

## **ИСПЫТАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ ДЛЯ РАЗНЫХ СТРАН**

Полимеры, армированные волокном (FRP), нашли широкое применение в строительстве зданий и сооружений, транспортостроении и инфраструктуре. Несмотря на предпринимаемые усилия по гармонизации стандартов по огнестойкости (подобных EN45545 в сфере Европейской индустрии железнодорожных перевозок), в большинстве стран сохраняются собственные требования к качеству материалов для конкретных областей применения.

Были проведены испытания 10 различных композитных материалов из США и Европы с целью прогнозирования их поведения при проведении испытаний на огнестойкость, действующих в Северной Америке и Европе. Были изучены следующие стандарты: UL 94, ASTM E162, ASTM E-84, ASTM E662, ASTM E1354, IMO A653, NFP 92501, NFP 16-101 и EN 13823. Полученные результаты будут обсуждаться ниже. Хотя было установлено, что огнестойкость в целом зависит от типа использованной смолы и ингибитора горения, характеристики материала, полученные в определенном испытании, редко являлись показательными с точки зрения его поведения в ходе других процедур.

Требования правил противопожарной безопасности при строительстве зданий и сооружений, а также транспортостроении существенно различаются в разных странах мира. Требования к огнестойкости материалов, предъявляемые в данных областях, могут различаться между собой даже в пределах одной страны. То есть, материалы для того или иного применения, могут быть сходными, но испытания должны проводиться с использованием разных стандартов. Исторически, между разными испытаниями на огнестойкость было мало общего. А это затрудняет выбор конкретного ингибитора горения для конкретного применения, совершаемый поставщиками и производителями материалов. В прошлом каждая Европейская страна имела собственные Нормы противопожарной безопасности и проводила собственные испытания на огнестойкость. А это приводило к тому, что материалы должны были удовлетворять разным требованиям для одного и того же применения в разных странах. В Евросоюзе были начаты работы по гармонизации испытаний, предусмотренных нормами противопожарной безопасности. Был разработан новый стандарт для области возведения зданий и строительных работ; процедура его утверждения уже начата в Европейских странах. EN45545 – стандарт, предложенный для европейской индустрии железнодорожных перевозок. Он облегчит квалификацию материалов для их применения в разных странах Европы без необходимости проведения отдельных испытаний в каждой стране.

Поскольку компании стремятся к глобальной экспансии, возникает острая потребность в увеличении производства и продаж единообразных товаров в разных уголках мира. Крайне важно понять, как определенный композитный материал, армированный волокном, будет вести себя в ходе испытаний огнестойкости, которые проводятся в разных странах мира при выборе материалов для конкретных областей применения. В описанной статье были проведены испытания типичных для США композитов в соответствии со стандартами Евросоюза, и типичных для европейского рынка композитных систем в соответствии со стандартами США, применяемых в области строительства, транспортостроения и судостроения.

## Экспериментальная часть

**Таблица 1.** Смолы, использованные в ходе испытаний

Обозначение смолы	Галогены	Наполнитель АГН
<b>A</b>	Да	Да
<b>B</b>	Да	Да
<b>C</b>	Да	Да
<b>D</b>	Да	Да
<b>E</b>	Да	Нет
<b>F</b>	Да	Нет
<b>G</b>	Да	Нет
<b>H</b>	Нет	Да
<b>I</b>	Нет	Да
<b>K</b>	Нет	Да

Для испытаний были отобраны серии смол с различной степенью огнестойкости. Все смолы выпускаются в продажу. Методы оценки огнестойкости также различались. Целью этой работы было установление влияния метода определения огнестойкости при проведении разных испытаний на полученные результаты. Среди отобранных для испытания смол были бромированные смолы, бромированные смолы с наполнителем в виде алюминия тригидрата (АГН) и небромированные смолы с наполнителем АГН.

