



Научная статья

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК 678.027.776 (043.2)

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.01.036



ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Блазнов Алексей Николаевич¹, Головина Елена Анатольевна²,
Савин Дмитрий Алексеевич³, Бычин Николай Валерьевич⁴,

^{1, 3, 4} Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Бийск, Россия

^{1, 2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ blaznov74@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9123-159X>,

² gea62@yandex.ru,

³ dmitro-srost2000@mail.ru,

⁴ labmineral@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-7251-7741>

Аннотация. Проблема повышения огнестойкости особенно актуальна для полимерных композитов, армированных органическими (растительными и древесными) волокнами. Проведены исследования методом ДСК веществ, содержащих кристаллогидраты: гипс, жидкое стекло, пропитывающий состав АПС-1500 и показаны эндозффекты, снижающие горючесть. Проведены экспериментальные исследования пропитки жидким стеклом древесины сосны в течение 1, 2 и 3-х дней. По термограммам ТГА пропитанной древесины установлено огнезащитное действие жидкого стекла, которое заключается в уменьшении тепловыделения древесины и увеличении несгораемого остатка с 20 % до 50 %.

Ключевые слова: огнестойкость, горючесть, полимерные композиты, растительные волокна, кристаллогидраты, гипс, жидкое стекло.

Финансирование: Исследования ИПХЭТ СО РАН выполнены в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (код научной темы FUFЕ-2024-0008, № госрегистрации темы 124021200031-4) при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Для цитирования: Блазнов А. Н., Головина Е. А., Савин Д. А., Бычин Н. В. Повышение огнестойкости полимерных композитов // Ползуновский вестник. 2025. № 1, С. 267–271. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.01.036. EDN: <https://elibrary.ru/UCBMUF>.

Original article

INCREASING THE FIRE RESISTANCE OF POLYMER COMPOSITIONS

Aleksey N. Blaznov¹, Elena A. Golovina², Dmitry A. Savin³,
Nikolay V. Bychin⁴

^{1, 3, 4} Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, Russia

^{1, 2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ blaznov74@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9123-159X>,

² gea62@yandex.ru,

³ dmitro-srost2000@mail.ru,

⁴ labmineral@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-7251-7741>

Abstract. The problem of increasing fire resistance is especially relevant for polymer composites reinforced with organic (plant and wood) fibers. DSC studies were carried out on substances containing crystalline hydrates: gypsum, liquid glass, impregnating composition APS-1500 and endo-effects were shown that reduce flammability. Experimental studies were carried out on the impregnation of pine wood with liquid glass for 1, 2 and 3 days. Based on TGA thermograms of impregnated wood, the fire-retardant effect of liquid glass was established, which consists in reducing the heat generation of wood and increasing the fireproof residue from 20% to 50%.

Keywords: fire resistance, flammability, polymer composites, plant fibers, crystalline hydrates, gypsum, liquid glass.

Funding: Research at the IPCET SB RAS was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (scientific topic code FUFЕ-2024-0008, state registration number of the topic 124021200031-4) using the equipment of the Biysk Regional Center for Shared Use of Scientific Equipment of the SB RAS (IPCET SB RAS, Biysk).

For citation: Blaznov, A. N., Golovina, E. A., Savin, D. A. & Bychin, N. V. (2025). Increasing the fire resistance of polymer compositions. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 267-271. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.01.036. EDN: <https://elibrary.ru/UCBMUF>.

© Блазнов А. Н., Головина Е. А., Савин Д. А., Бычин Н. В., 2025

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из приоритетных задач в сфере производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) является улучшение их огнестойкости, учитывая их широкое применение в энергетике, здравоохранении, электронике, сырьевой промышленности, транспорте и строительстве. В последние годы полимерные композиты на основе растительных волокон активно внедряются в производственные процессы благодаря своим преимуществам: высокой прочности, низкому удельному весу, возобновляемости и биоразлагаемости [1–4]. Однако при рассмотрении возможности использования натуральных волокон следует учитывать, что как матрица, так и волокна будут являться горючими материалами.

Исследование горючести и огнестойкости материалов регламентируется стандартами: ГОСТ 30244-94 [5] и ГОСТ 30247.0-94 [6] соответственно.

ГОСТ 30244-94 регламентирует определение горючести строительных материалов и отнесение их к группе негорючих (НГ) или горючих (Г1-Г4). Сущность метода заключается в размещении испытуемых образцов материалов в специальной установке на заданном расстоянии от источника огня и измерении температуры дымовых газов после образца. Материал относят к негорючим при следующих параметрах испытаний:

- прирост температуры в печи не более 50 °С;
- потеря массы образца не более 50 %;
- продолжительность устойчивого пламенного горения не более 10 с.

