5	124	30,5	0,150	31
	15	24	126	31	0,18	24
	20	25	129	31,3	0,23	25
Фосполиол–15%+ фреон–11%	3	32,3	112	26,8	0,165	32
	5	27	128	25,5	0,13	32,3
	10	21,5	123	23,5	0,095	32,6
	15	21,8	131	23	0,088	30,4
CoNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	0,5	21,5	118	28,2	0,16	32
	1	22,0	130	24,2	0,132	22,0
	1,5	22,3	134	25	0,135	38
CoHPO ₄ ·1,5H ₂ O	0,5	21,8	120	30,5	0,165	37
	1	22,1	138	25,5	0,115	64
	1,5	22	130	25,5	0,125	68
Церехлор–70	0,5	21,3	114	29,5	0,167	48
	1,0	23	140	25	0,118	56
	1,5	22,5	138	24,0	0,128	78
Фосполиол–15%+мел	5	22	116	28	0,148	75
	10	22,8	117	29,8	0,148	56
	15	26	126	33,5	0,16	41

плотность материала увеличивается. Увеличение содержания фосполиола от 5 до 20% вызывает увеличение предела прочности при сжатии до 0,23 МПа. Фосполиол представляет собой полиэфир, содержащий группы ОН и фосфор. Следовательно, он может реагировать с полиизоцианатом подобно лапролу и лапромолу. Вероятно, при этом вновь образующаяся структура "фосполиол-полиизоцианат" является более прочной, чем структура "лапрол - лапромол - полиизоцианат". Упрочнение структуры приводит к увеличению числа замкнутых ячеек и уменьшению водопоглощения. При введении 15-20% фосполиола мы получаем ощутимый эффект - ППУ приобретает свойства самозатухающей композиции (табл. 2). Минимальная потеря в весе наблюдается для композиции с 20% фосполиола. Образцы этой композиции практически затухают сразу при вынесении их из пламени. По-видимому, при вве-

Табл. 2. Зависимость потери веса, скорости и времени горения от содержания фосполиола и антипирена

Концентрация фосполиола, мас. %	Концентрация антипирена, мас. %	Потеря веса Δp , %	Скорость горения V , м/с	Время горения t , с
0	—	100	$0,69 \cdot 10^{-2}$	20
5		100	$0,68 \cdot 10^{-2}$	20
10		100	$0,68 \cdot 10^{-2}$	20
15		15,10	$0,29 \cdot 10^{-2}$	1,5
20		5,97	$0,19 \cdot 10^{-2}$	0,5
15	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
	0,5	13,87	$0,28 \cdot 10^{-2}$	2,0
	1,0	11,30	$0,21 \cdot 10^{-2}$	1,5
	1,5	12,13	$0,22 \cdot 10^{-2}$	1,5
15	$\text{CoHPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$			
	0,5	14,20	$0,25 \cdot 10^{-2}$	2,0
	1,0	11,97	$0,22 \cdot 10^{-2}$	1,5
	1,5	13,33	$0,44 \cdot 10^{-2}$	2,3
15	Церехлор-70			
	0,5	13,97	$0,38 \cdot 10^{-2}$	1,9
	1,0	12,83	$0,25 \cdot 10^{-2}$	2,0
	1,5	12,80	$0,28 \cdot 10^{-2}$	2,0
15	Мел			
	5	21,10	$0,35 \cdot 10^{-2}$	1,5
	10	14,30	$0,27 \cdot 10^{-2}$	1,0
	15	8,30	$0,20 \cdot 10^{-2}$	0,5
15 + фреон-11	3	14,78	$0,30 \cdot 10^{-2}$	2,0
	5	15,47	$0,27 \cdot 10^{-2}$	2,0
	10	15,91	$0,31 \cdot 10^{-2}$	2,0
	15	17,10	$0,30 \cdot 10^{-2}$	1,5

дении фосполиола, представляющего собой фосфорсодержащий полиэфир, на поверхности ППУ при горении образуется защитный слой из соединений фосфора, который препятствует самостоятельному горению, ибо снижает доступ кислорода к внутренним слоям материала. Однако стоимость фосполиола достаточно велика (14 р. 50 к. за 1 кг). Поэтому в целях уменьшения затрат на производство огнестойкого ППУ с учетом данных исследований было решено использовать композицию с 15% фосполиола — это минимальное количество фосполиола, при котором получается эффект самозатухания. Чтобы улучшить качество ППУ композиции, довести ее до уровня свойств исходного ППУ, было решено увеличить количество фреона-11, который является вспенивающим агентом. В результате исследований мы сделали вывод, что для дальнейшего исследования лучшей будет композиция с 5% фреона: все свойства этой рецептуры, в том числе и технологические, соответствуют свойствам исходного пенополиуретана.

В целях повышения огнестойкости к выбранной рецептуре, содержащей 15% фосполиола и 5% фреона, добавили соли фосфорной кислоты и церехлор-70. Мы не будем останавливаться на технологических и физико-механических характеристиках полученных композиций, ибо, анализируя полученные данные, мы пришли к выводу, что увеличения огнестойкости эти добавки не дают. И, скорее всего, эффект самозатухаемости получается за счет присутствия в композиции 15% фосполиола. Чтобы убедиться в этом, были проведены дополнительные исследования, вводили 2%, 4% и 10% антипирена в состав композиций с содержанием 15% фосполиола. Наши предположения подтвердились, добавки антипирена в сочетании с 5% и 10% фосполиола не дают самозатухающей композиции.

При наполнении вышеназванной композиции мелом мы убедились, что полученная композиция обладает повышенной огнестойкостью, а технологические характеристики существенно не изменились. Оптимальное количество мела составило 15%.

Разработанный модифицированный состав огнестойкого ППУ рекомендован нами для применения в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский Л.И. Состояние и перспективы развития производства и применения вспененных пластических масс в СССР и за рубежом. — Пластические массы, № 5, 1974, с. 4–9.
2. Тараканов О.Г., Мурашев Ю.С. Пенопласты. — М., 1975, с. 60.
3. Копшева Л.М. Физико-механические свойства эластичных ППУ на основе полиизоцианатов и простых эфиров. — Пластические массы, 1976, № 11, с. 55–57.
4. Кризизианатов и простых эфиров. — Пластические массы, 1976, № 11, с. 55–57.
5. Ченко Т.Н. Использование отходов производства пенопластов. — Пластические массы, 1974, № 10, с. 29–30.
6. Оренбах М.С. Реакционная поверхность при гетерогенном горении. — Новосибирск, 1973, с. 199.
7. Андрианов Р.А. Огнестойкость полимерных строительных материалов. — Обзорная информация. ВНИИЭСМ, с. 60.
8. Нокен С.Е. SPS journal, 1973, 29, 5, p. 36–40.
9. Altshier D. Goswani j Polyuret-hane foame containing a flame relardant, 1975, p. 69.