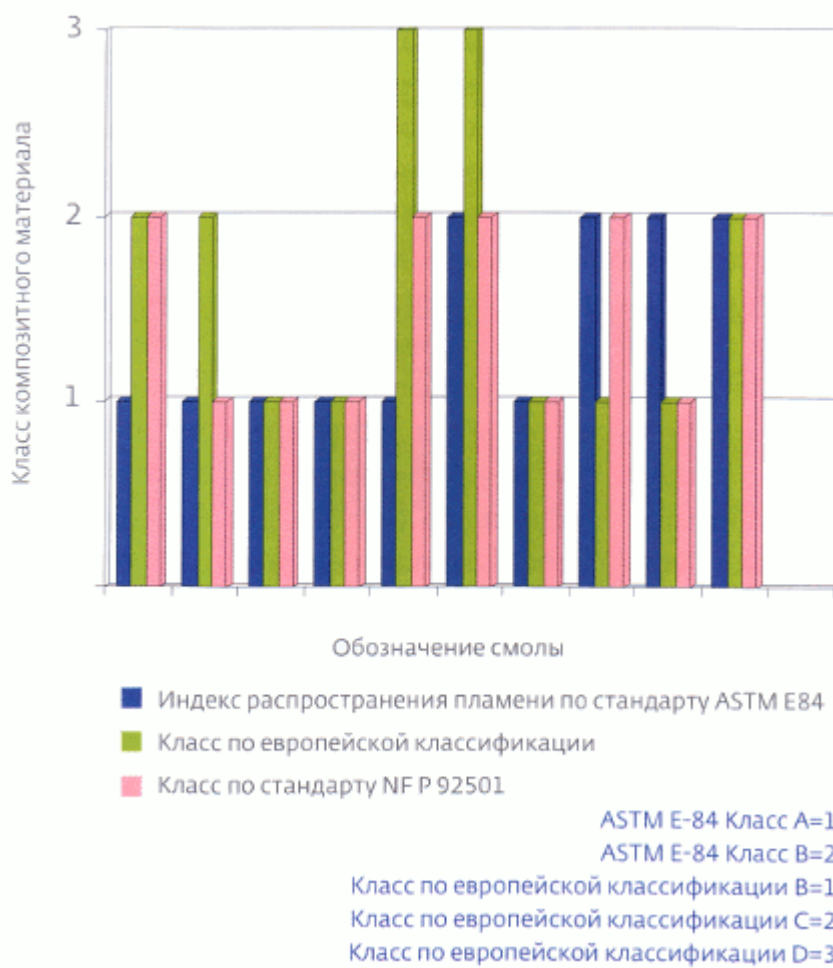
Испытуемые композитные материалы армировались тремя слоями рубленого стекловолокна (при содержании стекловолокна на уровне 20–30%). Панели изготавливали в лабораторных условиях с помощью технологии ручного формования. Толщина каждой панели составляла примерно 3 мм. Все панели изготавливались одинаковым образом, для исключения этой переменной из сравнения. Отверждение проходило при комнатной температуре, а постотверждение шло в течение шести часов при 80°C. Смолы, включенные в испытания, представлены в Таблице 1.

Первыми были оценены испытания на огнестойкость, широко распространенные в строительстве, производстве подвижного состава для массовой перевозки пассажиров и судостроения. Это были испытания из следующих стандартов: ASTM E-841, ASTM E1622, ASTM E6623, ASTM E13544, NFP925015, NFP161016, EN 138237 и IMO A6538. Описания этих испытаний представлены в соответствующих стандартах. В каждом из этих испытаний использовались образцы различных конфигураций и различные плотности тепловых потоков. В некоторых испытаниях (например, ASTM E-84) использовали заданные потоки воздуха, которые пропускали через испытательное устройство.

Нормативы, а также указания по испытанию пластиков, армированных волокном, в соответствии с новыми требованиями Евросоюза в области сооружения зданий и строительства представлены в проекте международного стандарта ISO/DIS 25762. В этом документе также сравнивается поведение различных композитных материалов при разных испытаниях.