При невыполнении хотя бы одного из параметров материал относят к горючим.

Сущность метода испытаний по ГОСТ 30247.0-94 заключается в нагревании конструкций, целиком помещенных в камеру нагревательной печи по заданному графику роста температур во времени и фиксации времени наступления предельных состояний для данной конструкции.

Различают следующие основные виды предельных состояний строительных конструкций по огнестойкости [5].

1 Потеря несущей способности вследствие обрушения конструкции или возникновения предельных деформаций (R).

2 Потеря целостности в результате образования в конструкции сквозных трещин или отверстий, через которые на необогреваемую поверхность проникают продукты горения или пламя (E).

3 Потеря теплоизолирующей способности вследствие повышения температуры на необогреваемой поверхности конструкции до предельных для данной конструкции значений (I).

Предел огнестойкости по ГОСТ 30247.0-94 измеряется в минутах при наступлении одного из предельных состояний (или всех одновременно) и включает обозначение соответствующей буквы, например, R180 или RE/30 и т.д.

Приведенные стандарты приняты для крупнобаритных строительных изделий, испытательные установки и печи являются материалоемкими, и испытания проводят сертифицированные лаборатории. Для научных исследований образцов материалов такие методы являются дорогостоящими и малодоступными.

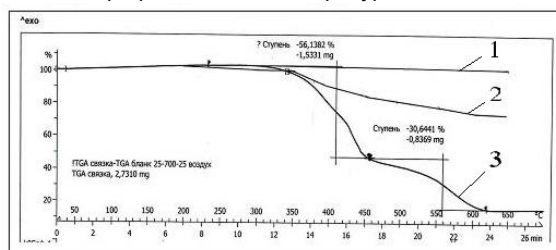
В литературе [7] для оценки огнестойкости композитов в лабораторных условиях применяют конусную калориметрию, тест на предельный кислородный индекс (LOI), тест на вертикальное горение UL-94, термогравиметрический анализ (TGA) и тест на плотность дыма и другие методы. В связи с этим в настоящей работе выбраны методы лабораторных исследований ДСК и ТГА, как наиболее доступные.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

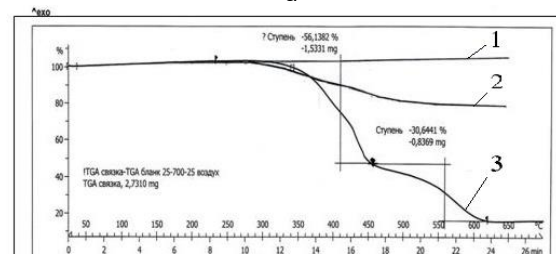
Материалами для исследований являлись эпоксидные связующие на основе смолы ЭД-20 и отвердителей Этал-23Х, ХТ-152Б, ИМТГФА. В качестве армирующих наполнителей использовали стеклянный ровинг, базальтовый ровинг, лубяные волокна льна и древесину сосны.

С целью исследования свойств веществ, содержащих кристаллогидраты, были взяты пробы от трех исходных материалов: двуводного гипса, жидкого стекла и пропиточного состава АПС-1500 [8].

С целью исследования огнестойких свойств жидкого стекла были проведены экспериментальные исследования пропитки на примере древесины. Исследование процесса пропитки и структуры композита проводили методом оптической и электронной микроскопии, исследование тепловых эффектов – методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод ТГА представляет собой метод анализа изменения массы испытуемого образца в зависимости от температуры. Соответственно, ДСК – метод анализа количества теплоты, поглощаемой образцом, также в зависимости от температуры. Методы ТГА и ДСК позволяют выявить и исследовать физические изменения в образцах материалов, проявляющиеся при различных температурах.



а



б

Рисунок 1 – Термограммы ТГА стеклопластика (а) и базальтопластика (б), где 1 – наполнитель; 2 – композит; 3 – матрица

Figure 1 – TGA thermograms of fiberglass (a) and basalt plastic (б), where 1 - filler; 2 - composite; 3 - matrix

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проблема горючести особенно актуальна для композиционных материалов на полимерной осно-

ве. В случае, если наполнителем являются минеральные волокна – такие как базальтовые и стеклянные – материал с высоким наполнением относят к группе трудногорючих Г1 [5]. На термограммах (рисунок 1) видно, что связующее без наполнителя выгорает практически полностью, наполнитель до температуры нагрева 650 °C массу не теряет, а композиты теряют массу до 20 %, что соответствует содержанию в них полимерного связующего.

