

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 фенолоформальдегидными 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 винифосфенолоформальдегидного 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-фенолоформальдегидных 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 м<sup>2</sup> — 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 —  $\sigma_p$ , МПа; водопоглощение массовое за 24 ч —  $W_n$ , %; ударная вязкость —  $a$ , кДж/м<sup>2</sup>; плотность —  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>; 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  $300$  °С 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  $300$  °С 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	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$W_H$ , %	$T_{TM}$ , °С	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:  $T = 160$  °С,  $P_{уд} = 7,5$  МПа, время выдержки 8 мин/мм.

Таблица 2

## Основные показатели материалов на основе БЛ и различных тканей

Наполнитель	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\Delta_m$ 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
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1300	1310	1320	1440
$\sigma_{изг}$ , МПа	115	110	100	125
$\sigma_p$ , МПа	75	74	74	85
$a$ , кДж/м <sup>2</sup>	—	—	—	9,3
$H_v$ , МПа	320	300	300	330
$W_n$ , %	3,0	3,4	3,6	2,8
$T$ , °С	160	180	200	200
$\Delta_m$ 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  листов крафт-бумаги, предварительно пропитанных водным раствором, содержащим 10 %  $\text{MgCl}_2$  и 10 %  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ . 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 ( $1100 \text{ м}^2$ ) 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