## Результаты и обсуждение

**Рисунок 1.** Сравнение классов огнестойкости по ASTM E-84, европейской и французской классификации

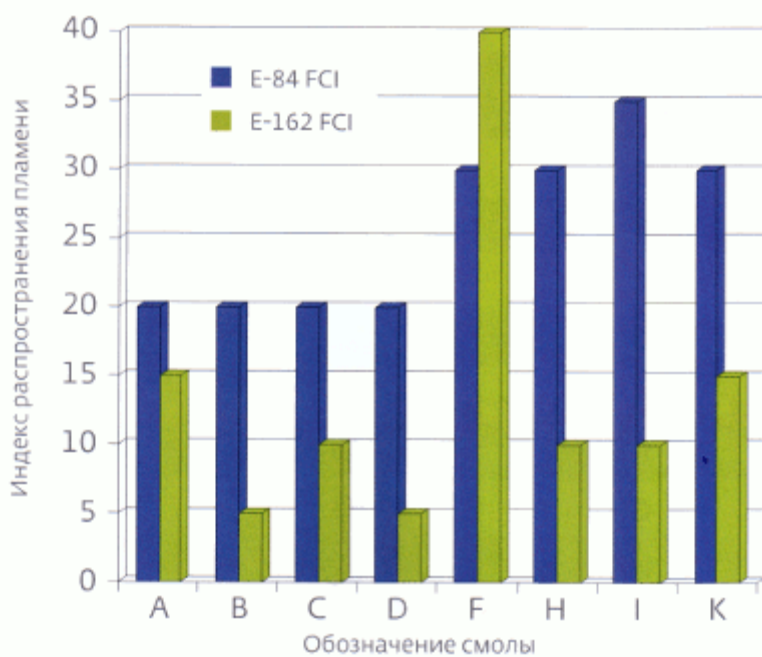


Стандарт ASTM E-84 описывает испытание, которое наиболее широко используется в США в области сооружения зданий и строительства; обычно его называют испытанием в туннеле Штейнера. Данные по Индексу распространения пламени (FSI), полученные в этих испытаниях, представлены на Рисунке 1. Данные по Индексу образования дыма (SDI – коэффициент дымообразования) представлены в Таблице 2. Смолы, содержащие галогены, хорошо себя проявили в ходе данного испытания. Уровень галогена в смоле определяет значение индекса распространения пламени. Такие синергисты брома как сурьма также могут использоваться для снижения FSI при заданном количестве брома или для сохранения FSI на неизменном уровне при снижении содержания брома. Системы, в которых АТН используется как единственный ингибитор горения, проявили себя при испытаниях не столь хорошо. Для обеспечения индекса FSI на уровне <25 требовались очень большие количества АТН. Комбинация АТН и брома отлично зарекомендовала себя в ходе испытаний. Стандарт ASTM E-84 также позволяет получить значение индекса образования дыма. В соответствии со строительными нормами США в случае применения внутри зданий материал должен иметь SDI <450. А это достигается только при эксклюзивном применении АТН. Даже комбинация галогена и АТН не в состоянии удовлетворить требования к низкому значению SDI из строительных норм.

**Таблица 2.** Результаты испытания на дымообразование

Обозначение смолы	Антипирены	ASTM E-84 Индекс дымообразования	ASTM E662 Ds через 4 минуты	ASTM E662 Ds макс.
<b>A</b>	Наполнитель и галоген	850	420	590
<b>B</b>	Наполнитель и галоген	700	170	550
<b>C</b>	Наполнитель и галоген	700	230	530
<b>D</b>	Наполнитель и галоген	900	580	660
<b>E</b>	С галогеном	790		
<b>F</b>	С галогеном	900	710	750
<b>H</b>	Без галогена	57	6	180
<b>I</b>	Без галогена	95	24	210
<b>J</b>	Без галогена	120	8	180
<b>K</b>	Без галогена	300	58	210

**Рисунок 2.** Сравнение значений индекса распространения пламени, полученных по стандартам ASTM E-84 и IE162



Результаты испытаний согласно ASTM E-162 показали, что более низкие значения FSI можно получить благодаря АТН или комбинации брома и АТН. К сожалению, результаты этого испытания должным образом не коррелировали с результатами испытания по ASTM E-84. Значение FSI для смолы I находилось на уровне 35 при испытаниях по ASTM E-84 и на уровне 10 при испытаниях по ASTM E-162, в то время значение FSI у смолы F находилось на уровне 30 при испытаниях по E-84 и на уровне 40 при испытаниях по E-162. Таким образом, хорошее значение FSI по ASTM E-84 не прогнозирует получение низкого значения FSI по ASTM E-162. В США в индустрии массовых перевозок (транспортостроении) значение FSI должно находиться на уровне <35 при испытаниях по ASTM E-162.