Иначе дело обстоит, если и наполнитель, и матрица полимерные или органические. На рисунке 2 для примера приведены термограммы эпоксидного связующего и растительного наполнителя – волокон льна.

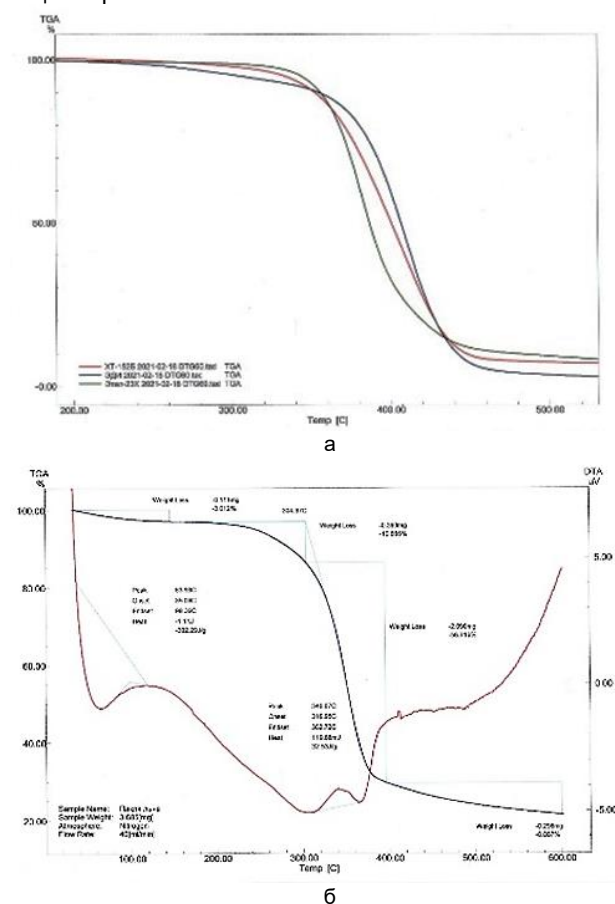


Рисунок 2 – Термограммы эпоксидных связующих (а) и волокон льна (б)

Figure 2 – Thermograms of epoxy binders (a) and flax fibers (b)

В этом случае и матрица, и наполнитель являются горючими – интенсивное разложение происходит в диапазоне температур 350–450 °C для связующего и 300–400 °C – для волокон льна. Несгораемый остаток до 20 % у льна определяет зольность. Связующее выгорает практически полностью.

Одними из эффективных веществ для огнезащиты являются вещества, содержащие кристаллогидраты в твердом состоянии [9]. К таким веществам относятся гипс, жидкое стекло и композиции на их основе. Характерная особенность в том, что при повышении температуры более 100 °C начинает испаряться химически связанная вода, что приводит к поглощению тепла. За счет такого эффекта эти вещества применяются для огнезащиты материалов.

Кривые ДСК проб гипса двуводного, жидкого стекла и пропитывающего состава АПС-1500 приведены на рисунке 3, а–в. Кривые для всех исходных веществ подобны – в диапазоне температур 100–200 °C проявляются эндотермические пики, которые свидетельствуют о разложении кристаллогидратов и удалении связанной воды с поглощением тепла. Площадь эндотермических эффектов различная: у гипса – минус 613,9 Дж/г, у жидкого стекла – минус 654,2 Дж/г, у АПС-1500 – минус 383,4 Дж/г. Знак «–» (минус) означает, что соответствующее количество тепла поглощается образцом. Границы пиков также разнятся – у гипса два пика четко выражены в диапазоне от 100 до 200 °C, у АПС – первый пик от 50 до 200 °C и второй эндотермический пик – в диапазоне от 250 до 300 °C.