Стандарт ASTM E662 предназначается для определения только плотности дыма. Это испытание проводится в транспортостроении (для пассажирских перевозок) и Международной морской организацией (ИМО) для установления требований по дыму для используемых материалов. Для пассажирских перевозок приняты следующие требования: максимальная плотность дыма <100 через 90 секунд и <200 через 4 минуты. Максимальная плотность дыма, установленная ИМО для применения под палубой, составляет <200 за 20 минут испытания. Единственная известная возможность для удовлетворения требований ИМО заключается в отказе от применения брома в любых количествах. Требования к материалам, применяемым для производства транспортных средств для пассажирских перевозок, могут быть удовлетворены благодаря использованию комбинации брома и АТН, если достаточное количество АТН используется для подавления образования дыма в первые 4 минуты испытания. Отмечается определенная взаимосвязь между значениями максимальной плотности дыма по ASTM E662 и индексом образования дыма по ASTM E-84. Испытание согласно ASTM E662, вероятно, подходит для грубого предварительного испытания с целью прогнозирования значения индекса образования дыма по ASTM E-84. Смола с максимальной плотностью дыма ниже 200 по всей вероятности будет иметь индекс образования дыма по E-84 ниже 450. Такой материал будет также иметь большие шансы попасть в класс SI по образованию дыма согласно EN 13823 при проведении испытания по методу SBI (термическое воздействие одного источника горения).

На настоящий момент отсутствуют требования по согласованности результатов испытания с использованием конического калориметра по стандарту ASTM E-1354 и результатов испытаний по любому стандарту на применение. Испытание с коническим калориметром – прекрасный инструмент для исследования, который пригоден для отбора материалов перед проведением масштабных испытаний. Работа Стивенса (10) продемонстрировала, что это испытание может использоваться для отбора материалов и составления прогноза относительно их поведения в ходе испытания по ASTM E-84. В Испытательной пожарной лаборатории Шведского Научно-исследовательского института, Национального института Тестирования конический калориметр был использован при отборе материалов для проведения испытания по методу SBI (термическое воздействие одного источника горения) по EN 13823 и горения в помещении по ISO 9705. Джанссенс с сотрудниками (11) также опубликовал работу по использованию конического калориметра для прогнозирования поведения FRP-материалов при испытании по методу горения в помещении согласно ISO 9705.

Международная морская организация устанавливает требования для всех судов, заходящих в международные воды. Требования к огнестойкости материалов, используемых для облицовки стен, потолков и переборок, базируются на испытании горючести по стандарту ИМО A653, описанному в Международном кодексе по применению методов испытаний огнестойкости. Среди испытанных материалов только смолы, содержащие АТН и бром, удовлетворяли требованиям к распространению пламени согласно части 5 ИМО. К сожалению, смолы, удовлетворявшие требованиям части 5 в плане распространения пламени, не удовлетворяли требованию по плотности дыма <200 из ISO-версии ASTM E662.

Таблица 3. Результаты испытания по IMO A653

Обозначение смолы	Антипирены	CFE	IMO, Часть 5
<b>A</b>	Наполнитель и галоген	25,6	Испытание прошло успешно
<b>B</b>	Наполнитель и галоген	36,3	Испытание прошло успешно
<b>C</b>	Наполнитель и галоген	39,1	Испытание прошло успешно
<b>D</b>	Наполнитель и галоген	37,7	Испытание прошло успешно
<b>E</b>	С галогеном	17,8	Испытание потерпело неудачу
<b>F</b>	С галогеном	15,7	Испытание потерпело неудачу
<b>H</b>	Без галогена	18,9	Испытание потерпело неудачу
<b>I</b>	Без галогена	24,8	Испытание потерпело неудачу
<b>K</b>	Без галогена	17,1	Испытание потерпело неудачу

Также было отмечено, что смолы, которые хорошо проявили себя при испытании огнестойкости по IMO A653, могли выглядеть не столь достойно при проведении испытания по методу SBI. Два испытанных материала, которые удовлетворяли требованиям к распространению пламени из IMO A653, были отнесены лишь к классу C по новой Европейской классификации строительных материалов. Более того, смолы со значением FSI <25 по ASTM E-84 не обязательно удовлетворяли требованиям IMO A653.

Французский тест на воспламеняемость по NFP 92501 на протяжении многих лет использовался в Европе для оценки склонности материалов к распространению пламени. M1 – низший класс по распространению пламени. В большинстве случаев комбинация АТН и брома по итогам данного испытания характеризовалась лучшими результатами. Однако данные испытания огнестойкости по ASTM E-84 не позволяли эффективно прогнозировать огнестойкость во французском тесте на воспламеняемость по NFP 92501. Некоторые материалы, отнесенные к классу M1 по результатам испытания согласно NFP 92501, характеризовались индексом FSI на уровне 35 по E-84, в то время как некоторые материалы, отнесенные к классу M2 по NFP 92501, характеризовались индексом FSI на уровне 20 по E-84.

В основе новой унифицированной Европейской классификации по огнестойкости материалов для строительства зданий и сооружений лежит испытание по методу SBI из EN 13823. Эта классификация состоит из трех частей. В основу первой части положено выделение тепла; она касается распространения пламени. Класс А соответствует негорючим материалам. Класс В является лучшим для горючих материалов. Класс Е – худший класс для горючих материалов. Вторая часть испытания по методу SBI из EN 13823 касается классификации дыма. S1 – низший, а S3 – высший класс. Третья часть испытания по методу SBI из EN 13823 касается определения свойств капель, образующихся при горении/плавлении материала. Ни один из испытанных FRP-материалов не характеризовался образованием капель. Было установлено, что бромированные материалы со значением индекса распространения пламени <25 по E-84 могли не войти в Класс В при испытании по методу SBI из EN 13823. В данном испытании

смола G (с очень высоким содержанием брома) была отнесена к Классу В. Смолы, содержащие бром и АТН, характеризовались лучшими показателями по сравнению со смолами, содержащими только бром. Во всех случаях смолы, содержащие бром, были отнесены к классу S3 в соответствии с классификацией по дыму. В данном испытании наилучшим образом себя зарекомендовала смола, содержащая максимальное количество АТН. Две смолы, которые содержали по 150 частей АТН на 100 весовых частей смолы, но не содержали брома – смолы Н и I – были отнесены к классам В и S1; они оказались лучшими в данном испытании. Отсутствовала надежная корреляция между результатами данного и других испытаний. Некоторые исследователи отмечали, что конический калориметр можно использовать для отбора материалов для данного испытания.

### **Заключение**

На сегодняшний день в мире существует множество испытаний на огнестойкость для классификации композитных материалов, применяемых в строительстве зданий и сооружений, а также транспортостроении и судостроении. Требования к испытаниям существенно различаются между странами. Отсутствует чёткая взаимосвязь между результатами этих испытаний огнестойкости. Материал может удовлетворять требованиям к огнестойкости для Класса 1 по ASTM E-84 для применения в США при строительстве, но не будет удовлетворять требованиям к огнестойкости для европейского класса В. Каждая смола должна быть испытана и квалифицирована для каждого отдельного применения. Тип ингибиторов горения напрямую влияет на поведение продукта в каждом испытании. Существует мнение, что бром наилучшим образом способствует удовлетворению требований к индексу FSI, например из ASTM E-84. Высокое содержание АТН без применения брома способствует приобретению оптимальных характеристик по дыму, которые удовлетворяют требованиям новых Европейских классов В и S1.

Требуется дополнительная работа для дальнейшего выявления различий в поведении материалов, армированных волокном, при проведении испытаний, практикуемых в разных странах мира.

**ASTM E-84** – Стандартный метод оценки характеристик поверхностного горения для строительных материалов, Ежегодное издание стандартов ASTM, 2008.

**ASTM E-162** – Оценка воспламенения поверхности материалов с использованием источника лучистой теплоты Ежегодное издание стандартов ASTM, 2008.

**ASTM E-662** – Стандартный метод определения удельной оптической плотности дыма, образуемого твердыми материалами, Ежегодное издание стандартов ASTM, 2008.

**ASTME-1354** – Стандартный метод определения уровней высвобождаемого тепла и видимого дыма из материалов и продуктов с использованием калориметра для оценки потребления кислорода, Ежегодное издание стандартов ASTM, 2008.

**NFP 92501** – Французский тест на воспламеняемость.

**NFP 16-101** – Выбор материалов на основании их горючести.

**EN 13823** – Поведение строительных материалов в испытаниях на огнестойкость Строительные материалы, за исключением материалов для покрытия полов, подвергали испытанию по методу SBI (термическое воздействие одного источника горения).

**Резолюция ИМО, А653**, Рекомендации по улучшению процедур проведения испытаний на огнестойкость для оценки поверхностной воспламеняемости отделочных материалов для переборок, потолков и палубы, Международный кодекс по применению методов испытаний огнестойкости, Международная морская организация, 1998.

**ISO/DIS 25762** «Пластики Указания по оценке пожароопасных свойств и огнестойкости композитных материалов, армированных волокном», 2008.