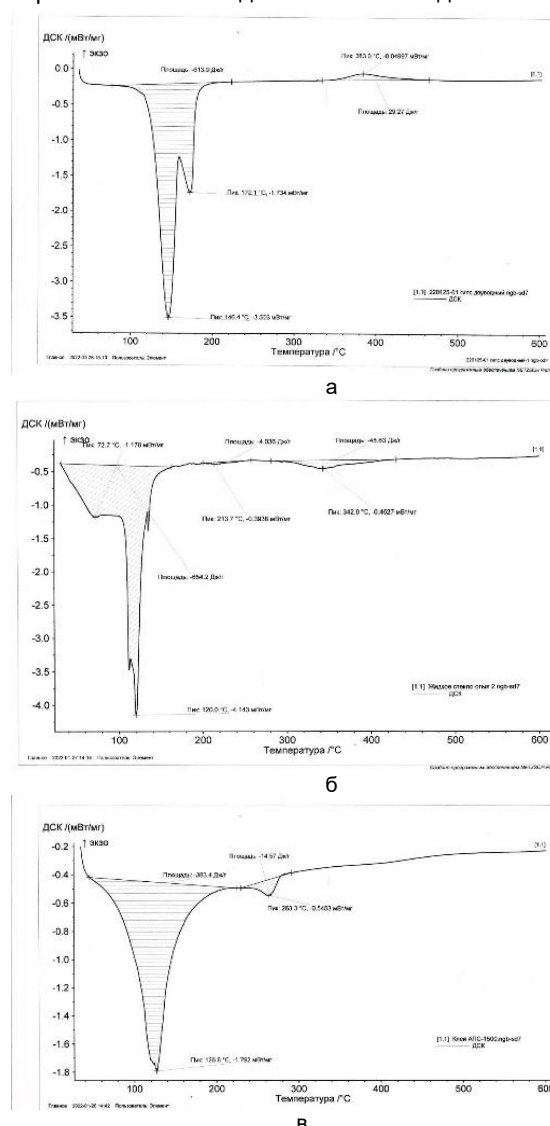


Рисунок 3 – Кривые ДСК для образцов, где а) двуводный гипс, б) жидкое стекло, в) пропиточный состав АПС-1500

Figure 3 – DSC curves for samples, where а) dihydrate gypsum, б) liquid glass, в) impregnating composition APS-1500

У жидкого стекла присутствует несколько эндотермических пиков, в диапазонах температур от 60 до 100 °C (один пик), от 100 до 160 °C (три пика), от 200 до 260 °C (один пик), от 280 до 430 °C (один пик).

Наличие нескольких пиков свидетельствует о ступенчатом механизме удаления кристаллизационной воды – разные молекулы воды удаляются от основной молекулы минерала при различных температурах.

Таким образом, все три исследованных состава могут применяться для эффективной огнезащиты и снижения горючести в качестве вяжущих, пропитывающих и связующих в композитах или покрытиях.

На рисунке 4 показаны фотографии скола образцов древесины после пропитки жидким стеклом в течение 1, 2 и 3 суток. Наиболее быстро пропитка происходила вдоль волокон. Отмечено, что наиболее эффективно пропитка происходила в первый день – 1,48 мм, затем скорость пропитки плавно снижалась.

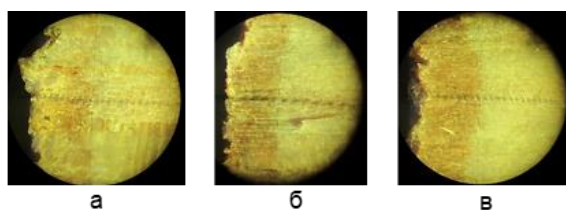


Рисунок 4 – Фотографии под оптическим микроскопом глубины пропитки древесины жидким стеклом вдоль волокон: а – 1 сутки, 1,48 мм; б – 2 суток, 1,63 мм; в – 3 суток, 1,88 мм

Figure 4 – Photographs under an optical microscope of the depth of wood impregnation with liquid glass along the fibers: а - 1 day, 1.48 mm; б - 2 days, 1.63 mm; в - 3 days, 1.88 mm

На рисунке 5 приведены фотографии скола структуры древесины под электронным микроскопом до и после пропитки жидким стеклом.

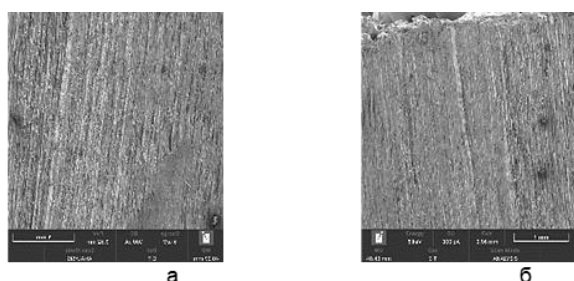


Рисунок 5 – Фотографии под электронным микроскопом структуры древесины до (а) и после пропитки (б) жидким стеклом

Figure 5 – Photographs under an electron microscope of the structure of wood before (а) and after impregnation (б) with liquid glass

Исходную поверхность скола древесины (рисунок 5, а) можно охарактеризовать как неровную, содержащую отдельные волокна и лигноцеллюлозную матрицу, а также пустоты. Поверхность скола после пропитки (рисунок 5, б) выглядит монолитно, без пустот и дефектов. Отличить здесь жидкое стекло от древесины невозможно, т.е. пропитка произошла качественно.

Для оценки огнезащиты древесного композита провели исследования методом ТГА. Исследовались как исходные составляющие отдельно – жидкое стекло и древесина, так и образец композита после пропитки. Кривые ТГА приведены на рисунке 6.

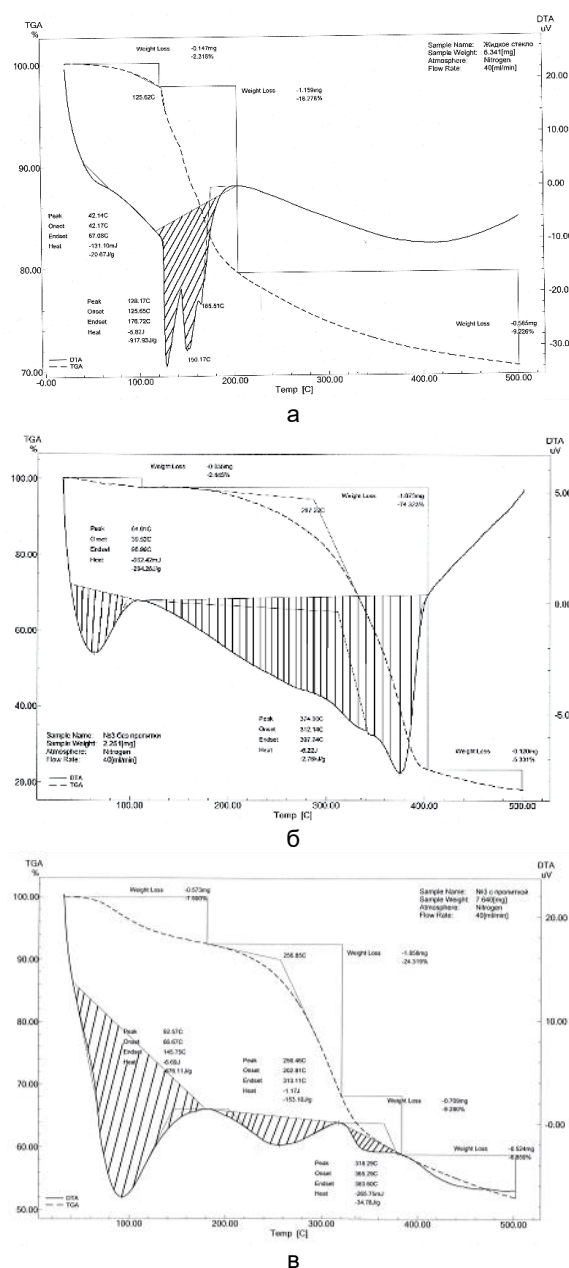


Рисунок 6 – ТГА-кривые жидкого стекла (а), древесины (б) и древесины, пропитанной жидким стеклом (в)

Figure 6 – TGA curves of liquid glass (а), wood (б) and wood impregnated with liquid glass (в)

ОБСУЖДЕНИЕ

Можно отметить, что кривая ДТА жидкого стекла (рисунок 6, а) аналогична кривой ДСК на рисунке 3 с присутствием нескольких эндопиков в диапазоне температур от 100 °С до 200 °С и поглощением тепловой энергии минус 917,3 Дж/г. Это свидетельствует о разложении кристаллогидратной воды с поглощением тепла. Несгораемый остаток по кривой ТГА – около 70 %, после нагрева до 600–700 °С жидкое стекло превращается в пористую керамическую массу, и удаление кристаллогидратов носит необратимый характер (при повторном нагреве эндотермические пики отсутствуют).

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2025

В исходной древесине на кривой DTA (рисунок 6, а) присутствует эндотермический пик до 100 °С, свидетельствующий об удалении из древесины естественной влаги (высыхании) с небольшой площадью минус 294,28 Дж/г. Потери массы древесины по кривой ТГА вплоть до 20 % обусловлены содержанием несгораемых остатков (зоольностью).

Термограммы древесины после пропитки жидким стеклом (рисунок 6, в) являются комбинацией термограмм исходных компонентов – жидкого стекла и древесины. Эндотермический пик на кривой DTA начинается раньше, чем у жидкого стекла – при температуре около 50 °С, и заканчивается позже, чем у древесины – около 180 °С. Поглощение тепловой энергии минус 876,11 Дж/г немного меньше, чем у жидкого стекла, но больше, чем у древесины. Несгораемый остаток около 50 % (по кривой ТГА) также меньше, чем у жидкого стекла, но больше, чем у древесины. Таким образом, пропитка жидким стеклом на примере древесины позволяет повысить огнестойкость композитов на растительной основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ДСК установлены эндотермические эффекты для всех исследованных веществ (гипс, жидкое стекло и пропитывающий состав АПС-1500), природа которых – удаление химически связанной кристаллизационной воды. Температура отделения и последующего испарения молекул кристаллизационной воды от молекул минерала и проявления эндотермических пиков находится в диапазоне 100–200 °С.

Дальнейшие исследования гипса, жидкого стекла и пропитки АПС-1500 представляют интерес для изучения их свойств и применения в качестве огнезащитных вяжущих, связующих, пропитывающих составов композиционных материалов или защитных покрытий.

Были изготовлены и исследованы образцы древесины сосны, пропитанные жидким стеклом в течение 1–3 суток.

Проведенные экспериментальные исследования подтверждают эффективность пропитки жидким стеклом на примере древесины с получением композита с повышенной огнестойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morphological and physicochemical characterization of synthetic and natural fibers / Z.G. Sakoshev [et al] // Journal of Polymer Research. 2024. Vol. 31, № 3. 86. DOI: 10.1007/s10965-024-03938-0.
2. Чашилов Д.В., Атысова Е.В., Блазнов А.Н. Растительные волокна и применение полимерных композиционных материалов на их основе. Обзор // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 12. С. 18–27. DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-12-18-27.
3. Чашилов Д.В. Гидротермическая обработка зерна гречихи. Формирование технологических, потребительских и нутрицевтических свойств ядра. Возможности

использования лузги // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 139–148. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.021, EDN: <https://elibrary.ru/XEFPM>.

4. Биополимеры – перспективный субстрат для биоконверсии и сырья растительного происхождения / Н.Ю. Демиденко [и др.] // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 208–212. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.031, EDN: <https://elibrary.ru/YVDBMC>.

5. ГОСТ 30244-94 Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть. М. : Стандартинформ, 2008. 16 с.

6. ГОСТ 30247.0-94 Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования. М. : ИГК Изд-во стандартов, 2003. 8 с.

7. Felix Sahayaraj A.M.T.S., Sasi Kumar M., Sathish S., Gokulkumar S., Jenish I. & Makesh Kumar M. Fire retardant potential of natural fiber reinforced polymer composites: a review // Polymer-Plastics Technology and Materials. 2024. Vol. 63. № 7. P 771–797. <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2303608>.

8. Огнеупорный алюмосиликатный пропитывающий состав-отвердитель АПС-1500 [Электронный ресурс]. URL: <https://otm59.ru/aps1500> (дата обращения: 22.02.2025).

9. Исследование гипсовых образцов с добавками минеральных частиц / А.Н. Блазнов [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2023. № 9. С. 34–40. DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-9-34-40.

Информация об авторах

А. Н. Блазнов – доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Материаловедения минерального сырья ИПХЭТ СО РАН, профессор кафедры «Машины и аппараты химических и пищевых производств» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Е. А. Головина – кандидат технических наук, доцент кафедры «Современные специальные материалы» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

Д. А. Савин – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья ИПХЭТ СО РАН.

Н. В. Бычин – старший научный сотрудник лаборатории Материаловедения минерального сырья ИПХЭТ СО РАН.

Information about the authors

A.N. Blaznov - Doctor of Technical Sciences, Chief of the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS, Professor of the Department of «Machines and apparatus for chemical and food production» of the Polzunov Altai State Technical University.

E.A. Golovina - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of «Modern special materials» of the Polzunov Altai State Technical University.

D.A. Savin - Ph.D. student, Junior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS.

N.V. Bychin - Senior Research Scientist at the Laboratory of Materials Science and Mineral Raw Materials, IPCET SB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 02 мая 2024; одобрена после рецензирования 28 февраля 2025; принята к публикации 05 марта 2025.

The article was received by the editorial board on 02 May 2024; approved after editing on 28 Feb 2025; accepted for publication on 05 Mar 2025.